00323



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

PREPARACION DE ESPEJOS DE PRIMERA SUPERFICIE: RECUBIERTOS CON OXIDOS DE SILICIO





Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

# DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



Autorizo a la Dirección General de Bibliotecuas do la UNAM a difundir en fermista atractiónica e impresso en contenido de mil trabajo recepcional.

NOMBRE: Pecla Edricia. Herndindez. Colorado 14 / NOV 103 EECHA. FIRMA DI

Zhiveradad Nacional AzTripma di Mezico

### DRA. MARÍA DE LOURDES ESTEVA PERALTA

Jefa de la División de Estudios Profesionales de la Facultad de Ciencias Presente

Comunicamos a Usted que hemos revisado el trabajo escrito: "Preparación de espejos de primera superficie recubiertos con Oxidos de Silicio"

realizado por Hernández Colorado Perla Patricia con número de cuenta 9757269-5

quién cubrió los créditos de la carrera de Fásica.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis Propletario Fís. Héctor de Jesús Cruz-Manjarrez Flp Propietario Dr. José Manuel Saniger Blesa Propietario Fís. Lucio Andrade Buendia Velicand Suplente Dr. Juan Carlos Cheang Wong Fis. Angel Arturo Nogueira Jiménez Suplente Consejo Departamental de sica torreturn DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE Coordinadora de Licenciatura

A mis Papás: Paty y Jaime

Quiero aprovechar este pequeño espacio para agradecer a toda la gente que ayudó a que este ciclo de estudios terminara y quiero compartir con todos ustedes lo feliz que estoy. Gracias.

Antes que a nadie, dedico esta tesis a mis papás: Paty y Jaime por ser los mejores padres que pude tener. Gracias por ser siempre cariñosos; a ti papi por aprender a ser paciente, consentidor y comprensivo, a ti mami por ser tan linda tan atenta, por quererme tanto y por confiar siempre en mí, pero sobre todo gracias a los dos por respetar y apoyar siempre todas mis decisiones y por impulsar y compartir todos mis sueños. Gracias, nunca hubiera podido sin ustedes. Los quiero muchísimo a los dos.

A Edgar, por ser el bebé más hermoso que he conocido, gracias por estar a mi lado siempre, en mis buenos y malos momentos, por tenerme una paciencia infinita, por enseñarme a ver la vida de una manera hermosa y optimista, por el apoyo, los detalles y el amor de todos los días que hasta ahora han sido mi motor. Y también por enseñarme a ver la Física como una más de mis pasiones. Te Amo BB.

A Alo, por aceptarme y quererme como soy, por los buenos rounds, por ser tan alivianada y comprensiva, por ayudarme a ser mejor hermana y además, gracias por estar aquí conmigo, de verdad soy muy feliz y por supuesto por apoyarme todos los días. Te quiero hermana.

A Jaimito, por todos los pequeños detalles en todas las vacaciones, por quererme como soy y por estar con mis papas y quererlos todos los días que Alo y yo no podemos.

A mi mejor y única amiga: Teté, por ser tan divertida, tan alegre, por ser la que con sus detalles y apoyo me recuerda día a día que la amistad es maravillosa y que nosotros tenemos la fortuna de estar juntas en las buenas y en las malas. Gracias, hiciste de la facultad algo muy divertido.

A Manjarrez, mi querido Gusi, por que gracias a él la Física se convirtió en algo fascinante, pero sobre todo divertido y real, por enseñarme que esto iba más allá de los libros y las ecuaciones, por darme tanta confianza y por que además de ser el mejor profesor es un muy buen amigo. Gracias Gusanito.

### AGRADECIMIENTOS

Por supuesto y por encima de todo, a mis Papás, porque todo lo que soy y lo que tengo se los debo. Los quiero.

Gracias a mi pequeño BB por impulsarme todos los días con sus detalles, su amor, sus consejos y por enseñarme que un Laboratorio es siempre interesante y divertido. TAMBB.

A mi Alo, por esperarme todos los días, por hacer tan rico de comer y ayudarme cada vez que la necesito.

A Teré, porque cuando más la he necesitado siempre me ha apoyado y por quererme tanto.

Al pequeño Gusi, o sea, a Héctor de Jesús Cruz-Manjarrez Flores-Alonso, mi asesor y amigo, por hacer de este trabajo algo real y divertido.

A Alex por ser tan lindo con mi hermana y hacerla feliz. Gracias por ser un muy buen amigo.

A mis tíos: Lin y Nela, por ser tan buena onda y por ayudarnos cuando lo necesitamos. Qialá y aunque no estemos juntos no nos olvidemos y nos queramos siempre.

A Meli y Montse, por tantas vacaciones divertidas por que las quiero mucho y porque son mis primas consentidas, espero y todavía nos quieran.

A Meño y Lore, por pensar en mi siempre y ayudarme en todo lo que pudieron.

A Margarita, Pedro, Carlos y Dany, por quererme como me quieren y abrirme las puertas de su casa siempre.

A mis amigos: Carlitos y Deyanira, por darme la oportunidad de conocerlos y hacer del IFUNAM algo muy pero muy divertido.

A Luis Flores (Luisito) por enseñarme tantas cosas del Laboratorio, por que así aprendí a trabajar sola y por ser un buen amigo.

A mis sinodales: Dr. José Manuel Saniger Blesa, Fís. Lucio Andrade Buendía, Dr. Juan Carlos Cheang Wong, Fís. Ángel Arturo Nogueira Jiménez; por que juntos hicimos un excelente grupo de trabajo, por la Confianza que me brindaron y por todas las atenciones y esfuerzos para que esto fuera algo muy bueno.

A mi compañera Ma. de los Ángeles Sixtos Zaleta, por la medición del espesor de mis depósitos con el apoyo del CECADET.

Al Fis. José Guadalupe Bañuelos, por la ayuda brindada en la medición del espesor de las películas.

Al Dr. Rafael Almanza Salgado, por la medición de la Reflectancia de mis muestras y porque sin conocerme me brindó todas las atenciones posibles.

Al Dr. Fernando Alba Andrade, por los sabios consejos cotidianos en el desarrollo de este trabajo.

Al Fís. Gerardo Fernández Sánchez, por la elaboración de los blancos de cuarzo.

Al Ing. Marco Antonio Veytia, por todas las atenciones y consejos fundamentales en el desarrollo de este trabajo.

Al Sr. Rafael Puente, por ser tan amable todos los días y por tener siempre mi Carga de nitrógeno líquido lista.

A Carlos Sánchez Briblesca, por las reparaciones de las piezas del magnetrón, fundamentales para mitrabajo.

Al Taller Mecánico del IFUNAM, porque sin su existencia y todo su equipo esto no hubiera sido posible nunca.

Al Instituto de Física, por ser mi lugar de trabajo agradable y reconfortante de todos los días.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por ser mi casa de estudios que más cosas hermosas me ha dejado, pero sobre todo por darme la oportunidad de ser lo que ahora soy: una muy orguilosa <u>FÍSICA</u>.

# ÍNDICE

Introducción	
Objetivos	1
Espejos de Primera Superficie	2
Películas Delgadas y Recubrimientos	4
El Fenómeno Físico de Sputtering	6
La Reflectancia	9
Desarrollo Experimental	12
Preparación de Películas Reflectivas de Al	uminio16
Preparación de Películas Protectoras de Si sobre Películas Reflectivas de Aluminio	O <sub>2</sub> 19
Evaluación de Muestras Representativas	21
Conclusiones	26
Bibliografía	
Apéndices	29

### INTRODUCCIÓN

Actualmente la energía solar es una alternativa a los combustibles no renovables, por lo que todos los intentos para desarrollar la tecnología o la instrumentación para su aprovechamiento son relevantes. En el Laboratorio de Alto Vacío y Películas Delgadas del Departamento Física Experimental del Instituto de Física se ha desarrollado desde hace varios años la instrumentación y la metodología para preparar dispositivos foto-voltaicos con base en arreglos multicapa de películas delgadas de Si amorfo hidrogenado dopado N y P sobre substratos conductores y dieléctricos. El desarrollo de la instrumentación incluye cámaras de crecimiento de películas delgadas por el método físico de sputtering o erosión con iones de alta energía, así como las fuentes de sputtering tipo magnetrón de diferentes dimensiones y geometrías. En el trabajo que presento, se utiliza la infraestructura existente para preparar superficies reflectivas para aprovechar la radiación solar mediante concentradores solares, que son otra opción viable para el aprovechamiento de la energía.

### OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es buscar los parámetros óptimos para la preparación de espejos de primera superficie de alta reflectancia por el método de sputtering, los cuales, además de su aplicación directa en proyectos de concentradores y hornos solares, son aplicables en la instrumentación óptica como el caso de espejos multicapa para láseres y en interferómetros.

La metodología de preparación de los espejos de primera superficie incluye la optimización de los parámetros de crecimiento de la película conductora reflectiva por sputtering alimentado con corriente directa (cd) y los parámetros para sputtering alimentado con radiofrecuencia (rf) con el que se preparan las películas transparentes protectoras en base a SiO<sub>2</sub> o SiO. Los parámetros de crecimiento en ambos casos son la presión base del sistema de crecimiento, la presión del gas de trabajo, la potencia eléctrica aplicada a la fuente de sputtering tipo magnetrón en corriente directa y radio frecuencia, el tiempo de exposición y la distancia blanco substrato.

### **ESPEJOS DE PRIMERA SUPERFICIE**

Para construir concentradores y hornos solares y en general para dispositivos ópticos se requiere de superficies reflectivas de alta calidad con la propiedad de alta reflectancia en el intervalo visible del espectro electromagnético . [1, 2] En el caso de los espejos de primera superficie para aplicaciones solares, las condiciones ambientales son extremas, lo que obliga a proteger la capa reflectiva con un recubrimiento duro, que soporte condiciones extremas y que al mismo tiempo no interfiera con las propiedades ópticas de la capa reflectiva. [3, 4]

En este trabajo, se considera un espejo de primera superficie como una capa reflectiva sobre un soporte mecánico; sin embargo, con objeto de destacar las características de estos dispositivos con respecto a los espejos convencionales, en la Figura 1, se hace referencia a los dos tipos de espejos.



Figura 1 Estructura de un espejo común y un espejo de primera superficie.



En la Figura 1 (a), se muestra el arreglo de un espejo común, donde el soporte mecánico es un material sólido transparente como vidrio, pvc o acrílico; la capa reflectiva metálica generalmente de plata, se deposita en la superficie interna del soporte, además, una capa de material polimérico o epóxico absorbente de luz protege a la capa reflectiva del medio ambiente, sobre todo de la humedad, del oxígeno y de los abrasivos ambientales.

Cuando se coloca una fuente luminosa frente a este arreglo, la luz incide sobre el soporte mecánico antes de alcanzar la capa reflectiva. Este paso por el medio genera pérdidas por una primera reflexión en la superficie y como consecuencia, el haz que incide sobre la superficie metálica se ve disminuido en función del índice de refracción del medio y el espesor. Al producto espesor-índice de refracción ( d \* n<sub>m</sub> ) se le denomina espesor óptico. El haz incidente se refleja y el efecto absorbente se repite, por lo que el haz reflejado es sólo una fracción del haz incidente. Cabe destacar que en los espejos de uso común, el espesor óptico de la película reflectiva y la calidad del soporte mecánico no son factores que deban tomarse en cuenta en su diseño y fabricación. [ 3 ]

En la Figura 1(b), se muestra el diagrama del arreglo de un espejo de primera superficie, donde el haz incidente que viaja por el aire ( $n_0 = 1$ ) incide directamente en la capa reflectiva de índice de refracción  $n_2$ . El resultado es que una fracción mayor del haz incidente se refleje, debido a la ausencia de un material intermedio. Sin embargo, para el diseño de espejos de primera superficie se requiere del control de las propiedades ópticas del material reflectivo.

Para la mayoría de los casos, la capa reflectiva metálica está expuesta al medio ambiente y sufre degradación en su capacidad reflectiva, además de mantenerse expuesta a ralladuras por un manejo inadecuado. Para evitar o reducir el proceso de degradación por oxidación, corrosión o daños físicos provocados, la superficie reflectiva se recubre con una capa delgada protectora y transparente. La selección de materiales para la capa reflectiva y su recubrimiento, dependen directamente

З

de la aplicación que se dará al espejo.

Para preparar los espejos de primera superficie, se seleccionó el método físico de sputtering o erosión iónica por su capacidad para generar películas de materiales conductores y dieléctricos. [3]

### PELÍCULAS DELGADAS Y RECUBRIMIENTOS

En el inciso anterior, se hace referencia a capas reflectivas o protectoras depositadas en una superficie sólida. En términos de la ciencia de películas delgadas y recubrimientos, la "capa" reflectora metálica es una película delgada, que es desde luego, una estructura sólida de espesor considerablemente menor a su área y que se genera sobre un substrato a partir del vapor de un material sólido; la película se mantiene adherida o anclada al substrato por interdifusión de uno y otro material o simplemente está sobrepuesta.

Existen varios métodos para producir películas delgadas y recubrimientos al vacío. La primera clasificación es: procesos fisicos y procesos químicos. En los primeros, la naturaleza de la película generada a partir del vapor permanece inalterable, es decir, la naturaleza del recubrimiento es igual a la del sólido. En los procesos químicos, la película es el resultado de la reacción química de dos gases o vapores, por lo que su naturaleza es diferente a la de los precursores.

El proceso de depósito de una película delgada que se produce por un método físico tiene tres fases:



Figura 2 Diagrama del proceso de depósito de películas y recubrimientos.

	_	
951 m	יזפ	CON
151	_ סונ	00x 1
TATTA	nv	ODIGEN
FALLA	UL	Onium

En la primera fase, se aumenta la temperatura del sólido hasta la temperatura de fusión y desde luego la evaporación, que depende de la presión total del medio. Este proceso se conoce como evaporación térmica al vacío y el método para aumentar la temperatura del sólido puede ser por efecto Joule, cañón de electrones, cañón de iones, láser o celdas de Knudsen. Otro método para generar vapor es aprovechando el fenómeno físico de sputtering, que consiste en la eyección de átomos, moléculas o cúmulos debido a la interacción de partículas de alta energía que inciden sobre la superficie del material sólido. [7]

Una vez generado el vapor a partir del sólido, las partículas tienen una energía cinética con la que se desplazan a través del medio en el que están inmersas. Si este medio tiene una baja concentración de moléculas, el camino libre medio de las partículas eyectadas es mucho mayor a sus dimensiones, por lo que un número mayor de partículas alcanzan el substrato.

Las especies en fase de vapor que alcanzan el substrato, se adsorben y se difunden superficialmente para iniciar el proceso de recubrimiento; la formación de la película se resume en cuatro etapas:

- a) Nucleación. Consiste en la formación de pequeños núcleos de materia a partir de dobletes y tripletes resultantes de la movilidad de las partículas adsorbidas y su movimiento sobre la superficie.
- b) Coalescencia. En esta etapa, los pequeños núcleos se unen para formar cúmulos de mayores dimensiones y que en general se denominan pequeñas islas. La incidencia de nuevas partículas sobre el substrato, continúa formando núcleos y nuevas islas pequeñas.
- c) Cuando las pequeñas islas se unen, forman estructuras de mayores dimensiones; esta etapa también de coalescencia, da

origen a grandes islas, sólo separadas entre si por pequeños canales que se llenan con partículas incidentes.

d) En la última etapa, la superficie del substrato está totalmente recubierta y las particulas incidentes aumentan el espesor de la película. Cabe destacar que las condiciones de temperatura, limpieza y estructura del substrato, son fundamentales para las características finales de la película producida.

Las etapas de crecimiento que se mencionan son generales, es decir son aplicables a todos los procesos al vacio. [5]

Para el caso de las películas reflectivas y de los espejos de primera superficie como sistema compuesto, se requiere de buena adherencia de la película con el substrato y un acabado terso que reduzca la reflexión difusa.

### EL FENÓMENO FÍSICO DE SPUTTERING O EROSION CON IONES

El fenómeno de sputtering se observó por primera vez en 1852 en un tubo de descarga gaseosa con corriente directa y la evidencia fue la formación de una capa delgada del material del cátodo en la superficie interna del tubo. A partir de esta experiencia, el fenómeno se aprovechó durante la década de los años 20 para preparar capas reflectivas y otras muestras de películas delgadas.

Durante las siguientes décadas, la evaporación térmica al vacio resultó la opción más favorable para producir películas delgadas a nivel industrial y en la investigación, a pesar de que el método es limitado en cuanto a materiales, ya que no resulta un método eficiente para aleaciones. Pero no fue sino hasta los años 70s que el depósito por sputtering reapareció exitosamente con la introducción de las fuentes de sputtering tipo magnetrón. En la siguiente figura se presenta el diagrama de una fuente de sputtering tipo magnetrón circular.



Figura 3 Diagrama de una fuente de sputtering tipo magnetrón y la erosión superficial.

El término sputterino se aplica al fenómeno físico mediante el cual los átomos superficiales de un sólido se remueven por el impacto de partículas de alta energia. Sin embargo, este resultado no es único, ya que si la energia de las partículas incidentes es menor al umbral, sólo se produce un calentamiento del sólido; si por el contrario, la energía de los proyectiles es mayor al umbral, se presenta el fenómeno de implantación. Cuando se aprovecha el fenómeno de sputtering para producir películas delgadas y recubrimientos, los provectiles responsables de la erosión del blanco son iones de un gas que se introduce en la cámara de crecimiento. Es deseable que el gas de trabajo sea inerte para evitar la reacción química con el vapor generado, con el material del blanco o con la película. Sin embargo, cuando se usan fuentes de sputtering tipo magnetrón, el fenómeno más significativo es la producción de electrones secundarios cuando los iones incidentes chocan con la superficie del sólido, ya que son los responsables de mantener en estado estacionario la descarga gaseosa que produce los iones proyectil. Todos los fenómenos que involucran la interacción de los proyectiles con el blanco dan como resultado un aumento en la temperatura, sin embargo,

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

cuando las condiciones de energía son las óptimas para que se produzca el sputtering, la temperatura del sólido aumenta hasta alcanzar un estado estacionario.

En el fenómeno de sputtering, las interacciones se pueden tratar como una serie de colisiones binarias, en donde hay una transferencia de energía; el momento se transfiere entre los iones y los átomos superficiales del sólido, por lo tanto los átomos eyectados deben salir con la energía suficiente para alcanzar el substrato. De acuerdo a la teoría de las colisiones binarias, la máxima energía transferida por el ion al átomo superficial es:

## $\Delta E = 4m_1m_2/(m_1 + m_2)^2$

donde  $m_1$  y  $m_2$  son las masas del ion y el átomo respectivamente, lo que significa que para que sea más factible el fenómeno de sputtering las masas de las partículas deben ser del mismo orden aproximadamente. [8]

En este trabajo se usa Argón (Ar) para producir la descarga gaseosa, su peso atómico es de 39.948 gr/mol y los átomos del sólido tienen un peso atómico de 26.98 gr/mol para aluminio (Al) y 107.9 gr/mol para Plata (Ag).

La eficiencia de sputtering (S) se define como el número de átomos erosionados por ion incidente

## S = N particulas eyectadas / Ion

y se incrementa casi linealmente con la energía, hasta casi 500 eV. Los valores típicos de la eficiencia de sputtering son de 0.1 a 3 átomos / ion para una energía iónica final de 1000 eV; para los materiales involucrados en el presente trabajo:

S (AI) = 0.74 a 600 eV S (Ag) = 2.5 a 600 eV S (SiO<sub>2</sub>) = 0.47 a 600 eV.

Cabe señalar que una descripción detallada del proceso se encuentra en una gran cantidad de trabajos y textos especializados. [5, 6, 7]

### LA REFLECTANCIA

Un espejo es un dispositivo óptico capaz de reflejar un haz de luz incidente; en los espejos planos, el haz de luz l incide con un ángulo  $\alpha$  y se refleja con ese mismo ángulo. R en la Figura 4, representa el haz reflejado y T el haz transmitido, la relación directa es l = R + T:



Haz incidente, reflejado y transmitido

En el caso más simple, I es un haz monocromático en el intervalo visible del espectro electromagnético, es decir, de 390 nm a 780 nm para este trabajo; R es el haz reflejado por la superficie y T la fracción transmitida del haz, la cual depende directamente del espesor, acabado superficial y la naturaleza del material reflectivo. En el caso real, el haz es policromático y en consecuencia R es la suma de todos los haces monocromáticos reflejados, es decir, que para cada longitud de onda en el intervalo, R, es diferente.

De tal forma que

 $I = N_1(\lambda_1) + N_2(\lambda_2) + N_3(\lambda_3) + N_4(\lambda_4) + \dots N_i(\lambda_i)$ 

 $\mathbf{R} = N'_{1}(\lambda_{1}) + N'_{2}(\lambda_{2}) + N'_{3}(\lambda_{3}) + N'_{4}(\lambda_{4}) + \dots N'_{i}(\lambda_{i})$ 

en donde Ni es el número de fotones incidente por unidad de tiempo.



En el caso ideal, N = N', sin embargo en el caso real N > N' y la fracción depende de la absortividad (a) y del espesor del material reflectivo. La calidad de la superficie es fundamental para evitar al máximo la reflexión difusa del sistema; el espesor es fundamental para reducir la transmitancia.

En los espejos de segunda superficie, antes de que el haz incida sobre la capa reflectiva, el haz incide sobre el soporte mecánico "transparente"; de acuerdo a lo anterior, el haz incidente tiene pérdidas debido a la absorbancia y a la reflexión primaria para después incidir en la capa reflectiva; a la salida, el haz reflejado vuelve a tener pérdidas al atravesar el soporte mecánico y con esto, la reflexión total del haz será menor a la intensidad del haz incidente.



 $T = 1 / 10^{-ad}$ 

Absorbancia = - log T

A = a\*d

a es la absortividad d espesor del vidrio soporte y es en general 3, 4, 6, ..... mm.

n<sub>1</sub> indice de refracción = 1.5 para vidrio común.

d\*n1 espesor óptico



En la Figura 5, el material soporte tiene un coeficiente de absorción a y un espesor d, que se relacionan con la transmitancia de acuerdo a la siguiente:

$$T = 1 / 10^{-ad}$$

Si d tiende a cero, la Transmitancia tiende al 100%, el valor del coeficiente de absorción (absortividad) es una constante del material. [4]

Para este trabajo, la capa reflectiva se protege con un recubrimiento duro y "transparente" en forma de capa muy delgada que debe cumplir con la condición de máxima transmitancia en todas las longitudes de onda y que al mismo tiempo evite la degradación de la capa reflectiva.

Con objeto de que el sistema se auto sostenga, la película reflectiva se deposita sobre un substrato grueso que mecánicamente soporte el arreglo, como lo muestra la siguiente figura:



Espejo de primera superficie recubierta.

De acuerdo a la Figura 6, la capa protectora (1) debe cubrir completamente la capa reflectiva (2); el espesor de la capa reflectiva debe ser lo suficientemente gruesa para minimizar la transmitancia del haz.



Figura 7 Curvas de reflectancia para varios materiales



En la Figura 7, se muestra el porcentaje de reflectancia como función de la longitud de onda para diferentes recubrimientos metálicos. Una descripción más detallada de la curva se puede encontrar en la Referencia [9].

Cabe destacar que la curva muestra que para el intervalo de longitudes de onda de 0.4 a 0.8  $\mu$ m (espectro visible), el aluminio tiene porcentaje de reflectancia mayores al 90%.

### **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

Para preparar los espejos de primera superficie se usó una cámara de alto vacío instalada en el Laboratorio de Alto Vacío y Películas Delgadas del IFUNAM; a continuación se describe el sistema de crecimiento de películas a partir del siguiente diagrama:



Diagrama del sistema de crecimiento

En el diagrama de la Figura 8, se presenta el arreglo interno del sistema de crecimiento:

El sistema se divide en dos secciones; la cámara de proceso y el sistema de bombeo; la primera está fabricada en acero inoxidable tipo 304 con un volumen total de 25 litros; con 3 mirillas que permiten observar el depósito. En la cámara están instalados los medidores de vacío y un medidor capacitivo que permite controlar la presión dentro de la cámara; en la tapa superior de la cámara se encuentra instalada la fuente de sputtering tipo magnetrón para blancos de 3 pulgadas de diámetro.

El sistema de bombeo está integrado por una bomba mecánica de paletas Marca Varian con desplazamiento de 5 m<sup>3</sup> / hr con una presión base de 1x10<sup>-3</sup> Torr y una bomba de difusión de aceite de alto vacío Marca Leybold de 400 litros/seg; en la brida de entrada de la bomba de difusión esta colocada una trampa de Nitrógeno líquido para mantener libre de vapor de aceite el volumen de la cámara de proceso, lo que asegura que la película depositada sea de muy buena calidad.

Con este equipo, se obtienen las siguientes condiciones:

Presión base del sistema	$p_{base} = 2 \times 10^{-6} \text{ Torr}$	
Presión de trabajo	$p_{\text{trabejo}} = 8 \times 10^{-4} = 8 \times 10^{-3}$ Torr d	e Argón

(1 Atmósfera = 760 Torr = 1.013x10<sup>5</sup> Pa) (1 mm de Hg = 1 Torr)

Si la diferencia p <sub>base</sub> y p <sub>trabajo</sub> es grande, se asegura una muy alta producción de iones con lo que la corriente iónica en el cátodo aumenta considerablemente y como consecuencia la tasa de erosión también crece.

El primer paso del proceso de producción de la película es la selección y limpieza del substrato, en este caso se seleccionó placa de vidrio comercial de 4 mm de espesor y un área de 25 cm<sup>2</sup>. El proceso de limpieza de substratos consiste en el lavado de los vidrios con jabón suave y agua corriente, posteriormente se introducen a un tina de ultrasonido por un periodo de 5 minutos. Para eliminar el

exceso de agua, los substratos ya limpios, se rocían con alcohol isopropílico y se secan con aire comprimido.

Ya seco el substrato, se coloca una cinta adhesiva de baja presión de vapor dejando un área libre de 16 cm<sup>2</sup> con la finalidad de determinar posteriormente el espesor de la película a partir de un escalón. El substrato se coloca en el interior de la cámara de crecimiento y se procede al bombeo hasta la presión base del sistema en el intervalo de alto vacío. El tiempo de bombeo hasta alcanzar la presión base con y sin substrato sólo difiere en unos cuantos minutos, lo que significa que los substratos tienen muy poca agua adsorbida y la presión de vapor generada por el agua es despreciable.

El sistema de introducción y control del gas de trabajo permite mantener la presión del gas argón hasta el intervalo de 10<sup>-3</sup> Torr. Cuando se trata de un blanco conductor como plata o aluminio, la fuente de sputtering tipo magnetrón se alimenta con una fuente de corriente directa (cd) con un voltaje negativo.

Cuando el blanco es un material dieléctrico, como el vidrio, SiO<sub>2</sub>, la fuente de sputtering tipo magnetrón se alimenta con una fuente de corriente alterna de radiofrecuencia (13.56 MHz); cabe señalar que para un depósito con este tipo de alimentación, es necesario el uso conjunto con un auto entonador, que consiste en un circuito RLC que ajusta automáticamente la impedância Z del sistema, es decir, hace que la impedancia del sistema se mantenga constante a 50  $\Omega$ , independiente de la presión del gas de trabajo (resistencia del gas). [10]

En el diagrama de la Figura 8, la mascarilla protectora es una placa que cubre al substrato al inicio del depósito, con el propósito de evitar que las impurezas procedentes del blanco formen parte de la película depositada en el substrato. La distancia seleccionada entre el blanco y el substrato es de 7 cm, la que se seleccionó considerando que una distancia mayor se traduce en un tiempo de depósito mayor y por el contrario una separación menor genera un

sobrecalentamiento del substrato, con lo cual la película se reevapora y se agrieta debido a fenómenos térmicos superficiales.



Figura 9 Cámara de crecimiento de acero inoxidable 304

En la fotografía de la Figura 9, se muestra la cámara de crecimiento, en la tapa superior está instalada la fuente de sputtering tipo magnetrón con las líneas de refrigeración; a la derecha, la fuente de alimentación y control de los medidores de vacio.



Figura 10 Vista interior de la cámara durante el proceso de depósito.

En la fotografía de la Figura 10, se muestra la descarga gaseosa de argón en el interior de la cámara de crecimiento durante el proceso de depósito.



### PREPARACIÓN DE PELÍCULAS REFLECTIVAS DE ALUMINIO

Para el caso de películas de aluminio se usaron los siguientes parámetros de depósito:

Presión Base	$p_{base} = 2 \times 10^{-5}$ Torr ( $2 \times 10^{-6}$ Torr después de una
	descarga con Argón)
Presión de Trabajo	p <sub>trabajo</sub> = 1 a 5 x 10 <sup>-3</sup> Torr de Argón.

La potencia eléctrica aplicada en todos los casos: W = 180 Watts.

La fuente de alimentación de corriente directa tiene las siguientes características:

Marca Advanced Energy

Modelo MDX-1.5 K con Potencia de 1500 Watts

Voltaje máximo de --750 V, 2 Amperes máximo

El espesor de las películas depende directamente del tiempo de exposición al vapor procedente de la fuente de sputtering tipo magnetrón y de la distancia con el substrato

- D (distancia blanco-substrato) = 7 cm
- t (tiempo de exposición) = 1, 1.5, 2, 2.5 minutos.

Dado que se busca la máxima reflectancia de las películas en el intervalo visible, es necesario que el espesor de la película sea lo suficientemente grueso para que la transmitancia y la absorbancia de la radiación incidente en el intervalo visible sea despreciable.

Se prepararon 10 muestras sobre substratos de vidrio comercial de 5 cm x 5 cm con un área efectiva de depósito de 16 cm<sup>2</sup>; al evaluar visualmente las primeras 4 muestras, se determinó que su capacidad reflectiva no era adecuada debido a los siguientes defectos:

 a) Dos de las muestras presentaron una superficie opaca blanquecina que pudo ser el resultado de una alta concentración de oxígeno dentro de la cámara de crecimiento, que con la temperatura reacciona con el aluminio en la fase de vapor depositándose óxidos de aluminio o bien que el oxígeno reaccione con las capas frescas de aluminio depositadas ya sobre el substrato.

Para resolver el problema, se limpió el blanco con solventes y se aumentó el tiempo de la descarga con la mascarilla protectora cubriendo el substrato. Adicionalmente, se llevó a cabo una evaluación de fugas reales en la cámara de crecimiento usando un detector de fugas de Helio. Como resultado de la evaluación se localizó y reparó una fuga en la válvula de venteo de la cámara de crecimiento y esta medida permitió bajar la presión base, lo que garantiza una concentración menor de oxígeno. Estas acciones en conjunto solucionaron el problema de la presencia de óxidos en la superficie.

 b) Resuelto el problema de la oxidación, se hizo un nuevo depósito con los siguientes parámetros de crecimiento:

 $p_{base} = 6.7 \times 10^{-6}$  Torr

 $p_{trabajo}$  (Argón AP) = 7 x 10<sup>-3</sup> Torr

Potencia (cd) = 300 W

La película resultante presentaba una buena adherencia al substrato, sin embargo, se presentaron zonas con una coloración amarillo-pardo, que pudieron ser resultado de la reacción de las impurezas contenidas en el substrato cuando aumenta su temperatura por la presencia del plasma y el bombardeo de electrones y partículas en la fase vapor provenientes del blanco. Para resolver este problema, se disminuyó la potencia aplicada a la fuente de sputtering tipo magnetrón.

Con las medidas anteriores, se obtuvieron los nuevos parámetros de crecimiento:

 $p_{base} = 1.0 \times 10^{-5}$  Torr

 $p_{trabaje}$  (Argón AP) en el intervalo de 2 a 5 x 10<sup>-3</sup> Torr Potencia (cd) = 180 W

Los cuales dieron como resultado películas brillantes con muy buena adherencia. Para evaluar la adherencia se pega cinta adhesiva marca Scotch de baja presión de vapor sobre la película y se tira de ella rápidamente. En la siguiente Tabla, se presentan algunos resultados de la evaluación de los espejos de primera superficie que se prepararon en el Laboratorio.

Para llevar a cabo una evaluación cualitativa de la reflectancia de las películas delgadas de Al (99.99% de pureza) en el sistema Al-vidrio, se obtuvo la curva de transmitancia en el visible, que corresponde al intervalo de energía de 3 eV a 1.76 eV. (Figura 11)



Figura 11 Espectro de transmitancia\*

\* Las mediciones se realizaron con un espectrofotómetro marca Milton Roy, modelo Spectronic Génesis 5 ubicado en el Laboratorio de Vacio y Películas Delgadas del Departamento de Física Experimental del IFUNAM.

El eje de las ordenadas es el porcentaje de trasmisión del haz en el intervalo visible, el espectro que se muestra arriba corresponde a una zona cercana al borde de la Muestra 2.

De acuerdo a lo establecido en la sección de Reflectancia, el haz incidente es la suma de las intensidades del haz reflejado y el transmitido; sin embargo, existe una fracción absorbida que depende del espesor d de la película; en una primera

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

evaluación, puede aceptarse que la reflectancia de la Muestra 2 es mayor al 99% en virtud de la escala del espectro, sin embargo, debe destacarse que en el espectrofotómetro del Laboratorio, la incidencia del haz es normal a la superficie y que la curva de reflectancia especular de referencia (Figura 7), se obtuvo con ángulo de incidencia de 45°. A pesar de que la absorbancia de la película reflectiva de Al a 45° resulta un parámetro que no se puede evaluar con la instrumentación existente en el Laboratorio, en la gráfica de la Figura 11, se puede observar un mínimo de transmitancia en el intervalo de 500 a 600 nm que coincide con la máxima reflectancia en la curva de referencia.

# PREPARACIÓN DE PELÍCULAS PROTECTORAS DE SIO<sub>2</sub> SOBRE PELÍCULAS REFLECTIVAS DE ALUMINIO

Para el caso de películas delgadas de SiO<sub>2</sub> se utilizaron los siguientes parámetros de depósito:

Presión Base	p <sub>base</sub> = 9 x 10 <sup>-6</sup> Torr ( 2x10 <sup>-6</sup> Torr después de una			
	descarga con Argón)			
Presión de Descarga Previa	p <sub>descarga</sub> = 3 x 10 <sup>-3</sup> Torr de Argón			
Presión de Trabajo	p <sub>trabajo</sub> = 6 x 10 <sup>-3</sup> Torr de Argón			

La potencia eléctrica aplicada en el caso de la descarga previa es de P = 100 W y la potencia eléctrica aplicada para el depósito es P = 140 W.

Para preparar la película de SiO<sub>2</sub> de buena calidad, fue necesario implementar dos descargas; la primera tiene por objeto limpiar el blanco de SiO<sub>2</sub> y las paredes de la cámara de crecimiento. La mascarilla protectora se mantiene cerrada para evitar que las impurezas debidas a la desorción por el aumento de temperatura se depositen sobre la capa reflectiva de aluminio en el substrato. La limpieza previa se lleva a cabo durante un período de 2 a 5 minutos y se apaga la fuente y el corta el suministro de Argón; el resultado de esta acción es la disminución de la presión base en un factor de 10, con lo que se asegura, además de un blanco limpio, una

atmósfera interna libre de humedad , oxígeno y otros gases y vapores desadsorbidos.

Otra evidencia que debe destacarse, es el color de la descarga, la cual, evoluciona en el tiempo, de rosa brillante característico de una descarga de oxígeno y vapor de agua a morado, propio de una descarga positiva de argón.

Para la descarga principal, se retira la mascarilla protectora del substrato para que se inicie el depósito, el cual se mantuvo por un período de 12 a 15 minutos. Cabe destacar que durante el proceso de depósito, se genera un potencial de polarización de respaldo (bias) negativo en el blanco del orden de –160 a –190 V, que es resultante de la descarga y es finalmente el responsable de la aceleración de los iones positivos de la nube de descarga hacia el material dieléctrico.

La fuente de alimentación de corriente alterna tiene las siguientes características:

Marca Advanced Energy

Modelo RFX600 de 600 Watts a 13.56 MHz

Auto entonador ATX Auto Tuning para acoplamiento de la impedancia de entrada Z = 50 Ohm

Al igual que en el caso de las películas de aluminio, el espesor de las películas dieléctricas de SiO<sub>2</sub>, depende de la eficiencia de sputtering del material blanco a una energía de los iones que depende de la potencia eléctrica aplicada y del tiempo de exposición al vapor procedente de la fuente de sputtering tipo magnetrón. Para este caso se tiene:

D (distancia blanco-substrato) = 7 cm

t (tiempo de exposición) = 15 minutos.

El tiempo de exposición fue de 15 minutos debido a que la eficiencia de sputtering del SiO<sub>2</sub> es casi la mitad de la eficiencia para el aluminio.

Cabe destacar que cuando se usa la fuente de radio frecuencia para el proceso de depósito, se requiere de parámetros más precisos, por lo que obtener un primer depósito, resultó un proceso más complejo que con la fuente de corriente directa con blancos metálicos. En la primera etapa, con las primeras muestras no se obtuvo evidencia de depósito, por lo que la búsqueda de los parámetros iniciales resultó muy compleja, ya que se involucran la potencia, la presión y el voltaje de respaldo, sin embargo, una vez que se encontraron los parámetros óptimos, se pudo comprobar que las descargas con radio frecuencia son más estables que con cd y no existen descargas parásitas (chispas) que afectan directamente al blanco o la película sobre el substrato.

### EVALUACIÓN DE MUESTRAS REPRESENTATIVAS

Para este trabajo se prepararon 40 muestras de las que se seleccionaron sólo las que corresponden a los parámetros óptimos de depósito; se llevaron a cabo tres pruebas:

- a) Composición Química Elemental. Con esta prueba se buscó asegurar la pureza del depósito.
- b) Espesor de la Película Reflectiva y del Recubrimiento.
- c) Medida de la Reflectancia Especular en el intervalo UV-visible.

### **Composición Química Elemental**

Para evaluar la composición química de las muestras se usó la técnica de barrido EDS (Energy Dispersive Spectroscopy), que consiste en recolectar los rayos X generados por una muestra cuando se bombardea con un haz de electrones. La radiación colectada permite realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas. La instrumentación con la que se llevó a cabo dicho barrido se encuentra en el Laboratorio Central de Microscopia del Instituto de Física.



Figura 12 Zonas de evaluación de las muestras



En la Figura 12, se señalan las tres zonas de la muestra que se evaluaron con el microscopio de barrido (Técnica EDS).

El espectro EDS de la Figura 13, corresponde a la zona del substrato de vidrio flotado comercial de la Figura 12.



Figura 13 Espectro EDS, Vidrio Flotado Comercial

La alta concentración de Silicio y Oxígeno (SiO<sub>2</sub>), así como la presencia de óxidos de Sodio (Na<sub>2</sub>O), Calcio (CaO), Magnesio (MgO) y Aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) es obvia, ya que son componentes químicos del vidrio, que de acuerdo a los elementos del espectro, se trata de un vidrio tipo sódico-cálcico (soda-lime). Apéndice A1 y A2.

En la Figura 14 se muestra el espectro del sistema: substrato (vidrio)recubrimiento de aluminio.

En este espectro se observan los mismos elementos que en el espectro del vidrio pero se presenta un aumento en la concentración elemental del aluminio (AI) lo que es natural ya que se analizó en conjunto el sistema Vidrio-Aluminio, con lo



cual se registran, por una parte, los elementos de la composición química del vidrio junto con el elemento del que está hecha la capa reflectiva, es decir, el aluminio. Apéndice A3.



Figura 14 Espectro EDS, Sistema Vidrio-Aluminio

En el espectro EDS mostrado en la Figura 15, se observa el barrido en la zona del sistema: Vidrio-Aluminio-SiO<sub>2</sub>.

En el espectro de la Figura 15 se muestran los elementos presentes en la zona Vidrio-Aluminio-SiO<sub>2</sub>, comparando relativamente las alturas de los picos en las figuras anteriores, se observa una concentración de óxido de silicio mayor que en el espectro del aluminio, pero menor que en el espectro del vidrio cuyo elemento principal es el SiO<sub>2</sub>. En lo que respecta a la concentración de aluminio y Óxido de aluminio, ambas son menores que en el espectro de aluminio y mayores que para el vidrio. Apéndice A4.

TESIS CON FALLA DE URIGEN



Figura 15 Espectro EDS, Sistema Vidrio-Aluminio-SiO<sub>2</sub>

Cabe mencionar que la presencia de los otros elementos en los espectros de las Figuras 14 y 15, es despreciable ya que sólo fungen como elementos secundarios en la composición química del vidrio. Apéndice A1.

### Espesor

Para determinar el espesor de las capas reflectivas se utilizó un Microscopio de Fuerza Atómica del Laboratorio de Materiales y Sensores del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CECADET) UNAM.

### Sistema Vidrio/Aluminio (W = 180 W cd)

Zona	Espesor	Tiempo	Tasa de Crecimiento
1	1390 Å	2 min	695 Å/min
2	1440 Å	2 min	720 Å/min



Sistema Vidrio/Aluminio/SiO<sub>2</sub> (W = 180 W cd para aluminio y W = 140 W rf para SiO<sub>2</sub>)

Zona	Espesor	Tiempo
1	1810 Å 2 min (	AI) 15 min (SiO <sub>2</sub> )
2	1740 Å 2 min (	Al) 15 min (SiO <sub>2</sub> )

Sistema Vidrio/SiO<sub>2</sub> (W = 140 W rf )

Zona	Espesor	Tiempo	Tasa de Crecimiento
1	450 Å	15 min	30 Å/min
2	240 Å	15 min	16 Å/min

### **Reflectancia Especular**

La Reflectancia Especular de las muestras se llevó a cabo con una Esfera Integradora que tiene una fuente de radiación en el intervalo UV-visible de potencia constante de la Planta Piloto de Energía Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM.

Las muestras que se evaluaron corresponden a los tres sistemas ya mencionados.

Sistema Vidrio/Al	<b>R</b> = 0.850 (85%)
Sistema Vidrio/Al/SiO <sub>2</sub>	<b>R</b> = 0.812 (81%)
Sistema Vidrio/SiO <sub>2</sub>	<b>R</b> = 0.070 (7%)

De acuerdo a los resultados obtenidos de los tres análisis, la metodología y los parámetros de crecimiento que se encontraron dan como resultado espejos de primera superficie recubiertos de buena calidad.

### CONCLUSIONES

De acuerdo a los objetivos del trabajo, se preparó un juego de muestras cambiando los parámetros de crecimiento de la película reflectiva; en todos los casos se usó el blanco de aluminio de 99.99% de pureza y substratos de vidrio comercial de 3 y 4 mm de espesor.

De los resultados ya presentados y de la actividad en el Laboratorio, se encontró que la calidad de los espejos de primera superficie depende de los parámetros de sputtering, del material que se usa como blanco y de la calidad del substrato. Es decir, para que la capacidad reflectiva de la película sea máxima, todos los parámetros, condiciones y materiales involucrados deberán estar optimizados, así, los substratos deben estar limpios y libres de grasas ya que de la calidad de la superficie depende la adherencia y calidad de la película reflectiva. Por otro lado, se necesita una presión base muy baja en la cámara de proceso antes de iniciar el crecimiento de la película reflectiva, esto se debe a que los gases residuales, no sólo son fuente de impurezas para la película, también son los responsables de la velocidad de crecimiento de una película ya que, a menor presión, el camino libre medio de los átomos eyectados aumenta y con esto, la probabilidad de deposición en la superficie del substrato aumenta considerablemente.

Por otra parte se encontró que la combinación de la presión del gas de trabajo y la potencia eléctrica aplicada al blanco debe de ser tal, que se obtenga un plasma efectivo, es decir, la combinación de estos dos parámetros es suficiente para provocar la erosión iónica en un estado estacionario sin que el bombardeo intenso sobrecaliente al blanco y al substrato. Otros factores que resultaron esenciales en la preparación de la capa reflectiva, son la distancia blanco-substrato y el período de limpieza del blanco y substrato en una descarga gaseosa de baja energía.

En lo que respecta a los espejos con capa reflectiva de plata, debe mencionarse que el proceso de crecimiento resultó más simple, ya que la eficiencia de sputtering es mayor que para el aluminio, sin embargo, la superficie de plata fresca se oxida rápidamente y la propiedad reflectiva se reduce; en el caso del presente trabajo, resultó un inconveniente el hecho de que la capa protectora se genera en el mismo sistema de crecimiento. Debido a estos inconvenientes, los espejos con capa reflectiva de Plata no se incluyen en el trabajo. Para solucionar este problema, a futuro se sugiere la instalación de dos fuentes de sputtering tipo magnetrón dentro de una misma cámara de crecimiento, para que inmediatamente después de generar la película de Plata, se produzca la película protectora sin necesidad de abrir la cámara de crecimiento.

Se encontró que el espesor de las películas depositadas no es uniforme, es decir, que debido a la distribución de material que obedece el proceso de depósito por sputtering con fuente de tipo magnetrón (coseno de Knudsen), existen zonas donde la película tiene un espesor mayor que en otras y una solución a este problema sería el diseño y construcción de un porta substratos con movimiento. Una evidencia clara de este hecho es que en dos zonas diferentes de una misma muestra se encuentran espesores y por consiguiente, tasas de crecimiento distintos.

Con respecto a la reflectancia, los parámetros de referencia mostrados en la Figura 7 corresponden a un intervalo del 87 al 92% en el intervalo visible, por lo que los valores obtenidos del 85% para las muestras producidas en el laboratorio son un resultado muy satisfactorio.

Finalmente, puede concluirse que la metodología propuesta y los parámetros de crecimiento encontrados experimentalmente dan como resultado espejos de primera superficie de muy buena calidad, sin embargo, las propiedades finales pueden mejorarse si se complementa el sistema con otra fuente de Sputtering tipo magnetrón y con un porta substratos con movimiento.

### BIBLIOGRAFÍA

- [1] Manrique J.A., Energía Solar, Editorial Harla, Cap. 6, México, 1984.
- [2] Mompin P.J., La Energia Solar, Marcombo Editores, Pág. 9, Barcelona, 1985.
- [3] Heavens O.S., Optical Properties of Thin Solid Films, Dover Publications, Pág. 209-213, USA, 1991.
- [4] Hetch Eugene, Optica, Addisson Wesley Iberoamericana, Cap. 4 y 5.4, Madrid, 2000.
- [5] Konuma Mitsuharu, Film Deposition by Plasma Techniques, Springer-Verlag, Cap. 5, USA, 1992.
- [6] Westwood, W.D., Sputter Deposition Processes, MRS Bulletin, USA, 1998.
- [7] Bunshah R.F., Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, Noyes Publications, Cap. 5, USA, 1994.
- [8] Stuart R.V., Vacuum Technology, Thin Films and Sputtering: An Introduction, Academic Press, Pág. 123-130, USA, 1983.
- [9] G. Hass and E. Ritter, Journal of Vacuum Science Technology, Vol.4, pag 71, USA, 1967.
- [10] Ritchey H.C., Tuner Topics, Nota Técnica de Advanced Energy Industries, USA, 1995.

## **APÉNDICE A**

### A1.

### COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL VIDRIO SÓDICO-CÁLCICO (SODA-LIME)

El vidrio sódico-cálcico (soda-lime), está compuesto principalmente de Óxido de Silicio, SiO<sub>2</sub>, en un porcentaje del 71-75%, de Óxido de Sodio Na<sub>2</sub>O con un porcentaje del 12-16%, del 10-15% de Óxido de Calcio (CaO) y de un pequeño porcentaje de otros compuestos que pueden incorporarse para mejorar sus propiedades químicas y mecánicas como: Óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Óxido de Zinc (ZnO), Óxido de Magnesio (MgO).

### A2.

TABLA DE CONCENTRACIONES CORRESPONDIENTE AL BARRIDO DE LA ZONA: VIDRIO FLOTADO COMERCIAL (SUBSTRATO)

Element	k-ratio	ZAF	Atom X	Element	Ht X Err.	Compound	Compound	No. of
	(calc.)			Wt Z	(1-Sigma)	Formula	Ht Z	Cations
Na-K	0.0385	2.332	7,92	8,98	+/- 0.23	Na20	12.10	3.110
Mg-K	0.0144	1,960	2.35	2,82	+/- 0.21	NgŪ	4,68	0.924
AĨ-K	0.0237	1.655	2,95	3.93	+/- 0.21	AĬ203	7.42	1,159
S1-K	0.2365	1.447	24.71	34.21	+/- 0.32	S102	73.19	9,705
Ca-K	0,0158	1.184	0.95	1.87	+/- 0.16	CaO	2.61	0.371
0-к		2,951	61.11	48.20 S				
Total		-	100,00	100.00			100.00	15.270

The number of cation results are based upon 24 Oxygen atoms Table Symbols: S -- Wt.X calculated by Stoichiometry

### A3.

TABLA DE CONCENTRACIONES CORRESPONDIENTE AL BARRIDO DE LA ZONA: VIDRIO-ALUMINIO

Element	k-ratio (calc.)	Zaf	Atom X	Element Wt X	Wt % Err. (1-Sigma)	Compound Formula	Compound Wit X	No. of Cations
Na-K	0,0199	2.434	4.37	4,85	+/- 0.13	Na20	6.54	1.703
Mg-K	0.0083	1.882	1.33	1.56	+/- 0.11	Hg0	2.59	0.519
A1-K	0,0590	1,576	7.14	9.30	+/- 0,17	AĪ203	17.56	2.781
Si-K	0.1988	1.491	21.87	29.64	+/- 0.23	Si02	63.40	8.517
Ca-K	0.0603	1,172	3.66	7.07	+/- 0.17	CaO	9,90	1,425
0-к		3.643	61.63	47.58 S				
Total			100.00	100,00			100.00	14,945

The number of cation results are based upon 24 Oxygen atoms Table Symbols: S -- Wt.X calculated by Stoichiometry

NO SALE M BIBLIOTECA 29

TABLA DE CONCENTRACIONES CORRESPONDIENTE AL BARRIDO DE LA ZONA: VIDRIO-ALUMINIO-SIO2

Element	k-ratio	ZAF	Atom X	Element	Wt X Err.	Compound	Compound	No. of
	(calc.)			Ht X	(1-Sigma)	Formula	iit X	Cations
Na-K	0.0181	2,440	3.99	4,43	+/- 0,15	Na20	5.97	1.545
Mg-K	0,0072	1.871	1.14	1.34	+/- 0.13	MgO	2.23	0.443
AÌ-K	0.0584	1,564	7.01	9,14	+/- 0.20	AI203	17.26	2,716
Si-K	0.2050	1.490	22.37	30.34	+/- 0.27	Si02	64.91	8.666
Ca-K	0,0587	1.174	3,56	6,88	+/- 0.20	CaO	9,63	1.378
0 -K		3,618	61.94	47.87 S	<u> </u>			
Total			100.00	100,00			100.00	14.749

The number of cation results are based upon 24 Oxygen atoms Table Symbols: S --- Wt.% calculated by Stoichiometry

A4.