



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE FÍSICA

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS, ESTRUCTURALES Y
MICROESTRUCTURALES DE PELÍCULAS DELGADAS DE SiN_x CRECIDAS A
TEMPERATURA AMBIENTE MEDIANTE PULVERIZACIÓN CATÓDICA ASISTIDA
POR RADIOFRECUENCIA.

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

Fís. EDWIN SEBASTIÁN BARRERA MENDIVELSO

TUTOR PRINCIPAL:

DR. ARTURO RODRÍGUEZ GÓMEZ.
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM.

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

DRA. MARÍA BEATRIZ DE LA MORA MOJICA.
INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA, UNAM.

DRA. SUSANA OROZCO SEGOVIA.
FACULTAD DE CIENCIAS, UNAM.

CIUDAD UNIVERSITARIA, CIUDAD DE MÉXICO, MARZO, 2023.



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.

Dedico este trabajo:

A mis amados padres, **Luz Marina** y **Luis Agustín**, no fue fácil decidir continuar mi crecimiento personal lejos de ellos y no dudaron en brindarme su apoyo y confianza, siempre lo han hecho en todas mis decisiones. Mis logros son la retribución de la valentía con la que afrontaron muchas situaciones complicadas y de su arduo esfuerzo para darme las comodidades, oportunidades y experiencias que no pudieron tener. Son mi felicidad, orgullo y razón para avanzar.

A mi simpática y cálida hermana, **Laura Y. Barrera**, su plena confianza, atención y admiración han potenciado mi compromiso y dedicación en cada proceso que enfrento. Siempre me esforzaré y velaré por que alcance mejores logros de los que he alcanzado y podré lograr.

He sido premiado con tan hermosos seres, dedicarles mi esfuerzo y todos mis logros es tan solo un poco de tanto que merecen.

A mi mejor amiga, Linda Katheryn, su grata compañía, respaldo y consejos han sido cruciales para culminar este proceso.

AGRADECIMIENTOS

Estoy muy agradecido con el Dr. Arturo Rodríguez Gómez, mi tutor principal, por su confianza, apoyo y consejos en este proceso académico. Por su paciencia, por potenciar mi crecimiento personal y por todas las herramientas y requerimientos que me suministró para el desarrollo y culminación de la maestría.

Quiero expresar mi gratitud a las doctoras María Beatriz de la Mora Mojica y Susana Orozco Segovia, por haber aceptado ser parte de mi comité tutor y brindarme amablemente su continuo apoyo y compañía, sus aportes fueron de gran ayuda en mi formación como investigador.

Agradezco el gran apoyo en microscopías electrónicas que me brindaron el Fís. Roberto Hernández Reyes y el Dr. Samuel Tehuacanero Cuapa, además de la constante ayuda del M.Sc. Juan Gabriel Morales en microscopía de fuerza atómica y preparación de muestras por sección transversal, técnicos asociados al Laboratorio Central de Microscopía (LCM) del IFUNAM. Su amabilidad, disposición y amplios conocimientos me permitieron apropiarme de detalles básicos y esenciales de cada técnica de caracterización.

Al Arq. Diego Quiterio Vargas, del LCM del IFUNAM, por su constante disposición y gentileza en la preparación de muestras para caracterizar mediante las microscopías electrónicas y de fuerza atómica.

Quiero destacar mi cordial agradecimiento al Dr. Enrique Camarillo García del IFUNAM por su paciencia, amabilidad y apoyo con cada cuestión concerniente a la técnica de espectrofotometría por UV-Vis-NIR, además de permitirme disponer de dicho equipo. También resalto mi grato agradecimiento al Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón por su calidad humana y amplia colaboración con la técnica de elipsometría de nulidad y el uso de su equipo.

Expreso mi agradecimiento y admiración a mis sinodales Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón, Dr. Arturo Rodríguez Gómez, Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre, Dr. Mayo Villagrán Muniz y Dr. Antonio Enrique Salas Reyes, quienes cordial y pacientemente revisaron, evaluaron y aportaron profundamente a mi tesis, acompañándome en la etapa final de mi proceso de maestría.

Agradezco inmensamente a cada uno de mis amigos que he conocido en México y que me han acompañado en mi maestría y en cada experiencia única que he tenido en mi segundo hogar. En especial, destaco a Katheryn Ortiz, Gabriela García, Moises Laguna y Mishai Ávila, son personas excepcionales, admirables y que quiero mucho, con ellos aprendí bastante y afronté este arduo proceso. Me han brindado tanto de su ser potenciando continuamente mi crecimiento personal.

Además de un inmenso agradecimiento a Linda Katheryn Ortiz G., mi colega y mejor amiga, no dejaré de expresarle mi confianza, respeto, consejos y apoyo, con su calidez humana se ganó un gran lugar en mi corazón. Coincidir desde los cursos propedéuticos de la maestría fue crucial para lograr avanzar, exigirme y concluir satisfactoriamente este proceso. Afrontar distintas situaciones complicadas y compartir experiencias inigualables forjaron tan especial amistad.

Finalmente, agradezco el apoyo económico otorgado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), con la beca CVU: 1091232, fue crucial para poder realizar mi estudio de maestría y cubrir mi estadía en el país. Asimismo, agradezco el financiamiento para la realización de esta tesis a los proyectos: (a) PAPIIT-UNAM número: IN111723, (b) PAPIIT-UNAM número: IN109020 y (c) CONACyT - Apoyos para Adquisición y Mantenimiento de Infraestructura en Instituciones y Laboratorios de Investigación Especializada 2019, número: 299881, que están bajo la dirección técnica del Dr. Arturo Rodríguez Gómez.

ÍNDICE DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS.....	II
RESUMEN	V
ABSTRACT	VI
ÍNDICE DE FIGURAS	VII
ÍNDICE DE TABLAS	X
TABLA DE ABREVIATURAS	XI
LISTA DE SÍMBOLOS, CANTIDADES Y PARÁMETROS FÍSICOS	XIII
INTRODUCCIÓN	1
1. ANTECEDENTES Y ENFOQUE DE LA INVESTIGACIÓN	3
1.1. APLICACIONES DEL Si ₃ N ₄ COMO PELÍCULA DELGADA	3
1.2. DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS DE SiN _x MEDIANTE TÉCNICAS DE CVD Y SUS LIMITANTES	5
1.3. DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS DE SiN _x MEDIANTE SPUTTERING Y SUS VENTAJAS	7
1.4. PROPÓSITO Y ENFOQUE DE LA INVESTIGACIÓN	14
1.5. HIPÓTESIS	14
1.6. OBJETIVO GENERAL.....	15
1.7. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
2. FUNDAMENTO TEÓRICO	16
2.1. PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS DEL Si ₃ N ₄ EN BULTO Y COMO PELÍCULA DELGADA	16
2.1.1. Estequiometría, fases y estructura cristalina del Si ₃ N ₄	17
2.1.2. Bandas de absorción de radiación infrarroja de películas delgadas de SiN _x	20
2.1.3. Espectro de absorción de UV-Vis-NIR de películas delgadas de SiN _x	22
2.2. MÉTODOS COMUNES PARA DEPOSITAR PELÍCULAS DELGADAS DE SiN _x	22
2.2.1. Depósito químico en fase vapor	23
2.2.1.1. CVD a baja presión (LPCVD)	24
2.2.1.2. CVD asistido por plasma (PECVD)	24
2.2.2. Depósito físico en fase vapor.....	25
2.2.2.1. Aspectos básicos y relevantes de la técnica de sputtering	25
2.2.2.2. Algunas configuraciones o técnicas de sputtering	30
2.3. PROCESO Y ETAPAS DE CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS.....	33
2.3.1. Llegada, difusión y condensación de los átomos en la superficie del sustrato	34
2.3.2. Nucleación y modelos de crecimiento inicial de las películas delgadas.....	35
2.3.3. Formación de regiones interfaciales entre el sustrato y la película delgada	36
2.3.4. Crecimiento final de la película.....	37
2.4. INFLUENCIA DE LA SUPERFICIE DEL SUSTRATO Y LOS PARÁMETROS DE DEPÓSITO EN EL CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS	39
2.4.1. Morfología de la superficie del sustrato	39
2.4.2. Temperatura del sustrato	40
2.4.3. Energía de átomos pulverizados incidentes	41
2.4.4. Presión, gas de trabajo y gas reactivo.....	42
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	43
3.1. PROCESO Y CONDICIONES DE DEPÓSITO DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE SiN _x	43
3.1.1. Equipo magnetrón mini-sputtering-RF	43
3.1.2. Preparación y uso de los sustratos	44
3.1.3. Parámetros de depósito	46
3.1.3.1. Determinación de la presión de trabajo.....	46
3.1.3.2. Valores de PRF y td establecidos para depositar las películas delgadas de SiN _x	47
3.1.3.3. Nomenclatura de las películas delgadas de SiN _x obtenidas	49
3.1.4. Aspectos relevantes durante el proceso de depósito con el equipo magnetrón mini-sputtering-RF.....	50
3.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE PELÍCULAS DELGADAS	51
3.2.1. Difracción de Rayos X (XRD).....	51
Difractómetro de rayos X utilizado en la investigación.....	51
3.2.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	52

<i>Microscopio electrónico de transmisión utilizado en la investigación</i>	52
3.3. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE PELÍCULAS DELGADAS	53
3.3.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	53
<i>Microscopio electrónico de barrido utilizado en la investigación</i>	53
<i>Preparación de las películas delgadas de SiN_x para caracterizarlas por SEM</i>	54
<i>Preparación de las películas para medición de espesor por sección transversal en SEM</i>	55
3.3.2. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	55
<i>Microscopio de fuerza atómica utilizado en la investigación</i>	56
3.4. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y ÓPTICA DE PELÍCULAS DELGADAS	56
3.4.1. Espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS)	57
3.4.2. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	57
<i>Espectrómetro de ATR-FTIR usado para caracterizar las películas delgadas de SiN_x</i>	58
3.4.3. Espectrofotometría por UV-Vis-NIR.....	58
<i>Espectrofotómetro por UV-Vis-NIR utilizado en la investigación</i>	59
3.4.4. Elipsometría de nulidad	59
<i>Elipsómetro de nulidad utilizado en la investigación</i>	60
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	61
4.1. PELÍCULAS PRELIMINARES QUE PERMITIERON DETERMINAR LA PRESIÓN DE TRABAJO.	61
4.2. ESTRUCTURA CRISTALINA DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE SiN _x	63
4.2.1. Observación de morfología estructural mediante TEM y HRTEM de las películas	63
4.2.2. Indexación de patrones de difracción obtenidos mediante TEM	67
4.2.3. Difracción de Rayos X como técnica complementaria	70
4.3. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LAS PELÍCULAS DE SiN _x CRECIDAS	72
4.3.1. Composición elemental de las películas delgadas de SiN _x obtenida por EDS.....	72
4.3.2. Análisis químico mediante espectroscopía ATR-FTIR.	73
4.4. OBSERVACIÓN MICROESTRUCTURAL MEDIANTE SEM Y AFM	75
4.4.1. Caracterización morfológica de las películas delgadas de SiN _x por SEM	75
4.4.2. Observación de la topografía de las películas delgadas de SiN _x mediante AFM.....	79
4.4.3. Medición y análisis del espesor de las películas por sección transversal con SEM.....	82
4.4.3.1. <i>Análisis de la aproximada v_d constante en el crecimiento de las películas</i>	84
4.5. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE SiN _x CRECIDAS	85
4.5.1. Determinación del espesor e índice de refracción por elipsometría de nulidad	85
4.5.2. Obtención del espectro de absorbancia de las películas mediante espectrofotometría por UV-Vis-NIR.....	87
4.5.3. Cálculo de la energía de banda prohibida de las películas crecidas.....	92
4.5.4. Tonalidad del color de las películas de SiN _x	96
5. CONCLUSIONES	98
5.1. ASPECTOS PARA CONSIDERAR EN POSIBLES INVESTIGACIONES FUTURAS.....	99
APÉNDICES	100
APÉNDICE A. ESTADÍSTICAS DE PUBLICACIONES CIENTÍFICAS RELACIONADAS CON PELÍCULAS DELGADAS DE SiN _x USANDO SCOPUS	100
APÉNDICE B. CÁLCULO DEL NÚMERO DE ÁTOMOS POR CELDA UNITARIA PARA Γ -Si3N4	102
APÉNDICE C. ESTRUCTURA CRISTALINA DE LOS MATERIALES.....	104
APÉNDICE D. ASPECTOS RELEVANTES DE LA TÉCNICA DE XRD.	105
D.1. Funcionamiento básico de un difractómetro de rayos X.....	106
APÉNDICE E. ASPECTOS RELEVANTES DE LA TÉCNICA DE TEM.....	107
E.1. Funcionamiento de un equipo de TEM.....	107
E.2. Modos de trabajo en un equipo de TEM: HRTEM y SAD	108
APÉNDICE F. FUNCIONAMIENTO BÁSICO DE UN EQUIPO DE SEM.....	110
APÉNDICE G. TRANSICIONES ELECTRÓNICAS EN UN ÁTOMO.	111
APÉNDICE H. ALGUNOS ASPECTOS IMPORTANTES DE LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPÍA FTIR.	112
H.1. Funcionamiento básico de un espectrómetro de FTIR.....	112
APÉNDICE I. COMPLEMENTO TEÓRICO DE LA TÉCNICA Y EL EQUIPO DE ESPECTROFOTOMETRÍA POR UV-Vis-NIR	114
I.1. Algunos aspectos básicos de un espectrofotómetro de UV-Vis-NIR.....	116
APÉNDICE J. FUNCIONAMIENTO BÁSICO DE UN EQUIPO DE ELIPSOMETRÍA DE NULIDAD.....	117
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119

RESUMEN

Las películas delgadas de nitruro de silicio (SiN_x) han tenido gran impacto en diferentes campos de la ciencia, principalmente en electrónica y optoelectrónica. El método más empleado para su obtención es el depósito químico en fase vapor (CVD), como este requiere altas temperaturas de trabajo la variedad de sustratos utilizables es limitada, por ello, se necesitó crecer estas películas a bajas temperaturas. Así, fueron creadas y optimizadas distintas configuraciones de la técnica de CVD convencional, además, se fortaleció el estudio y uso de varias configuraciones de la técnica de pulverización catódica (sputtering) para el depósito de estas películas, su posterior caracterización y análisis de posibles aplicaciones.

En esta investigación se estudió la influencia de la potencia de radiofrecuencia (PRF) y el tiempo de depósito (t_d) en las propiedades estructurales, microestructurales y ópticas de películas delgadas de SiN_x crecidas por magnetron sputtering-RF a temperatura ambiente. La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) mostró que la mayoría de las películas tienen partículas cristalinas, con tamaños de centenas y/o decenas de nm, en una matriz amorfa que se hace predominante con $PRF \leq 50$ W y $t_d \geq 120$ minutos o con $PRF \geq 60$ W y cualquier t_d . Los patrones de difracción indexados revelaron que la estructura cristalina de las partículas es de la fase α del nitruro de silicio ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$).

Con la caracterización microestructural realizada con las microscopías electrónica de barrido (SEM) y de fuerza atómica (AFM) se determinó que el crecimiento de las películas se rige por el modelo de Volmer-Weber y que su uniformidad superficial mejora con el aumento de la PRF y el t_d . Esto último también aumenta el espesor de las películas. Además, las películas crecidas con igual PRF y cuyo espesor es mayor a 100 nm muestran una aproximada relación lineal entre sus espesores y t_d , lo que implica una velocidad de depósito (v_d) constante. Por ende, se evaluó el grado de control del espesor de las películas obtenidas con esta técnica deduciendo 3 combinaciones de PRF y $t_d \leq 80$ minutos para crecer películas más delgadas e igual espesor. Los espesores de dichas películas fueron cercanos (49.2, 52.6 y 54 nm).

Se hizo un análisis de composición química elemental de las películas mediante espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS) corroborando la presencia de silicio y nitrógeno en las películas. Además, se determinó la presencia de enlaces químicos entre ambos elementos (Si-N) mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y reflectancia total atenuada (ATR-FTIR).

Adicionalmente, las propiedades ópticas de las películas son sensibles a las PRF y t_d aplicados. La absorbancia óptica aumenta ya sea que las películas se depositen aumentando la PRF y con el mismo t_d o viceversa, y se hace considerable en el visible cuando se depositan con $PRF \geq 50$. Esto se relaciona con la no estequiometría, la amorficidad y los elementos contaminantes de las películas porque propician la presencia de estados energéticos permitidos en medio de la banda prohibida (BP) del material y otros distribuidos exponencialmente en las colas de sus bandas de valencia (BV) y conducción (BC). Lo anterior conlleva a la disminución de la E_g de las películas.

La técnica de sputtering y el equipo utilizado permiten obtener películas delgadas de SiN_x a temperatura ambiente; con propiedades estructurales, microestructurales y ópticas que dependen ampliamente de las combinaciones de PRF y t_d usadas para su depósito; con bajas v_d y aproximadamente constantes que favorecen un buen grado de control del espesor de las películas, y con aplicabilidad futura en la fabricación de dispositivos electrónicos, optoelectrónicos o fotoluminiscentes como capa espaciadora dieléctrica o como posible matriz para embeber puntos cuánticos o nanopartículas de silicio.

ABSTRACT

Silicon nitride (SiN_x) thin films have had a strong impact on a wide range of scientific disciplines, especially electronics and optoelectronics. The most common method for obtaining it is Chemical Vapor Deposition (CVD), but because this requires high working temperatures, the variety of viable substrates is limited, thus these films were required to be grown at low temperatures. Consequently, different configurations of the conventional CVD technique were created and optimized, additionally, the study and use of various configurations of the sputtering technique for the deposit of these films, their subsequent characterization, and analysis of potential applications were strengthened.

The effects of radiofrequency power (PRF) and deposition time (t_d) on the structural, microstructural, and optical properties of SiN_x thin films produced by magnetron sputtering-RF at room temperature were investigated in this study. High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) revealed that most of the films contains crystalline particles, with sizes of hundreds and/or tens of nm, in an amorphous matrix that becomes dominant with $PRF \leq 50$ W and $t_d \geq 120$ minutes or $PRF \geq 60$ W and any t_d . The indexed diffraction patterns indicated that the particles' crystalline structure corresponded to the α phase of silicon nitride ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$).

Microstructural characterization using Scanning Electron Microscopy (SEM) and Atomic Force Microscopy (AFM) revealed that the Volmer-Weber model governs the formation of the films and that surface uniformity improves as one increases PRF and t_d . This increases the thickness of the films as well. Additionally, films with a thickness higher than 100 nm produced with the same PRF exhibit an approximate linear relationship between their thicknesses and t_d suggesting a constant deposition rate (v_d). As a result, the degree of control over the thickness of the films deposited with this technique was examined by deducting three PRF and $t_d \leq 80$ minutes combinations to create thinner films with identical thickness. These films' measured thicknesses were similar (49.2, 52.6 and 54 nm).

X-ray Energy Dispersion Spectroscopy (EDS) was used to analyze the elemental chemical composition of the films, which demonstrated the presence of silicon and nitrogen. Moreover, Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) spectroscopy were used to determine the presence of chemical bonds between both elements (Si-N).

Additionally, the optical properties of the films are strongly influenced by the PRF and t_d worked. When the films are deposited with increasing PRF and the same t_d or vice versa, the optical absorbance increases and becomes significant in the visible when deposited with $PRF \geq 50$. This is connected to the films' non-stoichiometry, amorphicity, and polluting elements, which encourage the presence of allowed energy states in the material's band gap (BP) and others exponentially dispersed in the tails of its valence bands (BV) and conduction (BC). As a result, the E_g of the films decreases.

The sputtering technique and equipment employed enable the deposition of SiN_x thin films at room temperature; with structural, microstructural, and optical properties that are largely dependent on the combinations of PRF and t_d used for their deposition; with low v_d and approximately constants that allow for good control of the film thickness and with potential applications in the fabrication of electrical, optoelectronic, or photoluminescent devices as a dielectric spacer layer or as a potential matrix to embed quantum dots or silicon nanoparticles.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Gráfico representativo de distintas aplicaciones de las películas delgadas de SiN_x obtenidas por técnicas de depósito en fase vapor. La mayoría de las aplicaciones destacan en electrónica, optoelectrónica y fotónica. Gráfico hecho en miro.com.	4
Figura 1.2. Dinámica estadística de investigaciones concernientes a películas delgadas de SiN_x obtenidas mediante técnicas de CVD en general, PECVD y LPCVD, y PVD (sputtering). Búsqueda realizada con SCOPUS, desde la primera publicación en el año 1966 hasta el 28 de junio de 2022 y gráfico hecho en OriginPro.	5
Figura 1.3. Dinámica estadística de investigaciones concernientes a películas delgadas de SiN_x obtenidas mediante técnicas de sputtering en general y técnicas de magnetrón sputtering. Búsqueda realizada con SCOPUS, desde la primera publicación en el año 1966 hasta el 28 de junio de 2022, y gráfico hecho en OriginPro.	8
Figura 1.4. Dinámica estadística de investigaciones concernientes a películas delgadas de SiN_x obtenidas mediante técnicas de magnetrón sputtering, LPCVD y PECVD a bajas temperaturas y ALD. Búsqueda realizada con SCOPUS, desde las primeras publicaciones hasta el 28 de junio de 2022, y gráfico hecho en OriginPro.	10
Figura 2.1. a) Celda unitaria de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, b) estructura NSi_3 con geometría trigonal no plana y que forma la estructura cristalina de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, c) estructura NSi_3 mostrada en b, girada 90° en sentido dextrógiro con eje de giro perpendicular al plano ac, d) celda unitaria de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ y e) dos estructuras NSi_3 con geometría trigonal plana y que forman la estructura cristalina de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	18
Figura 2.2. Vista frontal, perpendicular al plano bc, de las celdas unitarias de a) $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ y b) $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	18
Figura 2.3. Diagrama representativo de la cámara de reacción de un equipo de CVD; hecho en Adobe Illustrator.	23
Figura 2.4. Diagrama representativo de la cámara de depósito de un equipo de sputtering, tomada de Albella (2003) [75].	26
Figura 2.4. Diagrama representativo de la cámara de depósito de un equipo de sputtering, tomada de Albella (2003) [75].	30
Figura 2.5. Diagrama del interior de una cámara de depósito de un equipo magnetrón sputtering. El cátodo es una placa metálica unida al arreglo de imanes y sobre el cual se coloca el blanco. El ánodo rodea a los imanes, al cátodo y a la zona de refrigeración, además de estar conectado al potencial a tierra. Tomada y adaptada de Albella (2003) [75].	32
Figura 2.6. Secuencia de desgaste del blanco de SiN_x usado en la presente investigación, blanco: a) En buen estado, antes del primer depósito, b y c) Después del primer depósito, d) Después de 8 depósitos y e) Después de 30 depósitos.	33
Figura 2.7. Representación gráfica de las etapas y modelos de crecimiento de películas delgadas; hecha en Adobe Illustrator.	35
Figura 2.8. Modelo de zonas estructurales (SZM) propuesto por Thornton de materiales depositados como película delgada mediante magnetrón sputtering; adaptado de Mattox (2010) [113].	38
Figura 3.1. Fotografía del equipo magnetrón mini-sputtering-RF del laboratorio de Fotónica del Silicio del IFUNAM, cada número representa el sistema o elemento externo del equipo, además de la tapa de cada abertura de uso.	43
Figura 3.2. Fotografías de los elementos internos del equipo magnetrón mini-sputtering-RF, a) portasustratos, b) obturador (encerrado con la línea punteada verde), c) arreglo magnetrón planar y d) tapa del magnetrón.	44
Figura 3.3. Fotografía del equipo de limpieza por ultrasonido del laboratorio de fotónica del silicio del IFUNAM.	45
Figura 3.4. Fotografía del difractor de rayos X del laboratorio de Cristalografía y Difracción de Rayos X del IFUNAM.	52
Figura 3.5. Fotografía del equipo de TEM del LCM del IFUNAM.	53
Figura 3.6. Fotografías de los dos equipos de SEM del LCM del IFUNAM, a) equipo SEM5600 de bajas ampliaciones y b) equipo SEM7800 de Ultra-Alta resolución.	54
Figura 3.7. Diagrama básico de los componentes y el proceso que sigue un equipo de AFM. Imagen hecha con Adobe Illustrator.	56
Figura 3.8. Fotografía del equipo de AFM del LCM del IFUNAM.	56
Figura 3.9. Fotografía del espectrómetro de ATR-FTIR que pertenece al LUCE del ICAT de la UNAM.	58
Figura 3.10. Fotografía del espectrofotómetro Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR.	59
Figura 3.11. Elipsómetro de nulidad usado en esta investigación. Perteneciente al laboratorio de preparación y caracterización de películas delgadas del departamento de materia condensada y criogenia que se encuentra en el IIM de la UNAM.	60

Figura 4.1. Micrografías de campo claro, de HRTEM y de patrones de difracción de las películas crecidas con 40 mTorr (a, d y g), 20 mTorr (b, e y h) y 9 mTorr (c, f y i). Las zonas encerradas en las micrografías d), e) y f), tomadas por HRTEM, presentan ordenamiento atómico. Las imágenes se trabajaron con el programa Digital Micrograph.	61
Figura 4.2. Curvas de absorbancia en el rango de 285 a 3000 nm que corresponden a las películas delgadas de SiN _x crecidas con P=9, 20 y 40 mTorr sobre sustratos de vidrio. Gráfico hecho en OriginPro.	63
Figura 4.3. Micrografías de las películas a) 30SiN80, b) 50SiN80-40, c) 60SiN80 y d) 70SiN80, estas son de ampliificaciones mayores a 100Kx y muestran un tamaño representativo de las distintas partículas que aparecen en la película. En a) y b) se detallan con facilidad columnas atómicas. a1, b1, c1 y d1 son micrografías de bajas ampliificaciones (<100Kx) que permiten mostrar cómo es la distribución de las partículas en las películas de a, b, c y d, respectivamente.	64
Figura 4.4. Micrografías de las películas a) 30SiN120, b) 30SiN160, c) 50SiN120 y d) 50SiN160. a1, b1 y c1 son micrografías de bajas ampliificaciones que muestran cómo es la distribución de los conglomerados presentes en las películas de a, b y c respectivamente. c2 y d1 son micrografías del continuo de las películas 50SiN120 y 50SiN160.	66
Figura 4.5. Micrografías de las películas a) 70SiN40, b)70SiN10 y c) 80SiN20. Las micrografías a1 y c1 son de las películas 70SiN40 y 80SiN20 respectivamente, muestra la distribución de las partículas/conglomerados que tienen. La micrografía c2 muestra la zona de la cual se obtuvo la micrografía mostrada en c. La micrografía c3 fue tomada con HRTEM y permite ver, con relativa dificultad, columnas atómicas en el continuo de la película 80SiN20.	67
Figura 4.6. Patrones de difracción indexados de la muestra de polvos del blanco de α -Si ₃ N ₄ . A la derecha de cada patrón de difracción se especifica la distancia medida en el espacio recíproco entre los puntos conectados, el recíproco de la medida anterior (distancia interplanar) y el plano que coincide con la distancia interplanar calculada. A la izquierda se presentan las distancias interplanares de los planos reportadas en las fichas cristalográficas de referencia [96].	68
Figura 4.7. Patrón de difracción de la película 50SiN80-40 indexado. A la derecha del patrón de difracción se especifica: 1. El diámetro de un anillo o la distancia entre puntos intensos opuestos por el centro, 2. La distancia interplanar calculada y 3. El plano cristalino indexado. A la izquierda se presentan las distancias interplanares de los planos reportadas en las fichas cristalográficas referentes del α -Si ₃ N ₄ [96]. Los anillos se conectaron mediante flechas a sus respectivas medidas.	68
Figura 4.8. Patrones de difracción indexados de las películas a) 30SiN80, b) 40SiN120, c) 60SiN80, d)70SiN40 y e) 80SiN20. Los recuadros incrustados en b) y c) son ese mismo patrón de difracción no indexado a fin de poder detallar mejor los puntos escogidos para su indexación. La letra A representa la unidad de medida Å.	69
Figura 4.9. Difractograma de rayos X del α -Si ₃ N ₄ y su respectiva indexación. Se muestran los ángulos de difracción que coinciden con la estructura cristalina de α -Si ₃ N ₄ reportada en la literatura y se especifican los planos con mayor intensidad de difracción.	70
Figura 4.10. Comparación de los difractogramas de rayos X de la película 70SiNsm200 y el blanco de α -Si ₃ N ₄ , hecha en OriginPro.	71
Figura 4.11. Comparación de los difractogramas de rayos X de la película 40SiNsm80 y el blanco de α -Si ₃ N, hecha en OriginPro.	71
Figura 4.12. Espectros de absorbancia en IR de la película 70SiNsm200 y un sustrato de silicio monocristalino como referencia de medida. Hecha en OriginPro.	74
Figura 4.13. Espectros de absorbancia en IR de la película 70SiNsf200 y un sustrato de sílice fundida como referencia de medida.	74
Figura 4.14. Micrografías morfológicas de un sustrato de vidrio, obtenidas mediante SEM de baja ampliificación.	75
Figura 4.15. Micrografías morfológicas de las películas a) 30SiN160, b) 40SiN120 y c) 50SiN80. La zanja de la micrografía c es asociada a un defecto de la superficie del sustrato reproducida por la película 50SiN80.	76
Figura 4.16. Micrografías superficiales de las películas a) 70SiN80, b) 70SiN200 y c) 80SiN60. Las zonas encerradas tienen material conglomerado en forma de grumos.	76
Figura 4.17. Micrografías superficiales con alta ampliificación de las películas a) 30SiN160, b) 50SiN120, c) 60SiN80, d) 70SiN40, e) 80SiN20 y f) 90SiN20.	77
Figura 4.18. Micrografías con presencia de partículas sobrepuestas a la superficie de las películas a) 50SiN160, b) 60SiN80, c) 70SiN40 y d) 80SiN20.	78
Figura 4.19. Micrografías morfológicas a altas ampliificaciones de las películas delgadas crecidas sobre silicio monocristalino. a) 40SiNsm80, b) 50SiNsm80-40, c) 70SiNsm200, d) 30SiNsm80, e) 40SiNsm50 y f) 50SiNsm40.	78
Figura 4.20. Micrografías topográficas de la superficie del vidrio tomada mediante la técnica de AFM.	79
Figura 4.21. Comparación de micrografías topográficas de distintas películas crecidas, con áreas de análisis de 25 o 4 μ m ² . Se destaca la zona encerrada en b para mostrar que una sola partícula pronunciada afecta ampliamente la medida del RMS.	80

Figura 4.22. Comparación de las micrografías topográficas de las películas a) 70SiNsf200 y b) 70SiNsm200 con un área de $4 \mu\text{m}^2$.	81
Figura 4.23. Micrografías topográficas de 3 películas crecidas sobre silicio monocristalino, cuya área de análisis es de $4 \mu\text{m}^2$.	82
Figura 4.24. Micrografías de sección transversal por SEM. En cada micrografía se especifica la película asociada, los espesores medidos por zonas, el espesor promedio calculado en esa micrografía (E_p) y el espesor promedio final de la película (E_{pf}).	82
Figura 4.25. Gráfica de espesores vs td de las películas delgadas crecidas con PRF de 50 y 70 W. Hecha en OriginPro.	83
Figura 4.26. Gráfica comparativa de los espectros de absorancia de películas delgadas de SiN_x crecidas con $td=10$ minutos.	88
Figura 4.27. Gráfica comparativa de los espectros de absorancia de películas delgadas de SiN_x crecidas con $td=40$ minutos.	88
Figura 4.28. Gráfica comparativa de los espectros de absorancia de películas delgadas de SiN_x crecidas con $td=80$ minutos.	88
Figura 4.29. Gráfica comparativa de los espectros de absorancia de películas delgadas de SiN_x crecidas con $td=120$ minutos.	89
Figura 4.30. Gráfica comparativa de los espectros de absorancia de películas delgadas de SiN_x crecidas con $PRF=30$ W.	90
Figura 4.31. Gráfica comparativa de los espectros de absorancia de películas delgadas de SiN_x crecidas con $PRF=40$ W.	90
Figura 4.32. Gráfica comparativa de los espectros de absorancia de películas delgadas de SiN_x crecidas con $PRF=50$ W.	91
Figura 4.33. Gráfica comparativa de los espectros de absorancia de películas delgadas de SiN_x crecidas con $PRF=70$ y 60 W.	91
Figura 4.34. Gráfica comparativa de los espectros de absorancia de películas delgadas de SiN_x crecidas con $PRF>80$ W.	91
Figura 4.35. Gráficos de la relación de T_{auc} , con su respectiva extrapolación lineal, de las películas a) 50SiN80, b) 60SiN80, c) 80SiN60 y d) 90SiN20. Para cada curva con dos E_g medidos, E_{g1} y E_{g2} son los valores mayor y menor, respectivamente.	93
Figura 4.36. Gráficos de la relación de T_{auc} , con su respectiva extrapolación lineal, de las películas crecidas en la etapa 3 de la investigación, incluyendo las películas 70SiN200 y su análoga crecida sobre sílice fundida (70SiNsf200). Los E_g' en cada gráfica corresponden a la película crecida sobre vidrio, las demás son de las películas crecidas sobre sílice fundida.	94
Figura 4.37. Gráficas de la extrapolación lineal aplicada a las relaciones $L_{n\alpha}$ Vs $E_{fotón}$ de las películas a) 30SiNsf80, b) 40SiNsf50, c) 50SiN160 y d) 70SiNsf200 para obtener su respectiva EU .	95
Figura 4.38. Películas delgadas a) 50SiN120, b) 40SiN120 y c-d) 30SiN80. Cada muestra (película-sustrato) se compara con un sustrato de vidrio limpio ubicado a su izquierda. En las películas 50SiN120 y 40SiN120 fácilmente se ve el recubrimiento de material mientras que en 30SiN80 no. En d) la película 30SiN80 y el sustrato son expuestos a radiación UV de onda corta.	97
Figura C.1. Representación gráfica de las 14 redes de Bravais agrupadas en sus respectivos sistemas cristalinos.	104
Figura D.1. Representación gráfica de la ley de Bragg y la dispersión de dos Rayos X en fase. Imagen hecha en Adobe Illustrator.	105
Figura E.1. Procesos generados por la interacción entre el haz intenso de electrones incidente y la muestra de análisis, varias señales son multidireccionales y dependen del tipo de proceso que las genera. Un equipo de TEM puede tener adaptados diferentes detectores que reciban señales específicas para su posterior visualización y digitalización. Imagen hecha con Adobe Illustrator.	108
Figura G.1. Representación gráfica de algunas transiciones electrónicas que pueden ocurrir entre orbitales de diferentes niveles de energía. K , L , M Y N simbolizan los niveles de energía en orden ascendente. Los subíndices α , β y n permiten clasificar el tipo de transición electrónica generada. Imagen hecha con Adobe Illustrator.	111
Figura H.1. Modos de vibración que pueden presentar los enlaces atómicos de una molécula. Imagen hecha en Adobe Illustrator.	112
Figura H.2. Representación gráfica básica de un espectrómetro de FTIR. Hecha en Adobe Illustrator.	113
Figura I.1. Esquema básico de un espectrofotómetro por UV-Vis-NIR de doble haz. Hecho con Adobe Illustrator.	116
Figura J.1. Gráfico básico representativo de las componentes de un elipsómetro de nulidad. Hecho en Adobe Illustrator.	117

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Investigaciones que obtuvieron películas delgadas de SiN_x mediante sputtering-RF y que caracterizaron sus propiedades ópticas y eléctricas.	8
Tabla 1.2. Investigaciones desarrolladas con magnetrón sputtering-DC para obtener y estudiar películas delgadas de SiN_x	10
Tabla 1.3. Resumen de los estudios y/o resultados de distintas investigaciones de películas delgadas de SiN_x crecidas mediante magnetrón sputtering-RF, la mayoría desarrollados en las últimas dos décadas.	13
Tabla 2.1. Propiedades del SiN_x en bulto y como película delgada obtenida mediante distintas técnicas de sputtering Y CVD.	17
Tabla 2.2. Propiedades estructurales de las tres fases cristalinas del Si_3N_4 : α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 y γ - Si_3N_4	19
Tabla 2.3. Bandas y picos máximos de absorción en IR correspondientes a los enlaces químicos de Si-N de películas delgadas de SiN_x crecidas mediante varias técnicas de CVD y sputtering.	21
Tabla 2.4. Ventajas y desventajas generales de las distintas técnicas de sputtering.	30
Tabla 3.1. Condiciones de depósito de las películas delgadas de SiN_x obtenidas en la etapa 1 de la investigación y sus respectivas caracterizaciones hechas. Cada combinación con casilla color gris claro significa que no se aplicó para crecer películas.	47
Tabla 3.2. Condiciones de depósito de las películas delgadas de SiN_x obtenidas en la etapa 2 de la investigación y sus respectivas caracterizaciones hechas. Cada combinación con casilla color gris claro significa que no se aplicó para crecer películas.	48
Tabla 3.3. Condiciones de depósito de las películas delgadas de SiN_x obtenidas en la etapa 3 de la investigación y sus respectivas caracterizaciones hechas. Cada combinación con casilla color gris claro significa que no se aplicó para crecer películas. Recuérdese que las películas delgadas de SiN_x crecidas con 70 W y 200 minutos se obtuvieron en la etapa 1, sin embargo, sus caracterizaciones se presentaron en esta tabla por comodidad.	49
Tabla 4.1. Porcentajes atómicos de los distintos elementos detectados por EDS en el equipo de SEM.	72
Tabla 4.2. Espesores promedio finales de cada película delgada de SiN_x observada mediante sección transversal por SEM.	83
Tabla 4.3. Espesores e índices de refracción de las películas delgadas de SiN_x crecidas sobre silicio monocristalino. Datos obtenidos gracias a las mediciones realizadas por elipsometría de nulidad.	86
Tabla 4.4. Valores de las E_g de las películas crecidas en esta investigación cuyos espesores son conocidos, algunas películas presentan dos valores de E_g nombrados E_{g1} y E_{g2} , mayor y menor respectivamente.	94
Tabla 4.5. Valores de las EU de las películas crecidas en esta investigación, cuyos espesores son conocidos.	96
Tabla A.1. Códigos de búsqueda avanzada utilizados en la base de datos SCOPUS.	101
Tabla B.1. Ecuaciones de volumen de una celda unitaria cúbica y densidad volumétrica de una celda unitaria.	102
Tabla B.2. Parámetros de red de la celda unitaria del γ - Si_3N_4 reportados en la literatura.	102
Tabla B.3. Parámetros adicionales relacionados con el Si_3N_4	102
Tabla B.4. Parámetros de red reportados y calculados de la celda unitaria del γ - Si_3N_4	103

TABLA DE ABREVIATURAS

La mayoría de las abreviaturas en este trabajo se basan en los términos de cada expresión en inglés, en la literatura es común que se mencionen así y no con las iniciales de sus términos en español.

Abreviatura	Términos en inglés	Términos en español
AFM	Atomic Force Microscopy.	Microscopía de fuerza atómica.
ALD	Atomic Layer Deposition.	Deposición por capa atómica.
AMCSD	American Mineralogist Crystal Structure Database.	Base de datos estadounidense de estructuras cristalinas de minerales.
Ar	-----	Gas de Argón.
a-Si ₃ N ₄	-----	Nitruro de Silicio amorfo estequiométrico.
ATR-FTIR	Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared spectroscopy.	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y reflectancia total atenuada.
BC	-----	Banda de Conducción.
BP	-----	Banda Prohibida.
BV	-----	Banda de Valencia.
CMOS	Complementary Meta-Oxide-Semiconductor.	Sistema de semiconductor de óxido metálico complementario.
CVD	Chemical Vapor Deposition.	Deposición química en fase vapor.
EDS	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy.	Espectroscopía por dispersión de energía de rayos X.
FET	Field-Effect-Transistor.	Transistor de efecto de campo.
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
H	Hydrogen.	Hidrógeno.
H ₂	-----	Gas de hidrógeno.
HRTEM	High-Resolution Transmission Electron Microscopy.	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.
IFUNAM	-----	Instituto de Física de la UNAM.
IMM	-----	Instituto de Investigación en Materiales, UNAM.
IR	Infrared Radiation.	Radiación infrarroja.
I-V	Current vs Voltage.	Intensidad de corriente vs Voltaje.
LCM	-----	Laboratorio Central de Microscopía.
LEDs	Light-Emitting Diode.	Diodo emisor de luz.
LIDAR	Light Detection And Ranging.	Detección por luz y distancia.
LPCVD	Low Pressure Chemical Vapor Deposition.	Deposición química en fase vapor a baja presión.
Magnetron sputtering-DC	-----	Pulverización catódica con arreglo magnetron asistida por corriente directa.
Magnetron sputtering-RF	-----	Pulverización catódica con arreglo magnetron asistida por radiofrecuencia.
MCE	-----	Mecanismo de Conducción Eléctrica.
MEMs	Micro-Electro-Mechanical systems.	Sistemas microelectromecánicos.
N	Nitrogen.	Nitrógeno.

N ₂	-----	Gas de nitrógeno.
nc-Si	-----	Nanocristales/Nanocúmulos de Silicio.
NH ₃	-----	Amoniaco.
NIR	Near Infrared.	Infrarrojo cercano.
NSi ₃	-----	Estructura trigonal plana o irregular formada por 3 átomos de silicio y un átomo central de nitrógeno.
O	Oxygen.	Oxígeno.
OLEDs	Organic Light-Emitting Diode.	Diodo orgánico emisor de luz.
OPAs	Optical Phased Array.	Arreglos de antenas en fase óptica.
PECVD	Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition.	Deposición química en fase vapor asistida por plasma.
PVD	Physical Vapor Deposition.	Deposición física en fase vapor.
RMS	Root mean square.	Raíz de la media cuadrática, medida de AFM.
SAD o SAED	Selected Area electron Diffraction.	Difracción de electrones de área seleccionada.
SCCM	Standard Cubic Centimeters per Minute.	Centímetros cúbicos estándar por minuto.
SCLC	Space-Charge-Limited Conductivity.	Conductividad limitada por espacio de carga.
SEM	Scanning Electron Microscopy.	Microscopía electrónica de barrido.
SEM ST	-----	Sección transversal realizada en el equipo de SEM.
Si	Silicon.	Silicio.
SiH ₄	-----	Silano.
Si ₃ N ₄	-----	Nitruro de Silicio estequiométrico.
SiN	-----	Nitruro de Silicio.
Si-N	-----	Enlaces entre átomos de silicio y nitrógeno.
SiN ₄	-----	Tetraedro formado por 4 átomos de nitrógeno y un átomo de Si en el centro.
SiN _x	-----	Nitruro de silicio amorfo no estequiométrico.
SiO ₂	Silicon dioxide.	Dióxido de silicio.
SIQDs	Silicon Quantum-Dots.	Puntos cuánticos de silicio.
sputtering	-----	Pulverización catódica.
SZM	Structural Zone Model.	Modelo de zonas estructurales.
TEM	Transmission Electron Microscopy.	Microscopía electrónica de transmisión.
TFT	Thin-Film Transistor.	Transistor de película fina-delgada.
u.a.	-----	Unidades de absorbancia.
UNAM	-----	Universidad Nacional Autónoma de México.
UV-Vis-NIR	Ultraviolet-Visible-Near Infrared.	Ultravioleta-Visible-Infrarrojo cercano.
WET	Wet Chemical Etching.	Ataque químico húmedo.
XRD	X-Ray Diffraction.	Difracción de Rayos X.
α-Si ₃ N ₄	-----	Fase cristalina Alpha del Nitruro de Silicio.
β-Si ₃ N ₄	-----	Fase cristalina Beta del Nitruro de Silicio.
γ-Si ₃ N ₄	-----	Fase cristalina Gamma del Nitruro de Silicio.

LISTA DE SÍMBOLOS, CANTIDADES Y PARÁMETROS FÍSICOS.

Símbolo/Abreviatura	Parámetro o término.
A	Absorbancia óptica.
A_r	Área pulverizada.
AC	Corriente Alterna.
a	Parámetro de red cristalino.
B	Constante de la relación de Tauc.
C	Constante de la relación corriente-voltaje asociada al sistema magnetón.
c	Velocidad de la luz en el vacío.
d	Espesor de una película delgada.
d_{hkl}	Distancia entre dos planos cristalográficos.
DC	Corriente Directa.
eV	Electronvoltios.
E_{ads}	Energía de un adátomo una vez es adsorbido.
E_{dif}	Energía de difusión de un adátomo.
E_g	Energía de banda prohibida óptica.
E_u	Energía de Urbach.
\vec{E}	Campo eléctrico.
\vec{B}	Campo magnético.
h	Constante de Planck.
i	Número imaginario.
I_E	Intensidad de corriente eléctrica.
I_o	Intensidad de radiación óptica incidente.
I_f	Intensidad de radiación óptica transmitida.
K	Constante de Boltzmann.
k	Coefficiente de extinción.
Kx	Sufijo correspondiente a 10^3 amplificaciones.
keV	Sufijo correspondiente a 10^3 electronvoltios.
kV	Sufijo correspondiente a 10^3 voltios.
$K_{\alpha n}$	Energía de transición de un electrón desde un nivel energético L hasta uno K.
$K_{\beta n}$	Energía de transición de un electrón desde un nivel energético M hasta uno K.
L	Distancia recorrida por adátomos en la superficie de un sustrato.
$L_{\alpha n}$	Energía de transición de un electrón de un nivel energético M hasta uno L.
$L_{\beta n}$	Energía de transición de un electrón de un nivel energético N hasta uno L.
l	Longitud de cámara de un microscopio electrónico.
m	Masa de una partícula.
MF	Media-Frecuencia.
Mx	Sufijo correspondiente a 10^6 amplificaciones.
n	Índice de refracción óptico real.
\tilde{n}	Índice de refracción óptico complejo.
P	Presión, presiones.

P_E	Potencia Eléctrica.
PRF	Potencia de Radio-Frecuencia.
R	Distancia entre dos puntos difractados en un patrón de difracción de TEM.
RF	Radiofrecuencia.
RP	Rendimiento de pulverización.
S	Coeficiente de adherencia (Sticking).
T	Transmitancia óptica.
T_{fus}	Temperatura de fusión de un material.
t_d	Tiempo de depósito.
T_S	Temperatura del sustrato.
v	Velocidad de una partícula.
v_d	Velocidad de depósito.
V	Diferencia de potencial o voltaje.
V_b	Voltaje de polarización bias.
W	Watts.
ρ_P	Densidad de potencia.
α	Constante de absorción.
β	Semi-ángulo de captación de lente de aumento en microscopio electrónico.
γ	Exponente de Tauc.
Δ	Diferencia de fase ondulatoria del \vec{E} del haz laser usado en elipsometría de nulidad.
δ	Poder de resolución.
λ	Longitud de onda.
μ	Índice de refracción del medio de visualización en un microscopio.
Π	Exponente de la relación corriente-voltaje asociada al sistema magnetón.
π	Número Pi.
σ	Coeficiente de captura.
ω	Frecuencia de un fotón.
Ψ	Disminución de amplitud en las componentes paralela y perpendicular del \vec{E} .

INTRODUCCIÓN

Uno de los mayores intereses de la comunidad científica ha sido aprovechar al máximo las propiedades de los materiales para potenciar el desarrollo científico, tecnológico e industrial. Por tal razón, se ha mantenido constante el enfoque de investigar las distintas relaciones entre las propiedades de los materiales con su estructura a fin de entender su comportamiento, modificarlos a conveniencia, diseñar y fabricar materiales avanzados y/o mejorar los ya existentes.

La electrónica se ha favorecido considerablemente con el avance científico respecto al estudio y uso de los materiales, principalmente aquellos que son semiconductores y dieléctricos. Dicha industria tomó un gran impulso cuando se descubrieron los rayos catódicos y se inventaron los tubos de vacío, propiciando la creación de nuevos dispositivos electrónicos y los primeros ordenadores [1-3]. Pero, fue la invención del transistor lo que potenció su progreso al reemplazar, optimizar y superar las funciones eléctricas de un tubo de vacío que se dañaba fácilmente [4]. Por esto, muchos lo consideran el invento más revolucionario e importante del siglo XX, por encima de otros grandes descubrimientos que lo antecedieron [3].

El transistor requería de un material semiconductor para su funcionamiento debido a que este material tiene la interesante propiedad de comportarse como un buen conductor o aislante dependiendo de las condiciones de presión, temperatura, radiación o campo electromagnético a las que sea sometido. De ahí que sea indispensable el uso de semiconductores en la electrónica. Al finalizar la década de los años 60, el enfoque de la electrónica hacia la creación de sistemas electrónicos capaces de responder a tareas cada vez más complejas propició la necesidad de disminuir el tamaño de los transistores para agrupar una mayor cantidad de estos en un mismo espacio y simplificar sus interconexiones, manteniendo o mejorando su rendimiento. En 1958, Jack S. Kilby adhirió a una placa semiconductor, de germanio, un conjunto limitado de transistores, diodos, capacitores y resistencias, interconectándolos sin usar cables de cobre. Ingeniosamente creó un circuito electrónico funcional. Al siguiente año, Robert Noyce propuso depositar una capa discontinua de aluminio sobre la placa semiconductor para facilitar la integración de más dispositivos electrónicos [1,4]. Así nacieron los circuitos integrados y, por ende, la miniaturización de dispositivos y circuitos electrónicos, además de su desarrollo exponencial. Lo anterior, junto con los materiales semiconductores, es la base de lo que conocemos como micro, nano y optoelectrónica.

El avance de la miniaturización dependía del progreso del transistor, el cual solo funcionaba usando una película delgada semiconductor como capa base y que, inicialmente, debía ser menor a $10\ \mu\text{m}$ [4]. Esta es una de las aplicaciones que proyectó a las películas delgadas como esenciales en la electrónica para la construcción todo tipo de dispositivos y circuitos electrónicos, también fomentó el estudio de la física del estado sólido. La importancia de usar películas delgadas en cualquier campo científico y tecnológico radica en que son materiales de baja dimensionalidad, cuyas propiedades difieren en gran medida de las propiedades del material en bulto debido al considerable aumento de su relación superficie/volumen [5]. Además, sus propiedades y características son diferentes y controlables dependiendo de la técnica de obtención, las condiciones de depósito y las configuraciones establecidas con otros materiales [6].

Es por lo anterior que, actualmente, los dispositivos microelectrónicos son estructuras multicapa formadas por películas delgadas de diversos materiales, apiladas convenientemente sobre un sustrato generalmente de tipo semiconductor [5,7]. Las películas delgadas se usan como recubrimientos conductores, aislantes, dieléctricos o magnéticos; como capas pasivadoras térmicas, anticorrosivas, de oxidación, reflectivas o antirreflectivas; barreras de difusión de dopantes o humedad, como matriz base

para embeber nanocristales o puntos cuánticos de algún elemento, como guías de onda y muchas otras aplicaciones que se extienden a distintos sectores científicos, tecnológicos e industriales [5,7].

Otro aspecto significativo de trabajar con películas delgadas es la amplia variedad de materiales cuyas propiedades son óptimas para su uso como capa delgada, ya sean materiales de un solo elemento químico, compuestos o tipo composite. Un claro ejemplo es la aplicación de películas delgadas de materiales aislantes y dieléctricos en la construcción de dispositivos electrónicos y ópticos; el silicio (Si) sobresale por su abundancia en la superficie terrestre, por la cantidad de elementos con los que forma compuestos y por las excelentes propiedades de aislamiento eléctrico que presentan algunos de ellos, como el dióxido de silicio (SiO_2) y el nitruro de silicio (Si_3N_4) [8,9]. Ambos materiales han sido, y siguen siendo, ampliamente utilizados en la electrónica. Comparando con el SiO_2 , el Si_3N_4 tiene menor energía de banda prohibida (5.1 eV) y resistividad eléctrica (del orden de 10^{10} - 10^{13} Ωcm [10,11]), y mayores valores de constante dieléctrica (7.5), índice de refracción (2.05), transmitancia óptica (entre 0.25 y 8 μm [12]) y densidad (3.2 g/cm^3). Estas propiedades hacen que el Si_3N_4 como película delgada sea más conveniente que el SiO_2 para aplicaciones como capas pasivadoras de oxidación, contra ataque químico, de implantación selectiva o como barrera de difusión de dopantes y humedad [8,13,14]. Además, es mejor matriz base para embeber nanocristales de Si (nc-Si) [9], tiene alta concentración de trampas de carga eléctrica (2×10^{18} cm^{-3} [15,16]) y buen rendimiento como capa dieléctrica en capacitores y dispositivos de retención de información [17]. El Si_3N_4 en bulto destaca por su dureza, resistencia mecánica y resistencia térmica a tal punto de implementarse en la industria automotriz y tribológica para recubrimientos duros, refractarios y contra desgaste. Se ha potenciado el uso de películas delgadas de Si_3N_4 en microelectrónica, optoelectrónica e incluso fotónica por sus propiedades químicas, eléctricas, ópticas y térmicas, siendo un material interesante, novedoso y prometedor en la construcción de dispositivos electrónicos, optoelectrónicos y fotónicos [18-25].

Las películas delgadas de Si_3N_4 se obtienen principalmente con métodos de depósito en fase vapor, con mayor auge en el depósito químico en fase vapor (CVD) [8,18,19], pero, sus altas temperaturas de trabajo es uno de los problemas significativos de este método porque limita la variedad de sustratos utilizables; no todos soportan altas temperaturas. En las últimas décadas, la necesidad de las industrias electrónica y optoelectrónica por poder trabajar a bajas temperaturas e incluso a temperatura ambiente propició la creación y optimización de distintas configuraciones de la técnica convencional de CVD. También fortaleció el estudio y uso de técnicas basadas en el depósito físico en fase vapor (PVD), principalmente la pulverización catódica (sputtering), para el depósito de películas delgadas de Si_3N_4 , su caracterización y análisis de distintas posibles aplicaciones.

Considerando lo anterior, es claro que las películas delgadas han influido fuertemente en el desarrollo de la electrónica y el Si_3N_4 , como película delgada, ha resultado ser un material idóneo y prometedor, con propiedades interesantes y aplicaciones significativas en dicha industria, extendiéndose a otras como la optoelectrónica y la fotónica. Por ende, es parte importante en el enfoque de esta investigación estudiar el depósito de películas delgadas de Si_3N_4 mediante la técnica de pulverización catódica con magnetrón asistida por radiofrecuencia (magnetrón sputtering-RF), la cual permite trabajar a temperatura ambiente, esto con la finalidad de caracterizar y analizar varias de sus propiedades. El enfoque y la motivación de la investigación se profundizan en el capítulo 1. En el capítulo 2 se presenta el contenido teórico que complementa la investigación. En el capítulo 3 se expone la metodología y el desarrollo experimental de la investigación. Los resultados obtenidos con las distintas técnicas de caracterización trabajadas y sus respectivos análisis se muestran en el capítulo 4. Finalmente, en el último capítulo se presentan las conclusiones de la investigación y algunas consideraciones de posible trabajo futuro.

1. ANTECEDENTES Y ENFOQUE DE LA INVESTIGACIÓN

En este capítulo se presenta con detalle la información y los antecedentes que sustentan el enfoque de la investigación, para ello se expone un resumen de las aplicaciones que tienen las películas delgadas de Si_3N_4 en diferentes industrias y que las hacen tan importantes de estudiar y utilizar. Luego, se expone un análisis estadístico minucioso de las investigaciones que estudiaron la influencia de las condiciones de depósito en el crecimiento de las películas delgadas de Si_3N_4 dependiendo de la técnica trabajada (técnicas de CVD o de sputtering), además de sus propiedades y aplicaciones. Asimismo, se comparan y analizan los resultados que obtuvieron, y las ventajas y desventajas de las técnicas usadas. Finalmente se presenta el propósito y enfoque de investigación, la hipótesis y los objetivos general y específicos.

1.1. Aplicaciones del Si_3N_4 como película delgada

En las últimas décadas, las películas delgadas de Si_3N_4 han adquirido gran importancia en distintos campos científicos y tecnológicos, principalmente en electrónica, optoelectrónica y fotónica. Esto fomenta el interés en estudiar dichas películas, sus características, las propiedades que presentan dependiendo de la técnica y las condiciones de depósito empleadas, y sus diversas potenciales y/o conocidas aplicaciones [18-20].

Las películas delgadas de Si_3N_4 se obtienen mayoritariamente mediante técnicas de depósito en fase vapor y pueden presentar una estructura amorfa o parcialmente cristalina, además de ser poco, casi o totalmente estequiométricas. En la literatura reportada y revisada; ver tablas [1.1](#), [1.2](#) y [1.3](#); la mayoría de las investigaciones obtienen y trabajan su forma amorfa poco o casi estequiométrica, por ello es común encontrar abreviaciones como SiN, a-SiN y, principalmente, SiN_x para referirse al nitruro de silicio. Considerando lo anterior, en este trabajo se decidió abreviar el nitruro de silicio asociado a las películas delgadas como SiN_x , destacando su estequiometría en caso de ser necesario y solo se usará la abreviatura Si_3N_4 cuando se hable de nitruro de silicio cristalino.

El SiN_x como película delgada tienen una gran variedad de aplicaciones en distintos campos industriales y se debe a la combinación de algunas de sus propiedades químicas, eléctricas, ópticas, térmicas y mecánicas [12,18-21]. Es un material inerte con gran estabilidad química, altos valores de dureza, resistencia al desgaste, buena tenacidad y una considerable resistividad eléctrica. Además, tiene alta estabilidad térmica siendo un buen material refractario (resistente al choque térmico), ver [tabla 2.1](#). En electrónica, desde finales del siglo XX, las películas delgadas de SiN_x han sido ampliamente utilizadas en la fabricación de dispositivos y circuitos electrónicos basados en semiconductores [10,26-28], como capas protectoras o barreras de difusión de humedad y dopantes [8,9,29-32], como compuertas dieléctricas en transistores [13,33-36] o como intercapa dieléctrica en heteroestructuras de las tecnologías CMOS [15,29,31] y MEMs [37-40]. Por el lado de la optoelectrónica, estas películas se han aplicado como capas protectoras para extender la vida útil de dispositivos emisores ópticos gracias a su alta transmitancia en un amplio rango del espectro electromagnético (de 0.25 a 8 μm) destacando todo el rango del espectro electromagnético visible [41,42].

A continuación, en la figura 1.1 se presenta un resumen gráfico y detallado de la gran variedad de aplicaciones representativas de las películas delgadas de SiN_x que se han investigado y reportado en la literatura revisada.

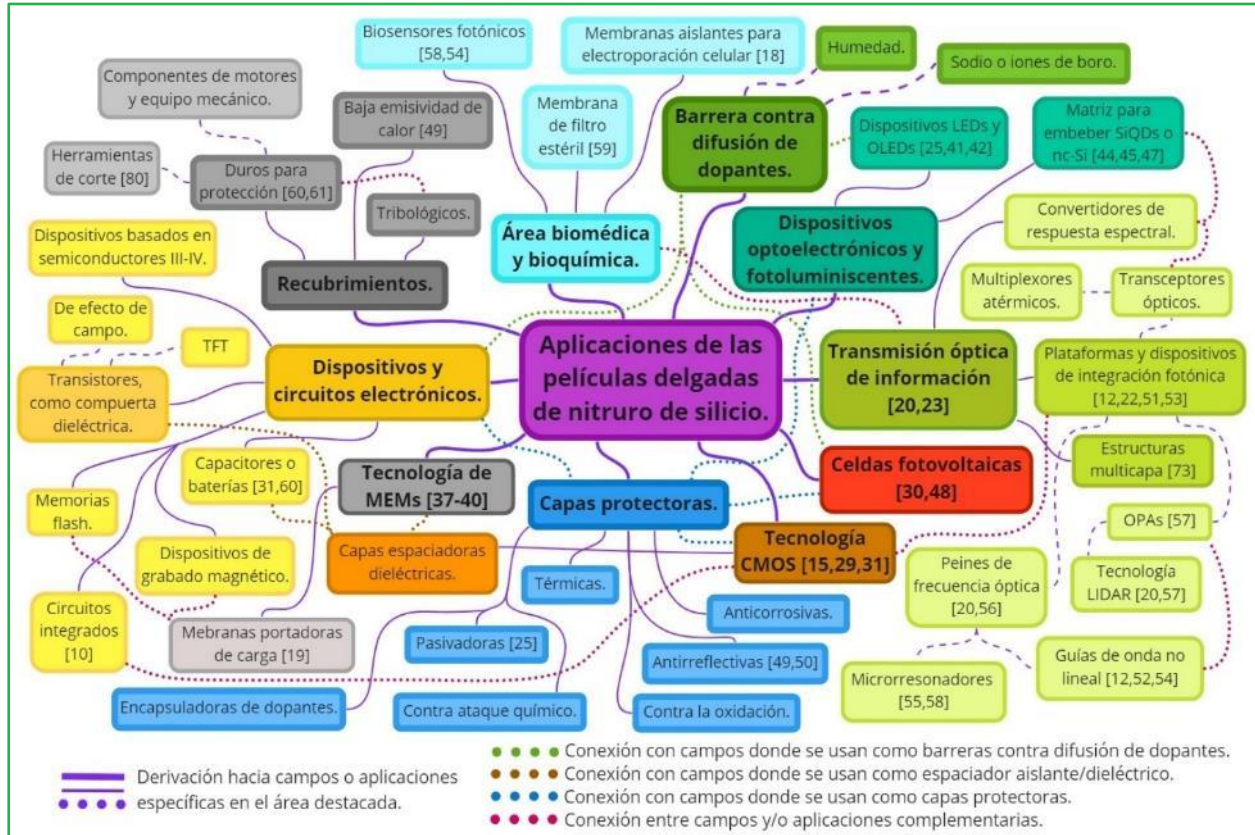


Figura 1.1. Gráfico representativo de distintas aplicaciones de las películas delgadas de SiN_x obtenidas por técnicas de depósito en fase vapor. La mayoría de las aplicaciones destacan en electrónica, optoelectrónica y fotónica. Gráfico hecho en miro.com.

El silicio (Si) es uno de los elementos que conforma el SiN_x y es importante resaltarlo por ser el segundo elemento más abundante en la superficie terrestre, puede formar compuestos con una amplia variedad de elementos y es el semiconductor más importante en electrónica y optoelectrónica, razones que han promovido su estudio en la fotónica. Por ello, las películas delgadas de SiN_x han tomado un papel esencial en su uso como matriz amorfa base para embeber nanocristales de Si (nc-Si) o puntos cuánticos de Si (SiQDs), o porque se ha demostrado que la presencia de confinamiento cuántico en átomos de Si produce considerables efectos de electro y fotoluminiscencia [8,14,28,43-47], Lo último ha destacado sobre sus aplicaciones como recubrimiento antirreflejante en celdas solares [30,48] o ventanas de vidrio [49,50], y como capa de protección en diodos [25,41,42].

En la fotónica, comparando las películas delgadas de SiN_x respecto a las de Si, las primeras tienen mayor energía de banda prohibida (5.1 eV), menor índice de refracción (2.05), alta transmitancia en un amplio rango del espectro electromagnético (0.25-8 μm [12]), menor coeficiente térmico-óptico ($2.45 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ medido en 1.55 μm [23]) y gran efectividad como guía de onda con baja pérdida óptica no lineal [12,51, 52]. Recientemente ha crecido el interés por estudiar las plataformas fotónicas integradas con películas delgadas de SiN_x poco y casi estequiométrico, pues, tienen mejor rendimiento que las basadas en Si y son complementarias con la tecnología CMOS [20,22,23,51]. Varias investigaciones demuestran que estas películas son óptimas para su integración en dispositivos guías de onda y circuitos fotónicos basados en Si [12,22,51-55], con potencial aplicación en la fabricación de transceptores ópticos [22,53], peines de frecuencia óptica [56], antenas en fase óptica (OPAs) (20,57), biosensores fotónicos [54,58] y membranas de filtro estéril [18,59]. Las dos últimas son ejemplo de aplicaciones del nitruro de silicio en

el campo biomédico, donde también ha emergido como un material cerámico novedoso y prometedor [62] justamente por sus propiedades fisicoquímicas. Algunas investigaciones han comprobado que presenta características no citotóxicas [63] y, por ende, buena biocompatibilidad [64].

1.2. Depósito de películas delgadas de SiN_x mediante técnicas de CVD y sus limitantes

Queda claro que obtener películas delgadas de SiN_x se ha convertido en un factor preponderante en las industrias electrónica, optoelectrónica y fotónica. Distintas técnicas se han desarrollado para obtener estas películas delgadas, sin embargo, han predominado las técnicas basadas en métodos de depósito en fase vapor. CVD es el método más utilizado [18,19,21,32] tal como se observa en la [figura 1.2](#) que corresponde a un análisis estadístico hecho con la base de datos de bibliografía científica SCOPUS. El lector puede remitirse al [apéndice A](#) que contiene información detallada de cómo se procedió a realizar cada búsqueda estadística y las consideraciones necesarias establecidas.

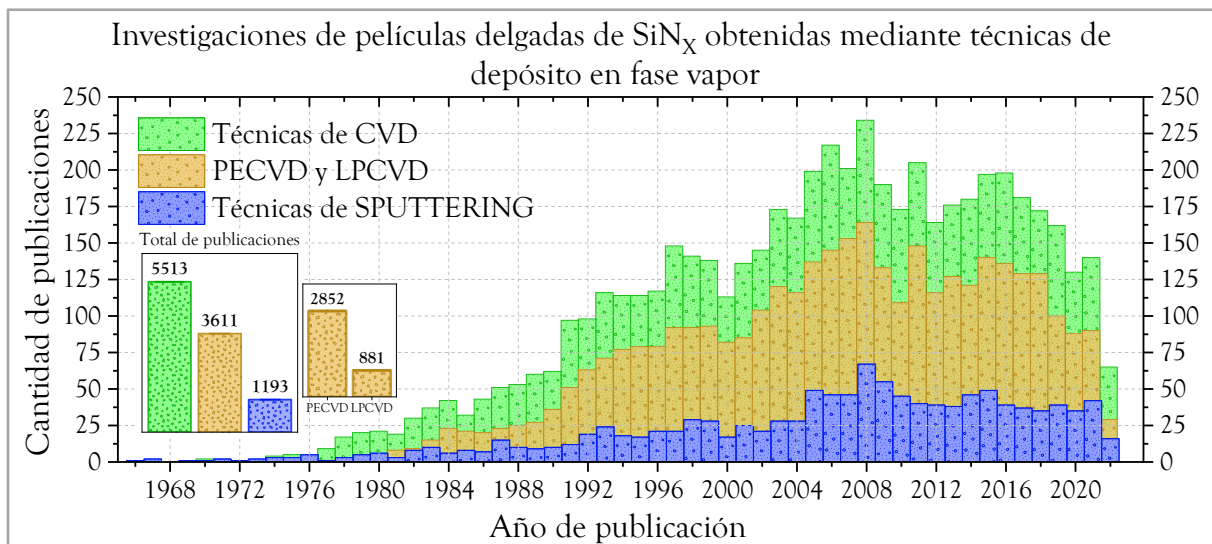


Figura 1.2. Dinámica estadística de investigaciones concernientes a películas delgadas de SiN_x obtenidas mediante técnicas de CVD en general, PECVD y LPCVD, y PVD (sputtering). Búsqueda realizada con SCOPUS, desde la primera publicación en el año 1966 hasta el 28 de junio de 2022¹ y gráfico hecho en OriginPro.

El gráfico muestra claramente que el total de investigaciones de películas delgadas de SiN_x desarrolladas con técnicas basadas en CVD supera considerablemente las realizadas con técnicas de sputtering. Aunque las técnicas de sputtering empezaron a usarse primero, con un leve avance progresivo, no han sido ampliamente trabajadas, lo cual sí sucede con las técnicas de CVD. Entre los años 2005 y 2021 la producción investigativa de películas delgadas de SiN_x con técnicas de sputtering se ha mantenido entre el rango de 35 a 48 publicaciones por año, exceptuando los años 2008 y 2009 donde se reportan más de 55 publicaciones. Un detalle interesante es que, en ese mismo periodo de tiempo, las investigaciones desarrolladas sólo con las técnicas de CVD asistida por plasma (PECVD) y CVD a baja presión (LPCVD) muestran una producción en el rango de 90 y 164 publicaciones; el mínimo de las publicaciones de

¹ En la gráfica, la cantidad de investigaciones desarrolladas con PECVD y LPCVD (3611) es menor a la suma individual de ambas (3733), esto es producto de la búsqueda realizada con SCOPUS. Hay artículos que mencionan ambas técnicas, aunque solo trabajen una de ellas, en esos casos no es posible hacer que la búsqueda con SCOPUS filtre cuál investigación se desarrolló con PECVD y cual con LPCVD. Por ende, SCOPUS asocia esos artículos a ambas búsquedas cuando se hace cada una por separado.

investigaciones con PECVD y LPCVD es casi el doble del máximo de publicaciones reportadas con todas las técnicas de sputtering. Esta revisión apunta hacia un trabajo constante con técnicas de CVD para obtener y estudiar las películas delgadas de SiN_x , principalmente con PECVD y LPCVD.

Las técnicas de CVD se trabajan con un ambiente de presión controlada (bajo vacío) y permiten obtener una gran variedad de compuestos a partir de distintas combinaciones de gases precursores, estos son disociados en sus elementos constituyentes para que, entre ellos, reaccionen químicamente sobre la superficie de un sustrato formando una película delgada de alta calidad². Sin embargo, la técnica de CVD convencional requiere trabajar con temperaturas superiores a 900 °C, siendo una gran limitación en cuanto al tipo de sustrato que se utilice; no todos los materiales soportan altas temperaturas ya sea porque se deforman [18,34,36], porque pueden ser un material compuesto o tener varias películas delgadas previamente depositadas cuyos elementos más volátiles (con bajos puntos de fusión) pueden evaporarse afectando el proceso de depósito [27,33,65]. Para solventar este problema fue necesario mejorar los procesos de CVD controlando los parámetros de depósito. Dos de las configuraciones desarrolladas fueron las de LPCVD y PECVD, estas permiten trabajar a relativas bajas temperaturas, de 700 a 900 °C para la primera y menores a 400 °C para la segunda [18,27,35], y altas velocidades de depósito (v_d), en LPCVD son mayores respecto a las de PECVD [29,66]. Según la [figura 1.2](#), se deduce que ambas técnicas han sido utilizadas en más del 65% de todas las investigaciones desarrolladas con el método de CVD, lo cual es destacable considerando la variedad de configuraciones de CVD convencional.

La técnica LPCVD permite obtener películas delgadas de SiN_x de alta calidad estequiométrica, buen grado de cristalinidad, gran homogeneidad y buenas propiedades. No obstante, sus temperaturas de trabajo siguen siendo muy altas, al igual que sus v_d , lo cual impide tener un adecuado control del crecimiento y espesor de las películas [29]. Aunque se desarrollaron investigaciones enfocadas a optimizar los procesos de LPCVD para trabajar con temperaturas más bajas, la técnica PECVD resultó ser una mejor opción³; es la más utilizada para crecer películas delgadas de SiN_x a pesar de que no sean estequiométricas (ricas en silicio o en nitrógeno), que sus propiedades mecánicas sean fuertemente afectadas [38,39,66] y que contengan algún elemento contaminante procedente de los gases precursores (p. ej. cloro, flúor, oxígeno o hidrógeno), disminuyendo su calidad y afectando sus propiedades. El hidrógeno es el contaminante común, especialmente si las temperaturas de trabajo son muy bajas, propicia la rápida degradación de la película en procesos posteriores a altas temperaturas [10,18,27,67,68], además, hace que las películas sean poco densas [39,69] influyendo en sus propiedades mecánicas; mayor estrés residual [37,66] y bajos valores tanto de dureza como de módulos de elasticidad [39].

A raíz de lo anterior, se ha mantenido constante el desarrollo de investigaciones enfocadas a optimizar los procesos de crecimiento de películas delgadas de SiN_x mediante PECVD modificando y controlando los parámetros de depósito [33,69], principalmente la temperatura de trabajo para minimizar la contaminación por hidrógeno y sus efectos indeseados [29,34,36-38,44], además de estudiar sus propiedades y obtener películas óptimas para aplicaciones específicas [34,38,39,70]. En la siguiente sección, la [figura 1.4](#) muestra la dinámica estadística de las investigaciones que han trabajado con las técnicas LPCVD y PECVD a bajas temperaturas.

² Es común obtener películas delgadas de SiN_x con gases precursores como silano y amoníaco ($\text{SiH}_4:\text{NH}_3$) en un ambiente de gas argón (Ar), gas hidrogeno (H_2) y/o gas nitrógeno (N_2) que suelen ser los gases de trabajo más usados ($\text{SiH}_4:\text{NH}_3:\text{Ar}-\text{H}_2-\text{N}_2$) [18,31,33,34,36,37,39,42,45,48,65,66,71].

³ Con la información de la figura 1.2, se deduce que la técnica PECVD se ha trabajado en más del 51% de las investigaciones de películas delgadas de SiN_x obtenidas mediante CVD, además de registrar más del triple de investigaciones realizadas con LPCVD.

El depósito por capa atómica (ALD) es una técnica basada en el método de CVD que también empezó a implementarse para estudiar y obtener películas delgadas de SiN_x , mostrando un avance progresivo en los últimos 12 años, ver [figura 1.4](#). Esta técnica permite obtener películas ultradelgadas con alta calidad estequiométrica, buena homogeneidad y excelente control de espesor a escala atómica. Sin embargo, se trabaja con temperaturas no tan bajas (500-600 °C) [18,21,31,32,71] e igualmente requiere de gases precursores, por lo cual, nuevamente se presenta contaminación por radicales de estos gases que afectan la calidad y las propiedades de las películas crecidas⁴ [71].

1.3. Depósito de películas delgadas de SiN_x mediante sputtering y sus ventajas

La sección anterior pone en evidencia la importancia de seguir explorando otras técnicas de depósito de películas delgadas de SiN_x diferentes a las de CVD para solventar sus desventajas. Por ello, ha progresado el uso de técnicas basadas en el método de PVD, específicamente sputtering. Su característica principal es el uso de gases no volátiles ni tóxicos sometidos a una diferencia de potencial, esto para generar un plasma de trabajo autoconsistente que, con sus iones, pulverice la superficie de un blanco de cierto material sólido y forme una película delgada de dicho material, o un compuesto que lo contenga, sobre la superficie de un sustrato. La técnica de sputtering permite obtener películas libres de hidrógeno [19], trabajar con bajas temperaturas hasta temperatura ambiente, controlar la v_d [9,35,40,72] y hacer depósitos secuenciales formando heteroestructuras o dispositivos [16,30,73].

Se han desarrollado distintas configuraciones de sputtering que favorecen la variedad de materiales a depositar como película delgada. La técnica de sputtering convencional se trabaja con una fuente de corriente directa (DC) que permite crear una descarga eléctrica entre un cátodo (donde se ubica el blanco) y un ánodo (portasustratos) para generar el plasma de trabajo. El blanco debe ser un material conductor eléctrico para evitar efectos de carga acumulada en su superficie [74], además, no debe ser un material compuesto ya que ambos casos hacen menos eficiente su pulverización afectando el depósito considerablemente, esto se conoce como envenenamiento del blanco [75,76]. Si se utiliza la técnica con una fuente de corriente alterna (AC); en particular con altas frecuencias, del orden de MHz denominadas radiofrecuencias (RF, técnica de sputtering-RF); es posible contrarrestar los efectos negativos del envenenamiento del blanco, permitiendo depositar materiales compuestos, semiconductores o aislantes.

En la [tabla 1.1](#) se presenta un breve resumen de algunas investigaciones referentes que han usado la técnica de sputtering-RF para depositar películas delgadas de SiN_x a bajas temperaturas y analizar la influencia de parámetros como la potencia de RF (PRF) y el flujo de gas nitrógeno (N_2), como gas reactivo, en las propiedades químicas, eléctricas u ópticas de las películas obtenidas.

Parámetros relevantes	Material del blanco (D)*	Estudio y resultados de las películas delgadas de SiN_x crecidas mediante sputtering-RF	REF
$T=200$ °C, $RF=150-400$ watts, GT : Ar, GR : N_2	Si (15 cm)	Estudiaron cómo el aumento de la RF influye en la relación atómica N/Si , aumenta la velocidad de depósito, disminuye la densidad de enlaces Si-N, aumenta la presencia de enlaces colgantes de Si y N, aumenta la absorbancia óptica, afecta la energía de banda prohibida óptica, disminuye la resistividad eléctrica y cambia el mecanismo de conducción eléctrico en las películas.	[11]

⁴ Los estudios del depósito de películas delgadas de SiN_x por ALD térmico se han hecho mayormente mezclando un precursor de clorosilano (SiCl_4 , SiH_2Cl_2 , Si_2Cl_6 , Si_3Cl_8) con amoníaco (NH_3) como gases precursores. En ALD mejorado con plasma, la cantidad de combinaciones es mayor dada la variedad de precursores de clorosilano y las distintas mezclas posibles con NH_3 , N_2 y/o H_2 como gases generadores de plasma [18,32].

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES Y ENFOQUE DE LA INVESTIGACIÓN

T =ambiente, $RF=300$ watts, GT : Ar GR : N_2	Si (3 in)	Estudiaron las propiedades ópticas de sus películas de SiN_x . Sus películas no estequiométricas tienen bajos índices de refracción respecto a las que sí lo son. Los índices de refracción son menores al teórico (2.05). Concluyeron que el flujo de N_2 afecta fuertemente la composición de las películas, su relación atómica Si/N .	[24]
$T < 400^\circ C$, $RF=50$ watts, GT : Ar, GR : N_2	Si (no específica)	Examinaron las propiedades químicas y ópticas de películas obtenidas por sputtering-RF y PECVD, concluyeron que sputtering-RF es más favorable para conseguir alta densidad, buen índice de refracción y composición química, aunque bajas T facilitan mayor contaminación por oxígeno y/o mayor presencia de enlaces N-H, disminuyendo la cantidad de enlaces Si-N.	[77]
T : temperatura del sustrato, RF : potencia de radiofrecuencia, GT : gas de trabajo, GR : gas reactivo, Si : silicio, N : nitrógeno, Ar : gas argón, N_2 : gas nitrógeno, SiN_x : Nitruro de Silicio, D : diámetro, REF : referencia. *Para un equipo de sputtering, comúnmente, el blanco es circular.			

Tabla 1.1. Investigaciones que obtuvieron películas delgadas de SiN_x mediante sputtering-RF y que caracterizaron sus propiedades ópticas y eléctricas.

En la técnica de sputtering-RF, aplicar altas radiofrecuencias puede generar incidencia de iones y electrones tanto en las películas depositadas como en los sustratos, además de daños por radiación y temperatura que complica el uso de sustratos de materiales semiconductores, aislantes y/o sensibles a la temperatura como plásticos [18,75]. Estas nuevas dificultades pueden solucionarse acoplado un arreglo magnetrón (imán de alta intensidad) al cátodo del equipo de sputtering (magnetrón sputtering). Mantener un campo magnético (\vec{B}) intenso cerca al blanco hace que los electrones en el plasma sigan trayectorias helicoidales generando un plasma de alta densidad, confinado en una pequeña región cerca de la superficie del blanco y convenientemente alejado del sustrato. Así pueden evitarse los efectos adversos ya mencionados, potenciando la pulverización del blanco y mejorando la v_d [75,76].

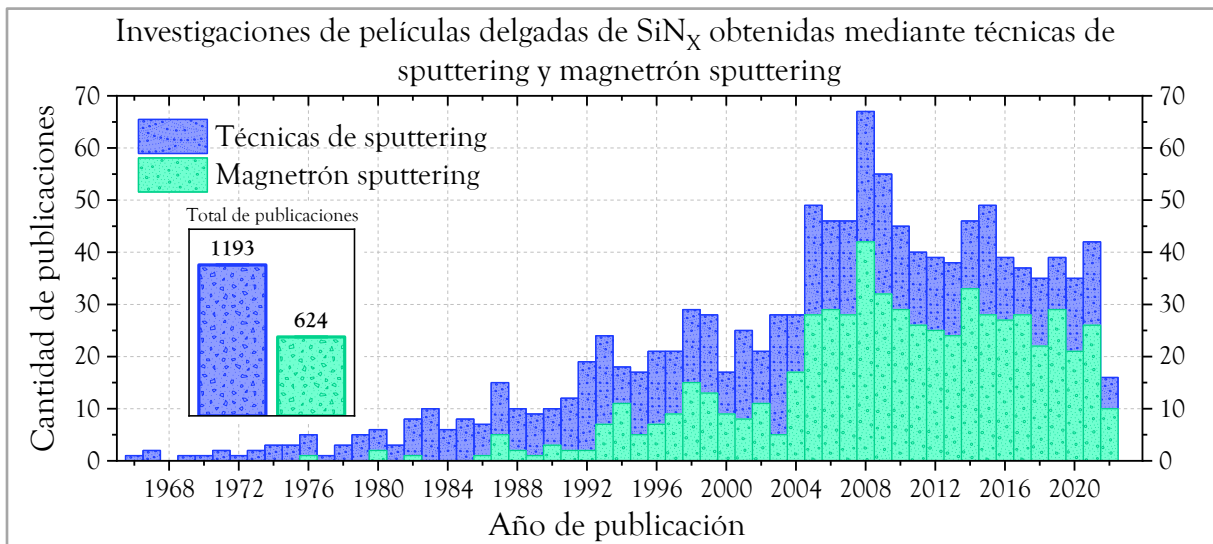


Figura 1.3. Dinámica estadística de investigaciones concernientes a películas delgadas de SiN_x obtenidas mediante técnicas de sputtering en general y técnicas de magnetrón sputtering. Búsqueda realizada con SCOPUS, desde la primera publicación en el año 1966 hasta el 28 de junio de 2022, y gráfico hecho en OriginPro.

Como se ve en la figura 1.3, la producción científica de películas delgadas de SiN_x mediante magnetrón sputtering aumentó levemente después del año 1986. En años posteriores al 2005 alcanza cierta estabilidad investigativa al reportarse entre 21 y 33 publicaciones por año, exceptuando el 2008 donde se realizaron 42 publicaciones. Por lo tanto, comparando con el total de publicaciones por año en ese mismo intervalo de tiempo y como era de esperarse por sus ventajas, magnetrón sputtering ha sido más trabajada que la técnica convencional de sputtering y sus otras configuraciones.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES Y ENFOQUE DE LA INVESTIGACIÓN

Para cualquier técnica, es de suma importancia analizar cómo influyen las condiciones de depósito en la obtención de las películas. Con el análisis estadístico de la [figura 1.3](#) y centrándonos en los últimos 10 años, se revisó cada una de las investigaciones de películas delgadas de SiN_x obtenidas por magnetron sputtering asistida por *DC* o *RF*. No fueron muchas las que se encontraron cuyo enfoque principal fuese estudiar con detalle la influencia directa de los parámetros de depósito en las propiedades de las estas películas sin involucrar otros materiales o [25,40,55,56,72,73,78-84]. Analizar la dependencia directa de algunas propiedades de las películas con las condiciones de depósito trabajadas es relevante porque, como destaca Rodríguez-López et al. (2022), pueden obtenerse diferentes propiedades dependiendo de los parámetros de depósito trabajados como presión, poder de generación del plasma, relación de flujos de gases N₂/Ar y distancia entre blanco y sustrato. Además, cada sistema tiene sus propios parámetros óptimos de depósito dependiendo de su geometría y características físicas [19,79,83].

Pensando en lo anterior, algunas investigaciones se han desarrollado para obtener películas delgadas de SiN_x con la técnica magnetron sputtering asistida por una fuente de *DC* (magnetron sputtering-DC) a bajas temperaturas, con el objetivo de caracterizar el proceso [79] y analizar la influencia de los parámetros de depósito con varias de sus propiedades. Algunas son resumidas en la siguiente tabla.

Parámetros relevantes.	Material del blanco (D)*	Estudio y resultados de investigaciones de películas delgadas de SiN _x crecidas mediante magnetron sputtering-DC	REF
$T < 100$ °C, $DC = 3-7.5$ KW, $P = 2-6$ mTorr, GT: Ar - N ₂	Si (no específica)	Investigaron el impacto de los parámetros de depósito en la rugosidad superficial, estrés mecánico y pérdida óptica. Encontraron que aumentar el flujo de N ₂ disminuye el índice de refracción, aunque se mantiene por encima de 2. Incrementar la P aumenta el estrés mecánico y disminuye la v_d . Aumentar la DC disminuye el estrés mecánico.	[55] **
$T = TA - 100$ °C, $DC = 3$ KW, GT: Ar - N ₂	Si (no específica)	Fabricaron guías de onda con películas delgadas de SiN _x logrando bajas pérdidas de óptica lineal, buen índice de refracción (1.9), bajo estrés de tensión (41.5 MPa) y baja rugosidad superficial. Aporte a integración de guías de onda de SiN _x en circuitos integrados fotónicos con temperatura máxima de procesamiento de 400°C y compatibilidad en tecnología CMOS.	[56] **
$T = TA$, $DC = 300$ -900W, GT: N ₂ , $P = 2-7$ mTorr	Si (15 cm)	Estudiaron cómo afecta la DC y la P a las propiedades de las películas. Aumentar P disminuye el índice de refracción, la v_d y el estrés compresivo. Películas crecidas con altas RF y bajas P tienen bajas tasas de grabado químico. Con temperaturas de recocido, sus películas sufren una transición del mecanismo de conducción eléctrica dominante, óhmico a Poole-Frenkel.	[72]
$T = TA$, $DC = 40-70$ W, $P = 2-7$ mTorr, GT: Ar-N ₂	Si (2 in)	Caracterizaron un sistema de sputtering para encontrar los parámetros de depósito óptimos para sintetizar películas, independientemente de la configuración del sistema. Aumentar la relación de flujos N ₂ /Ar y la P afecta la densidad del plasma, las propiedades ópticas y disminuye la v_d . Concluyeron que cada sistema tiene sus propios parámetros óptimos.	[79]
$T = 100$ °C, $I_E = 2$ a 5 Amperios, GT: Ar - N ₂	Si (30 cm)	Estudiaron el efecto de la I_E en algunas propiedades de las películas de SiN _x . Incrementar la I_E provoca un aumento de: la v_d , el contenido de N (porque disminuye la razón Si/N de 2.3 a 1.1), la resistividad eléctrica, la rugosidad superficial, la uniformidad y la densidad de la película. También disminuye la cantidad de oxígeno contaminante.	[80]
$T = 200$ °C, $V = 3.5$ Kvolts, GT: Ar - N ₂	Si (no específica)	Obtuvieron películas de SiN _x policristalinas. Estudiaron la influencia de aumentar la distancia blanco-sustrato (2.5 a 7.5 cm) en las propiedades de las películas, encontraron que disminuye la v_d , la dureza y la intensidad de los picos de XRD. La relación Si/N se afecta poco, todas las películas son ricas en Si.	[82]
$T = TA$, $P = 4.5-$ 8.4 mTorr, Ar:N ₂ = 2.5:1 y 3.2:1.2	Si (2 in)	Evaluaron como el cambio de P y relación de flujos Ar:N ₂ afecta el rendimiento del plasma y, por consiguiente, cambia el índice de refracción (n) de las películas. Al aumentar la presión disminuye n e influye en una mayor contaminación por oxígeno. Encontraron que el tiempo de depósito, siendo el único parámetro variable, también cambia el n.	[83]

T: temperatura del sustrato, TA: temperatura ambiente, DC: potencia de corriente directa, P: presión, GT: gas(es) de trabajo

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES Y ENFOQUE DE LA INVESTIGACIÓN

I_E : corriente eléctrica, V : voltaje, Si : silicio, Ar : gas argón, N_2 : gas nitrógeno, SiN_x : nitruro de Silicio, W : watts, v_d : velocidad de depósito, D : diámetro, REF : referencia.	*El blanco, en sputtering, comúnmente es circular. ** Se usó una fuente de poder de DC pulsado.
El Ar se usa como gas de pulverización y el N_2 como gas reactivo.	

Tabla 1.2. Investigaciones desarrolladas con magnetron sputtering-DC para obtener y estudiar películas delgadas de SiN_x .

Recordemos que, trabajar con una fuente de DC propicia el envenenamiento del blanco, especialmente si es de un material semiconductor como en las investigaciones destacadas en las tablas 1.1 y 1.2 donde usaron blancos de Si . Lo ideal es utilizar magnetron sputtering asistido por RF (magnetron sputtering-RF) combinando un \vec{B} sostenido y una fuente de poder de RF para optimizar convenientemente el proceso de depósito de las películas, en particular de SiN_x . Por lo anterior, se esperaría encontrar investigaciones con preferencia a trabajar con magnetron sputtering-RF, no obstante, en la [figura 1.4](#) se evidencia que no es muy fuerte la inclinación por desarrollar investigaciones con esta técnica asistida por RF respecto a usar DC . Zhou et al. (2021) mencionan que es raramente trabajada para la producción de películas delgadas de SiN_x debido al alto costo que puede tener el equipo (particularmente el arreglo magnetron) y la fuente de poder de RF (p. 2). Además, aunque las fuentes de poder de DC sean más económicas que las de RF , propician una baja tasa de ionización de las especies pulverizadas del blanco [86].

En la [figura 1.4](#) se comparan varias técnicas de depósito que permiten obtener películas delgadas de SiN_x con relativas bajas temperaturas hasta temperatura ambiente. En orden de impacto, la técnica de ALD se ha trabajado con gran interés en los últimos 12 años, PECVD a bajas temperaturas ha sido utilizada constantemente desde 1990 y magnetron sputtering leve y variadamente ha sido trabajada con cierta inclinación a la configuración asistida por RF , sustentando la afirmación previa de Zhou et al. (2021).

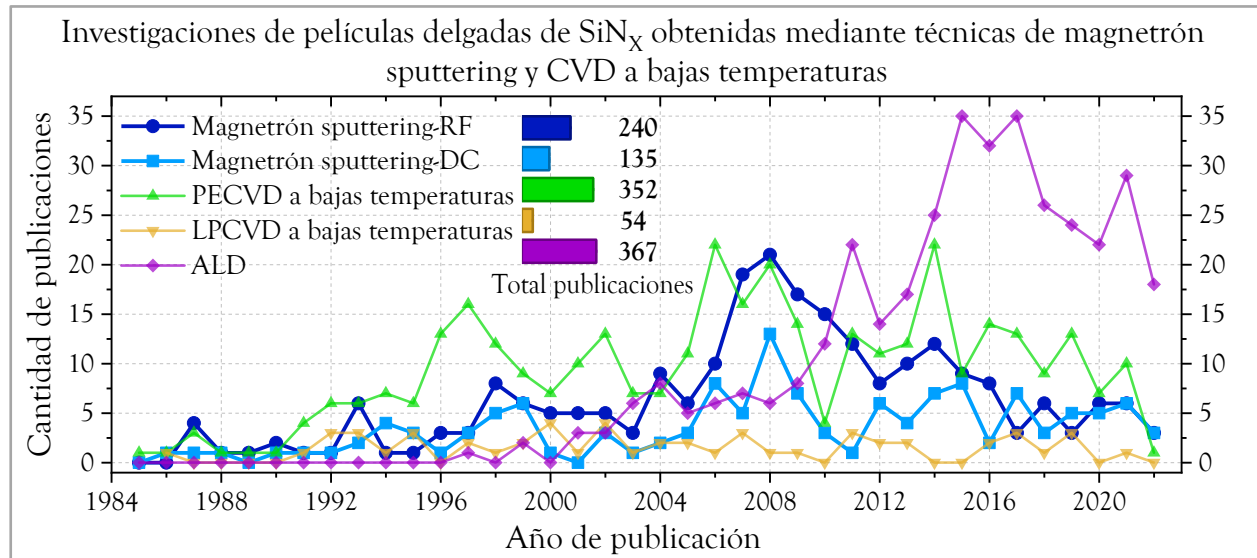


Figura 1.4. Dinámica estadística de investigaciones concernientes a películas delgadas de SiN_x obtenidas mediante técnicas de magnetron sputtering, LPCVD y PECVD a bajas temperaturas y ALD. Búsqueda realizada con SCOPUS, desde las primeras publicaciones hasta el 28 de junio de 2022⁵, y gráfico hecho en OriginPro.

En relación con las condiciones de depósito, el tipo, el flujo y la relación de gases son parámetros importantes en las técnicas de CVD, y también lo son para las configuraciones de sputtering. En cuanto a

⁵ Sumando el total de publicaciones de ambas técnicas de Magnetron sputtering presentados en la [figura 1.4](#) se obtiene un valor menor al total de publicaciones de la técnica magnetron sputtering mostrado en la [figura 1.3](#). Esto se debe a que muchas publicaciones no especifican, en su título o resumen, si trabajaron con una fuente de DC o RF ; el código de búsqueda ingresado en SCOPUS discrimina esto, por lo tanto, no las asocia a una de las dos técnicas siendo descartadas por la plataforma.

magnetron sputtering-RF, trabajar con un tipo de gas (p. ej. Ar o N₂) o una mezcla de gases (p. ej. Ar y N₂) afecta la composición química de las películas y, por consiguiente, sus propiedades, además de otros factores. El material del blanco a usar en el depósito de las películas delgadas de SiN_x es referente para escoger qué tipo de gas(es) utilizar, trabajar con un blanco de Si implica necesariamente usar N₂ como gas reactivo y un gas inerte como gas de pulverización para contrarrestar el envenenamiento del blanco. Es común usar Ar debido a que, entre los gases inertes, es el más económico y tiene una masa atómica elevada. Esto último es relevante porque favorece el rendimiento de pulverización. Todas las investigaciones revisadas trabajan con gases Ar y/o N₂.

Para las investigaciones desarrolladas con blancos de Si, ver [tabla 1.3](#), Wang et al. (2019) mostraron que aumentar el flujo de N₂, manteniendo el de Ar constante, propicia la disminución del índice de refracción y el coeficiente de absorción de las películas [25]. En cambio, contrario a esos resultados, Signore et al. (2012) hallaron que el aumento del flujo de N₂ hacía que sus películas tuvieran un incremento del índice de refracción y del coeficiente de extinción, por consiguiente, se deduce que aumenta el coeficiente de absorción [30]. Ellos también notaron que, con dicho aumento del flujo de N₂, disminuía el contenido de nitrógeno (N) en las películas. Aunque ese mismo resultado lo obtuvieron Hirohata et al. (1994) [85] fue diferente a los obtenidos por Zamboni et al. (2009), quienes caracterizaron en sus películas un leve aumento del contenido de N [9], y por Vila et al. (2004), cuyas películas no mostraban variación considerable del contenido de N al aumentar el flujo de N₂ [10]. Adicionalmente, cada trabajo mencionado obtuvo películas con diferente nivel de estequiometría; ricas en Si [9,25], ricas en N [85] o casi estequiométricas [10]; y coinciden en que la v_d disminuye a causa del aumento del flujo de N₂.

Pocas investigaciones han trabajado con un blanco de Si₃N₄. Vila et al. (2004) depositaron películas cuyo contenido de N aumentaba al variar la relación del flujo de gases N₂/Ar incrementando el flujo de N₂ y disminuyendo el de Ar [10]. Sucedió lo contrario para Hirohata et al. (1994), quienes encontraron que aumentar la presión con N₂ disminuye el contenido de N en las películas [85]. Asimismo, los primeros obtuvieron películas ricas en Si usando solo Ar y películas ricas en N usando Ar y N₂ [10], y los segundos también obtuvieron películas ricas en N usando Ar y N₂ sin importar la relación de flujos trabajada [85]. Ambos análisis previos permiten afirmar que las propiedades de las películas delgadas de SiN_x son diferentes al cambiar el blanco de Si por uno de Si₃N₄ [10,85], incluso, los resultados son distintos a pesar de que se use el mismo material del blanco y los mismos gases de trabajo.

La *PRF* es otro parámetro fundamental en el proceso de depósito de las películas delgadas de SiN_x, de esta depende directamente la densidad del plasma y la pulverización del blanco, aspectos que repercuten en las propiedades de las películas. Considerando nuevamente el uso de un blanco de Si, además de Ar como gas de trabajo y N₂ como gas reactivo, De Luca et al. (2021) encontraron que trabajar con mayores *PRF* propicia el aumento del índice de refracción y del coeficiente de extinción de las películas de SiN_x, además de disminuir la energía de banda prohibida y el contenido de N [73]. Resultados similares fueron obtenidos por Wang et al. (2019) [25] y por Liang et al. (2011) [87]. Por su parte, Zamboni et al. (2009) también encontraron que aumentar la *PRF* genera una disminución del contenido de N en las películas delgadas de SiN_x [9] y Dergez et al. (2016) no obtuvieron afectación significativa de la estequiometría de sus películas [40]. Los cuatro trabajos resaltados presentan como resultados equivalentes que aplicar mayores *PRF* da lugar a v_d más altas y que las películas obtenidas tienden a ser ricas en Si, ver [tabla 1.3](#).

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES Y ENFOQUE DE LA INVESTIGACIÓN

Un aspecto clave de las técnicas de sputtering, ligado al flujo de gases y fundamentalmente con la *PRF*, es la alta energía del bombardeo iónico sobre el blanco haciendo que se caliente considerablemente. Esto es una fuerte desventaja debido a que la mayoría de los materiales aislantes o semiconductores tienen baja conductividad térmica, altos coeficientes de expansión y suelen ser poco tenaces, propiedades que fácilmente dan lugar a la fractura de un blanco de este tipo de materiales [76]. En el caso del Si_3N_4 , esto no es un grave problema porque es un material refractario con alta resistencia térmica y buena tenacidad; no se fractura con facilidad, de ahí que pueda usarse un blanco de Si_3N_4 en técnicas de magnetron sputtering-RF para crecer películas delgadas de SiN_x .

Aunque la técnica permita utilizar blancos de Si_3N_4 sin fuertes complicaciones, se evidencia una inclinación por usar blancos de Si con mezcla de gases Ar y N_2 como atmosfera de trabajo [9,25,27,30,40,73,81,84], a pesar de que pueda presentarse envenenamiento del blanco, un menor rendimiento de pulverización por usar N_2 como gas reactivo y la presencia del efecto de histéresis [88-90]. Adicionalmente, el tamaño del blanco es diferente en cada investigación y se puede relacionar con cuestiones de bajo costo, facilidad y optimización de la pulverización, o por la configuración geométrica del magnetron del sistema de sputtering a disposición. De las investigaciones desarrolladas con magnetron sputtering-RF en las últimas dos décadas, son escasas las que han estudiado específicamente la influencia de los parámetros de depósito en las propiedades químicas, microestructurales u ópticas de las películas delgadas de SiN_x utilizando un blanco de Si_3N_4 [10,78,85,91], ver [tabla 1.3](#). De estos, trabajo más reciente ha sido el de Mustafa et al. (2018) quienes estudiaron los efectos de trabajar con distintas *PRF* en las películas delgadas de SiN_x crecidas en un ambiente de Ar. Encontraron que trabajar con mayores *PRF* propiciaba en las películas mejor uniformidad y poca rugosidad superficial, pero, con una $PRF \geq 250$ W disminuían la uniformidad y aumentaba la rugosidad superficial. Además, para toda *PRF* aplicada, con el incremento de la *PRF* aumentaba tanto el índice de refracción como la v_d [78].

Todo lo anterior permite considerar que no hay resultados concluyentes y generales para obtener películas delgadas de SiN_x mediante magnetron sputtering-RF con propiedades particulares; no todas las investigaciones encuentran propiedades con iguales características. Además, estudiar la influencia de los parámetros de depósito en las propiedades de las películas delgadas de SiN_x , usando un blanco de Si_3N_4 sin un gas reactivo, ha sido un campo de estudio poco explorado y, por tanto, requiere de mayor interés.

En la siguiente tabla se resumen distintas investigaciones de películas delgadas de SiN_x crecidas mediante magnetron sputtering-RF a bajas temperaturas. Cada una destaca por estudiar y presentar la influencia de uno o varios parámetros de depósito en el crecimiento de las películas con sus propiedades de interés. Exceptuando una, todas estas investigaciones se desarrollaron a temperatura ambiente teniendo en consideración la importancia de esta condición en las industrias electrónica y optoelectrónica, solo que algunas sometieron las películas a procesos posdepósito de recocido térmico en pro de mejorar o analizar el cambio de sus características y propiedades.

Parámetros relevantes	Material blanco (D)	Resultados de investigaciones en películas delgadas de SiN_x crecidas mediante magnetron sputtering-RF, la mayoría realizadas en las últimas dos décadas.	REF
$T=TA$, $PRF=250$ y 350 W, $P=5$ mTorr GT: Ar- N_2	Si (3 in)	Estudiaron la influencia del flujo N_2 y la <i>PRF</i> en la estequiometría, la constante dieléctrica y la v_d . Películas ricas en Si, $Si/N=0.4-1.03$, con $PRF=250$ W era $Si/N=0.75-0.87$. Al aumentar el flujo de N_2 y disminuir el de Ar, disminuye la v_d y aumenta el contenido de N. Al incrementar la <i>PRF</i> aumenta la v_d , disminuye el contenido de N y la constante dieléctrica no se afecta, oscila entre 6.2 y 6.7	[9]
$T=TA$, $PRF=100$ W, $P=4$ mTorr	Si_3N_4 y Si (2 in)	Estudiaron cómo aumentar el flujo de N_2 y disminuir el de Ar afecta la composición y el MCE en las películas. Con blanco de Si: $Si/N=0.75$, el contenido de N no cambia mucho, el de O disminuye	[10]

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES Y ENFOQUE DE LA INVESTIGACIÓN

GT: Ar y/o N ₂		y el MCE es de Poole-Frenkel. Con blanco de SiN_x : aumenta el contenido de N y O, el MCE cambia de óhmico a limitado por espacio de carga (SCLC), películas ricas en N al usar N ₂ y ricas en Si con Ar.	
T=TA, PRF=100 W, GT: Ar- N ₂	Si (NE)	Encontraron que aumentar el flujo de N ₂ disminuye el índice de refracción (<i>n</i> , de 2.2 a 2), el coeficiente de absorción (<i>a</i>) y la rugosidad superficial de sus películas de SiN _x ricas en Si. Aumentar el flujo de Ar incrementa el <i>n</i> de 2 a 2.2 y levemente aumenta <i>a</i> . Trabajar con mayores PRF aumenta el <i>n</i> de 1.84 a 2.04 y <i>a</i> , además de disminuir la <i>E_g</i> de 4.4 a 3.8 eV.	[25]
T=TA, PRF=400 W, V _b =0 a -350 V, GT: Ar- N ₂	Si (10 cm)	Estudiaron la influencia del V _b en las propiedades de sus películas de SiN _x ricas en N. Concluyeron que altos V _b propicia en las películas una buena densidad y uniformidad, poca rugosidad superficial; mayor contenido de N y Ar, y menor de oxígeno. Buena transmitancia óptica en el visible, una disminución de la <i>E_g</i> de 4.9 a 4.4 y <i>n</i> entre 1.9 y 2.	[27]
T=TA, PRF=100 W, P=3-25 mTorr, GT: Ar-N ₂	Si (10 cm)	Evaluaron la influencia del flujo de N ₂ y Ar en las propiedades ópticas de sus películas. Aumentar el flujo de N ₂ y disminuir el de Ar hace que disminuya la <i>v_d</i> , la transmitancia óptica y el contenido de N y O contaminante, además de aumentar el índice de refracción (de 1.64 a 1.74 en 633 nm), el coeficiente de extinción y la <i>E_g</i> de 4.15 a 4.85.	[30]
T=TA, PRF=300 a 900 W, P=2-7 mTorr, GT: Ar-N ₂	Si (15 cm)	Analizaron la influencia de la PRF en propiedades mecánicas, químicas y eléctricas. Obtuvieron películas ricas en Si con alto estrés compresivo, alta tasa de grabado químico y transición del MCE óhmico al de Poole-Frenkel. Encontraron que la P no afecta el índice de refracción (2.55), el estrés compresivo y la composición química. Al aumentar la RF, la <i>v_d</i> incrementa linealmente.	[40]
T=TA, PRF=100 a 400 W, P=4 mTorr, GT: Ar-N ₂	Si (4 in)	Analizaron que el aumento de la PRF propicia un incremento de la <i>v_d</i> , del coeficiente de extinción y <i>n</i> de 1.5 a 2.5 en sus películas ricas en Si. Además, disminuye el contenido de N, la rugosidad superficial y la <i>E_g</i> de 4.2 a 2.14 eV. Para PRF≥300W, <i>n</i> >2.05 y el coeficiente de extinción se hace nulo a λ<600 nm concluyendo que sus muestras son transparentes en el IR.	[73]
T=TA, PRF=100 a 300 W, P=5 mTorr, GT: Ar.	Si ₃ N ₄ (3 in)	Estudiaron los efectos de la PRF en propiedades ópticas, químicas y morfológicas de las películas. Concluyeron que aumentar la PRF favorece un aumento del índice de refracción (aunque todos menores a 1.78) y la <i>v_d</i> , además propicia mayor uniformidad y disminución de la rugosidad superficial, pero, con la PRF>250 W disminuye la uniformidad y aumenta la rugosidad superficial.	[78]
T=TA, PRF=100 W, P=3 mTorr, GT: Ar y N ₂	Si (NE)	Analizaron la influencia del flujo de N ₂ en propiedades morfológicas y mecánicas. Al aumentar el flujo de N ₂ y disminuir el de Ar se genera: menor <i>v_d</i> , morfología irregular (grandes cúmulos) y disminuye la dureza (de 14 a 6 GPa), Mayor tiempo de depósito propicia películas más gruesas y aumenta la dureza. Sus películas muestran alta transmitancia óptica.	[81]
T=TA, PRF=70 W, P=4.5 mTorr, GT: Ar-N ₂	Si (2 in)	Estudiaron las propiedades estructurales y mecánicas de sus películas policristalinas de SiN _x crecidas sobre sustratos de aluminio. Encontraron que mayor tiempo de depósito genera un aumento del tamaño de grano en las películas, además de aumentar el espesor y la dureza. El sustrato de aluminio limpio es hidrofóbico, pero con las películas de SiN _x cambia a hidrofílico.	[84]
T=155 a 1000 °C, PRF=370 a 1750 W, GT: Ar-N ₂ , P=7.5-50 mTorr.	Si ₃ N ₄ o Si (20 cm)	Películas ricas en N, con T>900 °C hay leve cristalinidad. Con blanco de Si : aumentar la P con N ₂ disminuye el contenido de N y la V _d . Con blanco de SiN_x : aumentar la P con Ar manteniendo N ₂ constante incrementa el contenido de N y disminuye la <i>v_d</i> . Aumentar la P con N ₂ manteniendo Ar constante, disminuye el contenido de N y la <i>v_d</i> . Solo con Ar, las <i>v_d</i> son el doble que las obtenidas con solo N ₂ . En general : <i>v_d</i> es menor usando el blanco de Si, sin importar el GT.	[85]
T=TA, PRF=80 a 160 W, P=5 mTorr, GT: Ar-N ₂	Si (5.6 cm)	Películas ricas en Si, encontraron que el incremento de la PRF propicia aumento del contenido de Si, del tamaño de grano, de la rugosidad superficial, de la <i>v_d</i> , del índice de refracción (de 1.85 a 2.1) y del ángulo de contacto hidrofóbico (de 36.7 a 68.7). Además de que disminuye la transmitancia óptica y la <i>E_g</i> de 3.81 a 3.62.	[87]
T=TA, PRF=100 W, GT: Ar, N ₂ , H ₂	Si ₃ N ₄ (2 in)	Absorbancia óptica: de películas crecidas con Ar aumenta desde los 550 nm, de películas crecidas con N ₂ , N ₂ /Ar o N ₂ /H ₂ aumenta desde los 300 nm. Índice de refracción de 1.52 con Ar/N ₂ y 2.4 con solo Ar o N ₂ . Películas crecidas solo con Ar/N ₂ presentan alta resistividad eléctrica (3.4x10 ¹⁴ Ωcm) y mecanismo de conducción óhmico, lo atribuyen a mejor estequiometría.	[91]
<p>T: temperatura del sustrato, PRF: potencia de radiofrecuencia, P: presión, GT: gases de trabajo, V_b: voltaje bias, TA: temperatura ambiente, Ar: gas argón, N₂: gas nitrógeno, Si: silicio, N: nitrógeno, O: oxígeno, SiN_x: Nitruro de Silicio, W: watts, V_d: velocidad de depósito, E_g: energía de banda prohibida, D: diámetro*, REF: referencia, NE: no específica</p> <p>*Para un equipo de sputtering, comúnmente, el blanco es circular.</p> <p>Cuando se trabaja con Ar y N₂, el Ar se emplea como gas de pulverización y el N₂ como gas reactivo.</p>			

Tabla 1.3. Resumen de los estudios y/o resultados de distintas investigaciones de películas delgadas de SiN_x crecidas mediante magnetron sputtering-RF, la mayoría desarrollados en las últimas dos décadas.

1.4. Propósito y enfoque de la investigación

Magnetron sputtering-RF tiene varias ventajas importantes en comparación con PECVD que es la técnica predominante para la obtención de películas delgadas de SiN_x en electrónica y optoelectrónica. Algunos campos científicos, tecnológicos e industriales han utilizado esta técnica aprovechando sus ventajas para crecer películas delgadas de SiN_x destinadas a aplicaciones específicas, sin embargo, no ha sido suficientemente abordada, particularmente en el estudio de como influyen las condiciones de depósito en las propiedades de estas películas. La sección previa sustenta esto, asimismo, Rodríguez-López et al. (2022) mencionan que, según varios estudios, pueden obtenerse diferentes propiedades dependiendo de los parámetros de depósito como la presión de trabajo, la potencia del plasma, la relación de flujo de N_2/Ar y la distancia blanco-sustrato [79]. Adicionalmente, investigaciones realizadas con la técnica de magnetron sputtering-RF enfatizan que, aparte de ser interesante, la técnica ha sido poco explorada en el crecimiento de películas delgadas de SiN_x y requiere ser ampliamente estudiada [9,19,27,30,40,77,78].

La geometría y las características físicas de los equipos de trabajo también son importantes porque hacen parte de las condiciones de trabajo y pueden influir directamente en la relación de los parámetros de depósito con las propiedades de las películas [19,86]. Aun siendo equipos comerciales, los equipos de magnetron sputtering son diferentes y, por consiguiente, variados, bien sea por el tipo de fuente de poder, la geometría de la cámara de depósito, el tamaño y la distribución de componentes dentro de la cámara (ánodo, cátodo, obturador, portasustratos, arreglo de magnetron, etc), las aberturas de ingreso y salida de muestras y gases, sistema de refrigeración del cátodo y/o portasustratos, sistema y/o medidor de vacío, entre otros componentes. En esta investigación se utilizó un equipo de pulverización catódica con arreglo magnetron planar y una fuente de RF de 13.56 MHz acoplada a un autoentonador con potencia máxima de 300 W (magnetron mini-sputtering-RF). El equipo fue construido por el grupo de investigación de fotónica del silicio del Instituto de Física de la UNAM (IFUNAM), su funcionamiento, implementación y viabilidad es también de gran importancia en la presente investigación.

El propósito de esta investigación es trabajar con el equipo magnetron mini-sputtering-RF a temperatura ambiente, utilizando un blanco de Si_3N_4 y Ar como gas de trabajo, para estudiar y analizar la influencia de la PRF y el tiempo de depósito (t_d) en el crecimiento de películas delgadas de SiN_x a partir de caracterizaciones estructurales, microestructurales y ópticas. Se pretende aportar resultados significativos de la técnica y el equipo a un campo de estudio prometedor, enriquecedor y que ofrece grandes posibilidades investigativas; una alternativa a procesos PECVD para la obtención de películas delgadas de SiN_x con propiedades y aplicaciones conocidas en electrónica, optoelectrónica y fotónica. En particular, pensando en el enfoque del grupo de fotónica del silicio del IFUNAM, el factible uso de las películas como capa espaciadora dieléctrica delgada en la construcción de dispositivos electrónicos o como matriz base para lograr embeber SiQDs. Esto último siendo, en un futuro, objeto de estudio como posible mecanismo que permita obtener o mejorar la emisión fotónica de dispositivos electroluminiscentes o fotoluminiscentes al incluir la película con los SiQDs en su construcción.

1.5. Hipótesis

Utilizando el equipo magnetron mini-sputtering-RF a temperatura ambiente, con Ar como gas de trabajo, con variaciones en la PRF y diferentes t_d , es posible obtener películas delgadas de SiN_x y establecer relaciones directas entre algunas de sus propiedades estructurales, microestructurales y ópticas con las

condiciones de depósito trabajadas. La finalidad es analizar la viabilidad de la técnica, el equipo y las condiciones de depósito usadas en el crecimiento de este tipo de películas delgadas.

1.6. Objetivo general

Estudiar el crecimiento de películas delgadas de SiN_x obtenidas mediante el equipo magnetron mini-sputtering-RF con distintos valores de PRF y t_d , relacionando sus propiedades estructurales, microestructurales y ópticas con las condiciones de depósito, en pro de potenciar el desarrollo de investigaciones concernientes al uso de la técnica y el equipo para crecer películas delgadas de SiN_x a temperatura ambiente.

1.7. Objetivos específicos

- I. Establecer un conjunto de combinaciones de PRF y t_d que permitan crecer películas delgadas de SiN_x a temperatura ambiente, en rejillas de cobre para TEM y sobre láminas de vidrio como sustratos.
- II. Caracterizar mediante HRTEM la estructura cristalina de las películas delgadas de SiN_x crecidas en las rejillas de cobre.
- III. Caracterizar la microestructura de las películas delgadas de SiN_x crecidas sobre las láminas de vidrio con las técnicas de SEM y AFM, y sus propiedades ópticas con espectrofotometría por UV-Vis-NIR.
- IV. Depositar películas delgadas de SiN_x sobre sustratos de silicio monocristalino y sílice fundida para complementar los resultados de las caracterizaciones realizadas a las películas crecidas sobre vidrio.
- V. Caracterizar la microestructura y las propiedades ópticas de las películas delgadas de SiN_x crecidas sobre silicio monocristalino y sílice fundida mediante las técnicas de SEM, AFM, XRD, elipsometría de nulidad, espectrofotometría por UV-Vis-NIR y espectroscopía ATR-FTIR.
- VI. Analizar la viabilidad de usar la técnica y el equipo magnetron mini-sputtering-RF para crecer películas delgadas de SiN_x a temperatura ambiente, considerando los resultados obtenidos en las diferentes caracterizaciones hechas.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

En este capítulo se presenta información teórica complementaria de la investigación. Se resume con detalle las propiedades y características de las películas delgadas de SiN_x obtenidas con técnicas de CVD y sputtering, destacando la información de su estructura cristalina. También son explicadas varias de las técnicas en fase vapor comúnmente utilizadas para depositar este tipo de películas con principal énfasis en las técnicas de sputtering. Además, se expone el proceso y las etapas de crecimiento de una película delgada, así como la influencia de los parámetros de depósito más relevantes en dicho crecimiento.

2.1. Propiedades y características del Si_3N_4 en bulto y como película delgada

El Si_3N_4 es un material cerámico que no se encuentra de forma natural en la tierra. Investigaciones en condritas (meteoritos rocosos) encontraron por primer vez cristales de este material en su fase α ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$), con lo cual se afirmó su presencia de forma natural en la galaxia y fue denominado nierita en honor al físico Alfred O. C. Nier [92,93]. Hace más de 100 años se presentó la reducción carbotérmica de SiO_2 como el primer método de síntesis para el Si_3N_4 en bulto, después de la década de los años 50 este método y la nitruración directa del silicio (Si), ambos en un ambiente de N_2 , empezaron a ser usados fuertemente [93]. En 1955, el Si_3N_4 fue aceptado como material refractario siendo potencialmente empleado en la ingeniería de materiales como cerámico en componentes internas de motores de combustión en aviones y cohetes debido a su alta resistencia al choque térmico (entre 550 y 750 °C/s [18]); en la industria automotriz como recubrimiento tribológico, refractario y antioxidante de metales; y en los últimos 30 años como película delgada en las industrias electrónica, optoelectrónica y fotónica, tal como se expuso en la [sección 1.1](#). Además, en años recientes, el Si_3N_4 ha emergido como un material cerámico novedoso y prometedor en aplicaciones biomédicas por sus propiedades fisicoquímicas [62].

Como material en bulto, el Si_3N_4 suele encontrarse sólido de color gris claro u oscuro, presenta varias propiedades destacables principalmente por su gran estabilidad química, tiene altos valores de dureza, módulo elástico y resistencias térmica, corrosiva y tribológica. También es importante resaltar su baja densidad respecto a otras cerámicas refractarias, su elevado punto de fusión (1900°C) y, aunque es soluble en ácido fluorhídrico, es escasamente soluble en agua, ácido clorhídrico y sulfúrico. Por esto último se considera que tiene buena resistencia al ataque químico. Como película delgada, además de estas propiedades, previamente se ha resaltado su relativo alto índice de refracción y sus considerables altos valores de E_g , constante dieléctrica, resistividad eléctrica y amplia transmitancia óptica. Son distintas propiedades que, separadas o en conjunto, lo hacen importante e interesante para una amplia variedad de aplicaciones, por ello es significativo destacarlas y resumirlas en la siguiente tabla.

Propiedad (unidades)	Propiedades ópticas.			
	SiN_x en bulto.	SiN_x crecido por técnicas de sputtering		SiN_x crecido por técnicas CVD
Índice de refracción (n)	2.016 a 589.3 nm y 2.073 a 400 nm [18]	Entre 1.8 y 2.2 [25,79,87] De 1.73 a 1.6 [30] De 2.0 a 2.3 [55] De 2.1 a 2.0 [66]	Entre 1.87 y 1.97 [67] De 1.5 a 2.4 [73] De 1.4 a 2.0 [77] De 1.47 a 1.78 [78] De 1.95 a 1.55 [83]	Entre 1.6 y 2.7 [18,21] Entre 1.75 y 1.81 [33] De 1.78 a 2.2 [48]
E_g (eV)	-----	Entre 4.1 y 4.9 [11,30] De 4.4 a 3.8 [25]	Entre 4.07 y 4.15 [52] De 4.2 a 2.14 [73]	Entre 2.4 y 4.7 [18] De 2.2 a 5.3 [42]

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTO TEÓRICO

		De 4.85 a 4.39 [27]	De 3.81 a 3.62 [87]	De 4.3 a 2.9 [48]
Transmitancia óptica	-----	Entre 0.25 y 8 μm [12,20,23], disminuye desde $\lambda < \sim 550 \text{ nm}$ [11,27,30,52,87,91]		-----
Coefficiente de extinción	-----	Decrece a valores menores a 10^{-4} para $\lambda > 400 \text{ nm}$ [30,55] o $\lambda > 700 \text{ nm}$ [73,79]		Decrece a valores menores a 10^{-4} para $\lambda > 350$ [18]
Propiedad (unidades)	Propiedades eléctricas			
	SiN_x en bulto.	SiN_x crecido por técnicas de sputtering		SiN_x crecido por técnicas CVD
Constante dieléctrica	Entre 7.0 y 10.5 [18]	Entre 6.2 y 6.7 [9] Entre 6.2 y 8.5 [74]		Entre 6 y 9 [18] Entre 6.2 y 8.5 [33]
Resistividad (Ωcm)	Entre 10^{16} y 10^{21} [21]	Entre 10^{10} y 10^{13} [10-12,67,91] Entre 1.28×10^6 y 1.67×10^6 [72]		Entre 10^{12} y 10^{15} [18] 2.4×10^{10} [34]
Resistencia (Ω)	-----	Entre 10^7 y 10^{11} [80]		-----
Propiedad (unidades)	Propiedades mecánicas			
	SiN_x en bulto.	SiN_x crecido por técnicas de sputtering		SiN_x crecido por técnicas CVD
Dureza (GPa)	Entre 15 y 30 [21] Clasificación 9 en escala Mohs [18]	Entre 9 y 23. [94] De 3.7 a 10 [95]	Entre 15 a 28 [18] De 18.2 a 6 [81]	Entre 13 y 23 [18] Entre 3.5 y 15 [38] Entre 11.4 y 22.1 [39]
Módulo elástico de Young (GPa)	320 [18]	Entre 118 y 210 [94] De 297 a 140 [95]		Entre 65 y 420 [18] Entre 50 y 160 [38] Entre 106.8 y 198.1 [39]
Estrés de tensión (MPa)	Entre 360 y 434 [18]	De 0 a 150 [55]		2400 [18] 100 y 220 [34] Entre 0 a 400 [37]
Estrés compresivo (MPa)	Entre 689 y 2760 MPa [18]	De 210 a 1830 [27] De 1300 a 1600 [40]	De 0 a 500 [55] De 1300 a 0 [72]	440 [34] Entre 0 a 600 [37]
Propiedad (unidades)	Otras propiedades			
	SiN_x en bulto.	SiN_x crecido por técnicas de sputtering		SiN_x crecido por técnicas CVD
Densidad (g/cm^3)	3.2 [18], 3.18 para $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ y $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ [21]	Entre 2.7 y 3.0 [49,74] De 3.0 a 2.3 [67] Entre 2.19 y 3.21 [77]		Entre 2.6 y 3.0 [18,19] Entre 2.72 y 3. [34] Entre 2.0 y 2.8 [39]
Tasa de grabado químico (nm/min)	-----	De 100 a 20 [27] De 33.7 a 18.4 [40] Entre 2 y 300 [67]	Entre 1.86 y 136.3 [72] Entre 2.4 y 54 [74]	De 32 a 3 [21] Entre 576 y 2472 [33]
Conductividad térmica (W/mK)	26 [18]	De 2.66 a 1.25 [19]		Entre 0.25 y 3.5 [18,19,21]
E_g : Energía de banda prohibida		HF: ácido fluorhídrico		WER: ataque químico húmedo
λ : longitud de onda		K: grados kelvin		MPa: $\times 10^6$ pascales
W: watts		GPa: $\times 10^9$ pascales		

Tabla 2.1. Propiedades del SiN_x en bulto y como película delgada obtenida mediante distintas técnicas de sputtering Y CVD.

2.1.1. Estequiometría, fases y estructura cristalina del Si₃N₄

La composición estequiométrica más estable del Si₃N₄ es la que tiene una relación atómica de Si/N=0.75, de ahí su fórmula molecular. El método CVD es el más empleado para obtener películas delgadas de SiN_x con alto grado de calidad estequiométrica (Si/N≈0.75), principalmente las técnicas PECVD y LPCVD. Esta última y la técnica CVD convencional permiten obtener películas delgadas de SiN_x con cierto grado de cristalinidad debido a las altas temperaturas de trabajo (mayores a 700°C). El Si₃N₄ es un material polimórfico, presenta tres fases cristalinas estequiométricas ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ y $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$) y una fase amorfa estequiométrica ($a\text{-Si}_3\text{N}_4$) o no estequiométrica (SiN_x). Las fases cristalinas más comunes e inicialmente

conocidas son α - Si_3N_4 y β - Si_3N_4 . En ambas fases, cada átomo de Si se enlaza con 4 átomos de N formando una estructura con geometría molecular tetraédrica distorsionada (SiN_4) [17,98], ubicando los átomos de N en los vértices y el átomo de Sí en el centro del tetraedro, ver las figuras 2.1a y 2.1d. Además, cada átomo de N funciona como vértice para 3 tetraedros SiN_4 , enlazándose con 3 átomos de Si y formando una estructura con geometría molecular trigonal (NSi_3) [93]. De esta manera, a cada átomo de Si le corresponden 4/3 de átomos de N y a cada átomo de N le corresponden 3/4 de átomos de Si.

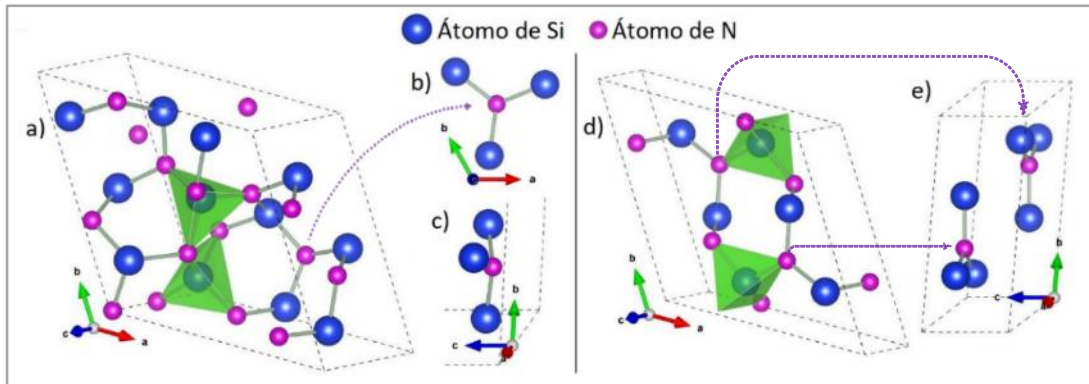


Figura 2.1. a) Celda unitaria de α - Si_3N_4 , b) estructura NSi_3 con geometría trigonal no plana y que forma la estructura cristalina de α - Si_3N_4 , c) estructura NSi_3 mostrada en b, girada 90° en sentido dextrógiro con eje de giro perpendicular al plano ac, d) celda unitaria de β - Si_3N_4 y e) dos estructuras NSi_3 con geometría trigonal plana y que forman la estructura cristalina de β - Si_3N_4 ⁶.

Los enlaces químicos entre átomos de silicio y nitrógeno (Si-N) tienen alta energía de enlace, 335 KJ/mol, aproximadamente y un grado de ionicidad del 30.2% [8,93] lo que explica la gran estabilidad química del Si_3N_4 , pues, todos sus enlaces químicos son predominantemente covalentes y, por ende, fuertes. Varios autores afirman que las estructuras cristalinas de α - Si_3N_4 y β - Si_3N_4 pertenecen al sistema cristalino hexagonal [17,93,98,99], sin embargo, de sus grupos espaciales se deduce que α - Si_3N_4 es trigonal y que β - Si_3N_4 es hexagonal [96,100], ver [tabla 2.2](#). Lo que debe especificarse es que la red de los sistemas cristalinos de ambas fases tiene ejes hexagonales como base, esto considerando sus parámetros de red.

Se ha determinado que la estructura cristalina de α - Si_3N_4 está estrechamente relacionada con la de β - Si_3N_4 , tal como se observa en la figura 2.2, la celda unitaria de α - Si_3N_4 se constituye por capas basales alternas de β - Si_3N_4 y una imagen especular de β - Si_3N_4 [93]. Esto sustenta las similitudes de los parámetros de red y las características de las celdas unitarias de ambas fases; prácticamente presentan la misma densidad ($\sim 3.2 \text{ g/cm}^3$ [96]), además de que α - Si_3N_4 tiene el doble de átomos por celda unitaria y casi el doble de la longitud del eje c respecto a β - Si_3N_4 .

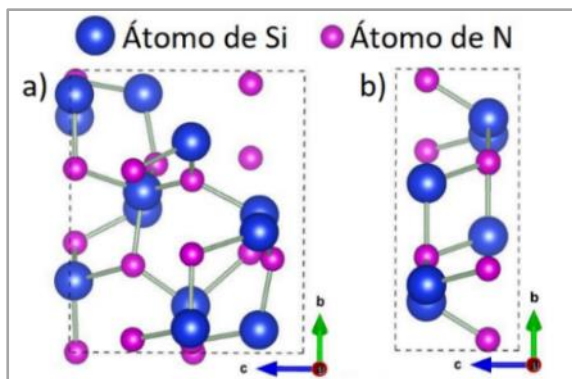


Figura 2.2. Vista frontal y perpendicular al plano bc de las celdas unitarias que corresponden a las fases a) α - Si_3N_4 y b) β - Si_3N_4 ⁶.

⁶ Las celdas unitarias se graficaron en el programa Vesta utilizando los archivos CIF del Si_3N_4 descargados de la AMCSD [96].

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTO TEÓRICO

Como se observa en las figuras [2.1c](#), [2.1e](#) y [2.2](#), la estructura cristalina de β - Si_3N_4 es más simétrica que la de α - Si_3N_4 presentando enlaces menos tensos y estructuras de NSi_3 con geometría molecular trigonal plana, diferente a α - Si_3N_4 que tiene una estructura cristalina con alto estrés a causa del desplazamiento de átomos fuera de sus posiciones ideales, lo cual distorsiona la red [93], esto ocurre principalmente con los átomos de N y puede verse en las estructuras de NSi_3 con geometría trigonal no plana, figura 2.2a.

El grupo espacial de β - Si_3N_4 muestra discrepancia en varias investigaciones. Meléndez y Domínguez (2004) destacan que, en algunos casos, las posiciones de los átomos de Si y N concuerdan con las establecidas por el grupo centrosimétrico $\text{P6}_3/\text{m}$ ubicándose en planos especulares perpendiculares al eje c. En cambio, hay situaciones en las que esto no sucede para los átomos de N, pues, están sutilmente desplazados de las posiciones asociadas a los planos especulares rompiendo la condición de centrosimetría, por tal razón, el grupo espacial adecuado es el P6_3 . Así, ahora ambos grupos espaciales, $\text{P6}_3/\text{m}$ y P6_3 , son aceptados para describir la simetría de β - Si_3N_4 y una posible condición para escoger el grupo adecuado es el espesor de la película porque puede relacionarse con el nivel de estrés que presenten sus enlaces químicos [101].

Propiedades estructurales		α - Si_3N_4	β - Si_3N_4	γ - Si_3N_4	
Sistema cristalino		Trigonal	Hexagonal	Cúbico	
Grupo espacial		P31c	$\text{P6}_3/\text{m}$ o P6_3	$\text{Fd}\bar{3}\text{m}$	
Tipo de ejes de red		Hexagonales ($a=b \neq c$, $\alpha=\beta=90^\circ$ y $\gamma=120^\circ$)		Cúbicos ($a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$)	
a y b		7.7650 Å [96] Entre 7.7491 y 7.7572 Å [17,93]	7.6093 Å [96] 7.7100 Å [17]	7.7339 Å [97] 7.8000 Å [102] 7.7440 Å [103]	7.8367 Å [104] 7.7381 Å [105]
	c	5.6275 Å [17,96]	2.9079 Å [17,96]		
Ángulo tetraedral (N-Si-N)		Entre 107.0° y 112.3° [17]		109.47° tetraedral [105] 85.30° octaedral [105]	
Ángulo diedro (Si-N-Si)		Entre 117.0° y 122.5° [17]		-----	
Átomos por celda unitaria		28 (12 de Si y 16 de N)	14 (6 de Si y 8 de N)	Z=8 (8 moléculas de Si_3N_4)* [102] 56 átomos (24 de Si y 32 de N)	
Numero de coordinación		4 para el Si y 3 para el N		4 y 6 para el Si (tetraedral y octaedral), 3 para el N [102,103]	
Longitud del enlace químico	Si-N	Entre 1.70 y 1.75 Å [96,104]		Tetraedros 1.7849 Å [97], 1.83 Å [104], 1.8051 Å [105]	
	Si-Si	-----		Octaedros 1.8718 Å [97], 1.885 Å [104], 1.8626 Å [105]	
Densidad (g/cm^3)		3.171 [96]	3.195 [96]	3.750 [97]	3.873 [104]
		3.169 [93]	~3.1 [17]	3,930 [102]	4.000 [105]
		~3.1 [17]		4.012 [103]	

* El número de átomos por celda unitaria para γ - Si_3N_4 , difícilmente explícito en la literatura, es posible calcularlo teniendo en cuenta la cantidad de unidades de formula en la celda unitaria (Z, número de moléculas por celda unitaria). Cada molécula de Si_3N_4 se conforma por 7 átomos, al ser Z=8, la celda unitaria de γ - Si_3N_4 debe contener 56 átomos, 24 de Si y 32 de N según su relación estequiométrica. En el [apéndice B](#) se desarrolla un procedimiento que muestra como esta cantidad de átomos es correcta y, junto con los parámetros de red de su celda unitaria, permite calcular teóricamente la densidad volumétrica del material, con gran aproximación a los valores presentados en esta tabla.

Tabla 2.2. Propiedades estructurales de las tres fases cristalinas del Si_3N_4 : α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 y γ - Si_3N_4 .

El Si_3N_4 presenta una transformación monotrópica, de la fase α a la β , y solo puede generarse mediante un mecanismo de precipitación en solución líquida induciendo un proceso reconstructivo [101], para ello, es fundamental trabajar con una temperatura de transición que algunos autores han reportado entre 1300 y 1450 °C [93,99,100]. Diferente a ellos, Gritsenko (2012) menciona que, en los procesos de formación de Si_3N_4 con una temperatura menor a 1150 °C, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ es la más favorecido cinéticamente siendo estable y predominante, y que a temperaturas mayores es más estable $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (p. 2) [17]. Esta transformación de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ a $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ se cataloga como monotrópica porque es irreversible; una vez obtenida la fase β no se ha observado una transición a la fase α , incluso a bajas temperaturas. Riley (2000) expone que dicha transformación podría ser reversible, solo que la transición de la fase β a la fase α es demasiado lenta como para ser detectada a temperaturas menores a 1400 °C, además de que la formación y estabilidad de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ parece ser altamente controlada por factores cinéticos (p. 3) [93].

La tercera fase cristalina del Si_3N_4 ($\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$) fue obtenida por primera vez gracias al trabajo de Zerr et al. (1999), ellos usaron el método de sinterizado con condiciones extremas de presión y temperatura, por encima de 15 GPa y 1827 °C respectivamente. Concluyeron que $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ tiene una relación atómica Si/N idéntica a la de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, una estructura cristalina cúbica tipo espinela asociada al grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ (característica de óxidos metálicos), unidades estructurales formadas por átomos de Si coordinados con 4 y 6 átomos de N^7 , densidad de $3,93\pm 0.12 \text{ g/cm}^3$, dureza en bulto de 300 GPa y módulo de dureza de Shear (también conocido como de cizalla o de elasticidad transversal) de 340 GPa. Adicionalmente encontraron que es una fase estable a altas temperaturas y presiones entre 15 y 30 GPa, además de que la fase logra mantenerse en un estado metaestable al reducir la presión hasta la presión ambiente manteniendo como mínimo una temperatura de 427 °C [102]. Algunos de estos resultados fueron obtenidos con gran similitud por otros investigadores [97,103-105], ver [tabla 2.2](#).

Como ya se ha destacado, las películas delgadas de SiN_x se obtienen mayoritariamente con técnicas de CVD y PVD. Dadas las altas temperaturas necesarias para depositar estas películas con alguna presencia de cristalinidad y conseguir una fase estable, es común que predomine la obtención de películas estequiométricas, o no, con alto grado de amorficidad ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ o SiN_x). Aunque los enlaces entre átomos de Si y N también formen geometrías moleculares tetraédricas de SiN_4 y trigonales aproximadamente planas de NSi_3 , las películas de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ o SiN_x son amorfas; tienen ordenamiento atómico de corto alcance, pero no de largo alcance [93]. Todas las películas crecidas por sputtering han mostrado una estructura amorfa dominante, generalmente no estequiométrica, con una densidad menor a las de las fases cristalinas ($\sim 3.0 \text{ g/cm}^3$ [17,93]) y propiedades con valores presentados en la [tabla 2.1](#). Aun siendo obtenidas películas con cristalización parcial a temperaturas cercanas a 1000 °C [85,94], los resultados revelan que las películas tienen un bajo grado de cristalinidad predominando su amorficidad.

2.1.2. Bandas de absorción de radiación infrarroja de películas delgadas de SiN_x

Al caracterizar una película delgada mediante la incidencia de radiación infrarroja (IR), comúnmente en el rango de frecuencias característico del infrarrojo medio que es entre 4000 y 400 cm^{-1} (2500-25000 nm de longitud de onda (λ) en el espectro electromagnético), se obtienen bandas y/o picos de absorción asociadas a los modos de vibración de los enlaces químicos entre elementos que componen el material. El Si_3N_4 como película delgada tiene dos intervalos de números de onda en los que muestra absorción en

⁷ En la estructura cristalina del $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$, 2/3 de los átomos de Si se coordinan octaédricamente con 6 átomos de N (número de coordinación = 6) y el 1/3 restante de los átomos de Si se coordinan tetraédricamente con 4 átomos de N (número de coordinación = 4) [102,103,105].

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTO TEÓRICO

IR. El modo de vibración de estiramiento asimétrico de los enlaces químicos de Si-N presenta una banda de absorción en IR con el pico de absorción más intenso entre los 1100 y 800 cm^{-1} [106]. En la [tabla 2.3](#) se reporta que dicho pico se encuentra centrado en el intervalo de 860 a 830 cm^{-1} y es considerado el característico de los enlaces de Si-N. Esta banda de absorción la presenta las fases cristalinas $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ y $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, y también la fase amorfa ($a\text{-Si}_3\text{N}_4$ y SiN_x), solo que es más ancha para la última. El segundo intervalo se asocia el modo de vibración de estiramiento simétrico de los enlaces Si-N y es comprendido aproximadamente entre 600 y 400 cm^{-1} , las fases $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ y $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ muestran varios picos individuales en esa región del espectro mientras que la fase amorfa puede mostrar una banda ancha poco intensa centrada entre 550 y 400 cm^{-1} [106], con un pico máximo de absorción entre 490 y 460 cm^{-1} .

Distintas investigaciones de películas delgadas de SiN_x crecidas mediante técnicas de CVD y sputtering han caracterizado la absorción en IR de sus películas, obteniendo la banda de absorción característica o las dos bandas de absorción de los enlaces químicos de Si-N previamente destacadas, con anchores similares y picos máximos en diferentes posiciones. Estos se resumen en la siguiente tabla.

Películas de SiN_x crecidas por técnicas de sputtering			Películas de SiN_x crecidas mediante técnicas de CVD		
Modo de vibración de estiramiento del enlace químico de Si-N					
Asimétrico.	Simétrico.	REF	Asimétrico.	Simétrico.	REF
Banda de absorción (pico), en cm^{-1} .	Banda de absorción (pico), en cm^{-1} .		Banda de absorción (pico), en cm^{-1} .	Banda de absorción (pico), en cm^{-1} .	
De 1250 a 600 (900-860)	De 525 a 450 (470)	[11]	De 1100 a 700 (830)	De 525 a 375 (460)	[26]
De 1100 a 700 (840-860)	De 575 a 400(480)	[27]	De 1100 a 700 (890)	No reportan	[33]
De 1100 a 700 (845)	No deducible (490)	[30]	1100 a 750 (890-830)	No reportan	[42]
De 1200 a 700 (830-818)	De 525 a 425 (480)	[40]	De 1055 a 700	No reportan	[43]
De 1200 a 700 (872-868)	De 525 a 425 (~485)	[72]	1100 a 800 (930-960)	No reportan	[44]
De 1100 a 750 (830)	Entre 750 y 500 *	[73]	De 1100 a 700 (850)	De 500 a 400 (465)	[48]
De 1200 a 600 (840)	De 500 a 400 (450)	[85]	De 1100 a 700 (843)	No reportan	[66]
De 1200 a 900 (850)	No reportan	[91]	De 1100 a 700 (~950)	No reportan	[70]
-----			De 1100 a 750 (840)	De 525 a 450 (480)	[107]
La mayoría de las investigaciones solo centran su interés en destacar el intervalo reducido o el valor donde se encuentra el pico máximo de absorbancia, por ende, la información de los anchos de banda de absorción ha sido deducida al analizar con detalle la gráfica de absorbancia en IR que reporta cada investigación.					

Tabla 2.3. Bandas y picos máximos de absorción en IR correspondientes a los enlaces químicos de Si-N de películas delgadas de SiN_x crecidas mediante varias técnicas de CVD y sputtering.

Si bien, la variación de la posición del pico máximo de absorción y el amplio ancho de la banda de absorción en IR es producto de distintos factores, ambas características son sensibles a los grados de estequiometría y cristalinidad de las películas delgadas de SiN_x [26]; una estequiometría diferente a la ideal propicia un corrimiento del pico máximo [107] y una pobre cristalinidad (mayor amorficidad) genera una banda de absorción ancha, pues es algo característico de películas delgadas de $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ y SiN_x [27,91,106].

Las películas delgadas de SiN_x suelen presentar contaminación por oxígeno (O), independientemente de que técnica de CVD o de sputtering haya sido utilizada para su depósito. El oxígeno es más electronegativo y reactivo que el nitrógeno, por ende, es difícil evitar su incorporación durante el

proceso de depósito y al exponer la película ya crecida al ambiente. El contenido de oxígeno no solo aporta al ensanchamiento de las bandas de absorción en IR de las películas de SiN_x , sino que también puede generar un hombro asociado a enlaces Si-O, pues, estos enlaces tienen frecuencias con bandas y/o picos de absorción en IR característicos en los intervalos de $540\text{-}440\text{ cm}^{-1}$ y $1120\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ [26,40,43,107]. Otro elemento contaminante que siempre está presente en películas de SiN_x obtenidas mediante técnicas de CVD es el hidrógeno (H), aunque fácilmente se puede notar que las bandas de absorción en IR de los enlaces Si-H (entre 2250 y 2000 cm^{-1}) y N-H ($3230\text{-}3360\text{ cm}^{-1}$ y $1170\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$) prácticamente no se traslapan con las bandas de absorción de los enlaces químicos de Si-N [26,33,34,38,44,48,66,70,107]. El contenido de hidrógeno afecta fuertemente las propiedades de las películas delgadas de SiN_x , de ahí que suela ser importante analizar la presencia de hidrógeno en este tipo de películas [26,34,48,66].

2.1.3. Espectro de absorción de UV-Vis-NIR de películas delgadas de SiN_x

La caracterización de la absorción del espectro de IR medio puede complementarse con la caracterización de la absorción en los rangos de radiación ultravioleta (UV, entre 200 y 380 nm), visible (Vis, entre 380 y 780 nm) e infrarrojo cercano (NIR, entre 780 y 3300 nm) para sustentar el amplio rango del espectro electromagnético en el que las películas delgadas de SiN_x presentan transmitancia óptica, es decir, absorbancia óptica prácticamente nula.

Algunas investigaciones han utilizado la espectrofotometría por UV-Vis-NIR, en un rango aproximado de λ de 200 a 3000 nm , para caracterizar películas delgadas de SiN_x que particularmente obtuvieron con fase amorfa ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ o SiN_x) [11,27,30,52,87,91]. Estos trabajos muestran que las películas tienen curvas de transmitancia, o absorbancia óptica⁸, algo irregulares en una parte del espectro visible y con alta transmitancia (baja absorbancia) desde el NIR hasta λ cercanas a 550 nm , donde la transmitancia disminuye exponencialmente, esa parte de la curva se denomina banda de absorción óptica. Tal como sucede con la absorción en IR, la irregularidad en la curva de transmitancia o absorbancia óptica y el inicio de la banda de absorción son características sensibles a distintos factores; los grados de estequiometría y amorficidad de las películas delgadas de SiN_x están ligados a las condiciones de depósito, de ahí que cada investigación obtenga curvas con cierta similitud, más no totalmente iguales.

2.2. Métodos comunes para depositar películas delgadas de SiN_x

Las técnicas de sinterizado más utilizadas en la industria para la obtención de Si_3N_4 en bulto comercial son la reducción carbotérmica de SiO_2 y la síntesis en fase sólida (nitruración directa de Si o prensado en caliente del Si_3N_4 en polvo), ambos procesos térmicos en una atmósfera de N_2 [18,93]. Con la reducción carbotérmica de SiO_2 y la nitruración directa de Si se obtiene Si_3N_4 en polvo o su aplicación en recubrimientos de otros materiales, particularmente metales. Para su obtención como película delgada empezaron a usarse métodos de depósito en fase vapor, destacando la técnica de CVD convencional con altas temperaturas de trabajo, pues, esta permitió conseguir películas delgadas de SiN_x de alta calidad estequiométrica y cierto grado de cristalinidad.

La necesidad de la electrónica por trabajar con sustratos que no soportan altas temperaturas fue la razón principal para desarrollar distintas configuraciones de CVD, cada una con un conjunto de

⁸ Exceptuando el trabajo de Vila et al. (2002) quienes presentan curvas de absorbancia óptica [91], las distintas investigaciones destacadas han analizado la caracterización por espectrofotometría por UV-Vis-NIR con curvas de transmitancia óptica.

parámetros que influyen directamente en las propiedades de las películas. Adicionalmente, las técnicas de PVD, sputtering principalmente, permiten obtener películas con temperaturas más bajas que las trabajadas con técnicas de CVD, por eso también han sido utilizadas para obtener películas delgadas de SiN_x estudiando sus propiedades y potenciales aplicaciones, sólo que con mucho menos auge que las técnicas de CVD. A continuación, se resumen algunas características relevantes de las técnicas de CVD convencional, LPCVD y PECVD, pues, se consideran la base de las demás configuraciones de CVD conocidas. Luego se expone la técnica de sputtering, detalles característicos de su funcionamiento y algunas configuraciones.

2.2.1. Depósito químico en fase vapor.

Es un método de depósito en fase gas comúnmente utilizado para obtener materiales sólidos de alta calidad estequiométrica en forma de película delgada, permite depositar una vasta cantidad de materiales, principalmente compuestos. Este método se caracteriza por usar una mezcla de gases precursores volátiles, a veces tóxicos, cuyos elementos constituyentes son disociados y usados para formar el compuesto deseado sobre la superficie de un sustrato. Si bien, esta técnica permite controlar la composición del material depositado y obtener depósitos con buena homogeneidad, incluso en zonas rugosas de difícil acceso para las especies depositantes, sobresalen dos aspectos negativos: por un lado, las altas temperaturas necesarias para la activación de gases y el proceso de depósito pueden dar lugar a la desorción de elementos reactivos que conforman el material de la película en crecimiento y/o dañar el sustrato en caso de ser relativamente sensible a altas temperaturas. Por otro lado, es complicado controlar la llegada indeseada de subproductos de los gases precursores a la superficie del sustrato, convirtiéndose en contaminantes y afectando la estequiometría del compuesto [65].

De modo general y sencillo, el proceso de depósito de las técnicas CVD comienza con el transporte de los gases precursores hacia la cámara de reacción, regulando sus velocidades de flujo con algún medidor de flujo másico. Se utiliza un método de activación (temperatura, radiación o plasma) para excitar los gases precursores propiciando su ruptura química y obtener sus elementos constituyentes por separado. Luego, sobre la superficie de un sustrato, esos elementos reaccionan químicamente entre ellos y/o con la superficie del sustrato lo cual da lugar a la formación del compuesto deseado como película delgada. Debido a que los gases precursores ocupan todo el volumen de la cámara de reacción, el compuesto se genera tanto en el sustrato como en las paredes de la cámara en forma de recubrimiento. La parte final del proceso es la desorción y evacuación de subproductos de la cámara de reacción, estos son elementos y/o moléculas de los gases precursores que no aportan a la formación del compuesto deseado [75].

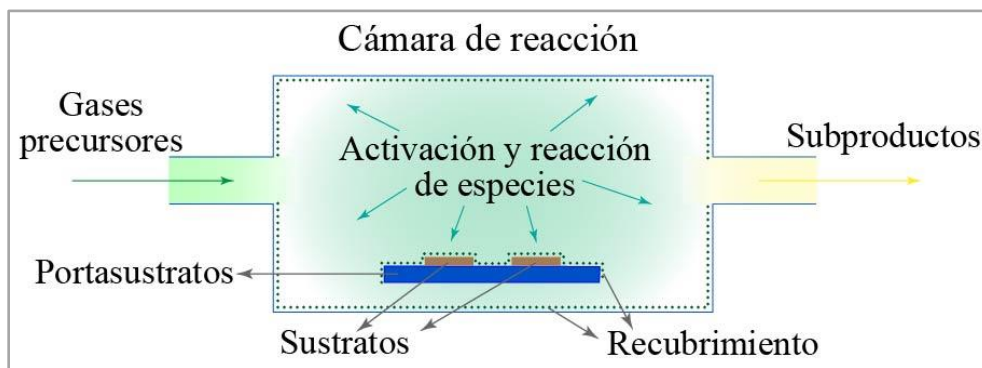


Figura 2.3. Diagrama representativo de la cámara de reacción de un equipo de CVD; hecho en Adobe Illustrator.

El método de activación es la característica principal que diferencia a las configuraciones desarrolladas de la técnica de CVD. Cada método de activación implica usar un conjunto de parámetros de depósito específico, sin embargo, todas las configuraciones tienen en común la necesidad de controlar el flujo de gases precursores, la presión de la cámara de reacción y la temperatura de trabajo. La activación térmica fue el primer método empleado en técnicas de CVD convencional y LPCVD, posteriormente la activación por plasma surgió como un método conveniente para reducir las temperaturas de trabajo.

En los procesos de depósito de películas delgadas de SiN_x con técnicas de CVD, las fuentes precursoras de Si y N predominantes son los gases de silano (SiH_4) y amoníaco (NH_3), en un ambiente de gas Ar, H_2 y/o N_2 . El N_2 se usa como gas reactivo que complementa a los constituyentes de los gases precursores para obtener películas delgadas de SiN_x con una estequiometría cercana a la ideal. El H_2 y el Ar son usados como gases de trabajo en aquellas técnicas que requieren una activación de especies por plasma, siendo mayoritariamente usado el Ar.

2.2.1.1. CVD a baja presión (LPCVD)

Un aspecto clave en el método de CVD, que no presenta el de PVD, es la formación de una capa límite cerca de la superficie del sustrato donde se forma el compuesto deseado, esto debido a la disminución de la velocidad del flujo de gases en esa zona, pues, dicho flujo obedece las leyes de comportamiento típico de un fluido en contacto con una superficie sólida; la velocidad a la que se desplace el gas será menor conforme esté más cerca al sustrato debido al rozamiento presente. Además, mayor disminución de la velocidad del flujo de gas cerca del sustrato implica que las diferencias de presiones y temperaturas entre el gas de la capa límite y el gas lejos del sustrato sean mayores. Esto es importante porque afecta las velocidades de dos procesos que ocurren en la superficie del sustrato, estos son la difusión de los átomos reactivos y las reacciones que dan lugar al compuesto, e influyen fuertemente en la velocidad de depósito (v_d) de la película [65]. Otro aspecto relevante es que los átomos reactivos provenientes del gas lejos del sustrato deben superar la capa límite para formar la película deseada. Por lo anterior, usar la técnica de LPCVD resulta conveniente para minimizar los efectos negativos de la capa límite.

La v_d de las películas delgadas crecidas mediante CVD depende de la etapa más lenta de los distintos procesos que ocurren durante la reacción, uno de ellos es la difusión de los átomos reactivos. Como la velocidad de difusión aumenta considerablemente cuando se disminuye la presión, manteniendo una temperatura constante, la v_d mejora y puede controlarse con menor dificultad. Adicionalmente, trabajar con presiones bajas permite realizar depósitos simultáneos en una mayor cantidad de muestras y con espesores prácticamente igual de homogéneos [65]. Así, el desarrollo de LPCVD con activación térmica resultó ser una técnica económica para usarse en la electrónica y suficientemente llamativa para el depósito de materiales aislantes. En el caso de las películas delgadas de SiN_x , se puede trabajar con presiones entre 1 y 10 mTorr y las temperaturas de trabajo deben ser mayores a 700 °C, favoreciendo la obtención de películas delgadas de SiN_x homogéneas en composición, espesor y buena estequiometría.

2.2.1.2. CVD asistido por plasma (PECVD)

El avance de la electrónica propició la necesidad de obtener películas delgadas de distintos materiales con temperaturas más bajas a las trabajadas con LPCVD, principalmente por la variedad de materiales usados como sustrato y que no soportan altas temperaturas, ya sea porque se deforman [18,34,36] o porque son un material compuesto o una heteroestructura cuyos elementos con bajo punto de fusión se evaporan parcialmente afectando el proceso de depósito [27,33,65]. Para contrarrestar lo anterior, una

estrategia novedosa en la técnica CVD fue crear un plasma denso dentro de la cámara de reacción como método de activación alternativo al térmico, esto se consigue aplicando un campo eléctrico (\vec{E}) intenso al interior de la cámara para generar una descarga eléctrica que activa los gases precursores. La densidad y estabilidad del plasma dependen del voltaje suministrado para generar el \vec{E} . Actualmente se suministran RF para crear el plasma optimizando su rendimiento y densidad, a su vez, nuevos parámetros se consideran en el proceso de depósito como la potencia de RF (PRF) y los ciclos de trabajo de las RF [6].

Usar plasma como método de activación de los gases precursores no solo permite trabajar con bajas presiones (10^{-3} y 1 Torr), sino que favorece la obtención de películas con buena densidad, con tendencia a tener estrés compresivo y altas v_d [6]. Además, facilita trabajar con temperaturas mucho más bajas que con LPCVD (menores a 400 °C) porque la energía de disociación de los elementos reactivos se obtiene del plasma. Los elementos que reaccionan en la superficie del sustrato para generar el compuesto llegan desde el plasma con una considerable energía, por lo tanto, el sustrato no requiere calentarse a altas temperaturas para asegurar la difusión y reacción de los elementos activos. A pesar de estas ventajas, la uniformidad, homogeneidad, estequiometría y/o algunas otras propiedades de los depósitos obtenidos mediante PECVD no son mejores que las conseguidas por LPCVD; disminuir la temperatura es un factor muy influyente. Además, es difícil controlar la llegada de elementos activos provenientes de los gases precursores disociados en el plasma (impurezas). Aun así, PECVD es la técnica más empleada en microelectrónica para la fabricación de dispositivos electrónicos y circuitos integrados.

2.2.2. Depósito físico en fase vapor

Las técnicas de CVD necesitan gases precursores como fuente de los elementos reactivos necesarios para formar el compuesto deseado. En el caso de las técnicas de PVD se utiliza un material en fase sólida y se evapora a baja presión, sometiéndolo a altas temperaturas o a un bombardeo de iones energéticos que propicien su pulverización. Si bien la evaporación térmica en vacío es una técnica sencilla y útil en el depósito de materiales metálicos por sus altas temperaturas y la configuración del proceso, es poco eficiente tanto en el depósito de materiales compuestos como en la obtención de recubrimientos densos, homogéneos y con buena cristalinidad [75]. La pulverización catódica (sputtering) y sus distintas configuraciones surgieron como una alternativa potencial para solventar varios de esos problemas [86].

2.2.2.1. Aspectos básicos y relevantes de la técnica de sputtering

La base de toda técnica de sputtering es el bombardeo iónico intenso de un material sólido (blanco) para obtenerlo en fase vapor (pulverizarlo) y depositarlo sobre un sustrato como recubrimiento o película delgada, para ello es necesario crear un plasma y, con sus iones, pulverizar el blanco. Dos métodos permiten hacer este tipo de depósito, el menos usado es el de haces de iones con una pistola iónica, en este se crea el plasma en un contenedor separado de la cámara de depósito y sus iones se extraen en forma de haz para pulverizar la superficie del blanco. El otro, más utilizado y abordado en adelante, es la creación del plasma dentro de la cámara de depósito y cerca de la superficie del blanco, siendo así pulverizado por el bombardeo iónico provocado por la diferencia de potencial (V) que genera el plasma.

Considere una cámara de depósito en cuyo interior hay dos electrodos, un ánodo (portasustratos) y un cátodo (donde se coloca el blanco), ubicados en lados opuestos de la cámara y paralelos entre sí, ver [figura 2.4](#). Si se permite el flujo de un gas inerte en la cámara, comúnmente Ar por ser el más económico, y se suministra altos valores de V entre el ánodo y el cátodo, es posible generar la ruptura dieléctrica del

gas dando lugar a electrones libres y especies iónicas positivas. Gracias a la V los electrones libres ganarán suficiente energía para colisionar con los átomos neutros del gas, produciendo más electrones libres y especies iónicas positivas y, por consiguiente, creando un plasma estable. A su vez, los iones se encaminarán hacia el blanco, pulverizando su superficie mediante procesos de transferencia de momento de los iones incidentes a los átomos del blanco, además de generar electrones secundarios. Estos últimos son importantes porque se incorporan al plasma y, si logran ganar suficiente energía, ayudan a propiciar nuevos procesos de ionización en cascada aportando a la conservación de la densidad del plasma. Lo anterior sustenta aquello que se conoce como descarga autosostenida en un plasma [75].

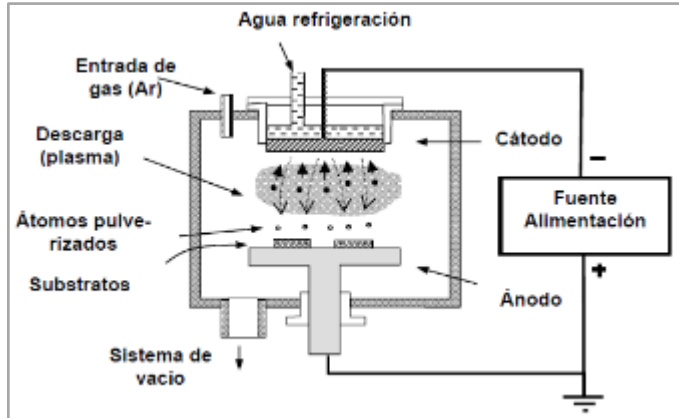


Figura 2.4. Diagrama representativo de la cámara de depósito de un equipo de sputtering, tomada de Albella (2003) [75].

Debido a las altas energías que adquieren los iones positivos en el plasma y el amplio rango de energías que pueden presentar (desde 1 eV hasta más de 50 keV), cuando estos inciden en la superficie del blanco desprenden varios átomos y generan colisiones internas en cascada desplazando de sus posiciones basales a los átomos internos cercanos a la superficie y favoreciendo así la expulsión de uno que otro átomo interno de manera indirecta [108]. Además, si la energía de los iones es de decenas de keV, estos penetran profundamente el blanco disipando su energía en zonas alejadas de la superficie, lo que conlleva a una baja o nula expulsión de átomos, mayor calentamiento, daño e implantación del ion en el blanco. Adicionalmente, hay una energía umbral necesaria para propiciar la pulverización y, si bien depende de los elementos que conforman el blanco y el gas ionizante, es seguro que la energía de los iones incidentes debe ser convenientemente mayor a la energía de enlace entre los átomos de la superficie del blanco; generalizando, oscila entre 10 y 50 eV [75,108].

La intensidad del bombardeo iónico al que se expone el blanco puede asociarse a la densidad de potencia (ρ_p) y, como se explicará posteriormente, depende indirectamente de la V necesaria para obtener las especies iónicas energéticas que generan el plasma. En procesos de sputtering la ρ_p puede tener valores de varias unidades hasta decenas de W/cm^2 , entre 1 y 36 para magnetrón sputtering-DC [109]. Adicionalmente, con la información de varias investigaciones de películas delgadas de SiN_x reportadas en las tablas 1.1, 1.2 y 1.3 es posible deducir que sus ρ_p están entre 0.84 y $14.4 W/cm^2$.

Las presiones de trabajo en procesos de sputtering deben ser del orden de medio vacío, de 10^{-1} a 10^{-3} Torr, así se asegura una cantidad de gas de pulverización idónea para tener un recorrido libre medio de los electrones ni muy grande ni muy pequeño, produciendo una gran cantidad de ionizaciones en cascada y así crear el plasma, además de mantenerlo estable. Un factor inevitable es el calentamiento del blanco debido a la energía disipada en forma de calor por los iones incidentes, por ello es importante refrigerar el cátodo evitando su calentamiento excesivo. Adicionalmente, todo equipo de sputtering

debe tener una conexión de potencial a tierra, generalmente conectada al ánodo, para evitar cualquier tipo de descarga eléctrica intensa e indeseada entre los electrodos y las paredes de la cámara de depósito. Esto como medida de seguridad protegiendo el equipo, los usuarios y el lugar de trabajo.

Rendimiento de pulverización (RP)

La eficiencia de los procesos de sputtering se cuantifica con el RP del blanco, básicamente este parámetro se define como el número de átomos expulsados por cada partícula ionizada incidente. Este rendimiento está ligado a la transferencia de momento entre las partículas interactuantes, de ahí que dependa de las masas de los iones incidentes y de los átomos del blanco, de las energías de los iones incidentes y de enlace entre átomos en el blanco, y del ángulo de incidencia de los iones. Además, la estructura cristalina del material en el blanco también influye en dicho rendimiento [75,76,110].

La técnica de sputtering tiene la ventaja de que se pueden usar blancos de materiales compuestos para depositar dicho material conservando la estequiometría del blanco, solo que el RP del compuesto es menor que los RP de los elementos individuales debido a la mayor energía de enlace que suele presentar. De ahí que se considere la transferencia de momentos como el proceso que gobierna la pulverización en vez de ser un proceso térmico [110]. Sin embargo, esa ventaja se pierde cuando la diferencia entre los RP de cada elemento individual es considerable. Pensando en un compuesto binario como referente, el elemento con mayor RP , el más volátil, será pulverizado con mayor velocidad haciendo que las primeras capas de la película sean ricas en ese material y la superficie del blanco empiece a ser rica en el otro. Esto propicia que el elemento con bajo RP compense su bajo RP con su mayor presencia en el blanco mientras que el déficit del primer material en el blanco se compensa con su alto RP , de esta manera, la velocidad de pulverización de ambos materiales no será muy diferente ayudando a que las posteriores capas de la película sean estequiométricas [75]. Claro, conforme continúe el proceso de depósito, es factible que llegue un punto en el que la superficie vuelva a quedar rica en el elemento con menor RP dando lugar a una etapa similar a la de la pulverización inicial, repitiendo cíclicamente el comportamiento ya explicado.

Densidad de potencia (ρ_P)

En las investigaciones de películas delgadas que trabajan con equipos de CVD o PVD basados en plasma, particularmente en procesos de sputtering, es común reportar los rangos o valores de V , potencia eléctrica (P_E) o potencia de radiofrecuencia (PRF) usados. La ρ_P es otro parámetro importante porque cuantifica la intensidad energética con la que se pulveriza un blanco, pero rara vez es mencionado. Los equipos de sputtering tienen una infraestructura diferente, la cámara de depósito y sus componentes internos son los que más varían. De lo anterior destaca la diferencia de tamaños entre los cátodos de dichos equipos y, por consiguiente, los blancos que se les adapte ya que influyen en el tamaño de la muestra, en la cantidad de muestras que puedan usarse en un depósito, en una buena uniformidad de la película y en la P_E o PRF suficiente para generar una ρ_P que pulverice adecuadamente el blanco en el equipo a disposición [86].

Los equipos de sputtering son asistidos por una fuente de poder de DC o AC para suministrar la V con la cual generar el plasma y que, junto con la corriente eléctrica (I_E), permite saber la P_E o PRF . Recuérdese que $P_E = V \cdot I_E$, esto aplica con DC y RF . Para una intensidad y forma de campo magnético (\vec{B}) óptimo, un sistema magnetrón opera con una relación inusual de corriente-voltaje dada por $I_E = CV^\Pi$, donde C y Π son constantes del gas y del material del sistema. Mientras C toma valores muy pequeños ($\sim 10^{-13}$), Π

puede ser de 5 a 10 [108,109]. Con lo anterior se cumple que $P_E = CV^{\Pi+1}$, igual sucede con la PRF . Dado que la ρ_P es la cantidad de P_E o PRF aplicada por unidad de área pulverizada, $\rho_P = P_E/A_r$ o $\rho_P = PRF/A_r$ (unidades de W/cm^2), dos procesos de sputtering con igual P_E o PRF aplicado y distinto tamaño del blanco arrojarán diferentes valores de ρ_P . Como la ρ_P depende inversamente del área pulverizada, será mayor para el blanco más pequeño experimentando una mayor intensidad de pulverización, eyectando más átomos, con más energía, favoreciendo la v_d y algunas características de la película. Los últimos 4 aspectos se cumplen siempre y cuando no sea muy alta la energía de los átomos incidentes porque puede afectar el proceso generando daño y bajo RP en el blanco.

Sputtering reactivo, cuasi-reactivo y no reactivo

Las técnicas de sputtering tienen la ventaja de no necesitar el uso de gases tóxicos o reactivos para depositar películas delgadas, solo es esencial usar un gas inerte (Ar es el más usado) para generar el plasma de trabajo y pulverizar el blanco de material elemental o compuesto que se quiera depositar. Pero, aunque se conserve la estequiometría del blanco, es más difícil pulverizar un blanco de material compuesto que un blanco de material elemental debido a la diferencia entre los RP de los elementos del compuesto y, en algunos casos, hay pérdida del elemento más volátil durante su transporte hacia el sustrato, ambas situaciones hacen que la estequiometría no se conserve [75,76]. A raíz de lo anterior, puede resultar conveniente el uso de un gas reactivo; varias opciones de depósito con sputtering son posibles al momento de depositar materiales compuestos, cada una con sus ventajas y desventajas.

- I. **Depósito no reactivo:** solo se usa un gas inerte para pulverizar el blanco cuyo material compuesto es justamente el que se quiere depositar en forma de película delgada. Aunque el RP pueda ser bajo, es posible mejorarlo encontrando condiciones de depósito óptimas. Puede presentarse contaminación por iones del gas de pulverización, pero es leve y solo se hace relevante cuando el bombardeo iónico es demasiado energético o cuando el material es aislante o semiconductor, especialmente si se trabaja con un equipo de sputtering asistido por una fuente de DC .
- II. **Depósito cuasi-reactivo:** se caracteriza por usar un blanco del material compuesto a depositar, un gas inerte como pulverizador y un gas reactivo del elemento más volátil o con menor RP , lo último para compensar la pérdida o el déficit de dicho elemento en la composición del material depositado y aumentar la probabilidad de obtener la estequiometría deseada. Es importante que el flujo del gas reactivo sea varias veces menor que el flujo del gas inerte, además de que la presión parcial del gas reactivo sea mucho menor a la presión total trabajada en procesos que solo usan ese gas reactivo como ambiente [76]. Puede presentarse envenenamiento del blanco, exceso del material que se quiere compensar en la composición o cambios en algunas características y propiedades de las películas. Por ejemplo, en el depósito de películas delgadas de SiN_x puede usarse un blanco de Si_3N_4 , Ar como gas de trabajo y N_2 como gas reactivo para evitar que la película depositada sea rica en Si y alcanzar la estequiometría ideal ($Si/N=0.75$). Sin embargo, las películas crecidas pueden ser ricas en N, disminuir mucho las v_d y variar sus propiedades eléctricas [10,85], entre otras cosas.
- III. **Depósito reactivo:** este caso se denomina reactivo porque el blanco no aporta todos los elementos necesarios para obtener el compuesto deseado, se necesita de una reacción entre el elemento suministrado por el blanco y el(los) gas(es) de reacción. Es el más trabajado debido a que se suele usar un blanco de material elemental porque es más económico y fácil de pulverizar que un blanco de material compuesto. Se utiliza un blanco cuyo material sea uno de los elementos constituyentes

del compuesto, un gas reactivo por cada elemento faltante y necesario para formar el compuesto⁹, y el gas inerte para la pulverización óptima del blanco. Es necesario utilizar un gas inerte en este tipo de procesos (sputtering reactivo) porque los gases reactivos no son efectivos en la pulverización [76], el depósito de películas delgadas de SiN_x es un claro ejemplo, ver tablas 1.2 y 1.3.

En la mayoría de las investigaciones solo se diferencian los procesos si se trabaja con un gas reactivo o no, por lo tanto, si al menos se usa un gas reactivo el proceso es considerado reactivo, de ahí que el término cuasi-reactivo sea escasamente usado. Tanto en el depósito cuasi-reactivo como en el reactivo se puede presentar envenenamiento del blanco, principalmente con iones del gas reactivo, afectando el *RP*, la *v_d* y las propiedades de las películas obtenidas. Todo esto es más probable cuando el proceso de sputtering es asistido por una fuente de *DC*, cuando el bombardeo iónico es muy energético debido a altos valores de *V* o *PRF*, o cuando se usa un blanco de material aislante o semiconductor.

Ventajas y desventajas de las técnicas de sputtering

En general, las configuraciones de sputtering tienen ventajas y desventajas que dependen del equipo, de los parámetros y de los materiales trabajados, estas se presentan resumidamente en la siguiente tabla.

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> - Bajas temperaturas de trabajo. - Versatilidad para pulverizar y depositar materiales de diversa naturaleza: conductores, semiconductores, aislantes, dieléctricos, cerámicos, elementales o compuestos y aleaciones.* - Depósito de compuestos, mezclas o aleaciones manteniendo la composición del blanco.* - Las condiciones de pulverización son fácilmente reproducibles. - Generación del plasma en una zona cercana a la superficie del blanco y alejada del sustrato, mejorando la pulverización, además de evitar contaminación y daño por iones o radiación en el sustrato.* - Fácil control de la velocidad de pulverización del blanco y, por ende, de la velocidad de depósito. - El blanco tiene gran durabilidad y se puede adaptar a la superficie del sustrato. Además, es una fuente de pulverización estable y no unidireccional. - Velocidades de depósito bajas respecto a las de las técnicas de CVD, lo que favorece el control de espesor de las películas. - Buena adherencia de la película depositada al sustrato por la alta energía que pueden presentar los átomos incidentes. - Relativo bajo calentamiento radiativo del sustrato comparado con procesos CVD y evaporación térmica en vacío.* - Se pueden usar gases reactivos y activarlos con el plasma. - Se puede hacer pre-pulverización en el blanco y el sustrato para eliminar la capa de óxido nativa. - Obtención de varias muestras en un mismo proceso de depósito. 	<ul style="list-style-type: none"> - Refrigeración del cátodo necesaria para disipar el calentamiento constante producido por el bombardeo iónico en el blanco. - Blancos de materiales con baja resistencia al choque térmico, principalmente aislantes, pueden fracturarse fácilmente por calentamiento.** - Los patrones de pulverizado en el blanco no suelen ser uniformes y puede afectar las propiedades de las películas. - Los blancos son caros, especialmente si son de materiales compuestos. - Calentamiento del sustrato por la incidencia de átomos, lo que puede afectar al sustrato o al crecimiento de la película. - Contaminación de la película por radiación de alta energía, por incidencia de iones y/o átomos del gas de trabajo.** - Contaminantes gaseosos no eliminados en el proceso de vacío pueden activarse en el plasma aumentando la probabilidad de contaminación en la película crecida.

⁹ Aquí se considera el caso general en el que los materiales depositados como películas delgadas se conforman por más de dos elementos, pero, en la mayoría de los casos, los compuestos depositados son binarios. Hay equipos de sputtering que permiten adaptar más de un blanco de material elemental, evitando usar un gas reactivo o más de uno (co-depósito de materiales).

- * Ventajas que aplican principalmente a la configuración de magnetrón sputtering.
- ** Desventaja que es más controlable y minimizada en configuraciones de magnetrón sputtering.

Tabla 2.4. Ventajas y desventajas generales de las distintas técnicas de sputtering.

2.2.2.2. Algunas configuraciones o técnicas de sputtering

A continuación, se presentan con cierto detalle algunas configuraciones de la técnica de sputtering, cada una desarrollada con la finalidad de solucionar inconvenientes y limitaciones propias del proceso.

Sputtering asistido por DC (sputtering-DC)

DC y AC son los dos tipos de fuente de poder usados para generar el plasma de trabajo, con altos valores de V o PRF respectivamente. Cualquier técnica de sputtering se fundamenta en la primera configuración desarrollada, la más sencilla, esta es conocida como sputtering diodo DC (sputtering-DC). Consta de una cámara de depósito con dos electrodos planos paralelos adaptados en su interior; uno hace de cátodo (donde se pone el blanco) y el otro de ánodo (portasustratos), separados por una distancia conveniente que permita generar el plasma de trabajo (entre 3 y 10 cm dependiendo del tamaño de la cámara de depósito); con un sistema de refrigeración acoplado al cátodo y una fuente de poder que suministre unos cuantos miles de voltios, necesaria para crear y mantener estable el plasma. Para amenidad del lector, nuevamente se muestra la figura 2.4 representativa de una cámara de depósito de sputtering.

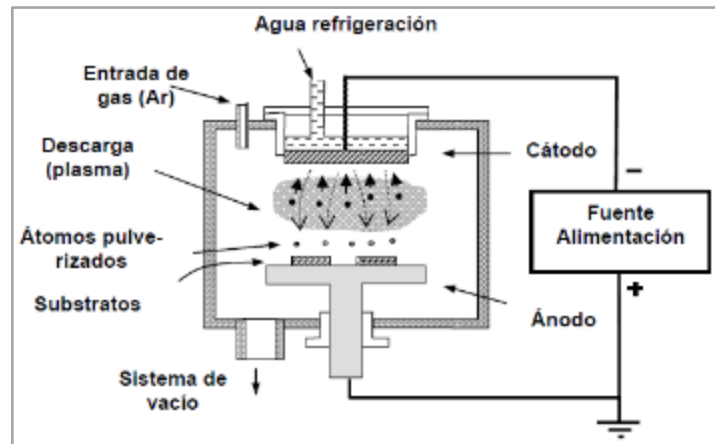


Figura 2.4. Diagrama representativo de la cámara de depósito de un equipo de sputtering, tomada de Albella (2003) [75].

Los procesos de sputtering-DC necesitan altos valores de V , por ende, solo se pueden usar blancos de material conductor porque en materiales aislantes y semiconductores se genera acumulación de carga debido a la constante incidencia de iones positivos. Algo similar ocurre cuando se usa un gas reactivo con blancos metálicos, pues, fácilmente pueden crearse zonas de material compuesto en la superficie del blanco disminuyendo su conducción eléctrica. Ambos casos se catalogan como envenenamiento del blanco, afectan considerablemente su RP y, por consiguiente, el depósito de la película delgada. Una ventaja de sputtering-DC es la posibilidad de generar un plasma uniforme en un área de pulverización grande, con una superficie que puede ser plana o tener alguna geometría conveniente [76].

Sputtering asistido por AC y RF (sputtering-RF)

Una manera de solucionar los problemas causados por el envenenamiento del blanco es el uso de una fuente de AC. Revertir periódicamente el sentido de la V es una acción análoga de invertir la condición

de electrodos del blanco (cátodo) y del portasustratos (ánodo). Esto permite que, en el primer medio ciclo de la inversión de V , el blanco sea pulverizado por la incidencia de iones y que, en el segundo medio ciclo, los electrones incidan en la superficie del blanco compensando la carga positiva acumulada. Usando frecuencias menores a 50 KHz la pulverización es similar a la generada en sputtering-DC y es posible que, en cada medio ciclo, la película sea pulverizada mejorando su pureza [76].

El proceso de pulverización puede mejorarse aplicando AC del orden de radiofrecuencias mayores a 50 KHz porque la movilidad de los electrones y de los iones cambia considerablemente debido a sus masas. Por ejemplo, con radiofrecuencias mayores a 500 KHz es posible confinar el plasma en el espacio que hay entre los electrodos, pues, los electrones adquieren suficiente energía para provocar colisiones ionizantes oscilando en un espacio más reducido mientras los iones prácticamente se mantienen en reposo [75]. Actualmente los equipos científicos e industriales trabajan con 13.56 MHz de radiofrecuencia. En la técnica de sputtering-RF el parámetro de depósito que se destaca es la PRF , medida en watts (W), y no la V .

Aunque la técnica de sputtering-RF permita depositar materiales aislantes, la v_d es baja, pero, más importante que eso, la mayoría de los materiales aislantes tienen baja conductividad térmica y son frágiles; la energía que recibe el blanco por el intenso bombardeo iónico se disipa en forma de calor, por lo tanto, un blanco de material aislante puede romperse a causa del bombardeo iónico altamente energético o por el fuerte cambio de temperatura que experimenta, especialmente si se usan PRF muy altas. Adicionalmente, aplicar altas PRF puede generar incidencia de iones y electrones tanto en las películas depositadas como en los sustratos, además de daños por radiación y temperatura, complicando el uso de sustratos de materiales semiconductores, aislantes y/o sensibles a la temperatura como plásticos [18,75].

Magnetron sputtering

Una manera efectiva de contrarrestar algunas las complicaciones y limitaciones de la técnica de sputtering-RF es acoplar un arreglo de imanes (magnetron) al respaldo del cátodo del equipo de sputtering (magnetron sputtering) para mantener un campo magnético estático de unos cientos de Gauss cerca al blanco, confinando el plasma en una zona cercana a su superficie y alejada del sustrato.

En todas las técnicas de sputtering la pulverización del blanco también genera electrones secundarios que siguen caminos unidireccionales aportando poco a la descarga y estabilidad del plasma. En magnetron sputtering son eficientemente aprovechados valiéndose de un efecto físico bien conocido, los electrones siguen trayectorias cerradas sin perder energía cuando están inmersos en un campo magnético [109]. La gran diferencia entre las masas de los átomos y los electrones conlleva a que los primeros prácticamente no sean afectados por el campo magnético al ser mucho más pesados, mientras que los electrones son redireccionados siguiendo trayectorias helicoidales dentro del plasma. Como resultado los electrones disminuyen su camino libre medio, aumentan su probabilidad de experimentar colisiones y, por consiguiente, aumenta la ionización de átomos. De esta manera se genera un plasma denso cerca de la superficie del blanco y lejos del sustrato, evitando la contaminación por iones o electrones en la película, además de daño por radiación y/o temperatura tanto en la película como en el sustrato. Asimismo, los iones pulverizantes son más energéticos mejorando el RP del blanco y la v_d , entre otras características.

Con magnetron sputtering se puede alcanzar presiones de trabajo más bajas que sputtering asistido por DC o RF (menores a 5 mTorr), mejorando la direccionalidad de los átomos pulverizados al tener menor

probabilidad de perder energía en colisiones inelásticas cuando atraviesen el plasma en su camino hacia el sustrato [111]. Además, la V que genera la descarga eléctrica en el plasma y direcciona los iones hacia la superficie del blanco es varias veces menor que las necesarias en sputtering asistido por DC o RF [75].

Aplicar un voltaje de polarización bias (V_b) negativo en el ánodo es una alternativa para propiciar el bombardeo de iones positivos del plasma sobre la película en crecimiento, favoreciendo la obtención de películas más densas y mejor estructuradas a partir de su pulverización. Además, facilita la activación del gas reactivo en caso de trabajar con uno, pues, esto se complica al confinarse el plasma lejos del sustrato [76]. Un detalle importante es que la configuración y geometría de la cámara de depósito es diferente en la mayoría de los sistemas de sputtering, por ende, aunque las presiones de trabajo sean similares, las P_E o PRF pueden variar ampliamente, desde decenas a un poco más de miles de watts (W), ver [tabla 1.3](#).

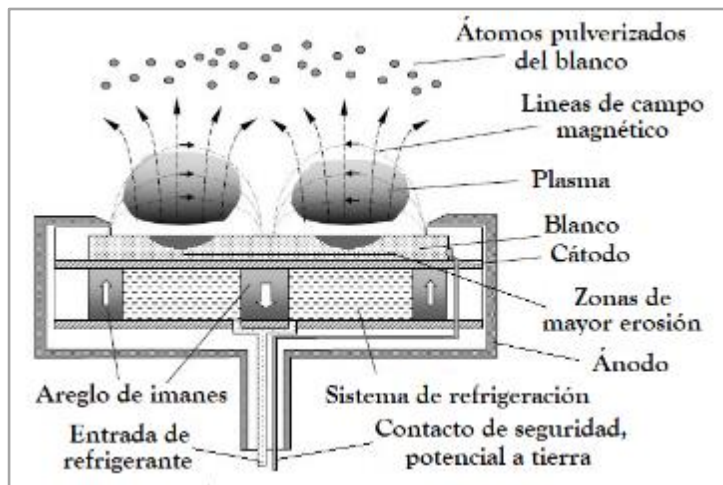


Figura 2.5. Diagrama del interior de una cámara de depósito de un equipo magnetrón sputtering. El cátodo es una placa metálica unida al arreglo de imanes y sobre el cual se coloca el blanco. El ánodo rodea a los imanes, al cátodo y a la zona de refrigeración, además de estar conectado al potencial a tierra. Tomada y adaptada de Albella (2003) [75].

La figura 2.5 es un ejemplo de la configuración magnetrón planar que se usa en equipos de sputtering, es la más trabajada y, por ende, la más común. El proceso de depósito por magnetrón sputtering se puede optimizar modificando convenientemente la interacción del campo magnético con las partículas cargadas para mejorar las características del plasma, el proceso de depósito y las propiedades de las películas obtenidas. Lo anterior se logra variando la geometría o ubicación de los electrodos para cambiar la disposición de las líneas de campo magnético del arreglo de imanes adaptado a dicha configuración geométrica; cátodo tipo planar, cátodo cónico con sustratos inclinados respecto a su normal, cátodo cilíndrico macizo o hueco son las configuraciones más destacadas y se clasifican como tipos de magnetrón balanceado [75,108]. En estas se adicionan imanes externos al arreglo magnetrón planar para superponer los campos magnéticos presentes y modificar las líneas de campo magnético del arreglo inicial, atrapando más electrones secundarios eyectados en la pulverización para mejorar la descarga del plasma y la v_d ; se favorece la creación de un plasma secundario cerca al sustrato, muy útil en procesos de depósito reactivo y modifica el proceso de crecimiento de las películas [112].

En magnetrón sputtering, la superficie del blanco no se pulveriza uniformemente, hay una zona de mayor erosión con una forma geométrica cerrada diferente para cada arreglo de imanes. En el arreglo magnetrón planar, dicha zona toma la forma de un círculo perfecto o alargado cerca al borde del blanco. Conforme se usa el blanco, la zona de erosión adquiere mayor profundidad formándose una zanja o surco pronunciado, el cual define la vida útil del blanco [109] y puede influir en algunas características y propiedades de las películas crecidas [111]. En la figura 2.6 puede verse el surco que se fue formando en el blanco usado en la presente investigación.

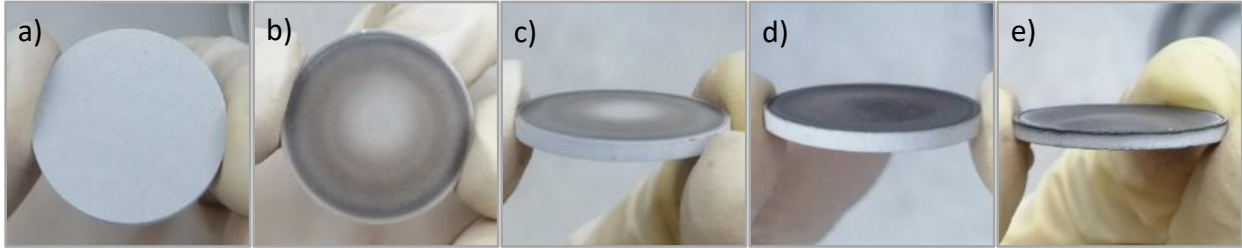


Figura 2.6. Secuencia de desgaste del blanco de SiN_x usado en la presente investigación, blanco: a) En buen estado, antes del primer depósito, b y c) Después del primer depósito, d) Después de 8 depósitos y e) Después de 30 depósitos.

Esta técnica ha sido extremadamente útil en la producción de películas delgadas de alta calidad con v_d razonables, especialmente de materiales compuestos, semiconductores y aislantes. Solo que, nuevamente, conviene trabajar con una fuente de poder de RF para contrarrestar el envenenamiento del blanco. Además, se puede escalar el tamaño del cátodo para utilizar varios substratos contiguos durante el mismo proceso, de ahí su importante uso en distintos sectores industriales para la producción comercial de películas delgadas.

Magnetron sputtering asistido por frecuencia media (MF) o DC pulsado

Aún con las ventajas de adaptar un magnetron al cátodo del equipo de sputtering, se presenta una complicación importante y es el fenómeno de arcos eléctricos que aparecen en procesos prolongados de depósito reactivo de materiales con blancos metálicos, pues, son producto del envenenamiento del blanco por acumulación de iones positivos y formación de material aislante en su superficie. Esto también puede ocurrir en las paredes de la cámara de depósito y en el ánodo, especialmente cuando se depositan películas gruesas de materiales aislantes. Todo eso provoca inestabilidad en el proceso de pulverización al opacar la condición conductora del ánodo, de ahí que el fenómeno sea conocido como ánodo desaparecido. Este problema es típico en procesos que usan una fuente de DC .

Una manera de solucionar este problema es utilizar fuentes de poder que suministren frecuencias medias o pulsos de ondas cuadradas de DC (entre 10 y 100 KHz) para propiciar la limpieza del blanco cada medio ciclo y disminuir el fenómeno de ánodo desaparecido descargando la superficie del blanco. Asimismo, fácilmente se deduce que este problema también puede evitarse usando una fuente de RF . Parecido a lo anterior, usar un magnetron dual es otra manera eficiente de contrarrestar tal fenómeno: se ubican dos ánodos alrededor del magnetron y cerca a cada uno se coloca un blanco de tal manera que, en el primer medio ciclo, mientras un ánodo recibe la incidencia de iones el otro recibe electrones y en el segundo medio ciclo se invierte la situación, así se evita la formación del ánodo desaparecido [112]. La desventaja de esta configuración es la posibilidad de que los ánodos se contaminen por el material del cátodo, esto si el cátodo no es del mismo material que los ánodos o si no se protegen debidamente [76].

2.3. Proceso y etapas de crecimiento de películas delgadas

En una película delgada crecida mediante cualquier técnica de PVD, con principal énfasis en las técnicas de sputtering, desde el momento en que los átomos que formarán el material de la película llegan a la superficie del sustrato hasta que encuentran un estado de equilibrio, se definen 4 etapas de crecimiento a escala microscópica y en orden secuencial. Las características y propiedades de las películas dependen fuertemente de esas etapas en conjunto. A continuación, dichas etapas son expuestas.

2.3.1. Llegada, difusión y condensación de los átomos en la superficie del sustrato

Cuando un átomo incide en la superficie de un sustrato cede gran parte de su energía cinética en forma de calor y empieza un proceso de acomodamiento interactuando con los átomos de dicha superficie. El átomo incidente puede experimentar una de tres situaciones dependiendo de la energía que tenga, de su afinidad con los átomos de la superficie y de la temperatura del sustrato, estas son:

1. Ser re-evaporado (desorbido) inmediatamente de la superficie
2. Llegar con suficiente energía para difundirse en la superficie, buscando fallidamente una posición de equilibrio hasta ser desorbido al cabo de cierto tiempo.
3. Seguir en su difusión superficial hasta encontrar una posición de equilibrio, con un mínimo de energía, incorporándose completamente a la superficie del sustrato.

La movilidad de los átomos puede variar debido a la energía con la que incidan y a cambios que haya en la química o cristalografía de la superficie (distintas orientaciones cristalográficas), lo último da lugar a zonas con mayor o menor energía libre, afectando la difusividad de los átomos [113]. Cuando los átomos inciden con suficiente energía para ser adsorbidos (adátomos) liberan gran parte de su energía en forma de calor y se mueven sobre la superficie gracias a la energía residual que les quedó. En ese proceso difusivo, el adátomo busca una zona donde pueda adquirir un mínimo de energía, ya sea formando enlaces fuertes con otros átomos o hallando una posición de equilibrio. Esto se conoce como condensación y lo consigue perdiendo energía debido a alguna reacción química con los átomos de la superficie del sustrato o al encontrar sitios preferenciales de nucleación como impurezas, defectos de red, discontinuidades morfológicas o zonas con orientación cristalográfica diferente a la dominante en el sustrato. También lo consigue colisionando y enlazándose con otros adátomos móviles en la superficie o con zonas ya nucleadas por otros adátomos [113]. Puede suceder que la energía del átomo incidente sea muy alta, a tal punto de que el átomo tenga poca o nula difusión y se incruste en el sustrato muy cerca de su lugar de incidencia.

Si la interacción entre adátomo-superficie es débil y la energía del adátomo es alta, este podrá difundirse distancias más grandes en la superficie hasta encontrar un sitio de nucleación preferencial. La posibilidad de que un adátomo sea adsorbido o desorbido se cuantifica con el coeficiente de adherencia S (Sticking). Si $S < 1$ la probabilidad de que el adátomo sea desorbido es alta, pero si $S \geq 1$ significa que el adátomo tiene tiempo suficiente para difundirse en la superficie y encontrar un sitio de nucleación. S depende fundamentalmente de la energía del adátomo una vez es adsorbido (E_{ads}) y de la energía de activación que necesita el adátomo para su difusión (E_{dif}) [114].

$$S = \left(\frac{a}{L}\right)^2 e^{\left(\frac{E_{ads}-E_{dif}}{KT}\right)} \quad (2.1)$$

Donde a es el parámetro de red o número de saltos que da el adátomo mientras recorre una distancia L , K es la constante de Boltzmann y T_s es la temperatura del sustrato. El coeficiente de captura (σ) es otro parámetro que da información respecto a que tan probable es la incorporación completa de un adátomo en la superficie, σ es la razón entre el número de átomos incorporados y el número de átomos incidentes. Considerando los casos más extremos, si $\sigma \approx 1$ implica que $S \geq 1$, pero, aunque los adátomos presenten alta probabilidad de difusión superficial, su buena incorporación puede ser debido a una gran afinidad con los átomos de la superficie o por ser un proceso de baja temperatura, por lo tanto, se adhieren cerca a sus posiciones de incidencia dificultando la formación de películas con buena

densidad, homogeneidad superficial y cristalinidad. En cambio, si $\sigma \ll 1$ significa que la mayoría de los átomos incidentes son desorbidos, no obstante, al regresar a la fase vapor es factible que vuelvan a incidir en el sustrato siendo esta vez incorporados [114].

2.3.2. Nucleación y modelos de crecimiento inicial de las películas delgadas

La etapa anterior da lugar a la condensación de los adátomos en la superficie del sustrato, estos buscan zonas donde se sienten más estables formando pequeñas agrupaciones atómicas denominadas núcleos de crecimiento. Las energías de adsorción y de enlace entre los adátomos y los átomos de la superficie son factores influyentes en la formación de los núcleos, también lo son el material y el estado superficial del sustrato. El crecimiento de una película está acompañado de una reconstrucción o reproducción parcial de la superficie del sustrato, además de la tensión o relajación de su red atómica, esto conlleva a variaciones en los parámetros de red del material en la superficie formando una estructura pseudomórfica, esto es, una estructura cristalina diferente a la de los átomos de la superficie [113].

Hay 3 tipos de mecanismos o modelos de nucleación asociados al crecimiento de una película delgada, estos se muestran en la figura 2.7. Seguidamente se explica cada uno de estos modelos.

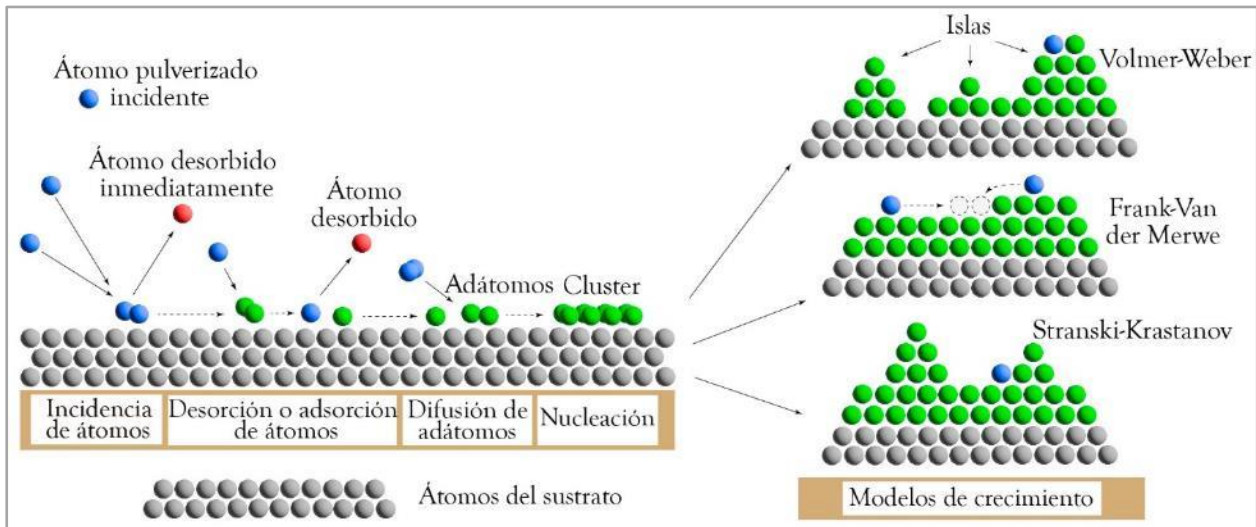


Figura 2.7. Representación gráfica de las etapas y modelos de crecimiento de películas delgadas; hecha en Adobe Illustrator.

1. **Modelo de Volmer-Weber.** Se presenta cuando el material depositado y el de la superficie del sustrato son diferentes, además de que los adátomos tengan una baja E_{ads} . De esta manera los adátomos se difunden mayores distancias e interaccionan más entre ellos, o con átomos contaminantes, que con los átomos propios de la superficie, formando núcleos de crecimiento separados y conocidos como *clusters*. Los clusters también presentan cierta difusión debido a la baja E_{ads} de los adátomos con la superficie, crecen en tamaño al recibir más adátomos y al coalescer con otros clusters, creando grandes conglomerados atómicos llamados islas. Como los adátomos son más estables formando clusters que manteniéndose individuales, se evita un alto grado de desorción de estos y se favorece el crecimiento tanto de los clusters como de las islas al recibir más adátomos desde la superficie o por la incidencia de átomos pulverizados sobre ellas [114].

Conforme crecen las islas llegará un punto en el que logren coalescer formando una capa continua con granos cuyos tamaños dependerán de la velocidad de crecimiento de los clusters y las islas, además, más adátomos se difundirán en las conexiones de las islas llenando espacios profundos y

favoreciendo la homogeneidad de la película [114]. La uniformidad de la superficie del sustrato también influye en lo anterior ya que, entre más defectos tenga, más zonas preferenciales de nucleación habrá, facilitando la formación de islas. Pero, la distribución, forma y tamaño de los defectos son aspectos que priman al querer tener películas delgadas con buen grado de homogeneidad y uniformidad.

- 2. Modelo de Frank-Van der Merwe.** Cuando el material depositado y el del sustrato presentan gran similitud entre su estructura cristalina y sus energías de enlace, se beneficia la interacción entre los adátomos y los átomos de la superficie del sustrato, así, los adátomos empiezan a formar pequeños escalones con cierta homogeneidad y van creciendo hasta generar monocapas atómicas. Este proceso se empieza a repetir dando lugar a un crecimiento progresivo de monocapas, solo que conforme aumenta el espesor de la película se van desajustando los parámetros de red originando tensiones internas entre las capas y, por consiguiente, la inestabilidad del proceso de crecimiento.

Este modelo favorece aquellos procesos de crecimiento en los que se quiere un comportamiento epitaxial, es característico en la obtención de películas cristalinas y con superficies planas, incluso pueden obtenerse crecimientos que parezcan homoepitaxiales donde la diferencia entre los parámetros de red de la película crecida y los del sustrato es muy pequeña [114].

- 3. Modelo de Stranski-Krastanov.** Conforme aumenta el espesor de las películas que crecen siguiendo el modelo de Frank-Van der Merwe se llega a un espesor crítico en el que la diferencia entre los parámetros de red de las últimas monocapas y los del sustrato es lo suficientemente grande como para que los adátomos encuentran mayor estabilidad formando centros de nucleación entre ellos en vez de seguir formando monocapas, de esta manera el modelo de Volmer-Weber es el que comienza a dominar el crecimiento de la película. Esta transición entre de ambos modelos de crecimiento es conocida como el modelo de Stranski-Krastanov.

Un aspecto para resaltar es la posibilidad de que la película en crecimiento adopte una estructura desordenada (amorfa) debido a las características del modelo de crecimiento de Volmer-Weber. La energía con la que inciden los átomos en la superficie y la temperatura, tanto del sustrato como de los núcleos de crecimiento ya formados, también son factores influyentes en el proceso.

2.3.3. Formación de regiones interfaciales entre el sustrato y la película delgada

Durante la difusión superficial, los adátomos pueden reaccionar con los átomos de la superficie formando una región interfacial, donde el material obtenido es denominado material de interfaz y cuyas propiedades afectan a las propiedades eléctricas, electrónicas y de adherencia del sistema formado por la película y el sustrato [113]. Hay varios tipos de regiones interfaciales:

- 1. Interfaz abrupta:** el material de interfaz propicia cambios abruptos entre las propiedades del sustrato y las de la película crecida. Se caracteriza por tener zonas donde se forman vacíos interfaciales producto de reacciones químicas débiles entre los adátomos y los átomos de la superficie, ya sea por ser procesos de baja temperatura, por presencia de contaminantes en la superficie o por poca difusión de los adátomos. De ahí que sea necesario que la película alcance un espesor considerable para tener una buena continuidad. En superficies rugosas el material de interfaz logra llenar las zonas profundas favoreciendo un recubrimiento uniforme, con mayor adherencia y resistencia a la fractura.

- 2. Interfaz de difusión:** aunque se forme un material compuesto entre los materiales de la película y el sustrato, se genera un cambio gradual en la composición de ambos materiales producto de cierto grado de solubilidad entre ellos, con tiempos y temperaturas suficientemente grandes para permitir la difusión evitando presencia de porosidad. Es usual en depósito de metales y favorece la adhesión y cristalinidad de la película con una transición gradual de las propiedades del sustrato a la película.
- 3. Interfaz compuesta:** ocurre tanto la difusión entre los materiales del sustrato y la película como la reacción química entre ellos, lo cual produce materiales compuestos generalmente frágiles y con fases diferentes a la del sustrato. Aunque se pueda obtener buena adherencia, esto disminuye con un mayor nivel de porosidad, el cual aumenta si la región interfacial es gruesa. Es común en procesos reactivos.
- 4. Interfaz de pseudodifusión:** se obtiene una interfaz cuyo material es un compuesto formado por los elementos del sustrato y del material a depositar. Primero se deposita el material del sustrato, después de cierto tiempo, gradualmente se empieza a depositar el material de la película mientras se va reduciendo el depósito del otro hasta finalizarlo. Esto no solo mejora la difusión entre los dos materiales, sino que es muy útil cuando ambos materiales son insolubles a bajas temperaturas.

La composición, estructura y espesor del material de interfaz puede modificarse con limpieza o tratamiento de la superficie del sustrato, cambios de temperatura, tiempos de depósito o aportando cambios energéticos y morfológicos en la superficie mediante la incidencia de partículas [113].

2.3.4. Crecimiento final de la película

El crecimiento de una película está gobernado por aspectos como la energía de los átomos incidentes, movilidad superficial, temperatura, rugosidad superficial del sustrato, impurezas, defectos, entre otros. De estos, la morfología y la uniformidad de la película están fuertemente ligadas a la superficie del sustrato, por ejemplo, si la superficie del sustrato tiene propiedades cristalinas, la película puede replicar algunos planos solo que con diferentes orientaciones cristalográficas y crecer unos más rápido que otros [113]. Dependiendo de los parámetros de depósito, las películas también pueden reproducir gran parte de la superficie del sustrato, tener menos uniformidad y más rugosidad a causa de zonas de la superficie con defectos o contaminantes, o mejorar la uniformidad y rugosidad cubriendo los defectos superficiales, claro, lo último es más probable si el espesor de la película es convenientemente grande.

Uno de los parámetros de depósito más importantes es la temperatura del sustrato (T_S), pues, afecta la difusión y adsorción de átomos en la superficie. Además, los átomos de materiales con alta temperatura de fusión (T_{fus}) tienen energías de activación mayores a las E_{ads} y E_{dif} , por consiguiente, tanto la T_S como la T_{fus} , en particular la relación T_S/T_{fus} , influyen en el mecanismo de nucleación predominante en el crecimiento de la película y en sus propiedades morfológicas y estructurales [115].

En 1969, Movchan y Demchishin propusieron un modelo de la evolución microestructural de películas delgadas de materiales metálicos que se fueron creciendo a diferentes valores de T_S/T_{fus} por evaporación térmica en vacío (modelo MD). Posteriormente, en 1973, Thornton estudió y extendió este modelo a películas metálicas crecidas por magnetron sputtering adicionando los efectos de la presión (P) en su evolución microestructural [115]. En el modelo MD, la movilidad de los adátomos depende exclusivamente de la T_S distinguiendo tres zonas de crecimiento para una película. Thornton, con su trabajo, considero necesario incluir una zona intermedia denominada *zona de transición* (Zona T). Así, Thornton propuso el modelo de zonas estructurales (SZM), este es similar al modelo DM solo que

desplazado en el rango de temperaturas. Cabe destacar que para el modelo SZM se asume el crecimiento de Volmer-Weber, considerando la manera en la que se forman las estructuras características de cada zona [114]. Las cuatro zonas de crecimiento son explicadas a continuación.

- Zona 1, cuando $0 < T_S/T_{fus} < 0.1$:** en los procesos donde las T_S son bajas, los adátomos no tienen suficiente energía para difundirse o ser desorbidos y se incorporan a la superficie en lugares muy cercanos de su lugar de incidencia. La rugosidad y los defectos superficiales favorecen la formación de estructuras alargadas porque evitan que los átomos, cuyo ángulo de incidencia no sea cercano al de la normal de la superficie, lleguen a zonas profundas; inciden y quedan adsorbidos en las partes más altas reproduciendo potencialmente la rugosidad de la superficie. Thornton (1986) encontró que este comportamiento se favorece al trabajar con mayores P y se mantiene aún si se suministran mayores T_S alcanzando una T_S/T_{fus} de ~ 0.5 , ver [figura 2.8](#). Una explicación a esto es que los átomos pulverizados experimentan más colisiones inelásticas en su camino al sustrato debido al aumento de la P , llegando con menos energía y ángulos mayores respecto a la normal de la superficie, por eso, el aumento de la T_S no disminuye la probabilidad de obtener estructuras alargadas.

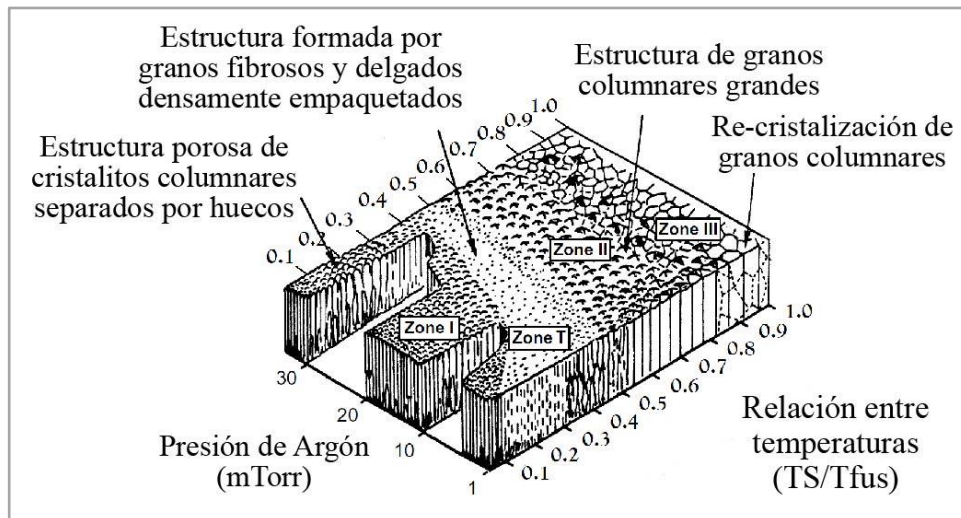


Figura 2.8. Modelo de zonas estructurales (SZM) propuesto por Thornton de materiales depositados como película delgada mediante magnetrón sputtering; adaptado de Mattox (2010) [113].

- Zona T, cuando $0.1 < T_S/T_{fus} < 0.3$:** aquí es posible que los adátomos tengan una baja difusión superficial siempre y cuando incidan con un ángulo casi normal a la superficie y está sea prácticamente plana. Inicialmente se forma una estructura con pequeños núcleos de crecimiento, los cuales van creciendo hasta que coalescen formando una capa continua, con esto se facilitan la difusión de los nuevos adátomos, la formación de nuevos núcleos y el crecimiento de los núcleos iniciales a tal punto de superponerse en sus límites [114]. Thornton (1986) menciona que la zona T se considera una parte de la zona 1 con tamaños de cristal pequeños, aparentemente fibrosos y densos, por ello no se puede distinguir fácilmente de la zona 1 [115]. Esto se sustenta con el comportamiento de la película a mayores P , en la [figura 2.8](#) se evidencia que el aumento de la P hace que disminuya la probabilidad de obtener el crecimiento ya explicado de la zona T, aun si se aumenta la T_S alcanzando un valor máximo de ~ 0.55 para T_S/T_{fus} , levemente por encima del límite máximo al cual aún se obtiene la zona 1, cuando $P \approx 33$ mTorr. Esto implica que el crecimiento de estructuras columnares de la zona 1 domina sobre el de la zona T a mayores combinaciones de P y T_S , siendo coherente con

el hecho de que la energía de los átomos incidentes disminuye y sus ángulos de llegada respecto a la normal aumentan porque los átomos experimentan más colisiones inelásticas al aumentar la P .

3. **Zona 2, cuando $0.3 < T_S/T_{fus} < 0.5$:** esta zona se asocia con aquellos procesos en los que los adátomos tienen buena difusión superficial gracias a una T_S relativamente alta. Aunque siga predominando la formación de núcleos de crecimiento con estructuras alargados o no, a medida que aumenta la T_S estos coalescen dando lugar a granos cristalinos más grandes y facetados, así, la película adquiere mayor continuidad y buenas propiedades mecánicas [114]. Retomando la [figura 2.8](#), cuando $P < 2$ mTorr, si T_S/T_{fus} está entre 0.3-0.5 predomina la zona 2 y la zona 3 prevalece para valores mayores de T_S/T_{fus} . Cuando $P \geq 2$ mTorr la zona 2 predomina para T_S/T_{fus} entre 0.5 a 0.8 y ese rango de T_S/T_{fus} se mantiene casi igual. Se puede concluir que hay un rango de T_S/T_{fus} para el cuál, independientemente de la P , se obtendrá predominantemente el crecimiento de la zona 2.
4. **Zona 3, cuando $0.5 < T_S/T_{fus} < 1$:** cuando T_S es alta, se favorece la difusión interna de átomos y se posibilita la recristalización de los granos, mayor densificación, formación de granos y segregación de impurezas. El crecimiento de la película con estructuras alargadas se mantiene, solo que con tamaños mucho mayores y con gran cristalinidad. Según la [figura 2.8](#), en el intervalo de T_S/T_{fus} comprendido entre 0.7 y 0.8 se da la transición de un crecimiento tipo zona 2 al de zona 3, para $T_S/T_{fus} > 0.8$ el crecimiento tipo zona 3 prevalecerá en la película, sin importar la P trabajada.

2.4. Influencia de la superficie del sustrato y los parámetros de depósito en el crecimiento de películas delgadas

Se ha destacado la influencia directa de la superficie del sustrato en el crecimiento de una película delgada, asimismo, las condiciones de depósito trabajadas (parámetros y geometría del sistema) también tienen fuertes implicaciones. Ambos factores se ven reflejados en las propiedades de la película y por eso es relevante mencionar algunas de sus características.

2.4.1. Morfología de la superficie del sustrato.

Rugosidad, defectos, composición química, contaminantes y cristalinidad de la morfología de la superficie de un sustrato son aspectos que determinan la nucleación, el modelo de crecimiento dominante, la estructura morfológica final y las propiedades de la película, tal como se ha explicado en la [sección 2.3](#). Como aspectos a resaltar, se tiene que:

1. La difusión y nucleación de los adátomos se afecta por su afinidad química con los átomos de la superficie dependiendo así de su composición química, especialmente si el proceso es reactivo o si hay átomos contaminantes; mayor interacción química entre adátomos y átomos de la superficie conlleva a una menor difusión de los adátomos, menor homogeneidad en la densidad de clusters y predomina la formación de una región interfacial, [sección 2.3.3](#). Todo eso influye en las propiedades de la película como por ejemplo su adhesión superficial, textura cristalográfica y estrés mecánico.
2. La textura cristalográfica del sustrato determina la textura que puede adquirir la película crecida sobre él, además de afectar su rugosidad superficial; unos planos cristalinos tienen más energía libre superficial que otros influyendo en la condensación de la película y en diferentes velocidades de crecimiento, lo cual genera desniveles morfológicos, estrés interno en varias zonas de la película y anisotropía en algunas de sus propiedades. Sí en la superficie domina o solo hay una orientación

cristalográfica, complementando con una T_S adecuada, es posible que la película reproduzca dicha orientación y estructura cristalina. Todo lo anterior es alusivo al crecimiento de tipo epitaxial [113].

3. Superficies suaves permiten obtener una densidad de clusters más uniforme favoreciendo la homogeneidad y suavidad de la película, además de una mayor probabilidad de tener propiedades similares a las del material en bulto, mientras que superficies con relativa alta rugosidad (rayones, zanjas, baches, contaminantes, cúmulos de material saliente) favorecen la llegada, difusión, adsorción y nucleación de átomos en las zonas más altas evitando que lleguen a las zonas profundas o huecos para rellenarlos [113]. De esta manera, la película termina reproduciendo potencialmente la superficie rugosa del sustrato. Si la rugosidad de la superficie es baja, el material depositado tendrá mayor posibilidad de rellenar huecos y zonas vacías de tal forma que mejore la adherencia de la película.
4. Las propiedades mecánicas del sustrato también afectan a las de la película, por ejemplo, si un sustrato tiene poca resistencia mecánica, la película puede presentar baja adherencia con la superficie y microfisuras a causa de la incidencia de átomos. Además, si una película de un material que tiene buena resistencia al desgaste es crecida sobre un sustrato blando, fácilmente puede quebrarse por deformaciones internas del sustrato provocadas de manera externa [113].

Las características morfológicas del sustrato pueden controlarse con tratamientos superficiales pre-depósito a fin de mejorar el crecimiento de una película y aumentar la probabilidad de que presenten propiedades buenas y específicas. Por ejemplo, la rugosidad de la superficie de un sustrato puede ser generada por abrasión mecánica o ataque químico buscando mejorar la adherencia de las películas. Otro caso general y muy importante en todo proceso de depósito de películas es la limpieza del sustrato, pues, es necesario para reducir la cantidad de contaminantes presentes en la superficie, especialmente si se tiene en cuenta que muchos materiales, por la exposición al ambiente y la reactividad del oxígeno, suelen tener una capa muy delgada de óxido nativo, vapor de agua y/o hidrocarburos como contaminantes que afectan el proceso de depósito y la interfaz entre superficie y película.

2.4.2. Temperatura del sustrato

La difusión superficial de los adátomos es crucial en la obtención de películas con buenas propiedades, al ser parte de la etapa inicial del crecimiento de una película repercute en las siguientes etapas. La energía resultante de los átomos adsorbidos en la superficie del sustrato es un factor influyente en su movilidad, igual o más influyente es la T_S porque aumenta la energía cinética de esos adátomos. Además de la difusión, la interacción de los adátomos con la superficie se favorece ampliamente al suministrar altos valores de T_S porque permiten una mayor y completa reacción entre ellos formando convenientemente el material de interfaz, el compuesto deseado y subsecuentemente la película [113].

Como las propiedades de las películas están ligadas a la estructura, morfología, propiedades y/o interacción con la superficie del sustrato, varias ventajas se obtienen al trabajar con relativas altas T_S . Mencionando algunos casos como ejemplo: 1) Los defectos estructurales en la película pueden ser controlados y reducidos incrementando la T_S durante el proceso de depósito, mejorando así su densidad y morfología. 2) Los crecimientos epitaxiales de películas requiere de una T_S mínima que permita a los adátomos y clusters adquirir cierto grado de difusión para poder reproducir la textura cristalográfica del sustrato. 3) La adherencia y el estrés mecánico de las películas se mejora con mayores T_S porque favorece la llegada de adátomos a zonas huecas o profundas, rellenándolas más eficientemente,

especialmente si la rugosidad no es considerable. 4) Trabajar con bajas T_S puede ser causa directa de que la estructura de una película sea amorfa, pues, la pobre difusión de los adátomos hace que haya saturación de enlaces dando lugar a un material altamente desordenado [113].

2.4.3. Energía de átomos pulverizados incidentes

Los procesos de PVD se caracterizan por el crecimiento de películas a partir de la incidencia continua de partículas sobre un sustrato. En las técnicas de sputtering, mientras la energía inicial de los átomos pulverizados depende de la energía y el ángulo de incidencia de los iones procedentes del plasma, tanto la energía como el ángulo con el que llegan dichos átomos al sustrato dependen de que tan caótico es su camino atravesando el plasma [112]; la densidad del plasma tiene grandes implicaciones en estos procesos de sputtering. El V , la P_E o PRF son primordiales para generar el plasma y su densificación con electrones secundarios, tres casos generales pueden clasificarse según los valores suministrados.

1. Los valores adecuados de V , P_E o PRF facilitarán la ionización y densificación óptima del plasma para poder pulverizar eficientemente el blanco, además de obtener películas con buenas propiedades o las que se desean. Por ejemplo, el bombardeo energético puede ayudar a que los átomos incidentes desplacen a los adátomos o a los átomos ya estables hacia zonas vacías, poco recubiertas o sitios intersticiales, disminuyendo un posible nivel de porosidad, densificando y mejorando la adherencia de la película. También puede que los átomos incidentes ayuden a suavizar la superficie de la película en crecimiento. Todo lo anterior está relacionado con una mejora de las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas de las películas [113].
2. Si dichos valores son muy bajos, la densidad del plasma, la energía de los iones, el RP del blanco y la energía de los átomos pulverizados también serán bajos. Asimismo, la trayectoria de los átomos pulverizados se afectará más, cambiando su dirección o perdiendo energía producto de colisiones inelásticas cuanto atraviesen el plasma en su camino al sustrato, incluso puede que algunos no logren llegar al sustrato. Esto adquiere más relevancia cuando va acompañado de mayores presiones de trabajo. Adicionalmente, se pueden generar vacantes a causa de la baja energía y difusión de los átomos incidentes, dando lugar a microhuecos que afectan la densidad y las conductividades eléctrica y térmica de la película, además de otras propiedades [113].
3. Con valores de V , P_E o PRF muy altos se potenciará la ionización, la ρ_p y el RP del blanco a tal punto de ser contraproducente con el deseo de obtener un mejor proceso de depósito. Un plasma bastante denso propiciará iones muy energéticos y una ρ_p alta que pueden ocasionar en el blanco fuertes daños por calentamiento o radiación, contaminación por iones o su fractura. Adicionalmente, los átomos pulverizados serán muy energéticos, atravesarán el plasma denso sin cambiar mucho su energía y dirección e incidirán en la superficie del sustrato calentándolo, generando fuertes colisiones internas entre sus átomos o los de la película en crecimiento, desplazando o eyectando átomos ya depositados o del sustrato, o incrustándose relativamente lejos de la superficie sin difundirse mucho sobre ella.

En resumen, la película en crecimiento y la superficie del sustrato están expuestas a efectos secundarios producto del bombardeo de partículas, especialmente si es muy energético. La parte interna de la película contiene esos efectos y lo refleja en varias de sus propiedades. En todo proceso de sputtering predomina el calentamiento de la superficie del sustrato y el de la película. Si el material que se deposita tiene baja conductividad térmica, la superficie de la película tendrá una temperatura mayor respecto a

su interior producto de la liberación energética en forma de calor de los átomos incidentes. Lo anterior se hace drástico a medida que la película crece y aumenta su espesor haciendo que la diferencia térmica entre la parte interna de la película y su superficie sea mayor, pues, el material interno queda con bajas temperaturas mientras la superficie se mantiene constantemente caliente [113].

2.4.4. Presión, gas de trabajo y gas reactivo

Las técnicas de sputtering requieren generar un buen vacío para minimizar la cantidad de contaminantes en fases vapor y gas dentro de la cámara de depósito (desgasificar el ambiente) [86], además de favorecer un mayor camino libre medio para los átomos pulverizados evitando que cambien mucho su energía y dirección durante su camino al sustrato cruzando el plasma. Por ello, en estos procesos es fundamental alcanzar una presión de fondo del orden de 10^{-5} Torr o menores para desgasificar el ambiente y, luego, aumentar a la P de trabajo establecida, es común usar una P del orden de 10^{-3} Torr.

La P es esencial para garantizar una cantidad gas de trabajo y/o reactivo suficiente en el ambiente y que permita generar y mantener eficientemente el plasma. Si la P es muy baja no habrá suficientes partículas para generar la ruptura dieléctrica que dé lugar al plasma o se deben suministrar V , P_E o PRF muy altas para generarlo, eso aumentaría la probabilidad de daño en el blanco y el sustrato, además de ser peligroso para el equipo y el usuario. Sin embargo, si esa poca cantidad de partículas es suficiente para generar la descarga eléctrica, esta será leve y no mantendrá el plasma al ser difícil ionizar la baja concentración de átomos en el ambiente o puede que el plasma logre mantenerse gracias a la ionización de átomos diferentes a los de los gases de trabajo o reactivo (el oxígeno es el más propenso porque es muy reactivo y difícil de eliminar del ambiente), propiciando contaminación en el blanco y en la película en crecimiento. Ahora, si la P es alta fácilmente se creará un plasma denso a causa de la gran cantidad de partículas en el ambiente, sólo que se afectará el camino libre medio de los átomos pulverizados cuando atraviesen el plasma para depositarse en el sustrato, pues, estos experimentarán muchas más colisiones inelásticas perdiendo energía y cambiando su dirección a tal punto de no llegar a la superficie del sustrato o llegar y tener poca difusión superficial. Asimismo, una baja o alta presión influyen ampliamente en que disminuyan las V_d , ya sea porque, respectivamente, son pocos los átomos pulverizados o, aunque sean muchos, la alta densidad del plasma propicia una gran dispersión de los átomos pulverizados cuando lo atraviesan [109].

En sputtering reactivo es importante controlar el flujo del gas reactivo porque la uniformidad en la densidad de este gas en el ambiente afecta la uniformidad de la composición química de la película. Para un proceso reactivo, es necesario que el flujo del gas reactivo sea varias veces menor que el del gas de trabajo para no afectar la adecuada pulverización del blanco y la estequiometría deseada en el compuesto. Además, en procesos cuasi-reactivos, conviene que la P parcial del gas reactivo sea mucho menor a la P total trabajada en procesos reactivos debido a que ese gas es usado solo para compensar el déficit del elemento que aporta para formar el compuesto depositado [76]. Comúnmente, el rango de velocidades de flujo de gases manejadas en procesos de sputtering reactivo es de 10 a 100 SCCM [112].

Las propiedades mecánicas de las películas crecidas por sputtering son unas de las más influenciadas por la superficie y los parámetros de depósito. Pensando en la P de trabajo, si esta es baja la película puede presentar alto estrés compresivo y puede asociarse a la baja difusión superficial de los adátomos, quedando enlazados en distancias más cercanas de las que deberían. Lo contrario ocurre cuando la P es alta, pues, es posible que haya un estrés de tensión en la película donde los adátomos se estabilizan en posiciones más alejadas de las que deberían [113].

3. Desarrollo experimental

En este trabajo experimental se depositaron películas delgadas de SiN_x sobre vidrio, sílice fundida, silicio monocristalino y rejillas para TEM. Utilizando diferentes técnicas se caracterizaron sus propiedades estructurales, microestructurales y ópticas para estudiarlas y relacionarlas con las condiciones de depósito trabajadas. En este capítulo se presenta con detalle la metodología del trabajo de investigación desarrollado, esto es, el equipo de laboratorio y los materiales trabajados, el proceso experimental y las condiciones de depósito empleadas, las técnicas y los equipos de caracterización utilizados para estudiar las propiedades de las películas obtenidas.

3.1. Proceso y condiciones de depósito de las películas delgadas de SiN_x

3.1.1. Equipo magnetron mini-sputtering-RF

Se trabajó con un equipo de pulverización catódica con arreglo magnetron planar, asistido por una fuente de RF que funciona a 13.56 MHz y potencia máxima de 300 W. En la figura 3.1. se presenta una fotografía de dicho equipo con sus respectivos sistemas y aberturas externas, y en la [figura 3.2.](#) se muestran fotografías correspondientes a sus elementos internos.

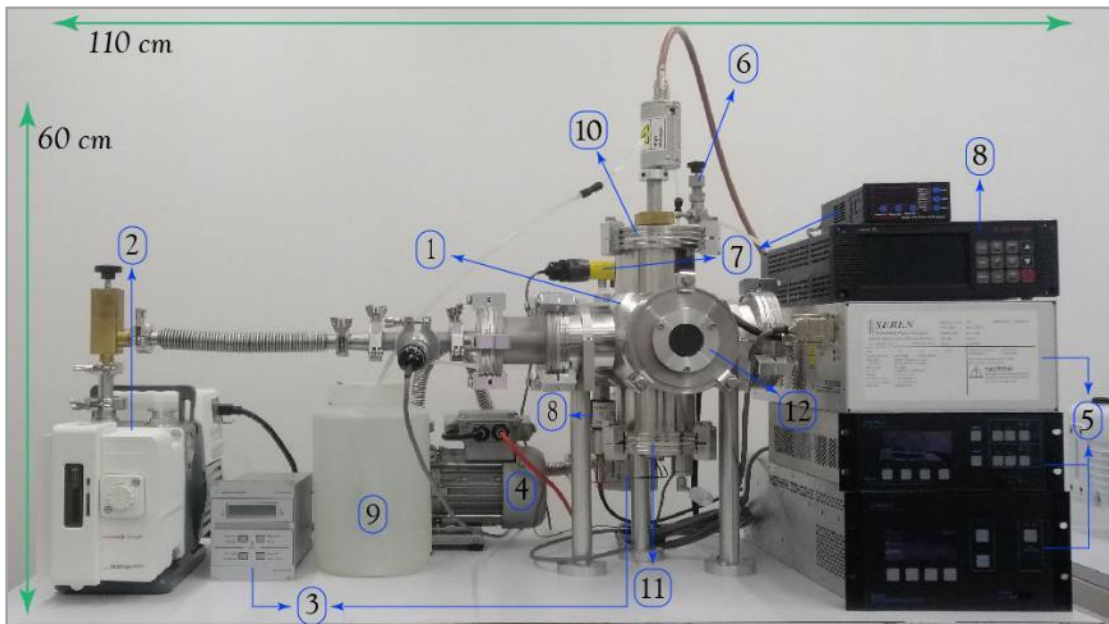


Figura 3.1. Fotografía del equipo magnetron mini-sputtering-RF del laboratorio de Fotónica del Silicio del IFUNAM, cada número representa el sistema o elemento externo del equipo, además de la tapa de cada abertura de uso.

Sistemas y elementos externos del equipo.

1. Cámara de depósito parcialmente esférica ISO 100 de 4 litros de volumen.
2. Bomba mecánica Pascal 2005SD de transmisión directa de dos etapas, con una velocidad de bombeo de $5 \text{ m}^3/\text{h}$ (1.39 L/s).
3. Bomba turbomolecular Agilent Turbo-V 81-M con una velocidad de bombeo de 77 L/s, con funcionamiento a 81000 RPM, controlada mediante el sistema Turbo-V 81-AG.

4. Bomba mecánica rotatoria de paletas Agilent DS42, con una velocidad de bombeo de 0.5 L/s, esta bomba apoya a la turbomolecular para que pueda funcionar.
5. Sistema SEREN AT3 Automatic Matching Network combinado con un controlador SEREN MC2 Matching Network para optimizar el generador de potencias de radiofrecuencia SEREN R301.
6. Válvula de aguja para entrada y bloqueo del gas de trabajo (Ar) hacia la cámara de depósito.
7. Manómetro Pirani mejorado por convección modelo CVT-275-101, conectado a un medidor Terranova 960 que muestra las presiones de bajo y medio vacío medidas.
8. Manómetro de cátodo frío por gas ionizante marca Agilent Varían, modelo 525/gauge, mide presiones de alto vacío y son mostradas en su sistema de control Multi-Gauge.
9. Bomba básica de agua externa para refrigeración del arreglo magnetrón planar.

Aberturas de la cámara de depósito del equipo.

La cámara tiene 6 aberturas, 3 selladas porque no necesitan abrirse y las restantes con sus respectivas tapas movibles, seguros y ciertas adaptaciones mencionadas a continuación, ver [figura 3.1.](#)

10. Tapa superior: tiene adherido en su centro el acople entre el magnetrón con el sistema generador de *PRF* y, al lado, la válvula de aguja que permite la entrada y bloqueo del flujo de gas de trabajo.
11. Tapa inferior: tiene adaptado el portasustratos inmóvil y el obturador con opción de girarlo 360°.
12. Tapa frontal: en su centro hay una ventana circular de vidrio, con un diámetro de 4 cm y que permite observar el interior de la cámara de depósito.
13. Tapa trasera: está sellada y tiene dos aberturas, una conectada a la bomba turbomolecular para la generación de alto vacío y otra conectada al cátodo frío para la medición de dicho vacío.

Elementos internos.

- a) Portasustratos estacionario.
- b) Obturador (shutter).
- c) Magnetrón planar de 1 in con arreglo magnético de NdFeB, capaz de operar con una fuente de *PRF*.

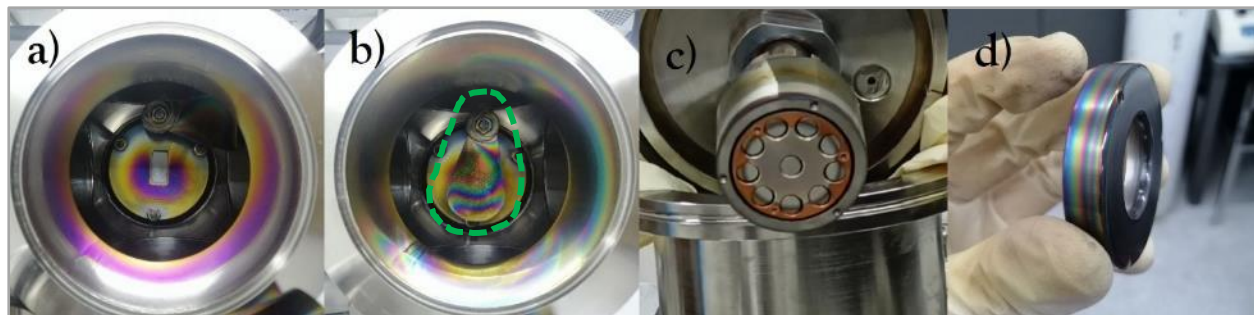


Figura 3.2. Fotografías de los elementos internos del equipo magnetrón mini-sputtering-RF, a) portasustratos, b) obturador (encerrado con la línea punteada verde), c) arreglo magnetrón planar y d) tapa del magnetrón.

3.1.2. Preparación y uso de los sustratos

En todo proceso de depósito de películas delgadas la limpieza del sustrato es muy importante para reducir la cantidad de contaminantes presentes en su superficie, especialmente si se tiene en cuenta que los materiales, por su manipulación y exposición al ambiente, tienen una capa muy delgada de óxido nativo, vapor de agua y/o hidrocarburos que afectan el crecimiento de la película, la interfaz sustrato-

película y sus propiedades. Por ende, la limpieza es necesaria para obtener resultados confiables en las caracterizaciones realizadas. En este trabajo se prepararon, limpiaron y usaron los siguientes sustratos:

- I. Rejillas de cobre para TEM, con un diámetro de aproximadamente 3 mm, muy delgadas y con una medida de 300 y 600 mesh (número de divisiones por pulgada).
- II. Láminas de vidrio cuadradas de 10 mm de lado y rectangulares de varios tamaños (10 mm de ancho por 10-25 mm de largo), recortadas de portaobjetos ópticos de vidrio (tamaño de 75x25 mm).
- III. Láminas de sílice fundida cuadradas de 10 mm de lado.
- IV. Láminas de silicio monocristalino no dopado, pulido por ambos lados, con orientación $\langle 100 \rangle$, con una resistencia eléctrica mayor a 10000 ohm · cm y 200 μm de espesor.

La limpieza de los sustratos se realizó con un equipo de limpieza por ultrasonido mostrado en la figura 3.3. Su funcionamiento se basa en usar una serie de transductores para emitir ondas longitudinales de ultrasonido (frecuencias mayores a 20 KHz), estas ondas se propagan en el agua generando el fenómeno de cavitación en el sustrato, retirando así todo tipo de partículas y moléculas ajenas a su material.



Figura 3.3. Fotografía del equipo de limpieza por ultrasonido del laboratorio de fotónica del silicio del IFUNAM.

A continuación, se presentan y explican con detalle los pasos del proceso completo de limpieza.

1. Se llenó la cubeta del equipo con agua hasta la altura recomendada y se activó el emisor de ondas de ultrasonido del equipo por 5 minutos para desgasificar el agua.
2. En un vaso de precipitado se introdujeron sustratos de vidrio, sílice fundida y/o silicio monocristalino, seguidamente se vertió cierta cantidad de tricloroetileno (C_2HCl_3) para retirar las grasas del sustrato.
3. En la cubeta del equipo con el agua desgasificada, se sumergió el vaso de precipitado manteniéndolo a flote y estable con la rejilla de soporte y se activó la emisión de ondas de ultrasonido por 5 minutos.
4. Se retiró el C_2HCl_3 en un recipiente de vidrio para su desecho, se vertió metanol (alcohol metílico, CH_3OH) en el vaso de precipitado con los sustratos, se puso a flote en la cubeta y se activó la emisión de ondas de ultrasonido por 5 minutos más eliminando los residuos de C_2HCl_3 en los sustratos.
5. Se retiró el CH_3OH en otro recipiente de vidrio, se vertió acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) en el vaso de precipitado con los sustratos, se puso nuevamente a flote dentro de la cubeta del equipo y se activó la emisión de ondas de ultrasonido por otros 5 minutos para eliminar las partículas orgánicas.
6. Se retiró el $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ en otro recipiente de vidrio, se vertió nuevamente CH_3OH en el vaso de precipitado, se puso a flote en la cubeta del equipo y se activó la emisión de ondas de ultrasonido por los últimos 5 minutos para eliminar los residuos de acetona.
7. Se sacó el vaso de precipitado de la cubeta del equipo y cada sustrato a usar se retiró para secarlo con una toalla limpiadora de baja pelusa marca Kimtech quedando listos para su uso inmediato.

8. El vaso de precipitado con los sustratos restantes inmersos en CH_3OH se tapó con una lámina de papel Parafilm para evitar que el alcohol se evaporara y poder conservar limpios los sustratos.

Las rejillas se usaron para hacer caracterización estructural de las películas mediante TEM, para ello fue necesario recubrir el lado brillante de rejilla con una capa delgada de colodión (parlodión al 2% en acetato de amilo) como soporte continuo adicional para el crecimiento de la película y una fina capa de carbón para minimizar los efectos de acumulación de carga por la incidencia de electrones en la película.

En todos los depósitos se utilizaron sustratos de vidrio como soporte de las rejillas y para caracterizar las películas crecidas sobre ellos mediante las técnicas de SEM, AFM y espectrofotometría por UV-Vis-NIR. Para complementar los resultados y análisis de las caracterizaciones de las películas crecidas sobre vidrio, se depositaron nuevas películas sobre sílice fundida y silicio monocristalino y se caracterizaron con SEM, AFM, difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía ATR-FTIR. Las películas crecidas sobre sílice fundida también se caracterizaron con espectrofotometría por UV-Vis-NIR aprovechando su total transmitancia del espectro UV, pues, el vidrio absorbe la radiación de dicha región. Además, las películas depositadas sobre silicio monocristalino se caracterizaron con elipsometría de nulidad para obtener el espesor y el índice de refracción óptico de cada película. Por último, la mayoría de las películas crecidas solamente sobre vidrio se prepararon en su sección transversal para medir su espesor mediante SEM.

3.1.3. Parámetros de depósito

En esta investigación, la *PRF* fue el parámetro más relevante porque se pretendió estudiar su influencia en el crecimiento de las películas delgadas de SiN_x . La *PRF* y el tiempo de depósito (t_d), fueron los únicos parámetros de estudio que se variaron intencionalmente en los distintos depósitos realizados, con valores comprendidos entre los rangos de 10 a 100 W y de 10 a 200 minutos respectivamente. La temperatura de los sustratos (T_s) siempre fue la del ambiente, la presión (P) de la cámara de depósito se procuró mantener siempre en 40 mTorr, el gas de trabajo en todos los depósitos fue argón (Ar) y la distancia blanco-sustrato se mantuvo invariante en 75 mm. El material del blanco de pulverización que se usó fue $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ rico en silicio (98% de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ y 2% de Si), de 25.4 mm de diámetro y 2 mm de espesor.

3.1.3.1. Determinación de la presión de trabajo

El flujo de gases y la P de trabajo son parámetros que afectan las propiedades y características de las películas delgadas obtenidas con las diferentes configuraciones de sputtering, varias investigaciones han estudiado esto para el caso de las películas delgadas de SiN_x , ver tablas [1.1](#), [1.2](#) y [1.3](#). En la presente investigación inicialmente se evaluó que presión de trabajo convenía utilizar para depositar las películas.

Se decidió depositar las películas usando una $P=40$ mTorr gracias a dos procesos analizados inicialmente, primero se hizo una prueba preliminar con el equipo magnetrón mini-sputtering-RF para conocer con que P y *PRF* tentativamente se podía generar un plasma de trabajo con Ar. Esto se logró con una $P=80$ mTorr y *PRF*=30 W. Posteriormente, se hicieron más pruebas con la finalidad de evaluar que tan bajos valores de P y *PRF* permitían generar y mantener el plasma, en una de esas se consiguió un plasma estable y poco intenso con $P=9$ mTorr y *PRF*=50 W. Con esta información, el segundo proceso de análisis consistió en obtener y comparar las propiedades de tres películas cuyo único parámetro de depósito diferente fue la P de trabajo con Ar. De esta manera, las tres películas se depositaron sobre sustratos de vidrio, con una $P=9, 20$ y 40 mTorr, *PRF*=50 W, T_s =temperatura ambiente, t_d =80 minutos y una distancia blanco-sustrato de 75 mm.

Cuando se obtuvieron las tres películas, debido a las complicaciones causadas por la emergencia sanitaria del COVID-19, inicialmente solo se pudo disponer de los equipos de TEM y espectrofotometría por UV-Vis-NIR para caracterizarlas. Sin embargo, ambas técnicas mostraron resultados significativos con los cuales se determinó que trabajar con una $P = 40$ mTorr favorece la obtención de películas con mejores propiedades estructurales y ópticas, además de suponer que también beneficiaría la obtención de mejores propiedades microestructurales. Estos resultados se presentan con detalle en la [sección 4.1](#).

Debido a que el equipo magnetron mini-sputtering-RF no tiene un medidor de flujo másico adaptado, para conseguir la P de trabajo en cada depósito realizado se controló el flujo de Ar en la cámara de depósito mediante la válvula de aguja que permite y obstruye dicho flujo.

3.1.3.2. Valores de PRF y t_d establecidos para depositar las películas delgadas de SiN_x

Las PRF trabajadas fueron valores múltiplos de 10 W dentro del rango de 10 a 100 W. Como se usó un blanco de 1 in de diámetro y $\rho_p = P_E/A_r$, se deduce que las ρ_p empleadas fueron valores múltiplos de 1.97 W/cm² dentro del rango de 1.97 a 19.7 W/cm². Los t_d también fueron valores múltiplos de 10 minutos comprendidos en el rango de 10 y 200 minutos. Las tablas [3.1](#), [3.2](#) y [3.3](#) muestran con mayor claridad las combinaciones de PRF y t_d establecidas para realizar los diferentes depósitos.

Después de determinar la presión de trabajo, el desarrollo experimental se dividió en tres etapas debido a los resultados obtenidos y a los análisis realizados conforme se caracterizaban progresivamente las propiedades de las películas. A continuación, se presenta cada etapa y sus respectivas consideraciones.

Etapa 1, películas crecidas con $t_d \geq 80$ minutos.

En la tabla 3.1 se resumen las condiciones de depósito empleadas para depositar las películas delgadas de SiN_x de esta primera etapa y se especifican todas las caracterizaciones que se les realizó.

Parámetros de depósito de películas de SiN_x crecidas en la etapa 1							Técnicas de caracterización	
PRF (watts) →	10	30	40	50	60	70	TEM/HRTEM	
t_d (min) ↓							SEM	
80							EDS	
120							SEM ST*	
160							AFM	
200							UV-Vis-NIR	
P = 40 mTorr T_s = temperatura ambiente Distancia blanco-sustrato: 7.5 cm Sustratos de vidrio								
*SEM ST: medición del espesor de la película delgada de SiN_x por sección transversal mediante SEM.								

Tabla 3.1. Condiciones de depósito de las películas delgadas de SiN_x obtenidas en la etapa 1 de la investigación y sus respectivas caracterizaciones hechas. Cada combinación con casilla color gris claro significa que no se aplicó para crecer películas.

Se decidió depositar un 1er conjunto de películas con $PRF=10, 30, 50$ y 70 W y un $t_d=80$ minutos sobre vidrio para usarlas como referencia inicial y estudiar cómo influyó la PRF en sus propiedades. Una vez obtenidas las películas, se caracterizaron con TEM y espectrofotometría por UV-Vis-NIR para comparar sus propiedades estructurales y ópticas. El análisis de los resultados obtenidos incitó a depositar dos películas con $PRF=40$ y 60 W y $t_d=120$ y 80 minutos respectivamente con el fin de complementar esta comparación inicial entre las propiedades de las películas crecidas con diferente PRF e igual t_d . También se depositó un 2do conjunto de películas con $PRF=30, 50$ y 70 W y $t_d=120$ y/o 160 minutos para realizar nuevas comparaciones entre las propiedades de las películas crecidas con igual PRF y diferente t_d . Los

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

resultados de las caracterizaciones estructurales y ópticas de las películas y los análisis de las comparaciones previamente mencionadas se presentan en las secciones [4.2.1](#) y [4.5.2](#) respectivamente.

Con los resultados que presentaron las caracterizaciones estructurales realizadas mediante TEM de las películas crecidas en los conjuntos propuestos, surgió la posibilidad de complementar dichos resultados usando la técnica de XRD. Para ello, se decidió depositar una película con un espesor considerable (~500 nm) sobre sílice fundida y silicio monocristalino, además de vidrio, aplicando una $PRF=70$ W y un $t_d=200$ minutos, esto para poder caracterizarlas mediante XRD. Asimismo, estas películas de 500 nm de espesor también se obtuvieron con la finalidad de hacer un análisis químico con la técnica de espectroscopia de ATR-FTIR y confirmar la presencia de enlaces químicos de Si-N en ellas. La caracterización mediante espectrofotometría por UV-Vis-NIR se hizo a las películas crecidas sobre sílice fundida y vidrio. Se escogió la película crecida sobre sílice fundida para medir su espesor mediante SEM por sección transversal. Las demás caracterizaciones realizadas a estas películas crecidas sobre sílice fundida y silicio monocristalino se especifican en la [tabla 3.3](#) por comodidad en la organización de la información.

Cabe resaltar que, mientras se realizaban los últimos depósitos del 2do conjunto de películas de esta etapa se pudo utilizar paulatinamente las demás técnicas y equipos de caracterización destacados en las secciones [3.2](#), [3.3](#) y [3.4](#). Gracias a esto, se avanzó eficazmente en las caracterizaciones de las propiedades microestructurales y ópticas de las películas crecidas.

Etapa 2, películas crecidas con $t_d < 80$ minutos.

Los resultados obtenidos con las caracterizaciones realizadas a las películas crecidas en la etapa 1 propiciaron la necesidad de depositar un nuevo conjunto de películas, principalmente porque era fundamental obtener películas con $t_d < 80$ minutos para complementar de forma apropiada el análisis de las comparaciones establecidas entre las propiedades de las películas crecidas con $PRF=30, 50$ y 70 W. Además, fue importante crecer películas con una $PRF \geq 80$ W y caracterizarlas para corroborar el análisis y las deducciones hechas con las propiedades de las películas crecidas en la etapa 1. Por todo lo anterior, se definieron nuevas combinaciones de PRF y t_d para crecer, sobre vidrio, las películas de esta 2da etapa y son presentadas en la tabla 3.2 junto con las caracterizaciones que se les realizó.

Parámetros de depósito de películas de SiN_x crecidas en la etapa 2						Técnicas de caracterización		
PRF (watts) →	30	50	70	80	90	100	TEM/HRTEM	
t_d (min) ↓							SEM	
10							EDS	
20							SEM ST*	
40							AFM	
60							UV-Vis-NIR	
P = 40 mTorr T_s = temperatura ambiente Distancia blanco-sustrato: 7.5 cm						Sustratos de vidrio		
*SEM ST: medición del espesor de la película delgada de SiN_x por sección transversal mediante SEM.								

Tabla 3.2. Condiciones de depósito de las películas delgadas de SiN_x obtenidas en la etapa 2 de la investigación y sus respectivas caracterizaciones hechas. Cada combinación con casilla color gris claro significa que no se aplicó para crecer películas.

Etapa 3, películas crecidas sobre silicio monocristalino y sílice fundida.

Al examinar los espesores de las películas medidos por sección transversal en SEM fue interesante notar una posible relación con tendencia lineal entre los espesores de las películas crecidas con igual PRF y sus respectivos t_d empleados, tal como se observa en la [figura 4.25](#). Esto permitió deducir que cada PRF

puede tener una v_d aproximadamente constante y característica, además de cuestionarse qué tan confiable es basarse en una relación lineal para estimar espesores de películas muy delgadas, del orden de decenas de nm, crecidas con la técnica y el equipo de magnetron sputtering-RF. De esta manera, basándose en los espesores y los t_d de las películas que ya se habían crecido con una $PRF=30, 40$ y 50 W, se procedió a analizar que t_d asociados a estas PRF permitirían depositar películas con el mismo espesor, a saber, de 50 nm. Este análisis se presenta con detalle en la [sección 4.4.3.1](#) y así fue como se determinaron los parámetros de las películas crecidas en esta etapa y que se resumen en la tabla 3.3.

Parámetros de depósito películas de SiN _x de la etapa 3					Técnicas de caracterización	Parámetros de depósito películas de SiN _x de la etapa 3						
PRF (watts) →	20	30	40	50		70	PRF (watts) →	20	30	40	50	70
t_d (min) ↓						HRTEM/TEM	t_d (min) ↓					
40						XRD	40					
50						SEM	50					
80						EDS	80					
120						AFM	120					
200						UV-Vis-NIR	200					
T _s = temperatura ambiente Distancia blanco-sustrato: 7.5 cm						T _s = temperatura ambiente Distancia blanco-sustrato: 7.5 cm						
P = 40 mTorr Sustratos: sílice fundida/silicio monocristalino						P = 40 mTorr Sustratos: sílice fundida/silicio monocristalino						

Tabla 3.3. Condiciones de depósito de las películas delgadas de SiN_x obtenidas en la etapa 3 de la investigación y sus respectivas caracterizaciones hechas. Cada combinación con casilla color gris claro significa que no se aplicó para crecer películas. Recuérdese que las películas delgadas de SiN_x crecidas con 70 W y 200 minutos se obtuvieron en la etapa 1, sin embargo, sus caracterizaciones se presentaron en esta tabla por comodidad.

Se destaca que las películas de esta etapa se crecieron sobre silicio monocristalino para medir su espesor mediante elipsometría de nulidad, pues, al ser tan delgadas es considerablemente difícil medir sus espesores por sección transversal en SEM. También se depositaron sobre sílice fundida para complementar las caracterizaciones ópticas de las películas crecidas en las etapas previas. La película crecida con una $PRF=20$ W y $t_d=120$ minutos no mostró resultados significativos, por lo cual fue descartada de todos los análisis realizados.

Por último, la caracterización microestructural de las películas crecidas en las etapas 1 y 2 mostró resultados que hicieron pensar en la reproducibilidad de la superficie del sustrato de vidrio en las películas, la cual se relaciona con sus espesores y, por ende, con la combinación de PRF y t_d trabajada. Por esta razón, se aprovechó que la superficie de un sustrato de silicio monocristalino es lisa, y que las películas de esta etapa son muy delgadas (<90 nm), para evaluar cómo influye tal superficie en la microestructura de las películas y compararla con la microestructura de las películas crecidas sobre vidrio, teniendo en cuenta que el vidrio tiene una rugosidad superficial considerable. Dicho análisis se presentó en la [sección 4.4](#).

3.1.3.3. Nomenclatura de las películas delgadas de SiN_x obtenidas

Todas las películas delgadas de SiN_x se nombraron considerando sus parámetros de depósito porque así resulta sencillo y práctico recordar y hacer comparaciones entre las distintas películas. Primero se especifica el valor de la PRF ; le sigue la abreviatura SiN, SiNsf o SiNsm dependiendo del tipo de sustrato utilizado; y finaliza con el valor del t_d . Se usa solamente la abreviatura SiN si el sustrato sobre el cual se depositó la película fue vidrio, pero, si el sustrato usado fue sílice fundida o silicio monocristalino entonces la abreviatura SiN irá acompañada de “sf” o “sm” respectivamente. P. ej., la película delgada de SiN_x crecida con una $PRF=40$ W, un $t_d=80$ minutos y sobre un sustrato de vidrio se denominó 40SiN80 y la película delgada de SiN_x depositada sobre silicio monocristalino, con una $PRF=70$ W y un $t_d=200$ minutos se denominó 70SiNsm200.

Las películas delgadas de SiN_x obtenidas con una $PRF=50$ W, un $t_d=80$ minutos y diferente valor de P conservan la nomenclatura anterior, solo se agrega un guion y el valor de la P trabajada en mTorr. P. ej., la película crecida sobre vidrio con $PRF=50$ W, $t_d=80$ minutos y $P=9$ mTorr se nombró "50SiN80-9".

3.1.4. Aspectos relevantes durante el proceso de depósito con el equipo magnetrón mini-sputtering-RF

En todos los depósitos realizados fue muy importante alcanzar una P del orden de alto vacío (P de fondo) para tener un ambiente limpio. Esto se logra succionando del interior de la cámara, además de arrancar de sus paredes, la mayor cantidad de partículas o moléculas que puedan ser contaminantes y afecten el proceso de depósito. Por consiguiente, luego de acomodar adecuadamente el(los) sustrato(s) limpio(s) sobre el portasustratos dentro de la cámara de depósito, y cerrar esta, en cada depósito se generó medio vacío con una bomba mecánica 1 ($P=3$ mTorr) durante 15 minutos. Después, se generó un alto vacío con una bomba turbomolecular y una bomba mecánica 2 de apoyo, alcanzando una $P \approx 1.5 \times 10^{-2}$ mTorr. Una vez alcanzada esa P de fondo, se cambió a la bomba mecánica 1 y se permitió el flujo del gas de trabajo (Ar) abriendo lentamente la válvula de aguja hasta alcanzar la P de trabajo (40 mTorr).

El equipo magnetrón mini-sputtering-RF no tiene adaptado un medidor de flujo másico que permita controlar con exactitud el flujo de Ar, por ende, después de obtener la $P=40$ mTorr, fue importante esperar y vigilar por un lapso de 7 a 10 min que dicha P no cambiara u oscilara en valores cercanos. Una vez corroborada su estabilidad, se encendió la fuente de RF con el sistema de refrigeración y se establecieron los valores adecuados para crear y mantener el plasma teniendo el obturador justo entre el blanco y el(los) sustrato(s). Una vez creado el plasma, se mantuvo el obturador en esa posición mínimo por 5 minutos para que tanto el plasma como la pulverización en el blanco se estabilizaran y el proceso de depósito fuera el adecuado, pasado ese tiempo se rotó suavemente el obturador para no generar cambios bruscos de P entre las dos zonas separadas, evitando desestabilizar el plasma y afectar tanto el proceso de depósito como el crecimiento inicial de la película sobre la superficie del(los) sustrato(s). Desde el momento en que los sustratos quedan completamente expuestos a la incidencia de átomos pulverizados se comenzó a contabilizar el t_d establecido para el crecimiento de la película.

Una vez cumplido el t_d , el obturador se rotó lentamente, obstruyendo por completo la incidencia de átomos pulverizados sobre el(los) sustrato(s). Luego, se apagó el generador de RF , se cerró suavemente la válvula de aguja bloqueando el flujo de Ar hacia la cámara de depósito y se dejó de hacer medio vacío cerrando la válvula que conecta la cámara de depósito con la bomba mecánica. Después, se apagó dicha bomba y se dejó la cámara de depósito con la P de medio vacío y la(s) muestra(s) dentro por un lapso de 5 a 10 minutos, esperando que la temperatura de la(s) muestra(s) disminuyera respecto a la del ambiente para así poder sacarlas; la constante incidencia de átomos calienta el sustrato y la película, por ende, someter la película a cambios bruscos de temperatura podía hacer que se contaminara fuertemente y presentara afectaciones en sus propiedades, especialmente en la superficie.

Como se mencionó en la [sección 2.2.2.2](#), la configuración magnetrón planar de la técnica de sputtering tiene una pulverización particular del blanco; no es uniforme. Para minimizar tal afectación, en cada depósito se procuró siempre poner los sustratos en la misma zona sobre el portasustratos.

3.2. Caracterización estructural de películas delgadas

En un material sólido los átomos se enlazan entre sí adoptando posiciones estables que bien pueden ser ordenadas periódicamente formando una estructura tridimensional y simétrica propia del material, *estructura cristalina*, o desordenadas formando una estructura amorfa. La representación espacial de una estructura cristalina puede generarse aplicando operaciones de traslación a una forma geométrica base conocida como su celda unitaria, esta se define por seis *parámetros de red* que son los ejes a , b y c , y los ángulos α , β y γ formados por la intersección de los ejes. Son 14 las celdas unitarias que permiten reproducir una estructura cristalina sin perder la simetría que exhiben (Redes de Bravais) y, dependiendo de la geometría de la celda unitaria, se agrupan en 7 sistemas cristalinos, ver [figura C.1](#). Es importante entender y estudiar la estructura cristalina de los materiales porque está fuertemente ligada a las propiedades que presentan. En el [apéndice C](#) se expone información con más detalle al respecto.

En esta sección se presentan brevemente las dos técnicas utilizadas para caracterizar las propiedades estructurales de las películas delgadas de SiN_x crecidas en la investigación con principal énfasis en TEM, asimismo, se mencionan los equipos que se tuvieron a disposición, la información más relevante de las mediciones realizadas con cada equipo y algunas consideraciones adicionales.

3.2.1. Difracción de Rayos X (XRD)

XRD es una técnica no destructiva esencial para estudiar la estructura cristalina de los materiales; gracias a que los rayos X son radiación de alta energía cuya longitud de onda (λ) es comparable con el espacio interatómico de los materiales, logra interactuar con los átomos y proporcionar información bastante útil de la estructura de los materiales. El rango útil de la λ para estudios de XRD es de 0.05 a 0.25 nm y los espacios interatómicos son alrededor de 0.2 nm [116]. Cuando inciden rayos X en un material cristalino interactúan con los átomos de sus planos cristalinos y varios de esos rayos X son difractados coherentemente (en fase) con una intensidad que depende del ángulo de incidencia y el plano difractado. Gracias a esa interacción se obtiene un difractograma de rayos X que permite deducir información de la estructura cristalina del material al indexarlo usando la ley de Bragg, además de analizar el ancho y la forma de los picos de difracción. En el [apéndice D](#) se presenta información complementaria de la técnica y del funcionamiento de un equipo de difracción de rayos X.

Difractómetro de rayos X utilizado en la investigación

Esta técnica se utilizó para complementar los análisis de los resultados obtenidos en la caracterización por TEM de las películas delgadas de SiN_x crecidas en la investigación. Se midieron las películas crecidas sobre sílice fundida y silicio monocristalino con el difractómetro de rayos X marca Bruker, modelo D8 Discover del laboratorio de Cristalografía y Difracción de Rayos X del IFUNAM, ver la figura 3.4. Todas las medidas se hicieron utilizando un haz de rayos X cuya $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$, la cual corresponde al $K_{\alpha 1}$ del cobre. Además, se barriendo ángulos de 4° hasta 110°, en un tiempo de medida de 31 minutos, con un tiempo de paso de 0.36 segundos y, por consiguiente, un total de 5170 lecturas (pasos).

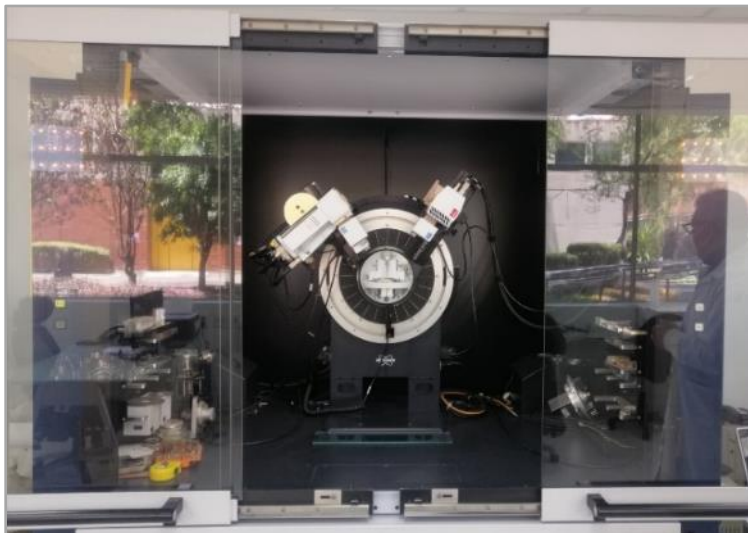


Figura 3.4. Fotografía del difractómetro de rayos X del laboratorio de Cristalografía y Difracción de Rayos X del IFUNAM.

3.2.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

TEM es una técnica trascendental en el estudio de los materiales a nivel micro y nanométrico, permite observar una muestra, que debe ser delgada (se recomienda un espesor no mayor a 100 nm [117]), con amplificaciones considerablemente mayores a las que alcanza un microscopio óptico, además de obtener varios tipos de imágenes con una escala de micras o nm. Esto se logra porque la muestra no se visualiza con luz visible, se usan electrones aprovechando su naturaleza dual (ondulatoria y corpuscular); los electrones superan por mucho el límite de resolución óptico alcanzado con luz visible, de ahí que se pueda ver a tan bajas escalas de medida [117]. Un haz intenso de electrones, los cuales son acelerados aplicando decenas o centenas de kV cuya cantidad depende del tipo de material y grosor de la muestra, incide sobre la muestra, propicia la interacción de sus electrones con los átomos de esta y propicia diferentes procesos ([figura E.1](#)) de los que destaca la transmisión de la mayoría de los electrones. Distintos detectores reciben los electrones o la radiación generada y digitalizan esas señales en un equipo de cómputo para poder visualizar la muestra en tiempo real y generar diferentes imágenes que permiten analizar su estructura cristalina, morfología y composición elemental. El [apéndice E](#) expone información de la técnica, el funcionamiento y los modos de trabajo HRTEM y SAD de un equipo de TEM.

Microscopio electrónico de transmisión utilizado en la investigación

Se utilizó el Microscopio Electrónico de Transmisión marca JEOL, modelo JEM 2010 FEG del Laboratorio Central de Microscopía (LCM) del IFUNAM ([figura 3.5](#)) para caracterizar la estructura cristalina y la morfología nanocristalina de las películas delgadas de SiN_x crecidas en esta investigación obteniendo imágenes de campo claro, de HRTEM y de patrones de difracción. Este equipo opera con un voltaje de aceleración de 200 kV y puede alcanzar amplificaciones de 1.5Mx, el modo HRTEM se trabajó con altas amplificaciones (mayores a 800Kx), tiene una aberración esférica de 0.5 mm y una resolución teórica punto a punto de 0.19 nm. En todos los depósitos de las películas delgadas de SiN_x se usaron rejillas de cobre para TEM de 300 y 600 mesh, y se trabajó con amplificaciones en el rango de 10Kx a 1.2Mx predominando en las que eran mayores a 120Kx.



Figura 3.5. Fotografía del equipo de TEM del LCM del IFUNAM.

3.3. Caracterización microestructural de películas delgadas

La microestructura de una película delgada puede influir en varias de sus propiedades. Hablar de microestructura implica considerar la morfología y la topografía de la película, estos dos conceptos suelen ser confundidos y usados indistintamente porque están correlacionados. Respecto a esta investigación, la morfología de una película se refiere a la estructura, la homogeneidad y la composición elemental analizada desde su superficie mientras que la topografía está relacionada principalmente con las formas y detalles geométricos tridimensionales que caracterizan la distribución superficial del material depositado, algo ligado a su rugosidad superficial. En las películas delgadas de SiN_x crecidas se estudió su morfología mediante la técnica de SEM y su topografía con la técnica de AFM.

3.3.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Al igual que la técnica de TEM, en SEM se utilizan electrones para propiciar su interacción con los átomos de la superficie de una muestra y dar lugar a distintos procesos que permiten generar imágenes con un contraste a escala de grises. El haz intenso de electrones, cuyo voltaje de aceleración suele estar entre 1 y 30 kV [118], incide en la muestra y empieza a barrer su superficie de izquierda a derecha cubriendo un área cuadrada. Durante el recorrido del haz son expulsados electrones de los elementos que conforman la muestra, los denominados electrones secundarios, además de emitir rayos X característicos de esos mismos elementos y electrones retrodispersados. Diferentes detectores reciben esos electrones y rayos X para digitalizar sus señales en un equipo de cómputo, logrando así visualizar la muestra en tiempo real y generar varias imágenes que permiten analizar su morfología a nivel micro y nanométrico. El [apéndice F](#) tiene información complementaria respecto a la técnica y el funcionamiento de un equipo de SEM.

Microscopio electrónico de barrido utilizado en la investigación

La caracterización morfológica de las películas delgadas de SiN_x obtenidas fue realizada con dos equipos de SEM que pertenecen al LCM del IFUNAM. Uno de ellos trabaja con bajas ampliaciones y es marca JEOL modelo SEM 5600LV ([figura 3.6a](#)), el otro es de Ultra-Alta resolución marca JEOL modelo JSM-7800F de emisión de campo Sckottky ([figura 3.6b](#)). Debido a la emergencia sanitaria ocasionada por el COVID-

19, el acceso a laboratorios y equipos de investigación fue regulado y limitado, adicionalmente el equipo de SEM JSM-7800F de ultra alta resolución no estuvo disponible por un tiempo prolongada debido a inconvenientes técnicos. Por lo anterior, se comenzó utilizando el equipo de SEM 5600LV para obtener micrografías de bajos aumentos (del orden de 5-50 micras) y verificar la presencia de depósito de material en la superficie de las películas que se iban obteniendo en la etapa 1 de la investigación. Se obtuvieron imágenes con amplificaciones del orden de 5Kx a 40Kx.

Cuando se habilitó el uso del equipo de SEM JSM-7800F de ultra alta resolución, se priorizó medir el espesor de las películas por sección transversal y se caracterizó alternadamente la morfología las muestras más significativas de las 3 etapas de la investigación, obteniendo imágenes con amplificaciones de 10Kx a 200Kx, además de realizar algunos análisis de composición elemental mediante EDS. Ambos equipos se operaron con un voltaje de aceleración de entre 1 y 15 kV, aunque la mayoría de las mediciones se hicieron con 10 kV, en algunos casos era necesario disminuirlo o aumentarlo para mejorar la resolución vertical o lateral de la muestra. A continuación, se presentan los dos equipos de SEM.

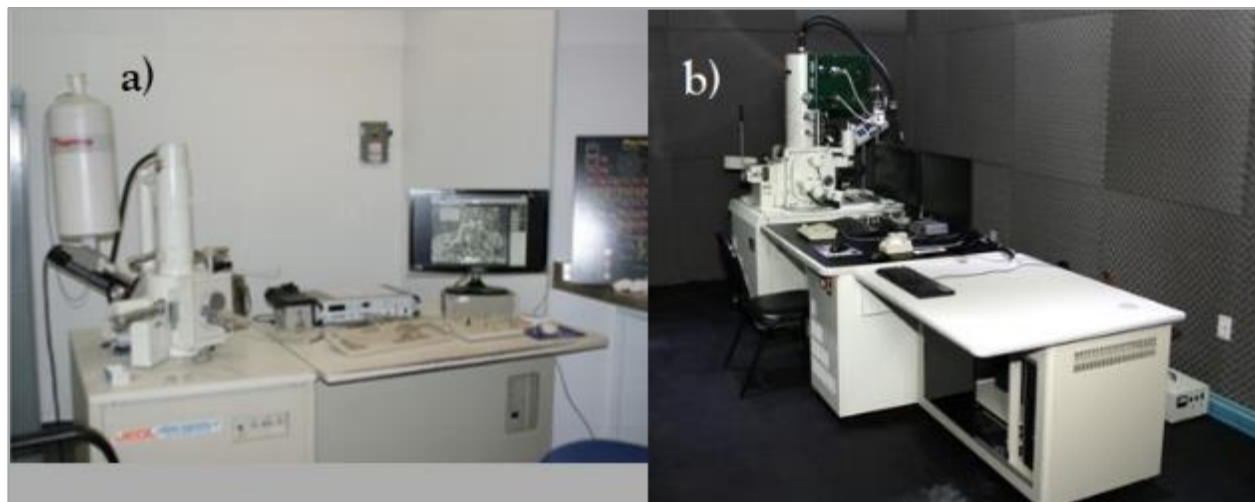


Figura 3.6. Fotografías de los dos equipos de SEM del LCM del IFUNAM, a) equipo SEM5600 de bajas amplificaciones y b) equipo SEM7800 de Ultra-Alta resolución.

Preparación de las películas delgadas de SiN_x para caracterizarlas por SEM

El SiN_x tiene alta resistividad eléctrica, no conduce electricidad fácilmente, siendo un inconveniente al caracterizarlo con técnicas de microscopía electrónica porque las películas de este material pueden acumular carga eléctrica producto de la continua incidencia de electrones; problemas de arco eléctrico pueden aparecer y desviar el haz incidente generando un fuerte astigmatismo, evitando así la adecuada visualización de la muestra y la generación de imágenes. Para minimizar estos posibles efectos de carga en las películas delgadas de SiN_x caracterizadas por SEM, a todas se les pusieron contactos conductores laterales con pintura de plata o carbón para conectar película, sustrato y portamuestras, además, se unió el sustrato al portamuestras con cinta de carbón doble-cara. La primera película caracterizada mostró problemas de carga acumulada, por ello se concluyó que, adicionalmente, debían recubrirse con una fina capa de carbón aquellas películas que se sabía o estimaba tenían un grosor cercano o menor a 140 nm.

También se consideró importante observar la superficie de un sustrato de vidrio porque, como se explicó en la [sección 2.4.1](#), el crecimiento de una película es influenciado por la superficie del sustrato. Como el vidrio es un material aislante fue necesario recubrirlo con una delgada capa de carbón seguida de una

fina capa de oro, esto para garantizar la visualización de su superficie contrarrestando efectos de carga acumulada previamente mencionados.

Preparación de las películas para medición de espesor por sección transversal en SEM

En esta investigación fue importante medir el espesor de las películas delgadas de SiN_x porque es esencial para su caracterización óptica. Como la mayoría de las películas se depositaron sobre vidrio, se aprovechó la ultra alta resolución del equipo de SEM JSM-7800F de emisión de campo Sckottky para realizar estas medidas. Inicialmente se prepararon las muestras (sustrato con película) mediante pulido manual. Los primeros objetos de medición se cortaron de las muestras con la película ya crecida, como esto contaminaba y podía dañar con facilidad la película de las partes resultantes, fue necesario optimizar este paso depositando las películas sobre dos sustratos de vidrio, uno de ellos destinado solamente para su preparación por sección transversal (rectángulos de 10 mm x 5 mm).

El pulido manual de la sección transversal de las muestras se hizo secuencialmente utilizando lijas de agua con número de grano de 400, 800, 1200, 2000 y 4000 tipo diamante. Se procuró pulir en el mismo sentido, lenta y cuidadosamente, manteniendo la muestra lo más perpendicular a la superficie de lijado porque cualquier desnivel generado fácilmente dificultaría observar la separación entre película y sustrato durante la medición por SEM, evitando así medir correctamente el espesor. Debido al proceso demandante mencionado, se optó por cortar las muestras mediante fractura usando una pulidora. El vidrio, luego de quebrarse, presenta distintos acabados en la zona de corte, uno de ellos es uno que parece muy liso porque refleja la luz, dando la apariencia de un espejo. Las mediciones de las muestras preparadas por este método práctico y novedoso dieron resultados bastante satisfactorios.

Una vez pulidas o cortadas varias muestras, la superficie sin recubrimiento de cada muestra se pegó a un cilindro de cobre (portamuestra) con cinta de carbón doble cara, dejando la zona transversal de análisis expuesta para la incidencia directa y perpendicular del haz de electrones. Luego se depositó una delgada capa de carbón sobre la zona de análisis y se colocaron puntos de contacto conductores con pintura de carbón o plata entre película, sustrato y portamuestra para minimizar algún efecto por carga acumulada.

3.3.2. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Estudiar la topografía y la rugosidad superficial de los materiales es un factor importante en la ciencia de materiales y la técnica de AFM permite hacerlo a escala micrométrica. Esta se basa en utilizar una punta pequeña triangular (su tamaño varía del orden de centenas de nm de ancho y decenas de micras de largo, se coloca cerca de la superficie de una muestra para medir un área cuadrada haciendo barridos lineales de lado a lado hasta terminar la zona escogida. La punta está unida a una viga colgante flexible (cantiléver, con medidas del orden de micras y una geometría usualmente alargada que finaliza de forma triangular [119]) que oscila con una frecuencia propia y actúa como un “suave resorte” perpendicular a la superficie, cuando la punta experimenta una fuerza por el contacto con zonas altas o bajas de la superficie, el cantiléver altera su frecuencia, su vibración, y adquiere una amplitud vertical proporcional a la fuerza que siente. Esta afectación del cantiléver se mide haciendo incidir un haz monocromático en su respaldo siendo reflejado y dirigido hacia un fotodetector, la señal recibida se va digitalizando en tiempo real mediante un equipo de cómputo y se logran generar varias imágenes con la información topográfica de la superficie [119]. La figura 3.7 describe de forma sencilla el proceso de la técnica.

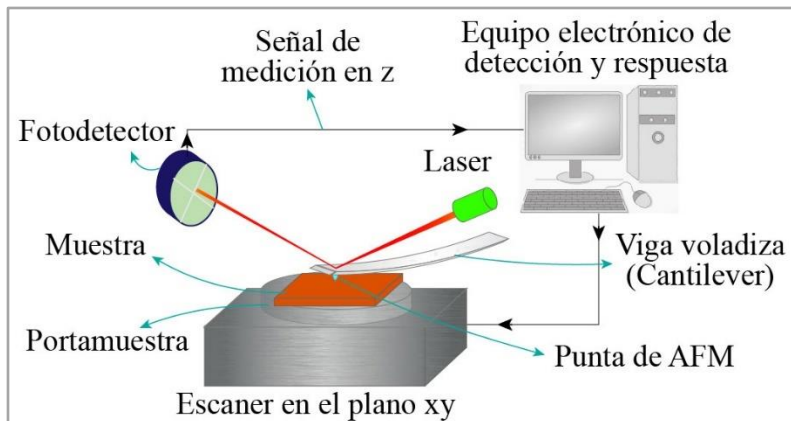


Figura 3.7. Diagrama básico de los componentes y el proceso que sigue un equipo de AFM. Imagen hecha con Adobe Illustrator.

Microscopio de fuerza atómica utilizado en la investigación

El análisis topográfico de las películas delgadas de SiN_x de la investigación se realizó con el Microscopio Electrónico de Fuerza Atómica y de Tunelamiento marca JOEL, modelo JSPM-4210 del LCM del IFUNAM, ver la figura 3.8. Se obtuvieron imágenes de topografía y de fase, con dimensiones cuadradas entre 1 y $30 \mu\text{m}$ de lado. La punta fue de silicio para evitar efectos de carga. En algunas películas fue necesario disminuir la velocidad de barrido para permitir una mejor interacción entre punta y superficie, generando imágenes con mejor resolución y detectando zonas nuevas o mal detalladas. Se usó el programa WinSPM para trabajar con las imágenes 2D convirtiéndolas a 3D y obteniendo toda la información topográfica necesaria.



Figura 3.8. Fotografía del equipo de AFM del LCM del IFUNAM.

3.4. Caracterización química y óptica de películas delgadas

En esta investigación era importante corroborar que el material de las películas obtenidas durante el proceso de sputtering era SiN_x , además de saber si había presencia de contaminantes. Por esta razón se realizó un análisis de composición elemental mediante la técnica de EDS utilizando un detector sensible de rayos X adaptado al equipo de SEM de ultra alta resolución trabajado. Para complementar dicho análisis se utilizó la técnica de espectroscopía ATR-FTIR que es esencial para caracterizar químicamente los materiales. Otra técnica de interés fue la espectrofotometría por UV-Vis-NIR porque permitió obtener

el espectro de absorbancia óptica de cada película, este espectro es muy importante para calcular la energía de banda prohibida óptica (E_g) del material. Asimismo, la técnica de elipsometría de nulidad se utilizó para hallar el espesor y el índice de refracción de las películas crecidas en la etapa 3 de la investigación. A continuación, se detallan los equipos con los que se llevaron a cabo cada una de las técnicas de caracterización mencionadas y algunos de sus aspectos básicos.

3.4.1. Espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS)

En TEM y SEM se generan distintos procesos por la interacción de los electrones del haz incidente con los átomos de la muestra destacando la emisión de electrones secundarios, cuando estos son eyectados de los átomos del material favorecen la generación de transiciones electrónicas y, por ende, la emisión de rayos X. Como cada elemento tiene un conjunto de energías de transición electrónica características, la energía de cada rayo X se puede asociar a un elemento particular, por esto se consideran rayos X característicos de un elemento y se usan para analizar la composición química de una muestra [120]. El [apéndice G](#) tiene información complementaria referente a las energías de transiciones electrónicas.

Los equipos de SEM y TEM suelen tener un detector de EDS que recibe los rayos X producidos y, con un equipo de cómputo, los digitaliza generando un gráfico que relaciona la cantidad de mediciones de rayos X con su energía correspondiente en keV y, así, se asocia cada energía a un elemento para obtener información porcentual de la composición química de la muestra. También es posible hacer un mapeo químico del área analizada, las señales de los rayos X se digitalizan como puntos de color, todos los rayos X con igual energía se asocian al mismo color y, por ende, al mismo elemento. Así se obtiene una imagen del área barrida con un fondo oscuro y una distribución de puntos de color intensos que permite visualizar en qué partes del área analizada se encuentra cada elemento asociado.

Las mediciones de EDS de algunas películas se hicieron con el equipo de SEM de Ultra-Alta resolución marca JEOL modelo JSM-7800F de emisión de campo Sckottky ([figura 3.6b](#)). El voltaje de aceleración trabajado fue de 10 kV para garantizar la obtención de rayos X característicos del silicio que es más pesado que el nitrógeno, sus $K\alpha$ son 1.838 y 0.392 KeV respectivamente. Se obtuvieron gráficos y tablas con información de los elementos que conforman la muestra, además de imágenes de mapeo químico para evaluar visualmente la presencia y distribución de los elementos detectados.

3.4.2. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía FTIR es una técnica de caracterización química que permite saber que enlaces químicos tiene un material compuesto a partir de la interacción de la radiación infrarroja (IR) con el material. Cuando incide radiación IR en un material se perturban los modos de vibración de sus átomos y moléculas. Un espectrómetro de FTIR puede detectar esas variaciones y crear un gráfico de intensidad relativa de radiación IR medida vs número de onda con espectros de transmitancia, absorbancia o reflectancia óptica en IR que son característicos del material de análisis, pues, presentan bandas de absorción con picos intensos en números de onda particulares; cada enlace atómico y estructura molecular tiene sus propias frecuencias/modos de vibración. Es importante destacar que la técnica de espectroscopía FTIR se limita a identificar bandas de absorción óptica en IR asociadas a enlaces mayoritariamente covalentes. En el [apéndice H](#) se presenta información complementaria tanto de la técnica como del funcionamiento básico de un espectrómetro de FTIR.

Espectrómetro de ATR-FTIR usado para caracterizar las películas delgadas de SiN_x

La caracterización de las películas crecidas en la etapa 3 de la investigación fueron hechas con el espectrómetro de ATR-FTIR marca Thermo Scientific, modelo Nicolet iS50R FT-IR (figura 3.9), el cual pertenece al Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT) de la UNAM. Las películas se midieron con un rango óptico de 4000 a 525 cm^{-1} . Esta técnica no requiere una preparación de muestras específica más allá de evitar su contaminación por manipulación y exposición al ambiente. En nuestro caso, para evitar lo anterior, se utilizó una perilla bomba de aire con la finalidad de expulsar cuidadosamente las partículas de polvo que se hayan alojado sobre las películas.



Figura 3.9. Fotografía del espectrómetro de ATR-FTIR que pertenece al LUCE del ICAT de la UNAM.

3.4.3. Espectrofotometría por UV-Vis-NIR

La espectrofotometría por UV-Vis-NIR se fundamenta en la interacción de la radiación que abarca las regiones ultravioleta, visible e infrarrojo cercano del espectro electromagnético (UV-Vis-NIR, en el rango de 200 a 3000 nm [121]) con la materia. Se usa un espectrofotómetro que contiene una fuente de radiación UV-Vis-NIR para emitir esa radiación y hacerla incidir en un material sólido o líquido (muestra) con la finalidad de propiciar una respuesta óptica del material ya sea en forma de absorción, reflexión o dispersión de la radiación incidente. Como resultado, parte de la radiación atravesará la muestra disminuyendo su intensidad, esta es recibida por dos detectores y un equipo de cómputo facilita el tratamiento de la información de esas señales para generar un gráfico que relaciona la intensidad de transmitancia óptica con la λ de la radiación incidente mediante un espectro de transmitancia. Aunque, también pueden obtenerse espectros de absorbancia o reflectancia. Lo anterior permite cuantificar que tan transmisible es la muestra en algún rango particular de la región del espectro UV-Vis-NIR trabajado y así poder medir las propiedades ópticas de la muestra.

Esta técnica se usó para obtener los espectros de absorbancia de las distintas películas crecidas en la investigación y, conociendo sus espesores, calcular un espectro asociado a la constante de absorción de las películas. Con esta información se podría estimar la energía de banda prohibida (E_g) de cada película utilizando el modelo de Tauc. En el [apéndice I](#) se expone información detallada del proceso físico que sustenta la técnica, los cálculos realizados y el funcionamiento de un espectrofotómetro de UV-Vis-NIR.

Espectrofotómetro por UV-Vis-NIR utilizado en la investigación

La caracterización de la absorbancia óptica de las películas delgadas de SiN_x crecidas sobre vidrio y sílice fundida fue realizada con el espectrofotómetro Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR presentado en la figura 3.10. Aunque la técnica no requiere preparación de la muestra, además de su cuidado para evitar acumulación de algún elemento contaminante como humedad o polvo sobre la película, se utilizó una perilla bomba de aire para expulsar cuidadosamente las partículas de polvo que pudieron haberse alojado por la manipulación y exposición al ambiente.

Todas las mediciones se hicieron con los siguientes parámetros: rango óptico de análisis de 175 a 3300 nm, tiempo de medida de 0.1 s, paso de 1 nm por medida, velocidad de barrido de 600 nm/min, medición de línea base en modo transmitancia y medición de cada muestra en modo absorbancia. El software de control y manipulación tanto del equipo como de los datos medidos fue WinUV. Finalmente, los datos obtenidos fueron graficados con el software gráfico OriginPro.



Figura 3.10. Fotografía del espectrofotómetro Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR.

3.4.4. Elipsometría de nulidad

La elipsometría es una técnica no destructiva que permite caracterizar algunas propiedades ópticas de materiales semiconductores y aislantes en forma de película delgada. Es posible calcular el índice de refracción, índice de extinción, reflectancia y espesor de una película midiendo el cambio de polarización que dichos parámetros generan en un haz de luz polarizada luego de que incide y es reflejado en una muestra de interés. La luz natural es una onda electromagnética formada por la oscilación conjunta de un campo eléctrico \vec{E} siempre perpendicular a un campo magnético \vec{B} , onda que se propaga en todas las direcciones. La polarización de la luz se asocia a la dirección en la que oscila su \vec{E} . Considerando ambos conceptos, la luz natural es no polarizada. Cuando un haz de luz tiene un \vec{E} cuyo comportamiento oscilatorio es sobre un solo plano, con o sin modificación de su amplitud, se dice que está polarizada linealmente. Si su \vec{E} gira con velocidad constante sobre un plano que sea perpendicular a su plano de oscilación, sobre el cual se propaga, pueden darse dos tipos de polarización, si no cambia su amplitud es circular, pero si la cambia es elíptica [122]. En el [apéndice J](#) se presenta información complementaria del proceso físico que sustenta la técnica y el funcionamiento de un elipsómetro de nulidad.

Elipsómetro de nulidad utilizado en la investigación

Se utilizó un elipsómetro de nulidad marca Gaertner modelo L117, equipado con un láser de Helio-Neón cuya λ es de 632 nm y un ángulo de incidencia de 70° respecto a la normal del portamuestras, ver la figura 3.11. El elipsómetro pertenece al laboratorio de preparación y caracterización de películas delgadas del departamento de materia condensada y criogenia que se encuentra en el Instituto de Investigación de Materiales (IIM) de la UNAM. Este equipo fue trabajado para medir el espesor y el índice de refracción de las películas delgadas de SiN_x crecidas en la etapa 3 de la investigación.

En técnica no requiere preparación previa de las muestras a analizar, salvo su cuidado evitando que se contamine con el ambiente. Se utilizó una perilla bomba de aire para expulsar cuidadosamente las partículas de polvo que se hayan alojado en la película producto de su manipulación y la exposición al ambiente. Fue importante garantizar que la muestra estuviera completamente paralela al portamuestras para que el haz irradiado y reflejado en la película llegara adecuadamente al analizador, pues, una muy leve inclinación desvía el haz evitando que incida completamente en su abertura impidiendo así su correcta medición. A cada muestra analizada se le hicieron mínimo 3 medidas de espesor y n para calcular un valor promedio con mayor exactitud al valor real de la muestra. Se utilizó un programa creado en el laboratorio.



Figura 3.11. Elipsómetro de nulidad usado en esta investigación. Perteneciente al laboratorio de preparación y caracterización de películas delgadas del departamento de materia condensada y criogenia que se encuentra en el IIM de la UNAM.

4. Resultados y análisis

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en las distintas caracterizaciones realizadas a las películas delgadas de SiN_x crecidas en la investigación y, simultáneamente, se complementan con sus respectivos análisis. En general, se obtuvo y analizó información de la estructura cristalina; la rugosidad, continuidad y homogeneidad superficial; la composición elemental, los enlaces químicos principales, los espesores y su relación con los t_d respectivos (v_d), la absorbancia óptica y la E_g de las películas.

4.1 Películas preliminares que permitieron determinar la presión de trabajo.

Como se explicó en la [sección 3.1.3.1](#), fue importante determinar la presión con la cual realizar todos los depósitos de la investigación, para ello se depositaron 3 películas preliminares cuya finalidad fue evaluar cual P permitía depositar una película con propiedades significativas. La caracterización estructural de esas películas por TEM mostró resultados importantes. Con las imágenes obtenidas de campo claro, de alta resolución (HRTEM) y de patrones de difracción, ver figura 4.1, se pudo observar y determinar que las películas tienen presencia de partículas cristalinas con tamaños del orden de unos cuantos nm, pero que es considerablemente notorio en una de las tres películas. Varias consideraciones se dedujeron de estos resultados estructurales y se complementan con las siguientes micrografías presentadas.

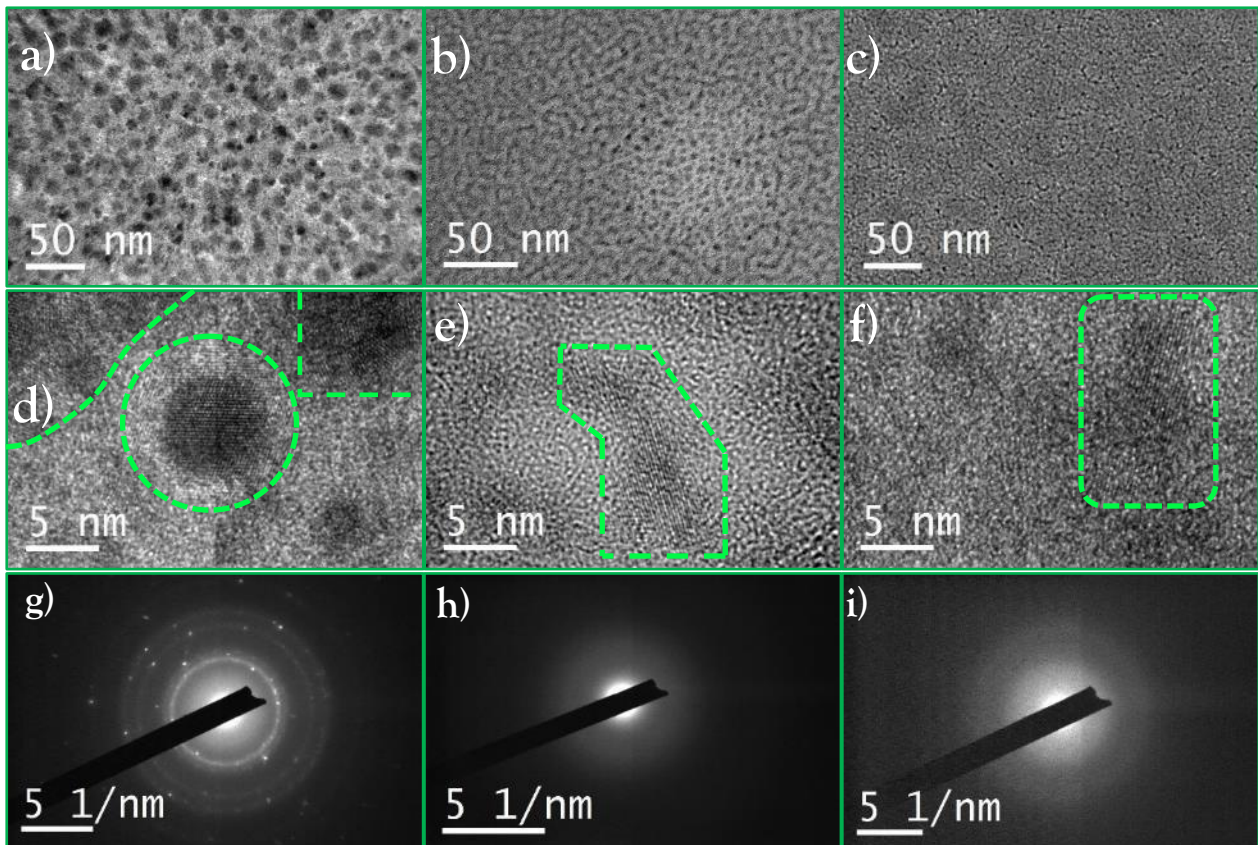


Figura 4.1. Micrografías de campo claro, de HRTEM y de patrones de difracción de las películas crecidas con 40 mTorr (a, d y g), 20 mTorr (b, e y h) y 9 mTorr (c, f y i). Las zonas encerradas en las micrografías d), e) y f), tomadas por HRTEM, presentan ordenamiento atómico. Las imágenes se trabajaron con el programa Digital Micrograph.

- En la película crecida con $P=40$ mTorr es notoria la presencia de partículas cristalinas de varios tamaños, ver figura 4.1a, y tiene mayor cantidad respecto a las otras dos películas, por ende, fue fácil obtener buenas imágenes de HRTEM detallando sus columnas atómicas, ver figura 4.1d.
- Las películas crecidas con $P=20$ y 9 mTorr tienen leve presencia de partículas cristalinas, figuras 4.1b y 4.1c respectivamente, son más pequeñas, mucho menos amontonadas/superpuestas y más difíciles de observar que las presentes en la otra película. Por lo tanto, fue complicado obtener imágenes de HRTEM en las que se pudieran detallar partículas con sus columnas atómicas, ver figuras 4.1e y 4.1f.
- La película crecida con $P=9$ mTorr parece no tener partículas cristalinas, ver figura 4.1c. No obstante, mediante HRTEM, y con gran dificultad, pudo distinguirse una que otra partícula con sus columnas atómicas, ver figura 4.1f.
- Solamente se obtuvieron patrones de difracción de anillos finos, bien definidos, de la película crecida con $P=40$ mTorr, ver figura 4.1g, corroborando que las partículas son cristalinas y permitiendo deducir que tienen diferentes orientaciones cristalográficas (policristalinidad). Efectivamente, esta película muestra un mejor grado de cristalinidad respecto a las otras dos.
- Los patrones de difracción de las películas crecidas con $P=20$ y 9 mTorr, ver las figuras 4.1h y 4.1i respectivamente, no arrojaron puntos o anillos de difracción finos lo que permite confirmar la escasa presencia de partículas cristalinas en estas películas y, por consiguiente, su alto grado de amorficidad.
- La indexación de los patrones de difracción de la película crecida con $P=40$ mTorr permitió deducir que el material depositado si es nitruro de silicio con fase cristalina α (α -Si₃N₄). La [figura 4.7](#) muestra la indexación del patrón de difracción mostrado en la figura 4.1g y, además, se complementa con más información concerniente a su indexación y el análisis de la información que arroja.
- Fue factible considerar que a las rejillas en las que se crecieron las películas delgadas de SiN_x con $P=9$ y 20 mTorr, en su preparación, se les haya depositado un recubrimiento de carbón menos delgado que el de la rejilla usada para crecer la otra película, afectando el depósito o una mejor visualización de las partículas en ambas películas. Sin embargo, una manera de deducir realmente que tanto afectó lo anterior al depósito fue desplazarse sobre una zona de la muestra con altas ampliaciones (entre 150Kx y 800Kx) buscando partículas y, luego de cierto tiempo prolongado, disminuir la ampliación evidenciando cómo la incidencia del haz de electrones ha “limpiado la zona analizada” quitando parte de carbón. Lo anterior ayudaría a ver con menos dificultad la presencia de partículas, en caso de que las haya y de que la película sea delgada (<100 nm). Esto funcionó convenientemente en la película crecida con $P=20$ mTorr, ver figura 4.1b, en las otras películas; principalmente en la crecida con $P=9$ mTorr, ver figura 4.1c; no se evidenció con claridad tal limpieza o afectación de las zonas analizadas.

Esta caracterización estructural permitió determinar que trabajar con una $P=40$ mTorr favorece el crecimiento de películas con mayor presencia de partículas cristalinas y, por ende, un mejor grado de cristalinidad. Así, realizar todos depósitos con dicha presión sería lo más conveniente.

La caracterización mediante espectrofotometría por UV-Vis-NIR de las tres películas crecidas permitió obtener las gráficas de sus respectivos espectros de absorbancia. La figura 4.2 muestra cómo la película crecida con $P=40$ mTorr tiene el espectro con menor absorbancia en el rango óptico analizado y la película crecida con $P=9$ mTorr presenta el espectro con mayor absorbancia. Dicho esto, considerando la alta transmitancia (baja absorbancia) de las películas delgadas de SiN_x en un amplio rango del espectro electromagnético (entre 0.25 y 8 μ m) destacado en secciones anteriores, se concluye que trabajar con una $P=40$ mTorr puede favorecer una menor absorbancia de las posteriores películas depositadas.

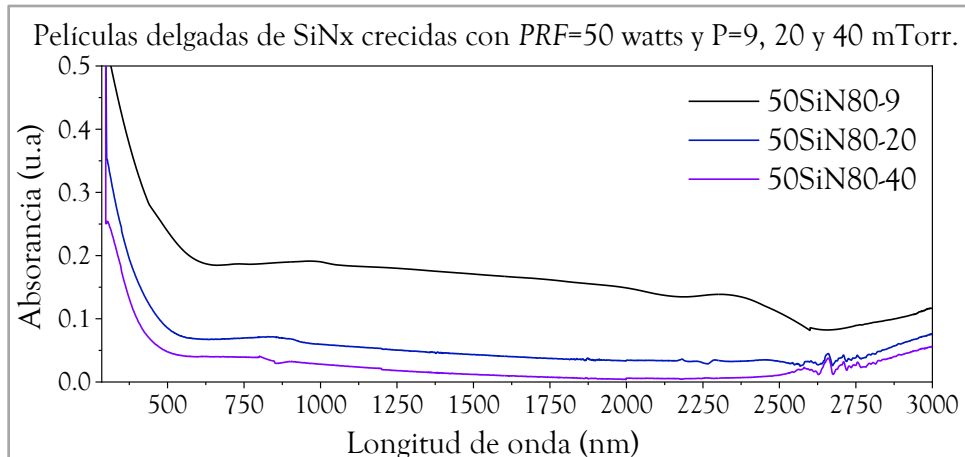


Figura 4.2. Curvas de absorción en el rango de 285 a 3000 nm que corresponden a las películas delgadas de SiN_x crecidas con $P=9, 20$ y 40 mTorr sobre sustratos de vidrio. Gráfico hecho en OriginPro.

El análisis de estos resultados estructurales y de absorción óptica correspondientes a las películas preliminares permitió determinar que era conveniente trabajar con una $P=40$ mTorr. Adicionalmente, considerando las características del equipo magnetron mini-sputtering-RF y el proceso analizado para generar y mantener estable el plasma de trabajo, dicha presión es idónea para garantizar un ambiente en la cámara de depósito con suficiente cantidad de gas Ar, logrando que el plasma sea conformado ampliamente por este elemento además de ayudar a minimizar cualquier tipo de complicación por contaminación de otros elementos en el blanco o en la película en crecimiento.

4.2. Estructura cristalina de las películas delgadas de SiN_x

La preocupación inicial en la investigación fue verificar que se podían crecer películas delgadas de SiN_x con el equipo magnetron mini-sputtering-RF. Los primeros depósitos obtenidos sobre láminas de vidrio mostraron una superficie de color arcilla marrón translucido (figura 4.38), esto permitió deducir que sí se había depositado material en los sustratos usados y será tratado con más detalle en la sección 4.5.4. Con este resultado favorable se procedió a caracterizar la estructura cristalina de los primeros depósitos a fin de analizar si efectivamente el material depositado era SiN_x y que tipo de estructura presentaban.

4.2.1. Observación de morfología estructural mediante TEM y HRTEM de las películas

Si bien la técnica de XRD es ampliamente utilizada para determinar y estudiar la estructura cristalina de los materiales, solo arroja resultados significativos si las muestras son cristalinas o tienen alto grado de cristalinidad. Los trabajos destacados en las tablas 1.1, 1.2 y 1.3 han reportado que las películas delgadas de SiN_x depositadas a bajas temperaturas presentan una estructura amorfa, solamente Kumar et al. (2016) obtuvieron policristalinidad en sus películas delgadas de SiN_x crecidas sobre sustratos de aluminio, gracias a sus resultados estudiaron el tamaño de cristalito de las películas [84]. Por lo anterior, fue idóneo usar el equipo de TEM para caracterizar la estructura de las películas crecidas en la investigación, sus micrografías y patrones de difracción obtenidos favorablemente se trataron con el programa Digital Micrograph.

Como se presentó detalladamente en la sección 3.1.3.1, al inicio de la investigación se hicieron tres muestras para verificar que se obtuviera depósito de material en los sustratos utilizados, además de determinar la presión de trabajo que permitiera obtener un recubrimiento con los resultados más

significativos y, con esa presión, proceder a realizar todos los demás depósitos. Las muestras obtenidas para este proceso fueron crecidas con una potencia de radiofrecuencia (PRF) de 50 W, un tiempo de depósito (t_d) de 80 minutos y presiones (P) de 9, 20 y 40 mTorr. Sus micrografías mostradas en la [figura 3.4](#) ponen en evidencia que efectivamente si se obtuvo depósito de material como película delgada y con presencia de partículas cristalinas. La película 50SiN80-40 (recuérdese la nomenclatura definida en la [sección 3.1.3.3](#)) fue la que mostró mayor y clara presencia de partículas cristalinas, con patrones de difracción de anillos. Estos resultados dieron pie a depositar las películas con una P de 40 mTorr.

Las películas crecidas con $t_d=80$ minutos tienen partículas cristalinas de varios tamaños, cercanas entre sí al punto de parecer “superpuestas”, ver figura 4.3b. En la [sección 4.2.2](#) se muestra la indexación de los patrones de difracción de estas películas y que demuestran que la cristalinidad de sus partículas corresponde a la fase α del Si_3N_4 . La película 10SiN80 mostró partículas cristalinas nanométricas, pero era muy delgada porque el haz de electrones dañaba la zona impidiendo el análisis.

Las películas 30SiN80 y 50SiN80-40 tienen partículas con formas irregulares en el continuo¹⁰. En la primera sus tamaños no superan los 15 nm de diámetro, no están demasiado agrupadas y, por ende, son pocas las que se encuentran superpuestas (micrografía 4.3a y 4.3a1), mientras que en la segunda son de tamaños variados y más cercanas (micrografía 4.3b), aunque la mayoría se midieron con un diámetro menor a 40 nm, se encontraron algunas agrupadas y superpuestas dando la apariencia de ser una sola partícula con tamaños entre 100 y 250 nm. Sucede distinto para las películas 60SiN80 y 70SiN80 porque predomina la presencia de partículas con tamaños entre 50 y 250 nm de diámetro, distribuidas no uniformemente y un continuo con pocas partículas nanométricas, ver las micrografías 4.3c y 4.3d.

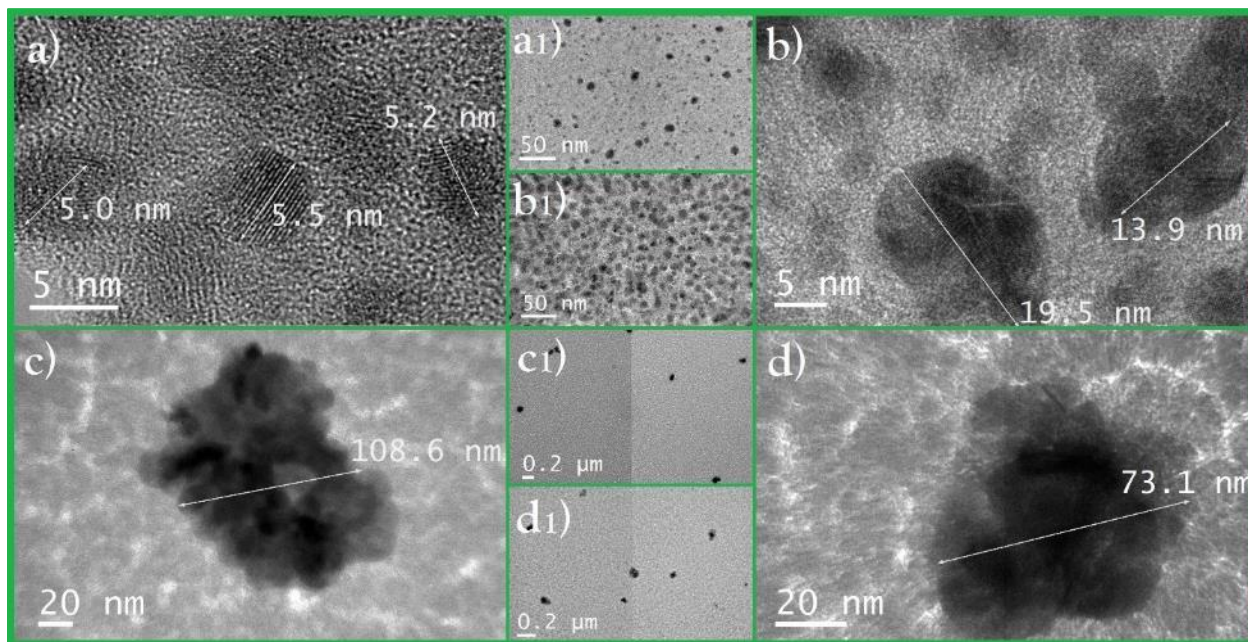


Figura 4.3. Micrografías de las películas a) 30SiN80, b) 50SiN80-40, c) 60SiN80 y d) 70SiN80, estas son de ampliaciones mayores a 100Kx y muestran un tamaño representativo de las distintas partículas que aparecen en la película. En a) y b) se detallan con facilidad columnas atómicas. a1, b1, c1 y d1 son micrografías de bajas ampliaciones (<100Kx) que permiten mostrar cómo es la distribución de las partículas en las películas de a, b, c y d, respectivamente.

¹⁰ El continuo es un término asociado a toda la superficie morfológica que abarca cada micrografía mostrada, y la película en cuestión, cuyo contraste es menos oscuro que las partículas y los conglomerados observados. Mientras el continuo tiene un color grisáceo claro, las partículas y los conglomerados muestran un color gris más oscuro y/o negro.

En las películas *60SiN80* y *70SiN80*, las partículas grandes prácticamente son conglomerados formados por la unión o superposición de partículas con distintos tamaños. Pero, en *60SiN80* los conglomerados son un poco más grandes y es más fácil observar columnas atómicas mediante HRTEM. Además, observando el continuo de ambas películas, a mayores aumentos, se encuentra un escaso ordenamiento atómico en forma de partículas cristalinas nanométricas, aludiendo a la presencia de amorficidad la cual fue corroborada con patrones de difracción nulos en esas zonas.

Lo anterior se debe al aumento de la *PRF* porque genera mayor rendimiento de pulverizado en el blanco y eyección de átomos de Si y N. Estos llegan a la superficie del sustrato en mayor cantidad, con más energía y pueden reaccionar entre ellos con más facilidad y cercanía relativa a su posición de incidencia formando más núcleos de crecimiento (clusters). Los clusters coalescen creando islas que terminan siendo las partículas y/o formando conglomerados en zonas preferenciales. Como la llegada de átomos a la superficie no es organizada, habrá zonas en las que incidan pocos o muchos átomos creciendo clusters con, sin, o muy poco ordenamiento atómico (presencia de cristalinidad o amorficidad en diferentes zonas de la película). Mejorar el rendimiento de pulverización también da lugar a mayores v_d , estimando así que las películas *60SiN80* y *70SiN80* son de mayor espesor (la [tabla 4.2](#) muestra que si se cumple lo mencionado), esto también afecta la visualización del continuo de la película. En varios momentos se menciona “superposición” de partículas para referirse a que dos o más partículas coalescieron en sus alrededores y formaron los denominados conglomerados.

Al analizar las películas crecidas con una *PRF*=30 y 50 W con t_d =80, 120 y 160 minutos se hallan resultados similares a los de las películas *60SiN80* y *70SiN80*, hay presencia de conglomerados con ordenamiento atómico y con tamaños de cientos de nm. Aumentar el t_d también favorece el crecimiento de la película debido a la incidencia de más átomos pulverizados a su superficie, pues, las islas formadas seguirán aumentando en tamaño y coalesciendo, creando conglomerados cada vez más grandes e incluso propiciando la unión de estos. Las micrografías de la figura 4.4 corresponden a las películas *30SiN120*, *30SiN160*, *50SiN120* y *50SiN160* y permiten evidenciar lo mencionado, siendo mucho más notorio en la micrografía 4.4b. Además, nótese que el conglomerado en la micrografía 4.4d, de la película *50SiN160*, es parecido al de la micrografía 4.4c, de la película *50SiN120*, solo que más grande y extenso justamente debido al mayor t_d empleado. Adicionalmente, también se favorece el crecimiento de zonas donde los átomos terminaron adoptaron posiciones desordenadas, un continuo con características amorfas es favorecido y observado (micrografías 4.4c2 y 4.4d1).

Enfocándose en la morfología estructural de las películas crecidas con una *PRF*=30 W, en la película *30SiN120* se encontraron partículas y muy pocos conglomerados con tamaños menores a 50 nm (micrografía 4.4a), distanciados aleatoriamente (micrografía 4.4a1). Observando el continuo de la película *30SiN120* con HRTEM, presentaba menos partículas con ordenamiento atómico respecto a lo observado en la muestra *30SiN80*. Esto es drástico en la película *30SiN160* porque hay presencia de grandes conglomerados, de algunas centenas de nm de tamaño y se puede notar que son producto de la coalescencia de partículas cercanas (micrografía 4.4b). También, en el continuo de la película pocas zonas mostraron columnas atómicas predominando una estructura desordenada, amorfa, y se corroboró con la obtención de patrones de difracción nulos, esto es, sin puntos o anillos intensos.

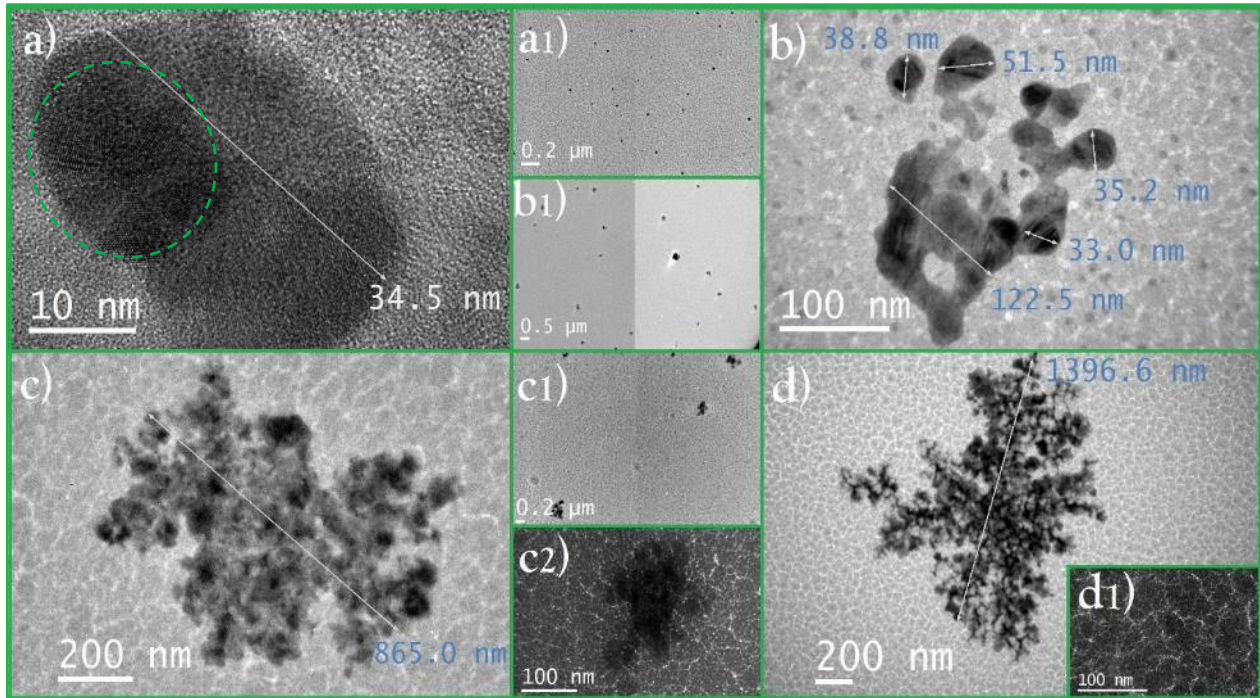


Figura 4.4. Micrografías de las películas a) 30SiN120, b) 30SiN160, c) 50SiN120 y d) 50SiN160. a1, b1 y c1 son micrografías de bajas ampliaciones que muestran cómo es la distribución de los conglomerados presentes en las películas de a, b y c respectivamente. c2 y d1 son micrografías del continuo de las películas 50SiN120 y 50SiN160.

Un aspecto que debe destacarse es que muchas partículas grandes y, en particular, los conglomerados presentan ordenamiento atómico variado, lo cual se asocia a las partículas con diferentes orientaciones que los conforman porque estas crecen hasta encontrarse en sus fronteras, afectando su crecimiento y ordenamiento. Es posible que no predomine la cristalinidad de una partícula sobre otra y se genere un desorden en el crecimiento opacando el ordenamiento atómico inicial, como podría estar sucediendo en la región encerrada de la micrografía 4.4a, y por eso sea más difícil que el haz de electrones atraviese esa zona de la muestra dando un contraste oscuro y con dificultad para diferenciar columnas atómicas si aun las hay. No se obtuvieron micrografías de las películas 70SiN120 y 70SiN200 porque no se podía ver nada en el equipo de TEM, se dedujo que son demasiado gruesas como para poder permitir el paso óptico del haz de electrones incidente.

Debido a los resultados anteriores, fue importante realizar nuevos depósitos con $PRF > 70$ W y menores t_d con la finalidad de corroborar el hecho de que mayores PRF no favorece la formación de partículas cristalinas distribuidas en todo el continuo, predominando una estructura amorfa. De esta manera, se procedió a obtener los depósitos de la etapa 2 de la investigación. Al observar el continuo de la morfología estructural de las películas crecidas en esta etapa mediante HRTEM (amplificaciones de 1.2Mx), todas a excepción de las películas 30SiN40 y 100SiN10 presentaron un leve ordenamiento atómico, tal como se muestra en la micrografía 4.5c3. Sin embargo, era más complicado observar alguna presencia de columnas atómicas sobre el continuo de las películas crecidas con 80 y 90 W. A relativas bajas ampliaciones (400Kx a 800Kx) lo que se observó fue una morfología estructural como la mostrada en la figura 4.5b. Solamente las películas 70SiN40 y 80SiN20 tenían pequeños conglomerados cristalinos con tamaños de varias decenas de nm (micrografías 4.5a, 4.5c y 4.5c2), los cuales arrojaron algunos patrones de difracción.

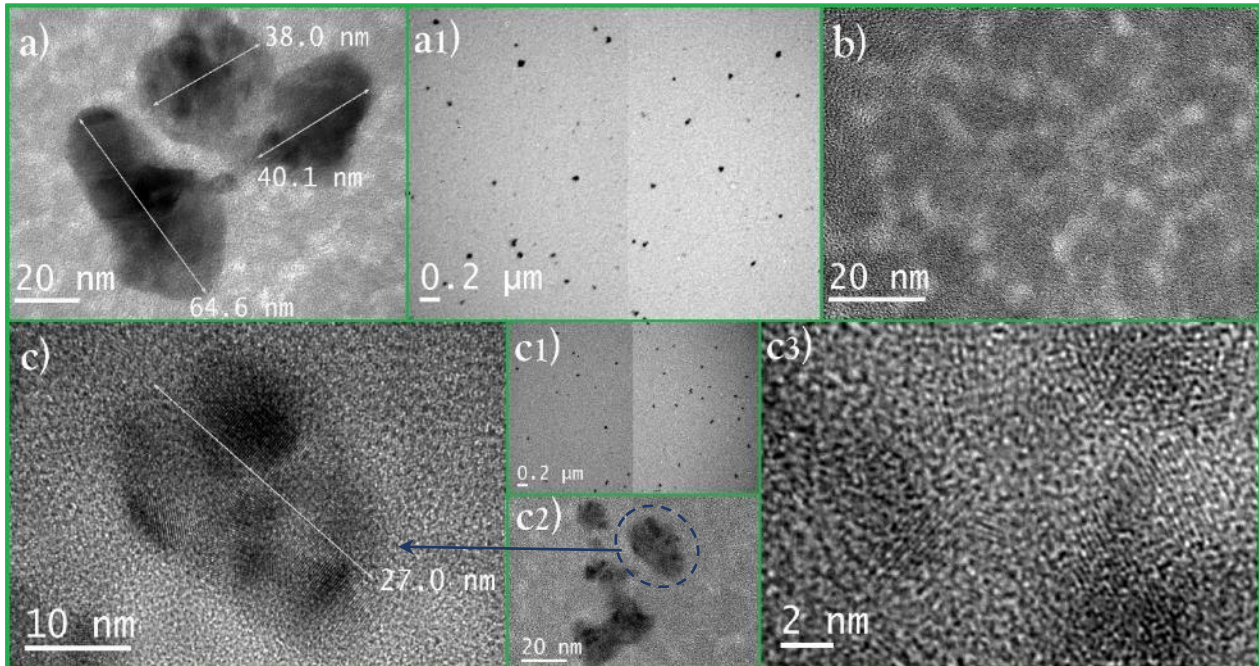


Figura 4.5. Micrografías de las películas a) 70SiN40, b) 70SiN10 y c) 80SiN20. Las micrografías a1 y c1 son de las películas 70SiN40 y 80SiN20 respectivamente, muestra la distribución de las partículas/conglomerados que tienen. La micrografía c2 muestra la zona de la cual se obtuvo la micrografía mostrada en c. La micrografía c3 fue tomada con HRTEM y permite ver, con relativa dificultad, columnas atómicas en el continuo de la película 80SiN20.

Este análisis detallado de la morfología estructural de las películas permite concluir que trabajar con altos valores de PRF favorece una estructura predominantemente amorfa en la película, esto a pesar de que se logre obtener zonas con ordenamiento atómico. Además, según lo explicado en la [sección 2.3.2](#) y los conceptos que se han abordado para explicar lo observado en las micrografías presentadas, se considera inicialmente que el modelo de crecimiento de Volmer-Weber predomina en las películas obtenidas en esta investigación. Se descartan los modelos de Frank-Van der Merwe y de Stranski-Krastanov porque las películas son crecidas a bajas temperaturas y esto no favorece un crecimiento por monocapas en el inicio del proceso de depósito sobre la superficie del sustrato. Además, el vidrio presenta varios defectos en su superficie, lo que afecta el crecimiento y la microestructura de la película.

4.2.2. Indexación de patrones de difracción obtenidos mediante TEM

La mayoría de las películas de SiN_x caracterizadas por TEM arrojaron patrones de difracción tanto de anillos como de puntos. Para indexar un patrón de difracción de anillos se midió el diámetro de cada anillo uniendo dos puntos de su circunferencia con una línea recta que atraviesa el centro aproximado. El centro del anillo también se considera como un punto de difracción de un plano cristalino, así, los 3 puntos colineales implicados se asocian al mismo plano difractado. El radio del anillo representa la distancia en el espacio recíproco entre dos puntos difractados por dos átomos vecinos en el espacio real y, debido a que los patrones de difracción son una representación en el espacio recíproco, las distancias medidas en los patrones tienen asociada las unidades de $1/\text{nm}$. Como se explicó en el [apéndice E2](#), cada micrografía ya suele estar calibrada, por consiguiente, la distancia entre dos planos cristalinos se calcula simplemente con el recíproco del radio del anillo. El procedimiento es igual para dos puntos intensos opuestos por el centro blanco del patrón de difracción. Las imágenes fueron tratadas usando el programa Digital Micrograph.

Aunque las especificaciones del blanco de Si_3N_4 utilizado decían que tiene una fase cristalina α , se consideró pertinente verificarlo indexando patrones de difracción del blanco. Sobre una rejilla de cobre para TEM se diseñó una muestra de polvos raspando cuidadosamente el blanco en sus bordes, al analizar dicha muestra por la técnica SAD se obtuvieron patrones de difracción de puntos cuya indexación arrojó valores de distancias interplanares muy aproximados a los reportados para la fase α del Si_3N_4 en su ficha cristalográfica de referencia [96] (figura 4.6), descargada de la base de datos The American Mineralogist Crystal Structure Database (AMCSD). Por lo tanto, se concluye que efectivamente el blanco es de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.

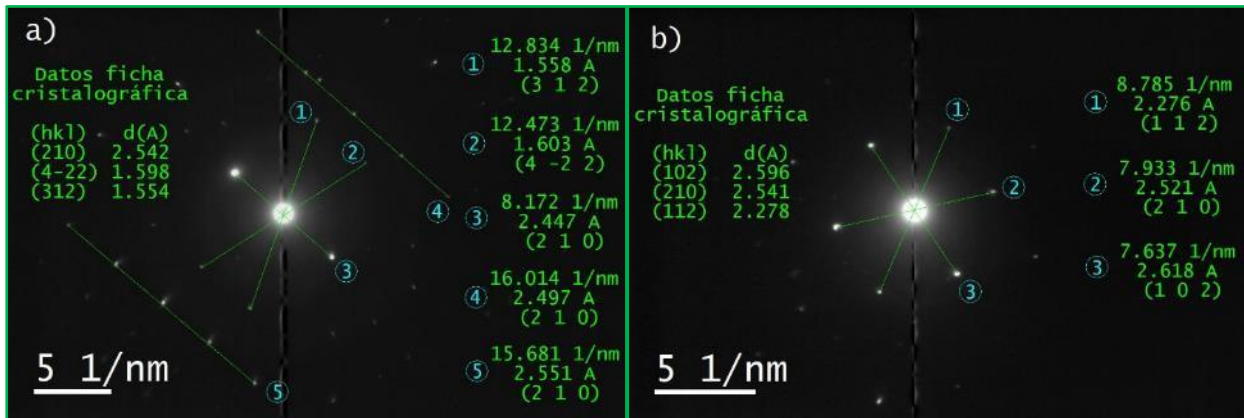


Figura 4.6. Patrones de difracción indexados de la muestra de polvos del blanco de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. A la derecha de cada patrón de difracción se especifica la distancia medida en el espacio recíproco entre los puntos conectados, el recíproco de la medida anterior (distancia interplanar) y el plano que coincide con la distancia interplanar calculada. A la izquierda se presentan las distancias interplanares de los planos reportadas en las fichas cristalográficas de referencia [96].

Luego de corroborar la fase cristalina del blanco, se indexaron los patrones de difracción obtenidos para varias películas encontrando valores de distancias interplanares muy cercanos a los de los planos cristalinos del $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. *50SiN80-40* fue una de las primeras películas caracterizadas por TEM obteniendo favorables patrones de difracción de anillos y puntos. Al indexar sus patrones de difracción se encontró y determinó que las partículas cristalinas que tiene esta película presentan la fase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ y la figura 4.7 es un claro ejemplo de las indexaciones hechas a todos los patrones de difracción de esta película. Además, los anillos finos que se observan con varios puntos intensos, sobre o cerca de ellos, sustentan la característica policristalina de las partículas ya que tienen diferentes orientaciones cristalográficas.

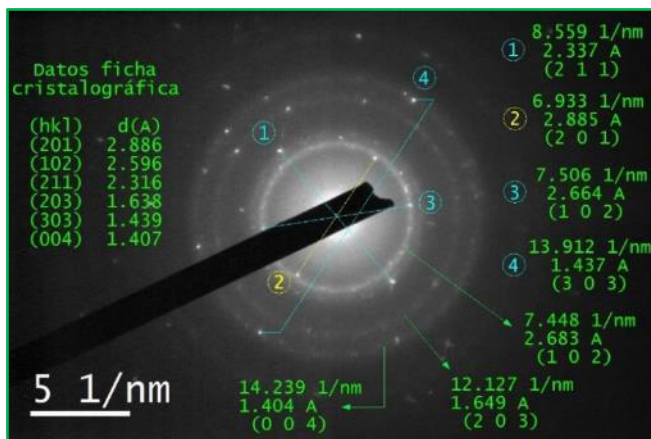


Figura 4.7. Patrón de difracción de la película *50SiN80-40* indexado. A la derecha del patrón de difracción se especifica: 1. El diámetro de un anillo o la distancia entre puntos intensos opuestos por el centro, 2. La distancia interplanar calculada y 3. El plano cristalino indexado. A la izquierda se presentan las distancias interplanares de los planos reportadas en las fichas cristalográficas referentes del $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ [96]. Los anillos se conectaron mediante flechas a sus respectivas medidas.

En la figura 4.8 se muestran las indexaciones de varios patrones de difracción correspondientes a algunas películas crecidas con $PRF=30, 40, 60, 70$ y 80 W en la etapa 1 y 2 de la investigación. Todas las indexaciones dan como resultado que las partículas cristalinas de las películas presentan la fase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.

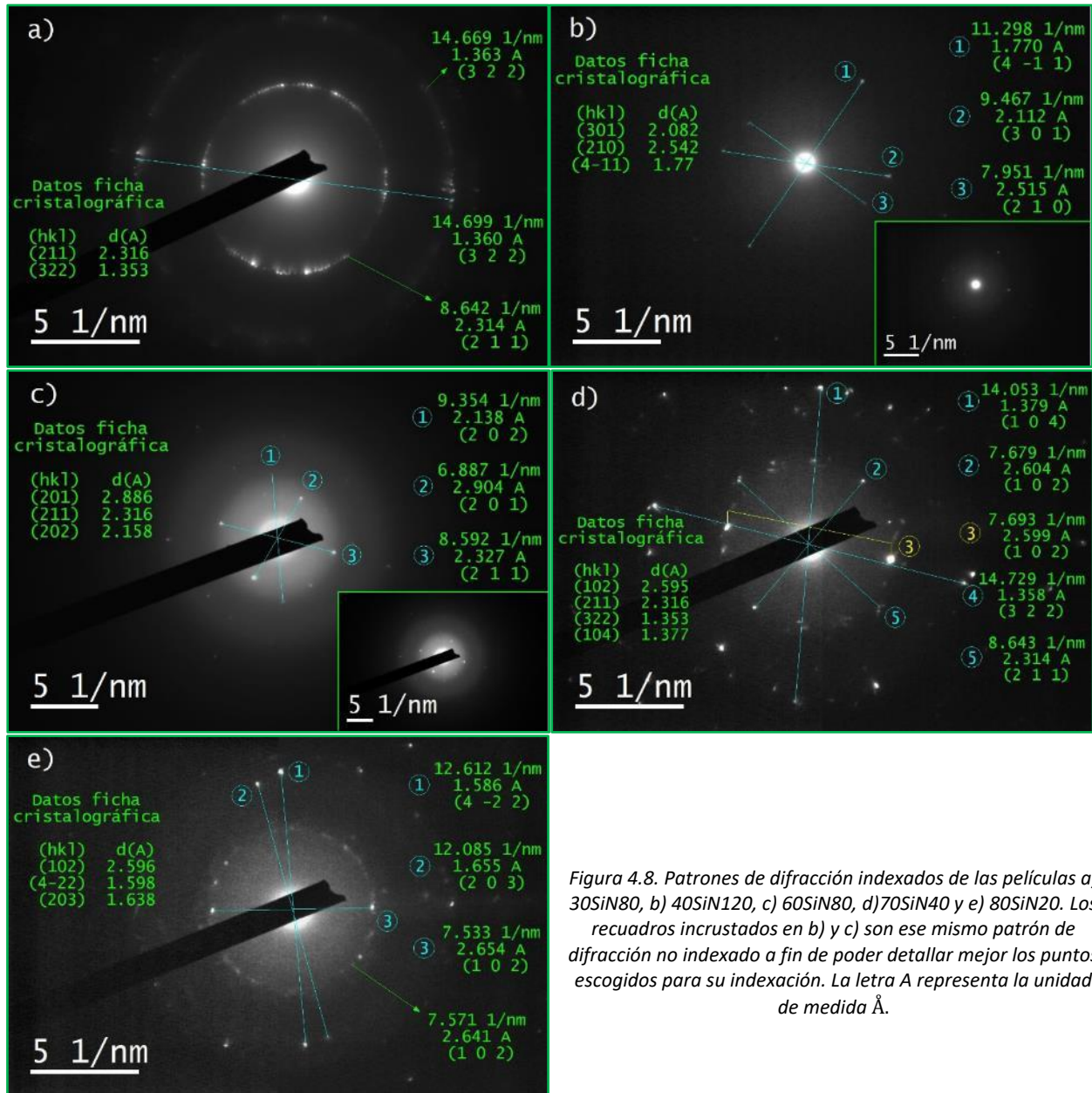


Figura 4.8. Patrones de difracción indexados de las películas a) 30SiN80, b) 40SiN120, c) 60SiN80, d) 70SiN40 y e) 80SiN20. Los recuadros incrustados en b) y c) son ese mismo patrón de difracción no indexado a fin de poder detallar mejor los puntos escogidos para su indexación. La letra A representa la unidad de medida Å.

Como puede verse en las imágenes anteriores, hay puntos o anillos que difractan con mayor intensidad respecto a otros porque tienen mejor condición de Bragg. La intensidad es un factor importante en los casos de indexación donde la distancia interplanar medida es menor a 2 Å y es un valor intermedio a las distancias interplanares consecutivas de dos planos cristalinos del α -Si₃N₄, sin ser muy cercana a uno de ellos. En esos casos se escogió la distancia interplanar del plano cuya intensidad asociada es mayor.

En la medición por EDS las películas crecidas presentaron lecturas de hierro, carbono y oxígeno, estos son contaminantes que surgieron durante cada proceso de depósito o por la exposición al ambiente en el caso particular del oxígeno. Para verificar si dichos elementos tenían aporte en los patrones de difracción o si las partículas cristalinas no eran propiamente de α -Si₃N₄, se buscó en la base de datos de la AMCS D la información cristalográfica de distintos materiales compuestos por silicio, nitrógeno y/o alguno de los elementos contaminantes. No se encontraron coincidencias de las distancias interplanares

medidas en los patrones de difracción con las reportadas para distintos materiales compuestos por los elementos mencionados como, por ejemplo, cuarzo, silicio cristalino o aleaciones de Fe-Si. Por todo lo anterior, queda claro que las partículas cristalinas son de Si_3N_4 en su fase α .

4.2.3. Difracción de Rayos X como técnica complementaria

Los resultados del análisis estructural realizado mediante TEM dieron cabida a pensar en la posibilidad de que las películas delgadas de SiN_x crecidas sobre los sustratos de vidrio presentaran un leve grado de cristalinidad. La difracción de rayos X (XRD) se consideró como una opción de control bastante útil para dar respuesta a la esta inquietud.

Es bien sabido que en XRD es importante que la película de análisis tenga un espesor grande para su adecuada interacción con el haz de rayos X, por esta razón se decidió crecer una película de SiN_x cuyo espesor se estimó fuese mayor de 500 nm. Considerando los resultados de las caracterizaciones realizadas durante el desarrollo de la etapa 1 de la investigación y el hecho de que el crecimiento de las películas es diferente entre un sustrato sólido y rejillas para TEM, las condiciones con las que se optó crecer esta película fueron $PRF=70$ W y $t_d=200$ minutos sobre sustratos de silicio monocristalino y sílice fundida. Con esta película gruesa se podía determinar la presencia o ausencia de cristalinidad mediante XRD. También se analizó el blanco de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ para comparar su difractograma, el cual se muestra en la figura 4.9, con el de la película $70\text{SiNsm}200$, además de corroborar que efectivamente es de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.

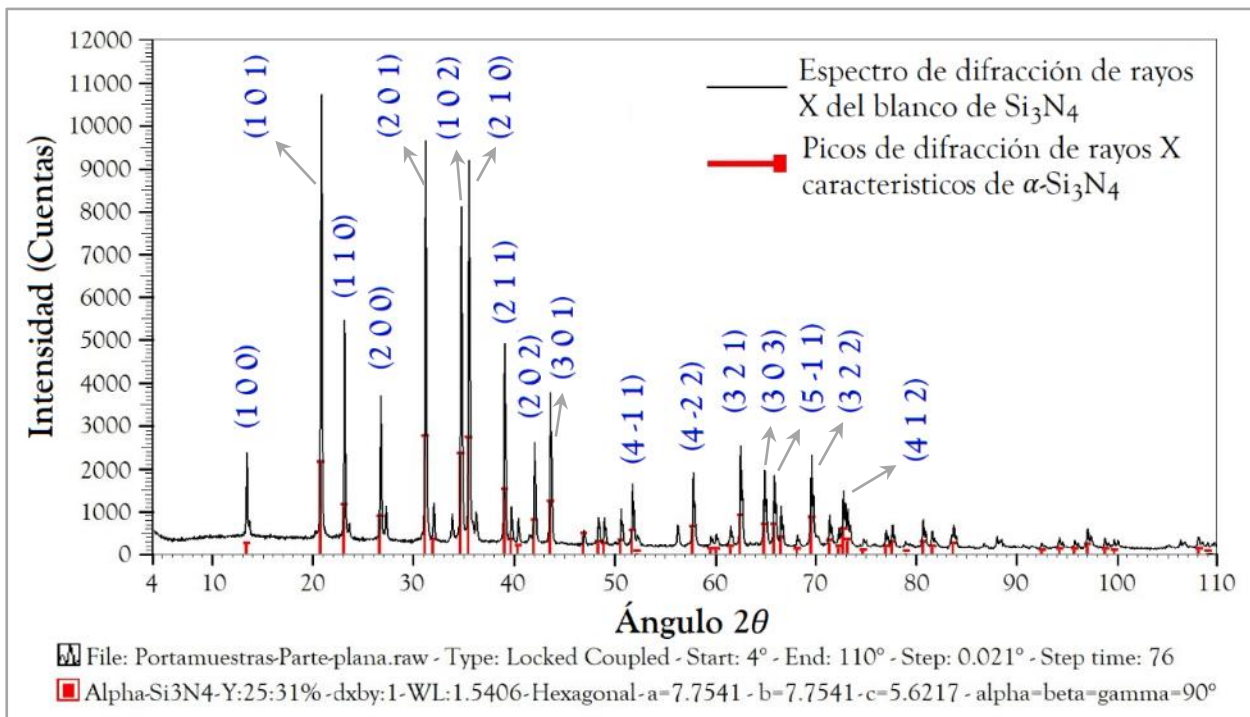


Figura 4.9. Difractograma de rayos X del $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ y su respectiva indexación. Se muestran los ángulos de difracción que coinciden con la estructura cristalina de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ reportada en la literatura y se especifican los planos con mayor intensidad de difracción.

Recuérdese que el blanco trabajado es 98% SiN y 2% Si, por lo tanto, los pocos picos que no presentan indexación son debido a la riqueza del blanco en Si. En la figura 4.10 se comparan los dos difractogramas de rayos X obtenidos para la película $70\text{SiNsm}200$ y el blanco de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. El difractograma de la película $70\text{SiNsm}200$ arrojó picos muy pequeños, casi indistinguibles, por lo cual se decidió graficar y extender el

eje de intensidad para verificar la presencia de posibles picos. Al hacer esto, se encuentra que hay algunos picos que pueden coincidir con los del blanco de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ y tienen asociados los planos cristalinos (211), (220), (212) y (510), planos deducidos de las fichas cristalográficas de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ [96] obtenidas de la base de datos de la AMCSD. Hay un 5to pico ubicado en el ángulo $2\theta \approx 96^\circ$ y que también podría considerarse que coincide con uno del blanco de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, pero, en las fichas cristalográficas solo aparecen descritos los planos cristalinos asociados a ángulos 2θ menores a 88° .

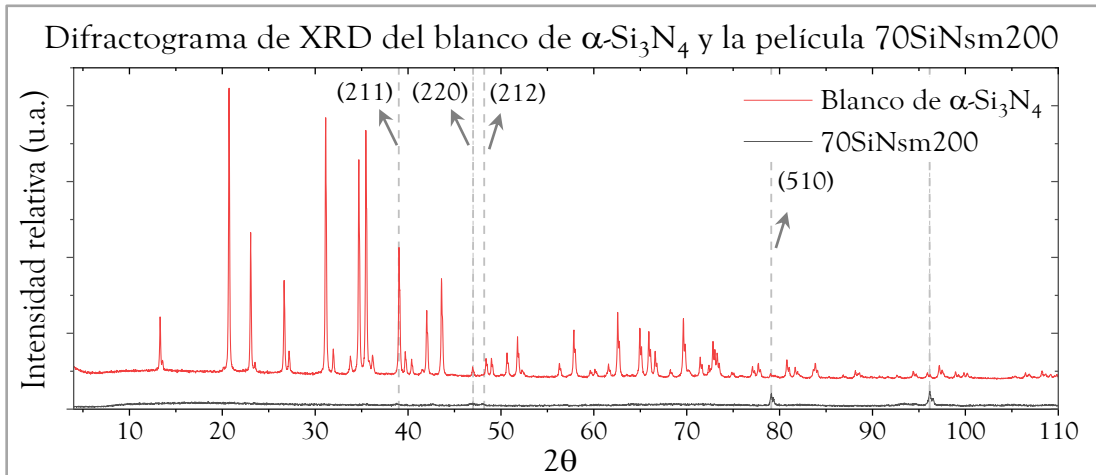


Figura 4.10. Comparación de los difractogramas de rayos X de la película 70SiNsm200 y el blanco de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, hecha en OriginPro.

Debido a los resultados de las películas crecidas en las etapas 1 y 2, se decidió obtener nuevas películas que permitieran complementar los resultados de las caracterizaciones microestructurales y ópticas, además del análisis de espesores realizado (películas de la etapa 3). Como se estimó que las condiciones de depósito escogidas crecerían películas con espesores delgados, menores a 100 nm, analizar su estructura por XRD no daría resultados significativos. Aun así, fueron caracterizadas y los resultados obtenidos efectivamente no mostraron información de importancia. Todas las películas de la etapa 3 mostraron prácticamente el mismo resultado que el difractograma de rayos X presentado en la figura 4.11 y que pertenece a la película 40SiNsm80 que es la más gruesa; aparece solamente un pico intenso en $2\theta = 69^\circ$ el cual corresponde al sustrato de silicio monocristalino con orientación cristalográfica (100).

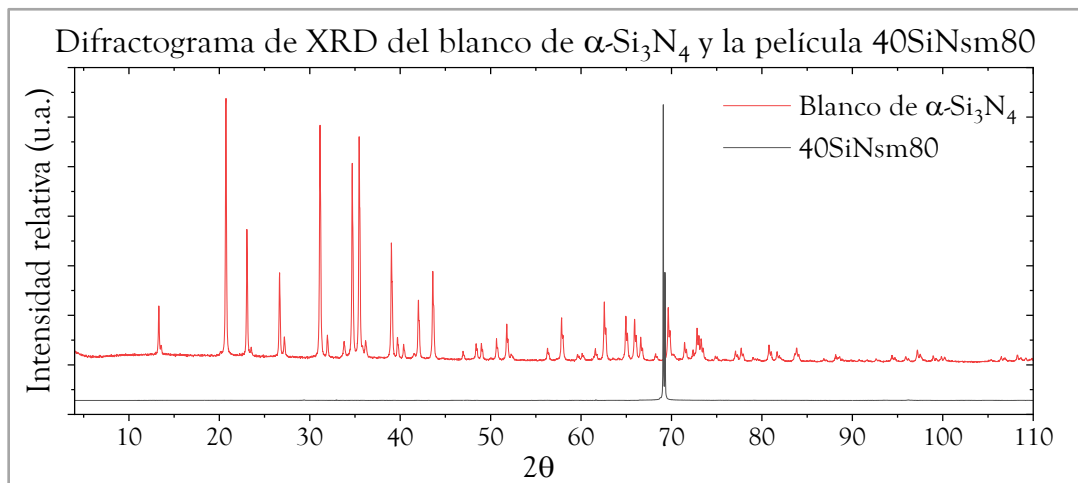


Figura 4.11. Comparación de los difractogramas de rayos X de la película 40SiNsm80 y el blanco de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, hecha en OriginPro.

Los resultados microestructurales por TEM y XRD permiten concluir que las películas crecidas son efectivamente de SiN_x y que se les puede asociar una estructura cristalina predominantemente amorfa.

4.3. Caracterización química de las películas de SiN_x crecidas

Los resultados obtenidos por TEM, HRTEM y XRD permitieron afirmar que el material depositado es nitruro de silicio, no obstante, fue relevante complementar los resultados con un análisis de composición elemental demostrando la presencia de silicio y nitrógeno en las películas. Esto se realizó con el equipo de SEM JSM-7800F y su detector de EDS adaptado. Las mediciones mostraron la presencia de silicio, nitrógeno y algunos elementos contaminantes, por ende, fue relevante usar la técnica de espectroscopía ATR-FTIR para analizar una película de control (70SiNsm200) que permitiera demostrar la presencia predominante de enlaces Si-N. En esta sección se muestran los resultados de ambas caracterizaciones.

4.3.1. Composición elemental de las películas delgadas de SiN_x obtenida por EDS

El equipo de SEM de ultra alta resolución fue empleado para medir los espesores y caracterizar la morfología de las películas delgadas, asimismo, se procuró hacer análisis de composición elemental mediante EDS a varias películas de interés con la finalidad de garantizar la presencia de silicio y nitrógeno en ellas, además de identificar la posible presencia de elementos contaminantes.

Se analizó el sustrato de vidrio para saber que elementos lo conforman y asociarlos a los mostrados por las películas, pues, sus espesores relativamente delgados (ver [tabla 4.2](#)) y el alto voltaje de aceleración utilizado (10 KV) favorecen la penetración de los electrones incidentes hasta llegar al sustrato, excitando sus átomos constituyentes y aportando así a la medición. Las primeras mediciones por EDS de las películas crecidas sobre vidrio, en efecto, presentaron lectura de elementos propios del vidrio, además de cromo, hierro y/o níquel; es una gran ventaja que el vidrio muestre ausencia de nitrógeno en su composición. Se especuló que estos elementos metálicos provenían de la tapa del magnetrón, por consiguiente, también se analizó su composición elemental para confirmar lo anterior. A continuación, se exponen los elementos arrojados en las mediciones por EDS de las películas tratadas, el sustrato de vidrio y la tapa del magnetrón.

Elemento → Muestra ↓	C	N	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe	Ni	Zn	Ag
Tapa del magnetron	8.0	9.3	31.9			2.1	20.1		4.5	15.1	2.3	0.5	6.2
Sustrato de vidrio	5.4		61.5	7.7	2.0	0.5	21.4	1.6					
40SiN120	15.3	9.7	46.9	17.0	0.5		10.3				0.3		
50SiN160	6.3	22.3	36.0	2.4	1.0	0.6	26.4	0.8		4.2			
60SiN80	5.7	26.3	27.5	1.3			34.5			3.2	1.5		
70SiN40	6.0	6.6	43.4	6.9	1.6	0.4	25.0	2.2	0.8	1.6	5.5		
80SiN20	5.3	9.5	52.0	3.5	2.0		22.3			5.0	0.3		
30SiNsm80	9.9	3.0	6.0				80.3			0.8			
40SiNsm50	7.7	4.0	6.4				81.1			0.8			
40SiNsm80	8.3	5.4	11.1				73.5			1.7			
50SiNsm40	8.0	5.0	6.5				80.0			0.6			
70SiNsm200	11.2	17.8	20.6				48.5		0.4	1.3	0.2		

Las películas delgadas de SiN_x crecidas sobre vidrio y silicio monocristalino son resaltadas con colores claros ocre y morado, respectivamente. Por facilidad y comodidad visual, la casilla de cada elemento que no se detectó por EDS en la película se dejó vacía, en vez de poner cero.

Tabla 4.1. Porcentajes atómicos de los distintos elementos detectados por EDS en el equipo de SEM.

Descartando los elementos propios del vidrio detectados en las películas crecidas sobre dicho material, los datos de la tabla 4.1 permiten deducir la composición de las películas. Ya sea crecidas sobre sustratos de vidrio o silicio monocristalino, las películas están conformadas por nitrógeno y silicio, además de carbono, oxígeno y una leve presencia de hierro, cromo y/o níquel como contaminantes. Las lecturas de nitrógeno confirman su depósito en las películas y; aunque ambos sustratos estén compuestos por

silicio, favoreciendo una lectura de este elemento con alto porcentaje atómico; la presencia de nitrógeno garantiza que también se haya depositado silicio proveniente del blanco de Si_3N_4 utilizado. A pesar de que la película *40SiN120* fue recubierta con una capa delgada de carbón para mejorar su observación y medición, resultó difícil porque se cargó considerablemente, de ahí que los porcentajes atómicos de algunos de sus elementos se diferencien ampliamente a los de las otras películas.

Se obtuvieron lecturas de carbono, hierro, cromo y/o níquel, contaminantes que corresponden a la tapa del magnetrón, con mayor porcentaje atómico para el carbono, lo cual indica que esta también es levemente pulverizada durante el proceso de depósito debido a que el tamaño pequeño de la cámara y del magnetrón favorecen la formación y el confinamiento del plasma cerca al blanco y a la tapa del magnetrón. El carbono y el oxígeno destacan como contaminantes en las distintas películas, el carbono es procedente de la tapa del magnetrón mientras que el oxígeno se asocia a la exposición con el ambiente y al oxígeno residual dentro de la cámara de depósito después de realizar la limpieza de alto vacío [83]. Es sabido que el silicio tiene alta reactividad con el oxígeno [30] y las superficies expuestas al ambiente suelen formar capas de óxido nativo, especialmente cuando hay átomos que no están completamente enlazados en el material [27], estas razones sustentan la presencia de dicho elemento en las películas. Nótese que las películas crecidas sobre vidrio tienen ampliamente mayor porcentaje atómico de oxígeno respecto a las crecidas sobre silicio, claramente es porque el sustrato de vidrio aporta a las mediciones realizadas, pues, es un material compuesto esencialmente por silicio y oxígeno.

No es viable usar los porcentajes atómicos del silicio y el nitrógeno para estimar la estequiometría de las películas, su razón atómica de Si/N, porque los sustratos utilizados aportan a la lectura del silicio. Por ende, la razón Si/N no será propiamente de la película crecida y, considerando los bajos porcentajes atómicos encontrados para el nitrógeno, se puede deducir que las películas no son estequiométricas.

4.3.2. Análisis químico mediante espectroscopía ATR-FTIR.

Se decidió trabajar con la técnica de espectroscopía ATR-FTIR como complemento a los resultados obtenidos en la caracterización estructural y por EDS de las películas, especialmente con la finalidad de obtener una señal en el rango de 900 a 830 cm^{-1} porque es donde se ha reportado el modo de vibración de estiramiento asimétrico de los enlaces de Si-N para películas delgadas de SiN_x crecidas mediante técnicas de pulverización catódica, ver [sección 2.1.2](#).

Como se explicó en secciones previas, en esta técnica también es importante que el espesor de las muestras de análisis sea lo suficientemente grande para permitir su interacción óptima del haz de radiación IR. Por lo anterior, la película *70SiNsm200* se creció no solo para caracterizarla por XRD, sino para evaluar la presencia de enlaces Si-N en la película. Aunque la película *70SiNsf200* se obtuvo específicamente para caracterizarla mediante espectrofotometría por UV-Vis-NIR, igualmente fue medida para contrastar los resultados considerando diferente sustrato.

En la figura 4.12 se evidencia que la película *70SiNsm200* arroja dos bandas de absorción principales, una primera banda ancha cuyo pico máximo se encuentra en 880 cm^{-1} y que corresponde al modo de vibración de estiramiento asimétrico de los enlaces Si-N en la película, además, tiene un pequeño hombro en 965 cm^{-1} que indica leve presencia de oxígeno contaminante, concordando con lo obtenido y explicado en la sección previa correspondiente a las mediciones por EDS. El ancho del pico es influenciado por el grado de amorficidad que presenten las películas [27,91], un resultado que complementa lo obtenido con la caracterización por XRD. Se puede deducir fácilmente que la segunda

banda de absorción, alta y angosta en 610 cm^{-1} , corresponde al sustrato de silicio, esto puede significar que la película no es tan gruesa como para impedir el aporte del sustrato a la medición. Las dos bandas pequeñas alrededor de 1400 cm^{-1} pueden ser producto de humedad dentro de la cámara de medición del equipo, pues tanto el sustrato como la película los arrojan.

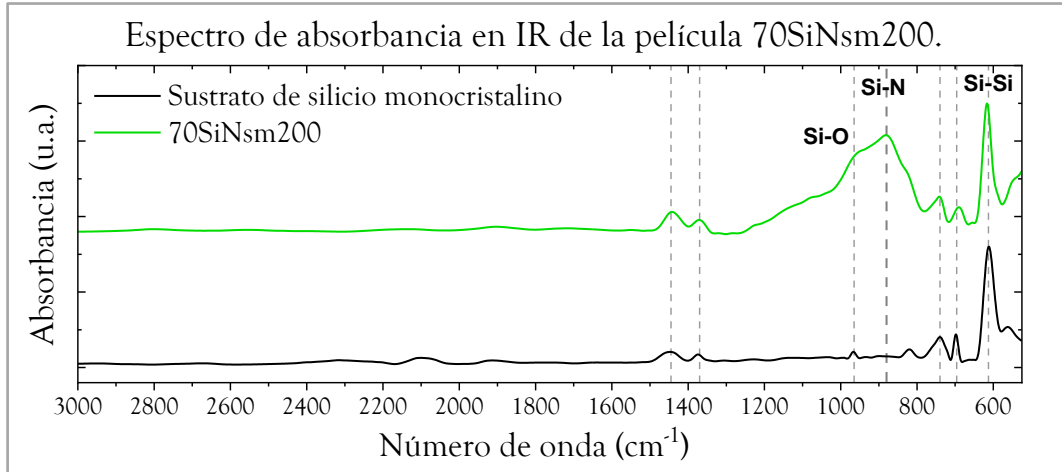


Figura 4.12. Espectros de absorbancia en IR de la película 70SiNsm200 y un sustrato de silicio monocristalino como referencia de medida. Hecha en OriginPro.

La película 70SiNsf200 arrojó una medida similar a 70SiNsm200. En su espectro de absorbancia en IR, figura 4.13, aparece una banda de absorción casi igual de ancha, con un pico máximo en 890 cm^{-1} . Se observa como la película de SiN_x desplazó y opacó el leve pico que muestra la sílice fundida en 1122 cm^{-1} , asimismo, desplazó el pico de la banda de absorción principal de 980 a 890 cm^{-1} ; se deduce directamente que tal desplazamiento lo generan los enlaces Si-N de la película.

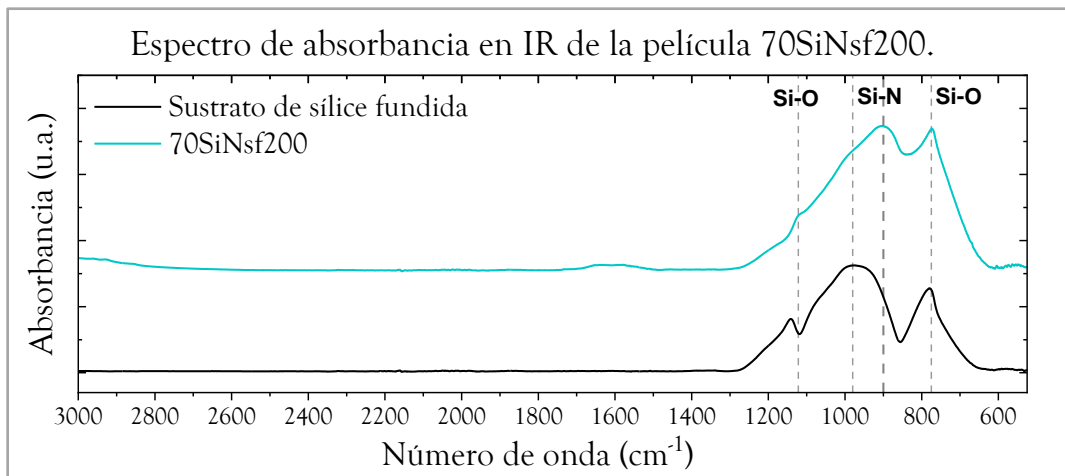


Figura 4.13. Espectros de absorbancia en IR de la película 70SiNsf200 y un sustrato de sílice fundida como referencia de medida.

Ambos espectros de absorbancia en IR no presentan bandas o picos de absorción en la región comprendida entre 4000 y 1500 cm^{-1} , lo que implica una lectura nula de modos de vibración producidos por algún posible enlace formado por los elementos contaminantes encontrados en las mediciones de EDS. Solamente se presentan las gráficas en el rango de 3000 a 525 cm^{-1} para una mejor visualización de las bandas de absorción en IR que si aparecen. De esta manera, los espectros de absorbancia obtenidos demuestran que hay una considerable presencia de enlaces Si-N en las películas, que estos predominan sobre los enlaces que puedan haber de Si-O y que las películas tienen un alto nivel de amorficidad.

4.4. Observación microestructural mediante SEM y AFM

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) brinda información cualitativa de la morfología de una película, tanto vertical como horizontal, gracias a las micrografías de contraste a escala de grises. En cambio, la información cuantitativa se limita a ser superficial, se pueden medir áreas y distancias sobre el plano cenital, pero no alturas relativas. Esto último sí lo permite hacer la microscopía de fuerza atómica, por eso ambas microscopías son complementarias para poder describir adecuadamente la microestructura de un material o película delgada y es la razón por la que se decidió trabajar con ambas técnicas de caracterización para analizar las películas más relevantes.

4.4.1. Caracterización morfológica de las películas delgadas de SiN_x por SEM

En el desarrollo de la etapa 1 de la investigación había acceso limitado a un equipo de SEM que funciona con bajas ampliaciones porque el equipo de SEM de ultra alta resolución tenía inconvenientes técnicos. A raíz de esto, se observó la microestructura de las primeras películas crecidas en la etapa 1 con el equipo de SEM disponible y ampliaciones máximas de 40Kx. Posteriormente se pudo disponer gradualmente del equipo SEM de ultra alta resolución, complementando los resultados obtenidos por el SEM de bajas ampliaciones. Las micrografías de SEM se trataron con el programa Digital Micrograph.

Inicialmente se consideró idóneo observar la superficie de un sustrato de vidrio para tener claridad de que tantos defectos o irregularidades presenta, su preparación se especifica en la [sección 3.3.1](#). En la figura 4.14 se evidencia que la superficie tiene manchas oscuras y caminos más claros que el continuo grisáceo. En SEM, la emisión de electrones secundarios es mayor en las superficies altas o pronunciadas, por esa razón las partes claras y oscuras se pueden asociar a zonas pronunciadas o con cierta profundidad en relación con el continuo de la superficie.

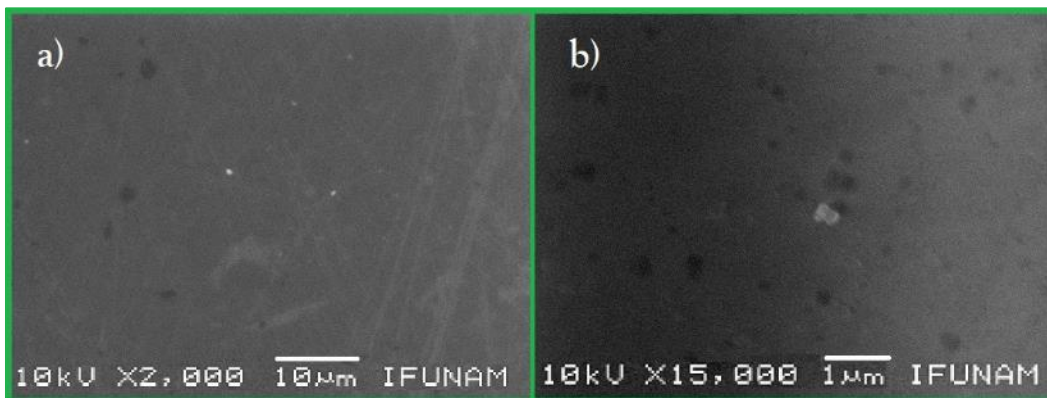


Figura 4.14. Micrografías morfológicas de un sustrato de vidrio, obtenidas mediante SEM de baja ampliación.

Las micrografías morfológicas de varias películas muestran que hay recubrimiento de material con relativa homogeneidad porque reproducen, parcialmente, los defectos superficiales del sustrato de vidrio. En la figura 4.15 se comparan las micrografías representativas de las películas 30SiN_{160} , 40SiN_{120} y 50SiN_{80} , en ellas se observan algunas manchas más oscuras que el continuo de la superficie, replican parte de la superficie del sustrato. Además, nótese como la micrografía 4.15a tiene más detalles oscuros que las otras dos y la micrografía 4.15c no los presenta, con lo cual se deduce inicialmente que, aun trabajando con un considerable menor tiempo de depósito, una mayor *PRF* incrementa el rendimiento de pulverización del blanco, ayudando a que la incidencia de átomos pulverizados aumente y la película crezca recubriendo mejor las zonas con profundidad en la superficie del sustrato; mejora

progresivamente la homogeneidad superficial de la película. Las micrografías obtenidas para las demás películas crecidas con $PRF=30$ W tienen una superficie similar a la de $30SiN160$, pero con un poco más de notoriedad para las manchas oscuras siendo coherente con el hecho de que las películas tengan un espesor más delgado por el menor tiempo de depósito trabajado, pues, no han incidido suficientes átomos para recubrir las zonas irregulares y profundas del sustrato.

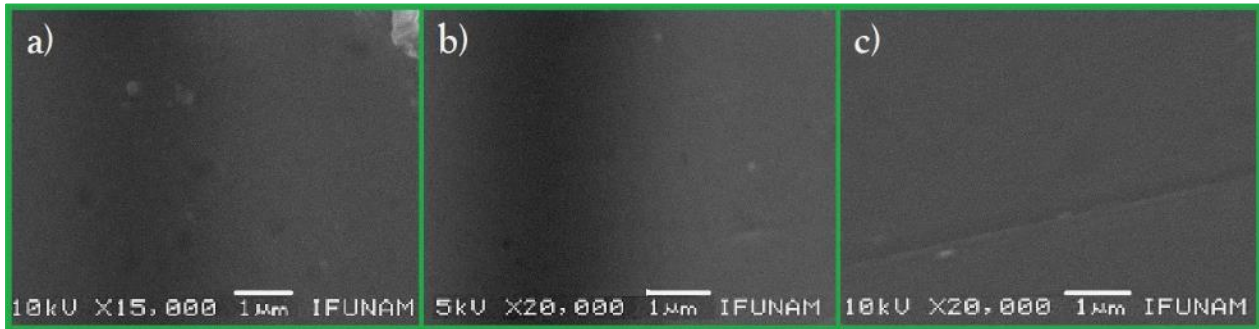


Figura 4.15. Micrografías morfológicas de las películas a) $30SiN160$, b) $40SiN120$ y c) $50SiN80$. La zanja de la micrografía c es asociada a un defecto de la superficie del sustrato reproducida por la película $50SiN80$.

Por practicidad, en el desarrollo de estas caracterizaciones se decidió observar la morfología de las películas $70SiN80$, $70SiN200$ y $80SiN60$, pues, los resultados progresivos en homogeneidad de las películas anteriormente observadas por SEM dieron cabida a pensar que la película $80SiN60$ tendría características morfológicas con cierta similitud a la película $70SiN120$. En la figura 4.16 se presenta una micrografía para cada película mencionada, las tres presentan un recubrimiento superficial con algunas zonas grumosas de material depositado. En la película $70SiN200$, fácilmente, con un voltaje de aceleración de 10 KV se evidencia esta característica en la superficie, en las otras dos fue necesario bajar el voltaje de aceleración para ver mejor la morfología de la superficie, sin embargo, en la película $70SiN80$ levemente puede distinguirse la zona grumosa del continuo.

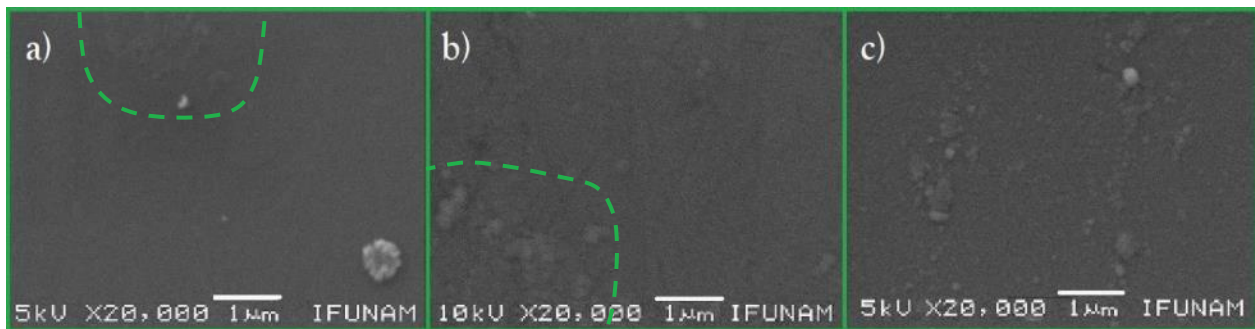


Figura 4.16. Micrografías superficiales de las películas a) $70SiN80$, b) $70SiN200$ y c) $80SiN60$. Las zonas encerradas tienen material conglomerado en forma de grumos.

El aporte destacable en la caracterización morfológica mediante el equipo de SEM de bajas ampliaciones es la observación de recubrimiento de material y homogeneidad de las películas depositadas, además de encontrar que se logra minimizar la reproducibilidad de los detalles superficiales del sustrato de vidrio conforme se aumenta la PRF trabajada. No obstante, trabajar con $PRF \geq 70$ W y un t_d prolongado podría favorecer la acumulación zonal de material, tal como se presenta en las micrografías de la figura 4.16.

Desde que se pudo disponer del equipo de SEM de ultra alta resolución, la prioridad fue medir el espesor de las películas crecidas sobre vidrio por sección transversal. Teniendo en cuenta esto y los resultados

obtenidos con el SEM de bajas ampliaciones, se decidió observar alternadamente la morfología de algunas películas, ver figura 4.17, principalmente aquellas que no mostraran fuertes problemas de astigmatismo (imágenes borrosas) lo cual sucedía con películas cuyo espesor es cercano o mayor a 100 nm. La capacidad de visualización ampliada fue notoria, se encontró que las películas tienen una superficie granular, formada por partículas nanométricas con geometrías irregulares, crecidas conjuntamente, sin espacios libres entre ellas y con algunas que sobresalen de la superficie. Descripción asociada inicialmente al modelo de crecimiento de Volmer-Weber visto desde un plano cenital.

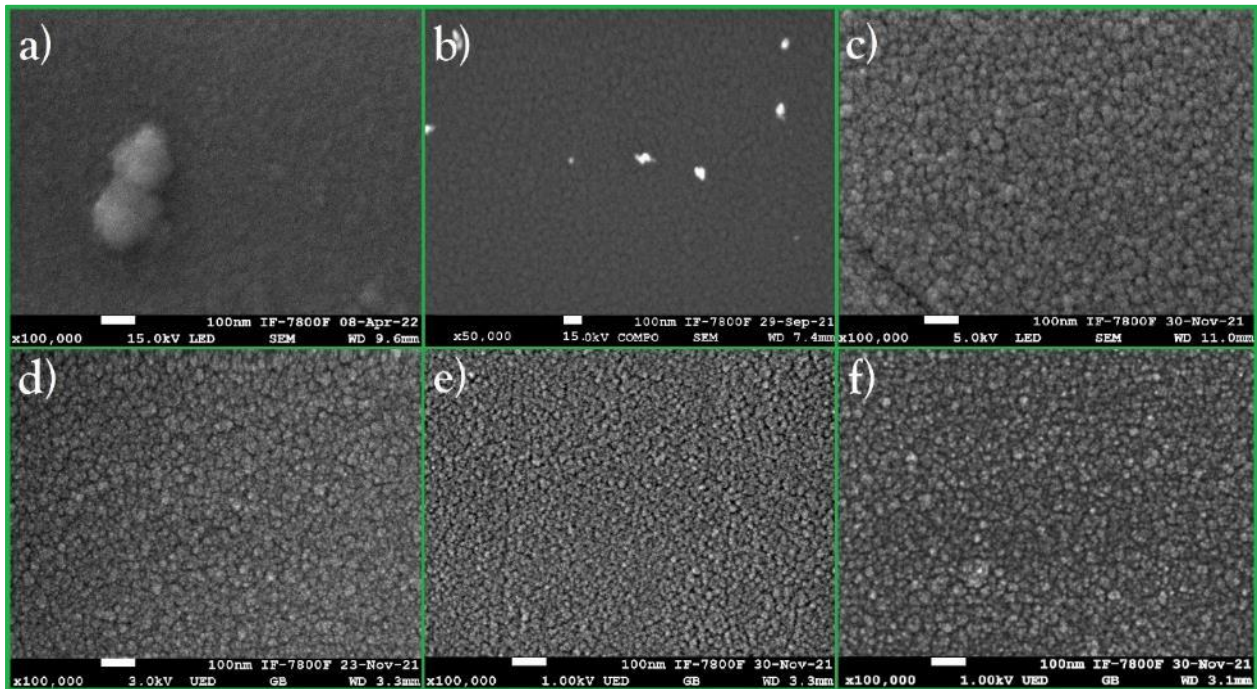


Figura 4.17. Micrografías superficiales con alta ampliación de las películas a) 30SiN160, b) 50SiN120, c) 60SiN80, d) 70SiN40, e) 80SiN20 y f) 90SiN20.

Las partículas que sobresalen de la superficie de la película también muestran una variación en cantidad y de tamaño con mayores *PRF* trabajadas. En 50SiN160, por el amplio t_d trabajado, las partículas son más grandes que las formadas en la película 50SiN120 donde tienen tamaños de varias decenas de nm; ver micrografías 4.18a y 4.17b respectivamente.

En las películas 60SiN80, 70SiN40 y 80SiN20 (micrografías 4.18b, 4.18c y 4.18d respectivamente) aparecen partículas que sobresalen de su superficie con tamaños variados, mientras que en la película 90SiN20 no. Como se presenta en la [tabla 4.2](#), los espesores de estas películas son relativamente cercanos, especialmente los de 70SiN40 y 90SiN20, por lo tanto, puede establecerse una comparación entre estas: considérese el modelo de crecimiento Volmer-Weber, aumentar la *PRF* propicia un aumento en cantidad y energía de los átomos incidentes, por consiguiente, se reduce la posibilidad de difusión de átomos en la superficie quedando enlazados más cerca de sus posiciones de llegada, disminuyendo la interacción entre ellos, predominando la formación de islas de material más pequeñas y con tamaños similares. Esto explicaría la menor presencia de islas grandes que sobresalgan de la superficie y crezcan más por la incidencia directa de átomos sobre ellas, estas son las denominadas partículas sobrepuestas. Adicionalmente, según lo observado, los defectos de la superficie del vidrio en la [figura 4.14](#) se replicaron poco en la morfología de estas películas crecidas con *PRF* altas.

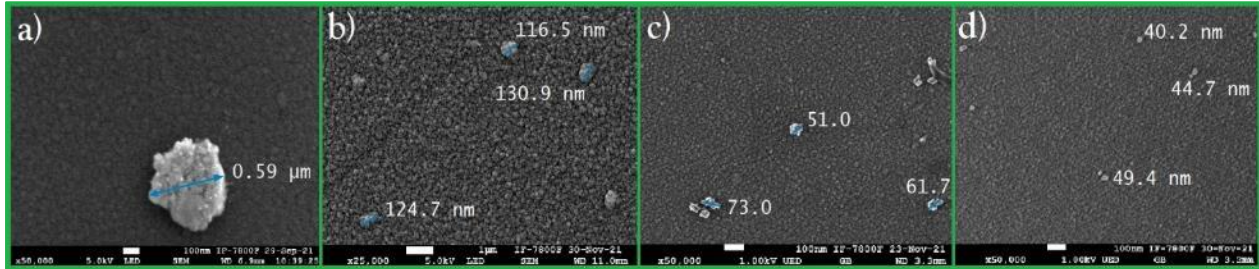


Figura 4.18. Micrografías con presencia de partículas sobrepuestas a la superficie de las películas a) 50SiN160, b) 60SiN80, c) 70SiN40 y d) 80SiN20.

Una manera de demostrar que la película reproduce los defectos de la superficie del sustrato de vidrio es realizar depósitos muy delgados sobre un sustrato con superficie lisa como el silicio monocristalino, de esa manera se favorece una mejor homogeneidad en la superficie de la película. Esta fue una de las razones que dieron cabida al desarrollo de la etapa 3 de la investigación depositando películas sobre silicio monocristalino, con bajas PRF y t_d , para analizar qué tan uniforme es la película, además de examinar si los recubrimientos delgados con las condiciones de depósito establecidas también dan lugar a formación de partículas sobrepuestas. Se destaca que, usar silicio monocristalino como sustrato favorece el proceso de observación de películas muy delgadas por SEM (espesores menores a 100 nm según lo observado en esta investigación), esto gracias a que es un material semiconductor y los efectos de carga se reducen permitiendo mejores mediciones y toma de imágenes.

En la figura 4.19 se presentan las micrografías morfológicas de las películas crecidas sobre silicio, son totalmente parecidas a las presentadas en la [figura 4.17](#) con lo cual queda claro que las películas de esta investigación tienen una morfología granular homogénea.

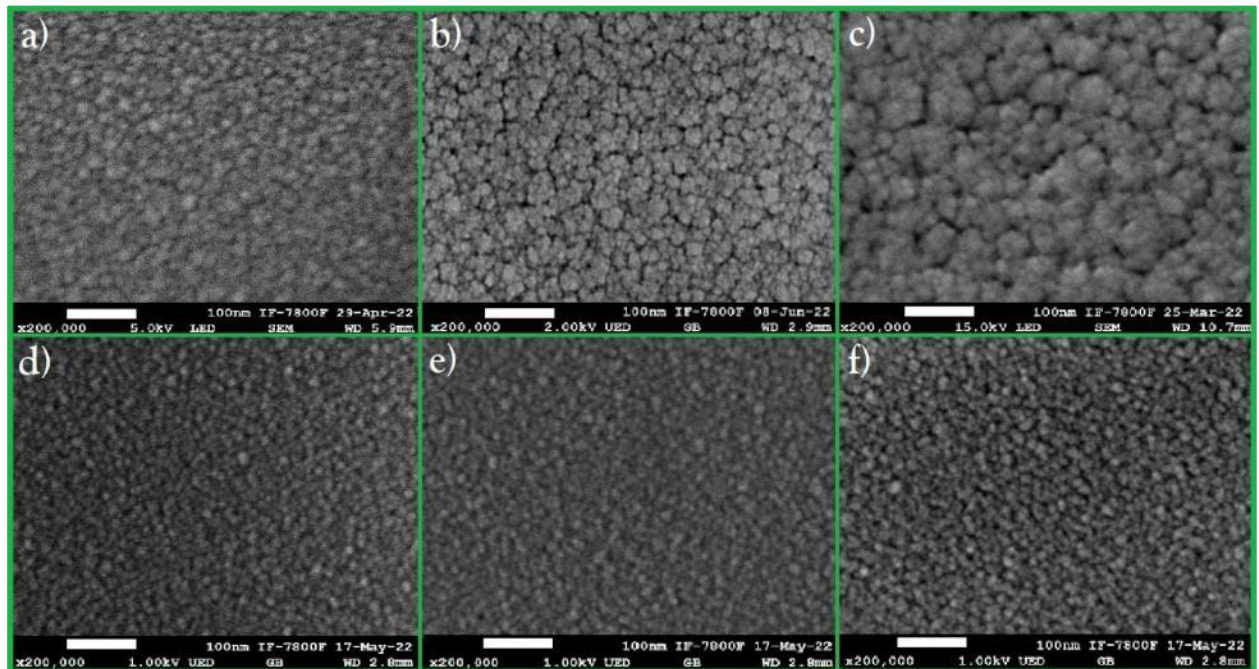


Figura 4.19. Micrografías morfológicas a altas ampliaciones de las películas delgadas crecidas sobre silicio monocristalino. a) 40SiNsm80, b) 50SiNsm80-40, c) 70SiNsm200, d) 30SiNsm80, e) 40SiNsm50 y f) 50SiNsm40.

Puede notarse como la película 50SiNsm80-40 (micrografía 4.19b) tiene partículas granulares más grandes y coalescidas que las presentadas por 40SiNsm80 (micrografía 4.19a), pero, comparando ambas películas con la película 60SiN80, esta última presenta una mejor coalescencia con una morfología

mostrada en la micrografía 4.17c. Estas películas se depositaron con diferente *PRF*, de ahí que fuera adecuado compararlas y deducir que la *PRF* favorece la coalescencia y una mejor homogeneidad granular de las películas. Aunque no se detalle con facilidad en las micrografías de la figura 4.19, todas las películas crecidas sobre silicio monocristalino también presentaron pequeñas partículas sobrepuestas a la superficie, por lo cual queda claro que en el proceso de depósito de las películas con $PRF \leq 80$ W se favorece la formación de partículas de distintos tamaños y que son cristalinas teniendo en cuenta los resultados obtenidos en las caracterizaciones mediante TEM y XRD.

Las películas *30SiNsm80*, *40SiNsm50* y *50SiNsm40* fueron crecidas específicamente para comparar sus velocidades de depósito, pues, se analizó que las condiciones de depósito con las cuales se crecieron permitirían obtener espesores muy similares. No obstante, comparar sus propiedades también era conveniente, por esto se presentan sus micrografías morfológicas y se evidencia que presentan una morfología granular muy parecida (micrografías 4.19d, 4.19e y 4.19f). En definitiva, se concluye que las distintas películas crecidas en las 3 etapas presentan una morfología granular homogénea con leve distribución de partículas cristalinas sobrepuestas a la superficie y cuyos tamaños son menores cuando se trabaja con mayores *PRF*.

4.4.2. Observación de la topografía de las películas delgadas de SiN_x mediante AFM

Si bien, la caracterización mediante las técnicas de TEM y SEM mostró que las películas delgadas de SiN_x crecidas tienen una relativa homogeneidad, la técnica de AFM permitió complementar la caracterización de dicha homogeneidad observando la topografía de la superficie de las películas, además de medir la rugosidad superficial basándose en las partes más altas y bajas de la zona analizada; su RMS. Una ventaja de AFM es que no requiere preparación previa de la muestra y una desventaja es el considerable tiempo necesario para obtener una micrografía. Las micrografías se trataron con el programa WinSPM de JEOL.

Inicialmente se observó la superficie de una lámina de vidrio, encontrando una topografía similar a lo encontrado en SEM, zonas pronunciadas y alargadas en forma de montañas con alturas nanométricas, además de zanjas largas en distintas direcciones y con varias intersecciones, ver figura 4.20. Nótese que la rugosidad superficial medida es relativamente alta, justamente por los defectos presentados.

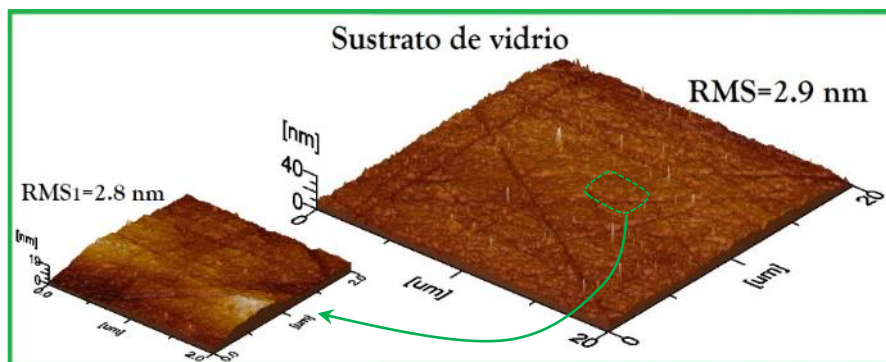


Figura 4.20. Micrografías topográficas de la superficie del vidrio tomada mediante la técnica de AFM.

En la mayoría de las películas se encontró un crecimiento de material con formas tridimensionales irregulares que parecen montañas, unas más alargadas o anchas que otras, estas son las denominadas islas en el modelo de crecimiento de Volmer-Weber. La aparición de este tipo de montañas de material puede relacionarse con la topografía del vidrio porque este presenta defectos similares, lo cual facilita que muchos átomos incidentes se adhieran a las partes más altas reproduciendo los defectos del vidrio.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

La figura 4.21 presenta una comparación entre la topografía de las distintas películas caracterizadas por AFM. Enfocándonos en las películas crecidas con $PRF=30$ W (micrografías 4.21a, 4.21b y 4.21c), las islas no crecen de forma distribuida y cercana, esto pueden ser influenciado por la cantidad de defectos en la zona del sustrato donde crecen o porque la PRF trabajada no es la suficiente como para que el rendimiento de pulverización sea alto, llegue una considerable cantidad de átomos y favorezca la formación de suficientes islas cercanas que coalescan en sus fronteras, dando mejor continuidad a la superficie de la película. Por esta razón es que se requiere un mayor t_d , garantizando la llegada de más átomos y el crecimiento de las islas, principalmente a lo ancho. Asimismo, se mejora el RMS; su valor puede disminuir gracias a una mayor continuidad de la superficie por la formación de islas cercanas entre sí, pues, las zonas profundas disminuyen en cantidad y profundidad, lo que a su vez disminuye la diferencia entre zonas altas y bajas que permiten calcular el RMS. Todo esto explicaría lo encontrado en las tres películas de $PRF=30$ W y porque, respecto a estas, la película *40SiN120* presenta una mejora considerable en su continuidad y rugosidad superficial.

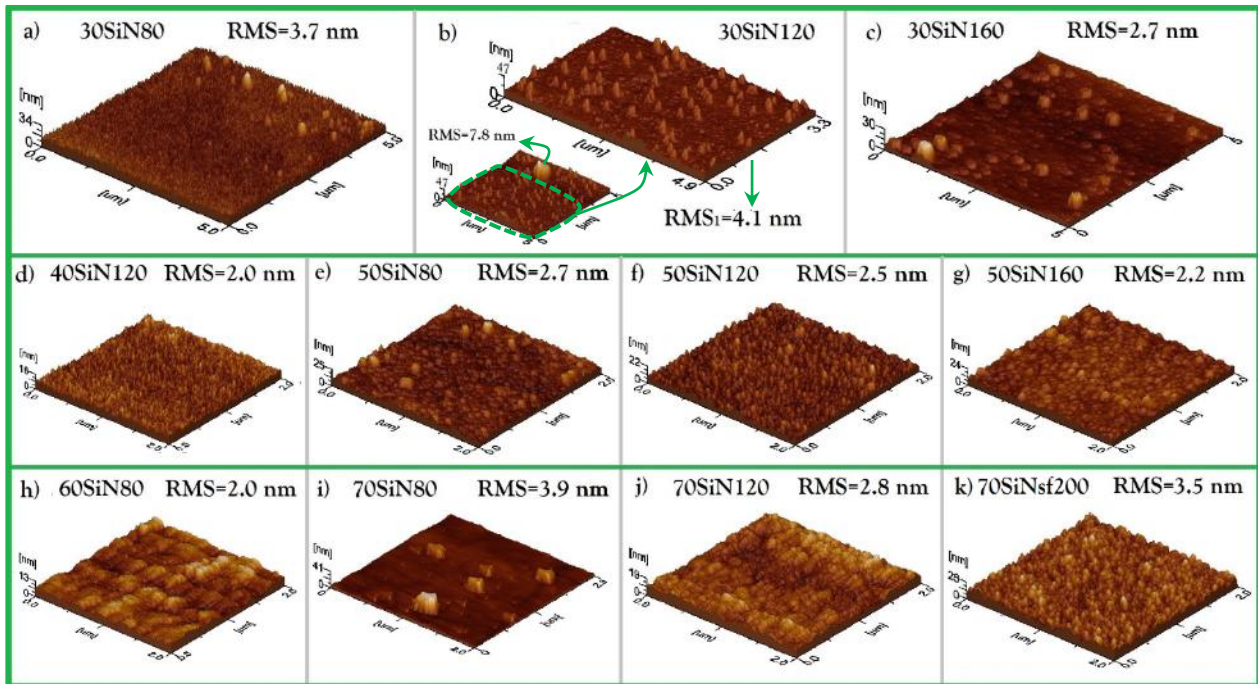


Figura 4.21. Comparación de micrografías topográficas de distintas películas crecidas, con áreas de análisis de 25 o $4 \mu\text{m}^2$. Se destaca la zona encerrada en *b* para mostrar que una sola partícula pronunciada afecta ampliamente la medida del RMS.

En la micrografía 4.21b, aparece una partícula/isla considerablemente grande respecto a las demás, bien puede ser un defecto de la superficie del vidrio en el que se depositó material preferencialmente, adquiriendo un tamaño mucho mayor a todas las demás islas que se visualizan a su alrededor. Se exponen las dos micrografías de la zona analizada, con y sin la partícula grande, para destacar como esta afecta la medida del RMS asociado a la rugosidad de la película en la zona de análisis.

En las 3 películas crecidas con $PRF=50$ W y $t_d \geq 80$ minutos, *50SiN160* (micrografía 4.21g) tiene mejor uniformidad y se ve reflejado en su RMS de 2.2 nm. Esto es coherente con el hecho de que trabajar con mayores t_d favorece el crecimiento de las islas, en su altura y anchura, gracias a la incidencia de más átomos con mayor energía porque pueden difundirse más en la superficie, ayudar a coalescer mejor las islas en sus fronteras y generar un recubrimiento más uniforme. Lo anterior se sustenta con la disminución progresiva del RMS que tienen estas tres películas.

Algo similar a lo anterior sucede en las películas crecidas con 70 W, solo que la rugosidad no es mejor para el caso de la película *70SiNsf200* respecto a la película *70SiN120*. La diferencia observada entre la topografía de estas dos películas puede deberse a distintas razones: 1) Bien sea que en la medición de *70SiNsf200* la punta se acercó lo suficiente a la película como para poder detectar con mayor facilidad los cambios detallados de su superficie, 2) Que en la zona analizada de la película *70SiN120* la superficie del sustrato tuviera ciertos defectos, cuyos clusters crecidos inicialmente facilitaron la formación de islas más anchas que altas, además de estar relativamente no tan cerca entre ellas o 3) Que, debido a la superficie lisa de la sílice fundida, los clusters formados al inicio del crecimiento de *70SiNsf200* dieran lugar a islas muy cercanas entre sí, angostas y altas, por lo que la incidencia no unidireccional de los átomos pulverizados favoreció el crecimiento en altura de las islas, preservando profundidad en la unión de sus fronteras y por eso el RMS es mayor.

Comparando las películas *70SiNsf200* y *70SiNsm200* en la figura 4.22, cuya única diferencia es el material del sustrato utilizado, se encuentran topografías muy parecidas, con un RMS similar y más grande que las mostradas por la mayoría de las películas de la [figura 4.21](#). La diferencia en sus topografías radica en el tamaño de las islas que coalescieron para dar continuidad a la superficie. En la película *70SiNsf200* (micrografía 4.22a), parece que las islas crecidas son de mayor tamaño con terminaciones menos puntiagudas respecto a las que se formaron en la película *70SiNsm200* (micrografía 4.22b). Considerando que la superficie del sustrato de silicio monocristalino puede ser más liso que el de sílice fundida, el crecimiento de la película en una zona demasiado plana puede estar dando lugar a la formación de clusters más cercanos, cuyas islas coalescen mejor, favoreciendo una menor profundidad en las uniones de sus límites. Así se podría dar explicación a esta diferencia topográfica de ambas películas e incluso con las demás películas similares.

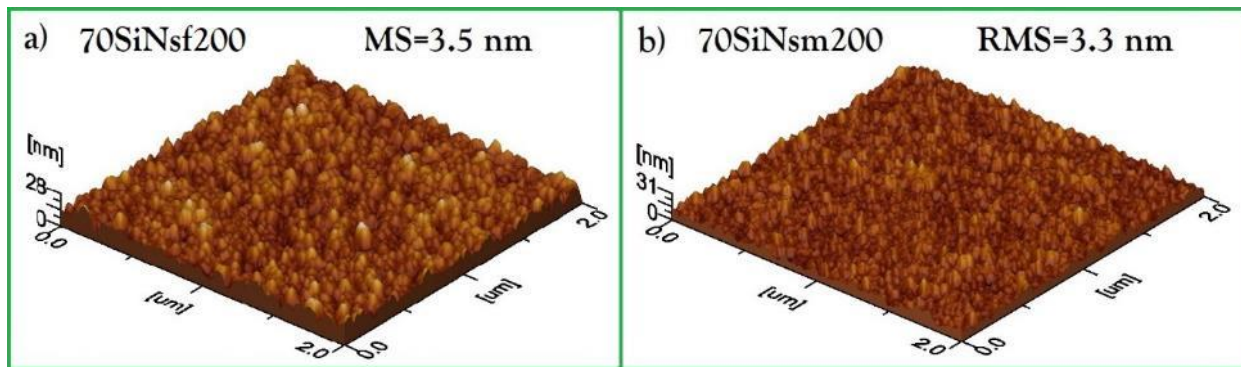


Figura 4.22. Comparación de las micrografías topográficas de las películas a) *70SiNsf200* y b) *70SiNsm200* con un área de $4 \mu\text{m}^2$.

Analizando las mediciones de los espesores de distintas películas crecidas sobre vidrio (sección siguiente a esta), surgió el interés por corroborar ciertas consideraciones, por ello se obtuvieron las películas de la etapa 3 de la investigación. Dado que también se logró observar su topografía mediante esta técnica de AFM, sus resultados se muestran en la figura 4.23. Fue complicado poder obtener buenas micrografías topográficas debido a lo planas que mostraron ser en su superficie, se analizaron distintas zonas de las películas de las cuales la menor área cuadrada de análisis que arrojó buenas micrografías fue de $4 \mu\text{m}^2$ y son las presentadas. Aunque la *PRF* trabajada fue diferente, mediante elipsometría se encontró que las tres películas tienen espesores similares (entre 49.2 y 54 nm) y no mostraron alguna variación topográfica considerable en su superficie. Estos resultados permiten destacar la reproducibilidad de la superficie del sustrato muestran las películas con tiempos de depósito relativamente bajos, además de que en el crecimiento inicial la rugosidad de la película parece ser baja.

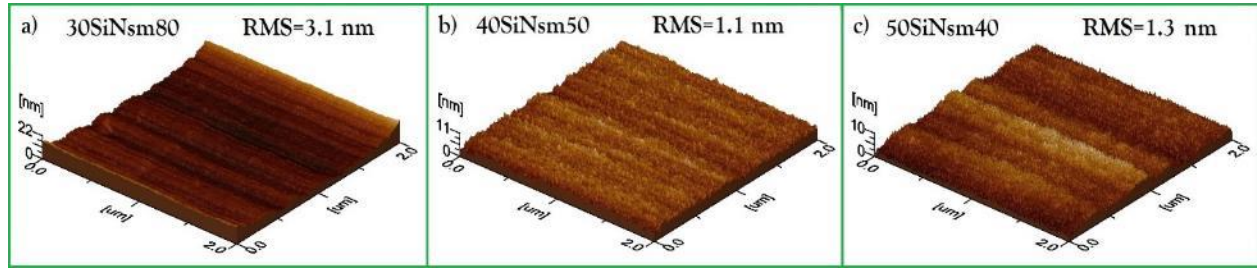


Figura 4.23. Micrografías topográficas de 3 películas crecidas sobre silicio monocristalino, cuya área de análisis es de 4 μm .

4.4.3. Medición y análisis del espesor de las películas por sección transversal con SEM

Para la caracterización óptica de las películas fue esencial saber el espesor de las películas, por ende, era importante medirlos de alguna manera. Durante la observación de distintas muestras se encontró que el espesor de la película no era completamente uniforme, en algunos casos fácilmente podían medirse diferencias de algunas decenas de nm. Esto es debido a que los procesos de sputtering se caracterizan porque la pulverización del blanco no es uniforme [111], por consiguiente, aunque se procure ubicar el sustrato en el mismo lugar del portasustratos y la zona de análisis de la película sea la misma, no es garantía de obtener resultados y características prácticamente iguales.

Por lo anterior, para cada película se procuró obtener un mínimo de 8 micrografías en distintas zonas observadas. Posteriormente, en cada micrografía, se tomaron de 4 a 6 medidas del espesor en diferentes partes de la película para poder tener la medida promedio del espesor por micrografía, tal como se observa en la figura 4.24. Las micrografías se trataron con el programa Digital Micrograph.

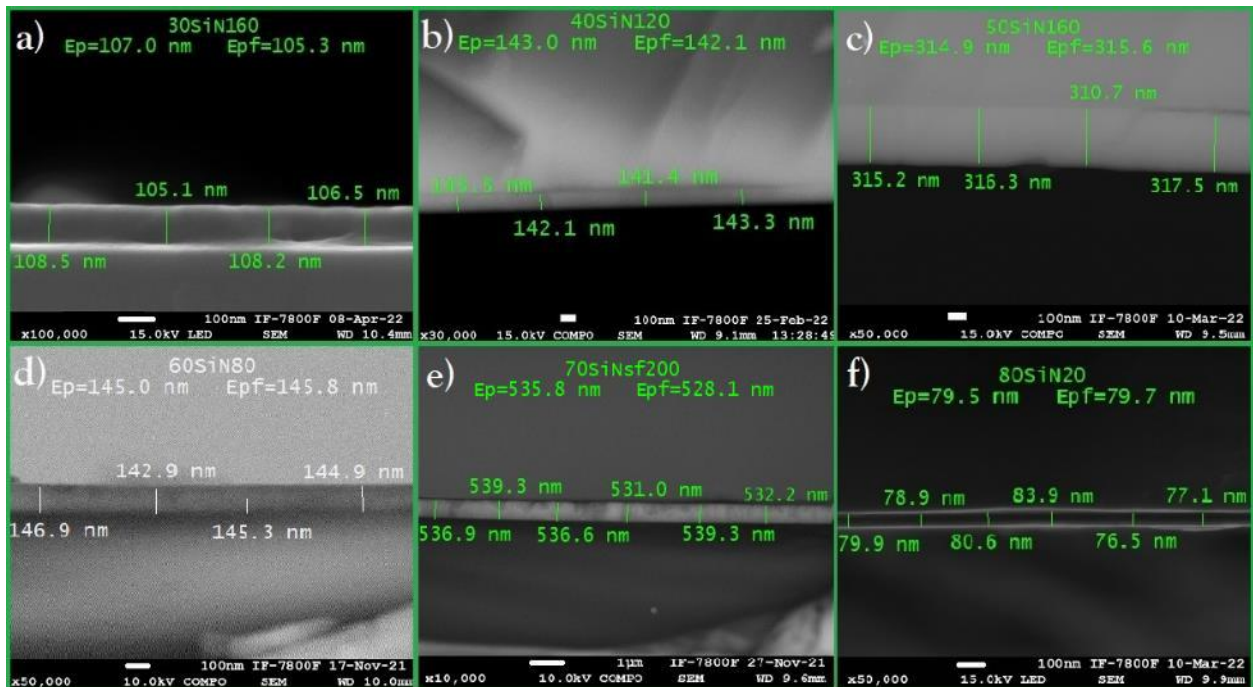


Figura 4.24. Micrografías de sección transversal por SEM. En cada micrografía se especifica la película asociada, los espesores medidos por zonas, el espesor promedio calculado en esa micrografía (E_p) y el espesor promedio final de la película (E_{pf}).

Aun con la preparación previa, se complicaba la observación del espesor de las películas más delgadas, las imágenes salían corridas o borrosas; se dificultaba identificar la transición sustrato-película. A raíz de esto, era necesario cambiar el tipo de detector de electrones, por eso las micrografías de sección

transversal 4.24a y 4.24f se ven un poco diferentes a las demás, pues, fueron tomadas con los electrones secundarios mientras que las demás micrografías se tomaron con los electrones retrodispersados. Luego de medir el espesor promedio en cada micrografía, con todas las micrografías de esa misma película se calculó su espesor promedio final. Los espesores obtenidos se presentan en la tabla 4.2.

Espesores (nm) de las películas delgadas de SiN _x							
PRF (watts) →	30	40	50	60	70	80	90
t _d (min) ↓							
10							45.7
20						79.7	124.1
40					113.8		
60						215.7	
80			138.0	145.8	216.2		
120	81.9	142.1	240.0		320.1		
160	105.3		315.6				
200					528.1		

Tabla 4.2. Espesores promedio finales de cada película delgada de SiN_x observada mediante sección transversal por SEM.

Las películas delgadas de SiN_x crecidas con t_d=80 y 120 minutos permiten corroborar con claridad que el espesor de las películas es mayor si se trabaja con mayores PRF. Es notorio que no hay una relación lineal entre los espesores y las PRF de las películas crecidas con igual t_d, sin embargo, esto si sucede con los espesores y t_d de las películas crecidas con igual PRF, es claro para las películas crecidas con PRF=50 y 70 W. La grafica de la figura 4.25 relaciona los espesores de las películas crecidas con las PRF mencionadas y el t_d respectivo utilizado.

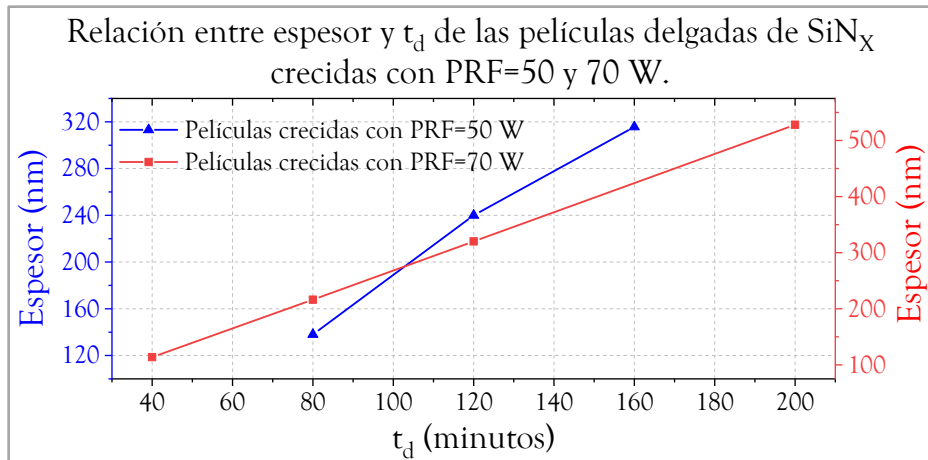


Figura 4.25. Grafica de espesores vs t_d de las películas delgadas crecidas con PRF de 50 y 70 W. Hecha en OriginPro.

La tendencia lineal observada en la gráfica indica que el crecimiento de estas películas parece regirse por una v_d constante, lo cual es relevante porque es justamente lo que se asume en la literatura, pues, las v_d que se reportan en distintas investigaciones con películas delgadas son calculadas con la razón entre el espesor promedio de la película y el t_d trabajado.

Una v_d constante ayuda a tener un control muy conveniente del crecimiento de películas con espesores deseados y, como se ha resaltado en secciones anteriores, las técnicas de sputtering tienen v_d relativamente bajas, lo cual favorece el control del crecimiento y espesor de las películas. Lo anterior es bastante útil para aplicaciones que requieren de películas muy delgadas (decenas de nm) y es un aspecto que se dificulta fuertemente en procesos de CVD, donde la única técnica que permite obtener películas con control de espesores nanométricos es ALD [32].

4.4.3.1. Análisis de la aproximada v_d constante en el crecimiento de las películas

Con los resultados obtenidos en la medición de espesores, se analizó la certeza con la que se podría estimar el espesor de una película delgada calculando una v_d constante a las PRF trabajadas. Para ello se estableció una v_d a cada PRF de 30, 40 y 50 W y, con estas v_d , se calculó el t_d requerido para crecer una película delgada sobre silicio monocristalino con cada PRF mencionada y cuyos espesores fuesen de 50 nm. De esta manera, el siguiente paso sería medir el espesor de las tres películas mediante elipsometría de nulidad y verificar si, efectivamente, es posible estimar los espesores de las películas delgadas basándose en una v_d constante asociadas a cada PRF , es decir, corroborar que se puede tener cierto grado de control de los espesores de las películas crecidas a PRF específicas. Es por lo anterior que se decidió crecer las películas de la etapa 3 de la investigación y se escogieron las PRF destacadas previamente basándose en las siguientes consideraciones:

- I. Los resultados obtenidos en la caracterización por TEM mostraron que se pueden obtener películas con partículas cristalinas y que su distribución es homogénea para PRF y t_d bajos, menores a 50 W y 80 minutos respectivamente.
- II. La morfología de las películas crecidas con $PRF=30, 40$ y 50 W y $t_d \leq 80$ minutos sobre vidrio difícilmente se podría observar por SEM, esto se dedujo porque la observación de las películas obtenidas con dichas PRF y $t_d = 120$ y 160 minutos fue complicada, aun con su preparación previa.
- III. Las topografías de las películas crecidas con $PRF=30, 40$ y 50 W mostraron cambios notorios en su homogeneidad.
- IV. Los espectros de absorbancia obtenidos mediante espectrofotometría por UV-Vis-NIR eran similarmente bajos en absorbancia óptica.

La obtención de las películas de la 3er etapa se hizo de manera progresiva, de la siguiente manera:

1. Con los espesores medidos de las películas $30SiN120$ y $30SiN160$ se calcularon sus v_d , se promediaron y el resultado se multiplicó por 80 minutos obteniendo un espesor de 53.6 nm.
2. Se depositó la película $30SiNsm80$, se midió su espesor mediante elipsometría de nulidad obteniendo un valor de 49.2 nm, menor al estipulado, por consiguiente, la v_d fue menor a la promediada en el paso 1.
3. Se depositó la película $40SiNsm80$ para medir su espesor por elipsometría de nulidad (89.4 nm), se calculó su v_d y la v_d de la película $40SiN120$, se promediaron estas dos v_d , se dividió el espesor medido de la película $30SiNsm80$ por la v_d promedio obtenida dando un t_d de 43 minutos. La idea era obtener una película con $PRF=40$ W y el mismo espesor de la película $30SiNsm80$, pero, como esta última mostró una v_d menor a la utilizada para estimar su espesor, se creyó que para la película crecida con $PRF=40$ W y $t_d=43$ minutos sucedería lo mismo, por ende, se decidió trabajar con un $t_d=50$ minutos compensando esa posible disminución.
4. Se depositó la película $40SiNsm50$. Su espesor medido por elipsometría de nulidad fue 52.6 nm. En efecto, su v_d fue menor a la promediada con las otras dos películas obtenidas con $PRF=40$ W.
5. Como parte final, se calcularon y promediaron las v_d de las películas crecidas con $PRF=50$ W, se dividió el espesor medido de la película $40SiNsm50$ por la v_d calculada (1.9 nm/s) y se obtuvo un t_d de 28 minutos. Nuevamente se pensó que la v_d de esta película sería menor a la v_d calculada, por lo cual, se decidió aplicar un $t_d=40$ minutos para compensar la posible disminución del espesor.
6. El espesor de la película $50SiNsm40$ medido por elipsometría de nulidad fue de 54 nm.

El procedimiento explicado permite determinar que las v_d de las películas crecidas no son constantes cuando se trabajan con t_d bajos, menores a 80 minutos, especialmente si la PRF es cada vez mayor y se argumenta con la estimación del espesor de la película $50SiNsm40$ explicado previamente, pues, tuvo que aumentarse por 12 minutos el t_d estimado para conseguir un espesor aproximado a 50 nm. Se piensa que lo anterior es debido a un lento crecimiento inicial de la película, particularmente en la región de interfaz entre sustrato y película. Como el modelo de crecimiento asociado es el de Volmer-Weber, los átomos incidentes interaccionan más entre ellos que con los átomos de la superficie, por lo cual, la formación de un recubrimiento continuo de islas de material coalescidas en toda la superficie del sustrato llevará tiempo y más si la PRF aumenta porque la llegada de los átomos será más direccional formando islas más alargadas y angostas que tomarán más tiempo en crecer hasta coalescer en sus fronteras. De esta manera, se considera que el crecimiento de la película tenderá a una v_d aproximadamente constante después de que se haya formado el material de interfaz. Así, se recubrirá toda la superficie porque la interacción será totalmente entre los átomos incidentes y los adsorbidos, sin involucrar los átomos de la superficie del sustrato y facilitando el crecimiento más rápido de la película. Esto último sustentaría la tendencia lineal de la relación entre espesores de películas crecidas con igual PRF vs sus respectivos t_d mostrada en la [figura 4.25](#).

El análisis previo depende de que tan cuidadosas y confiables sean las mediciones de los espesores usados como referencia. Sin embargo, aunque la v_d no tenga una tendencia del todo constante, permite determinar que hay cierto grado de control en el espesor de las películas que se quieran crecer con una PRF específica, esto siempre y cuando se conozcan los espesores de algunas películas de referencia.

4.5. Caracterización óptica de las películas delgadas de SiN_x crecidas

En esta sección se presentan los resultados de las mediciones realizadas por elipsometría de nulidad para calcular el espesor y el índice de refracción de las películas crecidas sobre silicio monocristalino, seguidamente se utilizan los espectros de absorbancia obtenidos mediante espectrofotometría por UV-Vis-NIR para estimar la E_g de las películas utilizando el modelo de Tauc.

4.5.1. Determinación del espesor e índice de refracción por elipsometría de nulidad

El equipo de elipsometría de nulidad utilizado tiene un programa para calcular el espesor y el índice de refracción de una película siempre y cuando el sustrato sobre el cual esté depositada sea de silicio monocristalino pulido. Lo anterior porque un sustrato altamente reflectivo y con constantes ópticas bien conocidas simplifica la solución de las ecuaciones elipsométricas que permiten calcular las constantes deseadas. De ahí que la película $70SiNsm200$ también fuese esencial en esta técnica para poder medir el índice de refracción y su espesor.

Un detalle particular en esta técnica es que, aunque arroja valores con gran exactitud, el espesor medido es un valor periódico, es decir, se obtiene una medida de espesor base (b) junto con un valor adicional que denominaremos espesor periódico (a), el cual permite calcular todos los demás espesores posibles de la película ($b, b+a, b+2a, b+3a...$). Sí no se tiene noción de cuál puede ser el espesor real de la película difícilmente se podrá decidir cuál de todos los valores posibles es el correcto, por esto es necesario corroborarlo con otra técnica. Convenientemente se midió el espesor de la película $70SiNsf200$ por sección transversal en SEM, siendo este el referente para los datos que se obtuvieron al medir la película $70SiNsm200$ por elipsometría de nulidad.

En todas las mediciones hechas, sin importar la película, el espesor periódico arrojado por el programa del equipo osciló entre 170 y 260 nm. Además, las películas *30SiN120*, *40SiN120* y *50SiN80* tienen espesores de 81.9, 142.1 y 138 nm respectivamente y fueron crecidas con t_d mayores a los de las películas crecidas en la etapa 3 (*20SiNsm120*, *30SiNsm80*, *40SiNsm50*, *40SiNsm80* y *50SiNsm40*), cuyos espesores se midieron con esta técnica de elipsometría. Por lo tanto, se deduce que las películas de la etapa 3 tienen espesores menores a los de las películas mencionadas inicialmente porque la información recabada en la [tabla 4.2](#) muestra que, para películas crecidas con igual *PRF*, menores t_d implican menores espesores. Ahora, nótese que los espesores mencionados al inicio son menores a 170 nm, el cual es el mínimo valor del espesor periódico que arrojó el programa del equipo, por consiguiente, el espesor real de cada película de la etapa 3 perfectamente puede asociarse al espesor base que arroje el programa del equipo sin necesidad de ser corroborado con otra técnica; claro, siempre y cuando este sea menor a los espesores mencionados en el inicio del párrafo.

A cada película se le hicieron 5 mediciones y con el programa del equipo se promediaron para obtener un valor final de espesor e índice de refracción, en la tabla 4.3 son presentados los resultados finales.

Espesores (nm) de las películas crecidas en la etapa 3					
<i>PRF</i> (watts) →	20	30	40	50	70
t_d (min) ↓				54.0	
40					
50			52.6		
80		49.2	89.4		
120	29.0				
200					530.7

Índice de refracción de las películas crecidas en la etapa 3					
<i>PRF</i> (watts) →	20	30	40	50	70
t_d (min) ↓				1.7	
40					
50			1.6		
80		1.7	1.7		
120	1.5				
200					2.1

Tabla 4.3. Espesores e índices de refracción de las películas delgadas de SiN_x crecidas sobre silicio monocristalino. Datos obtenidos gracias a las mediciones realizadas por elipsometría de nulidad.

Recuérdese que la película *70SiNsm200* fue crecida en la etapa 1 de la investigación, las demás corresponden a la etapa 3. El espesor medido para esta película es muy cercano al de *70SiNsf200* medido por sección transversal en SEM (528.1 nm), lo que da confiabilidad total a ambas medidas. También, puede conferirle veracidad al índice de refracción obtenido cuyo valor es muy cercano al valor teórico reportado para SiN estequiométrico (2.05). Sí se analizan los porcentajes atómicos del Si y N obtenidos para esta película con la técnica de EDS ([sección 4.3.1](#)), era probable porque esta película es una de las que presenta mayor porcentaje atómico de N y el del Si no es tan alto. Considérese la ecuación propuesta por Makino (1983) que relaciona el índice de refracción $n(x)$ de una película delgada de SiN_x con su razón atómica $x = N/Si$ [123]:

$$n(x) = \frac{n_{Si} + \frac{3}{4}x(2n_{Si3N4} - n_{Si})}{1 + \frac{3}{4}x} \quad (4.1)$$

Donde n_{Si} es el índice de refracción del silicio y n_{Si3N4} es el índice de refracción del nitruro de silicio. Reorganizando la ecuación 4.1 se obtiene que:

$$x = \frac{n_{Si} - n(x)}{0.75[n(x) - 2n_{Si3N4} + n_{Si}]} \quad (4.2)$$

Con los valores reportados para n_{Si} y n_{Si3N4} , 3.8 [45] y 2.05 respectivamente, se obtiene que:

$$x = \frac{3.8 - n(x)}{0.75n(x) - 0.225} \quad (4.3)$$

Reemplazando el valor obtenido para el $n(x)$ de la película *70SiNsm200* (2.1) se obtiene que su razón atómica N/Si es 1.26, la cual no está muy alejada del valor teórico del Si_3N_4 estequiométrico que es 1.33; si la película es rica en Si, se cumple que $\text{N/Si} < 1.33$ y si es rica en N entonces $\text{N/Si} > 1.33$. Ahora, tomando el porcentaje atómico del N (%N) arrojado en la medición de EDS de esta película (17.8) y su razón N/Si recién calculada, no es difícil deducir que el porcentaje atómico del Si (%Si) debe ser 14.13. Como el %Si obtenido en su medición de EDS fue de 48.5, a modo de conclusión, se puede considerar que la película *70SiNsm200* es levemente rica en silicio, tiene un $n(x) > 2.05$ y el %Si asociado específicamente al sustrato es 34.37. Esto concuerda con lo reportado por algunos investigadores respecto a que las películas de SiN_x ricas en Si tienen un índice de refracción mayor al del Si_3N_4 estequiométrico, pero si son ricas en N su índice de refracción es menor al del Si_3N_4 [40,73,87].

Lo anterior lleva a pensar que las películas crecidas en la etapa 3 son ricas en N, pues, sus índices de refracción calculados con la ecuación 4.3 son muy parecidos y considerablemente menores al del Si_3N_4 estequiométrico, pero es poco coherente con los resultados obtenidos para estas películas mediante la técnica de EDS porque el contenido de nitrógeno es bajo. Sanginés et al. (2018) menciona que el índice de refracción de las películas es posiblemente disminuido por la presencia de oxígeno contaminante y/o por un cambio en la densidad de la película, lo cual está relacionado con la alta reactividad del oxígeno desorbido de las paredes de la cámara de depósito con el Si pulverizado del blanco y con una relativa alta presión que puede disminuir la eficiencia de bombeo por estrangulamiento de la bomba de vacío [83].

Debido a los resultados obtenidos con la caracterización microestructural, se estipula que las densidades de las películas crecidas en la etapa 3 son similares porque su morfología y topografía son muy semejantes, por consiguiente, el contenido de oxígeno contaminante es el que puede estar generando este bajo índice de refracción. Sin embargo, recuérdese que el espesor de estas películas es menor a 90 nm y el voltaje de aceleración trabajado en la técnica de EDS fue alto (10KV), por ende, no se debe descartar que el aporte del sustrato de silicio a las mediciones de estas películas por EDS es considerablemente mayor que el aporte del sustrato de Si en la película *70SiN200* cuyo grosor es al menos 6 veces más grande (530 nm), de esta manera sería correcto que el %N arrojado en cada medición sea bajo y que las películas puedan ser ricas en N. No se consideró la película *20SiNsm120* para los distintos análisis de caracterizaciones en esta investigación porque tiene una v_d extremadamente baja, lo cual se hace ineficiente, especialmente considerando que los resultados con una *PRF* mínima de 30 son suficientemente significativos.

4.5.2. Obtención del espectro de absorbancia de las películas mediante espectrofotometría por UV-Vis-NIR

Se obtuvieron los espectros de absorbancias de las películas delgadas de SiN_x crecidas en esta investigación ya que, junto con el espesor de la película (d), son necesarios para calcular sus constantes de absorción (α) y, por consiguiente, sus energías de banda prohibida (E_g), tal como se explicó en la [sección 3.3.1](#). Aunque el rango óptico fue de 175 a 3300 nm, los análisis y cálculos fueron hechos con los espectros de absorbancia en el rango de longitudes de onda (λ) de 185 a 3000 nm para películas crecidas sobre sustratos de sílice fundida y de 285 a 3000 nm para películas crecidas sobre sustratos de vidrio. Lo anterior porque el sustrato respectivo absorbe radiación de la región UV para valores de λ menores al mínimo establecido en cada rango óptico y el ruido en la medición se hace considerable entre 3000 y 3300 nm. Todos los espectros de absorbancia fueron graficados en el programa OriginPro.

Se puede hacer un primer análisis comparando los espectros de absorbanza las películas crecidas con iguales t_d y diferentes PRF , ver figuras 4.26, 4.27, 4.28 y 4.29. En las cuatro comparaciones mostradas se cumple que las películas crecidas con mayor PRF presentan una absorbanza mayor y el aumento exponencial de su borde de absorción inicia en λ mayores, se corre hacia el rojo. Por ejemplo, detallando la figura 4.27, la película 50SiN40 tiene mayor absorbanza que 30SiN40 y mientras el borde de absorción de la primera empieza a crecer más para $\lambda \leq 500$ nm, en la segunda dicha banda aumenta fuertemente para $\lambda \leq 350$ nm, sin embargo, la película 70SiN40 tiene más absorbanza que ambas y su borde de absorción incrementa suave y progresivamente desde los 2000 nm hasta ser considerable en $\lambda \leq 550$ nm.

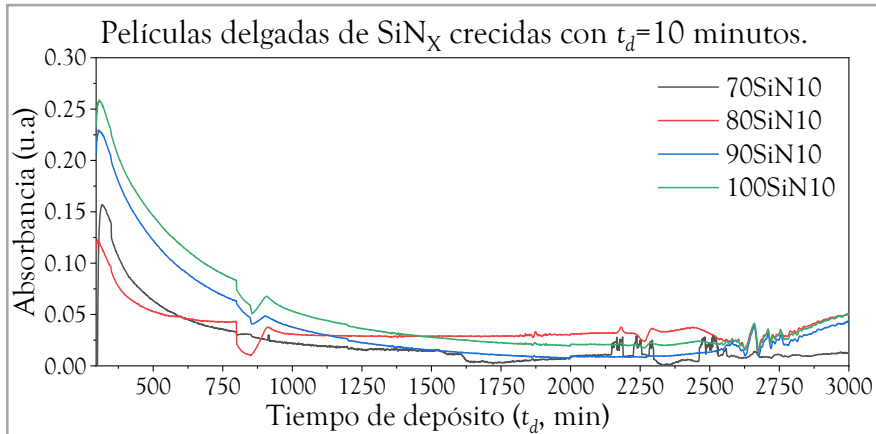


Figura 4.26. Gráfica comparativa de los espectros de absorbanza de películas delgadas de SiN_x crecidas con $t_d=10$ minutos.

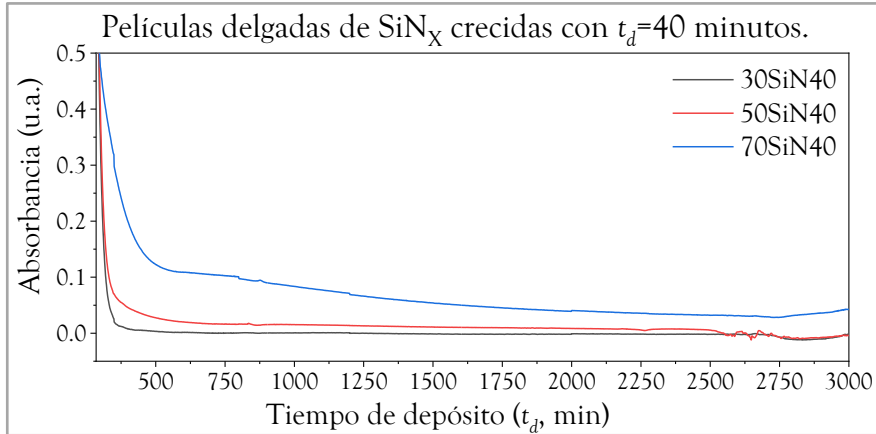


Figura 4.27. Gráfica comparativa de los espectros de absorbanza de películas delgadas de SiN_x crecidas con $t_d=40$ minutos.

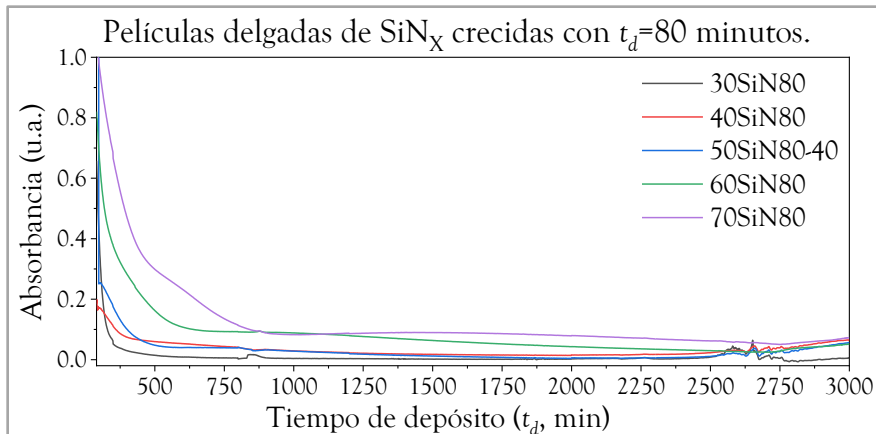


Figura 4.28. Gráfica comparativa de los espectros de absorbanza de películas delgadas de SiN_x crecidas con $t_d=80$ minutos.

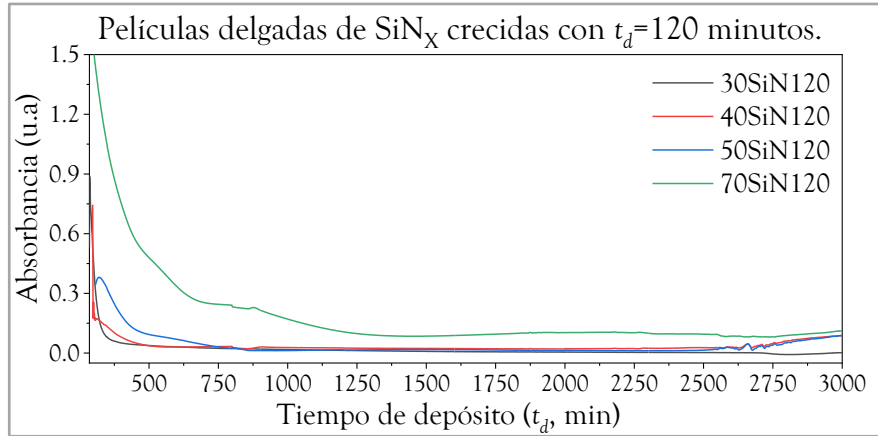


Figura 4.29. Gráfica comparativa de los espectros de absorción de películas delgadas de SiN_x crecidas con t_d=120 minutos.

El aumento en la absorbancia de las películas crecidas con mayores *PRF* es debido a dos razones principales relacionadas: la primera es el espesor de la película, fácilmente puede deducirse de la [ecuación 1.2](#) que la absorbancia depende directamente del espesor de la muestra en cuestión y en la [sección 4.4.3](#) fue demostrado que mayores *PRF* propician películas más gruesas. La segunda razón es la presencia de contaminantes y enlaces colgantes de Si y N en la película; la amorficidad y/o falta de estequiometría de las películas son el sustento de que no todos los átomos de Si están enlazados con 4 átomos de N y que no todos los átomos de N están enlazados con 3 átomos de Si [91]. La existencia de enlaces colgantes da lugar a estados energéticos permitidos en medio de la banda prohibida (BP) del material y el aumento de absorbancia de la película es la evidencia de esto [30].

Detallando todas las gráficas comparativas de esta sección, la mayoría coincide en que el inicio exponencial del borde de absorción se da en λ del espectro visible o mayores, aumentando considerablemente para $\lambda \leq 550$ nm. Esto se atribuye a la presencia de enlaces colgantes de Si cuyos estados energéticos se localizan en medio de la BP del material [11], facilitando las transiciones electrónicas mayoritarias entre dos niveles energéticos cuya diferencia de energía sea igual a la del fotón incidente, calculada mediante la [ecuación 1.5](#). Lo anterior se relaciona con el incremento de la *PRF* porque propicia mayor rendimiento de pulverización del blanco, haciendo que aumente la concentración de átomos incidentes, adsorbidos y no enlazados completamente en la película. Ahora, la cola en el borde de absorción es producto de una distribución exponencial de estados energéticos permitidos que se extienden desde las colas de las bandas de valencia (BV) y de conducción (BC) del material a su BP [124], dicha cola en el borde de absorción es atribuida a los enlaces colgantes de N porque los orbitales electrónicos de estos átomos se localizan en la parte superior de la BV [17] y su concentración también aumenta con el aumento de la *PRF* [11].

Una particularidad se presenta en la [figura 4.26](#), si se observa la región del espectro con $\lambda \leq 625$ nm de las películas 70SiN10 y 80SiN10, la primera es levemente más absorbente que la segunda y puede ser producto de la rugosidad superficial de ambas películas, esta afecta la absorbancia en ciertos aspectos y puede ligarse a la presencia de una mayor concentración de estados energéticos permitidos en esa región del espectro electromagnético, esto es, enlaces colgantes especialmente ubicados en las fronteras donde coalescen las islas de material para dar continuidad a la película [11].

Haciendo una comparación similar, pero ahora con las películas crecidas con igual *PRF* y diferentes t_d, se encuentra que la absorbancia aumenta y el borde de absorción presenta corrimiento hacia mayores λ

conforme se trabaja con mayores t_d , solo que es menos drástico para los conjuntos de películas crecidas con $PRF=30$ y 40 W, ver figuras 4.30 y 4.31. Lo anterior indica que la concentración de enlaces colgantes de Si, aunque incrementa, no lo hace considerablemente, lo cual si sucede con las películas crecidas con $PRF=50$ y 70 W, figuras 4.32 y 4.33. Estas presentan un fuerte corrimiento de el borde de absorción, además de una cola de la banda cuyo inicio se extiende desde λ del infrarrojo cercano, siendo este el indicativo de una alta concentración de enlaces colgantes, principalmente de N, que corroboran el grado de amorficidad y no estequiometría de las películas [30,91]. Adicionalmente, las películas crecidas con $PRF \geq 80$ W tambien arrojan una absorbancia considerable a pesar de ser crecidas con t_d bajos, ver figura 4.34, sustentando la fuerte influencia de la PRF en la incidencia de átomos y una mayor presencia de enlaces colgantes de Si y N que favorecen la absorbancia.

En la figura 4.30, nótese que la película $30SiN120$ tiene más absorbancia que $30SiN160$. Sí se retoman las micrografías topográficas 4.21b y 4.21c de las películas $30SiN120$ y $30SiN160$ respectivamente, las islas formadas en la superficie de $30SiN120$ estan separadas, coalescen poco con sus islas vecinas más cercanas, esto lleva a pensar que sus fronteras tienen una gran cantidad de enlaces colgantes, de Si principalmente, favoreciendo una alta absorbancia. En cambio, la película $30SiN160$ mostró mejor continuidad superficial respaldada con su menor RMS, por cosiguiente, hay mayor coalescencia de las islas de material en sus fronteras, favoreciendo una menor presencia de enlaces colgantes y, aunque sea más gruesa, se justificaria adecuadamente su menor absorbancia respecto a la película $30SiN120$.

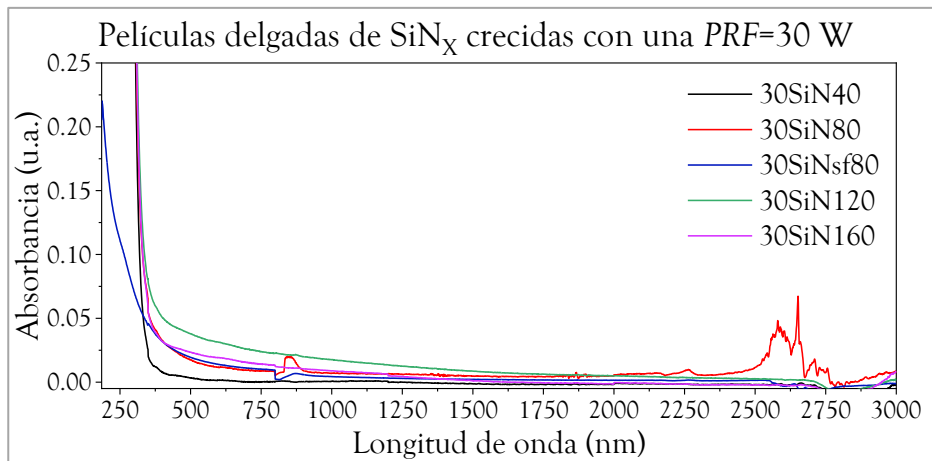


Figura 4.30. Gráfica comparativa de los espectros de absorancia de películas delgadas de SiN_x crecidas con $PRF=30$ W.

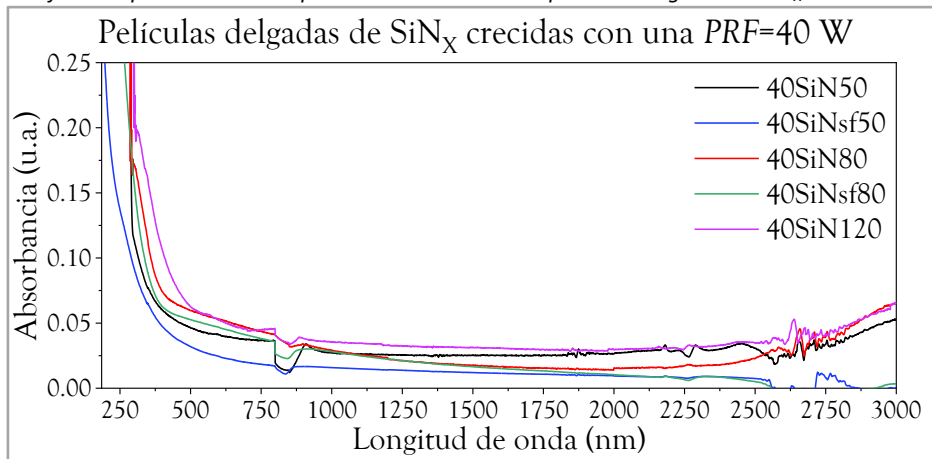


Figura 4.31. Gráfica comparativa de los espectros de absorancia de películas delgadas de SiN_x crecidas con $PRF=40$ W.

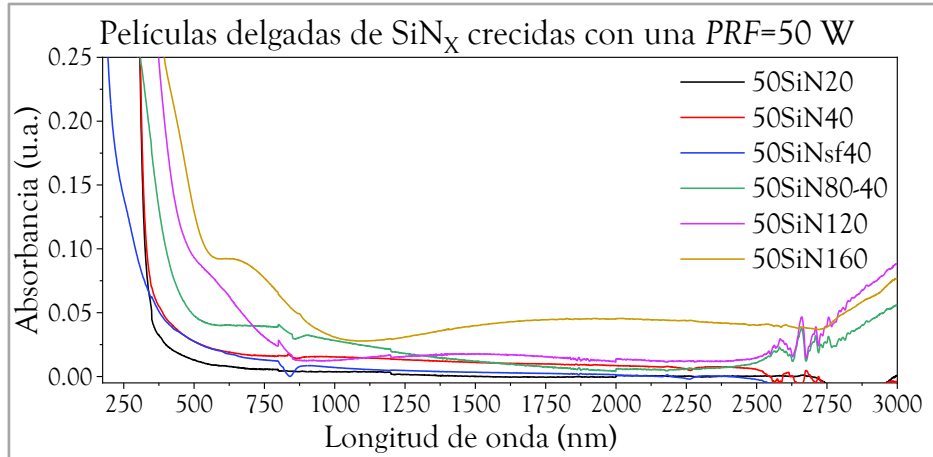


Figura 4.32. Gráfica comparativa de los espectros de absorancia de películas delgadas de SiN_x crecidas con PRF=50 W.

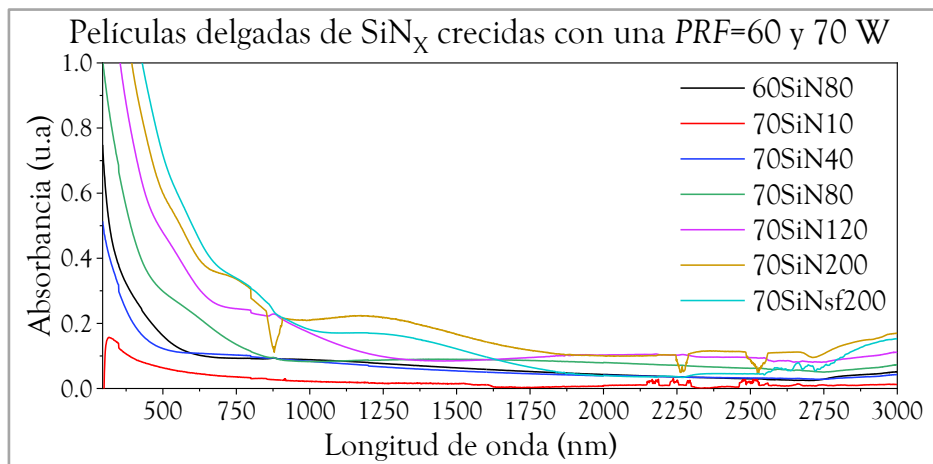


Figura 4.33. Gráfica comparativa de los espectros de absorancia de películas delgadas de SiN_x crecidas con PRF=70 y 60 W.

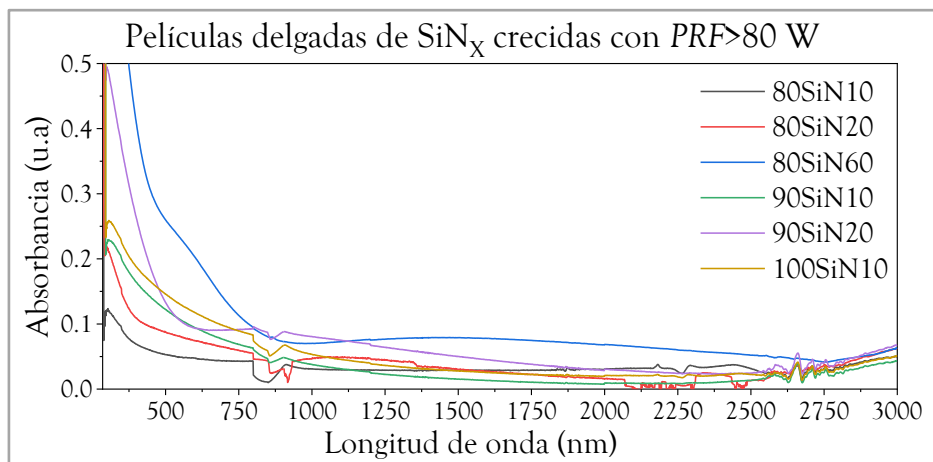


Figura 4.34. Gráfica comparativa de los espectros de absorancia de películas delgadas de SiN_x crecidas con PRF>80 W.

Como dato final de esta parte de la caracterización óptica; en las figuras 4.30, 4.32 Y 4.33; las películas crecidas sobre sílice fundida y vidrio, con las mismas condiciones de depósito, muestran espectros de absorbancia muy parecidos y su diferencia considerable está en el rango del espectro UV porque justamente es donde la sílice fundida no absorbe radiación mientras que el vidrio sí. Dado que la superficie del vidrio presenta defectos de distinto tipo y la sílice fundida utilizada es altamente lisa, con

pocos defectos superficiales, se esperaba ver diferencias en el espectro de absorbancia para dos películas con iguales condiciones de depósito y diferente sustrato, sin embargo, esto solamente sucedió en las películas con $PRF=40$ W, las que se crecieron sobre sílice fundida muestran un espectro de absorbancia levemente por debajo del espectro de su análoga crecida sobre vidrio y su borde de absorción prácticamente aumenta exponencialmente desde la misma λ .

4.5.3. Cálculo de la energía de banda prohibida de las películas crecidas

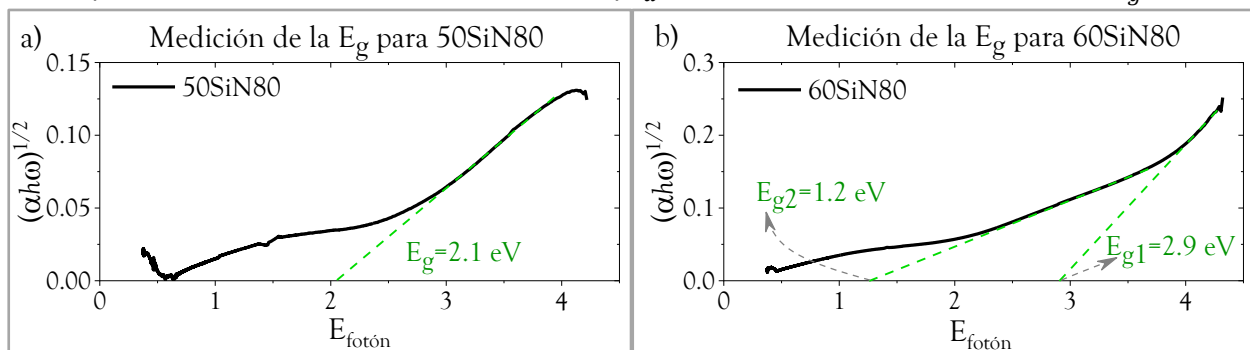
En la sección 3.4.3 se destacó que el modelo de Tauc es un buen método analítico para encontrar la energía de banda prohibida (E_g) aproximada de un material semiconductor, solamente se necesita su constante de absorción (α). De ahí la importancia de obtener los espectros de absorbancia de las películas y sus espesores (d) para reproducir un espectro de los valores de α con ayuda de la ecuación 1.2. Con esto y el espectro de energías de los fotones interactuantes con la muestra, generado con la ecuación 1.5, se puede graficar la relación $(\alpha h\omega)^\gamma$ vs $E_{fotón}$ para encontrar la E_g de la película extrapolando linealmente parte de la curva obtenida. Como el Si_3N_4 tiene una transición electrónica indirecta, reportada y calculada con un valor aproximado a 5 eV [17], el modelo de Tauc sugiere que $\gamma = 1/2$ para este tipo de materiales. Por comodidad se presentan las ecuaciones mencionadas.

$$\alpha = \frac{2.3026A}{d} \quad (1.2)$$

$$E_{fotón} = h\omega = \frac{1240 \text{ eVnm}}{\lambda} \quad (1.5)$$

Es relevante destacar que el vidrio absorbe la radiación UV en $\lambda \leq 285$ nm, esto es, radiación con una energía mayor a 4.35 eV. Como la E_g del Si_3N_4 es mayor a ese valor, un sustrato de vidrio no es adecuado para medirla, por eso se usan sustratos de sílice fundida porque absorben en $\lambda \leq 185$ nm (6.7 eV). Dicho esto, los espectros de absorbancia obtenidos de las películas crecidas sobre vidrio (etapas 1 y 2 de la investigación) no aportarían información relevante, sin embargo, no debe olvidarse que distintas investigaciones han reportado películas delgadas de SiN_x obtenidas por sputtering, a bajas temperaturas, con estructura amorfa y E_g mucho menores a 5 eV (ver secciones 1.3 y 2.1). Por lo cual, no debe ser extraño que las películas crecidas en las etapas 1 y 2 de esta investigación presenten E_g similares o menores a las reportadas (ver tabla 2.1), siendo conveniente medirlas aplicando el modelo de Tauc.

En la figura 4.35 se muestran los gráficos de las relaciones de Tauc de 4 películas crecidas en las etapas 1 y 2, cuyas curvas y extrapolaciones lineales son muy parecidas y, por consiguiente, representativas de las demás películas crecidas con altos valores de PRF y t_d , la diferencia radica en los valores de E_g medidos.



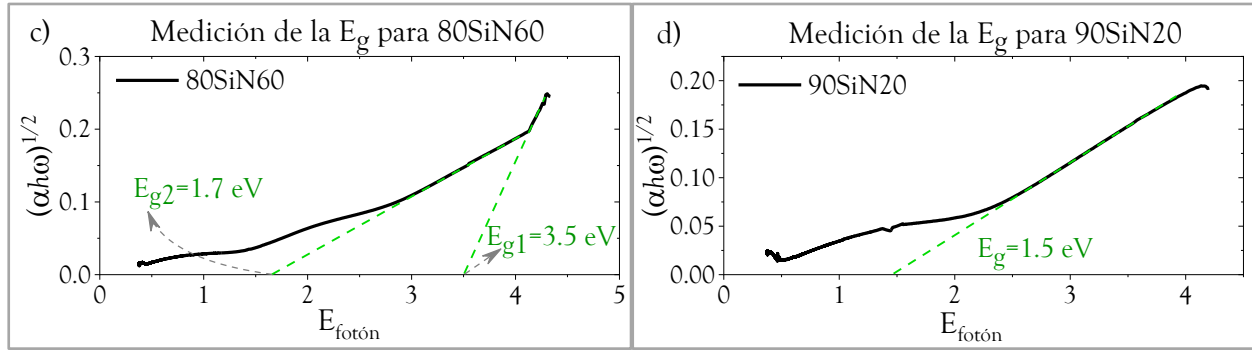
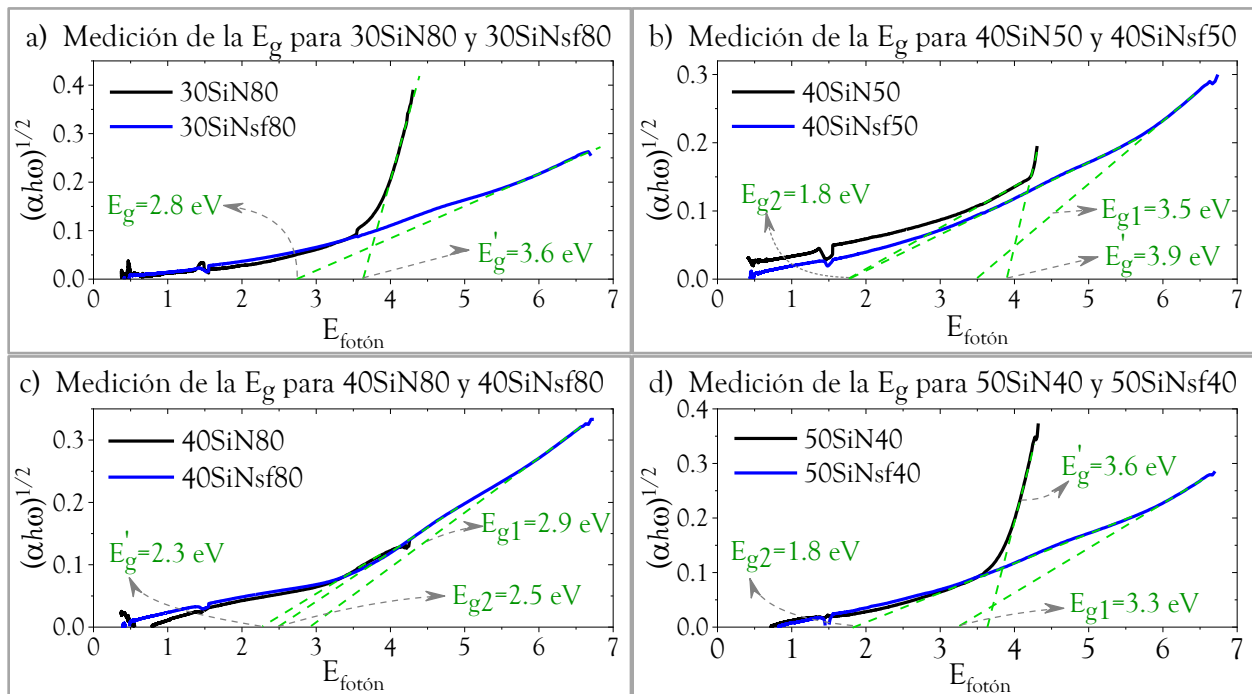


Figura 4.35. Gráficos de la relación de Tauc, con su respectiva extrapolación lineal, de las películas a) 50SiN80, b) 60SiN80, c) 80SiN60 y d) 90SiN20. Para cada curva con dos E_g medidos, E_{g1} y E_{g2} son los valores mayor y menor, respectivamente.

En algunas curvas se pudo extrapolar dos valores de E_g que son asociados a dos regiones de fuerte absorción debido a la estructura y composición de la película. La absorción óptica de los materiales semiconductores amorfos puede regirse por dos regiones principales: a) una de alta energía propia del material y que puede medirse con el modelo de Tauc, su E_g . b) otra de baja energía producto de la estructura desordenada del material y que puede caracterizarse con la energía de la cola de Urbach (E_U) [30,125]. En la E_U , los elementos contaminantes y, principalmente, los enlaces colgantes presentes en las películas propician un alargamiento de las colas de las bandas de valencia (BV) y conducción (BC) del material, esto genera estados energéticos permitidos y distribuidos exponencialmente en su BP [124].

Los resultados de las películas crecidas en la etapa 3, tanto en vidrio como en sílice fundida, son similares a los presentados previamente, en la figura 4.36 se muestran las gráficas de las relaciones de Tauc realizadas para encontrar las E_g de dichas películas. Nótese que las curvas correspondientes a las películas crecidas sobre vidrio (líneas negras) son similares a las curvas de las películas crecidas sobre sílice fundida (líneas azules), totalmente coherente considerando que sus espectros de absorbanza también lo son, pero, sus extrapolaciones lineales arrojan diferentes valores de E_g .



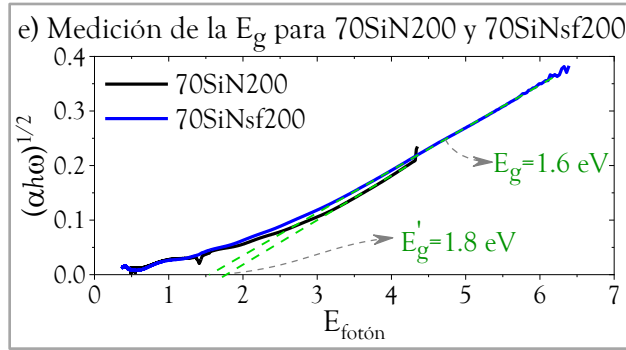


Figura 4.36. Gráficos de la relación de Tauc, con su respectiva extrapolación lineal, de las películas crecidas en la etapa 3 de la investigación, incluyendo las películas 70SiN200 y su análoga crecida sobre sílice fundida (70SiNsf200). Los E'_g en cada gráfica corresponden a la película crecida sobre vidrio, las demás son de las películas crecidas sobre sílice fundida.

En general, para las películas cuyos espesores son conocidos, se midieron bajos valores de E_g . Aunque era lo esperado teniendo en cuenta los resultados de las caracterizaciones microestructurales, química y de composición elemental; son menores de lo pensado y se presentan en la siguiente tabla.

Película	E_g medidos(s) (eV)		Película	E_g medido(s) (eV)		Película	E_g medido(s) (eV)	
	E_{g1}	E_{g2}		E_{g1}	E_{g2}		E_{g1}	E_{g2}
30SiNsf80	2.8		50SiNsf40	3.3	1.8	70SiN80	1.6	
30SiN120	3.6		50SiN80	2.1		70SiN120	1.6	
30SiN160	3.6		50SiN120	2.0		70SiNsf200	1.6	
40SiNsf50	3.5	1.8	50SiN160	2.2		80SiN20	1.6	
40SiNsf80	2.9	2.5	60SiN80	2.9	1.2	80SiN60	3.5	1.7
40SiN120	2.0		70SiN40	1.9		90SiN20	1.5	

Tabla 4.4. Valores de las E_g de las películas crecidas en esta investigación cuyos espesores son conocidos, algunas películas presentan dos valores de E_g nombrados E_{g1} y E_{g2} , mayor y menor respectivamente.

De las películas crecidas sobre vidrio y sílice fundida con iguales condiciones de depósito, se presentan los E_g de las crecidas sobre sílice fundida porque su alta transparencia permite abarcar energías de fotones mayores a 4.35 eV, confiriendo un rango de medida más amplio y de mayor confiabilidad en las mediciones de cada extrapolación lineal, especialmente para estas películas de la etapa 3 cuyas absorbancias son las más bajas y su borde de absorción crece en λ cercanas a la que absorbe el vidrio.

Varias razones permiten explicar lo bajos valores de E_g obtenidos para las distintas películas analizadas:

1. Sesgos en la medición del espesor de la película: el espesor de las películas no fue completamente uniforme, tal como se mencionó en la [sección 4.4.3](#), siendo este el primer factor que afecta la aproximación al valor de la E_g real de la película.
2. Contaminantes como el oxígeno cuya presencia es difícil de controlar: los resultados de la caracterización por EDS mostraron cierto contenido de carbono y oxígeno, además, la caracterización química mediante espectroscopía ATR-FTIR complementa la presencia de oxígeno con un leve hombro en la banda principal de los enlaces Si-N asociado a enlaces minoritarios de Si-O, sin mostrar bandas de absorción asociadas a enlaces con carbono.
3. La no estequiometría de la película: los resultados de la caracterización por EDS mostraron alto contenido de Si, bajo de N y algunos elementos contaminantes considerados mayoritariamente intersticiales por los resultados de la caracterización química.

4. La rugosidad superficial: lo observado en las caracterizaciones microestructurales, en particular por AFM, permite deducir que el modelo de Volmer-Weber domina en el crecimiento y formación de las películas; la coalescencia de islas de material le da continuidad y rugosidad a la película.

Con estos resultados resumidos, particularmente los últimos 3 items, no es extraño que las películas muestren bajos valores de E_g debido a la existencia de estados energéticos permitidos y localizados en medio de la BP del material [30,91]. Los elementos contaminantes encontrados en la caracterización por EDS pueden aportar parte de esos estados energéticos de manera intersticial, pero se considera más influyente la existencia de enlaces colgantes de Si y N porque conforman mayoritariamente los límites de las islas de material que coalescen para dar continuidad a la película e incrementan en cantidad al usar altos valores de PRF [11]. Esto se complementa con los E_g y E_{g2} de las películas crecidas con $PRF \geq 50$ W presentados en la [tabla 4.4](#) porque son menores conforme se trabaja con PRF cada vez mayores.

Mientras el modelo de Tauc permite medir una E_g aproximada de la película, la energía de la cola de Urbach (E_U) brinda información de los estados permitidos distribuidos exponencialmente en el borde de absorción de la película; cuantifica la energía representativa del ancho de la BV extendido a la BP y caracteriza ampliamente el nivel de desorden estructural en la película [30,125]. El cálculo de la E_U para una película se hace graficando la relación $\ln(\alpha)$ Vs $E_{fotón}$, con una extrapolación lineal en la zona de la curva que se muestre con una tendencia lineal, cuyas $E_{fotón}$ sean próximas a la E_g medida con el modelo de Tauc y corresponda a las energías de las λ en las que crece drásticamente el borde de absorción. El recíproco de la pendiente de la línea extrapolada será el valor de E_U . En la figura 4.37 se presentan 4 graficas que ejemplifican el proceso realizado para calcular las E_U de las películas de esta investigación.

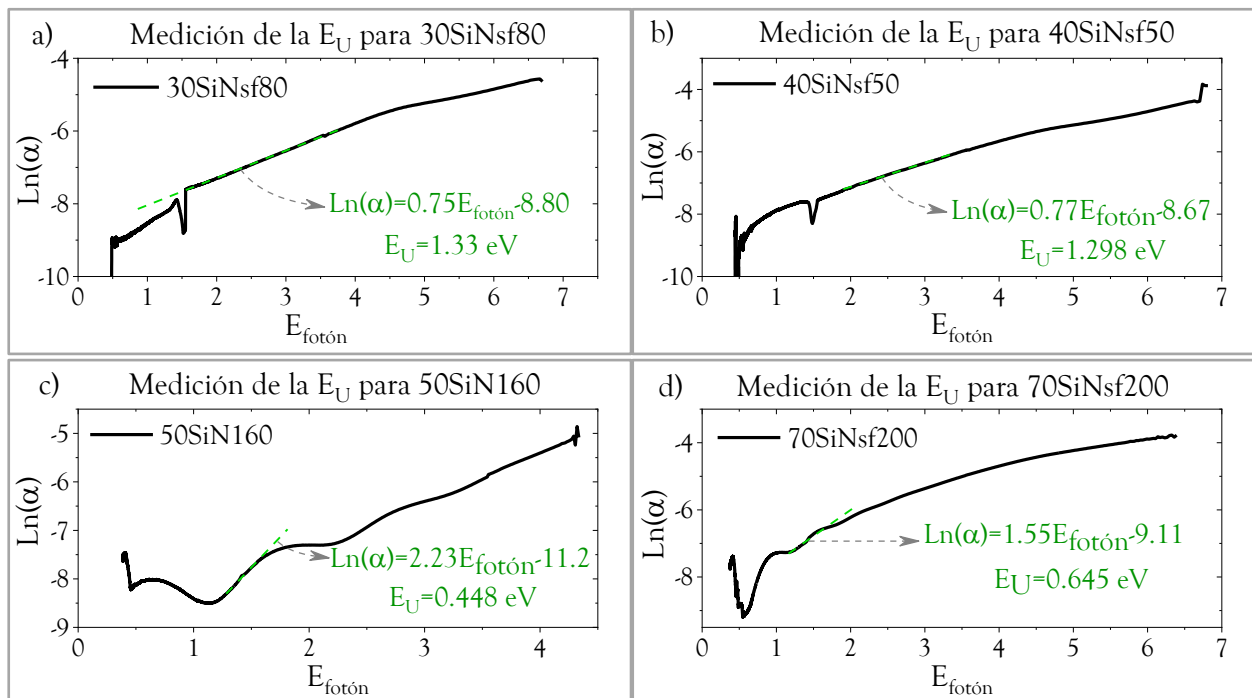


Figura 4.37. Gráficas de la extrapolación lineal aplicada a las relaciones $\ln(\alpha)$ Vs $E_{fotón}$ de las películas a) 30SiNsf80, b) 40SiNsf50, c) 50SiN160 y d) 70SiNsf200 para obtener su respectiva E_U .

Adicionalmente, se presenta un resumen de todas las E_U calculadas en la siguiente tabla.

Película	E_U medido (meV)	Película	E_U medido (meV)	Película	E_U medido (meV)
30SiNsf80	1330	50SiNsf40	1087	70SiN80	658
30SiN120	1010	50SiN80	1240	70SiN120	910
30SiN160	904	50SiN120	418	70SiNsf200	645
40SiNsf50	1298	50SiN160	448	80SiN20	1785
40SiNsf80	1030	60SiN80	980	80SiN60	613
40SiN120	1098	70SiN40	1041	90SiN20	1334

Tabla 4.5. Valores de las E_U de las películas crecidas en esta investigación, cuyos espesores son conocidos.

Si bien los resultados de varias caracterizaciones permitieron concluir que las películas crecidas en la investigación tienen una estructura predominantemente amorfa, estos valores altos de E_U lo corroboran; sustentan la presencia de una amplia densidad de estados energéticos permitidos localizados en la cola de la BV que se extiende a la BP y reduce drásticamente la E_g del material. De la tabla 4.5 se destaca que varias películas crecidas con altas PRF y t_d son las que presentan menores valores de E_U y las crecidas con bajas PRF y t_d tienen las E_U más altas. La caracterización topográfica mostró que las películas adquieren una continuidad superficial considerable luego de un t_d óptimo, especialmente si la PRF es alta (50SiN120, 50SiN160, 60SiN80 y 70SiNsf200 son un ejemplo, ver [figura 4.21](#)), por ende, aunque el rendimiento de pulverización sea alto y de lugar a mayor incidencia de átomos de Si y N, la concentración de enlaces colgantes de N puede estar disminuyendo (bajos valores de E_U) mientras la cantidad de enlaces de Si aumenta. Esto último también podría explicar porque la E_g es menor para algunas películas crecidas con altas PRF a pesar de que su E_U sea de las más bajas, pues, ya se ha mencionado que los enlaces colgantes de Si se ubican en el medio de la BP [11].

Algo que no se ha mencionado en las caracterizaciones química y de composición elemental es la posibilidad de que las películas puedan tener una cantidad de oxinitruros presentes, o el caso más extremo, que las películas sean realmente de oxinitruro de silicio (SiNO) y no de nitruro de silicio. Los índices de refracción obtenidos para las películas de la etapa 3 en la caracterización por elipsometría de nulidad podrían fundamentar lo anterior, sin embargo, además de lo explicado en la sección respectiva, esto se puede refutar gracias a las E_g obtenidas porque las películas de SiNO presentan valores de E_g mayores que el nitruro de silicio [126]; las películas crecidas sobre sílice fundida no muestran indicio de que haya un posible E_g mayor a 5 eV que es el valor reportado para el nitruro de silicio.

4.5.4. Tonalidad del color de las películas de SiN_x

La mayoría de las películas delgadas de SiN_x crecidas sobre vidrio y sílice fundida presentan una tonalidad color arcilla marrón que se presenta más o menos translúcida dependiendo de la película, esto permitía confirmar que si se había depositado material en el/los sustratos cuando la muestra era extraída de la cámara de depósito. Dicha tonalidad de las películas se justifica con el rango de λ que barren sus espectros de absorbancia. Como se ve en todas las gráficas de la [sección 4.5.2](#), en las películas crecidas con mayores PRF y/o t_d la absorbancia comienza a incrementar en las λ más cortas del NIR o en una parte del espectro visible, y el borde de absorción se corre hacia el rojo. Por lo tanto, las películas pueden absorber y/o reflejar radiación con cualquier λ comprendida principalmente en el visible y no de un pequeño rango particular de este, por eso la película no se ve con el matiz de algún color del arcoíris, sino que se ve con un matiz resultado de la combinación de ellos en distintas proporciones.

En todas las películas crecidas con $PRF \geq 60$ W, incluyendo las películas crecidas con $PRF=50$ W junto con $t_d \geq 80$ minutos, la tonalidad marrón traslúcido se distingue con la luz del día, ver figura 4.38a y 4.38b. Esto no sucede fácilmente con las películas que se obtuvieron con una $PRF \leq 40$ W junto con $t_d \leq 80$ minutos, al igual que con las películas 50SiN20 y 50SiN40, ver figura 4.38c. Pará saber si estas películas tenían un recubrimiento de material depositado en el sustrato se utilizó una lámpara de radiación UV de alta y baja energía, esto es, radiación con $\lambda=254$ y 365 nm respectivamente. De esta manera se podía observar con menor dificultad la diferencia de translucidez entre la superficie del sustrato con el material depositado como película delgada y la zona circular de no depósito que quedó sobre el sustrato por la ubicación de la rejilla de cobre para TEM, deduciendo que sí se había depositado material, ver figura 4.38d.

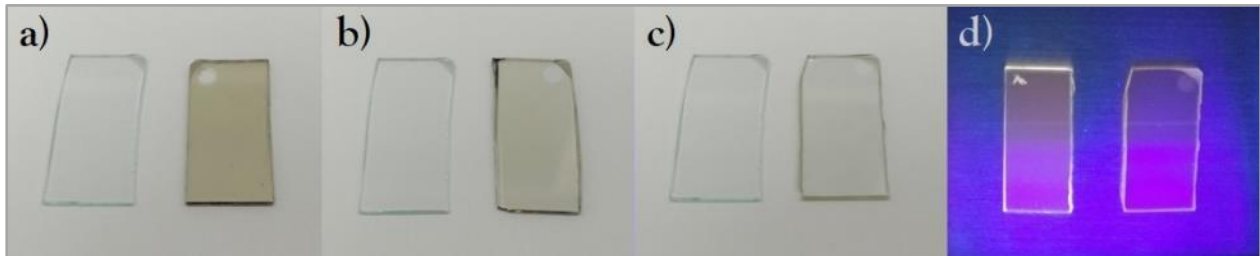


Figura 4.38. Películas delgadas a) 50SiN120, b) 40SiN120 y c-d) 30SiN80. Cada muestra (película-sustrato) se compara con un sustrato de vidrio limpio ubicado a su izquierda. En las películas 50SiN120 y 40SiN120 fácilmente se ve el recubrimiento de material mientras que en 30SiN80 no. En d) la película 30SiN80 y el sustrato son expuestos a radiación UV de onda corta.

5. Conclusiones

1. La importancia de esta investigación radicó en evaluar la obtención de películas delgadas de SiN_x mediante el equipo magnetrón mini-sputtering-RF a temperatura ambiente. Se demostró que es posible depositar películas delgadas de SiN_x no estequiométrico con propiedades que están directamente relacionadas con la PRF y el t_d .
2. Depositar películas delgadas de SiN_x con $PRF \leq 50$ W favorece la formación de partículas cristalinas de distintos tamaños (centenas y/o decenas de nm), distribuidas homogéneamente y sobre un continuo amorfo que predomina al usar $t_d \geq 120$ minutos. Además, aplicar una $PRF \geq 60$ W beneficia el depósito de películas mayoritariamente amorfas y con menor presencia zonal de partículas/conglomerados cristalinos, cuya cantidad y tamaños disminuyen al aumentar la PRF .
3. El crecimiento de las películas se rige por el modelo de Volmer-Weber, caracterizado por la coalescencia de islas que son más altas y angostas conforme se aumenta la PRF trabajada. Esto favorece la continuidad y rugosidad superficial si se combina con mayores t_d , aplica principalmente para películas crecidas con una PRF entre 40 y 70 W, y $t_d > 80$ minutos.
4. Se determinó que las v_d son mayores cuando se incrementa la PRF y menores respecto a las reportadas en otras investigaciones. Además, las películas crecidas con igual PRF y cuyo espesor es mayor a 100 nm muestran una v_d bastante equivalente. Esto es útil para estimar espesores de películas más delgadas y resulta una gran ventaja para aplicaciones que demandan películas con espesores específicos, de decenas de nm. Adicionalmente, el espesor de las películas aumenta al aplicar mayores PRF y t_d .
5. Aunque no fue posible estimar la estequiometría de las películas, los resultados y análisis de sus caracterizaciones de composición elemental, química y óptica permitieron determinar que son ricas en silicio. Además, se encontró que usar un magnetrón de 1 in mejora la ρ_p del blanco, sin embargo, su tapa metálica es pulverizada por el confinamiento cercano del plasma dando lugar a contaminantes indeseados en las películas, especialmente cuando la PRF es mayor a 50 W; el contenido de átomos metálicos aumenta mientras el de carbono es similar.
6. La caracterización química arrojó una mayoritaria presencia de enlaces químicos de Si-N, corroborando el hecho de que las películas delgadas son de SiN_x y que la presencia de enlaces químicos de Si-O se debe principalmente a la contaminación por oxígeno de las películas por su exposición al ambiente. Además, se mostró ausencia total de enlaces químicos asociados a los demás elementos contaminantes.
7. Las propiedades ópticas de las películas son sensibles a los incrementos de la PRF y el t_d . En particular, la absorbancia óptica aumenta ya sea que se trabaje aumentando la PRF y con el mismo t_d o viceversa. Así mismo, el aumento de la absorbancia óptica y el corrimiento de su borde de absorción al IR son considerables cuando se trabaja con $PRF \geq 50$ W. Esto tiene relación directa con la no estequiometría, la amorficidad y los elementos contaminantes de las películas afectando sus E_g .
8. Depositar películas delgadas de SiN_x a temperatura ambiente es favorable para aplicaciones enfocadas a la construcción de dispositivos electrónicos, optoelectrónicos o fotoluminiscentes, en particular, como capa espaciadora dieléctrica o matriz base para embeber SiQDs o nc-Si. Las películas crecidas en esta investigación pueden aportar de manera conveniente a lo anterior considerando los

resultados obtenidos respecto a sus propiedades y características, en especial aquellas películas que se depositaron con valores de PRF entre 40 y 60 W.

9. Finalmente, el equipo de magnetron mini-sputtering-RF permite depositar películas delgadas de SiN_x con características y propiedades particulares que requieren ser mayormente estudiadas, especialmente porque la PRF y el t_d no son los únicos parámetros que influyen en la obtención de estas películas y en sus propiedades.

5.1. Aspectos para considerar en posibles investigaciones futuras

En toda investigación experimental es un común denominador obtener resultados importantes junto con nuevas cuestiones e ideas de trabajo que pueden complementar, mejorar o cambiar favorablemente los resultados. Por esta razón, a continuación, se expone un conjunto de propuestas investigativas que se considera son relevantes para complementar los resultados obtenidos en esta investigación.

- Profundizar en la evaluación de la reproducibilidad que tienen las películas depositadas con el equipo magnetron mini-sputtering-RF, en particular, aquellas que mostraron una considerable presencia de partículas cristalinas de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ al trabajar con bajas PRF y t_d . Esto con intereses enfocados a estudiar las aplicaciones de las películas en dispositivos electrónicos, optoelectrónicos y/o fotónicos.
- Trabajar con PRF comprendidas entre 40 y 60 W combinadas con $t_d \leq 80$ minutos, sobre sustratos de silicio monocristalino y sílice fundida, para aprovechar el control del espesor que permite el equipo magnetron mini-sputtering-RF y estudiar las propiedades estructurales, microestructurales, ópticas y eléctricas de películas con espesores menores a 100 nm.
- Utilizar sustratos cristalinos cuya composición no incluya elementos como silicio, oxígeno y nitrógeno para poder evaluar adecuadamente el grado de estequiometría de las películas delgadas de SiN_x crecidas con el equipo de magnetron mini-sputtering-RF.
- Incluir bajas variaciones en la temperatura del sustrato como parámetro adicional para evaluar su influencia en la obtención de películas delgadas de SiN_x mediante el equipo de magnetron mini-sputtering-RF, con posibles mejoras en las distintas propiedades caracterizadas en esta investigación.
- Evaluar las implicaciones, ventajas o desventajas que se puedan generar al disminuir la distancia entre el blanco y el sustrato considerando el confinamiento del plasma cerca al blanco producto del magnetron adaptado al equipo. Es posible que esto permita trabajar con bajas PRF , menores a 50 W, favoreciendo una menor contaminación asociada a la pulverización de la tapa del magnetron, además de aumentar las v_d y el contenido de nitrógeno en las películas.
- La técnica de magnetron sputtering influye ampliamente en las propiedades de las películas, en particular las microestructurales y en su espesor; no son completamente continuas u homogéneas en distintas zonas analizadas de una misma película. Asimismo, el desgaste del blanco producto de su uso, y que da lugar a una zona de erosión pronunciada, también puede afectar en gran proporción sus propiedades, destacando las estructurales y microestructurales. Todo lo anterior propicia la necesidad de estudiar las fuertes implicaciones que tenga la ubicación del sustrato respecto a la zona de mayor erosión del blanco en el equipo magnetron mini-sputtering-RF.
- Es conveniente realizar depósitos de películas delgadas de SiN_x con un blanco que tenga composición de Si_3N_4 al 100% evaluando la posibilidad de obtener resultados similares, mejores o poco favorables respecto a las distintas propiedades de las películas caracterizadas en esta investigación.

APÉNDICES

Apéndice A. Estadísticas de publicaciones científicas relacionadas con películas delgadas de SiN_x usando SCOPUS

SCOPUS es una base de datos de bibliografía científica que encuentra, de manera rápida y completa, investigaciones de distintas disciplinas relevantes y autorizadas en más de 3700 revistas científicas, además de brindar una interfaz amena y un conjunto de herramientas analíticas confiables. Con esta base de datos se realizó una búsqueda avanzada de todas las publicaciones científicas concernientes a investigaciones, estudios y aplicaciones relacionadas directamente con el SiN_x como película delgada y su obtención mediante algunas de las distintas técnicas de CVD y PVD. Algunas consideraciones fueron necesarias para definir los códigos de cada búsqueda avanzada y que se mostraran las publicaciones que correspondan a investigaciones en las que el SiN_x haya sido el material principal o secundario de estudio, evitando la simple mención o uso de este ya prefabricado. Las consideraciones son:

- I. Que el SiN_x se haya obtenido como película delgada. Las técnicas de CVD y PVD son usadas para ello.
- II. Las películas de SiN_x obtenidas hayan sido caracterizadas, además de haber analizado y/o explicado algunas de sus propiedades y/o aplicaciones de interés dependiendo de la técnica y las condiciones de depósito empleadas.
- III. Que el SiN_x no se haya mencionado solamente como referente de otros materiales para algún dato de importancia y comparación.
- IV. Que el SiN_x no haga parte de una investigación solamente como sustrato o parte del sustrato sin ser obtenido en la misma.

Implicaciones de las consideraciones en el código de todas las búsquedas

1. Cada búsqueda avanzada se limitó a encontrar los términos establecidos en el título y en el resumen (abstract) de cada publicación.
2. Se usaron las distintas abreviaturas posibles del SiN_x que se han encontrado en la literatura, esto considerando todas las técnicas tratadas. El término {A} representan el conjunto de abreviaturas.

{A}	<i>Silicon nitride</i>	<i>Si3N4</i>	<i>SiN</i>	<i>SiNx</i>	<i>SiNy</i>	<i>SixNy</i>	<i>SiyNx</i>
	<i>Si3N4:H</i>	<i>SiN:H</i>	<i>SiNx:H</i>	<i>SiNy:H</i>	<i>SixNy:H</i>	<i>SiyNx:H</i>	

3. En el título y en el abstract, se limitaron las búsquedas a máximo 30 palabras intermedias entre la abreviatura o nombre de la técnica de interés y alguna abreviatura de {A} para aumentar la probabilidad de obtener como resultado solo las publicaciones que cumplan con las primeras 3 consideraciones.
4. Pensando en la consideración IV, en el título y el abstract, se excluyeron las publicaciones que tienen alguna de las abreviaturas de {A} junta, o separada por una palabra, del término *substrate* o *substrates*.
5. No se excluyeron los artículos de conferencias. Aunque algunos investigadores presentan en conferencias y congresos sus resultados y avances previamente publicados en revistas científicas, lo cual genera el doble o mayor registro de una misma investigación en la estadística realizada, pueden presentarse trabajos o estudios que no hayan sido reportados como artículo de revista

Códigos empelados en las búsquedas avanzadas con SCOPUS

A continuación, se presentan los códigos empelados para las búsquedas de las publicaciones de interés, cabe resaltar que la última fecha de consulta para todas las estadísticas fue el 28 de junio de 2022.

APÉNDICES

Técnicas	Código de búsqueda.
sputtering	TITLE-ABS ((({sputtering} W/30 ({silicon nitride} OR {Si3N4} OR {SiN} OR {SiNx} OR {SixNy} OR {SiNx} OR {SiNy})) AND NOT (({silicon nitride} OR {Si3N4} OR {SiN} OR {SiNx} OR {SixNy} OR {SiNx} OR {SiNy})) PRE/1 ({substrate} OR {substrates})))
Magnetron sputtering	TITLE-ABS ((({sputtering} W/3 {magnetron}) AND ({sputtering} W/30 ({silicon nitride} OR {Si3N4} OR {SiN} OR {SiNx} OR {SixNy} OR {SiNx} OR {SiNy})) AND NOT ((({silicon nitride} OR {Si3N4} OR {SiN} OR {SiNx} OR {SixNy} OR {SiNx} OR {SiNy})) PRE/1 ({substrate} OR {substrates})))
Magnetron sputtering-DC	TITLE-ABS ((({sputtering} W/3 {magnetron}) AND ({DC} OR {D-C} OR {D.C.} OR {direct current} OR {direct-current})) AND ({sputtering} W/30 ({silicon nitride} OR {Si3N4} OR {SiN} OR {SiNx} OR {SixNy} OR {SiNx} OR {SiNy})) AND NOT ((({silicon nitride} OR {Si3N4} OR {SiN} OR {SiNx} OR {SixNy} OR {SiNx} OR {SiNy})) PRE/1 ({substrate} OR {substrates})))
Magnetron sputtering-RF	TITLE-ABS ((({sputtering} W/3 {magnetron}) AND ({RF} OR {R-F} OR {R.F.} OR {radio-frequency} OR {radio frequency})) AND ({sputtering} W/30 ({silicon nitride} OR {Si3N4} OR {SiN} OR {SiNx} OR {SixNy} OR {SiNx} OR {SiNy})) AND NOT ((({silicon nitride} OR {Si3N4} OR {SiN} OR {SiNx} OR {SixNy} OR {SiNx} OR {SiNy})) PRE/1 ({substrate} OR {substrates})))
CVD incluyendo técnicas de ALD	TITLE-ABS ((({silicon nitride} OR {Si3N4} OR {SiNx} OR {SiNy} OR {SixNy} OR {SiN} OR {Si3N4:H} OR {SiNx:H} OR {SiNy:H} OR {SixNy:H} OR {SiN:H}) W/40 ({ALD} OR {(ALD)} OR {atomic layer deposition})) OR ((({silicon nitride} OR {Si3N4} OR {SiNx} OR {SiNy} OR {SixNy} OR {SiN} OR {Si3N4:H} OR {SiNx:H} OR {SiNy:H} OR {SixNy:H} OR {SiN:H}) W/30 ({CVD} OR {(CVD)} OR {chemical vapor deposition} OR {chemical vapour deposition} OR {PECVD} OR {(PECVD)} OR {LPCVD} OR {(LPCVD)} OR (({plasma enhanced} OR {plasma-enhanced} OR {PE} OR {low pressure} OR {low-pressure} OR {LP}) W/3 ({CVD} OR {chemical vapor deposition} OR {chemical vapour deposition})))) AND NOT ((({silicon nitride} OR {Si3N4} OR {SiN} OR {SiNx} OR {SixNy} OR {SiNx} OR {SiNy})) PRE/1 {substrate}))
PECVD y LPCVD	TITLE-ABS (({silicon nitride} OR {Si3N4} OR {SiNx} OR {SiNy} OR {SixNy} OR {SiN} OR {Si3N4:H} OR {SiNx:H} OR {SiNy:H} OR {SixNy:H} OR {SiN:H}) W/30 ({PECVD} OR {(PECVD)} OR {LPCVD} OR {(LPCVD)} OR (({plasma enhanced} OR {plasma-enhanced} OR {PE} OR {low pressure} OR {low-pressure} OR {LP}) W/3 ({CVD} OR {(CVD)} OR {chemical vapor deposition} OR {chemical vapour deposition})))) AND NOT ((({silicon nitride} OR {Si3N4} OR {SiN} OR {SiNx} OR {SixNy} OR {SiNx} OR {SiNy})) PRE/1 {substrate}))
PECVD con bajas temperaturas	TITLE-ABS ((({low temperature} OR {low-temperature}) AND ({silicon nitride} OR {Si3N4} OR {SiNx} OR {SiNy} OR {SixNy} OR {SiN} OR {Si3N4:H} OR {SiNx:H} OR {SiNy:H} OR {SixNy:H} OR {SiN:H}) W/30 ({PECVD} OR {(PECVD)} OR (({plasma enhanced} OR {plasma-enhanced} OR {PE}) W/3 ({CVD} OR {(CVD)} OR {chemical vapor deposition} OR {chemical vapour deposition})))) AND NOT ((({silicon nitride} OR {Si3N4} OR {SiN} OR {SiNx} OR {SixNy} OR {SiNx} OR {SiNy})) PRE/1 {substrate}))
LPCVD con bajas temperaturas	TITLE-ABS ((({low temperature} OR {low-temperature}) AND ({silicon nitride} OR {Si3N4} OR {SiNx} OR {SiNy} OR {SixNy} OR {SiN} OR {Si3N4:H} OR {SiNx:H} OR {SiNy:H} OR {SixNy:H} OR {SiN:H}) W/30 ({LPCVD} OR {(LPCVD)} OR (({low pressure} OR {low-pressure} OR {LP}) W/3 ({CVD} OR {(CVD)} OR {chemical vapor deposition} OR {chemical vapour deposition})))) AND NOT ((({silicon nitride} OR {Si3N4} OR {SiN} OR {SiNx} OR {SixNy} OR {SiNx} OR {SiNy})) PRE/1 {substrate}))
ALD	TITLE-ABS ((({silicon nitride} OR {Si3N4} OR {SiNx} OR {SiNy} OR {SixNy} OR {SiN} OR {Si3N4:H} OR {SiNx:H} OR {SiNy:H} OR {SixNy:H} OR {SiN:H}) W/40 ({ALD} OR {(ALD)} OR {atomic layer deposition})) AND NOT ((({silicon nitride} OR {Si3N4} OR {SiN} OR {SiNx} OR {SixNy} OR {SiNx} OR {SiNy})) PRE/1 {substrate}))

Tabla A.1. Códigos de búsqueda avanzada utilizados en la base de datos SCOPUS.

Aún con las consideraciones hechas, no hay total certeza de que todas las publicaciones incluidas en la estadística realizada sean de investigaciones enfocadas en estudiar el SiN_x como película delgada, su caracterización, sus aplicaciones o la influencia tanto de la técnica como de las condiciones de depósito empeladas. Además, varias publicaciones en su abstract no especifican qué tipo de fuente de corriente utilizaron en sputtering (DC o RF), lo cual disminuye la exactitud en las búsquedas asociadas a magnetron sputtering asistido con DC y RF. Esto explica por qué la suma de los totales de las publicaciones de magnetron sputtering-DC y magnetron sputtering-RF (375) es considerablemente menor a las publicaciones de magnetron sputtering (624). Según la información presentada, hay mayor tendencia a usar una fuente de poder de RF en magnetron sputtering y puede deberse a las ventajas que ofrece respecto a trabajar con DC explicadas en el capítulo 1, [sección 1.2](#).

Apéndice B. Cálculo del número de átomos por celda unitaria para γ -Si₃N₄

La nueva fase del nitruro de silicio (γ -Si₃N₄) sinterizada finalizando la década de los 90 por Zerr et al. (1999) ha mostrado propiedades mecánicas interesantes destacando su alta dureza, esta no solo es mayor a la stishovita, una fase de alta presión de SiO₂ considerada como uno de los materiales más duros, sino considerablemente mayor a la de las fases inicialmente conocidas (α -Si₃N₄ y β -Si₃N₄). Si bien, hay investigaciones que concuerdan y complementan los resultados de Zerr et al. (1999), no especifican la cantidad de átomos al interior de la celda unitaria que reproduce la estructura cristalina de esta nueva fase, pero sí especifican que la cantidad de unidades moleculares dentro de la celda unitaria es Z=8. Con este dato y la relación estequiométrica del Si₃N₄ se puede deducir que la celda unitaria de γ -Si₃N₄ contiene 24 átomos de silicio (Si) y 32 átomos de nitrógeno (N). Esta información junto con la masa atómica de ambos elementos, los valores de sus parámetros de red, la ecuación para hallar volumen de celda unitaria cúbica y la ecuación para hallar la densidad volumétrica, es posible calcular la densidad del material obteniendo valores muy aproximados a los reportados en distintas investigaciones [97,102-105]. Además de confirmar que el número de unidades moleculares Z y las cantidades de átomos de Si y N consideradas como contenidos en la celda unitaria del γ -Si₃N₄ son correctas.

Ecuaciones necesarias, cantidades y parámetros de red de la celda unitaria de γ -Si₃N₄

Volumen celda unitaria cúbica.	Densidad volumétrica.
$V_{cuC} = a^3$	$\rho_v = \frac{n_a \cdot m_a}{V_{cuC} \cdot A} = \frac{(n_{aSi} \cdot m_{aSi}) + (n_{aN} \cdot m_{aN})}{V_{cuC} \cdot A}$
n_a : número de átomos por celda unitaria.	m_a : masa atómica.
n_{aSi} : átomos de silicio dentro de la celda unitaria.	m_{aSi} : masa atómica del silicio.
n_{aN} : átomos de nitrógeno dentro de la celda unitaria.	m_{aN} : masa atómica del nitrógeno.

Tabla B.1. Ecuaciones de volumen de una celda unitaria cúbica y densidad volumétrica de una celda unitaria.

Parámetros de red a , b y c (Å).	Densidad reportada (gr/cm ³).	REF
7.7339	3.750	97
7.8000	3,930	102
7.7440	4.012	103
7.8367	3.873	104
7.7381	4.000	105

Tabla B.2. Parámetros de red de la celda unitaria del γ -Si₃N₄ reportados en la literatura.

Parámetro.	Valor.
Z	8
Masa atómica del Si	28.0855 gr/mol
Masa atómica del N	14.0067 gr/mol
Número de Avogadro (A)	6.022x10 ²³ mol

Tabla B.3. Parámetros adicionales relacionados con el Si₃N₄.

Cálculo, por pasos, de la densidad del γ -Si₃N₄ con datos reportados por Jiang et al. (2000) [97].

1. Como la celda unitaria de γ -Si₃N₄ tiene 8 unidades moleculares y cada molécula de Si₃N₄ se forma con 3 átomos de Si y 4 de N, la celda unitaria contiene 24 átomos de Si ($n_{aSi} = 24$) y 32 de N ($n_{aN} = 32$).

2. Al ser una celda unitaria de a un sistema cúbico, $V_{cuc} = (7.7339 \text{ \AA})^3 = 462.58938 \text{ \AA}^3$

Como $1 \text{ cm} = 10^8 \text{ \AA}$, $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$, así $1 \text{ \AA}^3 = 10^{-24} \text{ cm}^3$.

De esta manera: $V_{cuc} = 462.58938 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 = 4.6258938 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$

3. Hallando la densidad volumétrica de la celda unitaria:

$$\rho_v = \frac{(24 \cdot 28.0855 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}) + (32 \cdot 14.0067 \frac{\text{gr}}{\text{mol}})}{(4.6258938 \times 10^{-22} \text{ cm}^3)(6.022 \times 10^{23} \text{ mol})} = 4.029 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}$$

4. Se realiza el mismo procedimiento utilizando cada uno de los parámetros de red resaltados previamente en la tabla B.2, al finalizar cada cálculo se obtienen las densidades analíticas para cada caso las cuales son mostradas en la tabla B4. Nótese cómo las distintas densidades calculadas permiten concluir que, efectivamente, hay 8 molécula de Si₃N₄ que conforman la celda unitaria de γ -Si₃N₄ y contiene 24 átomos de Si y 32 de N, además de que, en promedio, la densidad de γ -Si₃N₄ es $\sim 4.0 \text{ gr/cm}^3$.

Parámetros de red <i>a, b y c</i> (Å).	Densidad (gr/cm ³).		REF
	Reportada	Calculada	
7.7339	3.750	4.029	97
7.8000	3,930	3.927	102
7.7440	4.012	4.013	103
7.8367	3.873	3.872	104
7.7381	4.000	4.022	105

Tabla B.4. Parámetros de red reportados y calculados de la celda unitaria del γ -Si₃N₄.

Apéndice C. Estructura cristalina de los materiales

Es bien sabido que la materia sólida está constituida por átomos que se enlazan entre sí y se acomodan espacialmente en posiciones estables donde adquieren un mínimo de energía, estas posiciones pueden ser ordenadas periódicamente formando una estructura geométrica tridimensional y simétrica, conocida como estructura cristalina, o desordenadas creando una estructura amorfa. Hay dos tipos de ordenamiento atómico en un material, uno de corto alcance en el que los átomos adquieren un arreglo espacial ordenado con sus átomos vecinos más cercanos y otro de largo alcance en el que los átomos presentan un ordenamiento que se extiende en todas las direcciones del material, de ahí que sea considerado periódico. Los materiales que solo presentan ordenamiento de corto alcance son llamados amorfos y los que presentan ambos ordenamientos, de corto y largo alcance, se denominan cristalinos.

Un material cristalino tiene asociada una estructura cristalina formada por dos conceptos clave, la *base* que son los átomos del material y la *red cristalina* que representa un enmallado imaginario espacial en cuyos nodos convenientemente se ubica la base. La simetría de una estructura cristalina se representa por su celda unitaria ya que permite reproducirla mediante operaciones de traslación. Una celda unitaria se define por seis *parámetros de red* que determinan su geometría, estos son los ejes *a*, *b* y *c*, y los ángulos α , β y γ formados por la intersección de los ejes. En 1848 Auguste Bravais demostró que solo hay 14 celdas unitarias que reproducen una estructura cristalina sin perder su simetría, las conocidas *redes de Bravais* [116], agrupadas en 7 sistemas cristalinos dependiendo de la relación entre sus parámetros de red y, por ende, de la geometría de la celda unitaria tal como se ve en la siguiente figura.

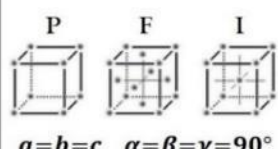
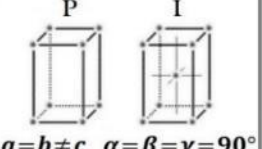
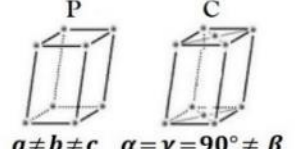
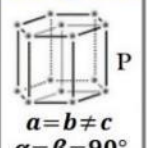
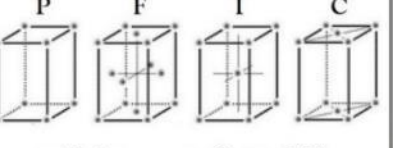
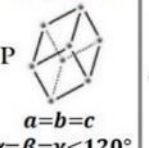
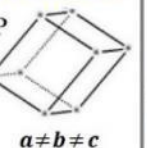
Sistema cúbico  $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$		Sistema tetragonal  $a=b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$		Sistema monoclinico  $a \neq b \neq c$ $\alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$		7 sistemas cristalinos 14 redes de Bravais Tipo de celda. P: primitiva F: centrada en las caras I: centrada en el cuerpo C: centrada en las bases
Sistema hexagonal  $a=b \neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	Sistema ortorrómbico  $a \neq b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$			Sistema trigonal  $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma < 120^\circ$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	Sistema triclinico  $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	

Figura C.1. Representación gráfica de las 14 redes de Bravais agrupadas en sus respectivos sistemas cristalinos.

La simetría es un aspecto importante en el ordenamiento atómico de los materiales. Una estructura cristalina puede reproducirse tridimensionalmente al aplicarle a su celda unitaria operaciones de traslación en cada una de las direcciones de las tres dimensiones espaciales. En la figura C.1 se muestran las 14 celdas unitarias que permiten obtener las estructuras cristalinas de los materiales. Análogamente, si al átomo ubicado en el origen de coordenadas de cada celda se le aplica un conjunto particular de operaciones de rotación y/o reflexión se pueden reproducir las posiciones de los demás átomos contenidos en la celda. Es por lo anterior que a esas celdas se les atribuye el nombre de unitarias y que las operaciones de simetría (traslación, rotación y reflexión) han sido esenciales en el estudio de la estructura cristalina de los materiales. Para tener información y conocimiento más detallado del tema el lector puede remitirse a las tablas internacionales de cristalografía, en particular los volúmenes A y A1.

Apéndice D. Aspectos relevantes de la técnica de XRD.

Cuando se estudian materiales cristalinos predomina considerar la técnica de XRD para caracterizarlos estructuralmente gracias a la información que brinda y permite deducir. Esta técnica fue propuesta, demostrada y desarrollada por Max von Laue en el año 1912, él consideraba que los rayos X, por su alta energía, debían tener una λ comparable con el espacio entre dos átomos consecutivos de un material cristalino de tal manera que los rayos X incidentes en el material podían interactuar con sus átomos. Laue confirmó su hipótesis al demostrar experimentalmente que los átomos de un material cristalino dispersaban los rayos X incidentes en todas las direcciones. Lo más importante de esto es que, mientras la mayor parte de los rayos X dispersados se cancelaban entre sí, algunos se encontraban con átomos de planos cristalinos que los difractaban elásticamente con el mismo ángulo de incidencia, preservando la misma fase, interfiriendo constructivamente y generando así una señal de radiación amplificada. Este fenómeno es denominado difracción.

William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg contribuyeron ampliamente a esta técnica y dedujeron la famosa ley de Bragg con la cual se indexan los difractogramas de rayos X, pues, relaciona el ángulo de difracción de los rayos X (θ) con su λ y con la distancia entre los planos cristalinos (d) cuyos átomos generan la dispersión constructiva [116]. Por lo anterior, suele decirse que los planos cristalinos que difractan rayos X están en condición de Bragg.

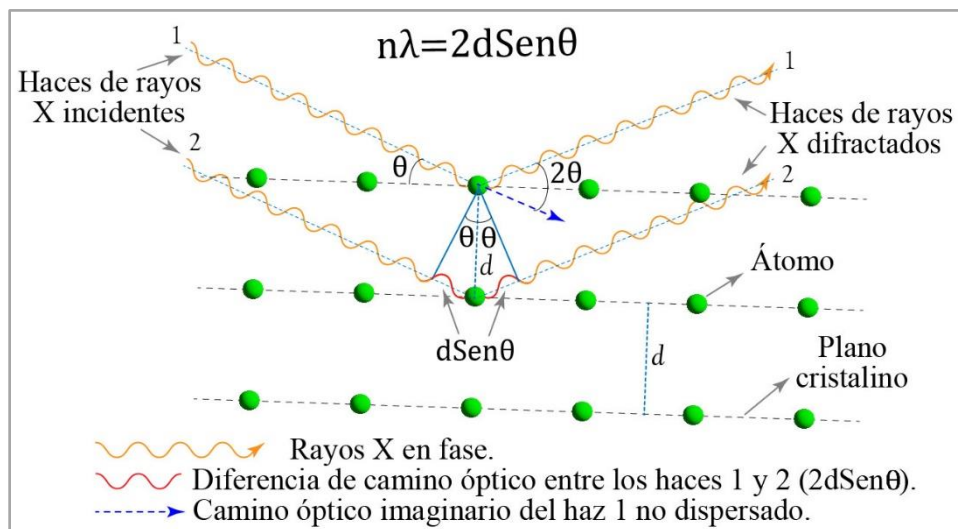


Figura D.1. Representación gráfica de la ley de Bragg y la dispersión de dos Rayos X en fase. Imagen hecha en Adobe Illustrator.

Observando la figura D.1, cuando dos haces de rayos X se encaminan a la superficie de una muestra llegarán a dos planos cristalinos paralelos, uno de los haces encontrará primero un átomo en uno de los planos siendo dispersado (Haz 1) mientras el otro aun estará en camino hacia el otro plano (Haz 2). Cuando el haz 2 sea dispersado por un átomo tendrá que recorrer una distancia adicional a la que recorrió el haz 1 (n veces su λ) para llegar a un detector de rayos X, esa distancia se conoce como la *diferencia de camino óptico* entre ambos haces. Cada haz se difracta con un ángulo 2θ respecto al camino óptico imaginario que hubiera seguido en caso de no haber sido dispersado, por ende, el ángulo del haz de rayos X difractado respecto al plano cristalino del átomo que difracta es θ . Con esta información y trigonometría básica se puede deducir la ley de Bragg presentada en la ecuación D.1.

$$n\lambda = 2d\text{Sen } \theta \quad (\text{D.1})$$

$$\lambda = 2d_{hkl}\text{Sen } \theta \quad (\text{D.2})$$

Se considera que cuando $n=1$ ocurre una reflexión de 1er orden porque la diferencia de camino óptico es de una λ y cuando $n>1$ ocurre una reflexión de orden superior (n -ésimo orden), de ahí que el parámetro n sea conocido como el orden de reflexión y tome valores enteros ≥ 1 . La distancia entre planos paralelos de cualquier sistema cristalino se relaciona inversamente con los índices de Miller de dichos planos, como ejemplo se muestra la ecuación D.3 correspondiente a la distancia interplanar de los planos cristalinos de una celda unitaria cúbica, de tal manera que la distancia entre los planos (nh, nk, nl) , denominada d_{hkl} , es igual a $1/n$ veces la distancia entre los planos (h, k, l) nombrada d , esto puede demostrarse fácilmente utilizando la ecuación D.3. Por lo tanto, comúnmente se utiliza la ecuación D.2 como referente de la ley de Bragg ya que n , bien sea considerado como el orden de reflexión o la cantidad de λ alusivas a la diferencia de camino óptico, prácticamente está implícito en los índices de Miller de los planos que difractan gracias al paralelismo que presentan.

$$\frac{1}{(d)^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \quad (D.3)$$

D.1. Funcionamiento básico de un difractómetro de rayos X

Los difractómetros de rayos X generalmente están seccionados en tres componentes, la fuente de rayos X, el portamuestras con la muestra de análisis y el detector de rayos X difractados, los tres ligados a una circunferencia móvil llamada círculo de enfoque. La fuente y el detector de rayos X se colocan opuestos entre sí, cada uno sobre un soporte móvil denominado brazo. El portamuestras y la muestra se ubican en el centro del círculo de enfoque, ver [figura 3.4](#). Todos los difractómetros tienen un funcionamiento similar, sin embargo, se diferencian en sus características físicas y la manera en la que se mueven sus brazos y el portamuestras para realizar la medición. Un mecanismo de medición común es el movimiento sincronizado de los brazos sobre el círculo de enfoque barriendo un rango de ángulos cenitales desde máximo 0 a 170° mientras la muestra permanece inmóvil respecto al sentido de desplazamiento de los brazos y, a la vez, gira sobre su eje en el plano horizontal perpendicular al círculo de enfoque [116].

La fuente de rayos X contiene un tubo de vacío dentro del cual estos son generados, un filamento metálico (cátodo, generalmente de tungsteno) se calienta aplicando una I_E alta, liberando electrones por el efecto termoiónico. Esos electrones se aceleran hacia un ánodo, también metálico (es común usar cobre cuya $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ para su $K_{\alpha 1}$) y refrigerado con agua, aplicando una V elevada, al colisionar son frenados bruscamente liberando energía en forma de radiación de alta energía, así se generan los rayos X. El detector recibe los rayos X difractados de la muestra y registra el ángulo formado por los caminos ópticos de cada haz antes y después de incidir en ella; viendo la [figura D.1](#), al proyectar un segmento imaginario en dirección del haz incidente 1 se forma un ángulo 2θ con ese mismo haz ya difractado, este es el ángulo registrado por el detector de rayos X. Sin embargo, considerando la simetría del proceso, el ángulo con el que el haz es difractado respecto al plano cristalino es θ . De esta manera, conociendo la λ de los rayos X, la ley de Bragg permite calcular la distancia interplanar asociada a cada ángulo difractado.

Si la muestra de análisis es una película es importante que sea bastante gruesa ($>500 \text{ nm}$) para garantizar una considerable interacción del haz de rayos X con los átomos de la película y minimizar las señales resultantes de la interacción de los rayos X con el sustrato. Además, es necesario que el sustrato sobre el que se deposite la película de análisis sea de un material cristalino y no amorfo porque este último tipo de materiales arrojan una gran panza de difracción producto de su ausencia de ordenamiento atómico, opacando los picos de difracción de la película. Por último, el tiempo de barrido puede ser de varios minutos hasta horas dependiendo de la muestra, su preparación previa y/o que se desee analizar de ella.

Apéndice E. Aspectos relevantes de la técnica de TEM

Louis-Victor de Broglie creía que la materia presentaba características corpusculares y ondulatorias solo que se comporta como una de las dos dependiendo del experimento o de factores externos utilizados para su estudio, es así como estableció la relación $\lambda = h/mv$. Con el experimento de la doble rendija de Thomas Young dicha hipótesis fue confirmada y permitió asociar una naturaleza dual a los electrones, deduciendo así que estos, en comparación con la luz visible, tienen un λ sustancialmente menor y un límite de resolución óptico ampliamente mayor. Por consiguiente, usar electrones facilita observar muestras con escalas de medida mucho menores, del orden de micras y nanómetros [117].

La resolución óptica o el poder de resolución (δ) óptico es la distancia mínima a la que se pueden diferenciar dos puntos cercanos, para el ojo humano tiene un valor de 0.1-0.2 mm mientras que para un microscopio óptico δ se determina por el criterio clásico de Rayleigh, el cual se define por la expresión:

$$\delta = \frac{0.61\lambda}{\mu \text{Sin}\beta} \quad (\text{E.1})$$

λ es la longitud de onda de la radiación, μ es el índice de refracción del medio de visualización y β es el semi-ángulo de captación de la lente de aumento. El término $\mu \text{Sin}\beta$ comúnmente se conoce como la apertura numérica. En el caso de un microscopio electrónico, δ es aproximadamente $0.61\lambda/\beta$ [117] y se puede mejorar aumentando la V de trabajo porque eso propicia un aumento en la velocidad (v) de los electrones. Aplicando la relación de Broglie a un electrón de masa m , si aumenta su v disminuye su λ y, por consiguiente, disminuye el δ del microscopio electrónico. Téngase en cuenta que un menor valor de δ implica una mayor resolución de la imagen generada. Todo lo anterior sustenta por qué TEM ha sido trascendental en el estudio y la caracterización de los materiales a nivel micro y nanométrico.

E.1. Funcionamiento de un equipo de TEM

Los equipos de TEM tienen un funcionamiento básico similar, todo comienza con la generación de una avalancha de electrones mediante el efecto termoiónico o por efecto de campo dentro de una pistola de electrones, desde ahí, los electrones son acelerados aplicando una V de varias decenas o cientos de keV (voltaje de aceleración) para formar un haz intenso direccionado hacia la muestra. Un conjunto de lentes electromagnéticas y aberturas ópticas condensan y coliman el haz de electrones para que incida sobre la muestra y los electrones interactúen con sus átomos propiciando distintos procesos ([figura E.1](#)) de los que destaca la transmisión de gran parte de los electrones. Dichos electrones son seleccionados mediante aberturas específicas, luego son ampliados y colimados por lentes magnéticas objetivas para minimizar cualquier efecto de aberración que pueda complicar tanto la visualización de la muestra como la generación de imágenes, posteriormente son redireccionados con lentes magnéticas proyectoras hacia una pantalla fluorescente que generalmente es de fosforo. Las señales leídas por la pantalla son digitalizadas mediante un equipo de cómputo para observar la muestra en tiempo real y lograr obtener imágenes de esta a nivel micro y nanométrico.

El equipo generador de vacío es esencial en todo microscopio electrónico, ya sea de transmisión o de barrido, porque se requiere una presión muy baja para tener un ambiente limpio y ampliamente libre de partículas que puedan distorsionar el haz de electrones debido a la creación de descargas o arcos eléctricos, ionización de partículas, contaminación, aberración u otros graves problemas.

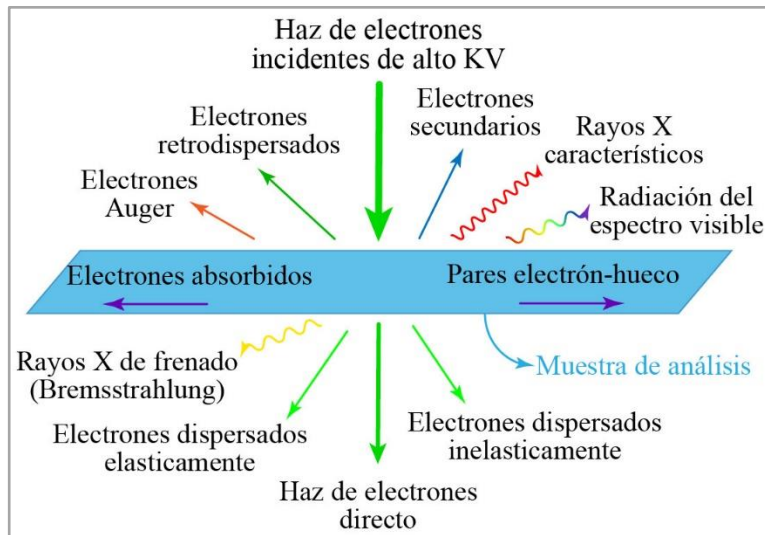


Figura E.1. Procesos generados por la interacción entre el haz intenso de electrones incidente y la muestra de análisis, varias señales son multidireccionales y dependen del tipo de proceso que las genera. Un equipo de TEM puede tener adaptados diferentes detectores que reciban señales específicas para su posterior visualización y digitalización. Imagen hecha con Adobe Illustrator.

Diferentes imágenes pueden generarse con los electrones transmitidos dependiendo de los conjuntos de lentes y aberturas ópticas trabajadas. Las imágenes denominadas de *campo claro* y *campo oscuro* se generan con la abertura objetivo, mientras las primeras usan todos los electrones transmitidos del haz central y los electrones dispersados fuera de él para generar una imagen de fondo claro con un contraste de grises, las segundas solamente usan los electrones dispersados obstruyendo los del haz central, así se forma una imagen de fondo oscuro con contrastes blancos [117]. Ambos tipos de imágenes permiten caracterizar la morfología y la estructura cristalina de las muestras. Si se usa una abertura de área seleccionada en vez de la abertura del objetivo, además de lentes de objetivo más fuertes (técnica SAD), se obtienen imágenes de fondo oscuro con distintos patrones de puntos o anillos intensos, estos son los patrones de difracción característicos de la muestra.

Un requisito fundamental para toda muestra a caracterizar con TEM es que debe ser lo suficientemente delgada para permitir que el haz de electrones la atraviese, suele recomendarse un grosor menor a 100 nm, además de que sea un material con cierto nivel de conducción eléctrica para evitar efectos de acumulación de carga que causen fuertes problemas de arco con el haz de electrones incidente. Aunque hay varios métodos de preparación de muestras para TEM, los procesos son demandantes y requieren un alto grado de cuidado; adelgazar una muestra óptima sin causarle demasiado daño puede ser una tarea tediosa, por ello, el uso de rejillas de cobre para TEM resulta una opción muy útil en muchos casos.

E.2. Modos de trabajo en un equipo de TEM: HRTEM y SAD

Los equipos de TEM tienen una variedad de lentes y aberturas ópticas cuyos usos combinados dan lugar a distintos modos de trabajo, cada modo tiene como función seleccionar o limitar haces de electrones dispersados específicos para generar una imagen con características particulares, manipulando así su magnificación y contraste. Las aberturas también ayudan a controlar las aberraciones cromáticas y esféricas típicas de las lentes al permitir el paso de haces de electrones muy cercanos al eje óptico ya que estos son los menos afectados por dichas aberraciones. Un modo de trabajo común en TEM es el de alta resolución (HRTEM), en este la dispersión de los electrones y los cambios de fase en su comportamiento ondulatorio al atravesar la muestra permiten generar imágenes con amplificaciones del orden de $10^6 \times$ (Mx). Cuando se usan aberturas que permiten seleccionar algunos haces de electrones dispersos por la muestra y que interfieren con los demás haces, los electrones afectan sus fases de onda

y son transferidos con gran aumento al detector, generando un patrón de interferencia. Este patrón digitalizado se conoce como imagen de contraste de fases, esto es, la imagen de HRTEM [117].

Otro modo esencial en el estudio de materiales por TEM es el de difracción de área seleccionada (SAD o SAED), en este se remueve la abertura objetivo que está justo después de la muestra, se introduce una abertura que restringe el paso de electrones que se han dispersado más lejos del haz central incidente y se cambia la lente colectora [117]. Así se obtiene una imagen de fondo oscuro que puede presentar un conjunto de puntos ordenados aislados, anillos finos o difuminados, o superposiciones entre estos, todos de color blanco con diferentes intensidades, los denominados *patrones de difracción*. Lo anterior depende de si la muestra es cristalina, parcialmente cristalina y amorfa, o totalmente amorfa. La formación de dichos patrones ocurre gracias a la interacción del haz de electrones con los átomos de la muestra, pues, esta da lugar a dispersiones elásticas conjuntas e iguales para muchos conjuntos de electrones, con igual ángulo de dispersión cumpliendo así con la condición de Bragg, coincidiendo convenientemente en puntos específicos del detector y formando los patrones mencionados.

Dado que la información de los patrones de difracción se obtiene gracias al comportamiento ondulatorio de los electrones y su interacción con los átomos de la muestra, tal información es modulada en el espacio recíproco donde la propagación de los electrones se define por vectores de onda k . La magnitud de la diferencia de dos vectores k ; esto es, la distancia entre dos puntos intensos consecutivos en un patrón de difracción; se relaciona inversamente con la distancia real de los dos planos cristalinos a los que pertenecen los dos átomos que difractaron [117]. Esa relación se presenta en la expresión E.2:

$$Rd_{hkl} = \lambda l \quad (\text{E.2}) \qquad d_{hkl} = \frac{\lambda l}{R} \quad (\text{E.3})$$

λ es la longitud de onda de los electrones cuyo valor depende del voltaje de aceleración trabajado, l es la longitud de cámara (distancia entre muestra y detector de electrones), R es la distancia en el espacio recíproco de dos puntos vecinos difractados y d_{hkl} es la distancia real entre los planos de los átomos que difractaron. Al usar siempre el mismo voltaje de aceleración, λ es constante, por ende, λl también y se conoce como la constante de difracción de microscopio. Cada microscopio electrónico tiene una constante de difracción de microscopio propia, los equipos actuales permiten obtener imágenes calibradas donde dicha constante ya está intrínseca en la medida (barra de calibración), por eso la indexación de los patrones de difracción puede realizarse solo considerando la relación recíproca entre R y d_{hkl} , esto es $d_{hkl} = 1/R$. Comparando los d_{hkl} medidos para un patrón de difracción de puntos de las partículas o zonas cristalinas de una muestra con la información de las fichas cristalográficas reportadas en la literatura del material de la muestra es posible determinar que fase(s) cristalina(s) presentan.

Para los patrones de difracción de anillos, la distancia R entre dos puntos de difracción correspondientes a dos átomos vecinos de los planos cristalinos que difractan es el radio del anillo escogido, pues, su diámetro es una línea formada por tres puntos de difracción consecutivos y colineales (los dos del anillo y el del centro que es indistinguible por el haz de electrones central intenso). El anillo se forma porque hay muchas partículas o zonas cristalinas que difractan con los mismos planos cristalinos solo que están rotadas entre sí respecto al plano cenital, por esta razón los puntos difractados en el anillo tienen la misma distancia radial respecto al punto central correspondiente a la incidencia del haz central de electrones transmitido.

Apéndice F. Funcionamiento básico de un equipo de SEM

Los equipos de TEM y SEM funcionan de manera similar en la generación del haz intenso de electrones y el uso de lentes electromagnéticas condensadoras y objetivas, por ello se profundizará solo en la técnica. En SEM se suele aplicar un voltaje de aceleración entre 1 y 30 kV [118], de ahí que el haz de electrones no sea tan intenso comparado con el trabajado en TEM. Adicionalmente, los electrones generados por efecto de campo proporcionan mejores resultados en magnificación y resolución de imágenes.

La observación y generación de imágenes de la superficie de una muestra se consigue con el movimiento lateral de un haz de electrones, este incide en una zona cuadrada específica de la muestra y empieza barrerla de izquierda a derecha. Cuando el haz llega al límite derecho retorna al límite izquierdo justo debajo de donde comenzó el barrido lineal anterior, así continua hasta llegar al final de la zona escogida. Durante el barrido se generan distintos procesos debido a la interacción de los electrones incidentes con los átomos de la muestra, los más importantes y que proporcionan toda la información morfológica son: 1) la eyección de electrones secundarios producto de colisiones inelásticas entre los electrones del haz incidentes y los electrones de los átomos en la muestra; 2) aquellos electrones del haz incidente dispersados inelásticamente por los núcleos atómicos y que salen de la muestra con pérdida de energía, los llamados electrones retrodispersados (Backscattering); y 3) la emisión de rayos X característicos de los elementos que conforman la muestra y permiten realizar un análisis de composición elemental.

Se consideran electrones secundarios los que son eyectados de la muestra con una energía menor a 50 eV, esto porque el electrón sale con una pequeña parte de la energía transferida por el electrón incidente mientras que la energía restante se transfiere al material en forma de calor. La resolución de una imagen obtenida con electrones secundarios mejora con varios modos de trabajo, de estos que destaca, siendo así el más común, es aquel que modifica el voltaje de aceleración. Bajar este voltaje en algunos casos permite observar con mejor resolución detalles particulares en zonas muy pequeñas de la muestra debido al poco volumen de electrones incidentes y, por ende, secundarios, así la imagen generada presentará un contraste de grises más suave, sin embargo, no se favorece la resolución de profundidad. Por otro lado, aumentar ese voltaje puede mejorar la resolución de profundidad en la imagen porque hay mayor generación de electrones secundarios, pero se pierde parte de la resolución horizontal porque no se distinguen fácilmente detalles de la superficie [120].

Los electrones que salen de la superficie con energías mayores a 50 eV, por su alta energía se considera que eran parte del haz y fueron perdiendo energía al desacelerar a causa de su interacción coulombiana con los núcleos de los átomos de la muestra, siendo así dispersados y regresados. Este tipo de electrones son los denominados *retrodispersados* y pueden usarse para generar imágenes a bajas ampliaciones con mejor efecto de sombra que las obtenidas con electrones secundarios, o para generar imágenes de altas ampliaciones con baja resolución producto del volumen de información y el área analizada. Si se quiere mejorar la resolución de las imágenes generadas conviene hacer las mediciones escogiendo los electrones que tienen baja pérdida de energía y salen de la superficie del material luego de penetrarlo solo unos pocos nanómetros [118].

Básicamente, las partes esenciales en un equipo de SEM son: la fuente de electrones, las lentes electromagnéticas ópticas, el portamuestras; los detectores adaptados al equipo, el detector de rayos X característicos y el de electrones tanto secundarios como retrodispersados principalmente; el equipo de cómputo y, por supuesto, el equipo generador de alto vacío que un microscopio electrónico debe tener.

Apéndice G. Transiciones electrónicas en un átomo.

Cuando es expulsado un electrón de algún nivel de energía interno de un átomo se crea una vacante y rápidamente un electrón de un nivel de energía externo salta a ella adquiriendo un estado de menor energía, esto se denomina transición electrónica. La transición de un electrón libera cierta cantidad de energía en forma de un rayo X y corresponde a la diferencia de energía entre los dos niveles de energía involucrados. Cada elemento tiene un conjunto de energías de transición electrónica características por lo que cada rayo X se puede asociar a un elemento basándose en su energía, por ello se consideran rayos X característicos de un elemento y se usan para analizar la composición química de una muestra.

Distintas transiciones electrónicas pueden ocurrir dependiendo de los dos orbitales y niveles de energía involucrados cuando un electrón salta y ocupa una vacancia creada. La energía de transición del electrón que ocupe una vacancia se simboliza con la letra del nivel de energía donde está la vacante y se agrega uno o dos subíndices asociados al nivel de energía y el orbital de los cuales salió el electrón, ver figura G.1. Por ejemplo, si la vacante se genera en algún orbital del nivel K , un electrón en un orbital de los niveles L o M puede saltar y ocuparla, la energía de transición de ese electrón se denomina $K_{\alpha n}$ o $K_{\beta n}$ respectivamente. Cuando los niveles de energía implicados son consecutivos se asigna el subíndice α y si tienen un nivel de energía intermedio se asigna el subíndice β . n se asocia a que tan energético-externo es el orbital del que proviene el electrón (1 si el orbital es el más energético del nivel, 2 si el orbital es el 2do más energético y así ascendentemente). Si la vacante se crea en algún orbital del nivel L y el electrón que la ocupe salta de un orbital del nivel M o N la energía de transición se denomina $L_{\alpha n}$ o $L_{\beta n}$.

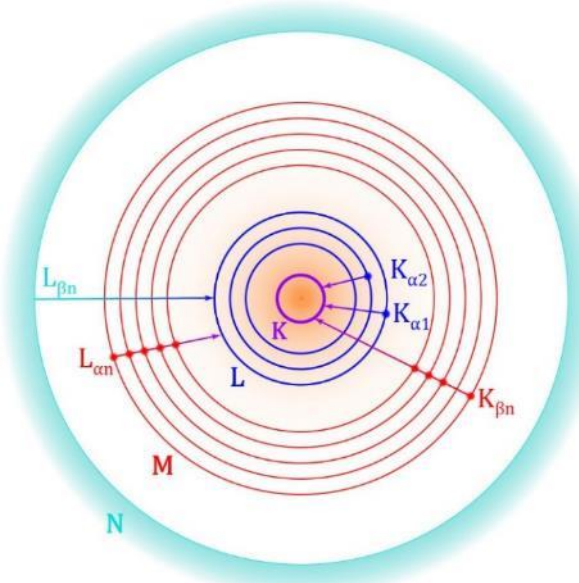


Figura G.1. Representación gráfica de algunas transiciones electrónicas que pueden ocurrir entre orbitales de diferentes niveles de energía. K , L , M y N simbolizan los niveles de energía en orden ascendente. Los subíndices α , β y n permiten clasificar el tipo de transición electrónica generada. Imagen hecha con Adobe Illustrator.

En todo análisis de EDS se debe tener noción de que elementos conforman la muestra para considerar la energía K_{α} del elemento más pesado. Es necesario que la energía de los electrones incidentes sea al menos 3 veces ese K_{α} para generar óptimamente las transiciones electrónicas en los átomos de todos los elementos de la muestra, obteniendo así sus lecturas [118]. Además, las mediciones a veces pueden ser poco confiables porque suelen presentarse interferencias máximas mutuas en la medición de las energías de algunos elementos (p. ej. Ti y Ba, y S, Mo y Pb), en especial cuando los picos de intensidad de los elementos con mayor presencia en la muestra interfieren con los picos de los elementos con menor presencia [120]. De ahí la importancia de tener una noción de que elementos conforman la muestra.

Apéndice H. Algunos aspectos importantes de la técnica de espectroscopía FTIR.

La espectroscopía FTIR permite saber que enlaces químicos tiene un material compuesto a partir de los modos de vibración que presentan los enlaces atómicos en sus estructuras moleculares, por ello es considerada una técnica de caracterización química cuya información se obtiene gracias a la interacción de la radiación IR con la materia.

Si bien los átomos en un material sólido tienen una frecuencia de vibración natural (10^{12} - 10^{13} Hz), las moléculas también tienen modos de vibración propios de sus enlaces atómicos y estructuras moleculares [121]. Cuando incide radiación IR en un material se puede propiciar el estiramiento de sus enlaces atómicos (*modo de estiramiento*) o la variación de los ángulos de enlace entre sus átomos (*modo de deformación*). Cada modo de vibración tiene un comportamiento simétrico o asimétrico que depende de la dirección del movimiento de sus enlaces, tal como se observa en la figura H.1. Además, las vibraciones debido al estiramiento de los enlaces atómicos presentan frecuencias más altas que las debidas a la deformación de los enlaces, esto porque se necesita más energía para estirar un enlace atómico de un grupo funcional que para deformar sus ángulos por la fuerza de enlace que se opone al cambio [127].

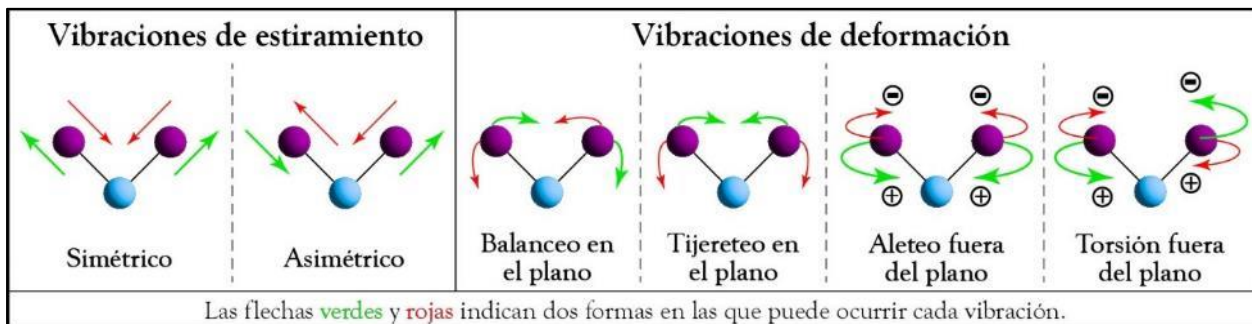


Figura H.1. Modos de vibración que pueden presentar los enlaces atómicos de una molécula. Imagen hecha en Adobe Illustrator.

Un espectrómetro de FTIR puede detectar las señales de IR que corresponden a los modos de vibración que tiene un material y así crear una gráfica que relaciona la intensidad medida de la radiación IR con su respectivo número de onda mediante un espectro de transmitancia, absorbancia o reflectancia óptica en IR. Dicho espectro suele estar comprendido en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} , esto es, λ de 2.5 a $25\text{ }\mu\text{m}$. Como los enlaces atómicos tienen modos de vibración propios, los espectros mencionados presentan las denominadas bandas de absorción, estas son zonas particulares del espectro con picos ascendentes o descendentes pronunciados en ciertos números de onda cuya intensidad está directamente relacionada con la magnitud del cambio dipolar que experimentan las moléculas durante la vibración de sus enlaces. Además, la frecuencia de vibración de un enlace aumenta con la fuerza del enlace y disminuye con el aumento de la masa de los átomos que forman el enlace [127]. Por todo lo anterior, el espectro obtenido es característico del material analizado cuando se hace incidir radiación IR sobre él.

H.1. Funcionamiento básico de un espectrómetro de FTIR

Un espectrómetro de FTIR utiliza el interferómetro de Michelson como instrumento esencial en su funcionamiento, como se puede observar en la [figura H.2](#) básicamente el equipo funciona de la siguiente manera. Una fuente de radiación IR emite un haz que va cambiando de manera continua su λ , barriendo un rango de valores de radiación IR previamente establecido, el denominado rango óptico de análisis. Ese haz se encamina hacia un espejo semirreflejante (divisor) que lo divide en dos haces iguales, uno transmitido y el otro reflejado. El haz transmitido se desplaza en la dirección del haz inicial hasta incidir

en un espejo que se mueve en esa misma dirección, siendo completamente reflejado y volviendo así al divisor, por su parte, el haz reflejado se desplaza en una dirección perpendicular a la dirección del haz inicial hasta llegar a un espejo fijo que lo refleja y regresa hacia el divisor. Ambos haces retornan al divisor donde interfieren entre ellos y se recombinan creando un nuevo haz encaminado hacia la muestra, la atraviesa y finalmente llega a un detector de radiación IR. La señal recibida es procesada en un equipo de cómputo y se logra generar una gráfica que, generalmente, presenta un espectro de transmitancia óptica en IR de la muestra, aunque también puede obtenerse una gráfica de su espectro de absorbancia o reflectancia óptica en IR.

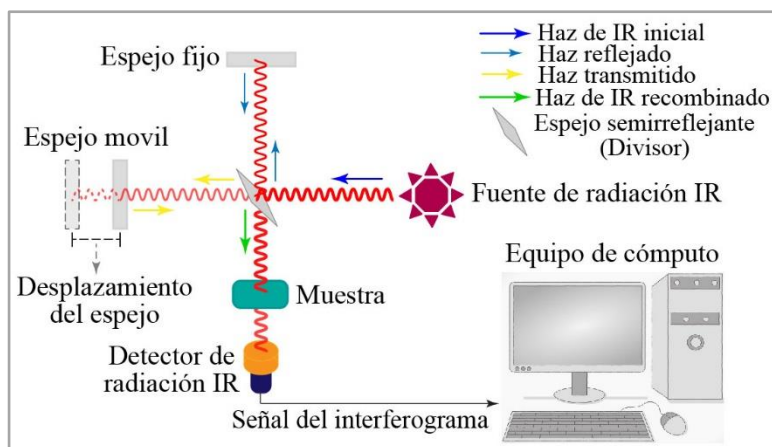


Figura H.2. Representación gráfica básica de un espectrómetro de FTIR. Hecha en Adobe Illustrator.

Se usa un interferómetro porque su mecanismo de funcionamiento permite propiciar un conjunto de interferencias constructivas y destructivas en el haz emitido por la fuente, así, cuando este llegue a la muestra tendrá un comportamiento ondulatorio diferente al que tenía cuando fue generado. Gracias al interferómetro, ese nuevo haz de radiación IR se puede considerar como la transformada de Fourier del haz inicial y es el que interactúa con la muestra [121]. Cuando este nuevo haz atraviesa la muestra perturba los modos de vibración de sus enlaces atómicos siendo a su vez afectado por esa interacción, de esta manera el haz sale de la muestra con un comportamiento ondulatorio diferente a cuando entró y es recibido por el detector. El equipo de cómputo es esencial porque, con este, se toma el espectro del haz de radiación IR detectado (un interferograma) y se le aplica la transformada de Fourier mediante métodos numéricos para genera el espectro de transmitancia óptica en IR característico de la muestra.

En toda medición por espectroscopía de FTIR es fundamental hacer una medición inicial sin muestra para obtener la línea base, esto es, un espectro de referencia que representa la transformada de Fourier del interferograma correspondiente al haz de radiación IR generado por el interferómetro en el ambiente. Al obtener el espectro de transmitancia de la muestra se le debe restar la línea base para eliminar cualquier señal o lectura ajena a la muestra, de tal manera que el espectro final sea propiamente el de la muestra. Últimamente se ha desarrollado y trabajado con gran auge una configuración de la técnica de FTIR denominada espectroscopía FTIR por reflectancia total atenuada (ATR-FTIR). En esta, el haz de radiación IR no atraviesa la muestra, sino que se pone en contacto con un cristal cuyo índice de refracción (n) es considerablemente alto para que la muestra no tenga un n mayor al del cristal. El haz de radiación IR entra al cristal y, antes de reflejarse en la zona de contacto con la muestra, el haz penetra su superficie y es absorbido parcialmente generando el proceso de medición. Aunque en esta configuración la medición no dependa del espesor de la muestra, lo cual sí sucede con el método tradicional de medición por transmitancia, cuando se trabaja con películas delgadas si es importante que el espesor de la película sea relativamente grueso, al menos de 300 nm.

Apéndice I. Complemento teórico de la técnica y el equipo de espectrofotometría por UV-Vis-NIR

La espectrofotometría por UV-Vis-NIR se fundamenta en la interacción de la radiación electromagnética con la materia y los procesos ópticos generados. Por esto, el fenómeno físico que ocurre se asocia directamente con la estructura electrónica de los átomos de la materia, en particular, al comportamiento de los electrones de valencia cuando son excitados por radiación UV-Vis-NIR, entre 200 y 3300 nm [121] siendo este el rango óptico de análisis. La estructura electrónica de un material está definida por los distintos niveles de energía en los que puede estar, o no, un electrón en sus diferentes átomos. Los electrones de valencia están más débilmente ligados al núcleo porque se encuentran más alejados de él, cerca de su último nivel de energía permitido (nivel de Fermi). Justo debajo del nivel de Fermi están los niveles energéticos que representan la banda de valencia (BV) y por encima de dicho nivel está la banda de conducción (BC) conformada por los niveles energéticos del átomo que no tiene electrones alojados [128]. Lo importante de esto radica en que pueden alojarse electrones en la BC debido a transiciones de electrones de valencia por factores externos como la incidencia y absorción de radiación.

La diferencia de energía entre la BV y la BC determina el comportamiento eléctrico y óptico del material, además del tipo de material. Cuando el último nivel de energía de la BV y el primer nivel energético de la BC coinciden en el nivel de Fermi, se forma una banda continua y los electrones pueden moverse libremente entre ambas bandas, los materiales en los que ocurre esto son conocidos como conductores (metales). Si el último nivel energético de la BV y el primero de la BC tienen una diferencia de energía, la transición de electrones entre ambas bandas se dificulta, pues, esa región tiene niveles energéticos no permitidos donde los electrones no son estables, por eso se conoce como brecha o *banda prohibida* (BP) [128]. La BP de un material determina si este conduce electrones parcialmente (semiconductor) o difícilmente (aislante), además de definir qué tanta energía se requiere suministrar para propiciar una transición electrónica entre BV y BC, esto en forma de radiación absorbente desde un contexto óptico.

Se puede usar un espectrofotómetro para obtener información concerniente a que tan transmisible es una muestra de material sólido o líquido. Los electrones de valencia de los átomos del material son excitados con la radiación incidente, generando una respuesta óptica en forma de absorción, reflexión o dispersión de esa radiación, de ahí que disminuya su intensidad al atravesar la muestra. La ley de Lambert-Beer expresa el cambio de intensidad en la muestra como:

$$I_f = I_o e^{-\alpha d} \quad (I.1)$$

Esta ley relaciona exponencialmente la atenuación de la radiación incidente (I_o) con la distancia que recorre en la muestra (d), el espesor de la muestra en caso de ser una película delgada, y con la constante de absorción α que indica que tanta radiación ha sido absorbida, dispersada o reflejada [121]. Así, se puede establecer la relación de intensidades final (I_f) e inicial como la transmitancia de la muestra ($T=I_f/I_o$), calcularse su absorbancia con $A = -\text{Log}(T)$ y realizar un sencillo procedimiento con ayuda de la ecuación I.1 para obtener una expresión de α en términos de la absorbancia de la muestra.

$$A = -\text{Log}_{10}\left(\frac{I}{I_o}\right) \rightarrow A = -\text{Log}_{10}(e^{-\alpha d}) \rightarrow A = \alpha d \text{Log}_{10}(e) \rightarrow A = 0.434\alpha d$$

$$\alpha = \frac{2.3026A}{d} \quad (I.2)$$

Como el espectrofotómetro mide un rango del espectro electromagnético, permite obtener un espectro de transmitancia, absorbancia o reflectancia, cada uno representado por una curva. La parte de la curva que presenta un cambio abrupto o que empieza a crecer exponencialmente se denomina *borde de absorción*. En la ecuación 1.2 es evidente que el espectro de absorbancia y la distancia que recorre el haz en la muestra (d) son indispensables para hallar la α característica del material, α también tendrá un espectro de valores con unidades de cm^{-1} . La transmitancia es una cantidad adimensional porque se obtiene de una relación de intensidades, por ende, la absorbancia también es adimensional. Sin embargo, en las investigaciones es común reportar la absorbancia con unidades de absorbancia (u.a.).

Obtener el espectro de α de una película delgada es muy importante porque permite calcular la E_g del material, la cual es muy útil y necesaria cuando el material es semiconductor o aislante. Adicionalmente, si el material también es amorfo, la ausencia de ordenamiento atómico propicia la existencia de estados energéticos localizados en la BP del material y también un ensanchamiento de las BV y BC. Es por lo anterior que los materiales semiconductores amorfos pueden presentar dos regiones de absorción óptica, una de fuerte absorción donde α cumple con el modelo de Tauc (Ec. 1.3) y otra de baja absorción donde α se asocia a la energía de la cola de Urbach (E_U) (Ec. 1.4) [30]. Esta última se representada por una cola en el borde de absorción producto de la falta de ordenamiento atómico en el material y la presencia de defectos o contaminantes, dando lugar a una distribución exponencial de estados energéticos permitidos que se extienden desde las BV y BC a su BP [124,125].

$$(\alpha h\omega)^\gamma = B(h\omega - E_g) \quad (1.3) \quad \alpha = \alpha_o e^{\left(\frac{h\omega - E_g}{E_u}\right)} \quad (1.4)$$

Para ambas ecuaciones, $h=6.626 \times 10^{-34}$ J/s (constante de Plank), ω es la frecuencia de la radiación (fotón) incidente, B y α_o son constantes relacionadas con la cristalinidad del material (B=1 para materiales amorfos) y γ es un valor relacionado con la naturaleza de la transición electrónica que ocurre en la BP del material, toma el valor de 1/2 si la transición es indirecta y 2 si la transición es directa [124].

La relación de Tauc permiten medir el valor de E_g cuando se hace que $\alpha h\omega = 0$ porque la ecuación 1.3 toma la forma $0 = h\omega - E_g$ que es la relación entre energía y frecuencia de un fotón, entendiendo así que la energía de dicho fotón absorbido es igual a la E_g del material. La energía de un fotón se puede expresar simplificadaamente siguiendo el procedimiento mostrado a continuación.

$$E_{fotón} = h\omega = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}) \left(2.998 \times 10^8 \frac{m}{s} \right)}{\lambda} = \frac{(1.986 \times 10^{-25} \text{ J})(10^9 \text{ nm})}{\lambda} \frac{1 \text{ eV}}{1.60219 \times 10^{-19} \text{ J}}$$

$$E_{fotón} = h\omega = \frac{1240 \text{ eVnm}}{\lambda} \quad (1.5)$$

Donde c es la velocidad de la luz en el vacío y λ se mide en nm. El método para deducir el valor de la E_g es sencillo, se debe hacer una gráfica de $(\alpha h\omega)^\gamma$ vs E_g utilizando el espectro de α , la expresión 1.5 y el valor de γ correspondiente (1/2 para el SiN_x porque tiene una transición electrónica indirecta) [17]. Luego de obtener dicha gráfica, se genera una extrapolación lineal sobre la parte de la curva que muestre un cambio abrupto ya que esta representa el borde de absorción. La extrapolación lineal permitirá generar sobre la parte de la curva escogida una línea recta que se extenderá hasta cortar el eje de E_g , ese valor será el correspondiente a la E_g del material de la película delgada.

En cuanto al cálculo de la E_U del material, primero es necesario redefinir la ecuación 1.4 de tal manera que adopte la forma de la ecuación de una recta, de la siguiente manera:

$$\alpha = \alpha_0 e^{\left(\frac{h\omega - E_g}{E_u}\right)} \rightarrow \ln\left(\frac{\alpha}{\alpha_0}\right) = \frac{h\omega - E_g}{E_u} \ln(e) \rightarrow \ln(\alpha) = \frac{h\omega}{E_u} - \frac{E_g}{E_u} + \ln(\alpha_0)$$

Como E_g , E_u y $\ln(\alpha_0)$ son valores constantes, se obtiene: $\ln(\alpha) = \frac{1}{E_u} E_{fotón} + C$ (1.6)

Con la ecuación 1.6 es posible generar una gráfica de $\ln(\alpha)$ Vs $E_{fotón}$, obtener una pendiente asociada a la zona lineal de la curva por debajo de la E_g medida con el modelo de Tauc y relacionarla recíprocamente con la E_u , así se calcula su valor para la película, caracterizando la energía del ensanchamiento de su BV y/o BC.

1.1. Algunos aspectos básicos de un espectrofotómetro de UV-Vis-NIR

Un esquema básico del equipo y el camino óptico del haz de radiación emitido para medir la transmitancia de una muestra se presenta en la figura 1.1. Un espectrofotómetro básicamente se conforma por:

1. Dos fuentes de radiación electromagnética; una lámpara de deuterio que emite radiación en la región UV y una lámpara de tungsteno que emite radiación en las regiones Vis y NIR.
2. Un monocromador sobre el que se enfoca la radiación emitida por las lámparas para filtrar su paso de frecuencia en frecuencia y así medir solamente la radiación correspondiente al rango óptico definido.
3. Un portamuestras para materiales sólidos o soluciones, este puede tener uno o dos compartimientos para muestras dependiendo de si el espectrofotómetro es de un solo haz o de doble haz.
4. Un detector que mide cada haz monocromático que atraviesa la muestra, generalmente conformado por un fotomultiplicador para la radiación en el rango UV-Vis y una celda SPb para la radiación del NIR.
5. Un equipo de cómputo con el software gráfico que permite establecer las condiciones de medición e iniciar el proceso de medida, además de manipular, registrar y mostrar toda la información obtenida.

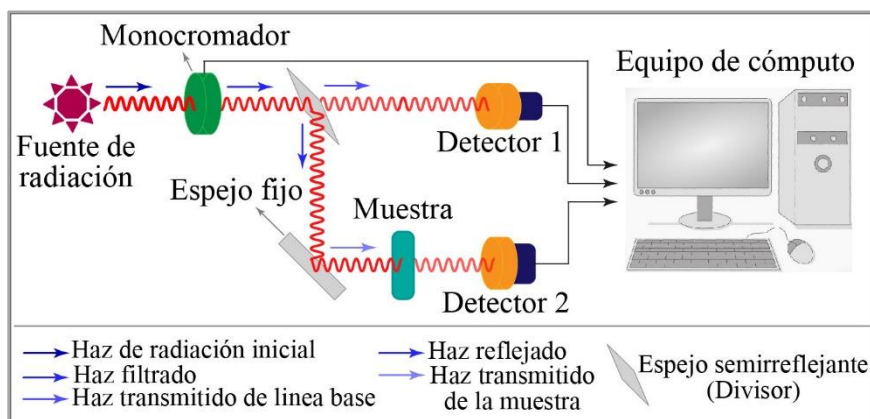


Figura 1.1. Esquema básico de un espectrofotómetro por UV-Vis-NIR de doble haz. Hecho con Adobe Illustrator.

Para mejorar el proceso de medición evitando cualquier posible error producto de la variación en la emisión del haz, en la reflectancia de los espejos internos o algún otro aspecto del proceso; un espectrofotómetro de doble haz hace que el haz de radiación emitido por la fuente y filtrado por el monocromador se divida en dos haces iguales mediante un arreglo de espejos internos. Mientras un haz será el de referencia y el otro haz será el que interactúe con la muestra, cada uno llegará a un detector diferente y las señales serán procesadas en el software de trabajo. Tomando como ejemplo una película delgada crecida sobre un sustrato de vidrio, el haz de referencia atravesará una lámina de vidrio limpia, sin depósito, y el otro haz incidirá en la muestra con la película frente a él para medir la relación entre intensidades de ambos haces transmitidos cuantificando el resultado mediante un espectro óptico.

Apéndice J. Funcionamiento básico de un equipo de elipsometría de nulidad

Un elipsómetro requiere de una fuente emisora de radiación cuya λ puede ser fija del espectro visible (un láser, haz de luz monocromático), en el caso de un elipsómetro de nulidad, o variable barriendo un rango de λ específico, en el caso de un elipsómetro espectroscópico. Centrándonos en el elipsómetro de nulidad, ver la figura J.1, se usa una fuente que emite un haz de luz monocromático colimado, cuyo estado de polarización se modifica con un polarizador para que adopte una polarización lineal, luego atraviesa un compensador que convierte su polarización en elíptica. El haz de luz incide sobre la muestra y la interacción con el material propicia un nuevo cambio en su polarización, saliendo reflejado hacia otro polarizador (analizador) que determina el nuevo estado de polarización del haz antes de que llegue al detector [122].

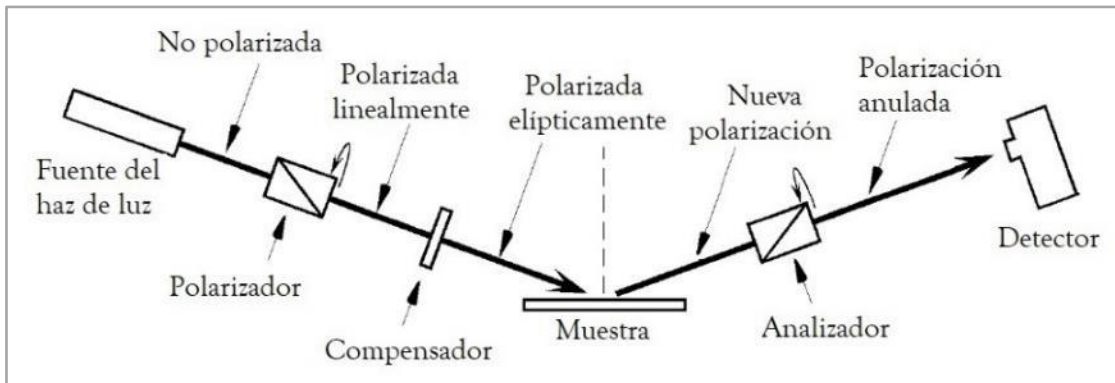


Figura J.1. Gráfico básico representativo de las componentes de un elipsómetro de nulidad. Hecho en Adobe Illustrator.

En la elipsometría de nulidad, la medición se hace modificando los ángulos del polarizador y el analizador para extinguir el haz de luz que llega al detector con la nueva polarización. Lo que se obtiene son valores de los parámetros delta (Δ) y psi (ψ). Δ representa la diferencia de fase inducida en el comportamiento ondulatorio del \vec{E} producto de la reflexión del haz de luz sobre la muestra, su valor puede estar entre 180° y 180° y se calcula mediante la relación $\Delta = \delta_1 - \delta_2$. Ahí, δ es la diferencia de fase entre las componentes paralela y perpendicular del haz de luz, δ_1 es antes de incidir en la muestra y δ_2 es después de la reflexión sobre ella. Ahora, el parámetro ψ está relacionado con la disminución de amplitud del \vec{E} del haz de luz en sus componentes paralela (r_p) y perpendicular (r_s) luego de que salga reflejado de la muestra, con estas últimas cantidades se cumple que $\tan \psi = |r_p|/|r_s|$, donde la relación entre $|r_p|$ y $|r_s|$ puede tomar valores entre 0° y 90° .

Con los valores de los parámetros previamente mencionados se puede establecer una correlación entre la diferencia de fase Δ y la relación de amplitud $\tan \psi$ conocida como la relación de reflectancia total compleja (ρ) [122] y cuya expresión es:

$$\rho = e^{i\Delta} \tan \psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad (J.1)$$

Por todo lo anterior, Δ y ψ son descritos como los parámetros elipsométricos. En elipsometría es necesario considerar que el material tiene asociados ciertos valores para sus índices de refracción (n) y extinción (k). n es una constante óptica que relaciona la velocidad de la luz en el vacío (c) con la velocidad de la luz cuando atraviesa un material (v) mediante la ecuación J.2. Por su parte, k es una constante que indica la velocidad con la que disminuye la intensidad de la luz conforme se propaga

dentro de un material. Ambas constantes permiten expresar un índice de refracción complejo correspondiente al material definido por la ecuación (J.3).

$$n = c/v \quad (J.2)$$

$$\tilde{n} = n - ik \quad (J.3)$$

Para un material medido en un elipsómetro, las cantidades Δ y ψ permiten obtener los valores de n y k ya que existe una correspondencia univoca entre estos parámetros elipsométricos y las constantes ópticas para el material que se mide, esto teniendo en cuenta un ángulo de incidencia y una longitud de onda fijos [122]. Debido a que las relaciones de estas cantidades mencionadas son algo engorrosas, existen programas diseñados específicamente para calcular los valores de interés, principalmente n y el espesor de la muestra (película delgada). Sin embargo, cada pareja de valores Δ y ψ medidos puede arrojar un espesor que depende particularmente de una cantidad periódica, por esta razón es muy importante usar técnicas complementarias que permitan obtener el espesor de la muestra con un valor también confiable, para así comparar medidas y escoger el valor más adecuado considerando los resultados obtenidos de la medición elipsométrica.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Pardo C., D. (2011) *Electrónica: del pasado al presente*. Ediciones universidad de salamanca.
- [2] Rela, A. (2010) *Electricidad y electrónica*. Ministerio de Educación de la Nación. Instituto Nacional de Educación Tecnológica.
- [3] Gref, L.G. (2010) Chapter 1. The Technology Development Cycle. *The Rise and Fall of American Technology*. (pp. 7-18) Ney York, Algora Publishing.
- [4] Ross, I.M. (1998) The Invention of the Transistor. *Proceedings of the IEEE*. 86(1): 7-28. doi.org/10.1109/5.658752.
- [5] Albella M., J.M. (2003) Ciencia y tecnología de capas delgadas. En Albella, J.M. (Ed) *Láminas delgadas y recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones*. (pp. 25-41) CSIC.
- [6] W. Kern & K. K. Schuegraf. (2002) Deposition technologies and applications: Introduction and overview. En Seshan, K. (Ed) *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Technologies*. 2nd ed. (pp. 11-43). William Andrew Publishing.
- [7] Espinos M., J.P. (2010) Aplicaciones tecnológicas de películas delgadas. Centro de investigaciones científicas isla de Cartuja CICIC. 2: 25-28. https://www.ciccartuja.es/index.php?id=115no_cache=1tx_abdownloads_pi1
- [8] Alonso H., J. C. (2005) Películas delgadas de compuestos aislantes de silicio preparadas mediante plasmas. *Materiales Avanzados*. Núm. 4, 7-12. <http://www.iim.unam.mx/revista/pdf/numero04.pdf>
- [9] Zambom, L-S.; Domingues M.; R. & Mousinho, A.P. (2009) Low-temperature deposition of silicon oxide and silicon nitride by reactive magnetron sputtering. *Microelectronics J.* 40(1), 66-69. 10.1016/j.mejo.2008.07.017.
- [10] Vila, M., Prieto, C. & Ramírez, R. (2004) Electrical behavior of silicon nitride sputtered thin films. *Thin Solid Films*. 159(1), 195-199. 10.1016/j.tsf.2003.12.082
- [11] Attaf, A.; Benkhedir, M.L. & Aida, M.S. (2005) Influence of substrate bombardment on sputtered a-Si:N thin film properties. *Physica b: Condens. Matter*. 355(1), 270-279. 10.1016/j.physb.2000.004.
- [12] Xiong, W.; Wang, G.; Li, J.; Zhao, C.; Wang, W. & Ransom, H. (2021) SiN-based platform toward monolithic integration in photonics and electronics. 32: 1-18. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*. 10.1007/s10854-020-04909-z.
- [13] Joon S., P.; Tae S., K.; Kyoung S., S.; Kwang-Hee, L.; Wan-Joo, M.; Hyun-Suk, K.; Eok S., K.; Kyung-Bae, P.; Jonh-Baek, S.; Woong, C.; Myung K., R. & Sang Y., L. (2010) The influence of SiO_x and SiN_x passivation on the negative bias stability of Hf-In-Zn-O thin film transistors under illumination. *Appl. Phys. Lett.* 96(26), 262109. 10.1063/1.3435482.
- [14] Zerga, A.; Carrada, M.; Amann M. & Slaoui, A. (2007) Si-nanostructures formation in amorphous silicon nitride SiN_x:H deposited by remote PECVD. *Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct.* 38(1), 21-26. 10.1016/j.physe.2006.12.029.
- [15] Awan, S.A., Gould, R.D. & Gravano, S. (1999) Electrical conduction processes in silicon nitride thin films prepared by r.f. magnetron sputtering using nitrogen gas. *Thin Solid Films*. 355-356, 456-460. 10.1016/S0040-6090(99)00550-7.
- [16] Awan, S.A. & Gould, R.D. (2003) Conductivity and dielectric properties of silicon nitride thin films prepared by RF magnetron sputtering using nitrogen gas. *Thin Solid Films*. 423(2), 267-272. [10.1016/S0040-6090\(02\)01049-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)01049-0)
- [17] Grintsenko, V.A. (2012) Electronic structure of silicon nitride. *Usp. Fiz. Nauk*. 55(5), 498-507. 10.3367/ufne.0182.201205d.0531
- [18] Kaloyeros, A. E.; Jové, F.A.; Goff, J. & Arkles, B. (2017) Review—Silicon Nitride and Silicon Nitride-Rich Thin Film Technologies: Trends in Deposition Techniques and Related Applications. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 6(10), P691-P714. 10.1149/2.0011710jss.

- [19] Hegedüs, N.; Balázs, K. & Balázs, C. (2021) Silicon Nitride and Hydrogenated Silicon Nitride Thin Films: A Review of Fabrication Methods and Applications. *Materials*. 14(19), 5658. 10.3390/ma14195658.
- [20] Wilmart, q.; El Dirani, H.; Tyler, N.; Fowler, D.; Malhouitre, S.; Garcia, S.; Casale, M.; Kerdiles, S.; Hassan, K.; Monat, C.; Letartre, X.; Kamel, A.; Pu, M.; Yvind, K.; Oxenlowe, L. K.; Rabaud, W.; Sciancalepore, C.; Szlag, B. & Olivier, S. (2019) A Versatile Silicon-Silicon Nitride Photonics Platform for Enhanced Functionalities and Applications. *Applied Sciences*. 9(2), 255. 10.3390/app9020255.
- [21] Kaloyeros, A. E.; Pan, Y.; Goff, J. & Ardes, B. (2020) Review—Silicon Nitride and Silicon Nitride-Rich Thin Film Technologies: State-of-the-Art Processing Technologies, Properties, and Applications. *ECS J. Solid State Sci.* 9(6), 063006. 10.1149/2162-8777/aba447.
- [22] Moss, D.J.; Morandotti, R.; Gaeta, A.L. & Lipson, M. (2013) New CMOS-compatible platforms based on silicon nitride and Hydex for nonlinear optics. *Nature Photonics*. 7, 597-607. 10.1038/nphoton.2013.183.
- [23] Rahim, A.; Ryckeboer, E.; Subramanian, A.Z.; Clemmen, S.; Kuyken, B.; Dhakal, A.; Raza, A.; Hermans, A.; Muneeb, M.; Dhoore, S.; Li, Y.; Dave, U.; Bienstman, P.; Le Thomas, N.; Roelkens, G.; Van Thourhout, D.; Helin, P.; Severi, S.; Rottenberg, X. & Baets, R. (2017) Expanding the Silicon Photonics Portfolio With Silicon Nitride Photonic Integrated Circuits. *J. Light. Technol.* 35(4), 639-649. 10.1109/JLT.2016.2617624.
- [24] Kishkat, J.; Peters, S.; Gruska, B.; Semtsiv, M.; Chashnikova, M.; Aleksandrova, A.; Monastyrskiy, G.; Flores Y. & Masselink, T. (2012) Mid-infrared optical properties of thin films of aluminum oxide, titanium dioxide, silicon dioxide, aluminum nitride, and silicon nitride. *Appl. Opt.* 51(28), 6789—6798. 10.1364/AO.51.006789.
- [25] Wang, Y.; Qu, H.; Wang, Y.; Dong, F.; Chen, Z. & Zheng, W. (2019) Radio Frequency Plasma-Enhanced Reactive Magnetron Sputtering Deposition of α -SiN_x on Photonic Crystal—Laser Diodes for Facet Passivation. *ACS Omega*. 4(23), 20205-20211. 10.1021/acsomega.9b02452.
- [26] Lucovsky, G. & Tsu, D. V. (1988) Deposition of silicon-based dielectrics by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition. *J. Cryst. Growth*. 86(1-4), 804-814. 10.1016/0022-0248(90)90808-X.
- [27] Kim, J.H. & Chung, K.W. (1998) Microstructure and properties of silicon nitride thin films deposited by reactive bias magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*. 83(11), 5831-5839. doi.org/10.1063/1.367440.
- [28] Gritsenko, V.A.; Zhuravlev, K.S.; Milov, A.D.; Wong, H.; Kwok, R.W.M. & Xu, J.B. (1999) Silicon dots/clusters in silicon nitride: photoluminescence and electron spin resonance. *Thin Solid Films*. 353(1), 20-24. 10.1016/S0040-6090(99)00180-7.
- [29] Beck, R. B.; Giedz, M.; Wojtkiewicz, A.; Kudla, A. & Jakubowski, A. (2003) PECVD formation of ultrathin silicon nitride layers for CMOS technology. *Vacuum*. 70(2), 323-329. 10.1016/S0042-207X(02)00665-6.
- [30] Signore, M. A.; Sytchkova, A.; Dimaio, D.; Cappello, A. & Rizzo, A. (2012) Deposition of silicon nitride thin films by RF magnetron sputtering: a material and grown process study. *Opt. Mater.* 34(4), 632-638. 10.1016/j.optmat.2011.09.012.
- [31] Nakajima, A.; Yoshimoto, T.; Kidera, T. & Yokoyama, S. (2001) Low-temperature formation of silicon nitride gate dielectrics by atomic-layer deposition. *Appl. Phys. Lett.* 79, 665-667. 10.1063/1.1388026.
- [32] Meng, X.; Byun, Y-G; Kim, H.S.; Lee, J.; Lucero, A. T.; Cheng, L. & Kim, J. (2016) Atomic Layer Deposition of Silicon Nitride Thin Films: A Review of Recent Progress, Challenges, and Outlooks. *Materials*. 9(12), 1007. 10.3390/ma9121007.
- [33] Gleskova, H.; Wagner, S.; Gasparík, V. & Kovác, P. (2001). Low-temperature silicon nitride for thin-film electronics on polyimide foil substrates. *Applied Surface Science*. 175-176, 12-16. 10.1016/S0169-4332(01)00050-2.
- [34] Sazonov, A.; Nathan, A. & Striakhilev, D. (2000) Materials optimization for thin film transistors fabricated at low temperature on plastic substrate. *J. Non-Cryst. Solid*. 266-269, 1329-1334. 10.1016/S0022-3093(99)00946-1.
- [35] Denge, M.D.; Lee, J.Y. & Sooriakumar, K. (1991) New applications of low temperature PECVD silicon nitride films for microelectronic device fabrication. *Microelectronics J.* 22(7), 19-26. 10.1016/0026-2692(91)90010-K.

- [36] Parsons, G.; Yang, C.; Klein, T. & Smith, L. (1998). Reaction Processes for Low Temperature (<150°C) Plasma Enhanced Deposition of Hydrogenated Amorphous Silicon Thin-Film Transistors on Transparent Plastic Substrates. *MRS Proceedings*. 508, 19. 10.1557/PROC-508-19.
- [37] Winchester, K. J. & Dell, J. M. (2001) Tunable Fabry-Pérot cavities fabricated from PECVD silicon nitride employing zinc sulphide as the sacrificial layer. *J. Micromech Microeng.* 11(5), 589-594. 10.1088/0960-1317/11/5/323.
- [38] Martyniuk, M.; Antoszewski, J.; Walmsley, B. A.; Musca, C. A.; Dell, J. M.; Jung, Y-G.; Lawn, B. R.; Huang, H. & Faraone, L. (2005) Determination of mechanical properties of silicon nitride thin films using nanoindentation. *Spaceborne Sensors II*. 5798, 216-225. 10.1117/12.604245.
- [39] Huang, H.; Winchester, K.J.; Suvorova, A.; Lawn, B.R.; Liu, Y.; Hu, X.Z.; Dell, J.M. & Faraone, L. (2006) Effect of deposition conditions on mechanical properties of low-temperature PECVD silicon nitride films. *Mater. Sci. Eng. A*. 435-436, 453-459. 10.1016/j.msea.2006.07.015.
- [40] Dergez, D.; Schneider, M.; Bittner, A.; Pawlak, N. & Schmid, U. (2016) Mechanical and electrical properties of RF magnetron sputter deposited amorphous silicon-rich silicon nitride thin films. *Thin Solid Films*. 606, 7-12. 10.1016/j.tsf.2016.03.029.
- [41] Ogawa, Y.; Ohdaira, K.; Oyaidu, T. & Matsumura, H. (2008) Protection of organic light-emitting diodes over 50000 hours by Cat-CVD SiNx/SiOxNy stacked thin films. *Thin Solid Films*. 561(5), 611-614. 10.1016/j.tsf.2007.06.218.
- [42] Azuma, K.; Ueno, S.; Konishi, Y. & Takahashi, K. (2015) Transparent silicon nitride films prepared by surface wave plasma chemical vapor deposition under low temperature conditions. *Thin Solid Films*. 580, 111-115. 10.1016/j.tsf.2014.09.068.
- [43] Liu, Y.; Zhou, Y.; Shi, W.; Zhao, L.; Sun, B. & Ye, T. (2004) Study of photoluminescence spectra of Si-rich SiNx films. *Mater. Lett.* 58, 2397-2400. 10.1016/j.matlet.2004.02.015
- [44] Wanga, Y.; Shena, D.; Liu, Y.; Zhanga, J.; Zhanga, Z.; Liu, Y.; Lua, Y. & Fan, X. (2005) Visible photoluminescence of Si clusters embedded in silicon nitride films by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct.* 27(1); 284-289. 10.1016/j.physe.2004.12.004.
- [45] Parm, I. O. & Junsin Yi. (2006) Exciton luminescence from silicon nanocrystals embedded in silicon nitride film. *Mater. Sci. Eng. B*. 134(2): 130-132. 10.1016/j.mseb.2006.06.035.
- [46] Álvarez G., I.; Vidal D.; M.; Benitez R., A.; Arévalo L., P. & Gómez G., L. (2017) Efecto de Confinamiento Cuántico en Películas Delgadas de Nitruro de Silicio. Memorias del XIX concurso lasallista de investigación, desarrollo e innovación CLIDi 2017. <https://repositorio.lasalle.mx/handle/lasalle/1959>.
- [47] Muñoz-R., A. L.; Rodríguez-G. A. & Alonso-H., J. C. (2018) Enhanced Electroluminescence from Silicon Quantum Dots Embedded in Silicon Nitride Thin Films Coupled with Gold Nanoparticles in Light Emitting Devices. *Nanomaterials (Basel)*. 8(4), 182. 10.3390/nano8040182.
- [48] Santana, G. & Morales-Acevedo, A. (2000) Optimization of PECVD SiN:H films for silicon solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 60(2), 135-142. 10.1016/S0927-0248(99)00078-1.
- [49] Kulczyk-Malecka, J.; Kelly, P.J.; West, G.; Clarke, G.C.B. & Ridealgh, J.A. (2014) Diffusión studies in magnetron sputter deposited silicon nitride films. *Surf. Coat. Technol.* 255, 37-42. 10.1016/j.surfcoat.2013.11.027.
- [50] Xu, K.; Du, M.; Hao, L.; Mi, J.; Yang, L.; Li, S. & Wang, J. (2022) Optical optimization and thermal stability of SiN/Ag/SiN based transparent heat reflecting coatings. *Infrared Phys. Technol.* 122: 104089. 10.1016/j.infrared.2022.104089.
- [51] Sacher, W. D.; Huang, Y.; Li, G-Q. & Poon, J. K. S (2015) Multilayer Silicon Nitride-on-Silicon Integrated Photonic Platforms and Devices. *J. Light. Technol.* 33(4), 901-910. 10.1109/JLT.2015.2392784.

- [52] Ding, B.; Yu, X.; Lu, H.; Xiu, X.; Zhang, C.; Yang, C.; Jiang, S.; Man, B.; Ning, T. & Huo, Y. (2019) Third-order optical nonlinearity in silicon nitride films prepared using magnetron sputtering and application for optical bistability. *J. Appl. Phys.* 125(11): 113102. 10.1063/1.5085234.
- [53] Wilmart, Q.; Fowler, D.; Sciancalepore, C.; Hassan, K.; Plantier, S.; Adelmini, L.; Garcia, S.; Robin-Brosse, D.; Malhouitre, S. & Olivier, S. (2018) A hybrid SOI/SiN photonic platform for high-speed and temperature-insensitive CWDM optical transceivers. *SPIE*. 10537, 26-32. 10.1117/12.2289633.
- [54] Porcel, M. A.; Hijonosa, A.; Jans, H.; Stassen, A.; Goyvaerts, J.; Geuzebroek, D.; Gilselman, M.; Dominguez, C. & Artundo, I. (2019) Silicon nitride photonics integration for visible light applications. *Opt. Laser Technol.* 112, 299-306. 10.1016/j.optlastec.2018.10.059.
- [55] Frigg, A.; Boes, A.; Ren, G.; Abdo, I.; Choi D-Y.; Gees, S. & Mitchell, A. (2019) Low loss CMOS-compatible silicon nitride photonics utilizing reactive sputtered thin films. *Optica Publishing Group*. 27(26): 37795-37805. 10.1364/OE.380758
- [56] Frigg, A.; Boes, A.; Ren, G.; Nguyen, T.G.; Choi, D-Y.; Gess, D.M. & Mitchell, A. (2020) Optical frequency comb generation with low temperature reactive sputtered silicon nitride waveguides. *APL photonics*. 5(1): 011302. 10.1063/1.5136270.
- [57] Poulton, C.V.; Byrd, M.J.; Raval, M.; Su, Z.; Li, N.; Timurdogan, E.; Coolbaugh, D.; Vermeulen, D. & Watts, M.R. (2017) Large-scale silicon nitride nanophotonic phased arrays at infrared and visible wavelengths. *Opt. Lett.* 42, 21-24. 10.1364/OL.42.000021.
- [58] Goykhman, I.; Deslatov, B. & Levy, U. (2010) Ultrathin silicon nitride microring resonator for biophotonic applications at 970 nm wavelength. *Appl. Phys. Lett.* 97(8), 081108. 10.1063/1.3483766
- [59] Wright, E.; Miller, J. J.; Csordas, M.; Gossellin, A. R.; Carter, J. A.; McGrath, J. L.; Latulippe, D. R. & Roussie, J. A. (2019) Development of isoporous microslit silicon nitride membranes for sterile filtration applications. *Biotechnology and Bioengineering*. 117(3), 879-885. 10.1002/bit.27240
- [60] Liao, C.; Wang, W.; Wang, J.; Han, L.; Qiu, S.; Song, L.; Gui, Z.; Kan, Y. & Hu, Y. (2021) Magnetron sputtering deposition of silicon nitride on polyimide separator for high-temperature lithium-ion batteries. *J. Energy Chem.* 56, 1-10. 10.1016/j.jechem.2020.07.046.
- [61] Anwar, S. & Anwar, S. (2020) Role of sputter powers and deposition temperatures towards the growth of nc-W₂N/a-Si₃N₄ nanocomposite coating. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 18(2), 419-431. 10.1111/ijac.13662.
- [62] Heimann, R. B. (2021) Silicon Nitride, a Close to Ideal Ceramic Material for Medical Application. *Ceramics*. 4(2), 208-223. 10.3390/ceramics4020016
- [63] Neumann, A.; Reske, T.; Held, M.; Jahnke, K.; Ragob, C. & Maier, H. R. (2004) Comparative investigation of the biocompatibility of various silicon nitride ceramic qualities in vitro. *J Mater Sci Mater Med.* 15, 1135-1140. 10.1023/B:JMSM.0000046396.14073.92
- [64] Das, M.; Bhimani, K. & Krishna B., V. (2018) In vitro tribological and biocompatibility evaluation of sintered silicon nitride. *Materials Letters* 212, 130-133. 10.1016/j.matlet.2017.10.061.
- [65] Gomez-Aleixandre, C. & Castañeda, S.I. (2003) Preparación de recubrimientos mediante deposición química en fase vapor (CVD). En Albella, J.M. (Ed) *Láminas delgadas y recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones*. (pp. 239-262) CSIC.
- [66] Yang, C. & Pham, J. (2018) Characteristic Study of Silicon Nitride Films Deposited by LPCVD and PECVD. *Silicon*. 10, 2561–2567. 10.1007/s12633-018-9791-6
- [67] Serikawa, T. & Okamoto, A. (1984) Properties of Magnetron-Sputtered Silicon Nitride Films. *J. Electrochem. Soc.* 131(12), 2928-2933. 10.1149/1.2115444
- [68] Savall, C.; Vruyere, J.C. & Stoquert, J.P. (1994) Chemical bonds and microstructure in nearly stoichiometric PECVD aSixNyHz. *Thin Solid Films*. 260(2), 174-180. 10.1016/0040-6090(94)06476-8

- [69] Dun, H.; Pan, P.; White, F. & Douse, R. W. (1981) Mechanisms of Plasma-Enhanced Silicon Nitride Deposition Using SiH₄/N₂ Mixture. *J. Electrochem. Soc.* 128(7), 1555-1563. 10.1149/1.2127682.
- [70] Lee, J. Y.; Sooriakumar, K. & Dange, M. M. (1991) The preparation, characterization and application of plasma-enhanced chemically vapour deposited silicon nitride films deposited at low temperatures. *Thin Solid Films.* 203(2), 275-287. 10.1016/0040-6090(91)90135-K.
- [71] Riedel, S.; Sundqvist, J. & Gumprecht, T. (2015) Low temperature deposition of silicon nitride using Si₃Cl₈. *Thin Solid Films.* 577, 114-118. 10.1016/j.tsf.2015.01.045.
- [72] Dergez, D.; Schneider, M.; Bittner, A. & Schmid, U. (2015) Mechanical and electrical properties of DC magnetron sputter deposited amorphous silicon nitride thin films. *Thin Solid Films.* 589: 227-232. 10.1016/j.tsf.2015.05.028
- [73] De Luca, D.; Di Gennaro, E.; De Mario, D.; D'Álessandro, C.; Caldarelli, A.; Musto, M.; Koral, C.; Andreone, A.; Fittipaldi, R.; Di Meo, V.; Iodice, M. & Russo, R. (2021) Tuning silicon nitride refractive index through radio-frequency sputtering power. *Thin Solid Films.* 737, 138951. 10.1016/j.tsf.2021.138951
- [74] Hu, S. M. & Gregor, L. V. (1967) Silicon Nitride Films by Reactive Sputtering. *J. Electrochem. Soc.* 114(8): 826-833. 10.1149/1.2426749
- [75] Albella, J. M. (2003) Depósito mediante pulverización catódica (SPUTTERING). En Albella, J. M. (Ed) *Láminas delgadas y recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones.* (pp. 239-262) CSIC.
- [76] Mattox, D. M. (2010) Physical Sputtering and Sputter Deposition (Sputtering). En Mattox, D. M. (Ed) *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing.* (pp. 237-286) William Andrew Publishing.
- [77] Takeyama, M.B.; Sato, M.; Nakata, Y.; Kobayashi, Y.; Nakamura, T. & Noya, A. (2014) Characterization of silicon nitride thin films deposited by reactive sputtering and plasma-enhanced CVD at low temperatures. *Jpn J Appl Phys.* 53(5S2), 05GE01. 10.7567/jjap.53.05ge01.
- [78] Mustafa, MK.; Majeed, U. & Iqbal, Y. (2018) Effect on silicon nitride thin films properties at various powers of RF magnetron sputtering. *Int. J. Eng. Sci.* 7(4.30), 3941. 10.14419/ijet.v7i4.30.22000
- [79] Rodríguez-López, R.; Soto-Valle, G.; Sanginés, R.; Abundiz-Cisneros, N.; Águila-Muñoz, J.; Cruz, J. & Machorro-Mejía, R. (2022) Study of deposition parameters of reactive sputtered Si₃N₄ thin films by optical emission spectroscopy. *Thin Solid Films.* 754; 139313. 10.1016/j.tsf.2022.139313.
- [80] Zhou, D.; Huang, L.; Yuan, J.; & Li, C. (2021) Influences of different sputtering current on the microstructure and electrical properties of silicon nitride thin films deposited on cemented carbide tools. *Ceramics International.* 47(22), 32160-32167. 10.1016/j.ceramint.2021.08.108.
- [81] Son, J. & K, G. (2020) Characteristics of Silicon Nitride Deposited Thin Films on IT Glass by RF Magnetron Sputtering Process. *Korean J. Mater. Res.* 30(4), 169-175. 10.3740/MRSK.2020.30.4.169.
- [82] Ahmed A., A. & Firas J., K. (2018) Preparation of Nanostructured SixN1-x Thin Films by DC Reactive Magnetron Sputtering for Tribology Applications. *Silicon.* 10, 821-824. 10.1007/s12633-016-9535-4.
- [83] Sanginés, R.; Abundiz-Cisneros, N.; Hernández U., O.; Diliegros-Godines, C. & Machorro-Mejía, R. (2018) Plasma emission spectroscopy and its relation to the refractive index of silicon nitride thin films deposited by reactive magnetron sputtering. *J. Phys. D.* 51(9), 095203. 10.1088/1361-6463/aaa8d4.
- [84] Kumar K., P.R.; Manikandan, V.N.; Deepak R., P & Sridharan, M. (2016) Characterization of magnetron sputtered Si₃N₄ thin films deposited on Aluminum alloy substrates. *Materials Today: Proceedings* 3(6), 1536-1540. 10.1016/j.matpr.2016.04.039msignore.
- [85] Hirohata, Y.; Shimamoto, N.; Hino, T.; Yamashima, T & Yabe, K. (1994) Properties of silicon nitride films prepared by magnetron sputtering. *Thin Solid Films.* 253(1), 425-429. 10.1016/0040-6090(94)90360-3.
- [86] Baptista, A.; Silva, F.; Porteiro, J.; Míguez, J. & Pinto, G. (2018) Sputtering Physical Vapour Deposition (PVD) Coatings: A Critical Review on Process Improvement and Market Trend Demands. *Coatings.* 8: 402. 10.3390/coatings8110402

- [87] Liang, H.; Zhao, Q.; Gao, F.; Yuan, W. & Dong, Y. (2011) Effect of RF Sputtering Power on the Structural, Optical and Hydrophobic Properties of SiN_x Thin Film. *Adv. Mat. Res.* 194-196, 2340-2346. 10.4028/www.scientific.net/AMR.194-196.2340
- [88] Berg, S. & Nyberg, T. (2005) Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes. *Thin Solid Films.* 476(2), 215-230. 10.1016/j.tsf.2004.10.051
- [89] Sarhammar, E.; Strijckmans, K.; Nyberg, T.; Van S., S.; Berg, S. & Depla, D. (2013) A study of the process pressure influence in reactive sputtering aiming at hysteresis elimination. *Surf. Coat. Technol.* 38(11), 3046-3056. 10.1109/TPS.2010.2071885.
- [90] Strijckmans, K.; Schelfhout, R. & Depla, D. (2018) Tutorial: Hysteresis during the reactive magnetron sputtering process. *J. Appl. Phys.* 124(24), 241101. 10.1063/1.5042084.
- [91] Vila, M.; Prieto, C.; Miranzo, P.; Osendi, M. I. & Ramirez, R. (2002) Characterization of Si₃N₄ thin films prepared by r.f. magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.* 151-152, 67-71. 10.1016/S0257-8972(01)01600-0.
- [92] Lee, M. R.; Russell, S. S.; Arden, J. W. & Pillinger, C. T. (1995) Nierite (Si₃N₄), a new mineral from ordinary and enstatite chondrites. *Meteoritics.* 30(4), 387-398. 10.1111/j.1945-5100.1995.tb01142.x
- [93] Riley, F. L. (2000) Silicon Nitride and Related Materials. *J. Am. Ceram. Soc.* 83(2), 245-265. 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01182.x
- [94] M.; Cáceres, D. & Prieto, C. (2003) Mechanical properties of sputtered silicon nitride films. *J. Appl. Phys.* 94(12), 7868-7873. 10.1063/1.1626799.
- [95] Khemasiri, N.; Paleeya, N.; Sae-tang P., D.; Horprathum, M.; Porntheeraphat, S.; Sungthong, A.; Nukeaw J. & Pratontep, S. (2015) Silicon Nitride Thin Films Deposited By Reactive Gas-timing Magnetron Sputtering For Protective Coating Applications. *Adv. Mater. Lett.* 6(6), 554-559. 10.5185/amlett.2015.SMS5.
- [96] Yang, P., Fun, H-K., Rahman, I.A. & Saleh, M.I. (1995) Two Phase Refinements of the Structures of α -Si₃N₄ and β -Si₃N₄ Made from Rice Husk by Rietveld Analysis. *Ceramics International.* 21(2), 137-142. doi.org/10.1016/0272-8842(95)95885-L
- [97] Jiang, J. Z.; Kragh, F.; Frost, D. J.; Stahl, K. & Lindelov, H. (2001) Hardness and thermal stability of cubic silicon nitride. *J. Condens. Matter Phys.* 13(22), L515-L520. 10.1088/0953-8984/13/22/111.
- [98] Campos L., D. & Riley, F. L. (1978) La formación de las fases α y β del nitruro de silicio mediante reacción-sinterizado. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 17(6), 353-364. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=7727602>.
- [99] Sarin, V. K. (1988) On the α -to- β phase transformation in silicon nitride. *Mater. Sci. Eng. A.* 105/106, 151-159. 10.1016/0025-5416(88)90491-0.
- [100] Arellano-López, A. R.; Mcmann, M. A.; Singh, J. P. & Martinez-Fernandez, J. (1998) Microstructure and room-temperature mechanical properties of Si₃N₄ with various α/β phase ratios. *J. Mater. Sci.* 33, 5803-5810. 10.1023/A:1004497914264.
- [101] Meléndez-Martínez, J. J. & Domínguez-Rodríguez, A. (2004) Creep of silicon nitride. *Prog. Mater. Sci.* 49(1), 19-107. 10.1016/S0079-6425(03)00020-3.
- [102] Zerr, A.; Miehe, G.; Serghiou, G.; Schwarz, M.; Kroke, E.; Riedel, R.; Fueb, H.; Kroll, P. & Boehler, R. (1999) Synthesis of cubic silicon nitride. *Lett. to Nat.* 400(), 340-342. 10.1038/22493.
- [103] Sekine, T.; He, H.; Ming Z., T. K. & Xu, F. (2000) Shock-induced transformation of β -Si₃N₄ to a high-pressure cubic-spinel phase. *Appl. Phys. Lett.* 76(25), 3706-3708. 10.1063/1.126756.
- [104] Mo, S-D.; Ouyang, L. & Ching, W. Y. (1999) Interesting Physical Properties of the New Spinel Phase of Si₃N₄ and C₃N₄. *Phys. Rev. Lett.* 83, 5046-5049. 10.1103/PhysRevLett.83.5046.
- [105] Schwarz, M.; Miehe, G.; Zerr, A.; Kroke, E.; Poe, B. T.; Fuess, H. & Riedel, R. (2000) Spinel-Si₃N₄: Multi-Anvil Press Synthesis and Structural Refinement. *Adv. Mater.* 12(12), 883-887. 10.1002/1521-4095(200006)12:12<883::AID-ADMA883>3.0.CO;2-C.

- [106] Wada, M.; Solin, S. A.; Wong, J. & Prochazka, S. (1981) Raman and IR absorption spectroscopic studies on α , β , and amorphous Si₃N₄. *J Non Cryst Solids*. 43(1), 7-15. 10.1016/0022-3093(81)90169-1.
- [107] Scardera, G.; Puzzer, T.; Conibeer, G. & Green, M. A. (2008) Fourier transform infrared spectroscopy of annealed silicon-rich silicon nitride thin films. *J. Appl. Phys.* 104(10), 104310. 10.1063/1.3021158.
- [108] Rossnagel, S. (2002) Sputterin and Sputter Deposition. En Seshan, K. (Ed) *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Technologies*. 2nd ed. (pp. 11-43). William Andrew Publishing.
- [109] Waits, R. K. (1978) Planar magnetron sputtering. *J. Vac. Sci. Technol.* 15: 179-187. 10.1116/1.569451
- [110] Wasa, K. (2012) Sputtering Phenomena. En Wasa, K.; Kanno, I. & Kotera, H. (Ed) *Handbook of Sputter Deposition Technology: Fundamentals and Application for Functional Thin Films, Nanomaterials, and MEMS*. (pp. 42-75) William Andrew Publishing.
- [111] Tadjine, R.; Alim, M. M. & Kechouane, M. (2017) The erosion groove effects on RF planar magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.* 309, 573-578. 10.1016/j.surfcoat.2016.12.009.
- [112] Wasa, K. (2012) Sputtering Systems. En Wasa, K.; Kanno, I. & Kotera, H. (Ed) *Handbook of Sputter Deposition Technology: Fundamentals and Application for Functional Thin Films, Nanomaterials, and MEMS*. (78-138) William Andrew Publishing.
- [113] Mattox, D. M. Atomistic Film Growth and Some Growth-Related Film Properties. En Mattox, D. M. (Ed) *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. (pp. 333-398) William Andrew Publishing.
- [114] Albella, J. M. (2003) Mecanismos de nucleación y crecimiento de capas delgadas. En Albella, J. M. (Ed) *Láminas delgadas y recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones*. (pp. 101-124) CSIC.
- [115] Thornton, J. A. (1986) The microstructure of sputter-deposited coatings. *J. Vac. Sci. Technol. A*. 4(6), 3059-3065. 10.1116/1.573628.
- [116] Suryanarayana, C. & Grant N., M. (1998) *X-Ray Diffraction: A Practical Approach*. Springer NY.
- [117] Williams, D. B. & Barry C., C. (2009) *Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science*. Springer NY.
- [118] Reimer, L. (1998) *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. (Hawkes, P.W., Ed.) Springer Berlin, Heidelberg. (obra original publicada en 1985).
- [119] Voigtlander, B. (2015) *Scanning Probe Microscopy: Atomic Force Microscopy and Scanning Tunneling Microscopy*. Springer Berlin, Heidelberg.
- [120] Goldstein, J. I.; Newbury, D. E., Michael, J. R.; Ritchie, W. M.; Scott, J. H. & Joy, D. C. (2018) *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (2da ed.). Springer New York.
- [121] Garcia S., J.; Bausá, Le. E. & Jaque, D. (2005) *An introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. John Wiley & Sons Ltd.
- [122] Tompkins, H. G. & Irene, E. A. (2005) *Handbook of ellipsometry*. William Andrew Publishing, Inc.
- [123] Makino, T. (1983) Composition and Structure Control by Source Gas Ratio in LPCVD SiN_x. *J. Electrochem. Soc.* 130(2): 450-455. doi.org/10.1149/1.2119729.
- [124] Davis E. A. & Mott. N. F. (1970) Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors. *Philos. Mag. J. Theor. Appl. Phys.* 22(179), 903-922. 10.1080/14786437008221061.
- [125] Zanatta, A. R. & Chambouleyron, I. (1995) Absorption edge, band tails, and disorder of amorphous semiconductors. *Phys. Rev. B*. 53(7), 3833-3836. 10.1103/physrevb.53.3833
- [126] Gritsenko, V. A.; Dikovskaja, N. D. & Mogilnikov, K. P. (1978) Band diagram and conductivity of silicon oxynitride films. *Thin solid films*. 51(3), 353-357. 10.1016/0040-6090(78)90299-7.
- [127] Socrates, G. (2001) *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies* (3ra ed.) John Wiley & Sons Ltd.
- [128] Sutton, A. P. (1993) *Electronic Structure of Materials*. Oxford University Press Inc.