



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL, ÓPTICA Y MECÁNICA DEL
OXINITRURO DE SILICIO FORMADO ESPONTÁNEAMENTE
DURANTE EL DEPÓSITO DE NITRURO DE SILICIO POR
ABLACIÓN LÁSER PULSADA

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

PRESENTA:

M EN C. JOHANS STEEVEN RESTREPO PARUMA

TUTOR: DR. STEPHEN MUHL SAUNDERS

IIM-UNAM

CO-TUTOR: DR ENRIQUE CAMPS CARVAJAL

ININ

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

DRA. SANDRA E. RODIL POSADA

IIM-UNAM

DR. ROBERTO SATO BERRÙ

CCADET-UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, MARZO, 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

CONTENIDO

CONTENIDO.....	2
TABLA DE FIGURAS	5
AGRADECIMIENTOS	10
RESUMEN	12
ABSTRACT	14
JUSTIFICACIÓN	16
OBJETIVOS	17
Objetivo General	17
Objetivos Específicos	17
1.0 INTRODUCCIÓN	18
1.1 Antecedentes	19
1.2 Definición del Problema.....	24
2.0 TÉCNICA DE DEPÓSITO Y DIAGNOSTICO DE PLASMA	25
2.1 Ablación Láser pulsada	25
2.2 Diagnóstico de plasmas	27
2.3 Sondas de Langmüir	27
2.4 Espectroscopía de Emisión Óptica.....	33
3.0 METODOLOGÍA DE DEPÓSITO Y CARACTERIZACION DE MATERIALES	36
3.1 Cámara de Depósito	36
3.2 Caracterización por sonda Langmuir.....	37
3.3 Espectroscopía óptica de emisión.....	37
3.4 Perfilometria	39
3.5 Espectroscopía Raman	39
3.6 Nanoindentacion	40
3.6.1 Descripción de la técnica. Método de Oliver y Pharr	41
3.7 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)	44
3.8 Fotoluminiscencia.....	44
3.9 Espectroscopía UV-Vis.....	45
3.10 Espectroscopía de Foto-electrones de rayos X (XPS)	47
3.11 Pruebas de adhesión.....	47
4 ANÁLISIS DE RESULTADOS	48

4.1 Caracterización del plasma, composición química y velocidad de depósito	48
4.1.1 Efecto de la configuración Blanco/Gas	48
4.1.2 Efecto de la presión de nitrógeno en las características del plasma, composición química y velocidad de depósito a fluencia constante.	54
4.1.3 Efecto de la fluencia en las características del plasma, composición química y velocidad de depósito a una presión de 0.4Pa.	58
4.1.4 Efecto de la energía de los iones sobre la composición química y velocidad de depósito para películas depositadas a 1 Pa.	61
4.1.5 Efecto de la presión de nitrógeno sobre la composición química y velocidad de depósito para películas depositadas a una energía de iones de 150eV.	62
4.1.6 Estudio de la dinámica del plasma por OES a diferentes presiones.	64
4.2 Origen de la oxidación del recubrimiento de SiN _x	71
4.3 Resultados Espectroscopía micro-Raman	73
4.3.1 Efecto de la presión de nitrógeno a fluencia constante.	73
4.3.2 Efecto de la fluencia en las películas depositadas a 0.4Pa	75
4.3.3 Efecto de la energía de iones a una presión de depósito de 1Pa.	77
4.3.4 Efecto de la presión sobre las muestras crecidas a energía de iones constante	78
4.3.4 Efecto de la configuración blanco/gas reactivo a una presión de 1Pa.	78
4.4 Espectroscopía UV-Vis.	80
4.4.1 Efecto de la presión en los espectros de transmitancia a fluencia constante	80
4.4.2 Efecto de la fluencia en los espectros de transmitancia para una presión constante de 0.4Pa	82
4.4.3 Efecto de la energía de iones en los espectros de transmitancia a presión constante de 1 Pa	82
4.4.3 Efecto de la presión en los espectros de transmitancia a una energía de iones constante.	83
4.5 Fotoluminiscencia	86
4.6 Microscopía Electrónica de Transmisión TEM	89
4.7 Caracterización por Rayos X.	93

4.8 Propiedades mecánicas	94
4.9 Propiedades Tribológicas	97
5.0 Análisis Complementarios	109
5.1 Análisis XPS alta resolución	109
5.2 Tamaño de cristal y espectroscopía Raman.....	111
6.0 CONCLUSIONES.....	114
Trabajos futuros	116
7.0 REFERENCIAS.....	118

TABLA DE FIGURAS

Fig. 2-1. Esquema de la cámara de ablación láser.....	26
Fig. 2-2. Curva característica I-V para una sonda electrostática.....	28
Fig.2-3. Arreglo experimental para la obtención de las curvas de tiempo de vuelo (TOF).....	30
Fig.2-4. Curvas de tiempo de vuelo utilizadas para el cálculo de la energía cinética promedio de iones y densidad de plasma en diferentes depósitos.....	31
Fig. 2-5. Ejemplo de un espectro de emisión óptica con de un plasma generado al ablacionar en alto vacío un blanco de silicio. Se exhiben las líneas de emisión correspondientes a átomos de silicio una vez ionizado.....	32
Fig.2-6. Esquema representativo del equipo de OES utilizado en este trabajo.....	33
Fig.3-1. Esquema de la cámara de ablación láser.....	36
Fig.3-2. Esquema de medición de espesor.....	39
Fig.3-3. a) Proceso físico involucrado en la indentación de una película delgada sobre un sustrato, b) Representación esquemática de una curva típica de carga.-desplazamiento con la representación de los valores para encontrar la dureza.....	41
Fig.3-4. Gráfica de dE/dE vs E y determinación de la energía de Tauc extrapolando en la región lineal.....	44
Fig. 4-1. Espectro producido por la ablación láser de silicio en una atmósfera de nitrógeno a 1 Pa de presión.....	47
Fig. 4-2. espectroscopía óptica de emisión para las diferentes configuraciones: blanco de silicio/atmósfera (Ar/N ₂), blanco de silicio/atmósfera N ₂ , blanco de nitruro de silicio/atmósfera N ₂ y blanco de silicio/atmósfera (H ₂ /N ₂) a una fluencia de ~7.1 J/cm ²	48
Fig. 4-3. Efecto de la configuración sobre la curva del tiempo de vuelo para una presión de 1Pa y una fluencia de 7.1 J/cm ²	49
Fig. 4-4. Efecto de la configuración en a) la composición química y b) velocidad de depósito para muestras depositadas 60 minutos.....	51
Fig. 4-5. Efecto de la presión sobre las especies excitadas en el plasma a una fluencia constante.....	54
Fig. 4-6. Efecto de la presión sobre a) el tiempo de vuelo, b) energía cinética y densidad de plasma.....	55

Fig.4-7. Efecto de la presión para recubrimientos crecidos a una fluencia constante sobre a) la composición química y b) velocidad de depósito.....	57
Fig.4-8. Efecto de la fluencia en a) la energía de iones, densidad de plasma y b) excitación de especies en el plasma por OES a una presión constante de 0.40Pa.....	58
Fig.4-9. Efecto de la fluencia en a) la composición química y b) velocidad de depósito al depositar recubrimientos a una presión constante de 0.4Pa.....	59
Fig.4-10. Efecto de la energía cinética de los iones en a) composición química y b) velocidad de depósito para una presión de 1Pa.....	61
Fig.4-11. Efecto de la presión de depósito en a) composición química y b) Velocidad de depósito para una energía de iones constante.....	62
Fig.4-12. Efecto de la presión sobre el tiempo de vuelo de las especies a) Si*, b) Si ⁺ y c) N ₂ ⁺ a un centímetro de distancia del blanco de silicio.....	64
Fig.4-13. Efecto de la presión sobre el tiempo de vuelo de las especies a) Si*, b) Si ⁺ y c) N ₂ ⁺ adquiridas a tres centímetros de distancia del blanco de silicio..	67
Fig.4-14. Efecto de la presión sobre el tiempo de vuelo de las especies a)Si*, b) Si ⁺ y c) N ₂ ⁺ adquiridas a seis centímetros de distancia del blanco de silicio.....	69
Figura 4-15. Curva de tiempo de vuelo (TOF) experimental ajustada con diferentes distribuciones gaussianas.....	71
Fig.4-16. Composición química de un recubrimiento depositado a 1.0 Pa y posteriormente recubierto con oro.....	71
Fig. 4-17. Efecto de la presión sobre el espectro Raman de los recubrimientos depositados a fluencia constante.....	74
Fig.4-18. Ampliación del espectro Raman del substrato y muestras depositadas a 10 ⁻⁴ y 0.40Pa.....	75
Fig. 4-19. Efecto de la fluencia sobre el espectro Raman de los recubrimientos depositados a 0.40Pa.....	75
Fig. 4-20. a) Ajuste Lorentziano de los recubrimientos depositados a una fluencia constante y b) cálculo del tamaño de cristal.....	76
Fig. 4-21. Efecto de la energía en a) Ajuste Lorentziana y b) cálculo del tamaño de cristal para las muestras depositadas a 1Pa.....	77
Fig. 4-22. Efecto de la presión en a) Ajuste Lorentziana y b) cálculo del tamaño de cristal para las muestras depositadas a 151eV.....	78

Fig. 4-23. Efecto de la configuración blanco/gas reactivo en el espectro Raman.....	78
Fig.4-24. Efecto de la presión del gas reactivo en él a) coeficiente de absorción y b) band gap de las muestras depositadas a fluencia constante.....	81
Fig.4-25. Efecto de la fluencia en él a) coeficiente de absorción y b) band gap de las muestras depositadas una presión de 0.4Pa.....	82
Fig.4-26. Efecto de la energía cinética de los iones en él a) coeficiente de absorción y b) band gap de las muestras depositadas una presión de 1Pa.....	83
Fig.4-27. Efecto de la presión en él a) coeficiente de absorción y b) band gap de las muestras depositadas una energía de iones constante.....	84
Fig.4-28. Efecto de la presión en la a) el espectro de reflectancia y b) band gap de las muestras depositadas a una energía de iones constante.....	85
Fig.4-29.Efecto de la presión del gas reactivo en la respuesta fotoluminiscente (intensidad normalizada).....	86
Fig.4-30.Efecto de la presión del gas reactivo en la respuesta fotoluminiscente	86
Fig.4-31 Modelo de fotoluminiscencia para un compuesto de nanocristales de silicio/matriz.....	88
Fig.4-32. Efecto de la temperatura sobre la fotoluminiscencia de la muestra depositada a 2Pa.....	89
Fig .4-33. a) Imagen TEM y b) difracción de electrones para la muestra crecida a 0.4Pa.....	89
Fig .4-34. a) Imagen TEM (100000X) y b) difracción de electrones para la muestra crecida a 1Pa.....	90
Fig .4-35. Imagen TEM a)150000X, b) 200000X y b) difracción de electrones para la muestra crecida a 6Pa.....	91
Fig.4-36. imágenes STEM de la muestra crecida a 6Pa a diferentes ampliaciones.....	92
Fig.4-37. Difracción de rayos X para muestras depositadas a 0.4 y 2Pa.....	93
Fig.4-38. Efecto de la presión de nitrógeno en las a) curvas de nanoindentacion normalizadas y b) en las propiedades mecánicas a fluencia constante.....	94

Fig.4-39. Efecto de la presión de nitrógeno en las a) curvas de nanoindentación normalizadas y b) en las propiedades mecánicas a energía cinética constante	95
Fig.4-40. Efecto de la energía cinética de los iones en las propiedades mecánicas a una presión de 1Pa.	96
Fig. 4-41. Micrografías de la superficie de la rayado para la muestra depositada 1×10^{-4} Pa a) adhesión b) deformación plástica c) agrietamiento y d) formación de debris.....	98
Fig.4-42. Espectros Raman para la prueba de rayado sobre la muestra crecida a 10^{-4} Pa a) secuencia de falla, b)ajuste para la zona deformada y c) ajuste para las partículas de desgaste.....	99
Fig. 4-43. Micrografías de la superficie de la rayado para la muestra depositada a 0.4Pa a) adhesión b) deformación plástica c) agrietamiento, deformación y formación de debris.....	100
Fig.4-44. Espectros Raman para la prueba de rayado sobre la muestra crecida a 0.4Pa (SiN 0.4Pa) a) adhesión y delaminación, b) zona de deformación, partícula abrasiva y debris, c) ajuste de partículas abrasivas y d) ajuste de espectro Raman del debris producido.....	102
Fig. 4-45. Micrografías de la superficie del rayado para la muestra depositada a 1Pa a) adhesión b) deformación y agrietamiento y c) debris.....	103
Fig.4-46. Espectros Raman para la prueba de rayado sobre la muestra crecida a 1Pa (SiN 1Pa) a) espectro de la zona de deformación y debris, b) espectro ampliado del espectro de deformación y debris y c) ajuste del espectro de debris.....	104
Fig. 4-47. Micrografías de la superficie del rayado para la muestra depositada a 2Pa a) Delaminación local b) Partículas abrasivas y c) debris.....	105
Fig.4-48. Espectros Raman para la prueba de rayado sobre la muestra crecida a 2Pa (SiN 2Pa) a) espectro de la zona de deformación, partícula abrasiva, delaminación y debris y b) ajuste de la señal de debris.....	107
Fig.4-49. Micrografías de la superficie del rayado para la muestra depositada a 4Pa a) deformación y delaminación, b) delaminación total y c) espectro de las zonas de interés.....	108

Fig.4-50. Micrografías de la superficie del rayado para la muestra depositada a 6Pa a) deformación y delaminación, b) delaminación total y c) espectro de las zonas de interés.....	108
Fig.4-51. Efecto de la presión sobre la carga crítica de delaminación en las muestras crecidas a diferente presión.....	109
Fig.5-1. Efecto de la presión sobre el espectro XPS de silicio (Si 2P).....	110
Fig. 5-2. Comparación de las señales se Si _{2p} con los diferentes estados de oxidación de silicio.....	110
Fig. 5-3.Efecto del tamaño de cristal en la posición del pico de silicio donde la barra de error representa el ancho del pico usando el modelo de confinamiento de fonón.....	111
Fig. 5-4. a) Espectros Raman de las muestras depositas a diferente presión a fluencia constante sin ningún tratamiento de señal y b) comparación entre el tamaño de cristal calculado por el ancho medio y la posición del pico.....	112
Fig.5-5. Simulación de señales Lorentzianas para un tamaño de grano de 5 y 10 nm.....	113

AGRADECIMIENTOS

- A los doctores Stephen Muhl y Enrique Camps por ayudarme con el desarrollo, asesoría, planteamiento y corrección de esta investigación.
- A CONACYT por la beca otorgada durante cuatro años
- Al instituto nacional de investigaciones nucleares por dejarme usar sus equipos para el desarrollo de mi tesis de doctorado.
- Al instituto de investigaciones en materiales de la universidad nacional autónoma de México por permitirme usar los diferentes equipos de caracterización
- Al programa de estudio de posgrado por otorgarme apoyos para ir a diferentes congresos que me permitieron capacitarme e incorporar diferentes análisis a esta tesis.
- A la doctora Sandra Rodil por su asesoría y ayuda en el análisis de las propiedades ópticas de los materiales depositados.
- Al doctor Roberto Sato por su asesoría en las mediciones de espectroscopía Raman.
- Al doctor Mario Miki Yoshida del CIMAV por ayudarme con las mediciones de microscopia electrónica de transmisión.
- Al doctor Guillermo Santana por prestarme el equipo de fotoluminiscencia de su laboratorio y ayudarme a mejorar la discusión sobre esta propiedad del material.
- Al técnico del microscopio electrónico de transmisión del ININ por ayudarme a hacer las imágenes de mi material.
- A la M en C Adriana Tejeda del IIM por las mediciones de difracción de rayos X.
- Al técnico Rafael Basurto por las mediciones de espectroscopía de fotoelectrones.
- Al Doctor José Quiñones por prestarnos el blanco de Nitruro de silicio para hacer pruebas piloto.
- A la M en C Laura Rivera por enseñarme y ayudarme a hacer las mediciones de espectroscopía UV-Vis
- A la M en C Osmar Depablos por las mediciones de reflectancia especular.

- A el M en C Julio Cruz por su ayuda en las mediciones de Rutherford Backscattering y las diversas discusiones de plasmas que tuvimos durante el desarrollo de este trabajo.
- A mi esposa y mi familia por todo el apoyo y ánimo durante estos años.
- Finalmente a todos con los que tuve discusiones de los resultados obtenidos durante en el análisis de mis muestras ya que me permitieron ser mas critico con mis resultados y ampliar los análisis.

RESUMEN

El nitruro de silicio en forma de película delgada ha sido depositado por diversas técnicas por más de 30 años pero particularmente por la técnica de ablación láser pulsada (PLD por sus siglas en inglés pulsed laser deposition) algunas investigaciones reportan la formación de oxinitruro de silicio sin añadir oxígeno intencionalmente durante o posterior al depósito (recocido en atmósfera reactiva). A pesar de que este fenómeno de oxidación ha sido reportado por varios investigadores aun no se tiene claridad de cómo ocurre esta oxidación parcial, ni que parámetros de depósito intervienen en este proceso y que propiedades tienen las películas depositadas.

Para entender que parámetros intervenían en este proceso primero se depositaron películas de nitruro de silicio con diferentes configuraciones blanco (Si_3N_4 , Si) /gas reactivo (N_2 , N_2/Ar , N_2/H_2) para establecer si este era un parámetro que influía en la cantidad de nitrógeno y oxígeno introducido en las películas. Encontrando que la configuración ablación de un blanco de silicio en una atmósfera de nitrógeno origina la mayor introducción de nitrógeno y la menor cantidad de oxígeno en las películas obtenidas.

La configuración blanco de silicio en una atmósfera de nitrógeno se escogió para evaluar diferentes parámetros de depósito para encontrar cuál variable de depósito controlaba la introducción de nitrógeno y oxígeno. Los experimentos que se realizaron fueron: el efecto de la presión a fluencia de láser constante, el efecto de la presión de nitrógeno a energía cinética de iones constante y la influencia de la energía de los iones a 1 Pa. Todos los resultados señalaron que la introducción del oxígeno y nitrógeno en el recubrimiento depende principalmente de la presión de trabajo (nitrógeno). De manera que para presiones por debajo de 1 Pa no hay nitrógeno suficiente para que reaccione el silicio, formando un recubrimiento rico en silicio con un 15 % at de oxígeno pero la cantidad de nitrógeno fue menor al 15 % at mientras que para presiones muy altas predomina la introducción de oxígeno alcanzando valores hasta de 55 % at para una presión de 6 Pa. La presión de 1 Pa presentó la mayor incorporación de nitrógeno de todos los recubrimientos.

Por otra parte la caracterización estructural mostró que los recubrimientos depositados a una presión igual o mayor a 1 Pa presentan la formación de

nanocristales de silicio a temperatura ambiente, lo cual es muy atractivo para aplicaciones ópticas. Ya que en la mayoría de los reportes de formación de nanocristales por la técnica de ablación láser pulsada se requiere de un post-tratamiento para inducir la formación de estos o el depósito a altas temperaturas. Los nanocristales fueron caracterizados por microscopia electrónica de transmisión y se observó su fotoluminiscencia al ser irradiados por un láser ultravioleta.

Las propiedades mecánicas mostraron que el material alcanza una dureza y un módulo de elasticidad máxima de 14 GPa y 120 GPa respectivamente. Para una presión mayor a 2 Pa las propiedades mecánicas decrecen rápidamente debido a la presencia de grietas y defectos en la microestructura.

La prueba de rayado mostró que la carga induce la transformación del material en la zona deformada y partículas de desgaste, produciendo la formación de diferentes fases de silicio como la hexagonal y la cubica centrada en las caras.

ABSTRACT

Silicon nitride in the form of thin film has been deposited by several techniques for more than 30 years, but particularly by the laser ablation technique some investigations report the formation of silicon oxynitride without adding oxygen intentionally during or after the deposit (annealing in atmosphere Reactive). Although this phenomenon of oxidation has been reported by different investigators, it is still unclear how this partial oxidation occurs or what deposit parameters are involved in this process and what characteristics the deposited films have.

In order to understand what parameters were involved in this process, silicon nitride films with different target (Si_3N_4 , Si) /reactive gases configurations (N_2 , N_2/Ar , N_2/H_2) were deposited to establish if this was a parameter that influenced the nitrogen and oxygen introduced into the films. Finding that a silicon target in a nitrogen atmosphere produced the maximum amount of nitrogen. As this configuration presented the maximum amount of nitrogen was chosen to evaluate which deposition parameters controlled the introduction of nitrogen and oxygen.

The experiments that were carried out were: the effect of pressure at constant laser fluence, the effect of nitrogen pressure on constant ion kinetic energy and the influence of ion energy at 1 Pa. All the results indicated that the introduction of oxygen and nitrogen in the coating depends mainly on the working pressure (nitrogen), so that for pressures below 1 Pa there is not enough nitrogen to react the silicon, forming a coating rich in silicon with 15 % of oxygen, but the amount of nitrogen was less than 15 % at whereas for pressures higher than 1 Pa the introduction of oxygen predominates reaching values up to 55 % at for a pressure of 6 Pa. So for the pressure of 1 Pa the greater reactivity of the nitrogen with the silicon is reached.

On the other hand the structural characterization showed that the coatings deposited at pressures greater than or equal to 1 Pa present the formation of silicon nanocrystals at room temperature, which is very attractive for optical applications since in most reports of the nanocrystals formation by The technique of pulsed laser ablation requires a post-treatment to induce the formation of these or the deposit at high temperatures. The nanocrystals were

characterized by transmission electron microscopy and their photoluminescence was observed when irradiated by an ultraviolet laser.

The mechanical properties showed that the material achieves hardness and a modulus of maximum elasticity of 14 GPa and 120 GPa respectively. For a pressure greater than 2 Pa the mechanical properties decrease rapidly due to the presence of cracks and defects in the microstructure.

The scratch test showed that the load induces the transformation of the material in the deformed zone and wear particles, causing the formation of different phases of silicon such as hexagonal and cubic centered in the faces.

JUSTIFICACIÓN

El nitruro de silicio es un material que ha sido ampliamente estudiado debido a sus propiedades ópticas, eléctricas, mecánicas, tribológicas, estabilidad química y térmica entre otras, lo cual ha permitido que sea usado en la industria microelectrónica, dispositivos médicos y aplicaciones de desgaste a alta temperatura. A pesar de esto nuevas aplicaciones de este siguen siendo investigadas, ya que se puede usar como matriz amorfa en recubrimientos súper-duros o bajo ciertas condiciones pueden formarse nanocristales de silicio en una matriz de nitruro de silicio, lo cual origina fotoluminiscencia por efecto de confinamiento cuántico lo que tiene amplias aplicaciones. El depósito de este no ha sido explorado ampliamente en ablación por láser pulsado ya que se ha observado la oxidación parcial de las películas depositadas, lo cual ha sido reportado por diferentes autores que coinciden en la baja reactividad del nitrógeno por esta técnica. Una diferencia por lo cual es interesante explorar este material por ablación láser es que la energía de los iones durante el depósito es de cientos de electrón voltios mientras que por las técnicas que comúnmente se deposita el nitruro de silicio la energía de los iones no es mayor a 20 electrón volts.

Sobre la oxidación parcial del material ningún estudio ha demostrado como ocurre este fenómeno y con qué parámetro de depósito está relacionado. De manera que el interés principal de este trabajo es caracterizar el oxinitruro de silicio formado espontáneamente al depositar nitruro de silicio por ablación láser y estudiar como los parámetros de depósito afectan la composición química, velocidad de depósito, estructura, propiedades ópticas, mecánicas y tribológicas para conocer las aplicaciones potenciales que tendría este material en forma de película delgada.

OBJETIVOS

Objetivo General

Estudiar la estructura, composición química, propiedades ópticas, mecánicas y tribológicas de las películas de oxinitruro de silicio formadas espontáneamente al depositar nitruro de silicio bajo diferentes configuraciones blanco substrato y parámetros del plasma.

Objetivos Específicos

- Caracterizar la química, energía cinética de los iones y densidad del plasma de los diferentes sistemas para establecer si hay una relación entre las características del plasma y las propiedades de las películas.
- Caracterizar la dinámica del plasma por medio de espectroscopía óptica de emisión para diferentes presiones y posición de colector.
- Estudiar la composición química de las películas depositadas por medio de espectroscopía de fotoelectrones (XPS).
- Estudiar el efecto de los parámetros de depósito sobre las propiedades ópticas usando espectroscopía UV-vis.
- Caracterizar la estructura por espectroscopía Raman y determinar el efecto de los parámetros de depósito sobre la posición de las señales observadas.
- Determinar las propiedades mecánicas de los recubrimientos depositados usando nanoindentación por la técnica de Oliver y Pharr.
- Establecer si las películas depositadas contienen nanocristales de silicio por microscopía electrónica de transmisión.
- Medir la respuesta fotoluminiscente de las películas al ser irradiadas con un láser ultravioleta.
- Establecer si durante la prueba de rayado se inducen transformaciones de fase por el paso de la carga usando espectroscopía Raman.

1.0 INTRODUCCIÓN

El nitruro de silicio es un material usado en diversas aplicaciones por sus altas propiedades mecánicas, tribológicas, estabilidad térmica, química y resistencia a la oxidación. En volumen es ampliamente usado en motores de vehículos de propulsión, componentes de rotación de alta temperatura (rodamientos, balineras) y piezas donde se combina la alta temperatura y el desgaste en general, debido a que sus propiedades mecánicas se mantienen con la temperatura y tiene una alta resistencia al choque térmico lo que evita la fatiga. Otro campo donde este material ha sido usado es en aplicaciones biomédicas debido a su alta estabilidad química y compatibilidad con el cuerpo permitiendo fabricar dispositivos como prótesis de cadera y otras prótesis ortopédicas.

Industrialmente el nitruro de silicio se sinteriza por el método de nitruración del silicio en polvo. Donde el silicio se calienta en una atmósfera del nitrógeno a temperaturas entre 1100-1450 °C en la presencia de un catalizador de hierro. La pureza del producto depende de la pureza de los materiales de partida, de la cantidad de catalizador usada, y del grado al cual se remueve el catalizador. El otro proceso comercial es una reacción donde el tetracloruro del silicio o silano reaccionan con amoníaco líquido a bajas temperaturas. El compuesto del silicio se disuelve en un solvente aromático tal como tolueno y la amida de silicio ($\text{Si}(\text{NH})_2$) se forma en la interfaz entre el amoníaco líquido y la fase orgánica. La amida de silicio se separa y se convierte térmicamente a nitruro de silicio cristalino dando por resultado un polvo de la pureza elevada. Una vez se obtiene el polvo de nitruro de silicio este se moldea por presión de polvos en caliente (Hot Pressing Powder) [1].

El nitruro de silicio puede crecer en tres estructuras cristalinas trigonal, hexagonal y cubica denominadas como α , β , y γ respectivamente. Siendo las dos primeras las más comunes debido a que no requieren altas presiones y temperaturas para ser formadas mientras que para estabilizar la fase cubica se requiere elevadas presiones y temperaturas lo cual hace que sea más limitada su producción a pesar de sus altas propiedades mecánicas [1].

Al igual que en volumen el nitruro de silicio tiene diversas aplicaciones en forma de película delgada, como la protección de dispositivos de agentes corrosivos, prevenir la oxidación a alta temperatura, aumentar la vida útil de herramientas

expuestas a desgaste y temperatura [2]. Pero una de las aplicaciones más importante es el uso en la industria microelectrónica [3], donde se usa como superficie de pasivación y encapsulación de dispositivos, puerta aislante de transistores de película delgada, moduladores de onda por su alto band gap. El nitruro de silicio ha sido sinterizado por una variedad de técnicas incluyendo deposición química de vapor asistida por plasma (PE-CVD), deposición asistida de vapor por fuente de iones (IBAD), deposición de vapor por pulverización catódica reactiva (sputtering). En la industria microelectrónica y dispositivos ópticos se ha usado ampliamente las técnicas de PE-CVD y deposición de capa atómica (Atomic Layer Deposition) debido a que no presentan bombardeo de iones sobre la superficie al crecer el material lo que puede causar defectos en los dispositivos, calentamiento local o difusión que producen la disminución de la eficiencia del mismo. Además estas técnicas producen recubrimientos homogéneos con un alto control del espesor a baja escala [3].

A pesar de que es un material que en forma de película delgada ha sido estudiado más de 70 años aun se sigue estudiando con la misma intensidad debido a su versatilidad y propiedades. Analizando la base de datos de science direct se observa que de las 30.661 publicaciones que hay de nitruro de silicio alrededor de 21.000 corresponden a los últimos veinte años manteniendo un promedio superior a las 1000 publicaciones por año, lo cual es superior a muchos compuestos que se usan actualmente en la industria microelectrónica y aplicaciones mecánicas. Esto nos permite asegurar que a pesar de que es un material que se emplea desde hace muchos años sigue siendo un tópico de interés en la ciencia e ingeniería de materiales.

1.1 Antecedentes

Como el objetivo de este trabajo es estudiar el depósito de nitruro de silicio por ablación láser pulsada esta sección se centrara en mostrar los resultados más importantes que se han obtenido por este método.

Uno de los trabajos más amplios publicado sobre el depósito de nitruros por ablación láser pulsada es el de A. Perrone [4] donde expone los resultados obtenidos para CN, TiN, BN, AlN y SiN en general se observa que todos los nitruros excepto el nitruro de silicio pueden ser depositados por esta técnica. Ya que crecen con la estructura cristalina deseada y sin problemas de

contaminación mientras que con el nitruro de silicio se presenta un problema recurrente de contaminación con oxígeno independiente del gas reactivo que se use (nitrógeno molecular o amoníaco), blanco (silicio, nitruro de silicio).

A. Perrone [4] señala que el problema de no alcanzar la nitruración en el silicio es por la alta energía de formación requerida para producir nitruro de silicio comparada con la energía de formación del óxido (la entalpía de formación del Si_3N_4 es -829kJ/mol y el SiO_2 es -911kJ/mol), así que el silicio tendera a enlazarse con el oxígeno residual antes que con el nitrógeno [5].

En este artículo se sugiere que se requiere una alta presión del gas reactivo y una alta energía para lograr que se produzca la reacción [5], pero como es bien sabido incrementar la presión aumenta las colisiones en el plasma lo que contribuye a disminuir la energía de las especies, además incrementar mucho la energía produce el fenómeno de resputtering (impacto de iones de alta energía sobre la película que se está depositando provocando la remoción parcial de esta) [6, 7].

En la literatura se encontraron diferentes sistemas que a lo largo de la historia se han usado para depositar nitruro de silicio por ablación láser sobre los cuales se destacan:

- Un blanco de silicio en una atmósfera reactiva de amoníaco
- Un blanco de silicio en una atmósfera reactiva de nitrógeno
- Un blanco de nitruro de silicio en atmósfera reactiva de nitrógeno
- Un blanco de nitruro de silicio en “vacío”

En la Tabla 1. Se enlistan las referencias mas citadas para este material, mostrando el material del blanco, presión de trabajo, longitud de onda del láser, la presión base, el contenido de oxígeno si se reportó y algunos comentarios sobre la técnica de caracterización usada o el contenido de nitrógeno. Como se puede observar en muchas de las referencias no se reporta la cantidad de oxígeno, por ejemplo Y. Suda y I. Umezú [2, 8] usan blanco de silicio y nitrógeno como gas reactivo, solo caracterizan el material por difracción de rayos x (DRX) y espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) respectivamente. Difracción de rayos X no es una técnica efectiva para caracterizar la posible formación de SiO_x ya que generalmente este es amorfo y si es cristalino esta técnica requiere al menos 10% en masa para poder

detectar un compuesto. Por otro lado I. Umezu [8] asegura por FTIR que entre 5-10 Pa obtiene nitruro de silicio pero el band gap que reporta para esta condición es alrededor de 3 eV lo cual no coincide con el valor para este material (5.5 eV).

Tabla 1. Resumen de referencias para el nitruro de silicio depositado por PLD.

Blanco	Gas Reactivo	Longitud de onda (nm)	Ref	Presión base (Pa)	Contenido de O %at	Comentario
Si	N ₂ (10 Pa)	532	[2]	4x10 ⁻⁴	No reportó	DRX mostró Si ₃ N ₄ y Si
Si	N ₂ (5-25 Pa)	532	[8]	1x10 ⁻⁵	No reportó	FTIR mostró SiN para 5-10 Pa y para presiones mayores SiON.
Si	N ₂	248	[5]	1.3x10 ⁻⁶	No reportó	Estudió del plasma mostrando ionización de Si, SiN _x y N.
Si	N ₂ (0.02 Pa) + ECR plasma	532	[9]	3x10 ⁻³	10-20	10 % at N y 20 % at O sin plasma externo y 43 % at y 10 % at con plasma externo (XPS).
Si	NH ₃ (0.1-100 Pa)	308	[10]	1x10 ⁻⁵	29-43	Contenido de N entre 9-22%at (XPS). DRX muestra mezcla de Si ₃ N ₄ , Si y SiO ₂ .
Si	NH ₃ (5-500 Pa)	308	[11]	4x10 ⁻⁴	>20	Contenido de N entre 9-32 %at dependiendo de la presión. (XPS). DRX muestra mezcla de Si ₃ N ₄ y SiO ₂ .
Si	NH ₃ (0.1-100 Pa)	308	[12]	1x10 ⁻⁵	No reportó	Mostró presencia de la señal de SiO ₂ , Si y SiN en XPS y la proporción de estos varió con la presión.
Si ₃ N ₄	No gas reactivo	193	[13]	1x10 ⁻⁵	10	ninguno
Si ₃ N ₄	N ₂ (10 Pa)	532	[2]	4x10 ⁻⁴	No reportó	DRX mostró Si ₃ N ₄ y Si
Si ₃ N ₄	N ₂ (0.6-6 Pa)	248	[14]	1.3x10 ⁻⁷	No reportó	Reportó contenido de Si y N pero no de O. además reporta que la estructura es porosa.

El uso de amoníaco como gas reactivo incrementa la incorporación de nitrógeno comparado con nitrógeno molecular, alcanzando un valor de 32 % at

pero no logra eliminarse el oxígeno a cantidades por debajo del 20 % at, lo cual muestra que a pesar de ser una molécula más reactiva no logra solucionar el problema de contaminación [10-12].

Además de usar amoniaco también se ha aumentado la temperatura de substrato para lograr una mayor activación del nitrógeno presente en el amoniaco, mostrando que si se aumenta la temperatura de 300 a 600 °C el contenido de nitrógeno aumenta pero la contaminación de oxígeno sigue alrededor al 20 % at [11]

Para depositar el nitruro de silicio a partir de un blanco del mismo material se han probado tres tipos de ambientes vacío, argón y nitrógeno. Para las pruebas en vacío se produce una pérdida de nitrógeno respecto a la estequiometría del blanco, de manera que parte del nitrógeno es reemplazado por el oxígeno debido a la disociación que se produce al momento de la ablación, este fenómeno es común debido a esto en la mayoría de investigaciones que usan un blanco compuesto emplean una atmósfera reactiva para contrarrestar este fenómeno [13]. El uso de argón como gas de fondo produce un fenómeno similar al que se produce en vacío solo que aumenta la ionización por la presencia de este gas de fondo [14]. Finalmente el uso de una atmósfera de nitrógeno como gas reactivo mostró que este produce una mezcla de nitruro de silicio y silicio, obteniendo que alrededor de 1.33 Pa la cantidad de nitruro de silicio es cercana al 100% mientras que a presiones menores a esta, la cantidad de silicio libre llega hasta un 20% [14]. Algo para resaltar en esta investigación es el porcentaje de poros el cual está por debajo del 5% para presiones menores a 1.33 Pa e incrementa rápidamente hasta llegar al 40% para 6 Pa. Lo que llama la atención de este resultado es que no se reporta el contenido de oxígeno a pesar de que caracterizaron la composición química de los recubrimientos por XPS lo cual sugiere que todos los poros del material son poros cerrados.

Actualmente hay un creciente interés sobre el nitruro, oxinitruro y óxido de silicio sub-estequiométrico, ya que se ha encontrado que depositar estos materiales y aplicar un pos-tratamiento produce la formación de nanocristales de silicio embebido en una matriz de cualquiera de estos tres materiales (SiN_x , SiO_xN_y , SiO_x). La combinación de nanocristales de silicio en una matriz

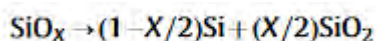
dieléctrica le confiere al material fotoluminiscencia (por confinamiento cuántico) la cual puede variar la longitud de onda de emisión dependiendo del tamaño del nanocrystal y las características de la matriz [15-17].

Una de la técnicas principales que se ha usado para depositar en nitruro de silicio ha sido la de PECVD (deposición química de vapor asistida por plasma por sus siglas en ingles plasma enhanced chemical vapor deposition) ya que es la técnica más común por la cual se produce el nitruro de silicio.

T. Y. Kim [18] usó PECVD para depositar nanocristales de silicio en una matriz de nitruro de silicio logrando un control del tamaño de cristal entre los 2.8 a 6 nm lo cual produjo una variación en la longitud de onda emitida de 950 a 450 nm. Una característica importante que demuestra este artículo es que bajo las condiciones energéticas (plasma y temperatura) y composición química adecuada es posible obtener nanocristales de silicio sin necesidad de un post-tratamiento térmico como lo señalan otros autores donde se requiere recocer los recubrimientos en una atmósfera de oxígeno o nitrógeno generalmente a temperaturas mayores a 700 °C [19].

J. Kim [20] estudió el efecto de la longitud de onda para la formación de nanocristales de silicio por ablación láser usando un blanco de silicio y en una atmósfera de Helio entre 100-300 Pa de presión, observando una relación entre la longitud de onda del láser y la emisión del material, cambiando el pico de emisión de 430 a 650 nm cuando incremento la longitud de onda del láser de 355 a 1064 nm. Todas las muestras requirieron de un recocido a 760 °C en una atmósfera de nitrógeno posterior al depósito.

La separación de fases de silicio sub-estequiométrico envuelve la descomposición en silicio y dióxido de silicio, esta separación de fases se debe al depósito de fases no estequiometrias que al separarse producen la siguiente reacción:



Esta ecuación muestra que cualquier oxido con una composición diferente a SiO₂ (33/66) produce la formación de silicio nanocristalino bajo las condiciones energéticas adecuadas.

La matriz de oxido ayuda a la pasivación de los estados como los centros E' formados en la superficie de los nanocristales y la activación de los centros

radiativos [21]. Estos conceptos químicos de la formación de nanocristales de silicio en una matriz de óxido de silicio pueden ser aplicados para el depósito de nitruro de silicio y oxinitruro de silicio.

Lo complejo de la formación de nanocristales de silicio no es depositar el recubrimiento no estequiométrico ya que con cualquier técnica PVD (deposición física de vapor) o CVD esto podría lograrse fácilmente. El problema radica en que el sistema tenga la suficiente energía de activación durante o después del depósito para lograr la descomposición espinodal que es la responsable de la separación de fases nanocristal de silicio/matriz dieléctrica [21, 22].

Por último la técnica PLD es una técnica promisoría para cumplir con esta condición ya que los plasmas generados por esta técnica son densos y con iones muy energéticos de modo que bajo los parámetros de depósito adecuados se podría alcanzar la energía de activación suficiente para lograr la separación de las fases que de paso al efecto fotoluminiscente sin necesidad de aplicar un pos-tratamiento.

1.2 Definición del Problema

El nitruro de silicio es un material que ha sido ampliamente estudiado por muchas técnicas de depósito especialmente PECVD y sputtering los cuales han permitido la comercialización de este recubrimiento especialmente en la industria microelectrónica y aplicaciones mecánicas a alta temperatura. Por otro lado por PLD hay menos publicaciones relacionadas con este material debido a la dificultad de que el nitrógeno reaccione para formar nitruro de silicio y la oxidación parcial que ocurre del material como se vio en los antecedentes. Sobre esto no se ha hecho una investigación metódica que estudie los diferentes parámetros de depósito para establecer cómo se origina la oxidación parcial del recubrimiento y como los parámetros de depósito afectan la cantidad de nitrógeno y oxígeno introducidos en las películas. Por estas razones este trabajo de investigación abarca la caracterización del plasma, la caracterización química, óptica, estructural, química, mecánica y tribológica de los recubrimientos depositados que están oxidados parcialmente para establecer que aplicaciones podrían tener. Ya que el cambio de la química por la oxidación parcial del nitruro de silicio podría originar propiedades nuevas que

no han sido observadas para el nitruro o el óxido de silicio por separado además la técnica de PLD produce iones con energías con un orden de magnitud mayor que sputtering y PECVD lo que podría originar la formación de otro tipo de estructuras.

2.0 TÉCNICA DE DEPÓSITO Y DIAGNOSTICO DE PLASMA

2.1 Ablación Láser pulsada

Ablación láser pulsada es el depósito de una película por la evaporación causada por un calentamiento local intenso producido por pulsos láser focalizados en un área pequeña. La idea básica de esta técnica es emplear pulsos láser de alta potencia, típicamente láseres de excímero o de Nd:YAG para evaporar una cantidad pequeña de material y depositarla sobre un sustrato. En este caso se utiliza como fuente de energía para la evaporación la energía luminosa concentrada sobre el blanco. Se sabe que con densidades de potencia de entre 10^6 y 10^8 W/cm² casi todos los materiales se vaporizan de manera que al interactuar el material con el láser los electrones son excitados quedando libres lo que hace que los átomos del material pasen a ser iones y al estar tan cerca se repelen electrostáticamente (explosión de Coulomb) tal que se forma un plasma que se desplaza del blanco al sustrato. Cabe aclarar que no todos los átomos son ionizados algunos son vaporizados en estado neutro y en otra zona solo se alcanza la temperatura de fusión [23]. Debido a su naturaleza, la técnica de ablación láser posee características intrínsecas que la hacen muy interesante para la obtención de películas delgadas, proporcionando adicionalmente ventajas especiales para el crecimiento de óxidos y de otros materiales químicamente complejos (multi-componentes). Las principales ventajas de esta técnica son, entre otras:

- Bajo ciertas condiciones experimentales se puede lograr una transferencia congruente (conservación de la estequiometría) entre el blanco y la película formada aunque esto rara vez ocurre debido a que hay pérdida de uno de los componentes.
- La presión de trabajo puede ser cualquier valor desde alto vacío hasta presiones por arriba de la atmosférica debido a que el láser tiene suficiente energía para ionizar el blanco independiente de la presión.

- Como no se aplica ninguna polarización sobre el blanco las propiedades eléctricas o magnéticas del blanco no son un factor que limita el depósito.
- La técnica ofrece la capacidad de controlar el espesor de la película con buena precisión sobre todo si son espesores por debajo de 200nm ya que tiene una baja velocidad de depósito.

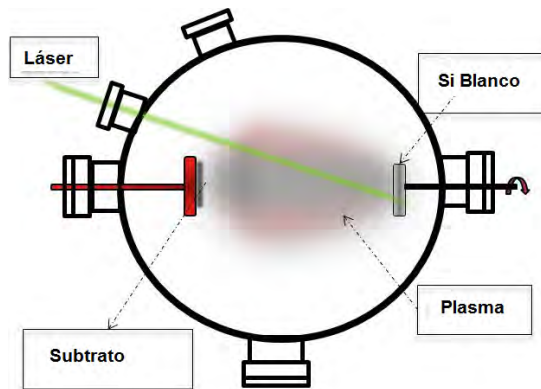


Fig. 2-1. Esquema de la cámara de ablación láser.

A pesar de las numerosas ventajas que ofrece esta técnica, vale la pena señalar que presenta dos inconvenientes importantes. El primero es el salpicado (*splashing*), que consiste en el depósito de gotas del material ablacionado (blanco) con tamaño hasta de varió micras, que se depositan sobre la película que esta creciendo y el segundo se refiere a que el espesor de las películas en el área de depósito no es homogéneo, de manera que limita el tamaño útil de las mismas a unos pocos centímetros cuadrados. Esto en cuanto al uso de sistemas no reactivos pero si se usa un gas reactivo la homogeneidad química y de espesor es aun más difícil de garantizar. Sin embargo es importante mencionar también que dichos inconvenientes se pueden resolver irradiando distintos puntos del blanco o moviendo el sustrato y empleando pulsos láser ultra cortos (duraciones de pico o femto segundos), aunque estas soluciones aumentan el precio y reducen la simplicidad del dispositivo experimental.

Al igual que otras técnicas PVD también se puede emplear un gas reactivo para producir compuestos como óxidos, nitruros, carburos entre otros lo cual hace más complejo el estudio de los plasmas ya también se produce ionización del gas reactivo. Lo interesante de hacerlo por esta técnica es que el material

crece bajo un alto bombardeo iónico lo cual puede generar materiales con una orientación preferencial, esfuerzos intrínsecos o inducir cambios de fases dependiendo de los parámetros del plasma.

2.2 Diagnóstico de plasmas

La fluencia o densidad de energía que se puede definir como la energía láser que se aplica sobre el blanco en un área determinada por la huella producida del láser enfocado, es un parámetro medible muy difundido en la investigación científica para tratar de llevar a cabo el control sobre los experimentos de ablación láser, sin embargo este valor no es sensible a muchos de los cambios que se pueden dar en un depósito, por ejemplo a la presión o a la distancia entre el blanco y el sustrato. Además no se puede evaluar in-situ ya que se mide al terminar el depósito y es muy sensible al enfoque de láser.

Por otro lado, los parámetros de plasma (tales como energía cinética de los iones y densidad de plasma) perciben casi cualquier variación en las condiciones experimentales, por esta razón la caracterización de los plasmas utilizados para depositar películas por PLD es en nuestro caso una herramienta muy útil en la síntesis de los materiales objeto de nuestra investigación. La caracterización de los plasmas se realiza por medio del diagnóstico de plasmas con técnicas como Sondas de Langmuir y Espectroscopía de Emisión Óptica (OES por sus siglas en inglés). A continuación se presentará una breve descripción de estas dos técnicas las cuales son un procedimiento fundamental en nuestro trabajo de investigación.

2.3 Sondas de Langmüir

Esta técnica fue desarrollada por Irving Langmüir en 1924 usando este método es posible determinar parámetros de plasma tales como: la temperatura electrónica (T_e), el potencial de plasma, la densidad de plasma (N_p) y cuando se trabaja con plasmas que se desplazan espacialmente, también se puede obtener la energía cinética promedio de los iones.

La técnica de sonda electrostática es bastante simple, hace uso de un electrodo metálico pequeño generalmente plano con el cual se colectan los iones. La sonda se conecta a una fuente de poder que servirá para

suministrarle un voltaje de polarización a diferentes valores tanto positivos como negativos, ambos relativos a tierra. Al existir una diferencia de potencial entre la sonda y el plasma, se crea un campo eléctrico suficientemente para repeler a los iones o electrones del plasma según sea la polarización [24]. De esta manera, la sonda recolectará una corriente que servirá para obtener información acerca de las condiciones del plasma [25]. Cuando se varía el valor del voltaje de polarización, es factible obtener la curva característica I-V (corriente-voltaje) para la sonda de Langmuir. Una curva I-V típica se muestra en la figura 2-2.

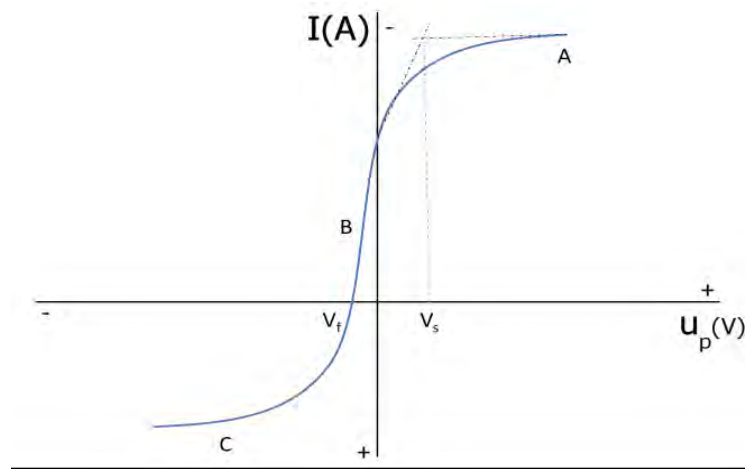


Fig. 2-2. Curva característica I-V para una sonda electrostática.

Aunque es un método que puede perturbar al plasma, es ampliamente usado debido a que es posible realizar mediciones locales, y si se utilizan sondas de dimensiones pequeñas, la perturbación puede no ser tan importante. Cabe hacer la aclaración, que bajo ciertas circunstancias (en particular cuando está presente un campo magnético intenso) la corriente que se genera en la sonda no sólo dependerá de los parámetros de plasma (temperaturas y densidades electrónicas e iónicas) sino también de la manera en que el plasma es producido y mantenido [24]. Vale la pena anotar también que la sencillez de aplicación de este dispositivo contrasta fuertemente con su alta complejidad teórica. Con la finalidad de comprender la información que se obtiene de la característica I-V, analicemos la figura 2-2. La corriente que llega a la sonda (I) es graficada en función del voltaje de la sonda o voltaje de polarización (U_p , voltaje de la sonda respecto a tierra), esta curva puede ser obtenida para plasmas de operación continua o para plasmas pulsados. Cuando nos

situamos en el punto V_s , la sonda se encontrará al mismo potencial que el plasma (usualmente llamado potencial espacial), en este punto no existen campos eléctricos así que las partículas cargadas migraran a la sonda debido a sus velocidades térmicas.

Cuando el voltaje de la sonda es positivo respecto del plasma, debido a que los electrones viajan mucho más rápido que los iones (su masa es menor), la corriente en la sonda será predominantemente negativa, por su parte los iones se verán repelidos y la pequeña corriente iónica se desvanece a medida que el voltaje en la sonda aumenta positivamente. Así cerca de la superficie de la sonda se crea un exceso de carga negativa, la cual seguirá incrementando hasta igualar el valor del potencial de la sonda. Este exceso de carga conforma la denominada capa, que minimiza los efectos del potencial de polarización de la sonda y debido a que existe un campo eléctrico muy pequeño en las afueras de esta capa, el plasma no se ve afectado. Los electrones que llegan a penetrar esta capa son los responsables de generar la corriente electrónica en la sonda y dado que el área de la capa es relativamente constante a pesar de que se incrementa el voltaje de polarización, esto produce una parte plana (región A) en la característica I-V. Esta parte es llamada la región de saturación electrónica. Esto último significa que Cuando el potencial de la sonda es negativo (relativo a V_s), ahora los que serán repelidos son los electrones. La corriente electrónica comienza a descender rápidamente en la zona B denominada la región de transición. La forma de la curva en esta parte, suponiendo una distribución Maxwelliana para los electrones y después de quitar la contribución iónica, deberá ser exponencial. Para finalizar, en el punto V_f (potencial flotante) la sonda tiene la negatividad suficiente para repeler todos los electrones excepto un flujo igual al flujo de iones y por consiguiente no existe una corriente neta. Por lo tanto si se inserta un electrodo aislado en el plasma este asumirá el potencial flotante. Cuando se tienen valores de V_p muy negativos, la mayoría de los electrones serán repelidos y se tendrá una capa de iones así como una región de saturación iónica (región C) que es bastante similar a la región A (de saturación electrónica). Sin embargo, existen dos puntos de asimetría entre las corrientes de saturación iónica y electrónica, derivados directamente de la diferencia de masas, lo cual tiene una afectación

sobre la magnitud de la corriente. El primer punto de asimetría es debido a que las temperaturas iónica y electrónica son desiguales, lo que afectará la formación de la capa notablemente dependiendo de si se está colectando iones o electrones (la especie fría o la especie caliente). El segundo punto está dado por la presencia de campos magnéticos, que afectan más el movimiento de los electrones que el de los iones. Estos dos puntos fueron despreciados en la teoría original de Langmuir y esto hace imposible la simple y llana aplicación de la teoría como fue propuesta por Langmuir. Es posible colocar una sonda en el plasma sin que este se vea perturbado apreciablemente (sólo se crea una perturbación local), por consiguiente esta sonda nos permitirá obtener información valiosa acerca del plasma como es la densidad local del plasma (N_p), la temperatura electrónica (kT_e , k es la constante de Boltzman) y el potencial espacial (V_s).

La temperatura electrónica se puede obtener de la parte B de la característica I-V, dado que está relacionada con la distribución de energía de los electrones siempre y cuando esta distribución sea Maxwelliana. La magnitud de la corriente de saturación electrónica es una medida de $N_p(kT_e)^{1/2}$, de la cual se puede obtener N_p . La corriente de saturación iónica depende de N_p y kT_e y muy ligeramente de kT_i , al menos para los casos más comunes en lo que $kT_i \ll kT_e$, sin embargo la temperatura iónica no se puede medir con sondas. Por último, el potencial espacial puede ser medido localizando la unión entre las regiones A y B de la curva o bien, midiendo V_f y calculando V_s . Es importante hacer notar que existen diferentes tipos de sondas electrostáticas, las más comunes son:

- Sonda cilíndrica sencilla, doble y triple.
- Sonda esférica.
- Sonda plana

Este último tipo de sonda se empleó en el presente trabajo para la caracterización de los plasmas. La figura 2-3 muestra el arreglo experimental de la conexión de la sonda, esta se ubica en la posición del sustrato y por medio de un osciloscopio se recolectan las señales eléctricas provenientes del plasma, estas señales varían en función del tiempo y por la forma que obtienen son llamadas curvas de tiempo de vuelo o curvas TOF (por sus siglas en inglés

Time of flight. Figuras 2-3 y 2-4). La sonda se polariza negativamente de modo que la señal de corriente en la sonda será debida a los iones (los cuales tienen carga positiva) presentes en el plasma. Para medir esta corriente, en el circuito eléctrico mostrado en la figura 2-3 se ubica una resistencia eléctrica ($R = 18 \Omega$), y se registra la caída de voltaje por medio de un osciloscopio de modo que las curvas TOF se pueden graficar quedando representadas como la corriente I en función del tiempo ($I(t)$).

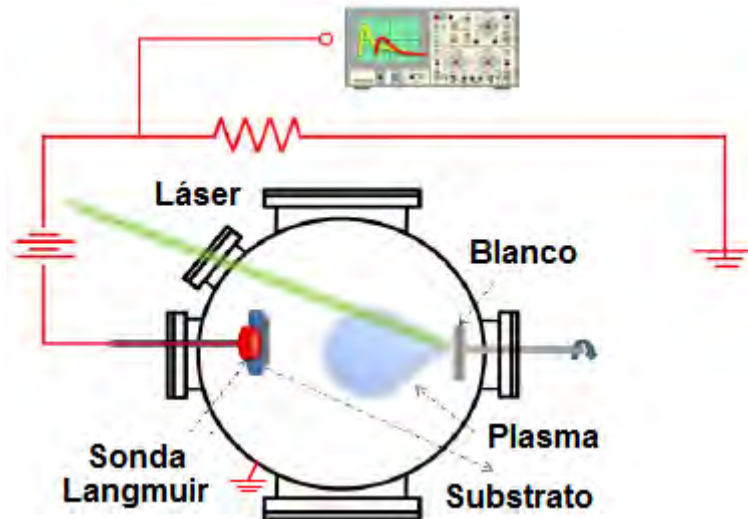


Fig. 2-3. Arreglo experimental para la obtención de las curvas de tiempo de vuelo (TOF).

La energía cinética promedio de los iones puede ser calculada a partir de las curvas TOF obtenidas. En este trabajo se utilizó la metodología propuesta por Bulgakova y sus colaboradores [26]. Para esto, se considera que las curvas TOF presentan una distribución de energía y se asume que solo hay un tipo especie de ión en la pluma del plasma. En la figura 2-4 se muestra a manera de ejemplo una serie de experimentos que se utilizaron para depositar películas de nitruro de silicio ablacionando un blanco de Silicio en una atmósfera de nitrógeno ubicado de frente al sustrato a 6 cm de separación

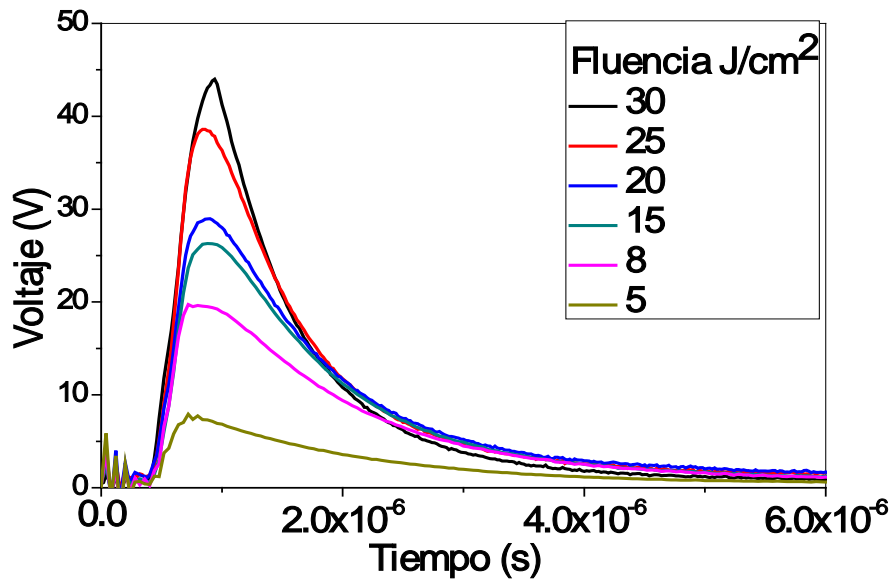


Fig.2-4. Ejemplo de curvas de tiempo de vuelo utilizadas para el cálculo de la energía cinética promedio de iones y densidad de plasma.

La energía cinética promedio (E_p) de los iones que arriban a la sonda (la sonda se ubicó justo en la posición del sustrato) se calculó utilizando la siguiente ecuación [26]:

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{mL^2 \int_0^\tau I(t)t^{-2} dt}{2 \int_0^\tau I(t) dt}$$

Donde m es la masa del ión, v es la velocidad del ión, L es la distancia entre el blanco y el sustrato, $I(t)$ es la corriente que circula por la sonda y t es el tiempo que tardan los iones en recorrer la distancia L (Distancia entre el blanco y el sustrato) [26]. La densidad del plasma puede ser calculada a partir de la fórmula propuesta por Bohm y sus colaboradores. Tiene la forma:

$$N_p = \frac{I_{sat}}{0.6Ae \sqrt{\frac{kT_e}{m}}}$$

Donde N_p es la densidad del plasma, I es la corriente en la sonda, A es el área de la sonda, T_e la temperatura electrónica, m la masa del ión y k es la constante de Boltzmann [27]. La corriente de saturación I_{sat} , se obtiene a partir de la curva TOF calculando el valor máximo de $I(t)$ y T_e se calcula a partir de la curva característica I-V para un plasma. Esta teoría se basa en la formación de

una funda (sheat) enfrente de una superficie cargada negativamente. Por los estudios hecho en el laboratorio anteriormente la temperatura electrónica para los plasmas estudiados en esta investigaciones esta alrededor de 4eV.

2.4 Espectroscopía de Emisión Óptica

La espectroscopía de Emisión Óptica OES (Optical Emission Spectroscopy), es una de las primeras técnicas instrumentales que han sido establecidas para realizar análisis elemental. Es un método ampliamente usado para analizar sistemas que emiten luz, además de ser una técnica que no perturba el plasma observado ni es destructiva que permite monitorear in situ los procesos que ocurren dentro de un plasma. En esta técnica, se hace un registro de la intensidad de la luz emitida en la parte óptica del espectro electromagnético (usualmente entre los 200 y 700nm) correspondiente a cada longitud de onda. Así este registro será el espectro de emisión (Figura 2-5), el cual será utilizado para el análisis del plasma.

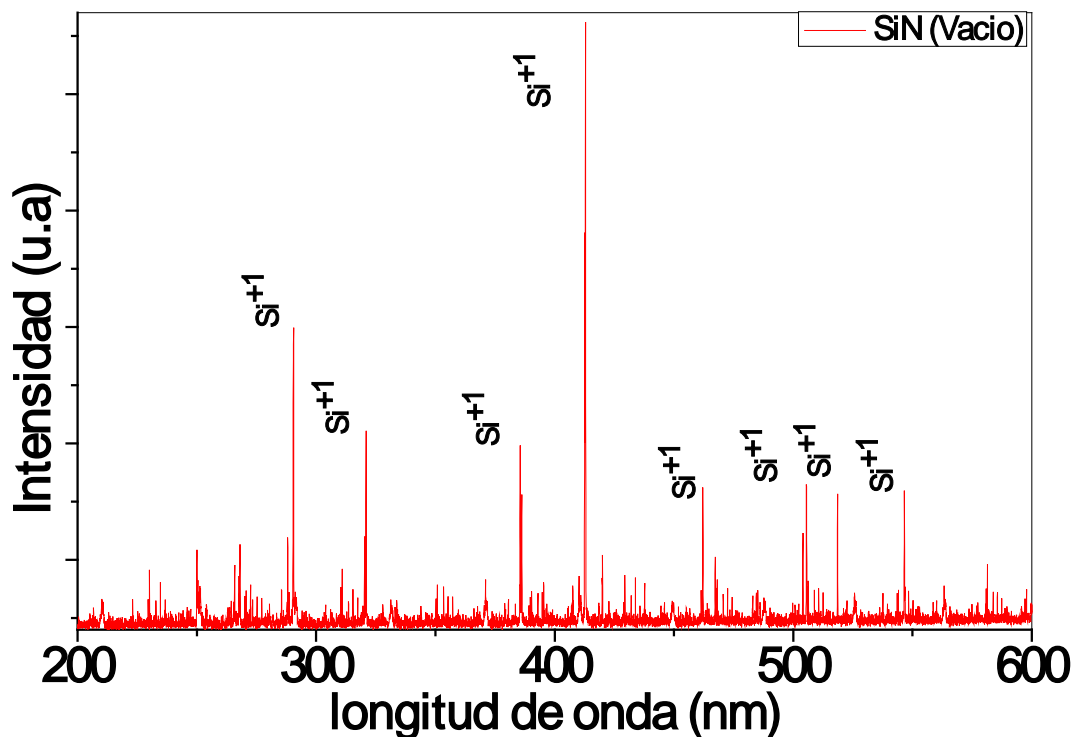


Fig. 2-5. Ejemplo de un espectro de emisión óptica del plasma generado al ablacionar en alto vacío (10^{-4} Pa) un blanco de silicio. Se exhiben las líneas de emisión correspondientes a silicio una vez ionizado.

En el átomo, los electrones se encuentran distribuidos en diferentes niveles energéticos. Estos niveles tienen energías bien definidas y es posible que los electrones se muevan de un nivel energético hacia uno de mayor energía si se les suministra la energía necesaria. Cuando los electrones regresan a su nivel de energía original, existe una emisión de radiación electromagnética que genera un espectro de líneas de emisión, en el que la longitud de onda (λ) de estas líneas está relacionada con la diferencia de energía (ΔE) que existe entre los niveles involucrados en la transición. La diferencia de energía se puede conocer por medio de

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

En donde h es la constante de Planck y c la velocidad de la luz.

El espectro de líneas de emisión es característico del elemento que lo genera, por lo tanto, es posible utilizarlo para determinar la presencia de un elemento por encima de una concentración detectable. La identificación de las líneas de emisión servirá para realizar un análisis del plasma, con esto, será posible conocer las especies excitadas presentes. La intensidad de las líneas de emisión está relacionada directamente con la concentración de las especies en un estado excitado a través de la siguiente ecuación

$$I_{nm} = \frac{1}{2\pi} N_p P_{nm} h\nu_{nm}$$

I_{nm} es la intensidad de la emisión, N_p es el número de átomos o iones en estado excitado, P_{nm} es la probabilidad de transición del estado excitado al estado base y ν_{nm} es la frecuencia de emisión correspondiente a la transición.

De esta manera, realizando un análisis de la intensidad de las líneas de emisión en el espectro de emisión óptica se puede saber cuáles son las especies excitadas más abundantes en el plasma [28]. Cabe aclarar que OES solo permite observar las especies excitadas de manera que se puede hacer una relación entre estas pero hay una incertidumbre debido a que cada especie presenta diferente probabilidad de excitación por lo cual no se puede establecer una relación directa entre intensidad y cantidad de especies. Además se requiere de una calibración de la intensidad ya que dependiendo de

la región donde se mida varió la intensidad de las líneas observadas debido cambios instrumentales porque la capacidad del equipo no es igual en todo el rango de longitud de onda.

En general, el equipo utilizado para realizar la espectroscopía de emisión óptica consiste de:

- Sistema de lentes: sirve para recolectar la luz emitida por el plasma, en el extremo de una fibra óptica, reduciendo así la zona de observación a un cilindro de aproximadamente 5 mm de diámetro.
- Fibra óptica: se encarga de conducir la luz recolectada hacia la rendija de entrada del espectrómetro.
- Espectrómetro: separa las diversas longitudes de onda de la luz colectada,
- Sistema de detección: detecta la señal luminosa, puede consistir de una cámara CCD (con tiempos de apertura de hasta 5 ns) o un tubo fotomultiplicador,
- Una interface gráfica: permite desplegar la intensidad luminosa como función de la longitud de onda.

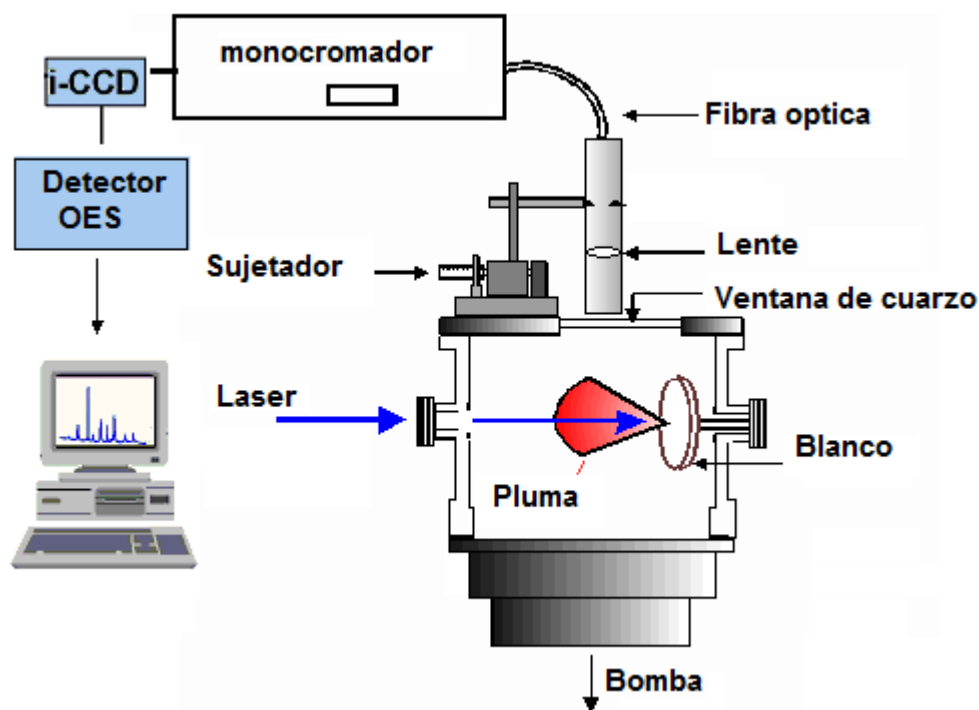


Fig. 2-6. Esquema representativo del equipo de OES utilizado en este trabajo.

Además la técnica de Espectroscopía de Emisión Óptica presenta la ventaja de ofrecernos buena resolución espacial y una alta resolución temporal sin que ejerza una perturbación sobre el plasma.

3.0 METODOLOGÍA DE DEPÓSITO Y CARACTERIZACION DE MATERIALES

3.1 Cámara de Depósito

La figura 3-1 presenta un esquema del sistema de ablación láser usada para este desarrollo de este trabajo que consiste en una cámara de vacío de acero inoxidable evacuada con una bomba turbo molecular apoyada por una mecánica a una presión base de 1.0×10^{-4} Pa. Para alcanzar esta presión la cámara inicialmente evacuada a una presión de 1 Pa por una bomba mecánica, posteriormente se usó una bomba turbomolecular y la cámara fue calentada por 20 minutos para eliminar el agua adsorbida en las paredes. Durante el depósito la cámara fue llenada con diferentes gases reactivos como se muestra en el diseño de experimentos (Tabla 3-1). La ablación láser se realizó con un láser de Nd:YAG con una emisión en 1064nm, una duración de pulso de 5ns y una frecuencia de 10Hz.

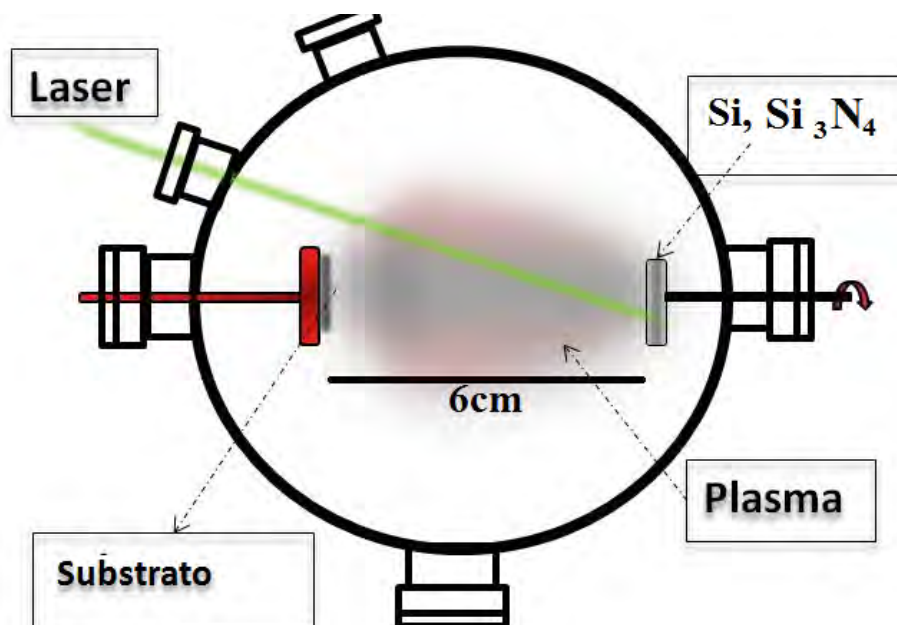


Fig.3-1. Esquema de la cámara de ablación láser.

3.2 Caracterización por sonda Langmuir

Los parámetros del plasma, energía cinética promedio y densidad de plasma fueron medidos por el Tiempo de vuelo (TOF) usando una sonda plana de Langmuir de 6mm de diámetro con un voltaje de polarización de -50V usando el procedimiento de Bulgakova [26]. Para estas mediciones el sustrato fue reemplazado por la sonda plana en la misma posición, la medida de la corriente de prueba fue obtenida midiendo la caída de voltaje a través de una resistencia de 18 ohm, este voltaje fue medido usando un osciloscopio digital de Tektronix 500MHz.

3.3 Espectroscopía óptica de emisión

La espectroscopía óptica de emisión (OES) de las descargas fue llevada a cabo usando un espectrógrafo (Spectra Pro 500i) equipado con un dispositivo de carga acoplada intensificada rápida (ICCD). La luz emitida por el plasma fue colectada por un sistema de lente y focalizada en una fibra óptica de cuarzo y transportado al espectrógrafo. Las mediciones de OES fueron usadas para identificar las especies generadas durante la ablación láser. Los espectros fueron tomados con un tiempo de retraso de 100ns (delay) y un tiempo de apertura de 500ns (gatewidth), con una rejilla de 1200 tomando rangos de 40nm hasta completar un rango de 200-600nm con una resolución de 0.42 Angstroms.

La Tabla 3-1. Muestra el diseño de todos los experimentos llevados a cabo durante esta investigación.

Tabla.3-1. Diseño de experimentos

Efecto de la Configuración Blanco/Gas Reactivo				
Blanco	Gas reactivo	Fluencia	Tiempo de deposito	Caracterización usada
Silicio	N ₂ /Ar (40/60)	~7.1 J/cm ²	60 min	Sonda Langmuir, OES, Composición química, velocidad de depósito y espectroscopía Raman
Silicio	N ₂			
Silicio	H ₂ /N ₂ (90/10)			
Si ₃ N ₄	N ₂			
Efecto de la Presión del gas Reactivo N₂ a Fluencia Constante (~4.73 J/cm²)				

Blanco	Gas reactivo	Presión (Pa)	Tiempo de deposito	Caracterización usada
Silicio	N ₂	1x10 ⁻⁴ 0.4 1 2 6	60 min	Sonda Langmuir, OES, Composición química, velocidad de depósito, espectroscopía Raman, espectroscopía UV-vis, nanoindentación y TEM
Efecto de la fluencia a Presión constante (0.4 Pa)				
Blanco	Gas reactivo	Fluencia (J/cm ²)	Tiempo de deposito	Caracterización usada
Silicio	N ₂	4.86 5.5 8.22 9.18 12.21 22.46	60 min	Sonda Langmuir, Composición química, velocidad de depósito, espectroscopía Raman y espectroscopía UV-vis,
Efecto de la Energía cinética de los iones a Presión constante (1 Pa)				
Blanco	Gas reactivo	Energía Cinética (eV)	Tiempo de deposito	Caracterización usada
Silicio	N ₂	67 101 149 210 254	60 min	Sonda Langmuir, Composición química, velocidad de depósito, espectroscopía Raman y espectroscopía UV-vis.
Efecto de la Presión del gas Reactivo N₂ a Energía Cinética de los iones (151 eV)				
Blanco	Gas reactivo	Presión (Pa)	Tiempo de deposito	Caracterización
Silicio	N ₂	1x10 ⁻⁴ 0.4 1 2	60 min	Sonda Langmuir, Composición química, velocidad de depósito, espectroscopía Raman,

		4		espectroscopía UV-vis, nanoindentación y prueba de rayado.
		6		

Las mediciones de fluencia se hicieron midiendo el ancho dejado por la ablación en el blanco después de terminar el depósito por medio de un microscopio. Para los experimentos a fluencia constante se mantuvo fija la posición de la lente.

3.4 Perfilometría

Para medir el espesor se usó la técnica de perfilometría de contacto. La cual se basa en barrer la superficie con una punta de diamante la cual por medio de un láser transmite los cambios en la superficie de la película. El perfilómetro de contacto que se usó fue un Tenkor XP-2 del laboratorio de física del plasma del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ). Sobre cada muestra se realizaron 8 medidas, 4 medidas en el centro y 4 en los bordes para tener una distribución completa del espesor de la película con una distancia de recorrido de 1.5mm. Todas las muestras excepto sobre las que se usaron para medir fotoluminiscencia (silicio) y TEM (sal) fueron preparadas sobre cuarzo.

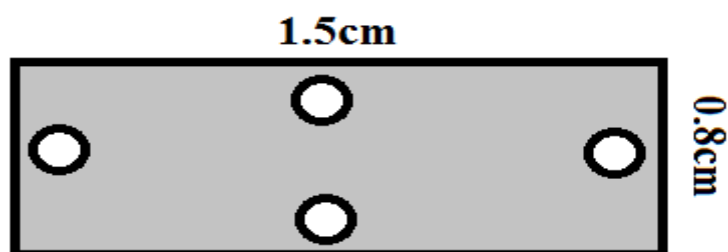


Fig.3-2. Esquema de medición de espesor

3.5 Espectroscopía Raman

Para caracterizar la estructura de las películas depositadas y los productos de el desgaste en la prueba de rayado se usó un sistema de Espectroscopía Micro-Raman HR Lab RAM 800 del laboratorio de física del plasma del ININ equipado con un microscopio confocal BX 40, el equipo usa un láser Nd:YAG (532nm) con un objetivo de 50X. La potencia del láser fue regulada usando un filtro neutral de densidad (OD= 0.3) para prevenir el calentamiento y los cambios estructurales en las muestras, esto se verificó analizando que no

hubieran cambios en las señales después la medición. Una cámara CCD fue usada para tomar el espectro, para cada medición se tomó un promedio de 50 cuentas acumuladas y un tiempo de adquisición de 5 segundos. Todos los espectros fueron calibrados usando la línea de 520.7cm^{-1} de silicio antes y después de cada medición. Para la obtención del tamaño de nanocrystal se usó el modelo de confinamiento cuántico de un fonón modificado [29] que usa las siguientes ecuaciones para diferentes parámetros obtenidos por espectroscopía Raman.

$$A(D) = 1.4 \times 10^{-2} D^{-3}$$

$$\Gamma_{\text{NC}}(D) = \Gamma_{\text{Si}} + 60.0 D^{-4}$$

$$\omega_{\text{NC}}(D) = \omega_{\text{Si}} - 34.8 D^{-2}$$

Donde A, Γ , ω y D representa la intensidad, ancho medio de pico, centro del pico y tamaño de cristal respectivamente. El subíndice Si es el valor del parámetro para el silicio en volumen. Estas ecuaciones se deducen de la teoría clásica de radiación que predice una señal Lorentziana para la oscilación de dipolo para el silicio pero esta ecuación se modifica por la interrupción de la simetría traslacional por la disminución del tamaño de grano y la presencia de una matriz amorfa [29].

Para hacer el ajuste Lorentziano que permitiera usar estas ecuaciones se usó el programa Fitik 0.9.8. Para los análisis en este trabajo se usó la fórmula de posición ω la cual ha mostrado ser más efectiva para este tipo de análisis [29].

3.6 Nanoindentacion

Para evaluar las propiedades mecánicas de todos los recubrimientos se usó un nanoindentador CSM laboratorio de física del plasma del ININ, debido a que muchas de las películas tenían un espesor menor a 500nm se realizaron pruebas con cargas que sobrepasaron el 10% de espesor debido a que a cargas menores a 3mN las medidas no eran reproducibles por la rugosidad y defectos de las películas. Para evaluar la reproducibilidad de las propiedades mecánicas se realizó para todas las muestras 10 mediciones y se tomaba como criterio que al menos 5 de estas fueran reproducibles tanto en valores como en comportamiento de la curva carga profundidad. La técnica de

nanointentación se basa en la penetración de un material con un indentador de una geometría piramidal la cual penetra progresivamente el material a medir a una carga programada midiendo al mismo tiempo la penetración lo cual permite calcular la dureza y el módulo de elasticidad de películas delgadas.

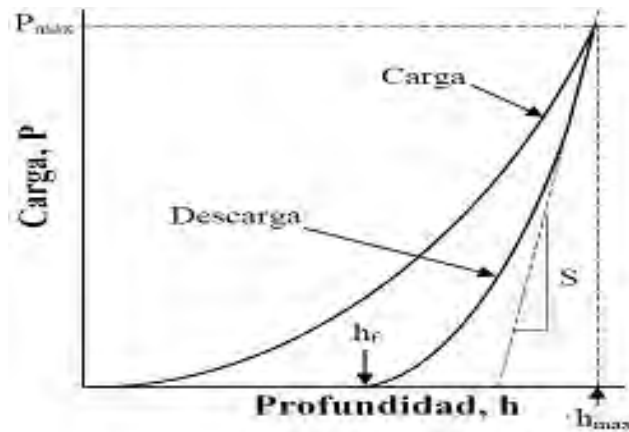
3.6.1 Descripción de la técnica. Método de Oliver y Pharr

El indentador que se usa frecuentemente para este tipo de técnicas es el indentador Berkovich de diamante, un indentador piramidal de tres caras con la misma relación profundidad-área que el indentador Vickers. El indentador Berkovich se usa por estas razones: primero se puede hacer un mejor acabado de la punta; segundo porque en un indentador agudo se logra mejor resolución de las áreas de contacto muy pequeñas y tercero, se logra una mejor uniformidad en el área de contacto [30].

En este ensayo se registra la carga P y el desplazamiento h del indentador continuamente, una curva típica de carga-descarga en función del desplazamiento final del proceso la cual se observa en la figura 3-3a, en la cual también se puede medir las cantidades involucradas en el análisis, estas son: carga máxima (P_{max}), desplazamiento de la carga máxima (h_{max}), y la rigidez inicial en el proceso de descarga, $S_{max}=dP/dh$.

Cuando el indentador penetra en la película, ocurre tanto una deformación elástica como plástica produciéndose una huella en la película que está relacionada con la forma del indentador y que sirve para calcular la dureza, de la siguiente manera, h_c que es la profundidad de contacto del indentador con la película bajo carga y h_s es el desplazamiento elástico de la superficie en el perímetro de contacto, por lo tanto, la medida de penetración durante la indentación h es $h=h_c + h_s$ [31] .

a)



b)

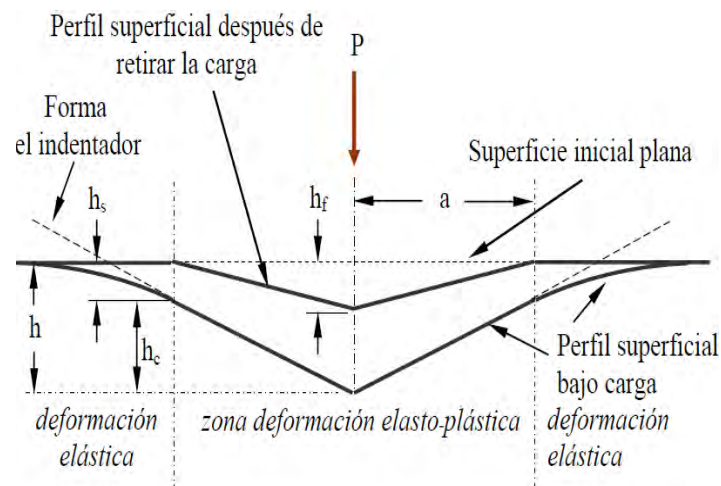


Fig.3-3. a) Proceso físico involucrado en la indentación de una película delgada sobre un sustrato, b) Representación esquemática de una curva típica de carga.-desplazamiento con la representación de los valores para encontrar la dureza.

La clave del análisis está en que, cuando el indentador es retirado y el desplazamiento elástico es recuperado completamente, los datos de descarga se pueden usar para obtener: el área de la huella, el modulo elástico efectivo y de la dureza de la película, a través de las siguientes ecuaciones:

$$S = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_{\text{eff}} \sqrt{A} \quad H = \frac{P_{\text{max}}}{A}$$

Donde S es la rigidez de contacto inicial y E_{eff} el modulo elástico efectivo que tiene en cuenta el efecto de la rigidez del indentador sobre la curva carga-desplazamiento, H es la dureza y A es el área proyectada a carga máxima (P_{max}). El modulo efectivo está dado por la ecuación:

$$\frac{1}{E_{\text{eff}}} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}$$

E_f y ν_f es el modulo elástico y el coeficiente de Poisson de la película, y E_i y ν_i es el modulo elástico y el coeficiente de Poisson para el indentador (para diamante $E_i=1141\text{GPa}$ y $\nu_i=0.07$). El área A de contacto está definida por la geometría del indentador y por la profundidad de contacto h_c . Para un indentador Berkovich de punta “perfecta”, la relación del área a la distancia $d=h_c$ de una punta es $A=24.5 h_c^2$. Con el propósito de establecer el área de contacto que tenga en cuenta la redondez de la punta del indentador, que es típicamente del orden de $0.1\text{-}1\mu\text{m}$. y que además no se necesiten medidas ópticas del área, Oliver y Pharr desarrollan un método de análisis sobre la base de los datos de indentación [30]. Este método sugiere realizar una serie de indentaciones en un material con un comportamiento elástico isotrópico bien conocido (aluminio y cuarzo) y de la función área es establecida a partir de la curva de descarga-desplazamiento, esto es, a partir de la ecuación de la medida de la rigidez máxima, asumiendo solamente que las constantes elásticas son independientes de la profundidad de la indentacion. Ellos encontraron que los datos de carga-desplazamiento en el proceso de descarga final son descritos por una ley de potencias de la forma:

$$P = \alpha(h - h_f)^m$$

Donde B , m y h_f se determinan por un ajuste de mínimos cuadrados. La pendiente inicial S_{max} , se encuentra entonces diferenciando esta expresión y evaluando la derivada en el valor de descarga y desplazamiento máximo. Para evaluar el área de contacto a una carga máxima durante la nanoindentacion de una película delgada, el valor de h_c es establecido a partir de la ecuación:

$$h_c = h_{\text{max}} - \epsilon \frac{P_{\text{max}}}{S}$$

Esta ecuación se basa en los resultados obtenidos por Oliver y Pharr donde los parámetros obtenidos por la ley de potencias para distintos materiales sugiere que la punta del indentador Berkovich se puede modelar por un paraboloide de revolución y por lo tanto $\nu=0.75$. Una vez se obtiene el valor de h_c se puede calcular el área de contacto y así establecer los valores de dureza o el módulo de elasticidad [31].

3.7 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

Para estudiar la estructura de las películas se usó un microscopio electrónico JEOL JEM2010HT a 200 kV con distancias de cámara de 40cm del ININ, con este propósito se depositaron muestras a 0.4, 1 y 6 Pa depositas a fluencia constante ($\sim 7.1 \text{ J/cm}^2$) sobre cristales de sal con un tiempo de depósito que produjo muestras con un espesor menor a 20nm lo cual se verificó midiendo el espesor sobre una muestra de silicio. Una vez depositadas las muestras se montaron sobre rejillas de cobre para su posterior análisis. Para identificar las distancias interplanares se usó el software Digital Micrograph tomando como referencia la escala de cada imagen de difracción de electrones.

La medición se basa en transmitir electrones a través de una película delgada (decimas de electrones) de la muestra analizar lo que permite generar una imagen gracias a que los electrones actúan como luz gracias a su naturaleza dual o se puede usar en el modo de difracción de electrones donde los electrones difractan con la estructura de la película delgada formando un patrón dependiendo de la estructura cristalina del material analizado [32].

3.8 Fotoluminiscencia

Para estas mediciones se requirió el depósito de muestras sobre silicio a presiones de 0.4, 1 y 6 Pa depositas a fluencia constante ($\sim 7.1 \text{ J/cm}^2$), para la excitación de las películas se usó un láser a Kimmon Koha He–Cd de una longitud de onda de 325nm para tomar la respuesta del material se usó un espectrómetro acoplado a un fotomultiplicador del instituto de investigación de materiales (IIM). Para evitar que el reflejo del láser y los armónicos del mismo modificaran la señal de respuesta del material se usaron filtros 325 y 650nm.

Para las pruebas de fotoluminiscencia se usó una cámara con enfriamiento por medio de Helio y un embolo que permitió bajar la temperatura hasta 10K.

La técnica se basa en la excitación del material de prueba por medio de un láser el cual excita combinaciones radiativas en el caso de presentar el fenómeno. Esta luz es captada y analizada por un espectrógrafo que separa la luz por longitud de onda permitiendo caracterizar la emisión del material [33].

3.9 Espectroscopía UV-Vis

Para las mediciones de UV-Vis se usó un espectrómetro Shimadzu modelo 1601 en un rango de 180-1200nm con una resolución de medición de 1nm del laboratorio de física del plasma del ININ, para estas mediciones se usaron las muestras depositadas en cuarzo debido a que es transparente en este rango de longitud de onda, además se usó al cuarzo como la medición de espectro de fondo para no tener influencia de este. El equipo funciona haciendo un barrido de longitud de onda entre 200-600nm con una lámpara que divide el haz de luz en dos haz de la misma intensidad. Un haz de luz no tiene ningún obstáculo mientras que en el otro camino óptico esta la muestra, midiendo la diferencia en porcentaje de transmitancia de ambos haces de luz en el rango de longitud de onda de análisis.

Para el análisis de las mediciones se usó el modelo de TAUC calculando la absorbancia y el coeficiente de absorción por medio de la transmitancia [34]. Para este caso se asume que la reflectancia es cero de modo que uno menos la transmitancia es la absorbancia y se procede a calcular el coeficiente de absorción (α) usando la siguiente ecuación:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^m$$

Donde $h\nu$ es la energía de los fotones con que se irradia la muestra, A es una constante de proporcionalidad, E_g es la brecha óptica de la película y m es una constante que depende del tipo de transición del material para este caso se usara de 2 ya que se asume que es una transición indirecta.

De manera que si se grafica la raíz cuadrada del coeficiente de absorción y la energía de fotón en función de la energía de los fotones como muestra la figura 3-4. El band gap se puede determinar por medio de una extrapolación de una

recta a la zona lineal del espectro por medio del software Origin 8.5 obteniendo un valor para cada uno de los materiales depositados.

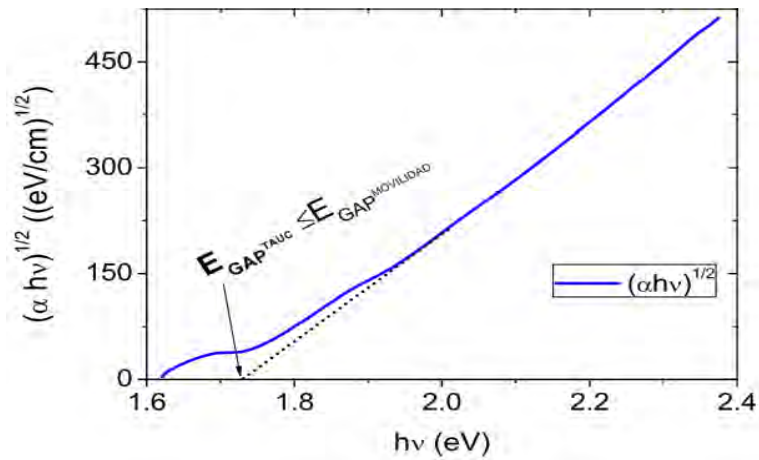


Fig. 3-4. Gráfica de $\sqrt{\alpha E}$ vs $E(h\nu)$ y determinación de la energía de Tauc extrapolando en la región lineal.

Aunque se va analizar la influencia de los parámetros de depósito sobre la brecha, en los resultados se presentara el coeficiente de absorción en función de la longitud de onda en lugar de la transmisión ya que este no depende del espesor de las películas permitiendo comparar el comportamiento de las películas obtenidas.

Para conocer el efecto de la reflexión sobre las mediciones del band gap se realizaron mediciones de reflectancia especular en las cuales se captan los fotones reflejados al mismo ángulo de la luz irradiada sobre la muestras. Esto se hizo solamente para las muestras depositadas a diferente presión pero energía cinética de iones constante (151eV). Esta información se usó para calcular el coeficiente de absorción usando el modelo de Swanepoel y posteriormente se hicieron los mismos cálculos de graficar $\sqrt{\alpha E}$ vs $E(h\nu)$ para encontrar el band gap [34]. De manera que este modelo tiene en cuenta la transmitancia y la reflectancia de la película dando una información más aproximada del coeficiente de absorción de la película analizada.

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{(1 - R)^2 + [(1 - R)^4 + 4R^2T^2]^{1/2}}{2T} \right)$$

Modelo de Swanepoel para el cálculo del coeficiente de absorción: espesor de la película (d), reflectancia especular (R) y transmitancia (T).

3.10 Espectroscopía de Foto-electrones de rayos X (XPS)

La espectroscopía de foto-electrones de rayos X se realizaron en un equipo Thermo Scientific K-Alpha con una lámpara monocromática de Al K_{α} $h\nu=(1486\text{nm})$. Empleando dos tipos de resolución alta y baja, para la resolución alta se realizó primero un decapado usando iones de argón (3keV), los datos fueron adquiridos usando un paso de energía de 15eV y un tamaño de paso de 0.0025eV. La energía de enlace fue calibrada usando una lamina limpia de cobre ($\text{Cu}2p^{3/2}$ 593.27 eV, $\text{Cu}3p^{3/2}$ 575.1 eV) usando el procedimiento descrito en ASTM E2108-00. El funcionamiento de la técnica se basa en el fenómeno de emisión de los electrones de la muestra a analizar por la excitación con rayos X, de manera que la energía de los electrones foto-emitidos puede ser medida logrando caracterizar el elemento del cual proviene y posteriormente el enlace químico característico dependiendo de la resolución del equipo [35].

Los análisis de composición química se hicieron usando el modo de baja resolución haciendo un decapado con argón (3 keV) por 180 segundos parando cada 5 segundos para tomar un espectro con un paso de energía de 20 eV y un tamaño de paso de 0.163 eV. La composición química en porcentaje atómico se calculó usando el área de los picos de oxígeno, nitrógeno, silicio y carbón.

3.11 Pruebas de adhesión

Este ensayo consiste básicamente en realizar una indentación con un indentador de geometría Rockwell C (indentador cónico de ángulo apical 120° con radio de 200 μm) mientras la muestra o el indentador se desplaza en una dirección (dirección de rayado), manteniendo en todo momento la punta del indentador en contacto con la muestra.

Para las pruebas realizadas se usaron cargas progresivas de 0 a 10N con un indentador Rockwell C de 200 μm de diámetro en una distancia de 5mm. El objetivo de estas pruebas más allá de conocer la carga crítica de falla es el conocer los cambios estructurales inducidos por la carga.

4 ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 Caracterización del plasma, composición química y velocidad de depósito

4.1.1 Efecto de la configuración Blanco/Gas

Para la caracterización del plasma se usaron dos técnicas: sonda plana de Langmuir y espectroscopía óptica de emisión (OES) en esta sección se presentara los resultados obtenidos por ambas técnicas para las diferentes condiciones usadas para el desarrollo de esta investigación.

La figura 4-1 muestra el espectro de un plasma para la ablación de un blanco de silicio en una atmósfera de nitrógeno a 1pa y 6 centímetros de distancia, donde se identifican las diferentes líneas correspondientes a las especies de Silicio neutro excitado (Si^* 243.59 nm, 251.6 nm, 288.18 nm), Silicio ionizado una vez (Si^+ 386.605 nm, 412.807 nm, 505.568 nm), Silicio ionizado dos veces (Si^{+2} 308.624nm, 309.342nm) y nitrógeno molecular ionizado (N_2^+ 358.210 nm, 391.387 nm, 423.467 nm) [36, 37]. El espectro muestra que bajo las condiciones de energía usadas es posible ionizar el gas reactivo, el silicio y producir silicio neutro excitado para así formar el recubrimiento sobre el sustrato. Las condiciones de medición fueron 100ns de tiempo de retraso (delay) y un tiempo de apertura de 500ns (GW).

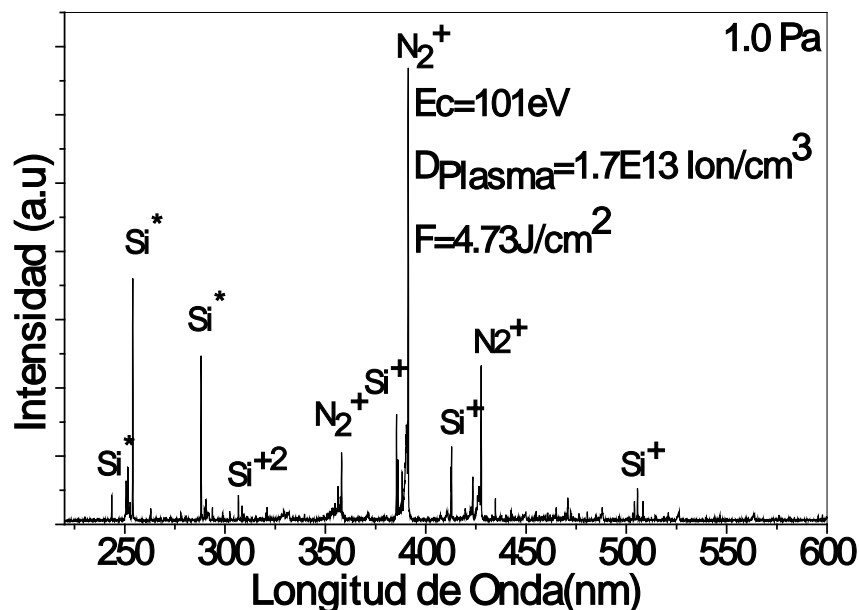


Fig. 4-1. Espectro producido por la ablación láser de silicio en una atmósfera de nitrógeno a 1 Pa de presión, energía cinética de 101eV, densidad de plasma de 1.7×10^{13} Pa y una fluencia de 7.43 J/cm^2 obtenido a 6cm de distancia del blanco.

Se usaron diferentes configuraciones blanco/gas reactivo para determinar cual configuración producía mayor cantidad de nitrógeno [38]. En la figura 4-2 se presentan los espectros OES para la ablación de un blanco de silicio en una atmósfera de nitrógeno/argón (40/60), nitrógeno puro (99.997%), blanco de nitruro de silicio en atmósfera de nitrógeno y blanco de silicio en atmósfera de hidrogeno/nitrógeno (90/10) como parámetro de comparación se usaron fluencias similares ($\sim 7.1 \text{ J/cm}^2$) y presión de 1Pa. Todos los espectros fueron adquiridos con un delay de 100 ns y un GW de 500 ns.

El plasma formado por la ablación de silicio en una atmósfera de Ar/N₂ muestra el espectro con la más alta emisión (intensidad), lo cual se relaciona con una mayor ionización y/o excitación de las especies en el plasma. Esto se debe al mayor peso atómico del argón comparado con el nitrógeno e hidrogeno los cuales son de 39.948, 28.007 y 1.008umas respectivamente, produciendo colisiones más energéticas que producen mayor cantidad de especies ionizadas y neutras. Este efecto se observa claramente cuando la ra es de nitrógeno puro, ya que la intensidad decrece a un tercio del sistema Ar/N₂ pero el espectro mantiene una estructura similar.

La ablación del blanco de nitruro de silicio en atmósfera de nitrógeno puro produjo la excitación del silicio neutro principalmente, lo cual muestra que esta configuración no puede producir alta ionización de silicio o nitrógeno, esto puede ser debido a que a diferencia del blanco de silicio, el blanco de nitruro de silicio no es un blanco 100% solido ya que son polvos compactados que no alcanzan la densidad del sólido, provocando que al ocurrir la ablación láser el material se desprenda en forma de polvo y no se ionice como en el caso del blanco de silicio.

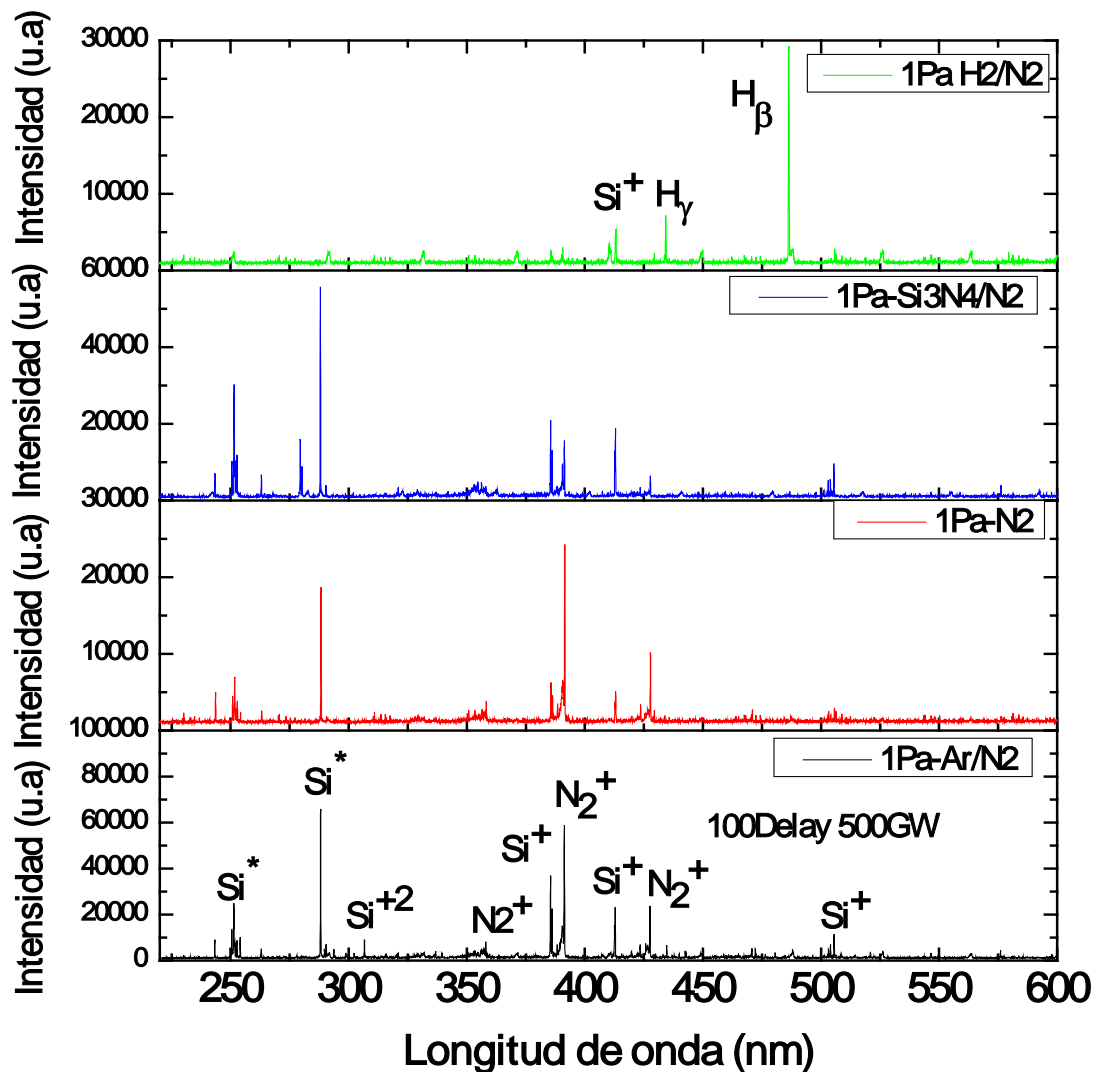


Fig. 4-2. Espectroscopía óptica de emisión para las diferentes configuraciones: blanco de silicio/atmósfera (Ar/N₂), blanco de silicio/atmósfera N₂, blanco de nitruro de silicio/atmósfera N₂ y blanco de silicio/atmósfera (H₂/N₂) a una fluencia de $\sim 7.1 \text{ J/cm}^2$.

Finalmente la atmósfera de mezcla H₂/N₂ produjo baja ionización y excitación de silicio, en lugar de esto se observaron las líneas correspondientes al hidrogeno (líneas de Balmer) lo cual confirma que el uso de un gas de bajo peso molecular no es eficiente para la ionización o excitación de especies en el plasma.

Continuando con el análisis de plasma para las diferentes configuraciones, se realizó el análisis de sonda plana de Langmuir con el fin de conocer la distribución de los iones en el plasma (figura 4-3). Para esto la sonda fue

dispuesta a 6 cm en la misma posición del sustrato. Los resultados muestran que bajo la misma fluencia y presión, el sistema de hidrogeno presento la mayor ionización (mayor voltaje) y una distribución más angosta esto puede ser debido al menor peso atómico del hidrogeno comparado con los otros gases usados. Comparando el silicio en atmósfera de Ar/N₂ y N₂ se observa el mismo comportamiento que en OES donde la atmósfera de nitrógeno puro produce una menor ionización y una distribución de iones más amplia. La ablación del blanco de nitruro de silicio muestra la menor ionización de todos los sistemas confirmando lo que se discutió anteriormente en el apartado de los análisis de OES.

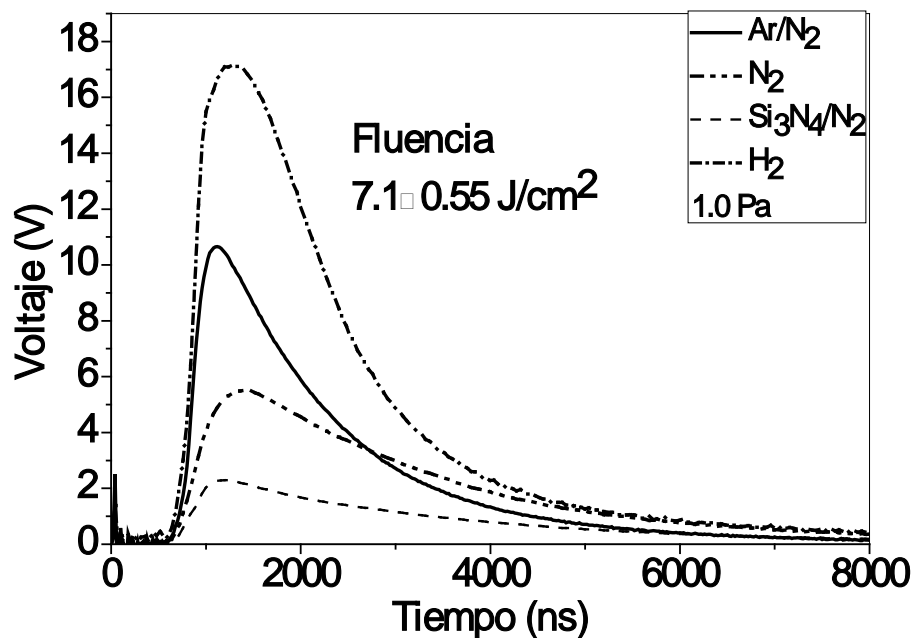


Fig. 4-3. Efecto de la configuración blanco/gas reactivo sobre la curva del tiempo de vuelo para una presión de 1 Pa y una fluencia de 7.1 J/cm².

Para correlacionar las observaciones hechas en el plasma se depositó un recubrimiento en cada una de estas configuraciones con la curva de tiempo de vuelo mostrada en la figura 4-3, con el fin de evaluar la velocidad de depósito y la composición química determinada por XPS (figura 4-4). La composición química mostró que las configuraciones Ar/N₂ y H₂/N₂ producen la menor incorporación de nitrógeno en el recubrimiento alrededor de 10%at. Lo cual sugiere que se requiere una atmósfera más rica en nitrógeno para que este sea incorporado al recubrimiento, otra observación es que a pesar de que el

sistema Ar/N₂ es el sistema que excita en mayor cantidad al N₂⁺ como se vio en OES, este nitrógeno no es eficiente para producir la incorporación de nitrógeno en la película. Por otro lado las configuraciones de Si/N₂ y Si₃N₄/N₂ muestran una cantidad de nitrógeno alrededor del 25 % at. La velocidad de depósito (figura 4-4b) muestra que los sistemas con menor incorporación de nitrógeno presentan la menor velocidad de depósito mientras que para el sistema de nitrógeno puro se alcanza una velocidad cercana a 5nm/min. El sistema de ablación de nitruro de silicio confirma que el material del blanco es desprendido en forma de polvo formando un recubrimiento poco denso lo cual hace que tenga una mayor velocidad de depósito pero es un recubrimiento no homogéneo que no es apto para ninguna aplicación.

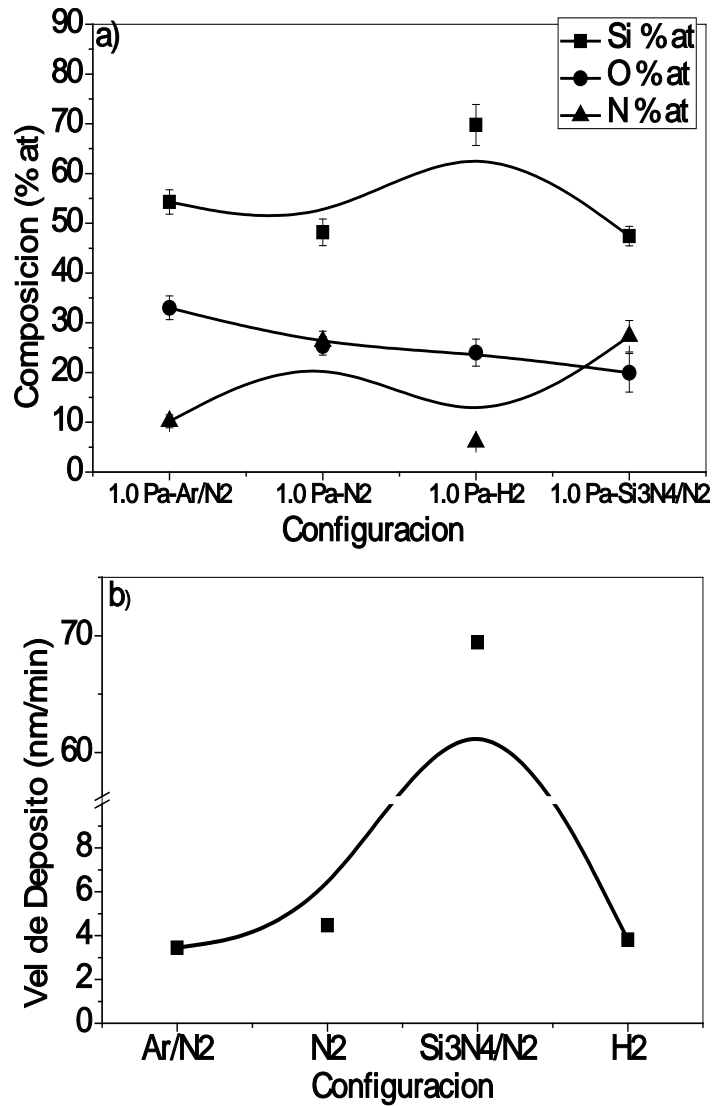


Fig. 4-4. Efecto de la configuración blanco/gas reactivo en a) la composición química y b) velocidad de depósito para muestras depositadas 60 minutos.

En cuanto a las configuraciones evaluadas los sistemas de mezcla Ar/N₂ y H₂/N₂ para la ablación de silicio no han sido previamente reportados para la obtención de nitruro de silicio por ablación láser. Para la configuración de blanco de nitruro de silicio en atmósfera de nitrógeno E.C. Samano [14] reportó que a presiones mayores de 1.33 Pa usando esta configuración se alcanza una relación Si/N cercana al Si₃N₄ pero no reportó si había presencia de oxígeno en los recubrimientos preparados pero si reportó la presencia de poros la cual incremento al incrementar la presión. En este caso la principal diferencia con nuestro experimento es el uso de un láser de 248 nm de longitud de onda. La alta velocidad de depósito observada para Si₃N₄/N₂ se debe a que los recubrimientos son porosos debido a que este tipo de blancos son hechos por presión por sinterización de polvos de manera que al ser ablacionado se desprende en forma de polvo antes que ser vaporizado [14].

E. Fogarassy [39] uso también un blanco de nitruro de silicio pero sin un gas reactivo a 1×10^{-5} Pa reportando una contaminación del 10%at de oxígeno en la película depositada. Mientras que para OES bajo las mismas condiciones reportó la presencia de las líneas de Si*, Si⁺, Si⁺², SiN⁺ y N₂⁺ pero usó un láser de excímero con una longitud de onda de 193nm.

A. Perrone [38] señaló la dificultad de producir una alta incorporación de nitrógeno con la configuración Silicio/N₂ exponiendo que el nitrógeno molecular como gas reactivo no es efectivo para producir la nitruración de silicio comparando esto con atmósferas reactivas más activas como amoníaco. Los resultados de composición química reportados cuando se usa amoníaco como gas reactivo a una presión de 1.0 Pa muestran una incorporación de nitrógeno menor al 22 % at y oxígeno mayor a 35 % at [10]. I. N. Mihailescu [12] también usó atmósfera reactiva de amoníaco. El espectro OES reportado a una presión de 100Pa mostró solo la presencia de silicio ionizado una vez y silicio neutro excitado, los resultados de composición química evidenciaron que todos los recubrimientos depositados tenían presencia de oxígeno para un rango de presiones de 0.1Pa hasta 100Pa. La presencia de oxígeno originó una mezcla de fases de óxido de silicio, silicio y nitruro de silicio determinado por XPS

observando que al incrementar la presión la cantidad de oxido de silicio incrementa.

J. D. Wu [9] usó también la configuración Si/N₂ combinado con un plasma externo de nitrógeno por resonancia electrónica de ciclotrón (ECR) para incrementar la actividad del nitrógeno. El sistema sin plasma externo alcanzó una incorporación de nitrógeno del 5%at y el oxígeno 20%at mientras que los resultados con el plasma externo reportaron una cantidad de nitrógeno alrededor del 40%at y oxígeno alrededor de 10%at.

En todas las configuraciones blanco/gas reactivo se observó la presencia de oxígeno por encima del 20%at, esto ha sido reportado diferentes grupos [9-11, 38] independiente de la configuración. Por estos resultados se eligió el sistema de ablación de un blanco de silicio en una atmósfera de nitrógeno ya que presenta una alta incorporación de nitrógeno con bajo un contenido oxígeno comparable a los otros sistemas y las muestras son homogéneas a diferencia de las producidas con el blanco de nitruro de silicio.

4.1.2 Efecto de la presión de nitrógeno en las características del plasma, composición química y velocidad de depósito a fluencia constante.

Una vez elegida la configuración de blanco y gas a utilizar se caracterizó por espectroscopía óptica de emisión y sonda Langmuir para una fluencia de 4.73 J/cm² variando la presión nitrógeno a una distancia blanco substrato de 6cm. En este experimento se usó la fluencia constante ya que muchos de los grupos de investigación que usan ablación láser usan este como parámetro principal para controlar la energía de iones y densidad del plasma sin medir estos por ninguna técnica. La figura 4-5 muestra el efecto de la presión sobre las líneas Si*, Si⁺¹, Si⁺² y N₂⁺ [36, 37]. Se observa que las especies ionizadas de silicio presentan una disminución en intensidad al aumentar la presión de nitrógeno debido a que disminuye el camino libre medio lo cual hace que aumenten el numero de colisiones haciendo que el plasma este mas confinado y se expanda más lentamente [23]. El nitrógeno molecular ionizado a pesar de que en general disminuye con la presión, muestra su máxima intensidad a 0.40 Pa esto puede ser debido a que a esta presión las colisiones logran aumentar la ionización de esta especie mientras que a presiones menores no hay suficiente

nitrógeno para que este efecto ocurra y a presiones altas hay muchas colisiones para lograr excitar suficiente nitrógeno molecular ionizado.

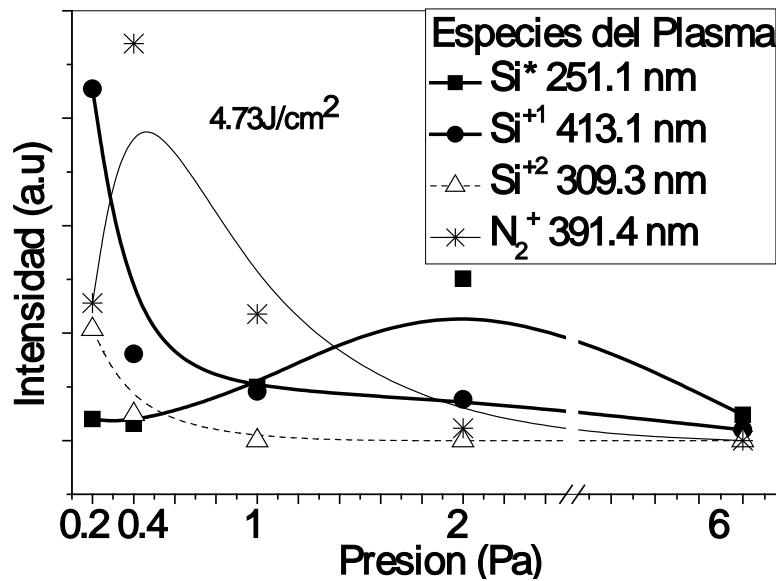


Fig. 4-5. Efecto de la presión sobre las especies excitadas en el plasma a una fluencia constante de 4.73 J/cm² captada a 6 cm de distancia.

Los resultados de las curvas de tiempo de vuelo y cálculo de densidad de plasma y energía cinética promedio de iones (figura 4-6) siguen la misma tendencia que los resultados de OES al aumentar la presión disminuyen las especies ionizadas lo cual se refleja en la densidad de plasma que disminuye de 3×10^{13} a 1×10^{11} iones/cm³ cuando la presión incrementa de 1×10^{-4} Pa a 6 Pa. La presión de 1×10^{-4} es la presión a la cual se evacua la cámara antes de ingresar el gas reactivo. En cuanto a la energía cinética promedio de iones se observa que disminuye de 120 a 98 eV lo cual también se explica por el aumento en las colisiones al aumentar la presión. Los parámetros de plasma fueron calculados como se indica en la sección de diseño experimental.

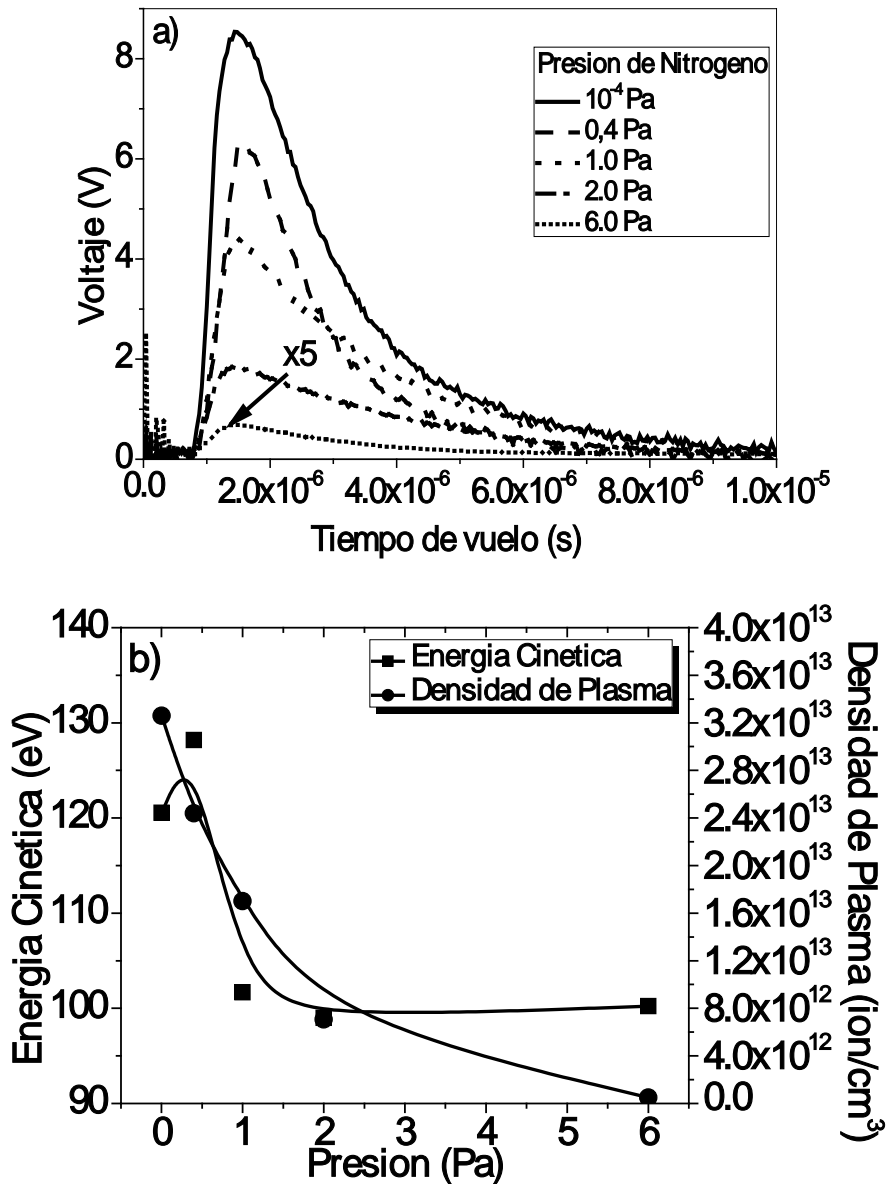


Fig. 4-6. Efecto de la presión de nitrógeno al ablacionar silicio a fluencia de 4.73 J/cm^2 sobre a) el tiempo de vuelo, b) energía cinética y densidad de plasma tomada a una distancia de 6 cm de distancia.

Al igual que el efecto de la configuración sobre los recubrimientos se caracterizó la composición química por XPS y la velocidad de depósito por perfilometría de contacto para las diferentes presiones evaluadas. La menor presión usada (1×10^{-4} Pa) mostró que inclusive para esta condición ingresa un 18%at de oxígeno, este como se mostrará posteriormente es producto del gas residual y no de procesos de difusión a través del recubrimiento posterior al depósito como sugirió I. Umezú [40]. Al ingresar el nitrógeno a una presión de

0.4 Pa el nitrógeno que se incorpora a la película es de 10 % at y se alcanza un máximo cercano al 21 % at de nitrógeno a una presión de 1 Pa y posteriormente decrece para mayores presiones hasta 5 % at para 6 Pa. Mientras que la cantidad de oxígeno tiene un comportamiento inverso a esto, lo cual sugiere que el oxígeno reemplaza al nitrógeno enlazándose con el silicio. En cuanto a la correlación de este resultado con OES se observa que el nitrógeno molecular ionizado no es un indicador que se correlacione con la incorporación de nitrógeno en el recubrimiento. La velocidad de depósito muestra un incremento constante al incrementar la presión, lo cual puede ser debido a que hay una mayor incorporación de la fase gaseosa (nitrógeno u oxígeno residual), que entra a ser parte del recubrimiento enlazándose con el silicio como muestran los resultados de composición química. Otra explicación para este incremento en la velocidad de depósito podría ser que la densidad del recubrimiento disminuye al incrementar la presión aumentando el volumen del mismo.

Comparando estos resultados con la literatura se encontró que L. G. Coccia [5] evaluó el efecto de la presión de nitrógeno (0.01-1.0 Pa) sobre la ablación de un blanco de silicio analizando la pluma del plasma por espectrometría de masas utilizando un monitor múltiple de iones (quadrupole mass spectrometer). Los resultados mostraron la presencia de especies Si^+ , SiN^+ y N^+ siendo el silicio ionizado el de mayor intensidad. En cuanto al comportamiento en función de la presión se observó que en 0.10 Pa se alcanza la mayor ionización.

Comparando con los resultados obtenidos en este trabajo en ninguno de los experimentos se observó la presencia de N^+ ni SiN^+ esta diferencia puede ser producida porque L. G. Coccia [5] usó un láser con una longitud de onda menor (248 nm KrF) logrando ionizar especies que requieren mayor energía para ser ionizadas pero no reportó la composición química de los depósitos. I. Umezu [8] estudió el efecto de la presión de nitrógeno para la configuración silicio/nitrógeno entre 5-25 Pa, asegurando que entre 5-10 Pa se forma nitruro de silicio completamente y a presiones mayores se presenta la formación de oxinitruro de silicio pero solo reportó los resultados de espectroscopía infrarroja y ningún resultado de composición. A pesar de que I. N. Mihailescu [12] usó

una atmósfera de amoniaco obtuvo una tendencia similar a la observada en este experimento en cuanto al contenido de oxígeno.

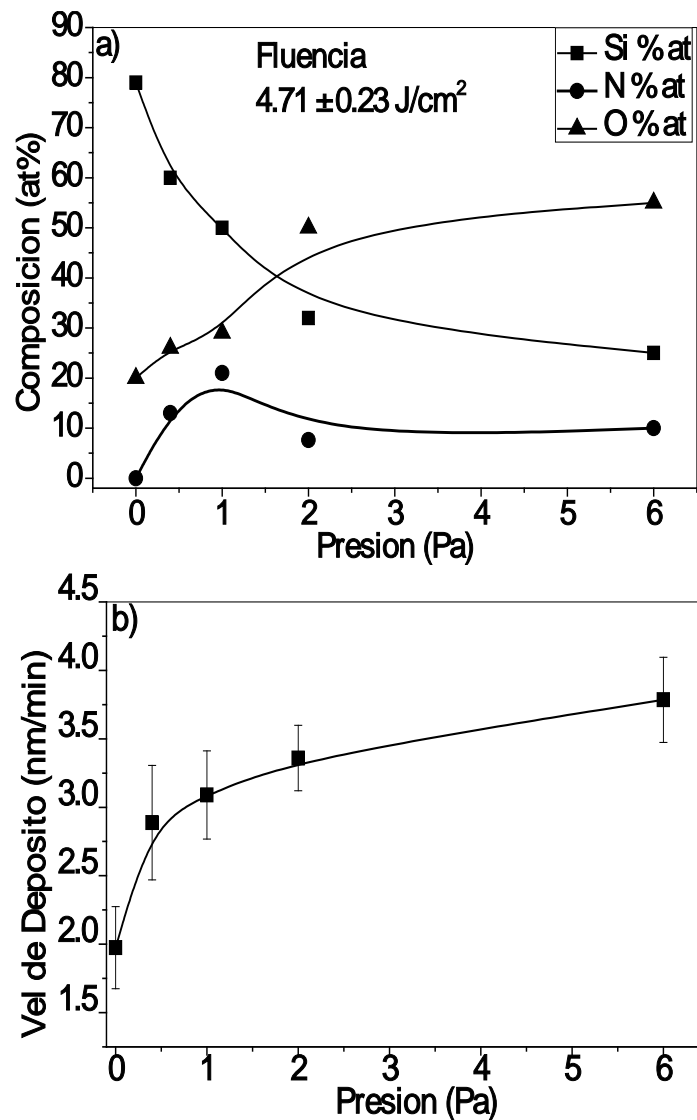


Fig. 4-7. Efecto de la presión de nitrógeno para recubrimientos crecidos a una fluencia constante sobre a) la composición química y b) velocidad de depósito.

4.1.3 Efecto de la fluencia en las características del plasma, composición química y velocidad de depósito a una presión de 0.4Pa.

En el siguiente experimento se estudió el efecto de la fluencia a una presión de 0.40 Pa debido a que a esta presión se obtuvo la mayor señal de Nitrógeno molecular ionizado (OES). Aunque como se nombró anteriormente no hay una relación entre la intensidad de la señal del nitrógeno y la cantidad de este en el plasma se exploró si había alguna relación entre esta señal y la incorporación

de nitrógeno en las películas ya que OES es la única técnica que teníamos disponible para diferenciar las especies ionizadas.

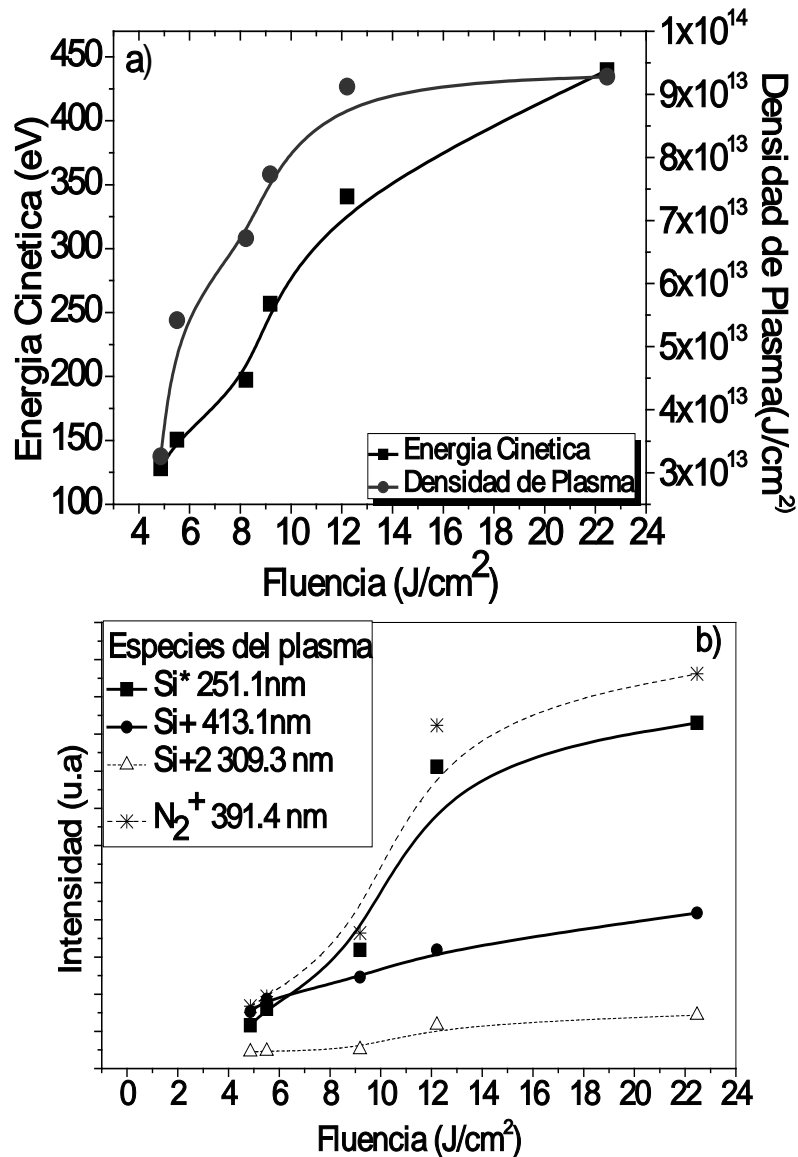


Fig.4-8. Efecto de la fluencia en a) la energía de iones, densidad de plasma y b) excitación de especies en el plasma por OES a una presión constante de 0.40 Pa.

Para incrementar la fluencia se mantuvo la energía del láser constante y se disminuyó el tamaño del spot por medio de una lente. En la figura 4-8a y 4-8b se muestran los cálculos de densidad de plasma y energía cinética de los iones medidos con sonda plana de Langmuir y la intensidad de las líneas de las diferentes especies en espectroscopía óptica de emisión.

Como es de esperarse el aumento de la fluencia produce una mayor ionización y aceleración de las especies ionizadas, permitiendo que estas alcancen energías hasta de 430eV a una fluencia alrededor de los 23 J/cm² y la densidad de plasma incrementa desde 3x10¹³ iones/cm³ hasta 9.5x10¹³ iones/cm³, pero se observa que para fluencias por encima de 12 J/cm² no hay un incremento pronunciado de la densidad del plasma.

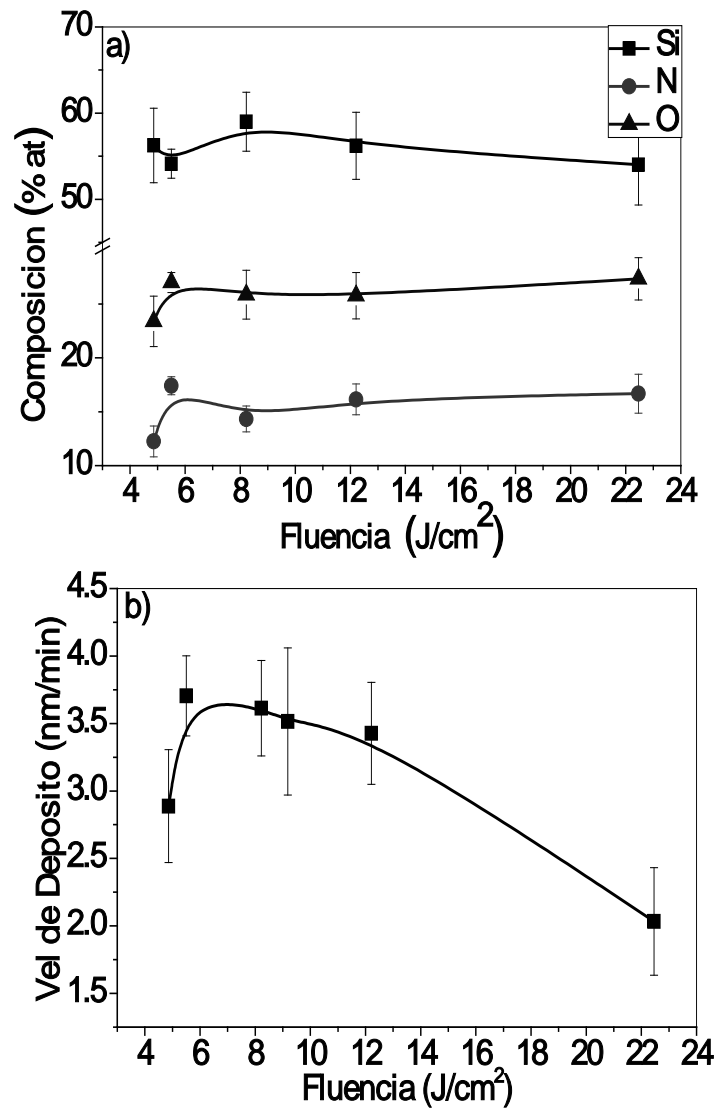


Fig.4-9. Efecto de la fluencia en a) la composición química y b) velocidad de depósito al depositar recubrimientos a una presión constante de 0.4 Pa.

Lo cual se debe a que el sistema alcanzó la máxima ionización con la energía del láser que se encuentra disponible. Los resultados de OES (figura 4-8b) al igual que los cálculos de sonda Langmuir muestran un incremento continuo de

la intensidad de todas las especies lo cual se explica por el aumento en la densidad de plasma.

Los análisis de composición química (figura 4-9a) mostraron que el incremento de la densidad y la energía de plasma (por el incremento de la fluencia) no producen un cambio significativo sobre la composición química del recubrimiento. Ya que la cantidad de silicio, nitrógeno y oxígeno se mantuvo entre 56.6 ± 2.8 , 15.5 ± 1.8 y 26.38 ± 0.72 % at respectivamente. Esto demuestra que el aumento en la densidad de plasma y energía no contribuye a disminuir la cantidad de oxígeno ni aumentar la cantidad de nitrógeno que se incorpora al recubrimiento para esta presión. La velocidad de depósito (figura 4-9b) muestra que para las fluencias entre $6-10 \text{ J/cm}^2$ se alcanza la máxima tasa de depósito ya que si se incrementa más la fluencia, a pesar de que aumenta la densidad de plasma comienza a ocurrir el fenómeno de resputtering en el cual el material depositado es continuamente removido por los iones con alta energía que llegan a la superficie disminuyendo la velocidad de depósito.

4.1.4 Efecto de la energía de los iones sobre la composición química y velocidad de depósito para películas depositadas a 1 Pa.

Los resultados de composición química a fluencia constante variando la presión y los que se hicieron a 0.40 Pa variando la fluencia sugieren que la presión de nitrógeno es el principal factor que afecta la composición química del recubrimiento. Lo cual señala que la presión de 1 Pa es la presión óptima para obtener recubrimientos de nitruro de silicio con la mayor cantidad de nitrógeno y la menor cantidad de oxígeno.

Para evaluar si era posible incrementar el contenido de nitrógeno a una presión de un pascal se diseñó un experimento donde se mantuvo la densidad de plasma alrededor de $3.83 \pm 1.45 \times 10^{13}$ iones/cm³ y se varió la energía de los iones en un rango entre los 60-250 eV (figura 4-10a).

Los resultados de composición química muestran que para energías muy bajas se incorpora menos nitrógeno y más oxígeno pero para energías iguales o mayores a 150 eV la cantidad de nitrógeno alcanza valores entre 25-27 % at pero nuevamente los resultados de velocidad de depósito muestran el

fenómeno de resputtering. Así que para energías alrededor de 150 eV se logra una alta incorporación de nitrógeno con la mayor velocidad de depósito.

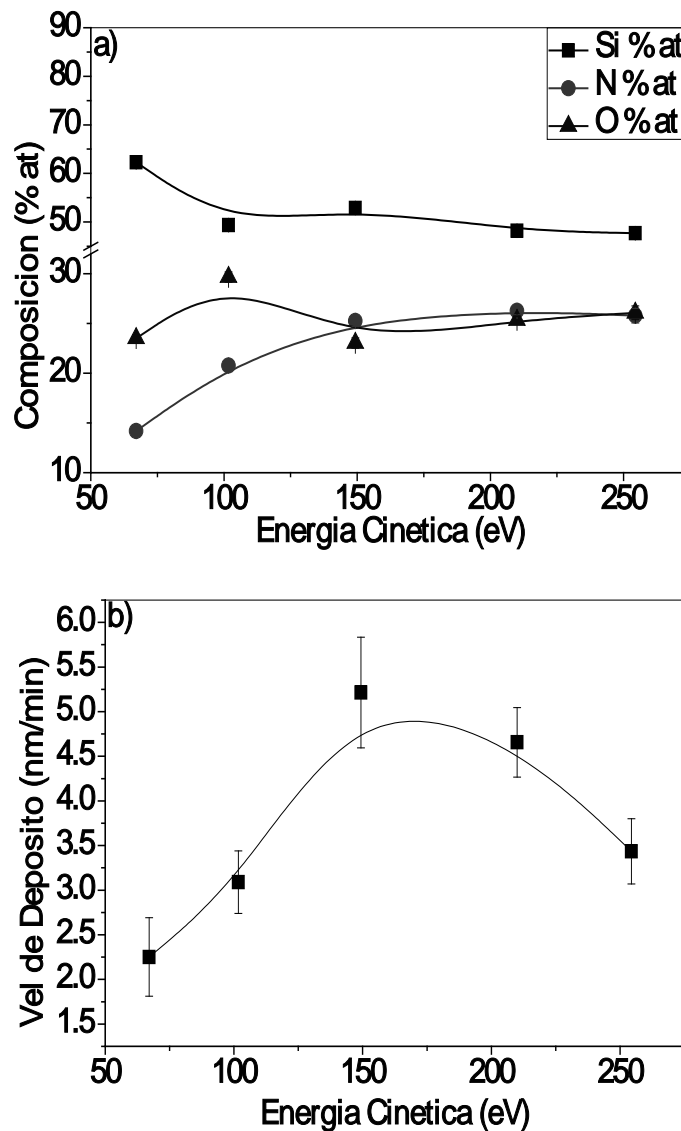


Fig.4-10. Efecto de la energía cinética de los iones en a) composición química y b) velocidad de depósito para una presión de 1Pa.

4.1.5 Efecto de la presión de nitrógeno sobre la composición química y velocidad de depósito para películas depositadas a una energía de iones de 150eV.

Para comparar que ocurría con la composición química de los recubrimientos variando la presión pero manteniendo constante la energía cinética de los iones alrededor de 150 eV se depositaron películas logrando un control de la energía

cinética de los iones en promedio de 150 ± 13 eV para presiones desde 1×10^{-4} a 6 Pa.

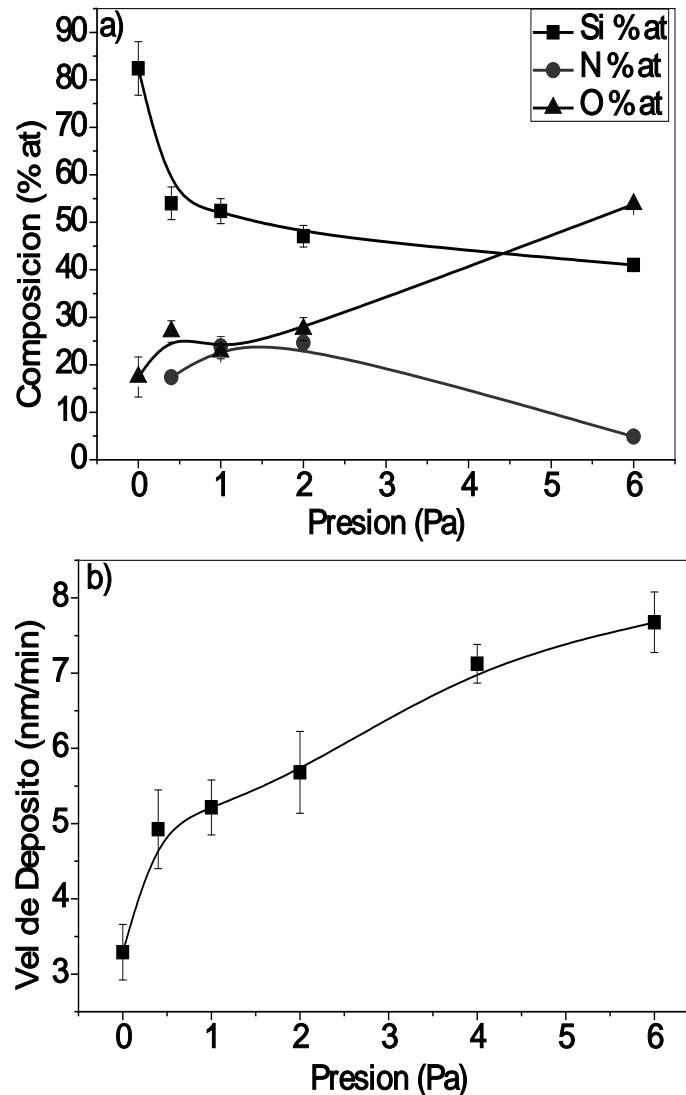


Fig.4-11. Efecto de la presión de depósito en a) composición química y b) Velocidad de depósito para una energía de iones constante de 150eV a 6cm de distancia.

El control sobre la densidad de plasma no fue posible debido a que es inevitable que este parámetro disminuya con el aumento de la presión [23]. Si se intenta compensar la densidad de plasma aumentando la fluencia se producen curvas de tiempo de vuelo con una distribución angosta originando energías promedio muy altas (400 eV). Los resultados de composición química y velocidad de depósito (figura 4-11) al igual que para las pruebas a fluencia constante muestran que la película depositada a presión de "vacío"

presenta un contenido de oxígeno cercano al 18%at y la menor velocidad de depósito. A medida que se incrementa la presión incrementa la velocidad a la que crece el recubrimiento al igual que se vio en las pruebas a fluencia constante. En cuanto a la incorporación de nitrógeno, se observa que la presión de 1 y 2Pa presentan los mayores contenidos de nitrógeno (25-27%at) pero la muestra crecida a 1Pa tiene un contenido menor de oxígeno.

4.1.6 Estudió de la dinámica del plasma por OES a diferentes presiones.

Por último se llevo a cabo un estudio complementario de espectroscopía óptica de emisión con el objetivo de analizar la variación de las especies presentes en el plasma a lo largo de la distancia entre el blanco y el sustrato. Para esto se tomaron espectros a uno, tres y seis centímetros de distancia por una ventana de cuarzo ubicada en la parte superior de donde se llevo a cabo la formación del plasma y se analizaron las líneas 251.1, 413.1 y 391.4 nm que corresponden a Si*, Si⁺ y N₂⁺ respectivamente. Para este experimento se tomo un espectro cada 400 ns en un rango entre los 100 ns y 7900 ns. Este tiempo se eligió en base a que a tiempos mayores a este no se observan grandes cambios en las curvas de tiempo de vuelo (sonda Langmuir), centrando el interés en el rango de tiempo donde la mayor cantidad de especies llega al sustrato. La figura 4-12 muestra el comportamiento de las líneas de Si*, Si⁺ y N₂⁺ conforme incrementa el tiempo después de que ocurre la incidencia del láser la cual tiene una duración de 5 ns.

Para el silicio neutro excitado se observa que se forman dos grupos con un máximo alrededor de 900 y 5700 ns respectivamente, la intensidad máxima de ambos grupos no parece ser alterada por la presión, de manera que estas especies neutras excitadas no interactúan con el gas de fondo para este rango de presiones analizado y a esta distancia. Pero para puntos posteriores a los dos máximos (partículas más lentas) si hay un efecto de la presión, debido a que estos corresponden a Si* más lentos donde el aumentó en la presión aumenta la probabilidad de colisión produciendo una distribución de especies más estrecha cuando aumenta la presión. Esto ha sido observado cuando se toman imágenes del plasma siguiendo una longitud de onda en particular a diferentes tiempos [23, 41].

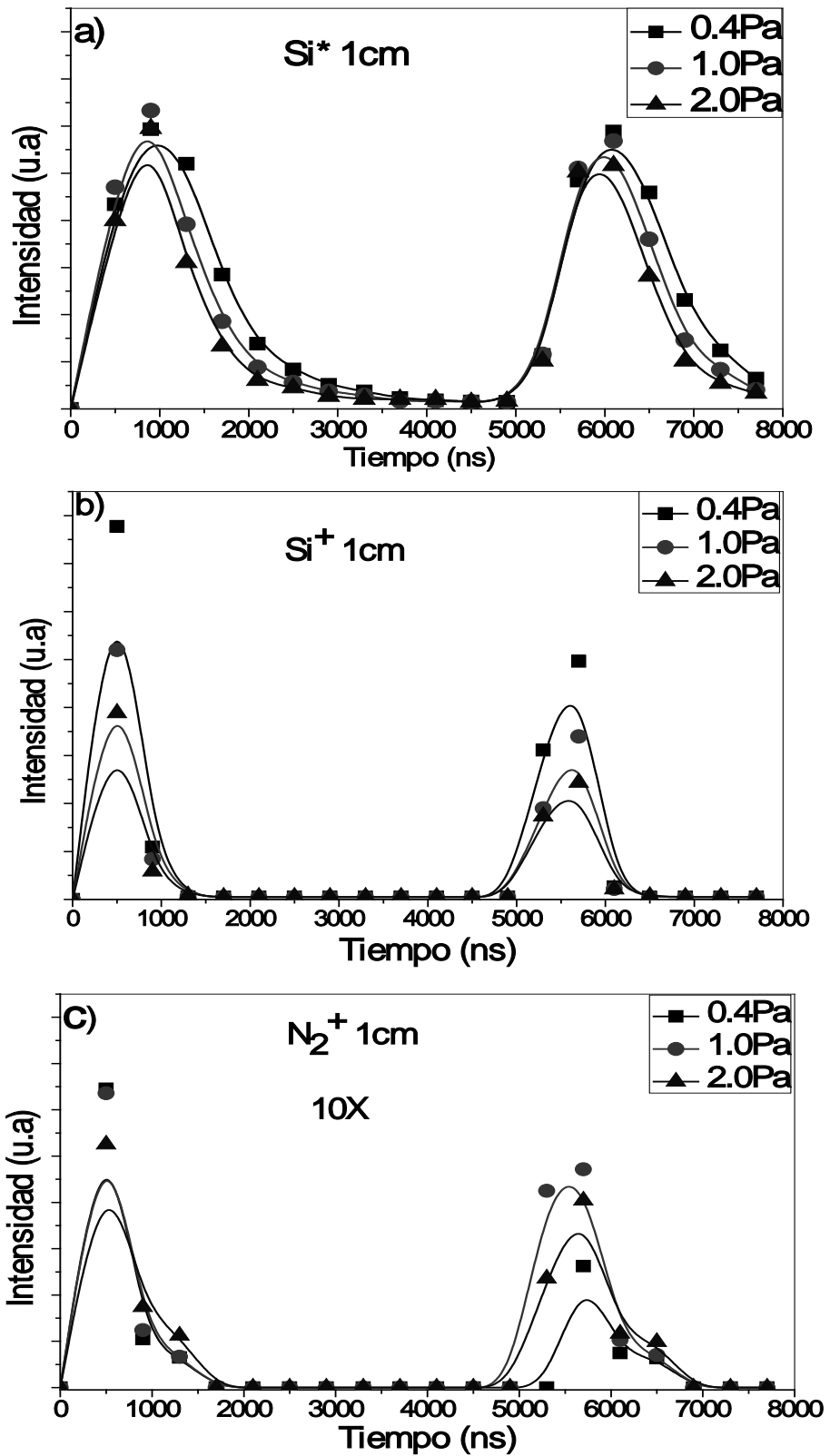


Fig.4-12. Efecto de la presión sobre el tiempo de vuelo de las especies a) Si*, b) Si⁺ y c) N₂⁺ intensidad magnificada 10 veces (10X). Tomada a un centímetro de distancia del blanco de silicio (Fluencia 2.5 J/cm²).

Para silicio ionizado (Si^+) se observa la misma formación de dos grupos de esta especie (figura 4-12b). Para ambos grupos se observa que al aumentar la presión disminuye la intensidad pero la amplitud de la distribución (ancho de la señal en el tiempo ~ 900 ns) no se afecta con la presión para ambos grupos. De manera el proceso de ionización de silicio es afectado fuertemente por la presión.

El comportamiento del nitrógeno molecular ionizado fue ampliado 10 veces (10x) debido a su baja intensidad a esta distancia (figura 4-12c), lo cual demuestra que esta especie se forma a una mayor distancia del blanco. Al igual que para las otras dos especies se observa la formación de dos grupos. En cuanto al efecto de la presión no hay una tendencia clara ya que la intensidad para 0.4 y 1.0 Pa es la misma y en 2 Pa hay una disminución mientras que para el grupo más lento a 1 Pa se presenta la mayor intensidad seguido por 2 Pa y por último 0.4 Pa pero al igual que para el silicio ionizado la distribución es alrededor de 900 ns.

Comparando el comportamiento de las especies se observa que el silicio neutro excitado es la especie más lenta, ya que para ambos grupos su máximo ocurre 400 ns después que para las especies de Si^+ y N_2^+ de manera que el frente de la pluma a esta distancia está conformado principalmente por especies ionizadas que van colisionando aceleradas por la atracción electrostática ya que los electrones viajan más rápido debido a que son menos pesados [26]. Los máximos para silicio neutro excitado a esta distancia se producen justo después del máximo de las especies ionizadas esto puede ser debido a que algunos silicios colisionaron con electrones o iones pero la energía no fue suficiente para producir la ionización la cual es de 16.34 eV mientras que la de excitación es alrededor de 8.12 eV [37]. Además si se compara las intensidades del primer y segundo grupo de las especies ionizadas se observa una disminución para todas las presiones lo cual sugiere que el proceso por el que se forma el segundo grupo es menos energético. Ya que no logra producir la misma cantidad de especies ionizadas o que para este tiempo el esparcimiento de la pluma sea mayor disminuyendo la señal.

Las curvas de tiempo de vuelo generadas por OES a tres centímetros (figura 4-13) de distancia del blanco muestran de nuevo la presencia de dos grupos para

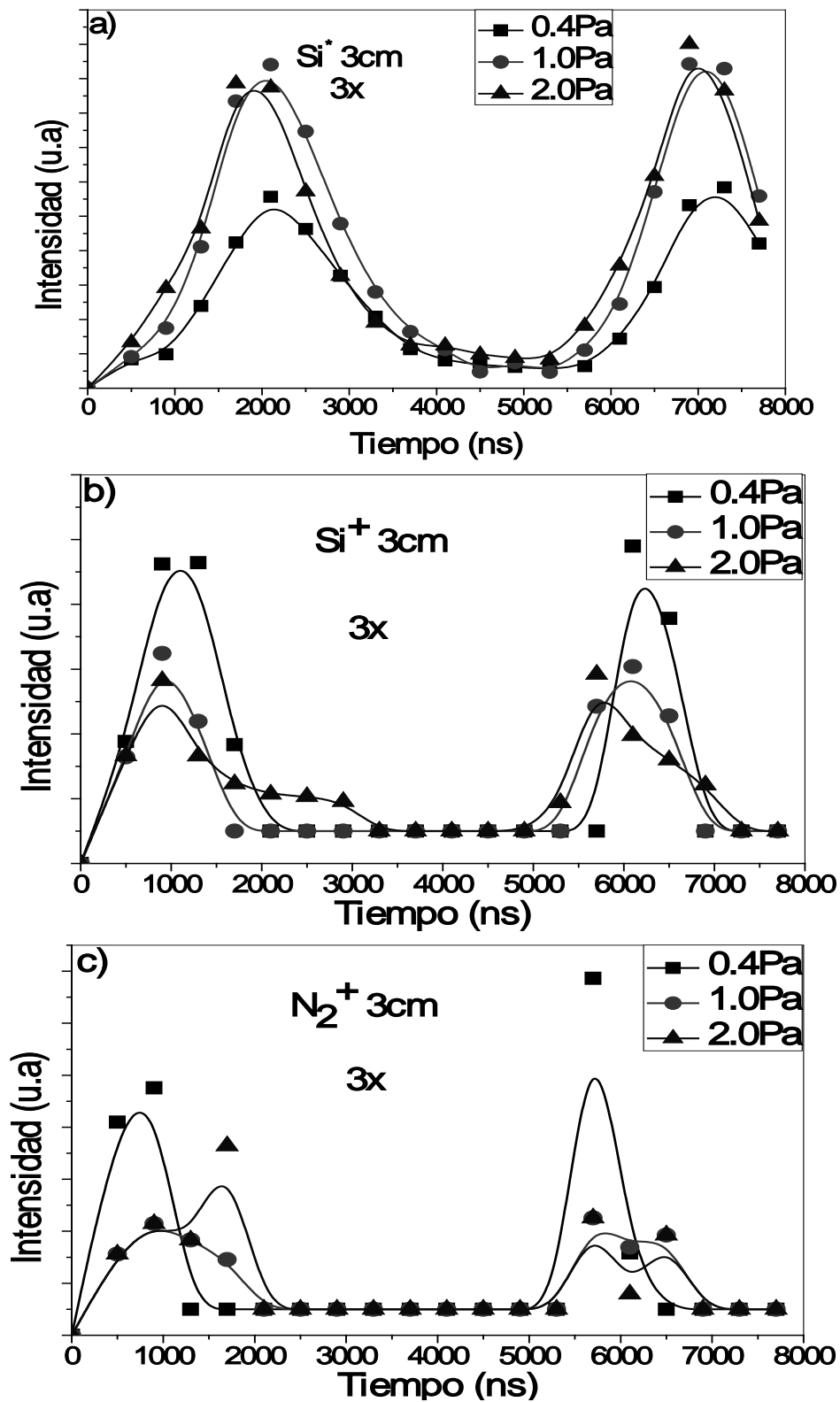


Fig.4-13. Efecto de la presión sobre el tiempo de vuelo de las especies a) Si⁺, b) Si⁺ y c) N₂⁺ adquiridas a tres centímetros de distancia del blanco de silicio. En todas las figuras la escala de intensidad fue incrementada 3 veces (3x)

cada especie siendo la de silicio neutro excitado la más lenta. En cuanto a la intensidad de las líneas comparadas con las tomadas a un centímetro éstas tuvieron que ser ampliadas tres veces (3x) para todas las especies, debido a que la densidad del plasma disminuye por la expansión de la pluma y por las colisiones. Comparando con los resultados obtenidos a un centímetro se observa que los máximos de la señal de silicio neutro excitado se retrasaron de 900 y 5700 ns a 2100 y 6900ns respectivamente, ósea 1200 ns para ambos. Para el silicio ionizado se observa igual un retraso en la señal pero es de 400 ns para ambos grupos, lo que sugiere que el silicio ionizado fue más rápido que el silicio neutro. Los resultados para el nitrógeno molecular ionizado al igual que a un centímetro no presentan una tendencia clara con la presión, pero a 0.4 Pa se presenta la mayor intensidad para ambos grupos. Otra característica importante es que para esta distancia (3cm) la intensidad de esta especie y la del silicio ionizado tienen intensidades comparables, caso que no ocurre a un centímetro donde la proporción de Si^+/N_2^+ es 10/1 lo que sugiere que el Si^+ produce la ionización del nitrógeno molecular ionizado.

Por último para la distancia de seis centímetros correspondiente a la distancia blanco-substrato que se uso para depositar los recubrimientos (Fig 4-14). Al igual que para tres centímetros se amplió tres veces (3x) para las tres especies. Ninguna de las especies analizadas presenta el segundo grupo de especies lentas como se observó a las distancias de uno y tres centímetros, incluso se amplió el tiempo de adquisición hasta 10000 ns y no se observó ninguna línea en el espectro. Esto coincide con los resultados de sonda de Langmuir donde se observa un solo máximo con una distribución no mayor a 8000ns lo cual indica que a esta distancia el plasma se ha expandido tanto y han ocurrido tantas colisiones que este segundo grupo no logra detectarse y el primero sufre una ampliación en su distribución. La presión de 0.4 Pa presenta la mayor cantidad de especies ionizadas (nitrógeno y silicio ionizado) pero sus máximos están a diferente tiempo siendo el nitrógeno molecular ionizado el primero en llegar a la superficie, lo cual se explica por la alta ionización que ocurre en el frente del plasma donde se localizan las especies más energéticas colisionando con el gas de fondo produciendo la ionización de este.

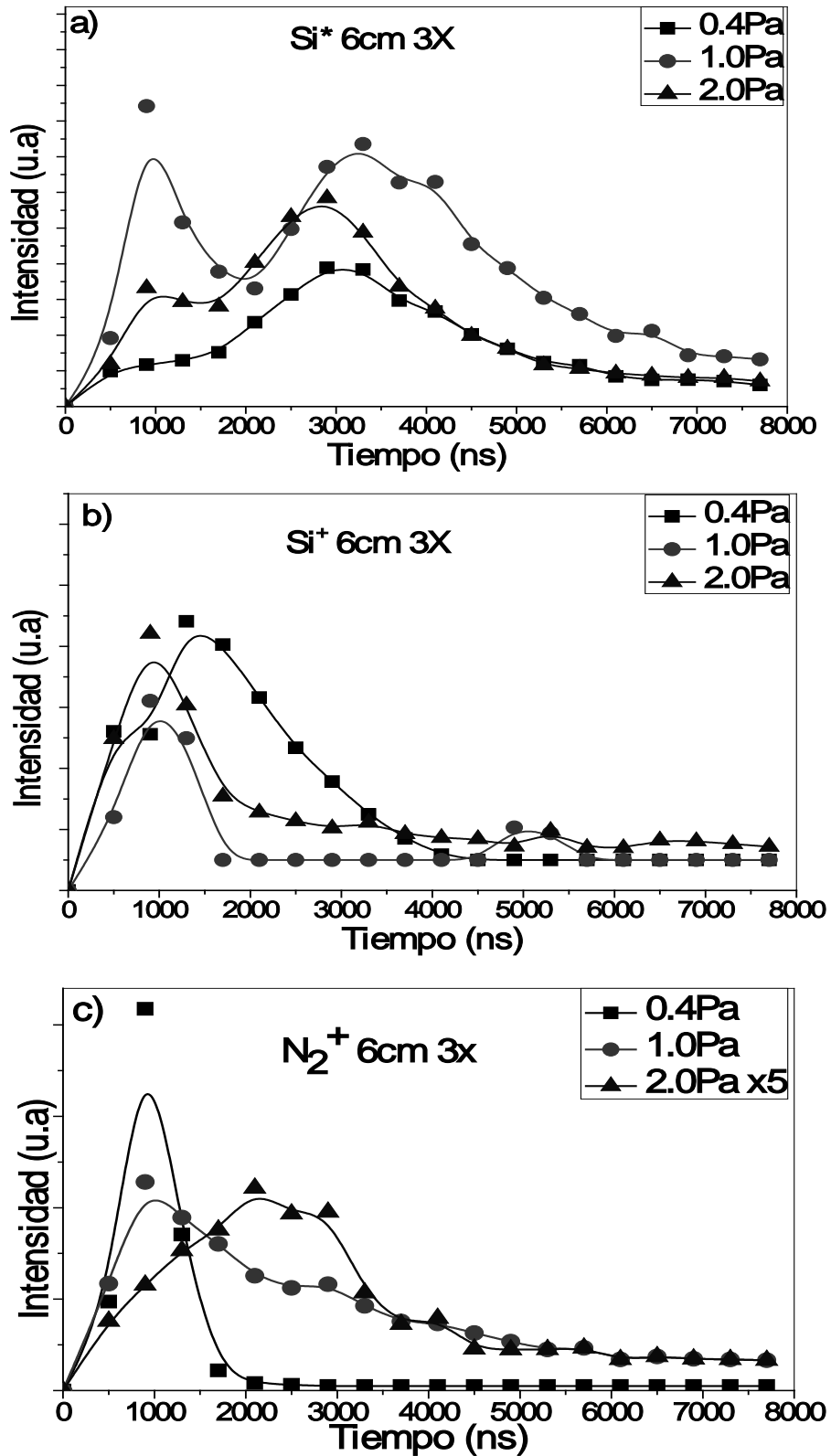


Fig.4-14. Efecto de la presión sobre el tiempo de vuelo de las especies a) Si*, b) Si⁺ y c) N₂⁺ adquiridas a seis centímetros de distancia del blanco de silicio. en todas las figuras se amplió la intensidad tres veces con respecto a la distancia de tres centímetros.

M.L. Giorgi [11] realizó también curvas de tiempo de vuelo OES para el depósito de nitruro de silicio pero usando amoníaco como gas reactivo pero a una distancia de entre 3-24 mm logrando solo la excitación de silicio neutro, ionizado una y dos veces, para el silicio ionizado una vez la máxima intensidad esta alrededor de 600ns mientras que para el silicio neutro esta alrededor de 1100 ns (9mm de distancia) lo cual concuerda con lo observado con la figura 4-12a y b. Como el tiempo de adquisición máximo que usó fue de 2000ns no se observó si hubo formación de un segundo grupo de especies.

La discusión de la formación de estos dos grupos es compleja debido a todos los fenómenos que ocurren en el plasma, ya que la pluma formada se desplaza entre el blanco y el sustrato colisionando con el gas de fondo y las especies producidas por la interacción láser/blanco.

El láser usado tiene una duración de pulso en el rango de los nanosegundos (5ns) produciendo efectos de fotoionización, el efecto Bremsstrahlung inverso, explosión coulombica y la propagación de una onda térmica debido a la duración del pulso, todos estos efectos causan vaporización, excitación y ionización [23].

N. M. Bulgakova [26] señala que es posible la formación de dos grupos de iones producidos como resultado de una separación espacial de carga en el plasma en expansión, generando una caída en el potencial y campo eléctrico que produce un rompimiento de la cuasi-neutralidad. Los iones que entran en la región de la caída de potencial experimentan aceleración dividiendo el plasma en expansión entre los iones térmicos y los acelerados. Esto podría explicar la presencia de los dos grupos que se observan a uno y tres centímetros de manera que el primer grupo se asocia a la ionización producida por electrones y el segundo por iones [26, 42].

Por último es importante aclarar que las curvas de tiempo de vuelo generadas por espectroscopía óptica de emisión y sonda Langmuir no coinciden totalmente debido a que en espectroscopía óptica de emisión la luz se recolecta por medio de una lente, colectando los fotones de un área de $\sim 1\text{cm}^2$, además se acumula la señal en 400 ns de apertura de la cámara CCD lo cual evidencia una incertidumbre tanto espacial como temporal además de que a medida que nos alejamos del blanco la fracción de análisis plasma es menos

densa. La técnica de OES supone que todos los fotones que se colectan son emitidos en el área de análisis y condiciona la detección a partículas excitadas bien sea en estado ionizado o neutro, debido a esto las curvas de tiempo de vuelo tomadas por OES pueden tener distribuciones mas angostas que las de sonda de Langmuir ya que los iones que no están excitados no pueden ser detectados por OES pero si por sonda de Langmuir. A pesar de que la curva de tiempo de vuelo tiene un solo máximo está constituida por iones con diferente velocidad de grupo como lo muestra la figura 4-15, donde se hizo el ajuste de una señal de sonda Langmuir con gaussianas con diferentes velocidades de grupo.

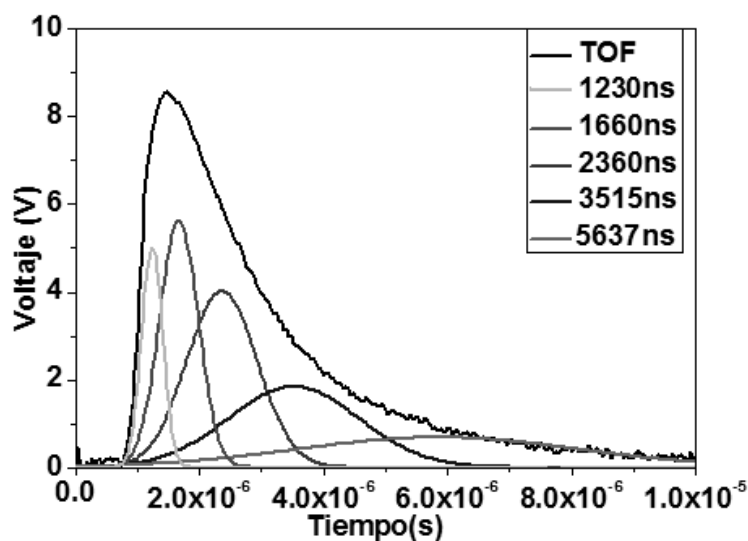


Figura 4-15. Curva de tiempo de vuelo (TOF) experimental tomada a 1 Pa ajustada con diferentes distribuciones gaussianas.

4.2 Origen de la oxidación del recubrimiento de SiN_x

Para entender la oxidación del nitruro de silicio al ser depositado a partir de un blanco de silicio en una atmósfera reactiva de nitrógeno se depositó un recubrimiento a 1 Pa de presión y posteriormente se depositó una película de oro sin abrir la cámara. Esto para saber si la oxidación ocurría durante el depósito o por difusión una vez se sacaba la muestra de la cámara como lo sugieren algunos investigadores. La figura 4-16 muestra la composición química en función del tiempo de erosión usando XPS entre una muestra que se recubre con oro y otra que no crecidas bajo las mismas condiciones mostrando que la composición química no varió comparado con las muestra que no se recubrió con oro, otro aspecto importante es que el oxígeno muestra

un perfil de concentración constante no un perfil de difusión donde la concentración varió con la profundidad debido a esto se comprueba que la oxidación parcial del recubrimiento ocurre por el gas residual y no por una oxidación posterior.

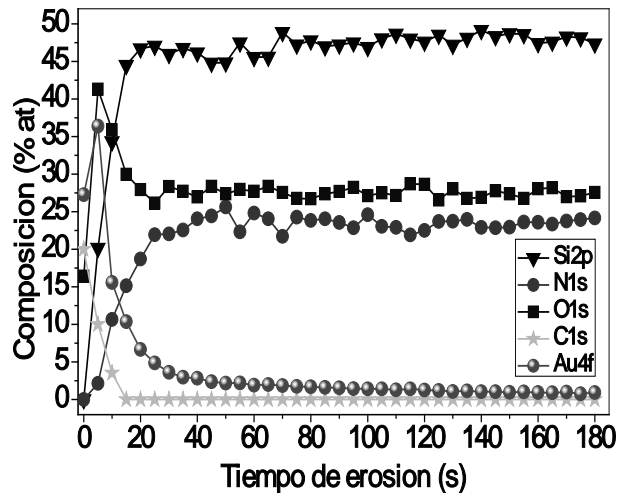


Fig.4-16. Composición química de un recubrimiento depositado a 1.0 Pa y posteriormente recubierto con oro.

El problema de la oxidación parcial del nitruro de silicio también ha sido observada en magnetron sputtering, G. Xu [43] empleo tres rutinas usando diferentes relaciones Ar/N₂ hasta nitrógeno puro en un rango de presiones entre 0.2-1.5 Pa, encontrando que las películas crecidas con la menor relación Ar/N₂ y una presión de 0.20 Pa presentaban la mayor densidad, mientras que cuando se incrementa la presión y la cantidad de nitrógeno la micro-estructura es porosa y finalmente para nitrógeno puro se observó una alta incorporación de oxígeno durante el depósito. M.A. Signore también usó magnetron sputtering variando la proporción Ar/N₂ encontrando que el porcentaje de oxígeno enlazado con silicio varió de 56 a 43 % at cuando la relación varió de 10 a 100% de nitrógeno [44]. El oxígeno residual es algo que no se puede evitar al menos de que se cambie el sistema de bombeo, ya que para esta presión base usada se forma una monocapa de oxígeno asumiendo que el coeficiente de pegado o crecimiento es de 1. Haciendo un cálculo sin tener en cuenta que se está depositando en una atmósfera reactiva y tomando un radio atómico para el oxígeno de 0.06nm en un minuto crecería un espesor de 3.6 nm de

“recubrimiento” de oxígeno. Si comparamos esto con las velocidades de depósito obtenidas, todas están entre 2 y 6 nm/min por lo que se puede concluir que no todo el oxígeno residual reacciona con la película que esta creciendo.

Por otro lado el uso de presiones altas de depósito produce porosidad lo que aumente el área superficial incrementando la probabilidad de oxidación.

4.3 Resultados Espectroscopía micro-Raman

4.3.1 Efecto de la presión de nitrógeno a fluencia constante

En esta sección se presentaran los resultados obtenidos por espectroscopía Raman, todos los espectros fueron tomados sobre las zonas homogéneas de los recubrimientos (no macropartículas), a 50X de magnificación, promediando 50 espectros, con un tiempo de adquisición de 5 segundos, antes de tomar cada espectro se calibró la posición del silicio referencia y por ultimo posterior a la adquisición de cada espectro se verificó que la muestra no hubiera sido afectada por el láser (recocido láser). La caracterización por espectroscopía Raman de estas películas se hizo con el fin de caracterizar si hay alguna estructura cristalina presente en las muestras depositadas ya que a diferencia de rayos x esta técnica permite hacer una medición local.

Los espectros de la figura 4-17 corresponden a las muestras depositadas a fluencia constante variando la presión. Para las muestras depositadas a presiones menores a 1Pa se observan bandas anchas típicas de un material amorfo que para 10^{-4} Pa y 0.4 Pa corresponde a un óxido y oxinitruro con alto contenido de silicio respectivamente como se vio en XPS. La señal principal esta alrededor de 480 cm^{-1} la cual está ligada a la presencia de silicio amorfo [45, 46]. Para presiones mayores a 1Pa se observa la presencia de una señal próxima a la de silicio cristalino (520.7 cm^{-1} fonón óptico transversal TO) la cual solo puede provenir de los recubrimientos ya que el sustrato (cuarzo) no tiene esta señal, debido a esto todas las muestras se depositaron sobre este sustrato ya que cuando se hicieron algunas pruebas depositando sobre silicio la señal del sustrato no permitía ver la respuesta de la película.

También se observó que la intensidad de la señal aumentó con la presión, esta señal se debe a la presencia de nanocristales de silicio (nc-Si) en el recubrimiento de modo que bajo las condiciones de plasma usadas se logra la

descomposición espinodal que para nuestras muestras es de oxinitruros con diferentes cantidades de silicio, oxígeno y nitrógeno [29]. Que la descomposición ocurra por encima de 1.0Pa sugiere que solo a esta presión la química del recubrimiento es la adecuada para producir esta separación de fases mientras que para menores presiones a pesar de tener un mayor contenido de silicio no se alcanzan las condiciones químicas y/o energéticas para producir la segregación de nanocristales en la matriz amorfa. Esta dependencia con la química del recubrimiento y las condiciones de depósito (energía) se ha visto en otros sistemas que presentan descomposición espinodal como TiSiN, WSiN, AlZnO, AlSiN entre otros estudiados por Veprek [47].

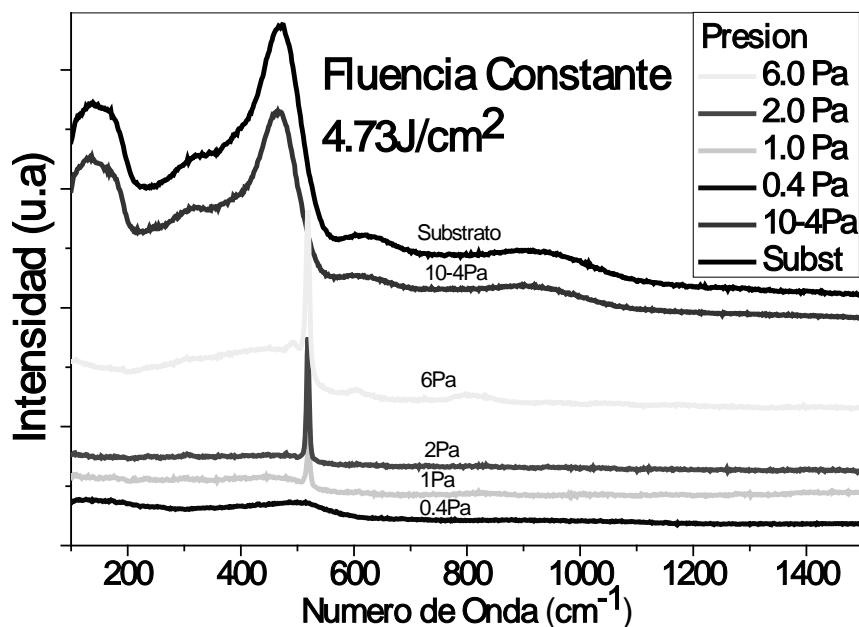


Fig. 4-17. Efecto de la presión sobre el espectro Raman de los recubrimientos depositados a fluencia constante.

A pesar de que se observaron variaciones en la intensidad de las señales no se tomó como un factor de análisis debido a que la intensidad depende de factores como el espesor, propiedades ópticas y la respuesta del modo de vibración a la longitud de onda del láser usado, al cambiar los parámetros de depósito todos estos parámetros están variando lo cual no permitiría hacer un análisis concluyente [48].

En la figura 4-18 se muestran por separado los espectros del substrato, 10⁻⁴ Pa y 0.4 Pa para observar detalladamente que ocurre con las bandas anchas

producidas por estas dos muestras, la señal para la presión de 10^{-4} Pa es muy parecida al sustrato lo cual sugiere que la muestra interactúa poco con la luz del láser. Cuando el nitrógeno es introducido (0.40 Pa) las bandas sufren un ensanchamiento lo que muestra que el nitrógeno propicia un mayor desorden de la estructura además de la presencia de silicio amorfo [45, 46].

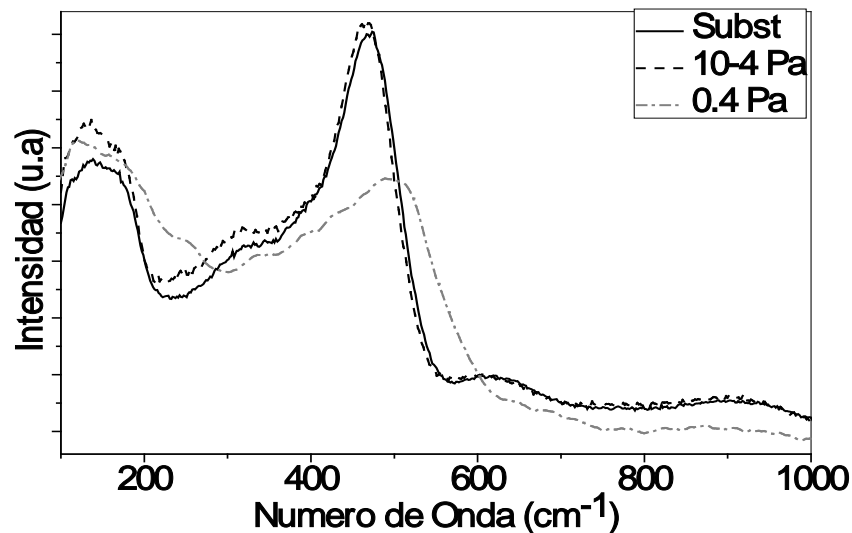


Fig.4-18. Ampliación del espectro Raman del sustrato y muestras depositadas a 10^{-4} y 0.40 Pa.

4.3.2 Efecto de la fluencia en las películas depositadas a 0.4Pa

Para evaluar si las condiciones del plasma podrían promover la segregación de nc-Si para la presión de 0.40 Pa se examinaron las muestras crecidas a diferentes fluencias (figura 4-19) observando que en todos los casos se producen bandas anchas típicas de un material amorfo. De manera que a pesar de que el material se bombardeee con iones mas energéticos y plasmas más densos no se logran las condiciones adecuadas para la formación del nanocristales a esta condición [21, 22].

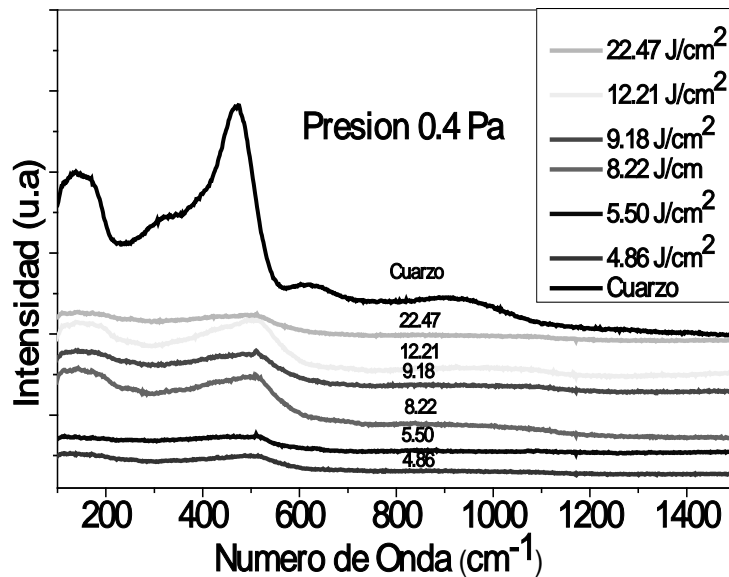


Fig. 4-19. Efecto de la fluencia sobre el espectro Raman de los recubrimientos depositados a 0.40 Pa.

Como se demuestra en este trabajo bajo estas condiciones de energía se requiere una presión de nitrógeno mayor o igual a 1.0 Pa para lograr la formación de los nanocristales.

Lo más importante cuando se analizan nc-Si en espectroscopía Raman es hacer un ajuste de las señales usando una distribución Lorentziana [46, 49], ya que el tamaño del nanocristal se relaciona directamente con la posición de la señal y el ancho de la misma y a la su vez el tamaño de cristal y la composición química de la matriz determina la características de fotoluminiscencia de las películas.

La figura 4-20a muestra el espectro ampliado para las muestras crecidas a 1, 2 y 6 Pa depositadas a 4.73 J/cm^2 después del ajuste, comparando las señales obtenidas con silicio cristalino, se observa que hay una clara diferencia tanto en posición como en el ancho de la señal. Al aumentar la presión la señal se mueve a menores números de onda lo cual se asocia a un tamaño de nanocristal menor como lo confirma la figura 4-20b, el tamaño del nanocristal fue calculado usando el modelo de confinamiento cuántico [49].

La disminución en el tamaño del cristal se debe a una mayor cantidad de discontinuidades en concentración que propicia la nucleación de la nueva fase que en este caso corresponde a nanocristales de silicio [49].

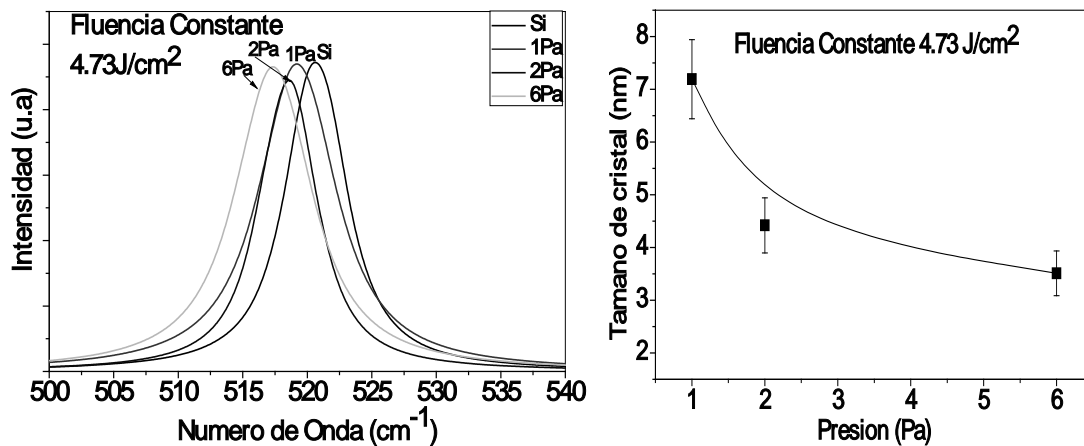


Fig. 4-20. a) Ajuste Lorentziano de los recubrimientos depositados a una fluencia constante y b) cálculo del tamaño de cristal.

4.3.3 Efecto de la energía de iones a una presión de depósito de 1Pa

Para estudiar el efecto de la energía de los iones a una presión donde si se forman nc-Si, se evaluaron las muestras crecidas a 1.0Pa y diferentes energías de iones para observar si variaba la posición y el ancho de la distribución (figura 4-21b). Encontrando que al aumentar la energía promedio de los iones la posición del pico se mueve a menores números de onda lo cual se debe a que al aumentar la energía de los iones que llegan a la superficie incrementan las posiciones de nucleación por los puntos calientes generados por el bombardeo [6]. La figura 4-21b muestra como disminuye el tamaño de los nanocristales al aumentar la energía de los iones.

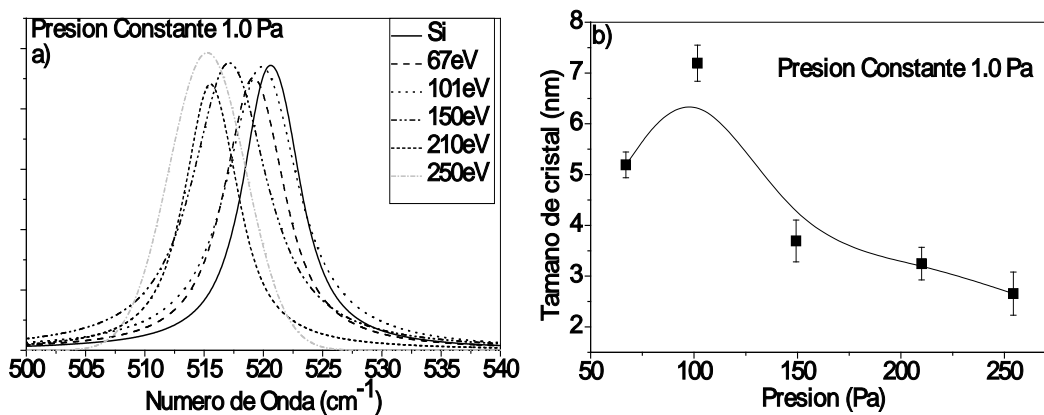


Fig. 4-21. Efecto de la energía en a) Ajuste Lorentziana y b) cálculo del tamaño de cristal para las muestras depositadas a 1Pa.

4.3.4 Efecto de la presión sobre las muestras crecidas a energía de iones constante

Para las muestras crecidas a la misma energía de iones y diferente presión no se observó una tendencia entre la presión y el tamaño de cristal. Para la presión de 1.0 Pa se observa el menor tamaño de cristal mientras que para presiones mayores aumenta y decae nuevamente para 6 Pa. Analizando estos resultados desde el punto de vista de los parámetros del plasma y la química de los recubrimientos al aumentar la presión disminuye la densidad de plasma debido a la expansión y la colisiones en el plasma, de manera que a 1.0Pa la composición química del recubrimiento permite formación de los nanocristales y hay mayor bombardeo de iones (densidad de plasma) mientras que para 2.0 y 4.0Pa los iones tienen la misma energía pero la cantidad de estos es menor, limitando los sitios de nucleación y por último a 6Pa el alto contenido de oxígeno incrementa los sitios de discontinuidades de composición aumentando la nucleación de silicio.

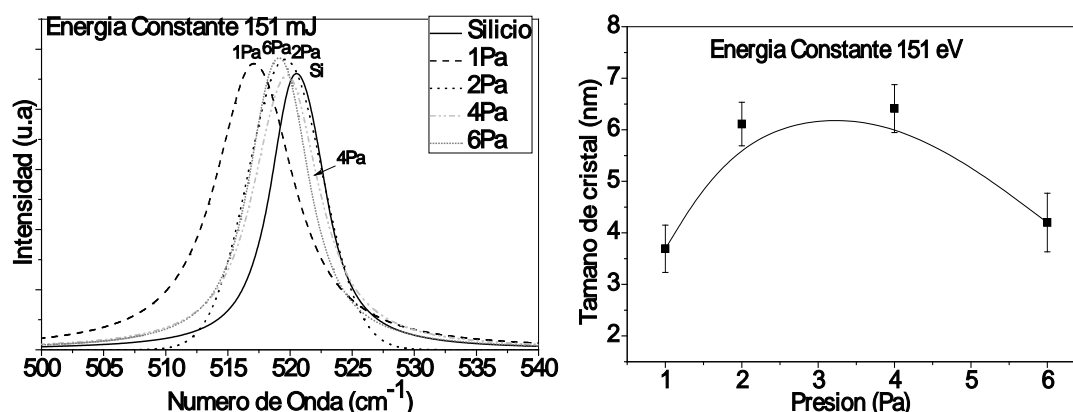


Fig. 4-22. Efecto de la presión en a) Ajuste Lorentziana y b) cálculo del tamaño de cristal para las muestras depositadas a 151 eV.

4.3.4 Efecto de la configuración blanco/gas reactivo a una presión de 1 Pa

Para comparar si la configuración escogida para este estudio tiene algún efecto sobre la formación de los nanocristales de silicio se compararon los espectros obtenidos para un blanco de silicio ablacionado en atmósferas de argón/nitrógeno, nitrógeno puro, hidrogeno/nitrógeno y un blanco de nitruro de silicio en una atmósfera de nitrógeno todos a una presión de 1.0 Pa.

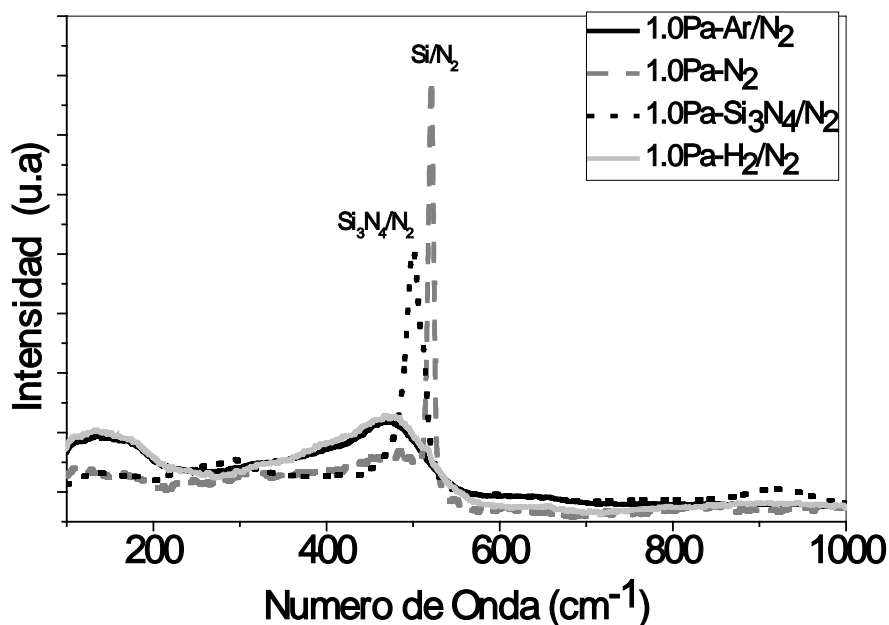


Fig. 4-23. Efecto de la configuración blanco/gas reactivo en el espectro Raman.

A pesar de que la presión de 1 Pa es suficiente para formar nanocristales de silicio para el sistema silicio/nitrógeno puro, los sistemas de Ar/N₂ y H₂/N₂ no propiciaron la formación de la nanoestructura debido a que presentan poco contenido de oxígeno y nitrógeno, mientras que la muestra depositada a partir de un blanco de nitruro de silicio presenta una banda ancha que está alrededor de 500cm⁻¹ la cual es producida por nitruro de silicio que está en 505 cm⁻¹, ya que la señal de nc-Si está entre 512-521 cm⁻¹ y silicio amorfo (480 cm⁻¹) [50].

Comparando con los resultados reportados para la obtención de nanocristales de silicio por ablación láser a presiones comparables con este estudio, se observa que en todos los casos se requiere de un pos-tratamiento térmico que propicie la nucleación de los nanocristales [18, 21, 22, 51-53].

En cuanto a los sistemas estudiados se basan en el depósito de SiO_x o SiN_x lo cual difiere de nuestros resultados, ya que en este caso la formación de nanocristales de silicio ocurre a partir de oxinitruro de silicio durante el depósito. Los tamaños de cristal obtenidos en esta investigación bajo todas las condiciones de depósito están por debajo de 7 nm lo cual coincide con lo observado por N. Saxena después de recocer recubrimientos de SiO_x depositados por PLD [51]. Para el sistema SiN_x V. A Volodin usó un láser de excimero aplicando recocido térmico (1200°C) y recocido láser, ambos métodos originaron la formación nanocristales de silicio entre 1-5 nm.

Para los estudió desarrollados por PE-CVD [19, 54] se formaron nanocristales de silicio en una matriz de nitruro de silicio pero al igual que para PLD se requiere de un recocido en nitrógeno a temperaturas mayores a 500 °C alcanzando tamaños de grano alrededor de los 3nm y demostrando que la temperatura influye en el tamaño del cristal y la matriz. Aunque T. Y. Kim [18] demostró que si es posible la formación de nc-Si sin un pos-recocido bajo ciertas condiciones del plasma.

Una discusión para nc-Si obtenidos PLD es si la formación de los nanocristales podría ocurrir dentro del plasma debido a la alta densidad de estos plasmas comparado con técnicas como PE-CVD o magnetron sputtering. W. Marine [55] investigo la formación de nano-clusters por PLD demostrando que si se usan presiones por encima de los 20 Pa es posible la condensación de nanocristales de silicio en el plasma, en este caso se usó He como gas de fondo pero hay ejemplos similares usando oxígeno o argón pero en todos los casos se requieren altas presiones.

4.4 Espectroscopía UV-Vis

4.4.1 Efecto de la presión en los espectros de transmitancia a fluencia constante

Una de las aplicaciones más interesantes para el oxido, oxinitruro y nitruro de silicio es su uso para dispositivos ópticos. En esta sección se evaluarán las propiedades ópticas de los materiales y el efecto de los parámetros de depósito analizando el coeficiente de absorción (α) y el band gap, obtenido por espectroscopía UV-Vis en modo de transmitancia a partir del modelo de TAUC. Se comparará el coeficiente de absorción en lugar de los espectros de transmitancia debido a que las muestras tienen diferente espesor. El coeficiente de absorción óptica α nos permite obtener información de los estados electrónicos de una manera simple. Así mismo, esto nos permite obtener información tanto de la estructura electrónica como la energía de ancho de banda o el grado de desorden a través de la medida de la absorción fundamental y de los estados tipo cola respectivamente.

La figura 4-24a muestra el comportamiento del coeficiente de absorción para fotones con una energía entre 1.2-6.2eV ($\lambda=200-1200\text{nm}$) para las muestras

depositadas a diferentes presiones a una fluencia constante ($\sim 4.73\text{J}/\text{cm}^2$). Se puede observar que el coeficiente de absorción disminuye al aumentar la presión en más de dos órdenes de magnitud, de manera que al aumentar la presión del gas reactivo (N_2) se requieren fotones más energéticos para producir transiciones electrónicas en el material.

Desde el punto de vista de la composición química y espectroscopía Raman, las muestras crecidas a 10^{-4} y 0.40 Pa son principalmente muestras de silicio amorfo con una composición química de 80% at de silicio y 20% at de oxígeno y la muestra crecida a 0.4 Pa presenta una composición química de 65% de silicio, 22% at de oxígeno y 13% at de nitrógeno, por lo que predomina el comportamiento del silicio amorfo absorbiendo fuertemente después de 2 eV (borde de absorción). Para la muestra depositada a 1 Pa se observa un comportamiento similar pero se requieren energías más altas para que el material comience a interactuar con la luz. Las muestras crecidas a 2 y 6 Pa muestran poca absorción para el rango de energías evaluado, por lo que solo se logran excitar algunos estados debido a que el band gap de ambas muestras es muy alto. Los resultados de band gap (figura 4-24b) muestran claramente como este incrementa con la presión debido a la mayor incorporación de nitrógeno y oxígeno. Debido a que la suma de la cantidad en porcentaje de estos dos elementos aumenta proporcionalmente con la presión.

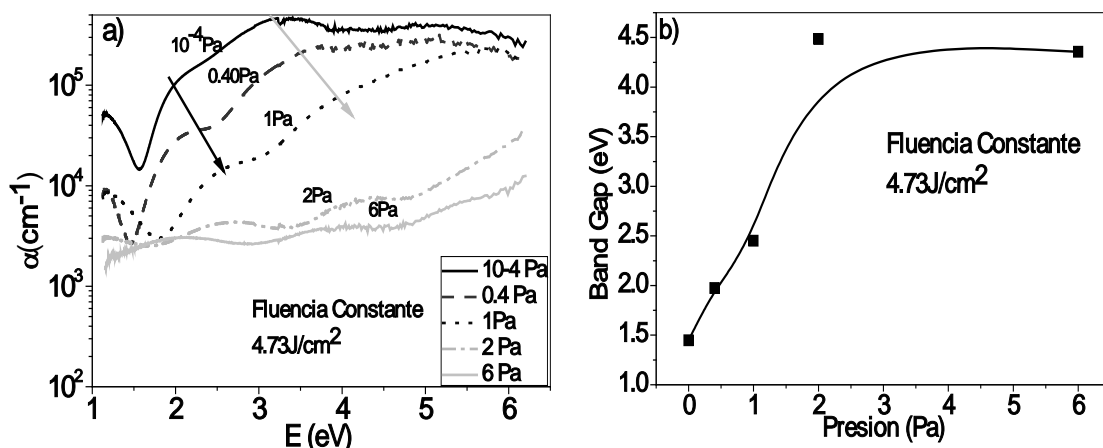


Fig.4-24. Efecto de la presión del gas reactivo en él a) coeficiente de absorción y b) band gap de las muestras depositadas a fluencia constante.

El espectro puede ser dividido en dos partes una de alta absorción llamada región de Tauc y una de baja absorción denominada región de Urbach. La

región de Tauc se atribuye a las transiciones ópticas entre la banda de valencia extendida y la banda de conducción. Mientras que en la región Urbach el coeficiente de absorción tiene un comportamiento exponencial debido a las transiciones por los estados cola. Aplicando estos conceptos a los resultados obtenidos, por debajo de la flecha negra se observa la región de Urbach y entre la flecha gris y negra esta la región de Tauc para las muestras depositadas entre 10^{-4} -1Pa (figura 24a).

4.4.2 Efecto de la fluencia en los espectros de transmitancia para una presión constante de 0.4Pa

Al igual que para la composición química y espectroscopía Raman las películas crecidas a diferentes fluencias y una presión constante de 0.4 Pa no mostraron una tendencia en las propiedades ópticas. En cuanto al band gap todos los valores pueden ser agrupados en un rango de 1.90 ± 0.78 eV lo cual está dentro de la incertidumbre de la medición, de manera que la fluencia puede modificar el comportamiento del coeficiente de absorción para energías menores a 2.5eV pero el band gap no cambia significativamente. Esta región está asociada con los defectos del material lo cual tiene mucho sentido ya que en este caso la fluencia produce un mayor bombardeo de iones sobre la película que se está depositando.

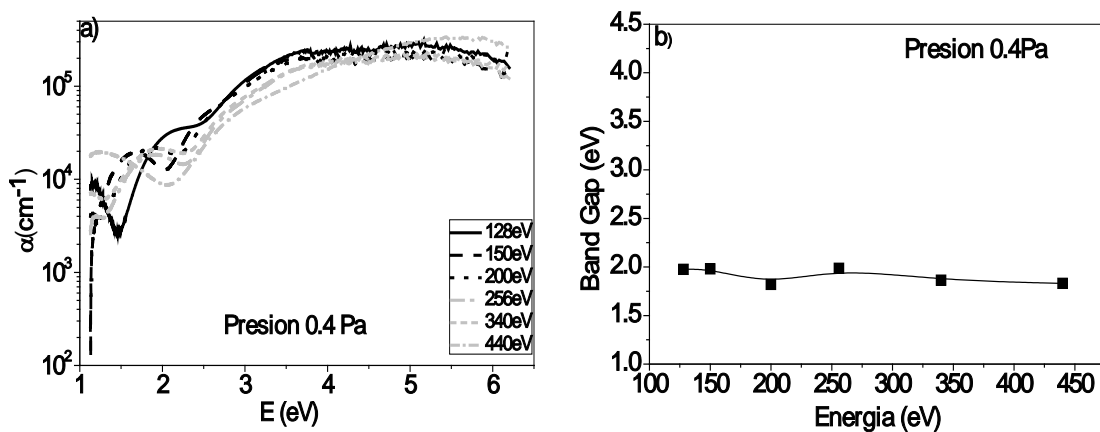


Fig.4-25. Efecto de la fluencia en él a) coeficiente de absorción y b) band gap de las muestras depositadas una presión de 0.4 Pa.

4.4.3 Efecto de la energía de iones en los espectros de transmitancia a presión constante de 1 Pa

Para la presión de 1 Pa se observó una disminución del coeficiente de absorción y un corrimiento del borde de absorción a mayores energías (h cuando se incremento la energía cinética de los iones como lo indica la flecha negra. Esto se debe a los cambios en la composición química inducidos por el cambio de energía cinética en los iones ya que la cantidad de oxígeno y/o nitrógeno incremento con la energía como se mostró en los análisis de XPS. De manera que los recubrimientos depositados a menor energía tienen más silicio, por eso tiene un menor band gap y al incrementar el contenido de oxígeno y nitrógeno este va incrementando. Cálculos teóricos del corrimiento del borde absorción sugieren que el incremento en el band gap para el a-SiN (nitruro de silicio amorfo) puede ser controlado al reemplazar enlaces Si-Si por enlaces fuertes Si-N debido a la formación de una red Si-N. El incremento en la relación atómica N/Si en los recubrimientos de SiN_x amorfo resulta en un incremento de la deformación de los ángulos de enlace y un ensanchamiento en la cola de la banda de valencia [56], este mismo concepto puede ser aplicado para el oxinitruro de silicio, explicando el corrimiento de las regiones de absorción por los cambios químicos de las películas.

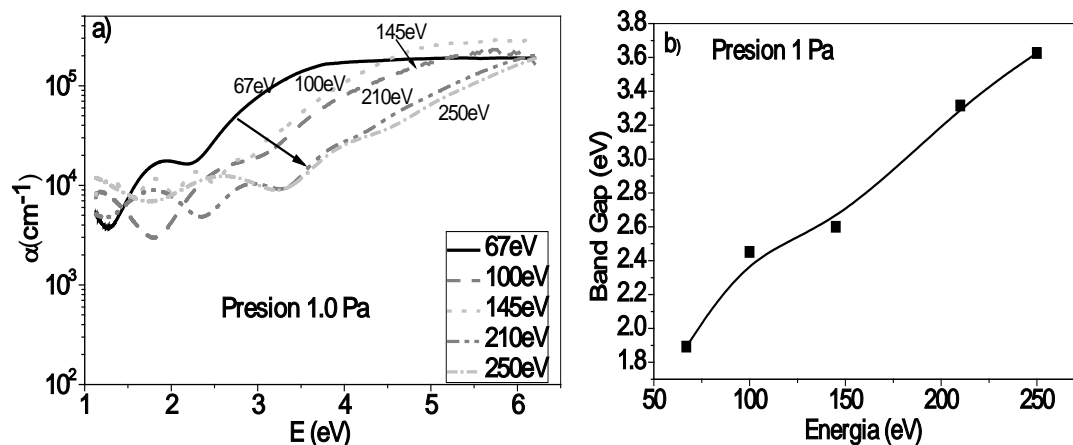


Fig.4-26. Efecto de la energía cinética de los iones en él a) coeficiente de absorción y b) band gap de las muestras depositadas una presión de 1Pa.

4.4.3 Efecto de la presión en los espectros de transmitancia a una energía de iones constante

La figura 4-27 muestra el efecto de la presión en el coeficiente de absorción y el band gap en función de la energía de los fotones. El aumento de presión modifica la pendiente y el corrimiento del borde de absorción de manera que el

material pasa de un comportamiento de semiconductor a aislante debido a la mayor cantidad de nitrógeno y oxígeno, al igual que se observó para las películas crecidas a fluencia constante. Las muestras crecidas a 4 y 6 Pa presentan una pendiente constante para todo el espectro absorbiendo poca la luz en este rango de medición. Como se verá en la sección de fotoluminiscencia la absorción se mueve a mayores energías no solo por el efecto de la matriz sino también por la presencia de nanocristales debido a que la distribución de densidad de estados para la banda de conducción y de valencia se hacen más estrechos por la cantidad limitada de átomos que forman el nanocristal.

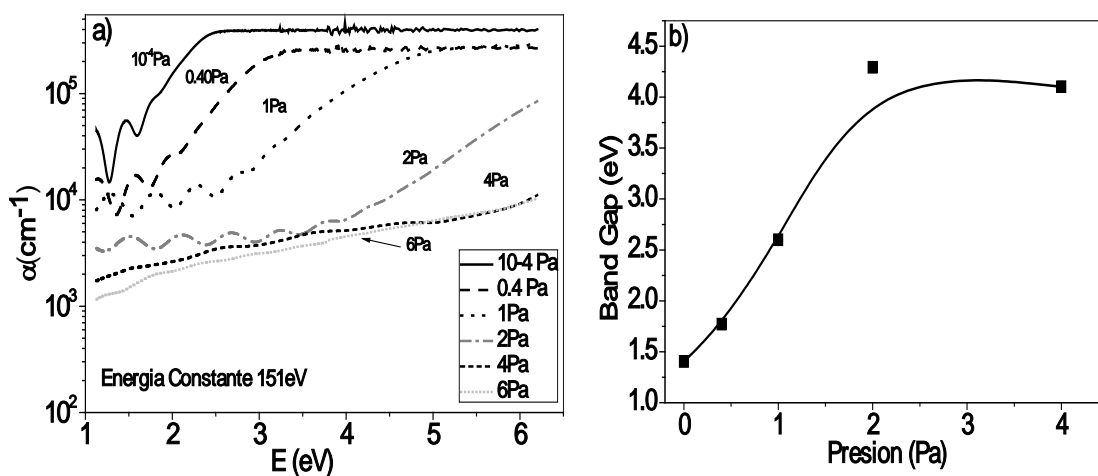


Fig.4-27. Efecto de la presión en a) coeficiente de absorción y b) band gap de las muestras depositadas una energía de iones constante.

Comparando los resultados obtenidos con la literatura Dutt [57] preparo nanocristales de silicio en una matriz de SiO_x por deposición química de vapor usando un filamento de tungsteno a 1800 °C (HW-CVD) reportando que el borde de absorción estaba alrededor de los 2.05 eV y el band gap fue de 2 eV, lo que coincide con lo observado para las muestras depositadas por debajo de 0.40 Pa aunque no caracterizó la composición química de las muestras.

Z. Q. Yao [56] estudió por magnetron sputtering la influencia en la relación Ar/N₂ sobre las propiedades ópticas de los recubrimientos de SiN_x, encontrando que el band gap y el borde de absorción incrementaron de 1.7 a 3.75 eV y 2.4 a 4.2 eV respectivamente, al depositar en una atmósfera de Ar y en Ar/N₂ (relación 1/3) estos valores son similares a los observados en nuestras

películas. T. Y. Kim mostró que hay una relación entre el band gap y el tamaño del nanocrystal de manera que entre mayor sea el band gap menor es el tamaño del cristal [18].

Debido a que una de las aplicaciones del material sería su uso como capa protectora sobre celdas solares que además de proteger pueda ser fotoluminiscente para incrementar la eficiencia de esta, se evaluó la reflectancia especular de las muestras depositadas a diferentes presiones ya que para esta aplicación es importante que las películas presenten baja reflectividad para no disminuir la eficiencia de las celdas solares o dispositivos ópticos. La figura 4-28a muestra como la reflectividad disminuye con la presión, las muestras crecidas a 10^{-4} y 0.4 Pa reflejan entre un 40-60% mientras que las muestras depositadas por encima de 1 Pa tienen una reflectancia por debajo del 18%. Para comparar los resultados de band gap obtenidos por transmitancia se comparo con el modelo de Swanepol que tiene la reflectancia y la transmitancia para calcular el coeficiente de absorción y con este el band gap (Tauc Cor grafica 4-28b).

Al comparar el valor de brecha óptica obtenido usando la ecuación de Swanepol con el modelo de Tauc que solo usa transmitancia se puede observar que hay cierta variación pero la tendencia es muy similar al aumentar la presión aumenta el band gap por el aumento en el contenido de oxígeno y nitrógeno comparado con el silicio.

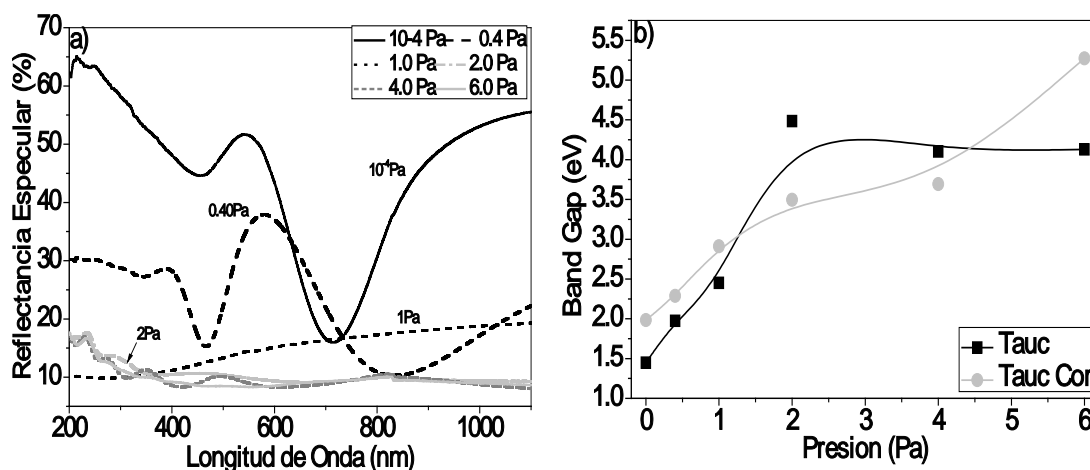


Fig.4-28. Efecto de la presión en a) el espectro de reflectancia y b) band gap de las muestras depositadas a una energía de iones constante.

4.5 Fotoluminiscencia

Como parte de la caracterización óptica se realizaron mediciones de fotoluminiscencia sobre tres películas depositadas sobre silicio. Ya que no es posible hacer estas mediciones sobre cuarzo porque este es fotoluminiscente y al tener un volumen mayor que la película no permitirá observar claramente la señal del material.

En la figura 4-29 se presenta la fotoluminiscencia con la intensidad normalizada para los recubrimientos crecidos a 0.4, 2 y 6 Pa. La señal de cuarzo se midió con el fin de observar donde emite este material y compararlo con los resultados de las películas para descartar que la fotoluminiscencia de las películas provenga del enlace oxígeno silicio.

El resultado de la muestra crecida a 0.4 Pa muestra una señal similar a la del cuarzo, lo cual puede ser producido por la presencia de óxido de silicio mientras que para 2 y 6 Pa se observa que la longitud de onda de la fotoluminiscencia es diferente a la del cuarzo lo cual está de acuerdo a lo observado por diversas referencias donde se reporta la presencia de nanocristales en una matriz de óxido, oxinitruro o nitruro de silicio [15, 17, 20, 54, 57-59].

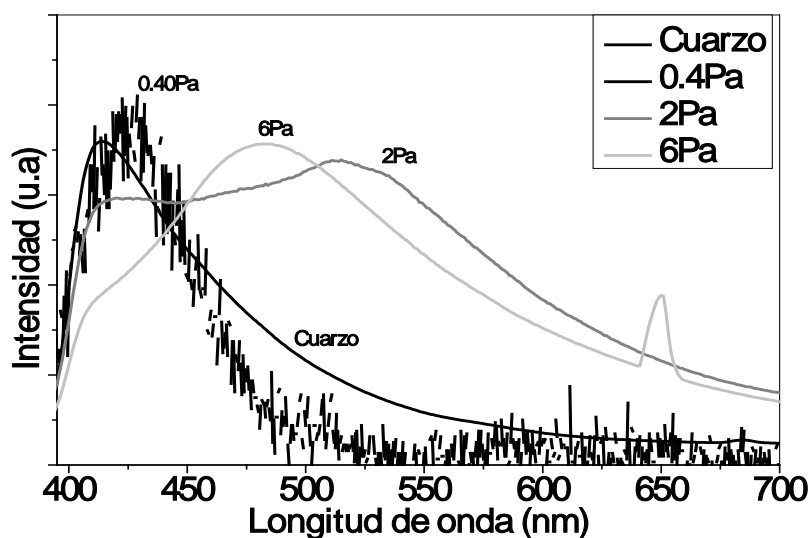


Fig.4-29.Efecto de la presión del gas reactivo en la respuesta fotoluminiscente (intensidad normalizada).

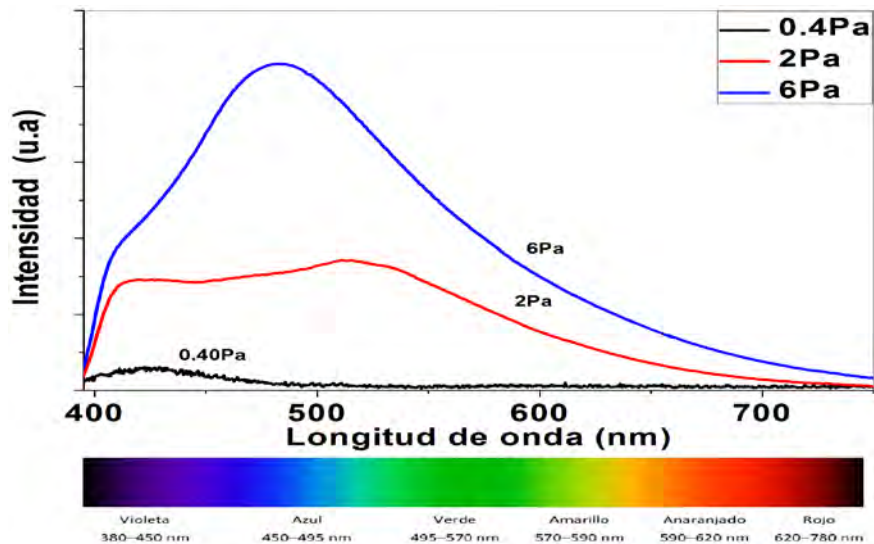


Fig.4-30.Efecto de la presión del gas reactivo en la respuesta fotoluminiscente

La figura 4-30 muestra la diferencia entre intensidad para las películas crecidas a diferentes presiones, se observa que la muestra crecida a 0.40 Pa presenta una respuesta muy pobre confirmando el resultado Raman donde no se detecta la señal de silicio nanocristalino mientras que 2 y 6 Pa presentan altas intensidades por la presencia de nc-Si en una matriz amorfa SiN_xO_y. La presión de depósito además de influir en la intensidad de la respuesta del material produce un cambio en la longitud de onda donde se presenta la máxima emisión, pasando de verde a azul al variar la presión de 2 a 6Pa.

Sobre el mecanismo por el cual se producen las recombinaciones radiativas en los diferentes sistemas de matriz y nanocristales de silicio no hay claridad ya que algunas investigaciones sugieren que este fenómeno se debe a los defectos y los grupos OH adsorbidos en la a red de oxido de silicio [60] mientras que otros sugieren que el efecto es producido por nanocristales de silicio [15, 17, 20, 54, 57-59]. Sobre esto hasta al día de hoy no hay un acuerdo debido a que el problema radica en que no se pueden estudiar por separado la matriz y los nanocristales de cada sistema. Cualquier modificación que se haga en el material afecta a ambos, ya que si se recose en atmósfera reactiva cambia el tamaño de los nanocristales y la química de la matriz y si se recose en atmósfera no reactiva cambia la nucleacion de los nanocristales cambiando la química de la matriz. Lo que sí es claro es que el efecto se debe al confinamiento cuántico de manera que la sinergia de la matriz y el nanocristal producen este.

En una aproximación para explicar la fotoluminiscencia en nanocristales de silicio/ matriz Veprek [58] sugiere que la recombinación dentro del cristal produce la emisión azul y la emisión roja está asociada a los fenómenos de recombinación en la interface. De manera que la luz de excitación interactúa con los electrones del nanocristal generando un par electrón hueco dentro del nanocristal con un band gap grande (step 1), estos son atrapados por los estados de la interface (step 2) seguido por la recombinación con una emisión de luz con un máximo de 1.5eV (827 nm), también es posible que la recombinación ocurra dentro del nanocristal produciendo un fotón azul pero no es un modelo que sea aceptado por la comunidad científica aun.

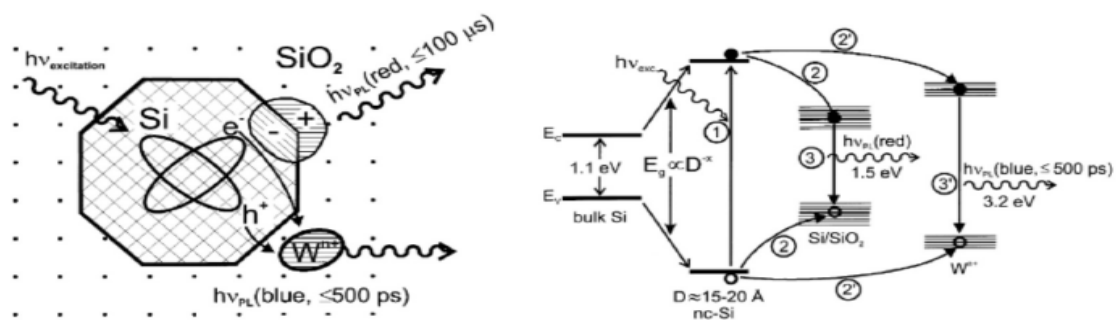


Fig.4-31 Modelo de fotoluminiscencia para un compuesto de nanocristales de silicio/matriz

Sobre la matriz de SiOxNy R. Huang [15] preparo este material variando la cantidad de oxígeno de 10-66 %at observando en la señal de fotoluminiscencia que con 10 %at de oxígeno el material emite luz blanca pero se definen dos señales alrededor de 430 y 550 nm pero al incrementar a 18%at la señal se desplaza al amarillo (620 nm) y a mayores cantidades de oxígeno el material emite en el rojo (>650nm) por lo cual no concuerda con lo observado en la Fig. 4-30 por lo que se podría decir que las señales que obtienen no provienen solamente de la matriz sino que hay un aporte de los nanocristales. En este artículo asocian la fotoluminiscencia a los defectos del material los cuales se modifican con el contenido de oxígeno.

Para estudiar la hipótesis sobre la causa de la fotoluminiscencia se eligió la muestra crecida a 2 Pa para realizar una prueba de la fotoluminiscencia en función de la temperatura. Si la fotoluminiscencia es producida por defectos como sugiere H.Tamura [60] debería de disminuir la fotoluminiscencia del

material al disminuir la temperatura debido a que disminuye los fonones en la red. La figura 4-32 muestra el efecto contrario, al disminuir la temperatura aumentó la fotoluminiscencia lo que sugiere esto es que las recombinaciones radiativas se deben al orden del material (nc-Si) más no a los defectos. También se observa que a medida que disminuye la temperatura se definen dos longitudes de onda una cercana a 410 nm y la otra a 480 nm pero sigue siendo una emisión muy ancha. Lo cual podría estar asociado a que hay dos distribuciones de tamaño de cristal o una respuesta separada de la matriz y de los nanocristales. El aumento en la intensidad en la fotoluminiscencia también puede ser explicado porque al disminuir la temperatura disminuyen las recombinaciones no radiativas y aumentan las transiciones excitónicas [17].

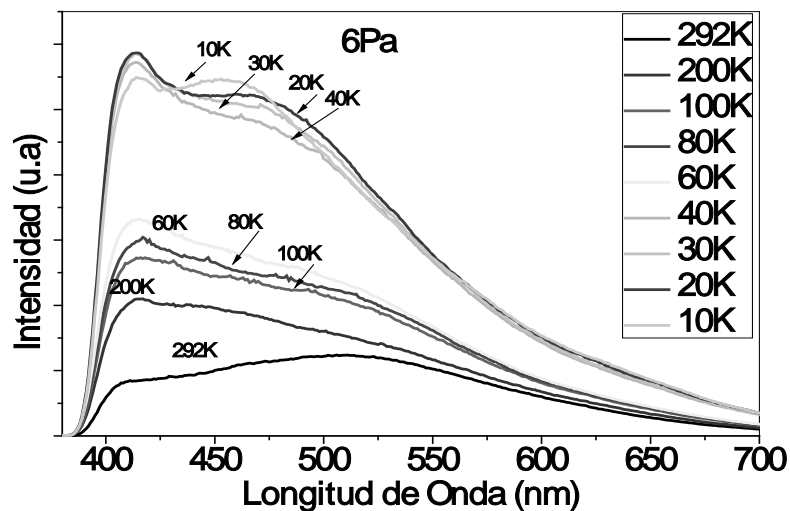


Fig.4-32. Efecto de la temperatura sobre la fotoluminiscencia de la muestra depositada a 2Pa.

La emisión cercana a 400 nm algunos investigadores la atribuyen a nanocristales mientras que otros la atribuyen a enlaces insaturados de nitrógeno [17] pero por el modelo que vimos anteriormente también podrían ser debido a la presencia de nanocristales que emiten cerca del azul por otro lado los enlaces insaturados muestran una temperatura de saturación 100 K donde la intensidad no aumenta significativamente al disminuir la temperatura.

4.6 Microscopia Electrónica de Transmisión TEM

Para corroborar las mediciones de espectroscopía Raman donde se observó la señal correspondiente a nanocristales de silicio en una matriz amorfa de

oxinitruro de silicio se realizaron análisis de microscopia electrónica de transmisión (TEM). Para esto se prepararon muestras a 0.4, 1 y 6Pa sobre cristales de sal con espesores por debajo de 20nm bajo las condiciones del experimento de fluencia constante ($4.73\text{J}/\text{cm}^2$).

La figura 4-33a muestra la imagen a 794000x aumentó para la película crecida a 0.4Pa donde se observa que no hay presencia de orden a largo alcance lo cual es confirmado por la difracción de electrones donde se observa un patrón de anillos muy difusos típicos de un material amorfo (figura 4.33b).

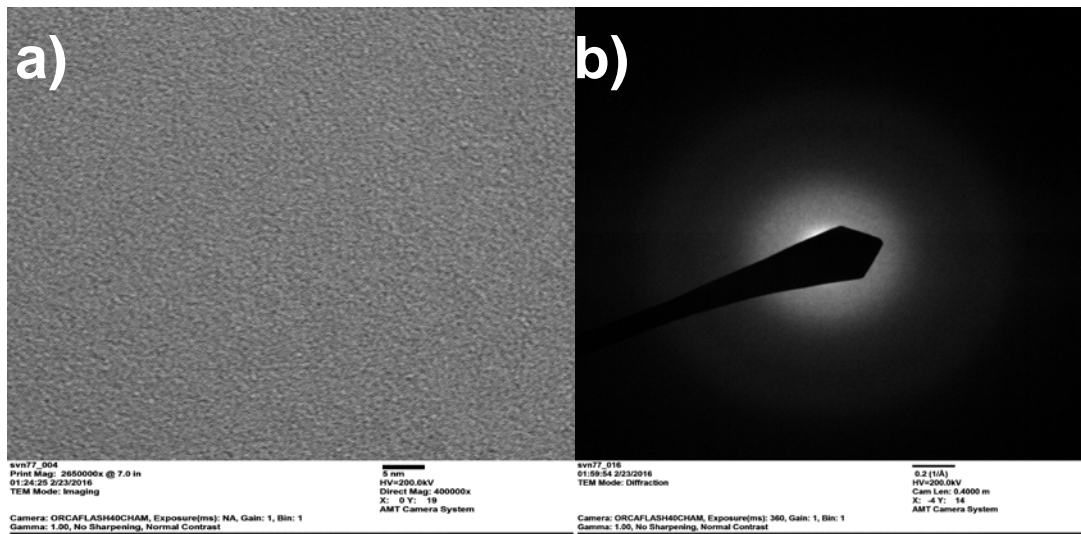


Fig. 4-33. a) Imagen TEM y b) difracción de electrones para la muestra crecida a 0.4Pa

La figura 4-34 muestra los resultados de la micrografía y difracción de electrones para la muestra crecida a 1Pa, donde se observa la presencia de nanocristales en una matriz amorfa, el análisis químico de estos cristales mostró que estaban constituidos de silicio mientras que la matriz tenía presencia de SiO_xN_y . La difracción de electrones muestra que esta corresponde a la estructura cubica tipo diamante del silicio con un eje de zona (000). Se indexaron solo tres puntos debido a que los otros puntos corresponden a las mismas distancias interplanares $\langle 111 \rangle$, $\langle 022 \rangle$ y $\langle 200 \rangle$.

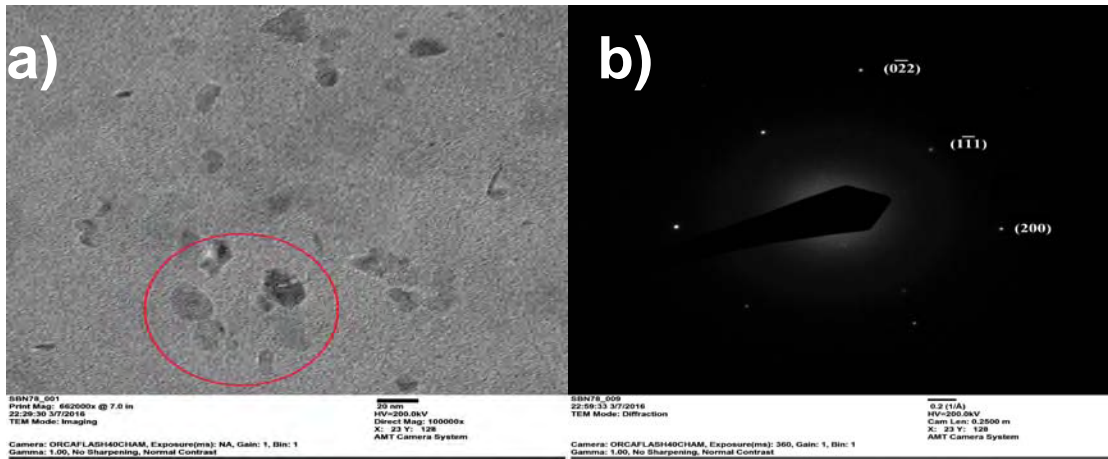


Fig.4-34. a) Imagen TEM (100000X) y b) difracción de electrones para la muestra crecida a 1Pa

Para la película depositada a 6 Pa las primeras micrografías TEM mostraban un contraste de zonas como se observa en la figura 4-35a, por esta técnica no es posible asegurar si el contraste se debe a cambios en la composición química o en la morfología mientras que el resultado de difracción de electrones muestra un patrón de anillos formados por los nanocristales, estos anillos se forman debido a que la cantidad de cristales es mayor y su tamaño es más pequeño así que entran mas cristales a la zona de análisis formando este patrón de anillos.

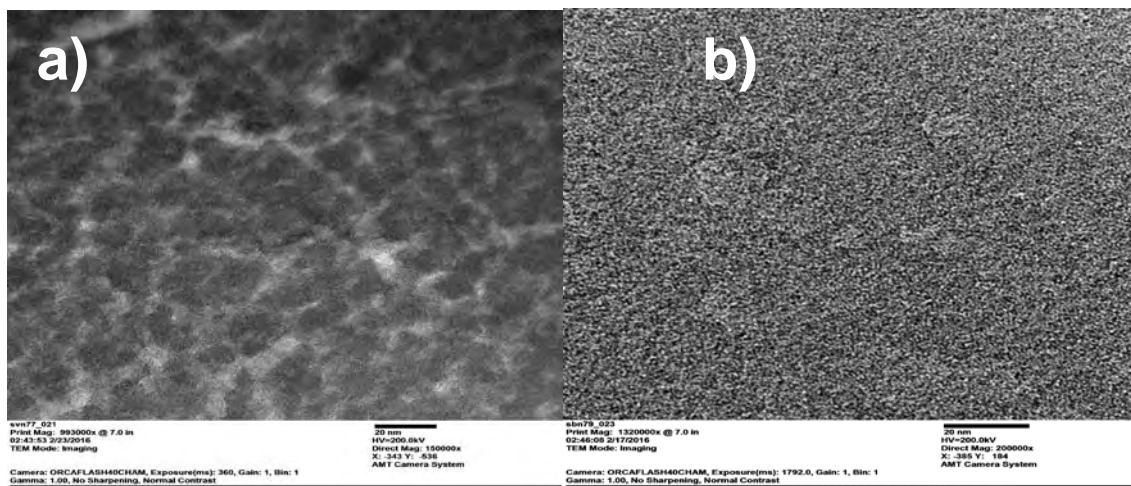




Fig .4-35. Imagen TEM a)150000X, b) 200000X y b) difracción de electrones para la muestra crecida a 6 Pa

Para identificar que originaba el contraste en la imagen de TEM se realizaron imágenes en modo STEM (microscopia electrónica de transmisión por barrido) donde se observó una estructura granular rodeada de una matriz blanca, también se observó la presencia de grietas y una macropartícula (circulo negro) lo cual es característico de la técnica de PLD.

De manera que el uso de alta presión aumenta la cantidad de nanocristales que crecen en islas apartadas por grietas, lo cual origina que el material tenga una menor densidad. La explicación de la aparición de las grietas en el material se debe a que la disminución en el tamaño de cristal produce dilatación por el aumentó en la energía libre superficial y dependerá del material de borde de grano (matriz) para estimar si hay contracción o dilatación [58], pero para este caso es claro que le presencia de estos esfuerzos intrínsecos puntuales es superior al esfuerzo de falla de la matriz produciendo el agrietamiento de las películas.

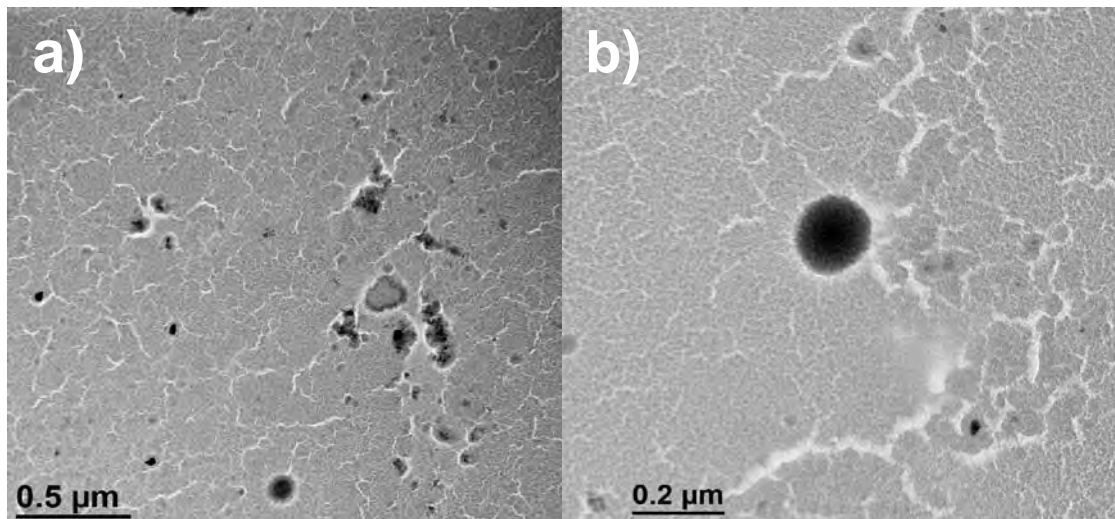


Fig.4-36. imágenes STEM de la muestra crecida a 6 Pa a diferentes ampliaciones.

En cuanto a la correlación entre el tamaño de cristal observado por microscopia y el calculado por Raman no se observó el mismo resultado ya que para la muestra depositada a 1 Pa el tamaño de cristal por raman es cercano a 7 nm mientras que en la figura 4.34 se observan cristales con tamaños entre los 10-20 nm. Esta diferencia puede ser originada porque las muestra que se mide en Raman tiene más de 200 nm de espesor y fueron crecida sobre cuarzo mientras que la analizada en TEM fue de 20 nm de espesor y crecida sobre un cristal de sal, así que en TEM se están analizando los primero nanómetros de crecimiento de la película depositada sobre una estructura cristalina lo cual podría afectar la dinámica de crecimiento y nucleacion de la película. Además durante el crecimiento de la película hay efectos de bombardeo iónico, exposición a radiación y calentamiento local los cuales son función del tiempo de depósito.

4.7 Caracterización por Rayos X

Una de las caracterizaciones que se contempló al inicio de la investigación fue la caracterización por difracción de rayos X (DRX) para evaluar la estructura cristalina del material depositado. Los resultados no fueron concluyentes ya que presente o no presente la muestra señal de silicio nanocristalino (espectroscopía Raman) se observan las señales correspondientes a silicio

crystalino, este fenómeno se debe a que la mayoría de la estructura es amorfa, de manera que la señal que se observa es producida por las macropartículas de manera que no es posible usar esta técnica para hacer un análisis sobre los nanocristales. Esto no ocurre en espectroscopía Raman ya que el área de análisis de rayos X es de algunos centímetros cuadrados mientras que el Raman es de algunos micrómetros cuadrados permitiendo analizar zonas libres de macropartículas.

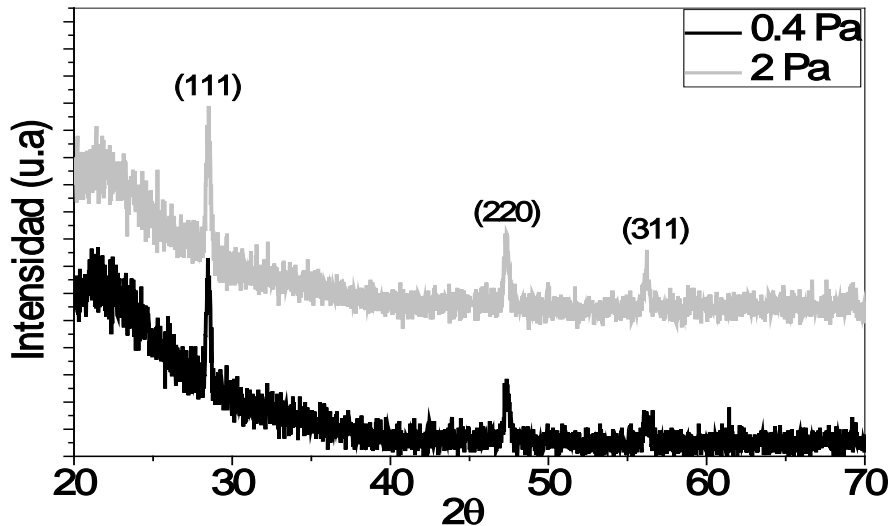


Fig.4-37. Difracción de rayos X para muestras depositadas a 0.4 y 2 Pa.

4.8 Propiedades mecánicas

Para caracterizar las propiedades mecánicas de los recubrimientos se utilizó la técnica de Nanoindentación usando el método de Oliver y Pharr. En la figura 4-38a se presentan las curvas de indentación normalizadas con el espesor de cada película para las muestras depositadas a fluencia constante. En este caso se normalizaron las curvas debido a que las muestras tenían diferente espesor y se usó una carga de 3mN. Se observa como a medida que aumenta la presión el material cambia su comportamiento de un cerámico frágil a un material plástico reduciendo la recuperación elástica de 60% al 20% cuando se incrementa la presión de 10^{-4} a 6 Pa. En la figura 4-38b se presenta la dureza y el módulo de elasticidad en función de la presión señalando con las flechas negras las propiedades del substrato. Se observa que a pesar de que todas las

muestras presentan influencia de las propiedades mecánicas del sustrato debido a que se sobrepasa el 10% del espesor.

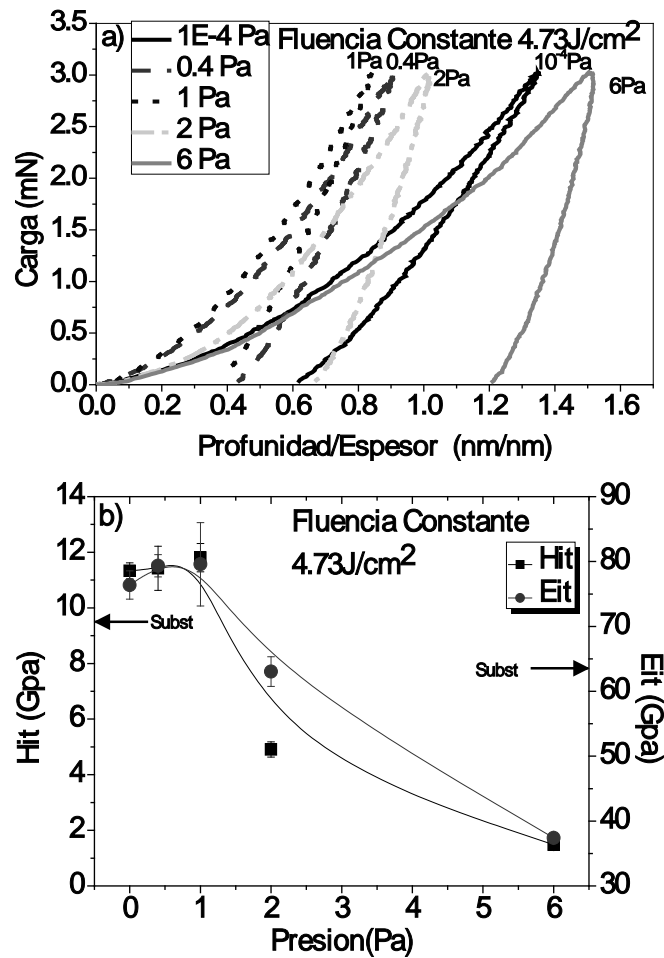


Fig.4-38. Efecto de la presión de nitrógeno en las a) curvas de nanoindentación normalizadas y b) en las propiedades mecánicas a fluencia constante.

En la figura 4-39 se presentan las propiedades mecánicas de las muestras crecidas a energía constante (151 eV) y diferente presión, estas tienen un mayor espesor ($\geq 600 \text{ nm}$). Se observa que para esta energía el comportamiento es diferente, ya que la penetración para la misma carga disminuye al aumentar la presión en un rango de 10^{-4} - 2 Pa . La profundidad de penetración es mucho menor que para el sustrato. En cuanto a la dureza se observa un incremento hasta $\sim 15 \text{ GPa}$ para una presión de 2 Pa lo que sugiere que el aumento de la energía de los iones incrementa la cantidad de nitrógeno como se observó en XPS y la densidad del recubrimiento incrementando las propiedades mecánicas.

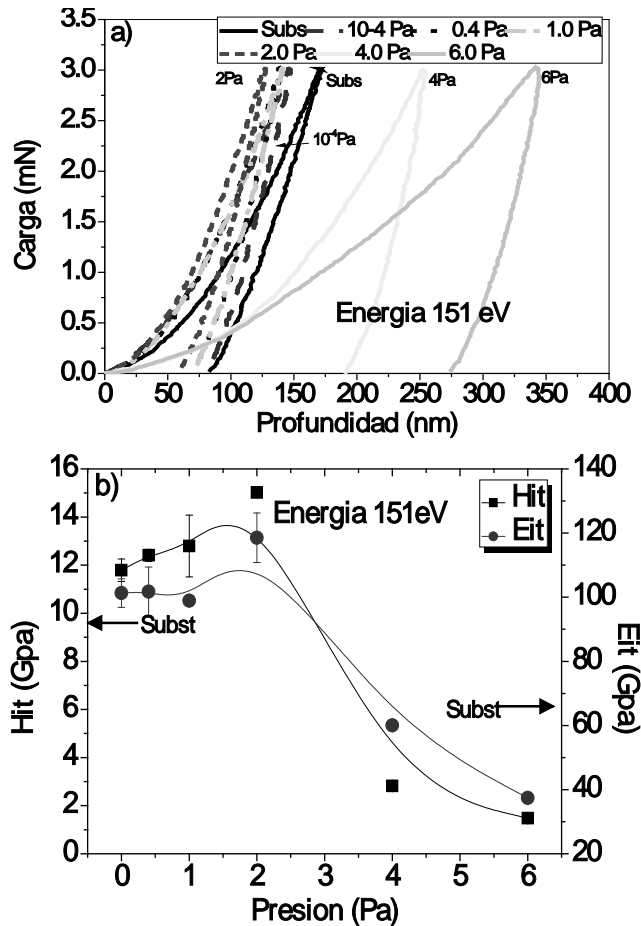


Fig.4-39. Efecto de la presión de nitrógeno en las a) curvas de nanoindentacion normalizadas y b) en las propiedades mecánicas a energía cinética constante.

Para las muestras de 4 y 6Pa se observa nuevamente una disminución en las propiedades mecánicas de los recubrimientos a pesar de que se depositaron a mayores energías, como se explicó anteriormente esto se debe a la microestructura de los recubrimientos depositados a alta presión y a la presencia de grietas e islas separadas como se observó en las imágenes STEM. La disminución de las propiedades dureza y modulo de elasticidad al aumentar la presión también pueden ser debido a la disminución en la densidad del SiON al aumentar la cantidad de oxígeno como fue observado por E. K. Park [61] al depositar oxinitruro de silicio por PECVD. En la literatura solo se encontró un reporte medición de propiedades mecánicas de silicio nanocristalino hidrogenado depositado por PECVD alcanzando una dureza y un modulo de elasticidad de 4.9 y 44 GPa respectivamente [62].

Por último se caracterizaron las propiedades mecánicas de los recubrimientos depositados a 1Pa y diferentes energías para observar el efecto de la energía de los iones. Para este caso todas las películas presentan mayor dureza y modulo de elasticidad que el sustrato (energía 0).

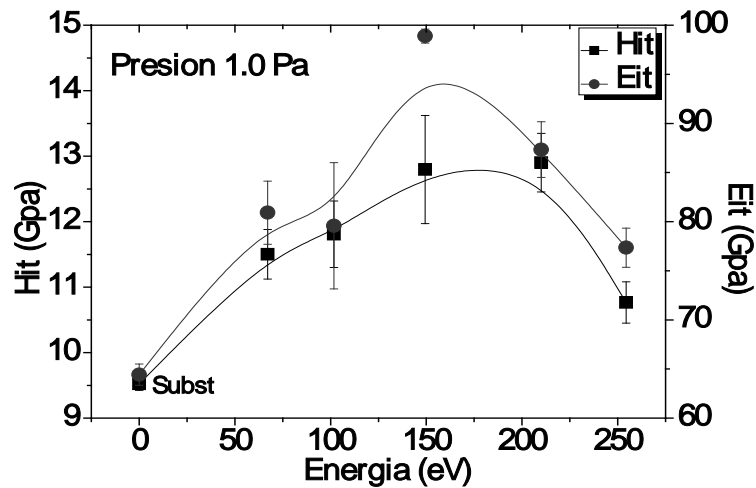


Fig.4-40. Efecto de la energía cinética de los iones en las propiedades mecánicas a una presión de 1Pa.

También se observa como al aumentar la energía aumentan las propiedades mecánicas hasta 150eV donde disminuyen de nuevo, lo cual se debe a que a partir de esta energía comienzan a ocurrir efectos de re-sputtering incluyendo defectos que disminuyen las propiedades mecánicas de las películas y el espesor.

4.9 Propiedades Tribológicas

Para las aplicaciones ópticas y optoelectrónicas una característica importante es la adherencia de los recubrimientos ya que estos pueden estar expuestos a desgaste por contacto con otras superficies o partículas por lo cual es importante tener una buena adherencia que garantice la integridad del dispositivo. La prueba de rayado se usa generalmente para evaluar la adherencia de los recubrimientos midiendo la carga crítica de agrietamiento y delaminación las cuales se caracterizan como carga critica 1 y 2 respectivamente. Pero adicional a esto se puede caracterizar la superficie rayada químicamente usando espectroscopía Raman, esto permite caracterizar los cambios inducidos en la superficie por la presión de contacto. Con el interés

de caracterizar estos efectos se examinaron las películas crecidas a energía cinética constante a diferentes presiones para establecer las cargas críticas de falla y las transformaciones químicas.

Las micrografías en la figura 4-41 muestran los diferentes modos de falla para el recubrimiento depositado a 10^{-4} Pa, al inicio de la prueba se observa una zona de adherencia (fig.4-41a), posterior a esto una zona de alta deformación (fig.4-41b), después se presenta agrietamiento, delaminación (fig.39c) (8.4N) y formación de debris (fig.4-41d). De manera que el recubrimiento sufre delaminación a los 9N pero se mantiene en el contacto hasta el final de la prueba.

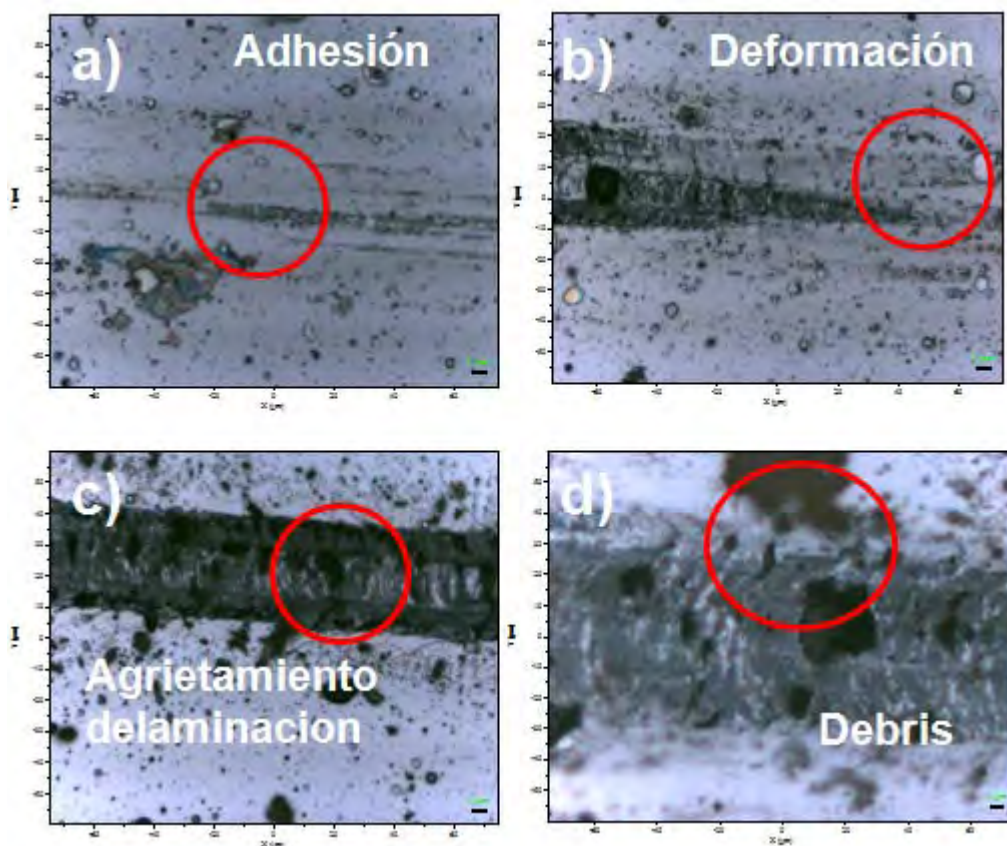


Fig. 4-41. Micrografías de la superficie de la rayado para la muestra depositada 1×10^{-4} Pa a) adhesión b) deformación plástica c) agrietamiento y d) formación de debris.

Para el análisis químico superficial se midieron las mismas zonas de interés que en las micrografías comparando con la señal del material como se depositó ($\text{SiN}10^{-4}$ Pa). En la figura 4-42a se observa que la zona de adhesión y la película presentan una señal similar, solo que la primera es un poco más

ancha, al incrementar la presión de contacto se presenta deformación plástica donde se ve una señal cercana a 500cm^{-1} lo que sugiere que la deformación y la temperatura de contacto inducido por la carga produce una cristalización lo cual ha sido observado en otros sistemas. Las partículas de desgaste (debris) son las que presentan mayor deformación plástica ya que son formadas a partir de zonas de alta deformación que alcanzaron el límite de rotura. El debris presenta una señal similar a la observada en nanocristales de silicio.

Para analizar las señales presentes en la zona deformada de la muestra depositada a 10^{-4}Pa (Def. SiN 10^{-4}Pa) y partículas de desgaste (Debris SiN 10^{-4}Pa) se realizaron ajustes a los espectros 40b y figura 40c respectivamente. Para la zona deformada se observan tres curvas de ajuste con centro en 507 , 484 y 447cm^{-1} , la señal de 484 se debe a la presencia de silicio amorfo [45], en cuanto a señales en 447 y 507cm^{-1} .

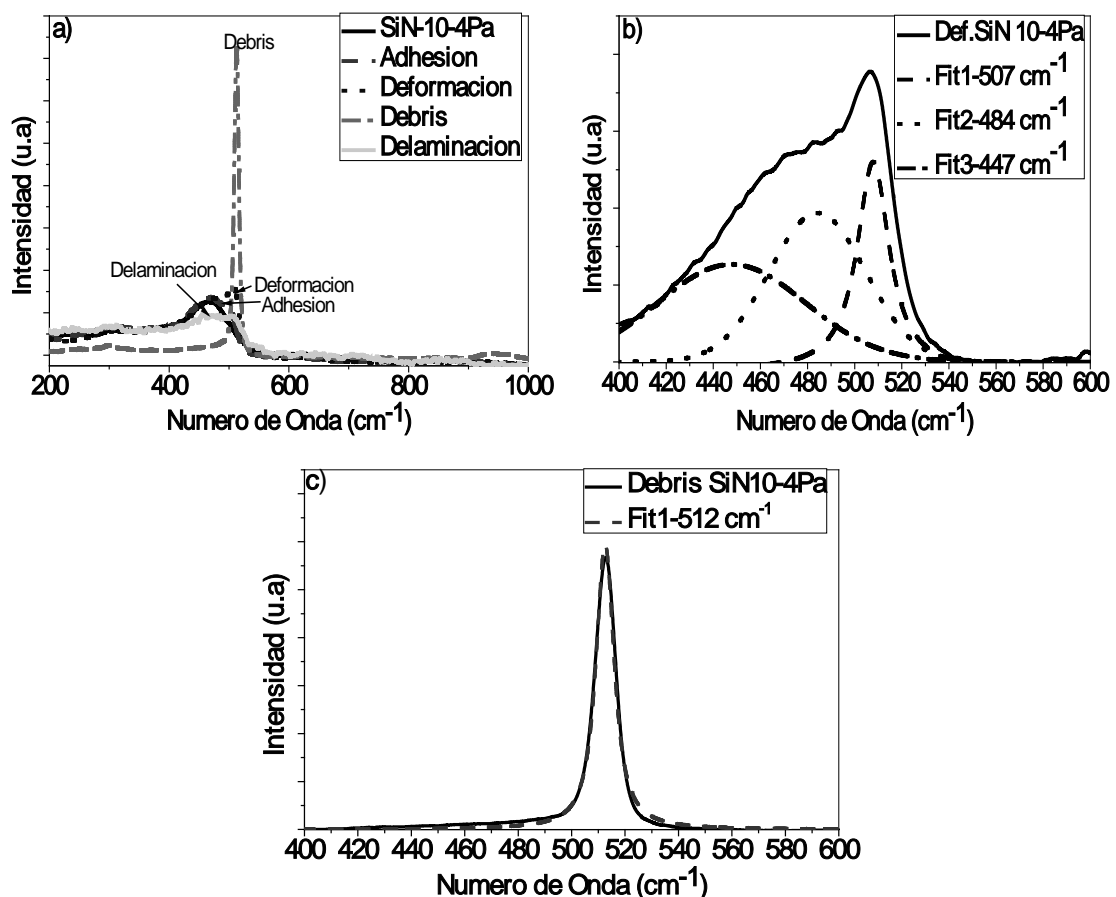


Fig.4-42. Espectros Raman para la prueba de rayado sobre la muestra crecida a 10^{-4}Pa a) secuencia de falla, b) ajuste para la zona deformada y c) ajuste para las partículas de desgaste.

I Dogan [29] demostró en el modelo de confinamiento que para un tamaño mínimo de cristal de silicio de 2nm la posición del espectro Raman está alrededor de 511cm^{-1} por lo cual estas señales no son producidas por silicio en estructura tipo diamante nanocrystalino.

R. G. Jasinevicius y Y.G. Gotosi [63, 64] han investigado ampliamente las fases formadas de silicio durante el maquinado de este analizando la viruta (partículas de desgaste) y la pieza formada (superficie deformada), encontrando la formación de cinco tipos de estructuras: tipo diamante nanocrystalino $520.7\text{-}511\text{cm}^{-1}$, silicio amorfo $470\text{-}480\text{cm}^{-1}$, silicio hexagonal (Si-IV) $500\text{-}515\text{cm}^{-1}$, silicio cubico centrado en las caras 447cm^{-1} (señal principal) y silicio romboidal 350cm^{-1} (señal principal). De modo que para los espectros en la zona deformada se forma silicio hexagonal (507cm^{-1}), silicio amorfo (484cm^{-1}) y silicio cubico centrado en las caras (447cm^{-1}), la posición no es exactamente la reportada porque la superficie presenta esfuerzos intrínsecos los cuales afectan la posición de la señal. Para el espectro de las partículas de desgaste se observa que ocurrió la transformación a silicio nanocrystalino.

Para la muestra depositada a 0.4 Pa las micrografías muestran que hay zonas de adhesión de material sobre la huella (fig. 4-43a), delaminación local (fig. 4-43b), deformación, formación de partículas de desgaste dentro de la zona de contacto y debris (fig. 4-43c).

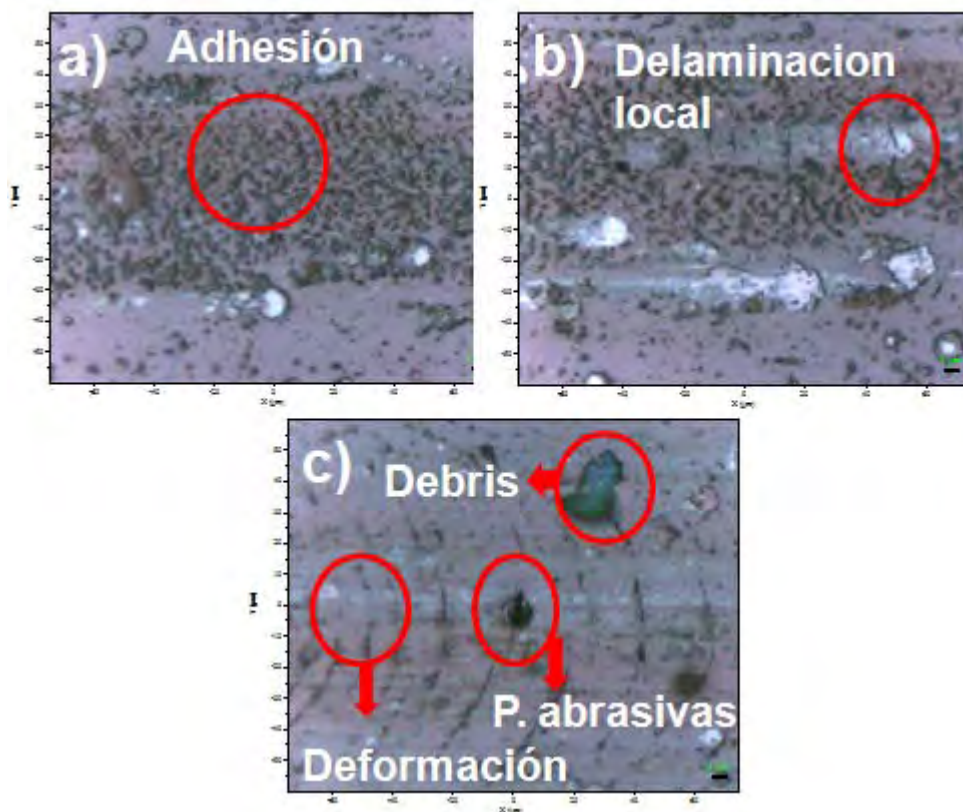


Fig. 4-43. Micrografías de la superficie de la rayado para la muestra depositada a 0.4Pa a) adhesión b) deformación plástica c) agrietamiento, deformación y formación de debris.

Esta secuencia de mecanismo de desgaste muestra que a bajas cargas el material se transfiere a la contraparte y es nuevamente transferido al recubrimiento, posterior a esto se observan algunas zonas aisladas de delaminación las cuales se producen porque los puntos de adherencia generan zonas de alta presión de contacto. Para mayores cargas se observa deformación que produce agrietamiento perpendicular a la dirección de deslizamiento, partículas abrasivas en la zona de contacto formadas probablemente por la película que es removida localmente y permanece dentro de la zona de contacto formando partículas angulares. La carga crítica de de laminación para esta muestra fue 7.05N disminuyo un poco comparado con la muestra depositada a 10^{-4} Pa.

Los espectros Raman para la zonas de adhesión y delaminación local muestran que este material es el mismo material del recubrimiento solo que esta a menor números de onda por la deformación inducida por la carga (figura

4-44a). La zona de deformación, partículas de abrasivas y debris (figura 4-44b) muestra una secuencia del mecanismo de desgaste que induce cambios estructurales en el material. Mostrando para la zona deformada una cristalización a silicio tipo diamante con un fondo de silicio amorfo, para las partículas de abrasivas una señal de silicio tipo diamante con una señal de menor número de onda pero de igual intensidad lo cual sugiere que el silicio amorfo que estaba presente esta cristalizando en otra fase y finalmente se observa en el debris que ya las dos señales están más definidas y corresponden a la presencia de silicio tipo diamante y silicio hexagonal, de manera que la carga induce la parcial cristalización del silicio en el SiO_xN_y y posteriormente el silicio amorfo presente se transforma en silicio hexagonal cuando se produce el debris.

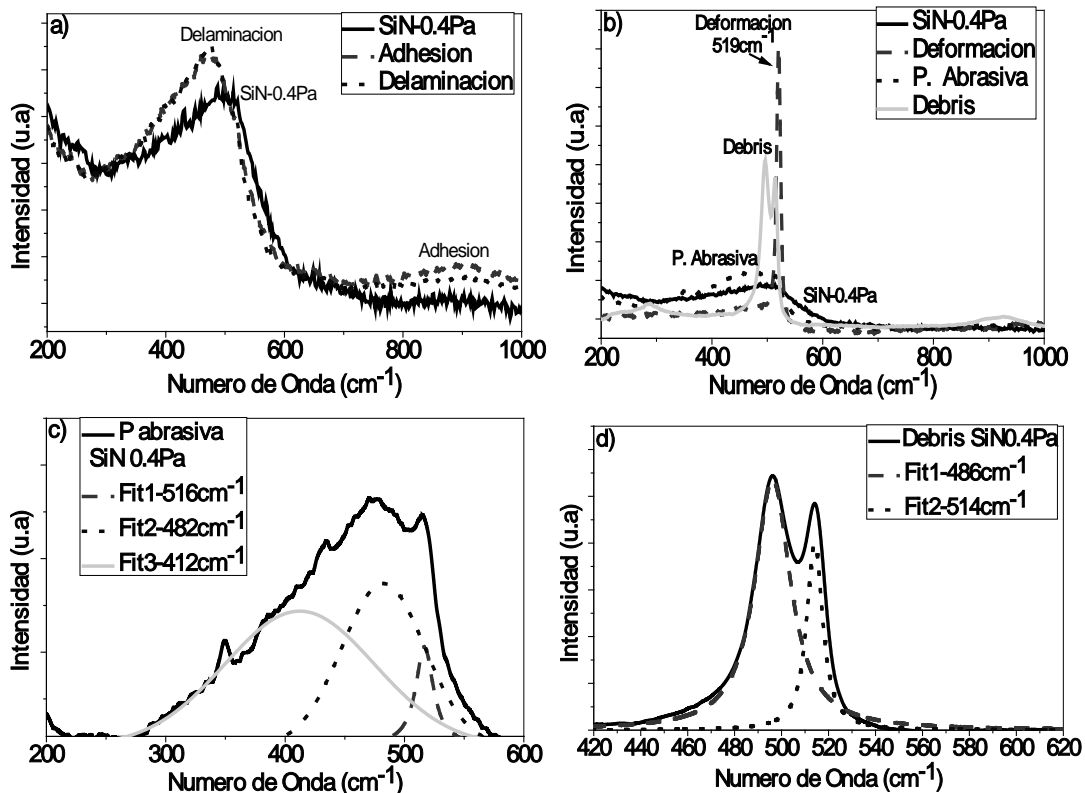


Fig.4-44. Espectros Raman para la prueba de rayado sobre la muestra crecida a 0.4Pa (SiN 0.4Pa) a) adhesión y delaminación, b) zona de deformación, partícula abrasiva y debris, c) ajuste de partículas abrasivas y d) ajuste de espectro Raman del debris producido.

Una transformación similar fue observada por R. G. Jasinevicius [65] al maquinar silicio en un régimen dúctil al analizar la superficie deformada y la viruta (debris). Para corroborar esto se realizaron ajustes para el espectro de las partículas abrasivas y debris (figura 4-44c y 4-44d). Los cuales confirmaron la posición de las señales de silicio tipo diamante, amorfo y silicio hexagonal. Las micrografías de la secuencia de falla de la película depositada a 1Pa (figura 4-45) muestra al igual que para 0.4Pa una zona inicial de adhesión, deformación con algunas grietas y posteriormente la formación de debris.

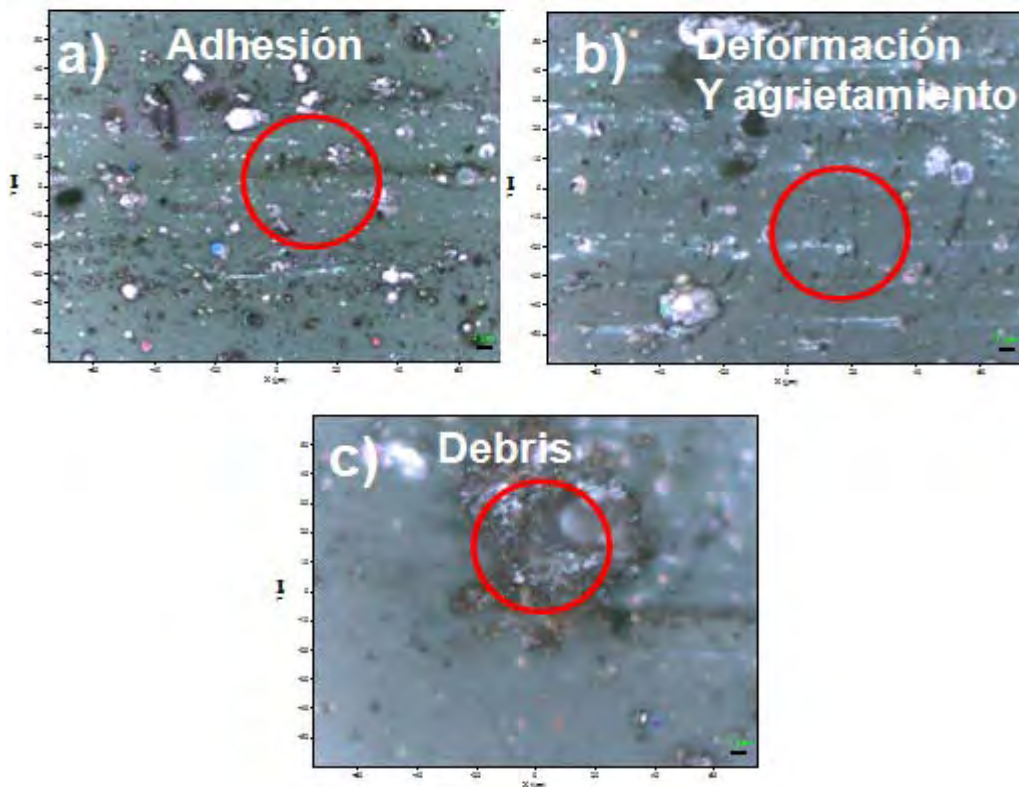


Fig. 4-45. Micrografías de la superficie del rayado para la muestra depositada a 1Pa a) adhesión b) deformación y agrietamiento y c) debris.

Esta muestra a diferencia de las anteriores presenta desde el material base (SiN-1Pa) la presencia de la señal de silicio tipo diamante (figura 4-46a), el espectro sobre la zona de deformación muestra como la carga induce la aparición de la señal de silicio amorfo y posteriormente el debris presenta una señal compuesta por dos picos la cual fue ajustada y al igual que para 0.4Pa se observa la presencia de silicio tipo diamante (nanocristalino) y silicio hexagonal (figura 4-46c). Esta muestra se delamino a 7.4 N debido a su dureza no se

observaron tantas grietas como la muestra anterior fallando por adhesión antes que por agrietamiento.

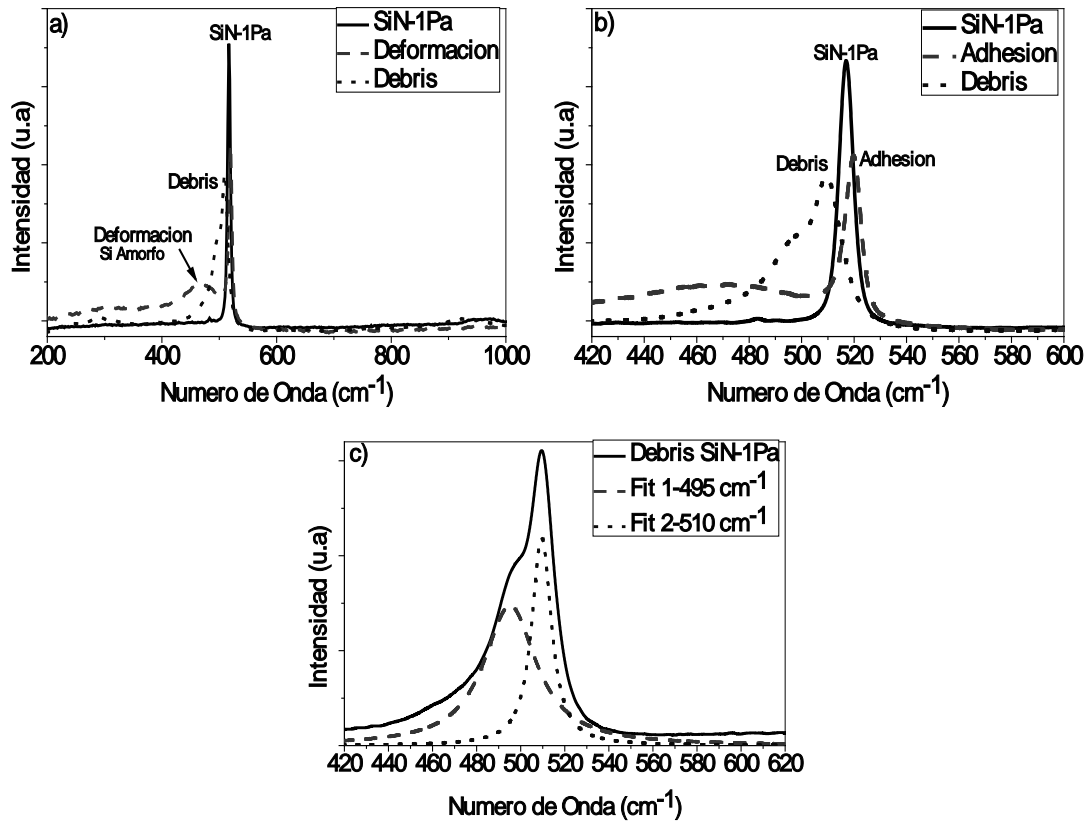


Fig.4-46. Espectros Raman para la prueba de rayado sobre la muestra crecida a 1Pa (SiN 1Pa) a) espectro de la zona de deformación y debris, b) espectro ampliado del espectro de deformación y debris y c) ajuste del espectro de debris.

Las micrografías para la película crecida a 2Pa muestran delaminación local, partículas de desgaste y formación de debris (figura 4-47). Esta delaminación local muestra que la película puede ser removida más fácil lo cual puede ser causado por los defectos en la microestructura que se originan al depositar a altas presiones. Sin embargo se observan pocas grietas debido a que es la película con la mayor dureza.

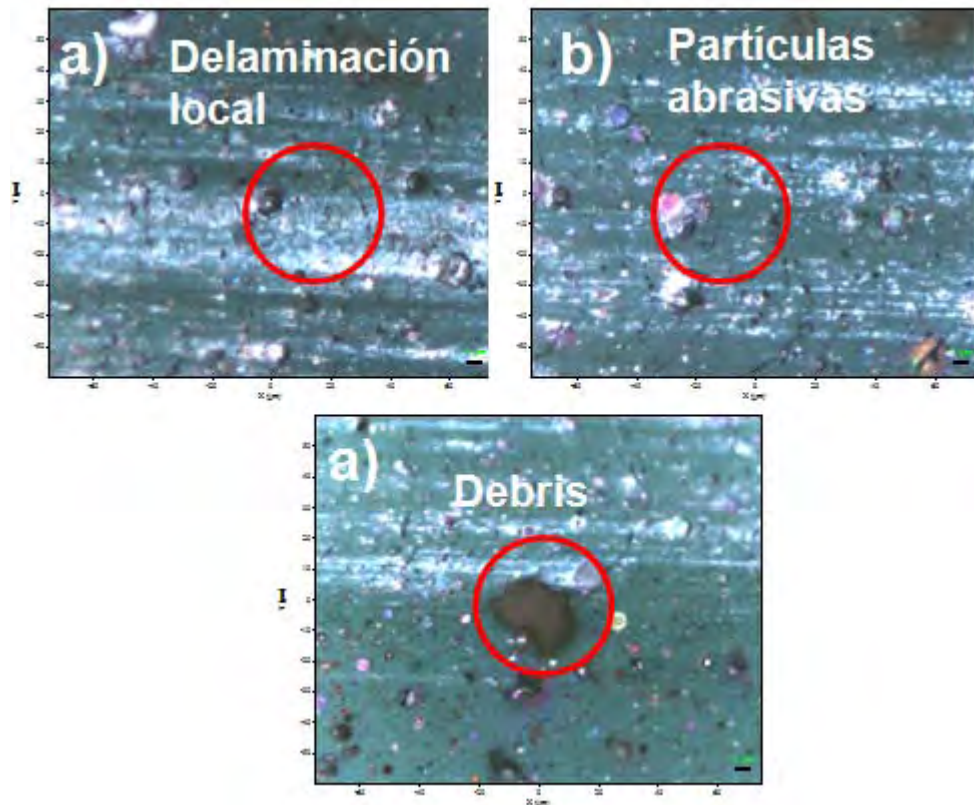


Fig. 4-47. Micrografías de la superficie del rayado para la muestra depositada a 2Pa a) Delaminación local b) Partículas abrasivas y c) debris.

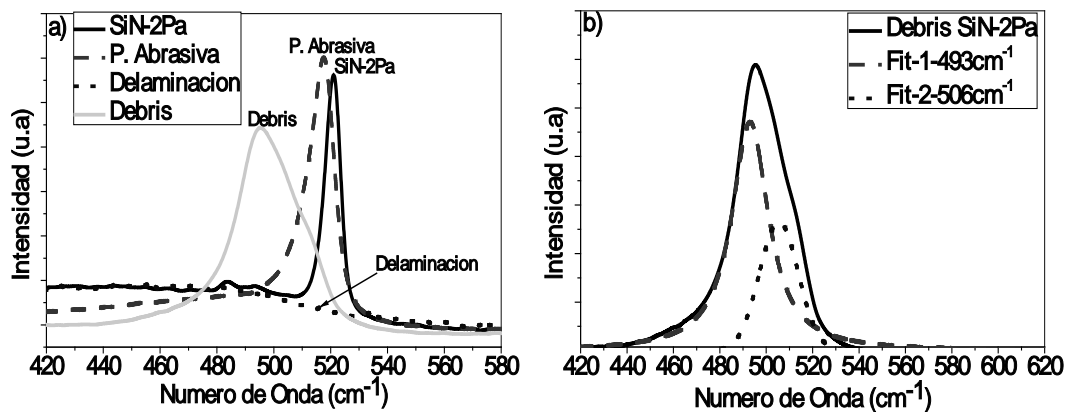


Fig.4-48. Espectros Raman para la prueba de rayado sobre la muestra crecida a 2Pa (SiN 2Pa) a) espectro de la zona de deformación, partícula abrasiva, delaminación y debris y b) ajuste de la señal de debris.

Los espectros para las diferentes zonas de interes para el rayado en la pelicula crecida a 2 Pa muestran una secuencia similar a la que se observó para 1Pa, donde la señal de silicio tipo diamante se mueve menores numeros de onda y

se ensancha debido a la deformación del material. En cuanto a la delaminación se confirma que el sustrato queda descubierto y finalmente el residuo presenta una señal compuesta de dos picos que al igual que en las otras muestras se evidencia la mezcla de silicio hexagonal y tipo diamante.

Cuando la presión de nitrógeno incrementa a 4 GPa el material falla prematuramente ya que a una carga alrededor de 1 N se origina la falla crítica como se observa en las micrografías (figura 4-49) donde se ven grietas de espaleación. Esta falla está relacionada con las grietas que se observaron en el material en TEM fallando de una forma frágil por la cantidad de defectos incluidos. Este modo de falla en la prueba de rayado prueba que el material no es plástico como sugieren las curvas de nanoindentación ya que no se observa deformación plástica a lo largo de la línea de rayado.

En el análisis químico por espectroscopía Raman se analizaron las zonas de deformación donde se observaron las primeras grietas y los fragmentos de película que se delaminaron (figura 4-49c), ambos espectros presentan un corrimiento a menores números de onda pero no se observó ninguna transformación de fase como en los otros casos. El cambio en el mecanismo de desgaste no permite que la película permanezca en el área de contacto para ser deformada e inducir un cambio de fase de manera que es removida antes que estos fenómenos puedan ocurrir.

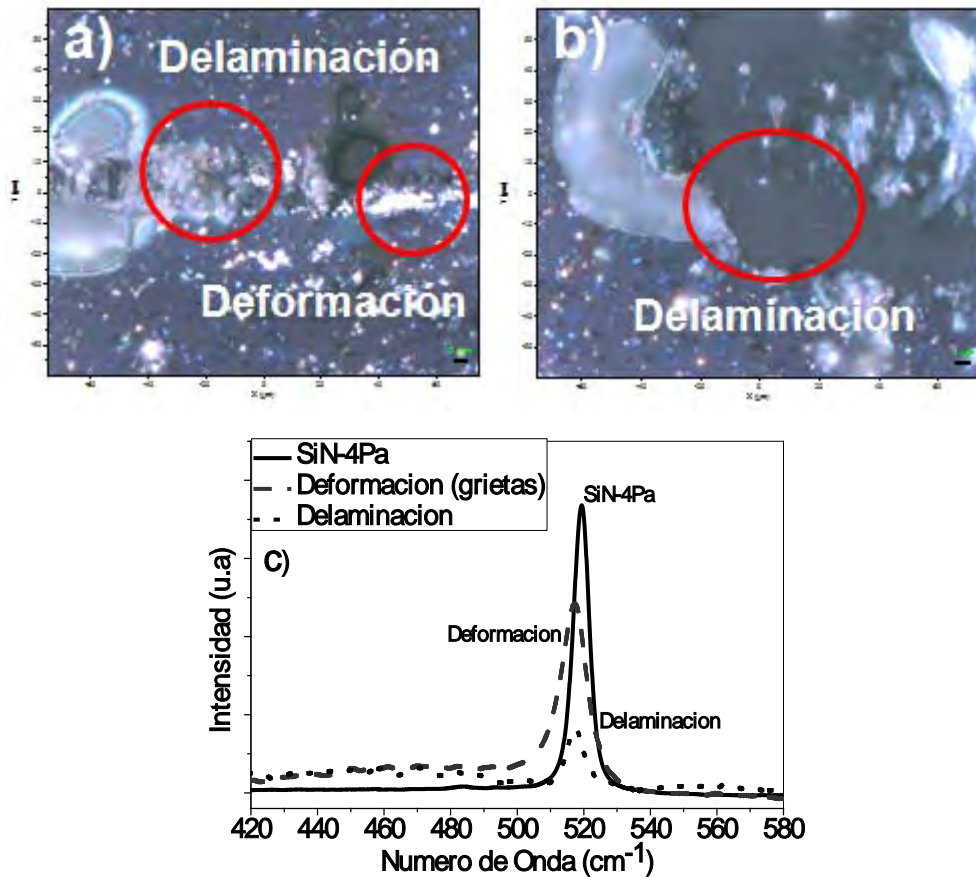


Fig.4-49. Micrografías de la superficie del rayado para la muestra depositada a 4 Pa a) deformación y delaminación, b) delaminación total y c) espectro de las zonas de interés.

Por último para la muestra crecida a 6 Pa se observa un comportamiento igual que para la muestra crecida a 4 Pa, una carga crítica cercana a 0.98 N causa la delaminación catastrófica de la película como se observa en las micrografías (figura 4-50). Los resultados de espectroscopía Raman muestran que las zonas de deformación y delaminación no sufren cambio comparados con la película así que por los defectos no se alcanza a producir deformación en el material.

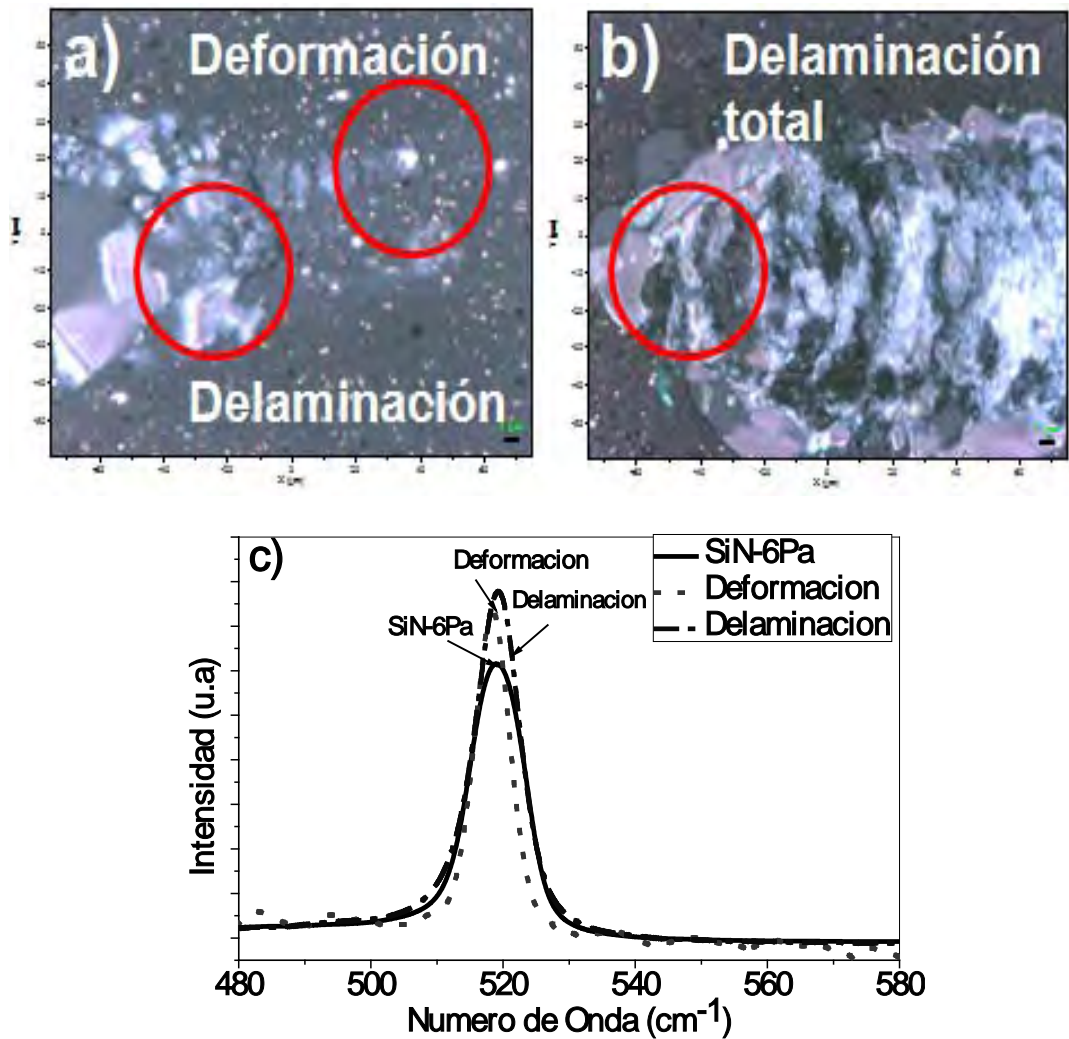


Fig.4-50. Micrografías de la superficie del rayado para la muestra depositada a 6Pa a) deformación y delaminación, b) delaminación total y c) espectro de las zonas de interés.

En la figura 4-51 se muestra la carga crítica de delaminación sobre las muestras depositadas a diferentes presiones, donde se observa que al igual que las propiedades mecánicas que el aumentó en la presión produce un recubrimiento que se puede remover usando bajas cargas.

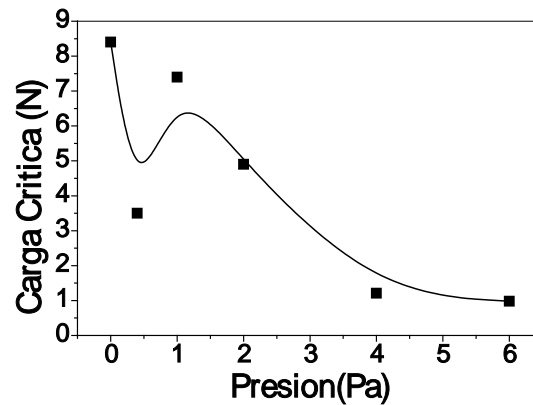


Fig.4-51. Efecto de la presión sobre la carga crítica de delaminación en las muestras crecidas a diferente presión.

5.0 Análisis Complementarios

5.1 Análisis XPS alta resolución

Como parte de la caracterización química las muestras depositadas a fluencia constante y diferente presión fueron caracterizadas por XPS de alta resolución para caracterizar la posición de la señal originada por el silicio 2p. En la figura 5-1 se compara la posición de la señal originada por las muestras medidas con la posición de silicio metálico (Si^0), nitruro de silicio estequiométrico (Si_3N_4) y dióxido de silicio (SiO_2) [66]. Para el recubrimiento depositado a 10^{-4} Pa se observa que la señal es muy cercana a silicio metálico pero esta corrida hacia mayores energías por la presencia de oxígeno (18%at). Cuando se agrega nitrógeno durante el depósito la señal se va corriendo a mayores energías debido a que aumenta el contenido tanto de nitrógeno como oxígeno. La presión produce un efecto en la formación de diferentes oxinitruros con diferentes proporciones de silicio, nitrógeno y oxígeno. El corrimiento de la señal se origina por el cambio de la carga parcial del silicio al incrementar el contenido de oxígeno y/o nitrógeno, sobre cómo cambia el estado de oxidación del silicio de acuerdo a la proporción de estos dos elementos hay dos modelos uno llamado modelo de enlace aleatorio y el otro modelo de mezcla aleatoria. En el primero el nitrógeno y oxígeno están enlazados en cualquiera de las cinco formas del tetraedro $\text{SiO}_\nu\text{N}_{4-\nu}$ (donde $\nu = 0, 1, 2, 3$ and 4) y el corrimiento de

la señal Si 2p es proporcional a la carga parcial del átomo de silicio de manera que la señal de este aparece como un solo pico ancho [67].

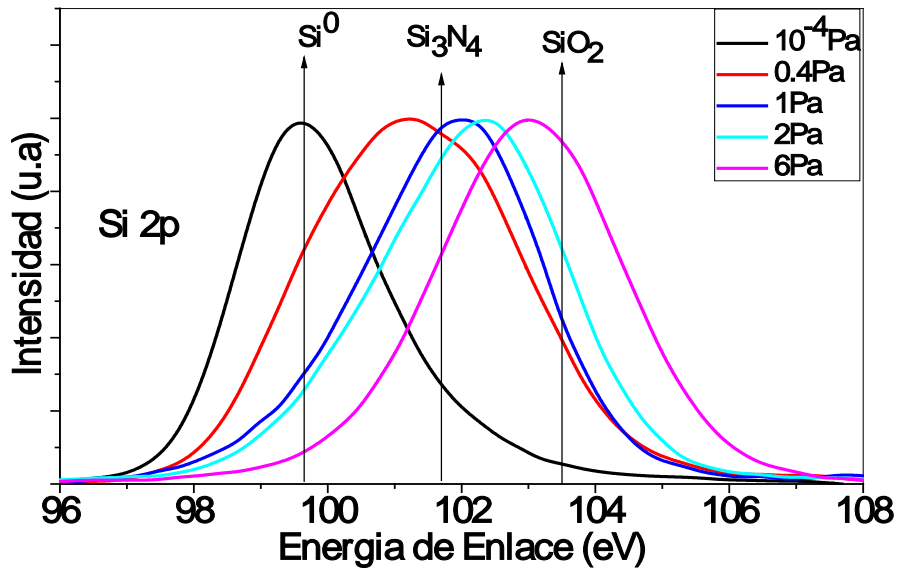


Fig.5-1. Efecto de la presión sobre el espectro XPS de silicio (Si 2P).

En el modelo de mezcla aleatoria la señal de silicio 2p debe tener solo dos componentes correspondientes a las fases de SiO₂ y Si₃N₄ ambas en estado amorfo [67]. Por lo observado en la figura 5-1 se puede prever que los materiales preparados en esta investigación presentan la estructura de enlace aleatorio ya que en todos los casos se observan picos anchos para la señal de silicio 2p de manera que presentan una mezcla de diferentes estados de oxidación de silicio los cuales varían con la composición química [68].

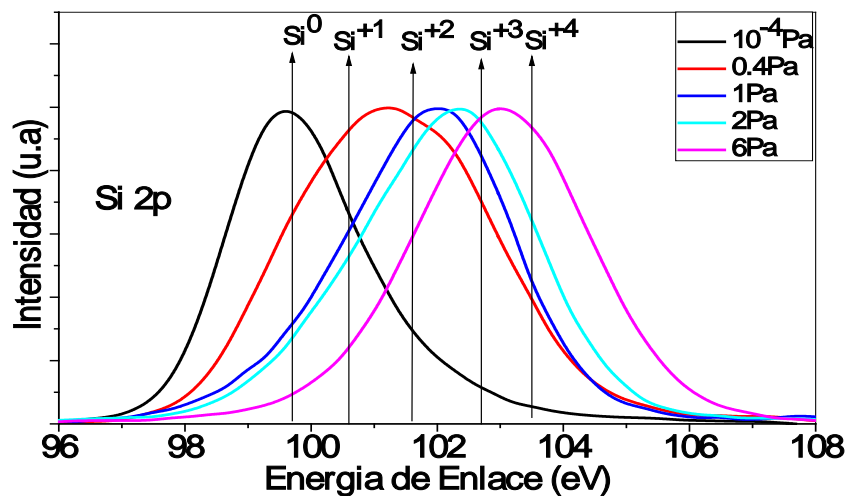


Fig. 5-2. Comparación de las señales de Si2p con los diferentes estados de oxidación de silicio.

5.2 Tamaño de cristal y espectroscopía Raman

Uno de los resultados más importantes de este trabajo es la formación de nanocristales de silicio en las películas depositadas dependiendo de los parámetros de depósito. En la figura 5-3 se observa que solo por debajo de un tamaño de 10 nm el corrimiento de la señal llega a ser 0.7 cm^{-1} y en ancho medio incrementa $6 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ por lo cual se requieren tamaños de grano muy pequeños para poder observar cambios apreciables en el ancho del pico.

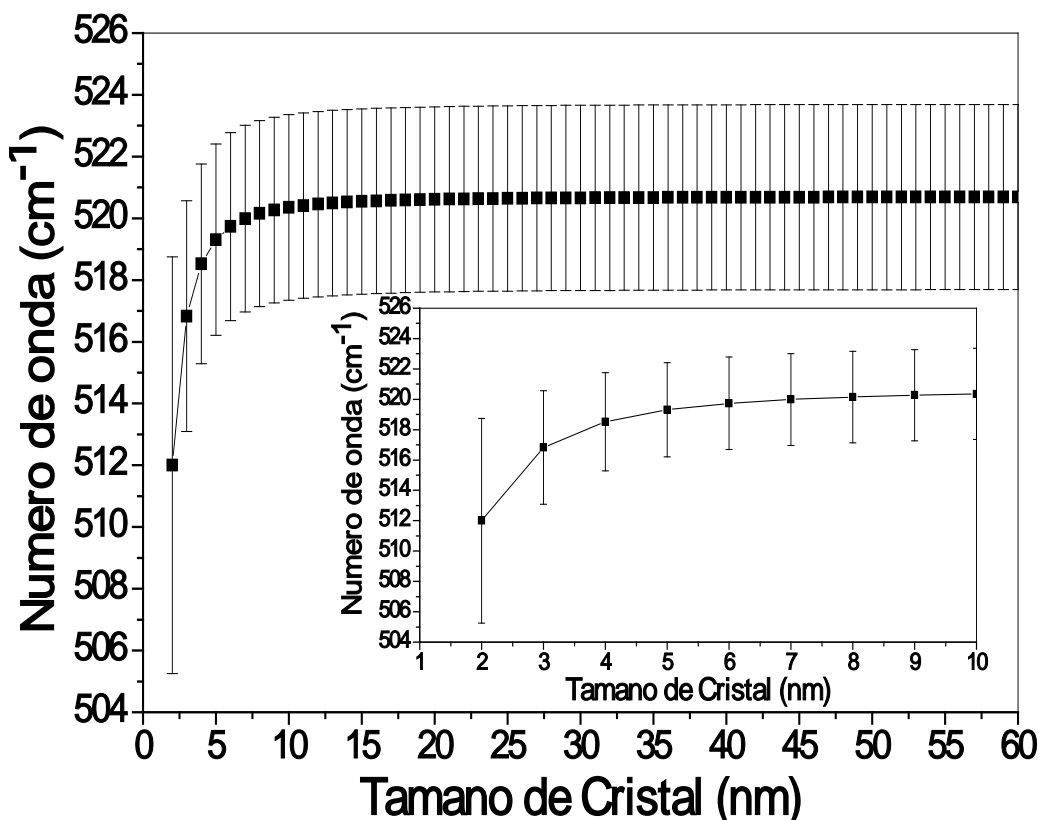


Fig. 5-3. Efecto del tamaño de cristal en la posición del pico de silicio donde la barra de error representa el ancho del pico usando el modelo de confinamiento de fonón.

En la figura 5-4a se presentan los espectros Raman tal como se obtuvieron en la medición se observa que hay una diferencia en el ancho de la señal y en la posición del pico dependiendo de la presión como se discutió en el capítulo 4.

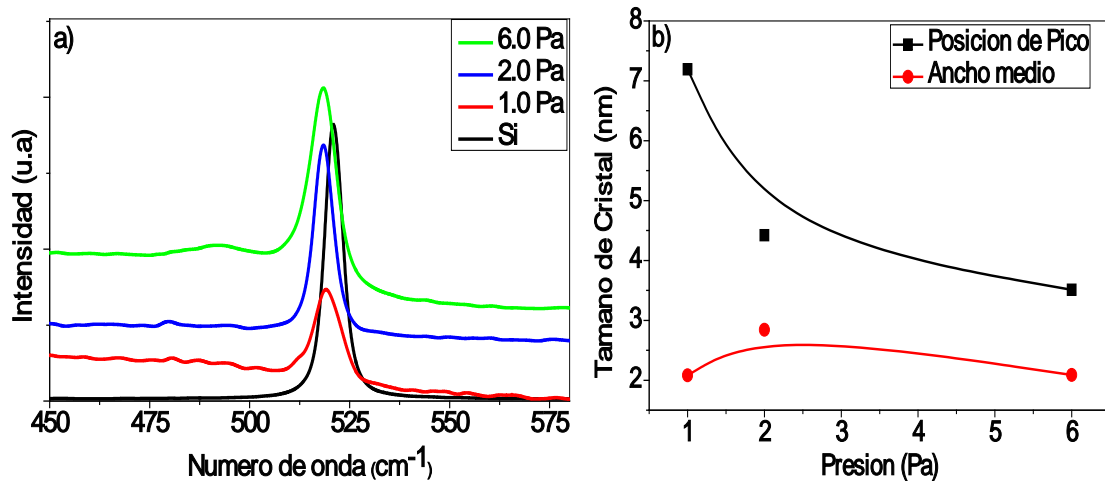


Fig. 5-4. a) Espectros Raman de las muestras depositas a diferente presión a fluencia constante sin ningún tratamiento de señal y b) comparación entre el tamaño de cristal calculado por el ancho medio y la posición del pico.

En la figura 5-4b se comparan ambos modelos mostrando que para las señales obtenidas no coinciden esto se debe a que el uso del ancho medio es menos exacto que la posición ya que teóricamente se requiere un tamaño de cristal por debajo de 3 nm para observar un cambio apreciable (0.7cm^{-1}) en este parámetro además es mas susceptible durante el ajuste de la señal por el fondo y por la cercanía de la señal de silicio y oxido de silicio amorfo haciendo que este se modifique causando errores en los valores de tamaño de cristal obtenidos. Otro factor que puede generar error en la medición por este método es que si hay una distribución de tamaño bimodal que no puede ser apreciada al hacer el ajuste se va a manifestar como un ensanchamiento de la señal lo cual se interpretara como una disminución drástica del tamaño de grano.

Para demostrar esto se simularon dos señales Lorentzianas con una altura similar una para el tamaño de cristal del 5 nm y la otra de 10 nm (Fig. 5-5). El cálculo de tamaño de grano por posición de pico predice un tamaño de cristal de 7.26 nm mientras que por ancho medio se predice un tamaño de cristal de 2.07 nm de manera que el uso del método de posición es más exacto que el método de ancho de pico.

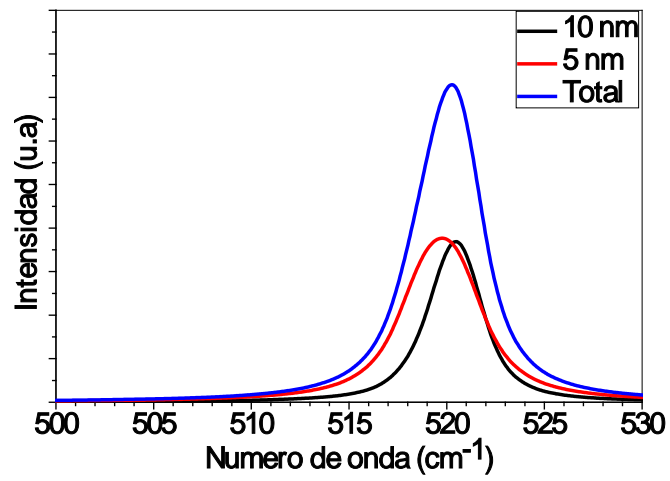


Fig.5-5. Simulación de señales lorentzianas para un tamaño de grano de 5 y 10 nm.

6.0 CONCLUSIONES

- La técnica de espectroscopía OES permitió establecer la dinámica y la química del plasma mostrando que usando la técnica de PLD es posible excitar silicio neutro y ionizado al igual que nitrógeno molecular ionizado pero esto no asegura la formación de nitruro de silicio con baja cantidad de oxígeno.
- La caracterización química de los recubrimientos permitió establecer que la presión es el parámetro que tiene mayor influencia sobre la cantidad de oxígeno y nitrógeno incorporados en el recubrimiento además se demostró que el oxígeno incluido en el recubrimiento es oxígeno residual presente en la cámara.
- La configuración del blanco de silicio en una atmósfera de nitrógeno mostró ser la más efectiva para producir nitruro de silicio ya que produjo los recubrimientos más homogéneos y con mayor cantidad de nitrógeno.
- Para todos los casos se observó que al aumentar la presión incrementa la velocidad de depósito debido a una mayor incorporación de la fase gaseosa y una menor densidad de los recubrimientos.
- Los análisis de espectroscopía Raman y TEM mostraron que para presiones mayores a 1 Pa se produce la formación de nanocristales de silicio independiente de las condiciones de plasma que se utilicen. Pero las condiciones de plasma y la composición química si afectan el tamaño de estos nanocristales.
- Las propiedades ópticas muestran que el band gap varía con la presión debido a los cambios que se producen en la composición química. De manera que para presiones por debajo de 1Pa las muestras tienen un comportamiento similar al del silicio amorfo con band gap cercano a los 1.8 eV mientras que para una presión igual o mayor a 1Pa este aumenta hasta valores cercanos a 5 eV. Tal que las películas crecidas a alta presión presentan muy baja absorción para el rango de longitud de onda evaluado.
- Las pruebas de nanoindentación mostraron que los recubrimientos depositados a fluencia constante y baja presión son más densos produciendo mayor dureza. Mientras que los depositados a igual energía

cinética de iones muestran que los recubrimientos depositados a 2Pa son más duros esto se debe a los mecanismo de densificación y a los cambios químicos producidos por las diferentes condiciones de plasma.

- Las propiedades tribológicas mostraron que la adherencia de los recubrimientos disminuye al aumentar la presión debido a la presencia de grietas en los recubrimientos haciendo que predomine el mecanismo de crecimiento de grietas sobre el de deformación. Los análisis Raman de las huellas de desgastes muestran que el esfuerzo de corte produce transformaciones alotrópicas del material tanto en la zona de deformación como en las partículas de desgaste.
- La técnica PLD no permite la formación de un nitruro de silicio puro debido a la alta reactividad del silicio con el oxígeno y la baja reactividad con el nitrógeno, la oxidación parcial no se puede evitar variando la configuración blanco/gas reactivo o parámetros de depósito. Este trabajo permitió establecer cuáles son los parámetros que afectan la composición química de las películas encontrando que la presión es el factor principal.
- Las diversas técnicas de caracterización usadas permiten establecer que este material tiene potenciales aplicaciones ópticas debido a la formación de nanocristales de silicio con propiedades que pueden ser modificadas por las condiciones de depósito y la característica más importante es que no se requiere de un pos-tratamiento o calentar el sustrato durante el depósito lo cual disminuye la complejidad y el costo para una potencial uso comercial. Aunque no se puede descartar que parte de la fotoluminiscencia provenga de la matriz por lo cual se sugiera ampliar estos estudió.
- Por último la caracterización mecánica y tribológica permite establecer que este material puede ser aplicado como recubrimiento duro “transparente” fotoluminiscente lo cual es útil en aplicaciones como las celdas solares.

Trabajos futuros

- Como trabajos futuros se espera hacer la caracterización del plasma excitando este con luz ultravioleta para saber si los nanocristales de silicio se forman en el plasma o durante el crecimiento de la película.
- Crecer nuevas películas sobre sal para hacer una mejor caracterización por microscopia de transmisión electrónica.
- Hacer muestras variando la presión de fondo para establecer si tiene algún efecto sobre la composición química de las películas obtenidas.
- Hacer una caracterización óptica más completa depositando recubrimientos sobre silicio de alta resistividad que permitan hacer más pruebas de fotoluminiscencia y espectroscopia infrarroja.
- Hacer pruebas de recocido en atmosfera controlada para saber si hay una diferencia en la fotoluminiscencia del material y en la señal de espectroscopia Raman.

7.0 REFERENCIAS

- [1] R. Riedel, I.-W.C., *Ceramics Science and Technology, Materials and Properties*, Federal Republic of Germany, 2010.
- [2] Suda, Y., Ebihara, K., Baba, K., Abe, H., Grishin, A.M., 1999, "Cristalline Silicon Nitride Thin Films Grown By Pulsed YAG Laser Depositor", *NanoStructured Materials*, vol. 12, pp 391-394.
- [3] Milek, J.T., *Silicon Nitride for Microelectronic Applications: Part 1 Preparation and Properties*, New York, USA, 1971.
- [4] Perrone, A., 2002, "State-of-the-Art Reactive Pulsed Laser Deposition of Nitrides ", *Jpn. J. Appl. Phys.* ,vol. 41, pp 2163-2170.
- [5] L. G. Coccia, G.C.T., I. W. Boyd, 1997, "Gas-phase reactions during reactive laser ablation of Ti and Si in N₂ and O₂ rarefied atmospheres analysed using energy-dispersive mass spectrometry", *Applied Surface Science*, vol. 109/110, pp 413-418.
- [6] Anders, A., 2009, "A structure zone diagram including plasma based deposition and ion etching ", *Thin Solid Films*, vol. 518, pp 4087-4090.
- [7] Ohring, M., *The Material Science of Thin Films*, San Diego, 1992.
- [8] Umezu, I., Kohno, K., Yamaguchi, T., Sugimura, A., Inada, M., 2002, "Deposition of silicon nitride films by pulsed laser ablation of the Si target in nitrogen gas", *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 20, pp 30.
- [9] Wu, J.D., Sun, J., Zhong, X.X., Zhou, Z.Y., Wu, C.Z., Li, F.M., 1999, "Silicon Nitride Films synthesized pulser laser depostion in an electron cyclotron resonance nitrogen plasma", *Thin Solid Films*, vol. 350, pp 101-105.
- [10] Anna, E.D., Leggieri, G., Luches, A., Martino, M., Perrone, A., Majni, G., Mengucci, P., Alexandrescu, R., Milhaislescu, I.N., Zmek, J., 1994, "Excimer laser reactive ablation deposition of silicon nitride films", *Applied Surface Science*, vol. 89, pp 170-174.
- [11] M. L. Giorgi, G.L., A. Luches, M. Martino, A. Perrone, G. Majni, P. Mengueel, J. Zemek, I. N. Mihailescu, 1995, "Laser-reactive ablation deposition of silicon-nitride films", *Applied Physics A*, vol. 60, pp 275-283.
- [12] I. N. Mihailescu, A.L., V.S. Teodorescu, 1996, "Pulsed laser deposition of silicon nitride thin films by laser ablation of a Si target in low pressure ammonia", *Journal of Materials Science*, vol. 31, pp 2839-2847.
- [13] Fogarassy, E., C. Fuchs, A.S., S.de Unamuno, J. P. Stoquert, W. Marine, B. Lang, , 1994, "Low-temperature synthesis of silicon oxide, oxynitride, and nitride films by pulsed excimer laser ablation", *Journal of Applied Physics*, vol. 76, pp 2612.
- [14] E.C. Samano, R.M., G. Soto, L. Cota-Araiza 1998, "Effects of background gas-plume interaction in the deposition of SiN films", *Applied Surface Science*, vol. 127-129 pp.
- [15] Huang, R., Lin, Z., Guo, Y., Song, C., Wang, X., Lin, H., Xu, L., Song, J., Li, H., 2014, "Bright red, orange-yellow and white switching photoluminescence from silicon oxynitride films with fast decay dynamics", *Optical Materials Express*, vol. 4, pp 205.
- [16] Santana, G., Monroy, B.M., Ortiz, A., Huerta, L., Alonso, J.C., Fandiño, J., Aguilar-Hernández, J., Hoyos, E., Cruz-Gandarilla, F., Contreras-Puentes, G., 2006, "Influence of the surrounding host in obtaining tunable and strong visible

photoluminescence from silicon nanoparticles", Applied Physics Letters, vol. 88, pp 041916.

[17] Liao, W., Zeng, X., Yao, W., Wen, X., 2015, "Photoluminescence and carrier transport mechanisms of silicon-rich silicon nitride light emitting device", Applied Surface Science, vol. 351, pp 1053-1059.

[18] Kim, T.-Y., Park, N.-M., Kim, K.-H., Sung, G.Y., Ok, Y.-W., Seong, T.-Y., Choi, C.-J., 2004, "Quantum confinement effect of silicon nanocrystals in situ grown in silicon nitride films", Applied Physics Letters, vol. 85, pp 5355.

[19] C. Liu, C.L., Ailing Ji, L. Ma, Yongqian Wang, Z. Cao, 2005, "Intense blue photoluminescence from Si-in-SiN_x thin film with high-density nanoparticles", Nanotechnology, vol. 16, pp 1-4.

[20] J. H. Kim, K.J., E. Shim, S. Y- Le, 2002, "Laser wavelength effect on the light emission properties of nanocrystalline Si on Si substrate fabricated by Pulsed laser deposition", Materials science and engineering B, vol. B89, pp 70-72.

[21] N. Saxena, A.A., D.M. Phase, R. Choudhary, D. Kanjilal, 2010, "Controlled formation of silicon nanocrystals by dense electronic excitation in PLD grown SiO_x films", Physica E vol. 42, pp 2190-2196.

[22] Rani, E., Ingale, A.A., Chaturvedi, A., Joshi, M.P., Kukreja, L.M., 2016, "Corroboration of Raman and AFM mapping to study Si nanocrystals embedded in SiO₂", Journal of Alloys and Compounds, vol. 672, pp 403-412.

[23] Schaaf, P., Laser Processing of Materials, in: S.S.i.M. Science (Ed.) Laser Processing of Materials, 2010, pp. 89-112.

[24] Merlino, R.L., 2007, "Understanding Langmuir probe current-voltage characteristics", American Journal of Physics, vol. 75, pp 1078-1085.

[25] J. G. Quiñones-Galván, E.C., S. Muhl, M. Flores, E. Campos-González, 2014, "Influence of plasma density on the chemical composition and structural properties of pulsed laser deposited TiAlN thin films", PHYSICS OF PLASMAS, vol. 21, pp 053509.

[26] N. M. Bulgakova, A.V.B., O. F. Bobrenok, 2000, "Double layer effects in laser-ablation plasma plume", PHYSICAL REVIEW E, vol. 62, pp 5625-5635.

[27] Bohm, D., Gross, E.P., 1949, "Theory of Plasma Oscillations. A. Origin of Medium-Like Behavior", Physical Review, vol. 75, pp 1851-1864.

[28] Pearse, R.W.B., Gaydon, A.G., The Identification of Molecular Spectra, 1976.

[29] Doğan, I.I., van de Sanden, M.C.M., 2013, "Direct characterization of nanocrystal size distribution using Raman spectroscopy", Journal of Applied Physics, vol. 114, pp 134310.

[30] Bunshah, R.F., Handbook of Hard Coatings: Deposition Technologies, Properties and Applications, Noyes Publications, 2001.

[31] W.C. Oliver, G.M.P., 2004, "Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology", Journal of Materials Research, vol. 19, pp 3-20.

[32] Sickafus, K.E., 2.4 - TEM: Transmission Electron Microscopy, Encyclopedia of Materials Characterization, Butterworth-Heinemann, Boston, 1992, pp. 99-115.

[33] Colvard, C., 7.1 - PL: Photoluminescence, Encyclopedia of Materials Characterization, Butterworth-Heinemann, Boston, 1992, pp. 373-384.

[34] Singh, J., Optical Properties of Condensed Matter and Applications, Wiley, 2006.

- [35] Brundle, C.R., 5.1 - XPS: X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Encyclopedia of Materials Characterization, Butterworth-Heinemann, Boston, 1992, pp. 282-299.
- [36] R.W.B. Pearse, A.G.G., 1976.
- [37] A. Kramida, Y.R., J. Reader, N. A. Team,.
- [38] Perrone, A., 2002, "State-of-the-Art Reactive Pulsed Laser Deposition of Nitrides", Jpn. J. Appl. Phys, vol. 41, pp 2163-2170.
- [39] Fogarassy, E., Fuchs, C., Slaoui, A., de Unamuno, S., Stoquert, J.P., Marine, W., Lang, B., 1994, "Low-temperature synthesis of silicon oxide, oxynitride, and nitride films by pulsed excimer laser ablation", Journal of Applied Physics, vol. 76, pp 2612.
- [40] Umezu, I., Kohno, K., Yamaguchi, T., Sugimura, A., M.Inada, 2002, "Deposition of silicon nitride films by pulsed laser ablation of the Si target in nitrogen gas", Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 20, pp 30.
- [41] Glavin, N.R., Muratore, C., Jespersen, M.L., Hu, J., Fisher, T.S., Voevodin, A.A., 2015, "Temporally and spatially resolved plasma spectroscopy in pulsed laser deposition of ultra-thin boron nitride films", Journal of Applied Physics, vol. 117, pp 165305.
- [42] G. Hairapetiat, R.L.S., 1991, "Particle dynamics and current-free double layers in an expanding, collisionless, two-electron-population plasma", Phys. Fluids B vol. 3, pp 899-914.
- [43] G. Xu, P.J., M. Tazawa, K.Yoshimura, 2003, "Optical investigation of silicon nitride thin films deposited by r.f. magnetron sputtering", Thin Solid Films, vol. 425, pp 196-2002.
- [44] 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 growth process study", Optical Materials, vol. 34, pp 632-638.
- [45] Kumar, K.U.M., Krishna, M.G., 2008, "Chromium-Induced Nanocrystallization of a-Si Thin Films into the Wurtzite Structure", Journal of Nanomaterials, vol. 2008, pp 1-6.
- [46] Bustarret, E., Hachicha, M.A., Brunel, M., 1988, "Experimental determination of the nanocrystalline volume fraction in silicon thin films from Raman spectroscopy", Applied Physics Letters, vol. 52, pp 1675.
- [47] Veprek, S., Veprek-Heijman, M.G.J., 2012, "Limits to the preparation of superhard nanocomposites: Impurities, deposition and annealing temperature", Thin Solid Films, vol. 522, pp 274-282.
- [48] E. Smith, G.D., Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach, England, 2005.
- [49] Mustafeez, W., Majumdar, A., Vučković, J., Salleo, A., 2014, "A direct measurement of the electronic structure of Si nanocrystals and its effect on optoelectronic properties", Journal of Applied Physics, vol. 115, pp 103515.
- [50] Volodin, V.A., Efremov, M.D., Gritsenko, V.A., Kochubei, S.A., 1998, "Raman study of silicon nanocrystals formed in SiN_x films by excimer laser or thermal annealing", Applied Physics Letters, vol. 73, pp 1212.
- [51] Saxena, N., Agarwal, A., Kanjilal, D., 2011, "Effect of thermal annealing on the formation of silicon nanoclusters in SiOX films grown by PLD", Physica B: Condensed Matter, vol. 406, pp 2148-2151.

- [52] Derr, J., Dunn, K., Riabinina, D., Martin, F., Chaker, M., Rosei, F., 2009, "Quantum confinement regime in silicon nanocrystals", *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 41, pp 668-670.
- [53] Godinho, V., Denisov, V.N., Mavrin, B.N., Novikova, N.N., Vinogradov, E.A., Yakovlev, V.A., Fernández-Ramos, C., de Haro, M.C.J., Fernández, A., 2009, "Vibrational spectroscopy characterization of magnetron sputtered silicon oxide and silicon oxynitride films", *Applied Surface Science*, vol. 256, pp 156-164.
- [54] Liao, W., Zeng, X., Wen, X., Chen, X., Wang, W., 2015, "Annealing and excitation dependent photoluminescence of silicon rich silicon nitride films with silicon quantum dots", *Vacuum*, vol. 121, pp 147-151.
- [55] Marine, W., Patrone, L., Luk'yanchuk, B., Sentis, M., 2000, "Strategy of nanocluster and nanostructure synthesis by conventional pulsed laser ablation", *Applied Surface Science*, vol. 154–155, pp 345-352.
- [56] Yao, Z.Q., Yang, P., Huang, N., Sun, H., Wan, G.J., Leng, Y.X., Wang, J., Chen, J.Y., 2006, "Fabrication and surface characterization of pulsed reactive closed-field unbalanced magnetron sputtered amorphous silicon nitride films", *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, pp 4144-4151.
- [57] Dutt, A., Matsumoto, Y., Santoyo-Salazar, J., Santana-Rodríguez, G., Godavarthi, S., 2015, "Blue to red emission from as-deposited nc-silicon/silicon dioxide by hot wire chemical vapor deposition", *Thin Solid Films*, vol. 595, pp 221-225.
- [58] Veprek, S., 1997, "Electronic and mechanical properties of nanocrystalline composites when approaching molecular size", *Thin Solid Films*, vol. 297, pp 145-153.
- [59] Majeed Khan, M.A., Kumar, S., Ahamed, M., 2015, "Structural, electrical and optical properties of nanocrystalline silicon thin films deposited by pulsed laser ablation", *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 30, pp 169-173.
- [60] Tamura, H., Rückschloss, M., Wirschem, T., Vepřek, S., 1994, "Origin of the green/blue luminescence from nanocrystalline silicon", *Applied Physics Letters*, vol. 65, pp 1537.
- [61] Park, E.K., Kim, S., Heo, J., Kim, H.J., 2016, "Electrical evaluation of crack generation in SiNx and SiOxNy thin-film encapsulation layers for OLED displays", *Applied Surface Science*, vol. 370, pp 126-130.
- [62] Guo, L., Ding, J., Yang, J., Cheng, G., Ling, Z., 2012, "Mechanical properties of hydrogenated nanocrystalline silicon thin film with different indentation depths", *Surface and Interface Analysis*, vol. 44, pp 265-269.
- [63] R. G. Jasinevicius, A.J.V.P., J. G. Duduch, P. S. Pizani, F. Lanciotti, F. J. dos Santos, 2005, "Multiple Phase Silicon in Submicrometer Chips Removed by Diamond Turning", *J. of the Braz. Soc. of Mech. Sci. & Eng.*, vol. XXVII, pp 440-448.
- [64] Y.G. Gogotsi, A.K., K.G. Nickel, 1997, "Phase transformation in materials studied by micro-Raman spectroscopy of indentation", *Mat Res Innovat*, vol. 1, pp 3-9.
- [65] R. G. Jasinevicius, J.G.D., P. S. Pizani, 2007, "In-Situ Raman Spectroscopy Analysis of Re-Crystallization Annealing of Diamond Turned Silicon Crystal", *J. of the Braz. Soc. of Mech. Sci. & Eng.*, vol. XXIX, pp 49-55.
- [66] A. V. Naumkin, A.K.-V., S. W. Gaarenstroom, C. J. Powell US, 2012.

[67] V.A. Gritsenko, R.W.M.K., Hei Wong, J.B. Xu d, 2002, "Short-range order in non-stoichiometric amorphous silicon oxynitride and silicon-rich nitride", Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 297, pp 96-101.

[68] A. Hohl, T.W., P.A. van Aken, T.E. Weirich, G. Denninger M. Vidal, S. Oswald, C. Deneke, J. Mayer, H. Fuess 2003, "An interface clusters mixture model for the structure of amorphous silicon monoxide (SiO)", Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 320, pp 255-280.