

**PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATOLICA  
DEL PERU  
ESCUELA DE GRADUADOS**



**PUCP**

**TESIS:**

**“DEGRADACIÓN DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DE  
PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS AMORFAS DE NITRURO DE  
SILICIO a-SiN PRODUCIDAS POR PULVERIZACIÓN CATÓDICA  
DE RADIOFRECUENCIA”**

**PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**MAGÍSTER EN FÍSICA**

**PRESENTADO POR:**

**KATIA ZEGARRA SIERRA**

**ASESOR:**

**Dr. ROLAND WINTGÄRTNER**

**Lima-Perú, 2015**



*Dedicatoria*

*A mi Nico y a mi Norca por enseñarme a perseverar y no dejarme caer.*

*A mi abuela Anita por la fuerza y el ejemplo que da su recuerdo.*

*A mis hermanos Martha y José Luis, y a mi papa Juanito, que siempre me han dado animado y me han mostrado su apoyo incondicional en todo lo que hago.*

## Agradecimientos

Deseo expresar mi agradecimiento al grupo de Ciencia de los Materiales, Sección Física, a mi asesor, el líder del grupo, Dr. Roland Wintgärtner de la universidad de Erlangen-Nürnberg por permitirme realizar el presente trabajo en su laboratorio.

Quisiera agradecer también:

A Andrés Guerra por la disposición a absolver todas mis consultas sobre el tema.

A mis amigos de promoción, Francisco (Pollito), Luciano y Joel, con quienes he compartido no solo un salón de clase, sino diferentes etapas y aspectos de la vida, y me han alentado en esta etapa.

A Layla, por ser mi mamá Layla y decirme cada vez que podía: La tesis, la tesis y la tesis.

Al profesor Hernán Castillo por sus acertados consejos.

A Ximenita, por todas sus ayudas.

De manera muy especial a Lizita, mi jefecita, por dos aspectos, el primero por compartir sus conocimientos, por sus consejos académicos, por los sábados, los domingos y feriados que hemos hecho muestras y trabajado en el laboratorio. Y segundo, por su calidad de persona, porque a pesar que es mucho menor que yo, me ha dado ánimo para continuar y me ha enseñado con el ejemplo que uno puede lograr lo que quiere si lo desea.

## Resumen

En el presente trabajo se encuentran compilados el estudio de propiedades ópticas y vibracionales de películas delgadas amorfas de nitruro de silicio depositadas bajo diferentes presiones de trabajo. Las películas han sido preparadas mediante la técnica de pulverización catódica de radiofrecuencia en los laboratorios de la Sección de la PUCP usando un objetivo de silicio cristalino en una atmosfera de nitrógeno y argón. Se ha investigado el efecto de oxidación bajo dos puntos de vista: primero la exposición de las películas delgadas al medio ambiente y luego después de tratamientos térmicos. El proceso de oxidación ha sido evaluado sistemáticamente a través de medidas de espectroscopia de transmisión UV/VIS y espectroscopia de absorción infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Los parámetros analizados fueron: el espesor de la película, el ancho de banda, el coeficiente de absorción y el índice de refracción. El grado de oxidación es evaluado a partir de los espectros de absorción infrarroja y contrastado con el tiempo de exposición de la muestra al medio ambiente. Las películas que fueron depositadas a mayor presión presentan mayor ancho de banda. Así mismo, el análisis IR reveló que a menor presión mayor presencia de oxígeno en el día y presenta estabilidad debido a la saturación las muestra fabricada a mayor presión. Las películas bajo tratamiento térmico, presentan un cambio en el ancho de banda a partir del reordenamiento de los átomos en la matriz amorfa. La disminución de la energía de Urbach nos indica que hay un ordenamiento en la muestra.

## Abstract

In this work are compiled the study of optical and vibrational properties of thin films of amorphous silicon nitride deposited under different pressures. The films were prepared by sputtering technique radiofrequency laboratories Section PUCP using crystalline silicon target in an atmosphere of nitrogen and argon. We have investigated the effect of oxidation under two perspectives: first exposure of thin films to the environment and then after heat treatments. The oxidation process was systematically assessed by measures of UV / VIS transmission infrared absorption spectroscopy and Fourier transform (FTIR). The following parameters were analyzed: the film thickness, the bandwidth, the absorption coefficient and refractive index. The oxidation rate is evaluated based on the infrared absorption spectra and contrasted with the time of exposure of the sample to the environment. The films were deposited at higher pressure have a higher bandwidth. Also, IR analysis revealed that the lower oxygen pressure greater presence in the day and presents stability due to saturation of the sample made at higher pressure. The films under heat treatment, exhibit a change in the bandwidth from the rearrangement of atoms in the amorphous matrix. The decrease Urbach energy indicates that there is a system in the sample.



## Contenido

Resumen.....	4
Abstract .....	5
LISTA DE FIGURAS .....	8
LISTA DE TABLAS .....	11
Capítulo I.....	12
Introducción .....	12
1.1    Objetivos generales: .....	13
1.2    Objetivos específicos:.....	13
1.3    Propiedades de las películas de $a$ -SiN.....	14
Capítulo II .....	17
2.1 Estructura de bandas de energía de los sólidos .....	17
2.2 Densidad de estados en semiconductores amorfos .....	18
2.3 Absorción fundamental .....	19
2.3.1 Coeficiente de absorción .....	19
2.3.2 Energía de Tauc.....	21
2.3.3 Energía de Urbach.....	21
2.3.4 Foco de Urbach .....	22
2.3.5 Energía de iso-absorción E04 .....	23
2.4 Absorción de modos vibracionales moleculares .....	24
Capítulo III.....	25
3.1 Detalles experimentales. ....	25
3.1.1 Preparación de las películas de $a$ -SiN. ....	25
3.1.2. Tratamientos térmicos.....	30
3.2. Medidas de FTIR (espectroscopía en el infrarrojo usando la transformada de Fourier).....	31
3.3. Medidas espectroscópicas de UV/VIS/NIR .....	35
3.4. Determinación de las propiedades ópticas .....	37
Capítulo IV.....	43
4.1 Resultados y discusión. ....	43
4.2. Análisis de los espectros FTIR-UV/VIS de las películas de $a$ -SiN en el tiempo. ....	44
4.2.1. Análisis de los espectros FTIR con el tiempo.....	44
4.2.2. Análisis de los espectros UV/VIS con el tiempo. ....	50
4.3. Análisis de los espectros FTIR-UV/VIS de las películas de $a$ -SiN con tratamiento térmico.....	54
4.3.1. Análisis de los espectros FTIR con la temperatura.....	54
4.3.2. Determinación del ancho de banda de las películas de $a$ -SiN. ....	58
Capítulo V .....	61

5.1 Conclusiones .....	61
Bibliografía .....	63



## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1: Tres modificaciones del nitruro de Silicio a)  $\alpha$   $\text{Si}_3\text{N}_4$ , b)  $\beta$   $\text{Si}_3\text{N}_4$  c)  $\gamma$   $\text{Si}_3\text{N}_4$ .
- Figura 2.1 Representación de la energía interatómica para los electrones en función de la separación interatómica.
- Figura 2.2 Representación de la estructura de bandas de energía de electrones en función de la separación interatómica.
- Figura 2.3 Densidad de estados del silicio amorfo. Representación de la densidad de estados  $g(E)$ . Se ve las bandas de conducción, las colas de bandas, y estados intermedios.
- Figura 2.4 Coeficiente de absorción versus la energía, donde tenemos tres intervalos diferenciados, intervalo 1: alta absorción, intervalo 2: media absorción e intervalo 3: baja absorción.
- Figura 2.5 Gráfica de  $\sqrt{\alpha E}$  vs  $E$  y determinación de la energía de Tauc extrapolando en la región lineal.
- Figura 2.6 Ajuste lineal para varias medidas a diferentes temperaturas. El punto donde coinciden los ajustes es el foco de Urbach (Street, 1991).
- Figura 2.7. Gráfica del coeficiente de absorción en escala logarítmica. La energía de iso-absorción se asigna cuando toma el coeficiente de absorción tiene el valor de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ .
- Figura 3.1 Equipo de sputtering
  1. Controladores del flujo de gas y potencia de los magnetrones
  2. Cámara de vacío
  3. Válvulas de entrada de gases
  4. Mangueras del sistema de refrigeración
  5. Válvulas de la bomba mecánica
  6. Válvula la bomba turbo-molecular.
  7. Bomba mecánica.
- Figura 3.2
  1. Portamuestras
  2. Magnetrones
  3. Sistema de enfriamiento
  4. Blanco



- Figura 3.3 Descripción del sistema y su funcionamiento dentro de la cámara de vacío.
- Figura 3.4 Esquema del proceso de deposición.
- Figura 3.5 Arreglo experimental para el tratamiento térmico.
- Figura 3.6 Esquema de un interferómetro de Michelson. Cuando los espejos C y D están a la misma distancia del divisor de haz, los haces reflejados no tienen diferencia de camino óptico ( $BC=BD$ ) en consecuencia llegan en fase al detector y la intensidad de la señal resultante se encuentra en su máximo. Este punto se denomina punto de diferencia nula (ZPD, zero path difference). Cuando el espejo D se desplaza, la señal resultante para una luz monocromática es una sinusoide, como se muestra en la figura.
- Figura 3.7 Esquema de funcionamiento de un espectrómetro
- Figura 3.8 Proceso de análisis usando FTIR.
- Figura 3.9 Modos vibracionales identificados en las muestras de a-SiN 362 y 363.
- Figura 3.10 Esquema de un espectrofotómetro.
- Figura 3.11 Espectrofotómetro de UV/VIS/IR usado para medir las muestra de a-SiN.
- Figura 3.12 Esquema del comportamiento de la luz que pasa a través de una película delgada sobre un sustrato transparente, en la cual se observa el fenómeno de múltiples reflexiones. Sistema aire - película delgada – sustrato-aire.
- Figura 3.13 Espectro de transmisión de la película 363 sin tratamiento térmico.
- Figura 3.14 Espectro de transmisión y ajuste usando el método Guerra.
- Figura 4.1 Comparación de los espectros de absorción en el infrarrojo de las muestras 362, 363, 374, 470 y 469 para los días 1 y 2. La figura 4.1 a) de la muestra 362 no presenta cambios en el espectro IR, apreciándose un pico pronunciado en el enlace Si-O. La figura 4.1 b) y 4.1 c) de las muestras 363 y 374 muestran cambios lentos en sus espectros IR en el tiempo. Se observa una disminución del enlace Si-N y un aumento del enlace Si-O y la disminución del enlace Si-H. La figura 4.1 d) y 4.1 e) muestran los cambios rápidos en sus espectros IR en el tiempo. Se observa una disminución del enlace Si-N y un aumento del enlace Si-O y la disminución del enlace Si-H.

- Figura 4.2 a) comparación de los espectros de absorción en el infrarrojo de las muestra 362 en el tiempo y figura 4.2 b) se detalla solo para los picos de con cambios relevantes Si-N, Si-O y N-H.
- Figura 4.3 a), comparación de los espectros de absorción en el infrarrojo de las muestra 363 en el tiempo y la figura 4.3 b)a se compara solo para los picos Si-N, Si-O y N-H.
- Figura 4.4 a), comparación de los espectros de absorción en el infrarrojo de las muestra 470 en el tiempo y la figura 4.4 b) se compara solo para los picos Si-N, Si-O y N-H.
- Figura 4.5 a), comparación de los espectros de absorción en el infrarrojo de las muestra 469 en el tiempo y figura 4.5 b) se compara solo para los picos Si-N, Si-O y N-H.
- Figura 4. 6 La gráfica muestra la proporción de la presencia de los enlaces Si-N y Si-O en el tiempo.
- Figura 4.8 Transmitancia, energía E04 y energía de Tauc para las muestras 374, 469 y 470 para el día 1.
- Figura 4.9 Energía de Tauc y energía de iso-absorción E04 para los días 1 y dos de las muestras 469,470 y 374.
- Figura 4.10 Evolución de las energía de Tauc y energía de iso-absorción E04 en el tiempo de las muestras 469 y 470.
- Figura 4.11 Ajuste de las muestras 469 y 470 la gráfica de evolución de las energía de Tauc en el tiempo.
- Figura 4.12 Ajuste de las muestras 469 y 470 la gráfica de evolución de las energía de Tauc en el tiempo.
- Figura 4.13 a) Comparación de los espectros de absorción en el infrarrojo de las muestra 362 a cambio de temperaturas y b) compara solo para los picos Si-N, Si-O y N-H.
- Figura 4.14 a), comparación de los espectros de absorción en el infrarrojo de las muestra 363 a cambio de temperaturas y b) se compara solo para los picos Si-N, Si-O y N-H.
- Figura 4.15 Ajustes de los espectros de absorción para los picos Si-N y Si-O para las muestras 362 y 363 para las temperaturas comparación de los espectros de absorción en el infrarrojo

- Figura 4.16 A la izquierda, comparación de los espectros de absorción en el infrarrojo de las muestras 362 y 363 versus el cambio de temperaturas en la región espectral correspondiente a los modos Si-N y Si-O. A la izquierda se compara el cambio de las áreas de los enlaces asociados Si-N y Si-O con la temperatura.
- Figura 4.17 A la izquierda y centro, comparación de los espectros de absorción en la región correspondiente al modo N-H en el infrarrojo de las muestras 362 y 363 a cambio de temperaturas. A la izquierda se compara el cambio de las áreas de los enlaces asociados N-H con la temperatura.
- Figura 4.18 Transmitancia, energía E04 y energía de Tauc para las muestras 362 y 363 para el día 1.
- Figura 4.19 Energía de ancho de banda de las muestras 362 y 363 en función de la temperatura de calentamiento. Las energías de ancho banda son determinadas utilizando los modelos Tauc y Urbach y el de iso-absorción E04.
- Figura 4.20 Energía de ancho de banda de las muestras 362 y 363 en función de la temperatura de calentamiento. Las energías de ancho banda son determinadas utilizando los modelos Tauc y Urbach y el de iso-absorción E04.

## LISTA DE TABLAS

- Tabla 1.1 Principales propiedades del silicio y del nitruro de silicio.
- Tabla 3.1 Lista de muestras con los parámetros usados en su fabricación.
- Tabla 3.2 Modos vibracionales.
- Tabla 4.1 En la tabla se presenta el código de las muestras, el espesor y la presión durante la deposición.
- Tabla 4.2 Datos en el ajuste en las gráficas de energía E04.
- Tabla 4.3 Datos en el ajuste en las gráficas de energía de Tauc

## Capítulo I

### Introducción

En el desarrollo de la tecnología los semiconductores son de gran utilidad motivo por lo que conocer sus propiedades es de gran importancia. En los últimos años el nitruro de silicio cristalino ha sido de gran interés (E. A. Davis, 1987), por sus propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas que hacen de este un material prometedor para diferentes aplicaciones. La desventaja es el costo de su fabricación, motivo por el que el nitruro de silicio amorfo, que comparte muchas propiedades del nitruro de silicio cristalino, cobra importancia pues su producción es más económica.

Las películas delgadas de nitruro de silicio son interesantes por las siguientes razones:

- ✓ Sirven para aislar y proteger a los dispositivos semiconductores expuesto a las condiciones atmosféricas ambientales, como. humedad, oxidación, abrasión y corrosión, usándolas como capas de pasivación. asegurando la duración y fiabilidad de los de elementos de microelectrónica. (Booth, 1997)
- ✓ Tiene excepcional resistencia a temperatura elevadas y a la tensión mecánica, al igual que la aleación de los metales níquel y cobalto que es un material importante por su uso en ingeniería. La ventaja del nitruro de silicio en comparación al níquel y cobalto es su bajo costo y su baja densidad. Por lo cual se usa en la industria del automóvil, la industria aeroespacial, etc.
- ✓ El alto índice de refracción se suma a los atractivos de este material para la fabricación de guías de ondas y celdas solares (Pandey V N. Banerji, 1998).
- ✓ El ancho de banda del Silicio, amorfo ca 1,8 eV, mientras que el nitruro de Silicio tiene valores mayores a 3 eV y pueden ser controladas en la deposición i.e. variando la presión de trabajo. Esto permite la fabricación de células solares especializadas en diferentes intervalos del espectro lo que lo hace transparente en el rango UV/VIS. Además, es empleado en fotovoltaica, sus dispositivos son más sensibles a este tipo iluminación, y ofrecen un mejor aprovechamiento de la radiación incidente (N. Banerji, 214–218).

Como se puede notar los semiconductores de nitruro de silicio juegan un papel importante en el avance de la tecnología debido a las propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas que hacen de este un material interesante en la industria.

### 1.1 Objetivos generales:

La presente tesis es netamente experimental y tiene dos objetivos:

- a) Producción de películas delgadas semiconductoras amorfas de nitruro de silicio (a-SiN) a distintas presiones de trabajo usando el método de pulverización catódica de radiofrecuencia (sputtering).
- b) Análisis de la modificación de las propiedades ópticas y vibracionales de los espectros de UV/VIS y FTIR cuando las películas han sido expuestas al medio ambiente y bajo tratamiento térmico.

### 1.2 Objetivos específicos:

- a) Encontrar los parámetros adecuados (flujo de argón, potencia de RF, presión de trabajo y tiempo de deposición) para el crecimiento de las películas delgadas con el espesor deseado.
- b) Producir películas de a-SiN controlando la presión en el proceso de deposición.
- c) Caracterizar las constantes ópticas de las películas, tales como el espesor y coeficiente de absorción.
- d) Establecer relaciones entre las constantes ópticas y la presión empleada durante la síntesis de las películas delgadas de a-SiN.
- e) Establecer los cambios producidos en el ancho de banda y la estructura molecular de las películas como consecuencia de ser expuesta al medio ambiente y por los tratamientos térmicos sobre ellas a diferentes temperaturas.

Estos objetivos se ven desarrollados a lo largo de cinco capítulos

*Capítulo 1:* Se desarrolla la motivación de la presente tesis y justifica la importancia de las películas de a-SiN. Adicionalmente se comparan propiedades de SiN con las del Si.

*Capítulo 2:* Se explica la teoría necesaria para el análisis de datos.

*Capítulo 3:* Se explica el procedimiento experimental de la deposición de películas a-SiN a diferentes presiones, tratamiento térmico y las técnicas de espectroscopia UV/VIS y FTIR.

*Capítulo 4:* Se presenta el análisis y los resultados de las películas a-SiN bajo la exposición al medio ambiente y tratamiento térmico. Determinándose la energía de Tauc, la energía de Urbach y la energía E04. Se analiza la oxigenación de las muestras usando los espectros de FTIR y la saturación de la misma.

*Capítulo 5:* Se presenta las conclusiones.

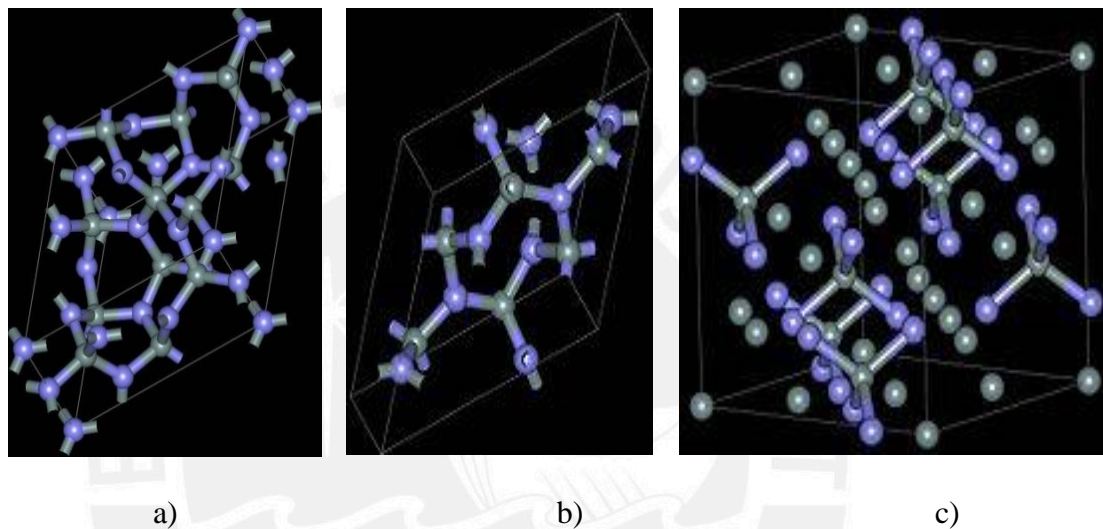
### **1.3 Propiedades de las películas de a-SiN**

Para comprender las propiedades de los semiconductores amorfos es importante hablar primero de las estructuras cristalinas. Una estructura cristalina es un arreglo atómico, que tiene simetría de traslación a largo alcance. En contraste un material amorfo solo presenta orden a corto alcance. Larga distancia significa, que la dimensión de tres dimensiones es mucho más grande que la distancia entre los átomos. Orden corto alcance incluye pequeñas áreas en las que existe periodicidad. Mientras que en las estructuras amorfas, sólo pequeñas partes están ordenadas. Las propiedades de los materiales amorfos son diferentes en comparación con estructura cristalina. Las propiedades de un cristal son bien conocidas, no obstante las propiedades de un material amorfo son difíciles de caracterizar y cuantificar.

El silicio es uno de los semiconductores más utilizados en la industria de celdas solares y circuitos integrados, etc. Sus propiedades y tecnología de procesamiento son muy bien conocidas, por tales motivos se ha combinado este material con otros en su fabricación para poder obtener semiconductores con características similares al silicio

pero con algunas diferencias que típicamente dependen del proceso de fabricación y del tratamiento que se le haga abriendo un nuevo espectro de aplicaciones.

El compuesto de nitruro de silicio es un compuesto formado por silicio y nitrógeno. Este presenta un alto punto de fusión, alta dureza (tabla 1.1), es inerte químicamente y termodinámicamente estable. En estado cristalino se presenta en tres politipos. El nitruro de silicio cristalino se enlaza de tres formas distintas, la más común  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , tiene una estructura triangular, otra forma  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  una estructura hexagonal y por último la  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  estructura espinela cúbica. (ver figura 1.1).



**Figura 1.1 Tres modificaciones del nitruro de Silicio**  
a)  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , b)  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  c)  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$

Diferentes publicaciones muestran un estudio de las propiedades del silicio cristalino y del nitruro de silicio. A continuación en la tabla 1.1 se observa un cuadro comparativo de las principales propiedades:

Tabla 1.1 Principales propiedades del silicio y del nitruro de silicio		
Propiedades	Si (silicio)	$\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ (nitruro de silicio)
Estructura cristalina	cristalino	Amorfo
Banda prohibida (eV)	1,2	< 3
Índice de refracción	4,01	2,05
Densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2,328	3,1
Conductividad térmica a 27 °C ( $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ )	150	36
Coefficiente de dilatación	$3 \times 10^6$	$3 \times 10^6$
Punto Fusión (°C)	1413	1850
Módulo de Young (GPa)	179	11,7
Resistividad ( $\Omega\cdot\text{cm}$ ) A 25 °C	$2,3 \times 10^5$	$\sim 10^{14}$

Se puede observar en la tabla 1.1, que comparten algunas características como la alta resistencia a la tracción, tienen un punto de fusión alto, etc. Se ve que el nitruro de silicio tiene un alto ancho de banda.





## Capítulo II

En este capítulo se abarcará la teoría básica sobre semiconductores amorfos y su caracterización óptica que son importante para este trabajo.

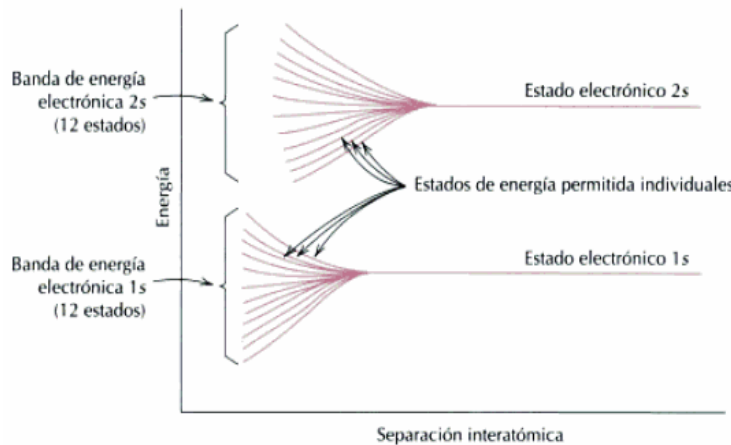
### 2.1 Estructura de bandas de energía de los sólidos

En los materiales ya sean conductores, semiconductores y muchos aislantes, la conductividad eléctrica depende de los electrones capaces de participar en el proceso de conducción eléctrica. Un campo eléctrico puede acelerar a un número determinado de electrones y estos dependen de la distribución de estados electrónicos o niveles energéticos y, como estos estados pueden estar ocupados por electrones. Cada átomo individual tiene niveles de energía discretos que pueden estar ocupados por electrones, dispuestos en niveles representados por números enteros (1, 2, 3,..) y subniveles representados por (s, p, d y f). Los electrones llenan los estados de menor energía con dos electrones de espín opuesto por cada estado, de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli y la configuración electrónica de un átomo aislado representa la distribución de los electrones dentro de los estados permitidos.

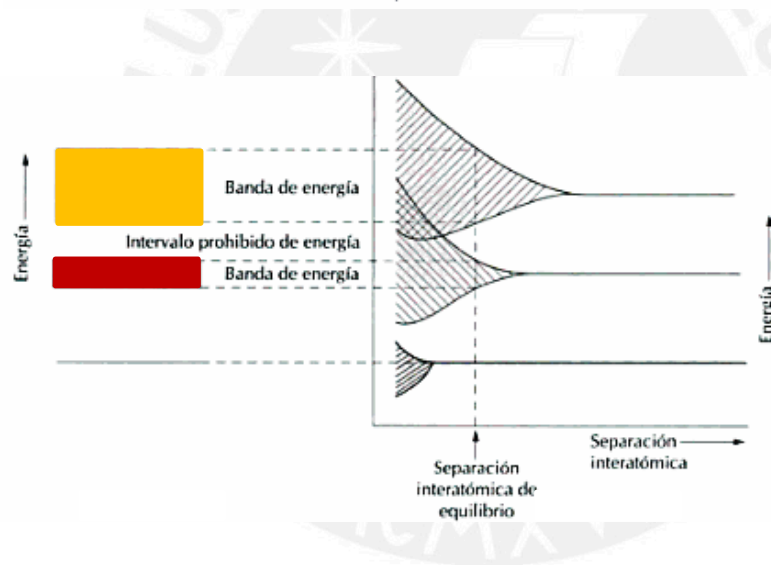
Un sólido puede ser modelado como un número de átomos, inicialmente separados, que después de acercarse unos a otros se van enlazando y si es en disposición ordenada un cristal. Para cuando los átomos están muy separados se considera que tendrán una distribución electrónica como si estuvieran aislados. Pero si estos átomos se aproximan estos pueden ser perturbados por los electrones y los núcleos de los átomos adyacentes. Esta influencia es tal que cada nivel de energía se divide o desdobra en una serie de estados electrónicos distintos pero muy próximos y forman una *banda de energía de electrones*. El grado de desdoblamiento depende de la separación interatómica (figura 2.1) y empieza con los niveles electrónicos más exteriores, puesto que éstos son los primeros en ser perturbados a medida que los átomos se acoplen. Los estados de energía son discretos dentro de cada banda y la diferencia de energía entre estado y estado es muy pequeña. Para la separación de equilibrio, distancia entre dos átomos para la cual los niveles cercanos al núcleo no se sobre solapan, la formación de bandas no puede ocurrir para niveles cercanos al núcleo, tal como se muestra en la

figura 2.2, donde además se muestra un intervalo prohibido entre bandas de energía que no pueden ser ocupados por electrones.

Las propiedades eléctricas de un sólido dependen de la distribución de bandas electrónicas más exteriores y como se llenan con electrones (Callister, Barcelona).



**Figura 2.1** Representación de la energía interatómica para los electrones en función de la separación interatómica.



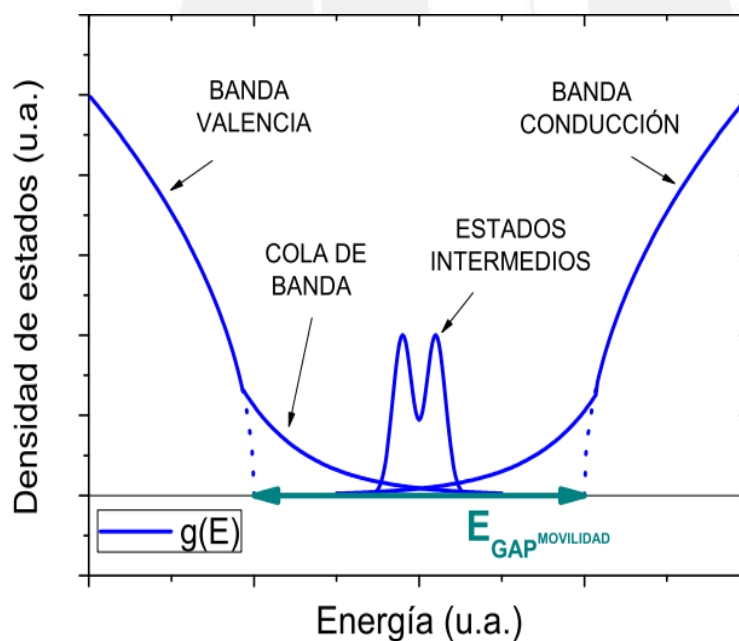
**Figura 2.2** Representación de la estructura de bandas de energía de electrones en función de la separación interatómica.

## 2.2 Densidad de estados en semiconductores amorfos

Los semiconductores cristalinos están muy bien estudiados y son el punto de partida para poder entender las propiedades de los semiconductores amorfos.

En un sólido, cristalino, se forman bandas de energía de estados electrónicos debido a la interacción de los átomos de la red. Se distinguen las bandas de valencia y conducción. La banda de valencia tiene los posibles estados de los electrones que se encuentran ligados a cada átomo y la banda de conducción tiene los estados de más alta energía de los electrones desligados o libres de cada átomo y se mueven libremente por

la red. La diferencia de energías entre estas dos bandas, se llama banda prohibida donde no existen estados electrónicos. Debido a que la red de un sólido amorfo no es periódica la interacción es la misma. No obstante en el caso amorfo no podemos resolver la ecuación de Schrödinger y obtener las funciones de onda electrónicas de Bloch. Por eso no se puede hablar de bandas en un material amorfo como en el caso cristalino, porque no podemos calcular dichas bandas. Sin embargo podemos hablar de estados electrónicos, esto se ve reflejado en la estructura de estados electrónicos, es decir la banda de valencia, banda de conducción y banda prohibida. Si comparamos el caso de silicio amorfo con el cristalino, el amorfo mantiene sus bandas de densidad de estados electrónicos como el cristalinos y en ambos casos puede ser aproximado a una función parabólica. En los semiconductores amorfos hay cambios importantes en el gap energía, el intervalo existente entre la banda de valencia, y la de conducción, es denominado gap de movilidad, y dentro de ese intervalo existen dos tipos de estructuras electrónicas, las colas de banda, y los estados intermedios en algunos casos (ver figura 2.3) (Rodríguez, 2013)



**Figura 2.3** Densidad de estados del silicio amorfo. Representación de la densidad de estados  $g(E)$ . Se ve las bandas de conducción, las colas de bandas, y estados intermedios.

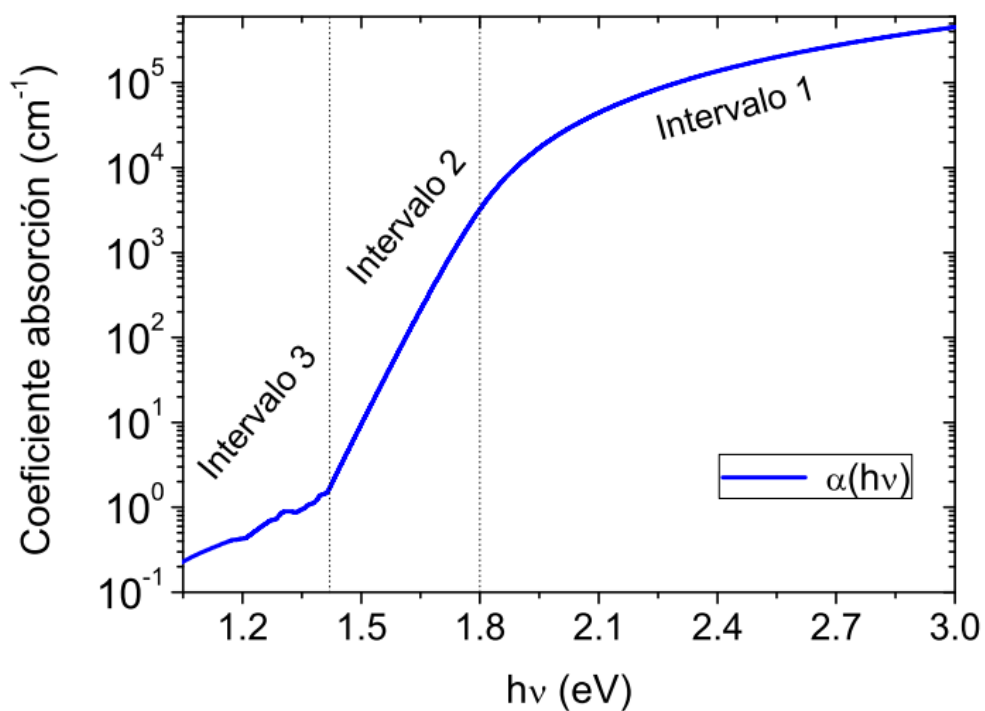
## 2.3 Absorción fundamental

### 2.3.1 Coeficiente de absorción

El coeficiente de absorción óptico  $\alpha$ , depende de la frecuencia de la radiación incidente sobre el semiconductor y nos permite tener información de las distribuciones

de los estados electrónicos de manera simple. Así mismo, esto nos permite obtener información de la estructura atómica 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.

En la figura 2.2 se tiene la gráfica del coeficiente de absorción versus la energía, donde tenemos tres intervalos diferenciados, intervalo 1: alta absorción, intervalo 2: media absorción e intervalo 3: baja absorción. La región 1 corresponde a transiciones de banda a banda y la región 2 la de banda a cola.



**Figura 2.4** Coeficiente de absorción versus la energía, donde tenemos tres intervalos diferenciados, intervalo 1: alta absorción, intervalo 2: media absorción e intervalo 3: baja absorción.

A partir de la región de absorción fundamental se calcula el ancho de banda del materia. No obstante, en la actualidad no existe un modelo que permita medir apropiadamente el ancho de banda de un material amorfo a partir del coeficiente de absorción. Esto es principalmente debido a la ausencia de una descripción de las bandas de materiales amorfos. Pero existen acercamientos como los que veremos a continuación que permiten extraer un valor representativo del ancho de banda. Si bien su valor no necesariamente es el valor exacto del ancho de banda, su comportamiento ante modificaciones como dopaje, tratamientos térmicos es similar al comportamiento

del ancho de banda. La definición del ancho banda de un material amorfo es aún un problema abierto (Guerra J. A. L. M., 2013; Guerra J.A., 2013; Cody, 1981)

### 2.3.2 Energía de Tauc

La energía del ancho de banda de Tauc ( $E_{Tauc}$ ) es calculada entre la región del intervalo 1 y 2, usando el modelo de Tauc:

$$\alpha = B \frac{(E - E_{Tauc})^2}{E} \quad (2.1)$$

Aquí  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $E$  la energía de los fotones incidentes y  $\sqrt{B}$  se conoce como la pendiente Tauc. La energía de Tauc se determina a partir de la gráfica  $\sqrt{\alpha E}$  vs  $E$  extrapolando la región lineal (figura 2.5) de tales espectros y la energía de banda de valencia hasta la banda de conducción (Tauc J., 1968).

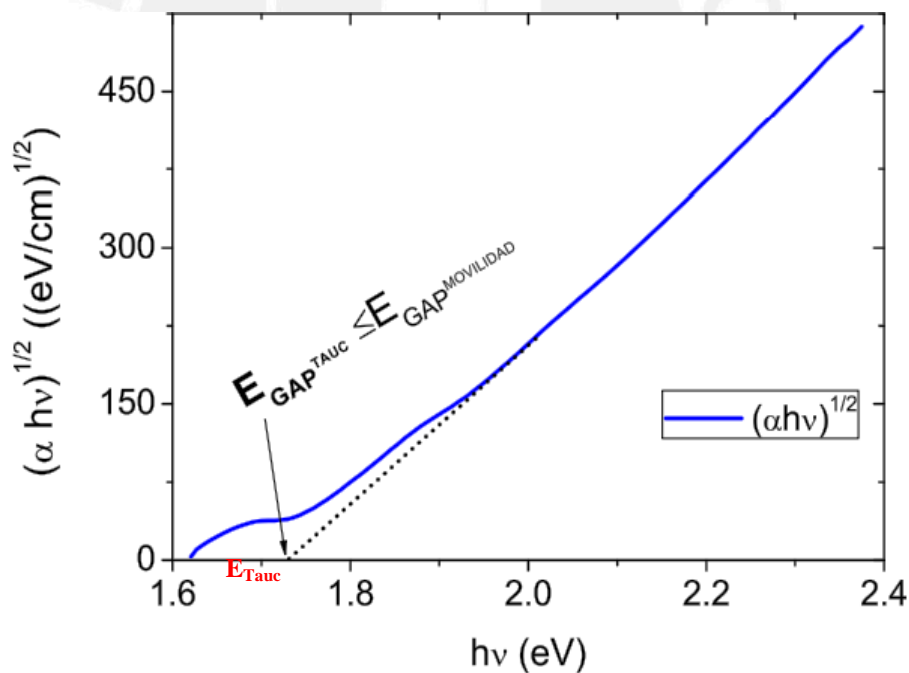


Figura 2.5 Gráfica de  $\sqrt{\alpha E}$  vs  $E$  y determinación de la energía de Tauc extrapolando en la región lineal.

### 2.3.3 Energía de Urbach

Por debajo de la región de Tauc el coeficiente de absorción disminuye exponencialmente con la energía del fotón. En esta zona, se produce transiciones

electrónicas de estados tipo cola a estados extendidos. La regla empírica de Urbach que típicamente se usa para modelar esta región es:

$$\alpha = \alpha_0 e^{\beta(E-E_0)} \quad (2.2)$$

Para minimizar errores y tener una relación lineal en la obtención de la energía de Urbach, usamos la regla de Urbach en escala logarítmica:

$$\ln\alpha = \ln\alpha_0 + \beta E - \beta E_0 \quad (2.3)$$

Aquí  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $E$  la energía fotónica,  $E_0$  es la energía de Urbach y  $\beta$  es la pendiente Urbach. La pendiente Urbach define la energía de Urbach como  $E_U = 1/\beta$ , que se obtiene a través de un ajuste lineal en la zona de Urbach y su valor nos da una idea del grado de desorden, a mayor valor mayor desorden (Urbach, 1953).

#### 2.3.4 Foco de Urbach

Un ajuste lineal en la región de Urbach del logaritmo del coeficiente de absorción se hace para todos los espectros. El punto de convergencia de la extrapolación de estos espectros en un punto se llama foco de Urbach ( $E_0, \alpha_0$ ) (Guerra J.A., 2013; Cody, 1981).

J Dunstant (Dunstan, 1983) propuso utilizar una constante representante del ancho de banda en la ausencia de desorden y restarle la energía de Urbach para modelar el ancho de banda. En el presente trabajo, medimos el foco de Urbach y lo utilizamos como representante del ancho de banda en la ausencia del desorden y lo restamos de la energía de Urbach para hallar un nuevo valor representativo del ancho de banda del material amorfo (Guerra, 2010; Guerra J. A. M. L., 2011; Cody, 1981)

$$E_{GU} = E_0 - E_U \quad (2.4)$$

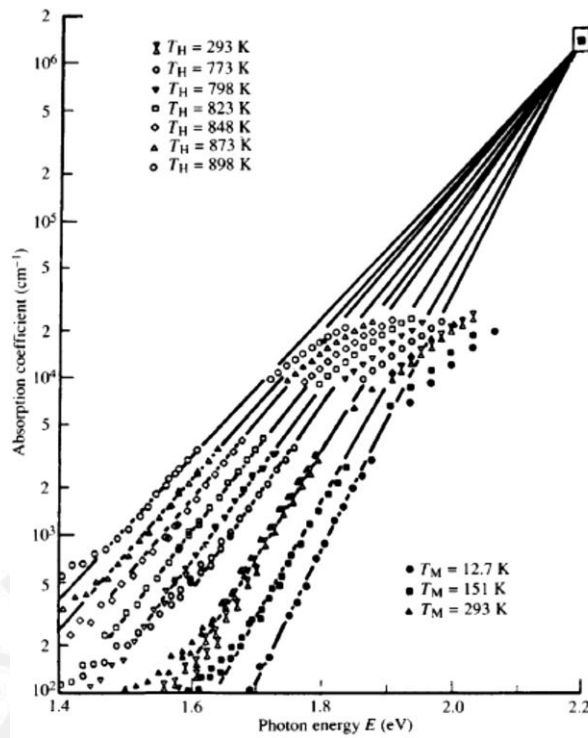


Figura 2.6 Ajuste lineal para varias medidas a diferentes temperaturas. El punto donde coinciden los ajustes es el foco de Urbach (Street, 1991)

### 2.3.5 Energía de iso-absorción E04

La energía iso-absorción E04 se obtiene a partir de la gráfica del coeficiente de absorción en escala logarítmica y tomando el valor  $10^4$  para el coeficiente y la energía E04 es la asociada a ese valor (figura 2.7). Especialmente el valor E04 sirve para comparar os valores de lab literatura.

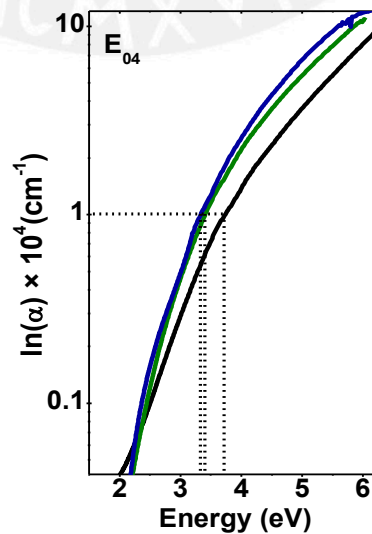


Figura 2.7. Gráfica del coeficiente de absorción en escala logarítmica. La energía de iso-absorción se asigna cuando toma el coeficiente de absorción tiene el valor de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$

## 2.4 Absorción de modos vibracionales moleculares

Los electrones en un sólido no son los únicos que pueden absorber luz. Las moléculas pueden absorber luz también, para esto la radiación debe ser capaz de excitar los enlaces presentes en el sólido. Los espectros de absorción IR proporcionan información de los enlaces moleculares, así como propiedades electrónicas como las lagunas de la banda, los niveles de impureza, o la resonancia ciclotrón en semiconductores e incluso para el análisis de los sistemas metálicos y superconductores.

Las bandas de absorción observadas en espectros IR se descomponen típicamente en múltiples modos de absorción que se superponen en todo el rango del infrarrojo. Considerando que la función que los describe es gaussiana para sólidos amorfos y lorentziana para sólidos cristalinos. El área bajo la curva de dicho pico de absorción correspondiente a un tipo de enlace nos determina el número de enlaces que existe en la muestra (Kuzmany, 2009). La ecuación (2.5) indica que el número de enlaces es proporcional a la integral del coeficiente de absorción que depende la frecuencia angular entre la frecuencia angular con respecto a la frecuencia angular, lo cual es el área de la gaussiana asociada a un tipo de enlace.

$$n_{\text{enlaces}} \propto \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (2.5)$$



## Capítulo III

En este capítulo se explica el procedimiento experimental seguido en la producción y análisis óptico y vibracional de las películas de a-SiN.

### 3.1 Detalles experimentales.

Las películas a-SiN fueron depositadas usando la técnica de deposición por pulverización catódica de radio frecuencia (Pereyra, 2000). Luego de ser las películas expuestas al medio ambiente fueron sometidas a tratamientos térmicos. La caracterización óptica fue realizada a través de las técnicas de espectroscópica de transmisión ultravioleta visible (UV/VIS) e infrarrojo (FTIR) .

#### 3.1.1 Preparación de las películas de a-SiN.

Existen diferentes métodos de producción de materiales en forma de película delgada, la técnica depende del proceso que se establece para depositar el material para formar la película sobre un sustrato. La técnica usada para la fabricación de las películas a-SiN es la de pulverización catódica de radiofrecuencia (sputtering), que permite depositar todo tipo de materiales, simples o compuestos, conductores o dieléctricos. El proceso de deposición por esta técnica es mediante el bombardeo iónico por plasma luminiscente a baja presión (en el orden de  $10^{-1}$  mbar). Las partículas ionizadas de un gas son aceleradas por un campo electromagnético. Estos iones golpean el material a depositar, denominado blanco. A través del bombardeo de las partículas ionizadas con el blanco se logra transferir a las partículas que están en la superficie del blanco, la energía necesaria para que algunos de ellas se liberen y eventualmente sean depositadas en el sustrato. Si el gas ionizado es inerte como en este caso el argón, no se generarán enlaces con las partículas liberadas del sustrato, en caso contrario, se formarán enlaces entre las partículas chocantes y las partículas del blanco (pulverización catódica reactiva), obteniéndose películas delgadas semiconductoras dopadas por gases como nitrógeno o hidrógeno, en nuestro caso usamos nitrógeno.

Los tipos de sustratos que se pueden usar son dieléctricos como conductores. Estos pueden estar en vacío y deben ser capaces de tolerar temperaturas en un rango de

60 °C a 700 °C. Por otro lado el(los) blanco(s) deben tener una temperatura de fusión baja.

En la figura 3.1 se muestra el equipo usado para la fabricación de las muestras de a-SiN. Este equipo se encuentra en el laboratorio de Ciencia de los Materiales de la sección Física de la PUCP. Las muestras son colocadas dentro de la cámara de vacío, que está equipada para pulverización catódica (figura 3.2), esta cuenta con tres magnetrones, el blanco, el porta muestras y los sistemas de refrigeración.

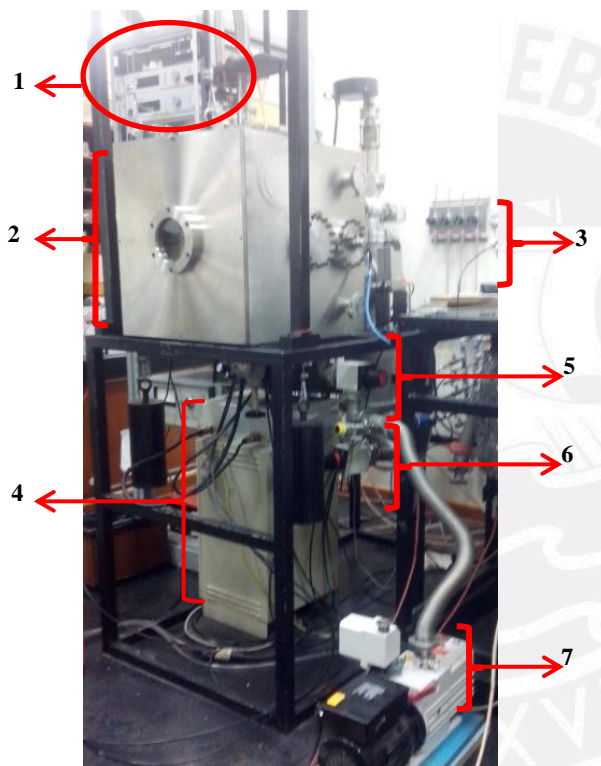


Figura 3.1 Equipo de sputtering

1. Controladores del flujo de gas y potencia de los magnetrones
2. Cámara de vacío
3. Válvulas de entrada de gases
4. Mangueras del sistema de refrigeración
5. Válvulas de la bomba mecánica
6. Válvula la bomba turbomolecular.
7. Bomba mecánica.

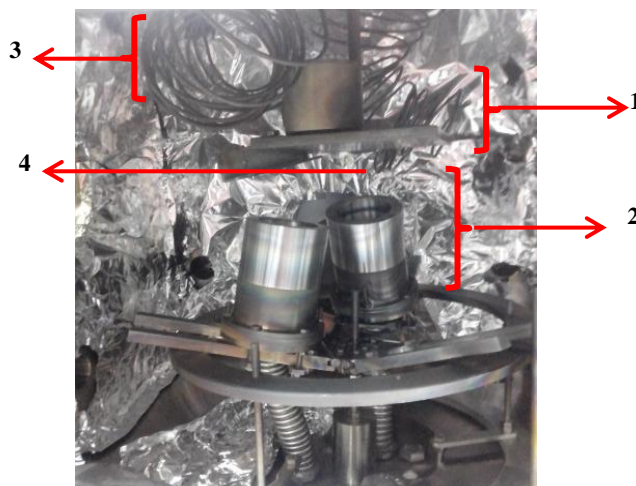
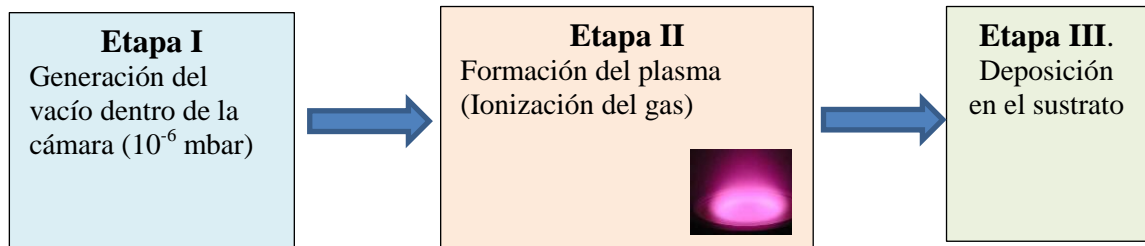


Figura 3.2

1. Portamuestras
2. Magnetrones
3. Sistema de enfriamiento
4. Blanco

El proceso de fabricación de las películas delgadas se puede descomponer en el siguiente esquema:



**Etapa I**, se coloca la muestra por encima de los magnetrones. La distancia a la que se coloca es variable según cada proceso. Luego, se hace vacío en la cámara de dimensiones  $50 \text{ cm} \times 50 \text{ cm} \times 49 \text{ cm}$ , usando dos tipos de bombas. La bomba mecánica 100 LX4/F75-Uneleca hace un pre-vacío de  $10^{-2}$  mbar, luego se enciende la bomba turbo-molecular Turbovac 450-Leybold la cual logra un alto vacío en el orden  $10^{-6}$  mbar. El objetivo de llegar a baja presión es para evitar la contaminación de impurezas como el oxígeno y asegurar la pureza y calidad de la muestra. Los sensores de presión son tipo Pirani que mide presiones en el rango de  $1,13 \times 10^{-0}$  mbar a  $3 \times 10^{-3}$  mbar y un sensor TP6 261-Pfeiffer que mide desde presión atmosférica a  $5 \times 10^{-9}$  mbar.

**Etapa II**, dentro de la cámara se encuentran tres magnetrones, donde se ubican los blancos (target) de los materiales a depositar, el diámetro de los objetivos es de 51 mm y conexiones al sistema de bombeado, medidores de presión, ingreso de los gases y mangueras del sistema de enfriamiento. El sistema de generación del plasma se muestra esquemáticamente en la figura 3.3. Cuando se tiene una presión alrededor de  $4 \times 10^{-6}$  mbar y se ingresa el gas inerte (argón) y nitrógeno (N) que será el dopante de la muestra. El ingreso del gas cambia la presión dentro de la cámara. La presión va a ser un parámetro que nosotros vamos a regular para cada proceso de fabricación de cada muestra. El gas se ioniza parcialmente debido a un campo electro-magnético, para este fin dentro de la cámara se encuentran dos electrodos que están conectados a una fuente de alimentación de radiofrecuencia Cesar 133-Dressler, donde se regula potencia para cada deposición.

El sistema de enfriamiento es necesario por dos razones, primero como se llega a temperaturas muy altas, se tienen que mantener enfriados a los sustratos para forzar el amorfismo en las muestras, segundo los magnetrones también se sobre calientan y los imanes podrían modificar sus propiedades magnéticas.

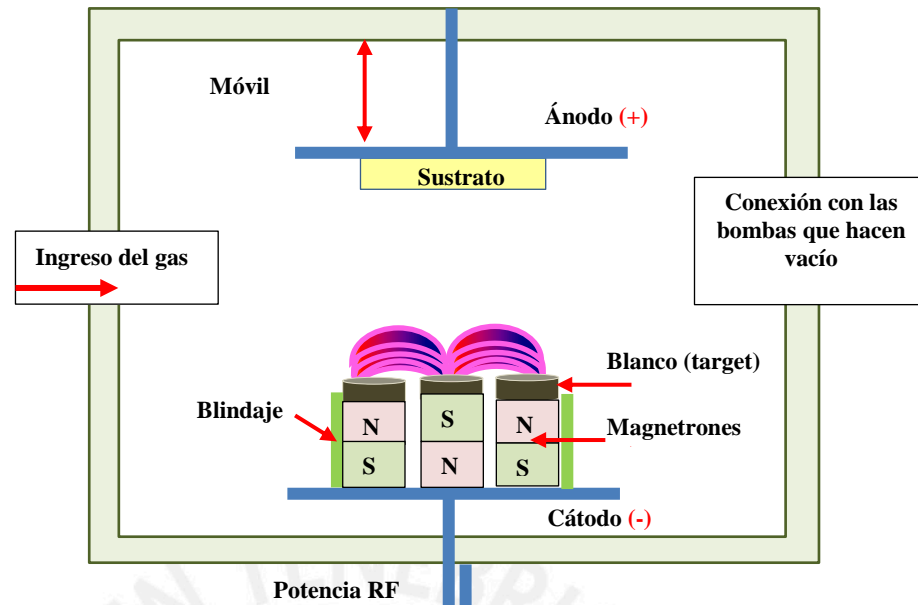


Figura 3.3 Descripción del sistema y su funcionamiento dentro de la cámara de vacío

*Etapa III*, el proceso de deposición requiere de una fuente de radio frecuencia alterna conectada a los dos electrodos, con el que se genera el campo eléctrico que afectan a los electrones libres que hay de forma natural (debido a rayos cósmicos, rayos ultravioletas del medio ambiente) acelerándolos para que golpean a los átomos del gas inerte provocando nuevas ionizaciones. Los imanes de los magnetrones generan un campo magnético muy intenso provocando un movimiento helicoidal y un camino más largo para los electrones aumentando la probabilidad de choque (figura 3.4). Debido a la disposición espacial de los electrodos y los magnetrones el plasma se concentra entre los electrodos favoreciendo la ionización y el choque de los electrones con el gas inerte asegurando una alta tasa y rapidez de deposición. Los iones cargados positivamente se ven atraídos por el cátodo, chocando con el blanco y por efecto del choque, se le transfieren energía a los átomos del blanco. Si la energía transferida es la suficiente para que los átomos de la superficie puedan abandonar el blanco, parte de estos átomos liberados se dirigen hacia el sustrato en donde se depositan. La deposición depende del ángulo de incidencia, la energía, el tipo de material del blanco y la potencia utilizada. El tiempo en cada de posición depende del material a depositar, haciéndose pruebas, cambiando parámetros como la potencia, la distancia entre el sustrato y el blanco, etc., hasta tener muestras con un espesor adecuado para ser analizadas.

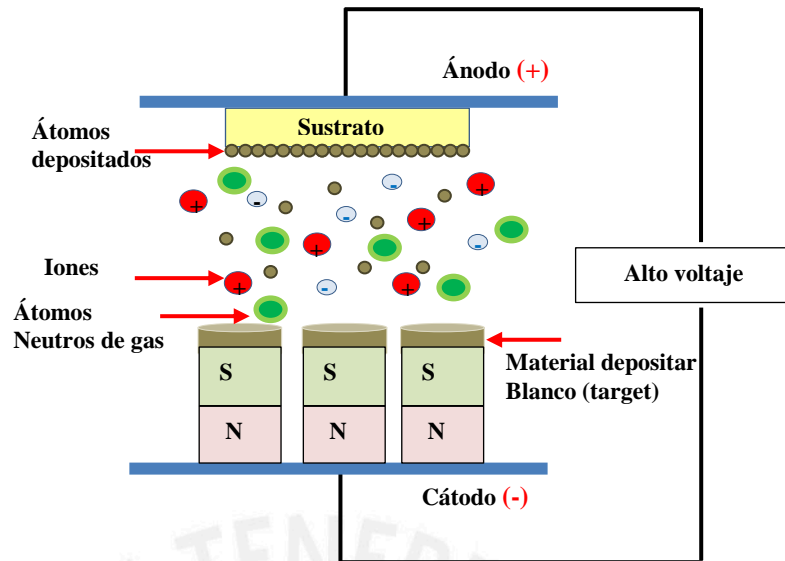


Figura 3.3 Sistema de funcionamiento dentro de

Para obtener las películas de a-SiN adecuadas se hacen pruebas variando los parámetros como la potencia, la distancia entre el blanco y el sustrato, el flujo del gas, la presión de trabajo y el tiempo de deposición, por tal motivo se utiliza inicialmente como sustrato vidrio común (soda lime silica glass) por ser económicas. Luego de obtener los parámetros adecuados, de flujo, potencia y distancia entre los electrodos se procede a cambiar de sustrato por uno de fluoruro de calcio ( $\text{CaF}_2$  de dimensiones de  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ ). Se hicieron películas semiconductoras variando la presión de trabajo. La razón por la cual no se usa vidrio es que la absorción del vidrio común ocurre a  $400 \text{ nm}$ , lo imposibilitaría la medida de la región espectral correspondiente a la absorción fundamental de SiN. En cambio el sustrato  $\text{CaF}_2$  es completamente transparente en el rango longitudes de onda de  $150\text{-}7500 \text{ nm}$ . Como nuestro objetivo es determinar el ancho de banda a través de constantes ópticas, el método que usamos requiere que el índice de refracción del sustrato y de a-SiN no deben ser parecidos, por ejemplo el  $\text{CaF}_2$  tiene un índice de refracción de 1,43 y ancho de banda de  $10 \text{ eV}$ , valores diferentes al a-SiN (ver tabla 1.1).

Los sustratos deben ser previamente limpiados meticulosamente con alcohol y usando ultrasonido, la limpieza de estos es muy importante para lograr una óptima adherencia de la película. Las muestras (sustratos) se fijan en el porta-muestras con cinta adhesiva y se colocan dentro de la cámara. Se hace el proceso de vaciado hasta llegar a presiones del orden  $10^{-6} \text{ mbar}$  para evitar contaminantes y dopantes en la

muestra, usualmente la presión básica considerada es  $5 \times 10^{-6}$  mbar. Luego se ingresa una mixtura de gases argón y nitrógeno, el argón se utiliza para alcanzar la presión de trabajo y formar el plasma, mientras que el hidrógeno es introducido para provocar la reacción y formar el material SiN. El flujo de los gases se mide en centímetros cúbicos estándares por minuto (sccm) con un controlador Micromix 4000 y se ioniza con una potencia regulada por un generador de radiofrecuencia. La presión cambia alrededor de  $4 \times 10^{-2}$  mbar con el ingreso del gas de argón y nitrógeno, se genera el plasma realizando un pre-sputtering por 20 minutos para limpiar el objetivo. El blanco que se uso es de silicio cristalino (c-Si). En la siguiente tabla 3.1 se indica los parámetros usados para cada muestra.

Muestra	Flujo de Ar (sccm)	Flujo de N (sccm)	Distancia entre la muestra y el blanco (cm)	Potencia (W)	Tiempo (min)	Presión de trabajo (mbar)
362	40	10	5	120	180	$9 \times 10^{-3}$
363	40	10	5	120	180	$9,5 \times 10^{-3}$
374	40	10	5	120	180	$9,0 \times 10^{-3}$
470	40	10	5	120	180	$15,0 \times 10^{-3}$
469	40	10	5	120	180	$2,0,0 \times 10^{-3}$

### 3.1.2. Tratamientos térmicos.

Algunas de las películas a analizar fueron sometidas a un tratamiento térmico con el propósito de ver los cambios en las películas al ser calentadas a diferentes temperaturas. El tratamiento térmico aplicado a dichas películas es controlado. Los pasos a seguir fueron:

- ✓ Las muestras se colocan en un tubo de cuarzo.
- ✓ Se hace vacío dentro del tubo de cuarzo para evitar la reacción del material con gases no deseados, principalmente el oxígeno.
- ✓ El vacío es logrado usando una bomba mecánica DUO 10M-Pfeiffer hasta llegar a la presión  $\sim 8 \times 10^{-2}$  mbar y una bomba Turbovac 150- LeyboldHeraeus hasta  $\sim 4 \times 10^{-5}$  mbar.

- ✓ Luego se ingresa Ar argón hasta llegar a una presión de  $2,6 \times 10^{-2}$  mbar, cuya misión es evitar que lo que quede de gases dentro del tubo reaccione con la muestra durante el calentamiento, en especial el oxígeno.
- ✓ Se calienta el horno hasta la temperatura deseada. Para dicho fin se empleó un horno que posee tres zonas de calentamiento y asegurar uniformidad. Se utiliza un sistema refrigeración para evitar daños, que está unido al sistema de salida del gas dentro del tubo.
- ✓ .Las muestras se ingresan y son calentadas durante 15 min. Luego son retiradas y se dejan enfriar.
- ✓ Las muestras se hace la medida de transmisión y se halla los constantes ópticas necesarias y se compara con los resultados con los anteriores para ver cómo evoluciona la muestra al cambio de temperatura.
- ✓ Este procedimiento se repite para la misma película, variando la temperatura del horno de  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  en pasos de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

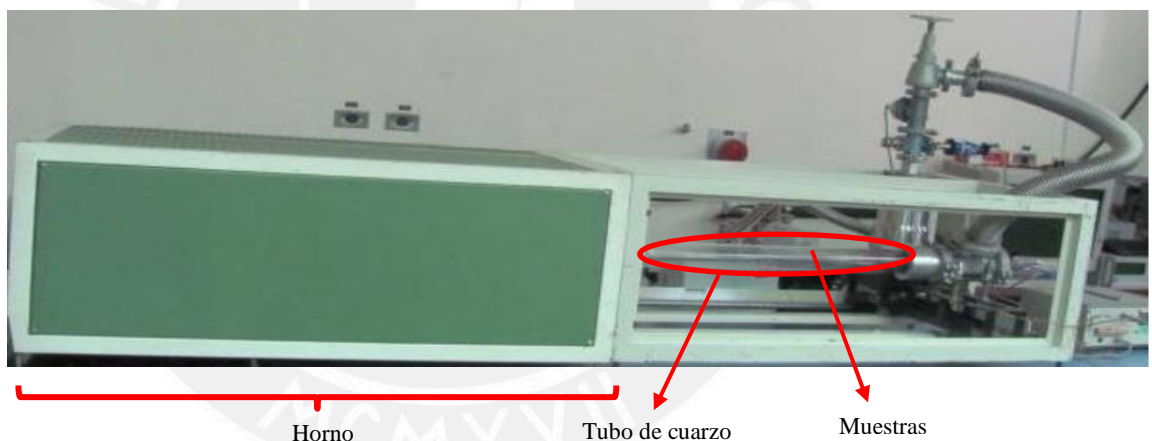


Figura 3.5 Arreglo experimental para el tratamiento térmico

### 3.2. Medidas de FTIR (espectroscopía en el infrarrojo usando la transformada de Fourier)

La presencia de los diferentes enlaces y tipos de moléculas que componen el material puede ser determinada a través de medidas usando la técnica de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) (Bullot J., 1987). Las muestras con sustratos de silicio (Si) fueron medidas sus espectros de absorción obtenidos en la sección de Química, Laboratorio de análisis instrumental de la PUCP y se usó un

espectrofotómetro 100 de la empresa Perkim Elmer en el rango espectral de  $400\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

FTIR es un método usado durante más de setenta años, donde la radiación IR pasa a través de una muestra, parte de la radiación infrarroja se absorbe por la muestra y la otra parte es transmitida, es decir detecta la absorción en el rango del infrarrojo que nos da información de los modos vibracionales de los enlaces atómicos presentes en la muestra, es como su huella digital molecular de esta. Esto hace a la espectroscopia infrarroja útil para varios tipos de análisis como:

- ✓ Identificar materiales desconocidos.
- ✓ Determinar la calidad o la consistencia de una muestra
- ✓ Determinar la cantidad de componentes de una mezcla

Un espectro infrarrojo representa la composición de la muestra a través de picos de absorción que corresponden a las frecuencias de las vibraciones entre los enlaces de los átomos que componen el material. La combinación de picos depende de cada material, no se repite en otro, el tamaño de los picos nos indica la cantidad de enlaces presentes.

El FTIR, usa un interferómetro de Michelson (figura 3.6) que envía una señal con todas las frecuencias infrarrojas. La señal puede ser medida muy rápidamente lo cual le da una ventaja a esta técnica.

Los interferómetros emplean un divisor de haz que divide al haz fijo en una posición y el otro haz se refleja en otro espejo plano que tiene la libertad de moverse una corta distancia (usualmente pocos milímetros). Los dos haces luego de reflejarse en sus respectivos espejos se recombinan cuando llegan de nuevo al divisor de haz. Debido a que el camino que un haz viaja es fijo y la del otro haz va cambiando según se mueva el espejo, la señal detectada debido a interferencia de los haces cuando se recombinan y es detectada se llama interferograma. La señal resultante tiene información de todas las frecuencias del infrarrojo que proviene de la fuente y está en función de una coordenada espacial o temporal que describe la variación de un camino, además esto hace que las mediciones sean extremadamente rápidas.



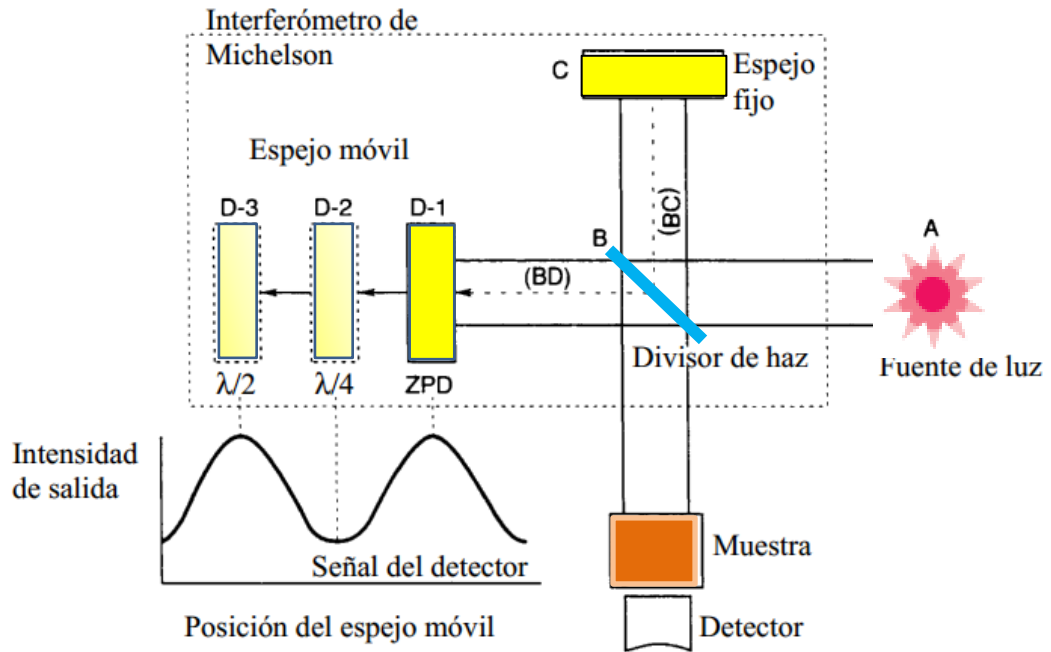


Figura 3.6 Esquema de un interferómetro de Michelson. Cuando los espejos C y D están a la misma distancia del divisor de haz, los haces reflejados no tienen diferencia de camino óptico ( $BC=BD$ ) en consecuencia llegan en fase al detector y la intensidad de la señal resultante se encuentra en su máximo. Este punto se denomina punto de diferencia nula (ZPD, zero path difference). Cuando el espejo D se desplaza, la señal resultante para una luz monocromática es una sinusoide, como se muestra en la figura.

El análisis de estos resultados requiere tener un espectro de frecuencias con el fin de identificar las frecuencias que indican los enlaces presentes en la muestra, es necesario decodificar el interferograma medido, esto se logra a través de la transformada de Fourier. Esta sirve entonces para pasar del dominio del tiempo o camino óptico al de frecuencias y reconstruir el espectro a partir del interferograma. El cálculo lo procesa un computador y muestra al usuario la información espectral deseada para el análisis. Antes de colocar la muestra se hace un espectro de referencia sin colocar ninguna muestra en el camino del haz, este espectro de fondo lo usa el interferómetro para restarlo con el espectro registrado con la muestra.

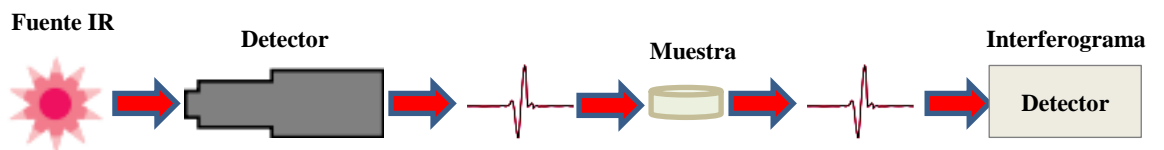


Figura 3.7 Esquema de funcionamiento de un espectrómetro

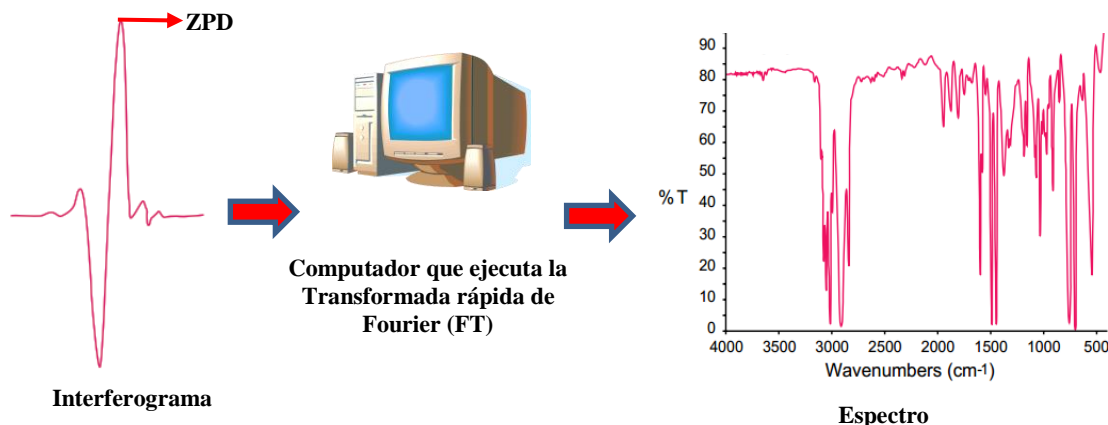


Figura 3.8 Proceso de análisis usando FTIR

Las bandas o líneas de absorción en el IR que se han podido encontrar descritas en la literatura científica se muestran en la siguiente tabla 3.2. En la figura 3.9 se muestra los modos vibracionales enlistados en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Modos vibracionales		
Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Enlaces/Modos Vibracionales	Actividad
850 y 940	Si-N symmetric stretching (Mustafa Anutgan, 2011) (M. Lattemann, 2003) (B.S. Sahu, 2002) (L.S. Patil, 2005) (Y. Xin, 2008) (M. Xu, 2010)	Media-alta
1060 y 1220	Si-O stretching mode (H.P. Löbl, 1998)	Alta-media
2209	Si-H stretching mode (Mustafa Anutgan, 2011) (B.S. Sahu, 2002) (L.S. Patil, 2005) (Y. Xin, 2008) (M. Xu, 2010)	Baja
3350	N-H stretching mode (L.S. Patil, 2005) (M. Xu, 2010) (V.D. Akhmetov, 2009)	Media

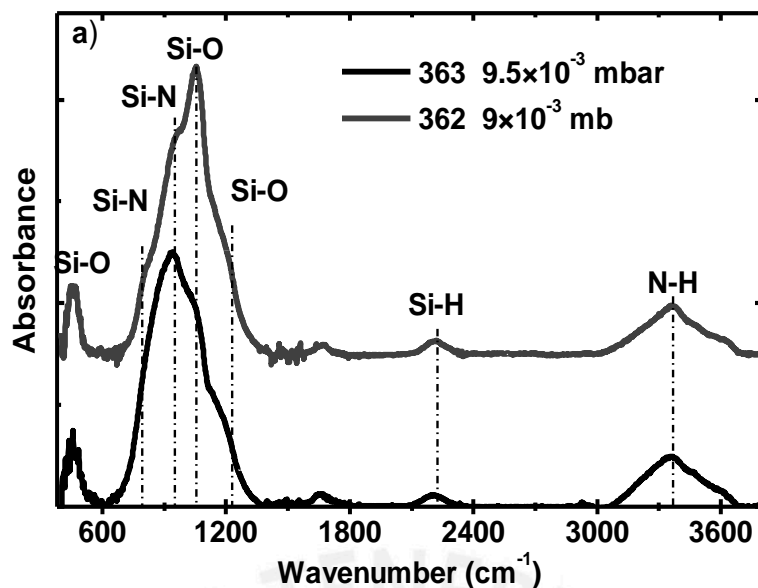


Figura 3.9 Modos vibracionales identificados en las muestras de a-SiN 362 y 363

### 3.3. Medidas espectroscópicas de UV/VIS/NIR

La espectroscopia de transmisión en el rango ultravioleta visible e infrarrojo cercano es usada porque permite caracterizar a películas delgadas o gruesas determinando sus parámetros ópticos (Swanepoel, 1983; Faraldos, 2002). Para tal fin el sustrato de la película debe ser transparente en el rango de UV/VIS/IR. Las muestras con sustratos con fluoruro de calcio  $\text{CaF}_2$  fueron caracterizadas con medidas espectroscópicas de UV/VIS en la sección de Química, Laboratorio de análisis instrumental de la PUCP, el equipo usado Agilent 8453 espectrofotómetro UV-Visible las medidas se realizaron en un rango espectral comprendido entre 190 a 1100 nm y con paso de 1 nm entre cada medida.

La muestra recibe radiación electromagnética que la absorbe o la transmite, dependiendo de la longitud de onda de la radiación. La radiación que es absorbida es la necesaria para excitar a los electrones de valencia cambiando su nivel de energía, esto dependerá del ancho de banda del material. El espectrofotómetro, es un instrumento óptico tipo dispersivo que sirve para medir la transmitancia, está compuesto por una fuente de luz con fuentes de luz: una lámpara de tungsteno para el rango ultravioleta y visible, y otra lámpara de deuterio para el rango infrarrojo cercano, un monocromador que selecciona la longitud de onda, funciona como elemento dispersor, y un sistema

óptico de colimación sobre la muestra, un porta muestra, un detector de luz y un sistema de lectura para la señal detectada. La luz sale de la fuente y pasa por monocromador que selecciona un rango muy pequeño de frecuencias. Se hace una primera medida sin colocar ninguna muestra, teniendo como referencia el aire y luego una segunda media con la muestra, la señal registrada es el cociente entre la señal con la muestra y la de referencia. Cuando no hay muestra obviamente la transmisión que detecta el espectrofotómetro llega al 100 % de transmisión, de tal manera que cuando se tome el espectro con la muestra el porcentaje de transmisión  $T(\lambda)$  se obtiene como el cociente de la señal detectada respecto a la que se obtuvo para el fondo en cada valor de longitud de onda ( $\lambda$ ).

La instrumentación asocia entonces los niveles de señal registrados con la curva de reflectancia que tiene almacenada como calibración de ese patrón. Durante la adquisición del espectro de la muestra el tanto por ciento de reflexión  $R(\lambda)$  se obtiene como el cociente del nivel de señal medida para la muestra respecto a la señal correspondiente durante la toma del fondo multiplicado por la curva de reflectancia calibrada del patrón de referencia. La transmitancia queda definida como la fracción entre la radiación transmitida  $P$  a través de la muestra y la radiación incidente  $P_0$  o de referencia ( $T = P/P_0$ ) (Skoog D. A., 2007) .

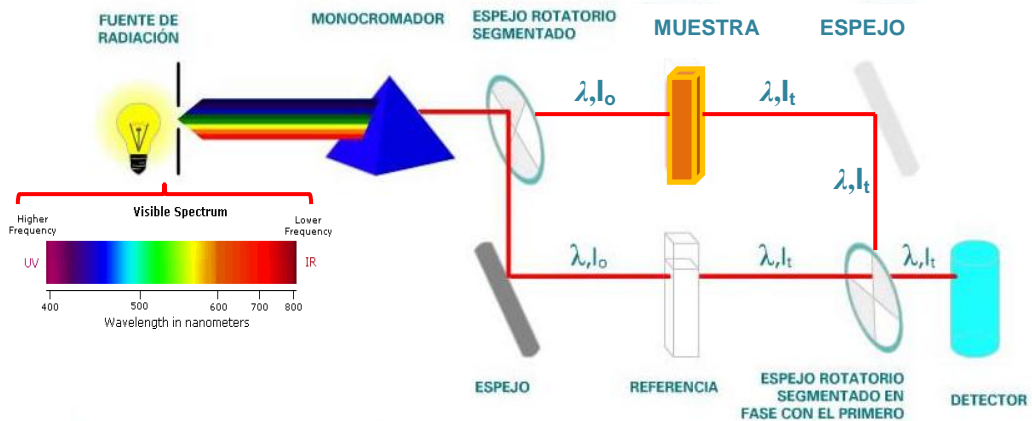


Figura 3.10 Esquema de un espectrofotómetro.



Figura 3.11 Espectrofotómetro de UV/VIS/IR usado para medir las muestra de a-SiN

### 3.4. Determinación de las propiedades ópticas

Cuando las ondas electromagnéticas interactúan con un material de cierto espesor atravesándolo, este haz se ve modificado dependiendo de las propiedades ópticas del material, en nuestro caso el material serán películas delgadas amorfas semiconductoras de nitruro de silico a-SiN. A partir de la transmitancia, podemos despejar el coeficiente de absorción, el espesor de la muestra y finalmente obtener la energía de ancho de banda.

Basado en el trabajo de Swanepoel (Swanepoel, 1983) en el cual determina las constantes ópticas de películas delgadas a partir de un espectro de transmisión. El trabajo fue extendido y mejorado (F, 2003), la limitación que presentaba era que el espectro de transmisión debe tener varias franjas de interferencia. Este inconveniente fue superado por (Chambouleyron I, 1997) (Guerra J.A., 2013)

Swanepoel determina la transmisión en una ecuación asumiendo que el coeficiente de extinción  $\kappa$  es mucho menor al índice de refracción  $n$  en la mayor parte del espectro. Considera además que la película delgada absorbente crece sobre un substrato transparente (absorbancia nula  $\alpha = 0$ ).

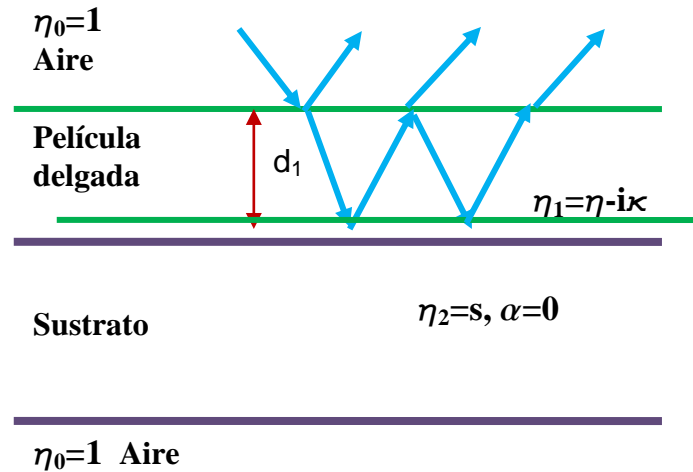


Figura 3.12 Esquema del comportamiento de la luz que pasa a través de una película delgada sobre un sustrato transparente, en la cual se observa el fenómeno de múltiples reflexiones. Sistema aire - película delgada – sustrato-aire

La expresión de transmitancia de (Swanepoel, 1983) obtenida a partir de la interacción de las ondas electromagnéticas con la materia y haciendo la aproximación  $k \ll n$  es:

$$T = \frac{Ax}{B - C \cos(\varphi)x + Dx^2} \quad (3.1)$$

Donde:

$$A = 16n^2s \quad (3.2)$$

$$B = (n + 1)^3(n + s^2) \quad (3.3)$$

$$C = 2(n^2 + 1)(n^2 - s^2) \quad (3.4)$$

$$D = (n - 1)(n - s^2) \quad (3.5)$$

$$\varphi = \frac{4\pi nd}{\lambda} \quad (3.6)$$

$$x = \exp(-\alpha d) \quad (3.7)$$

El sistema es el que se describe en la figura 3.12, donde el índice de refracción del aire es aproximadamente  $n_o=1$ , el espesor de la película  $d$ , el índice de refracción de la película complejo  $n-ik$ , donde  $k$  es el coeficiente de extinción que depende del coeficiente de absorción  $\alpha$ ,  $k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}$ , el índice de refracción del sustrato  $s$  y de espesor mucho mayor que el de la película. Si consideramos  $\cos(\varphi) = \pm 1$ , en la ecuación de transmitancia (3.1) se obtienen las expresiones correspondientes a los mínimos  $T_m(\lambda)$  y máximos  $T_M(\lambda)$  del espectro obtenido de una película con las características

mencionadas que se describen en los espectros construir envolventes.

$$T_M = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \quad (3.8)$$

$$T_m = \frac{Ax}{B + Cx + Dx^2} \quad (3.9)$$

En la figura 3.13, se distinguen los máximos y mínimos del espectro de transmisión y diferentes zonas de absorción, por lo que se divide el espectro de transmisión en zonas de absorción fuerte, absorción media, absorción débil y una zona transparente. Se reconocen oscilaciones de franjas de interferencia bien definidas, salvo en la zona de absorción fuerte. Estas oscilaciones se deben a las múltiples reflexiones dentro de la película y son apreciables dependiendo de su espesor.

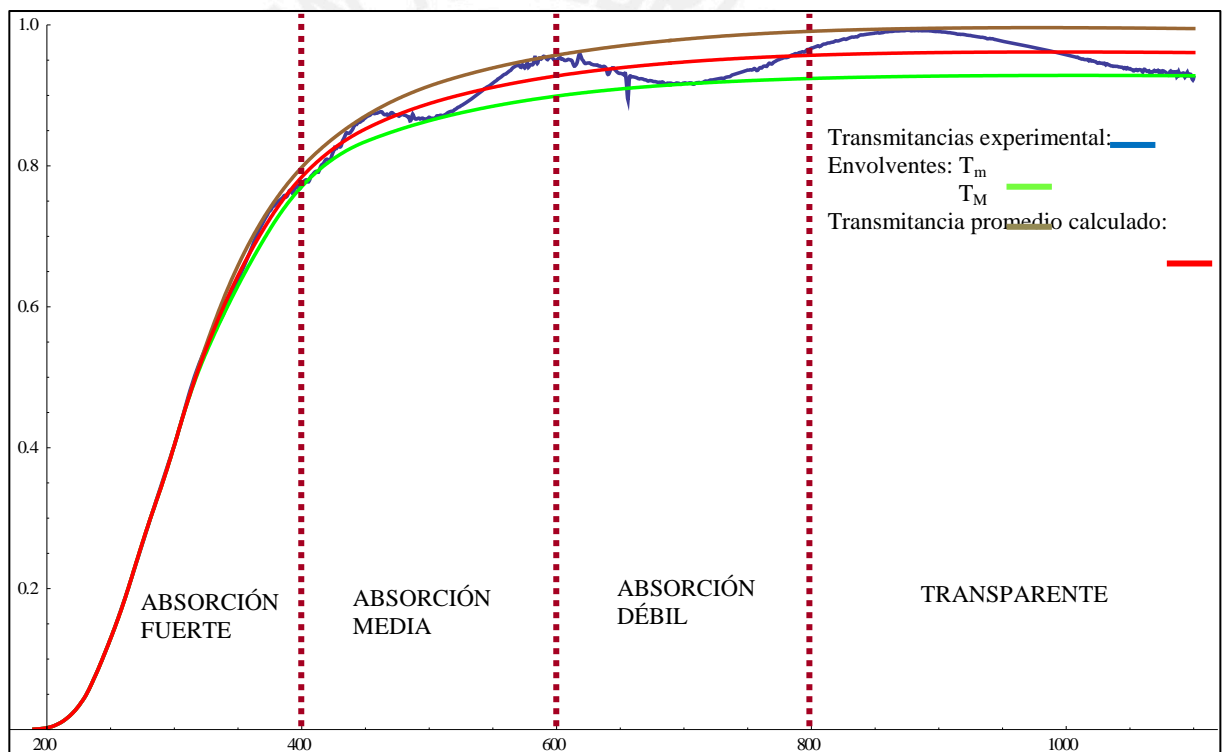


Figura 3.13 Espectro de transmisión de la película 363 sin tratamiento

El índice de refracción del sustrato no absorbente es obtenido usando su espectro de transmisión  $T_s$  (sin película). El índice de refracción del sustrato  $s$  es:

$$s = \frac{1}{T_s} + \sqrt{\frac{1}{T_s^2} - 1} \quad (3.10)$$

Asumiendo  $\alpha = 0$  y  $x < 1$ , en la región de absorción débil y media con el índice de refracción del sustrato y las envolventes superior  $T_M(\lambda)$  e inferior  $T_m(\lambda)$ , ya determinadas, se calcula el índice de refracción de la película, a partir de:

$$n(\lambda) = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - s^2}} \quad (3.11)$$

donde:

$$N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2} \quad (3.12)$$

El espesor de la película se puede calcular a partir del índice de refracción de la película correspondiente a dos mínimos o máximos consecutivos y la ecuación básica de interferencia de ondas, pero este espesor es muy sensible a errores.

$$2nd = m\lambda \quad (3.13)$$

$$d_1 = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (3.14)$$

Siendo  $m$  el orden interferencial. Una vez obtenidos los valores de  $n$  y el valor medio de los  $d_1$ , podemos utilizar la ecuación de interferencia para determinar el orden interferencial  $m_1$  correspondiente al primer extremo.

$$\frac{l}{2} = 2d \left( \frac{n}{\lambda} \right) - m_1, \quad l = 1, 2, 3, \dots \quad (3.15)$$

El intercepto  $m_1$  de esta ecuación nos proporciona el valor del orden interferencia y la pendiente ( $2d$ ) nos da un espesor de la película más preciso. La absorbancia  $x$  se calcula usando la envolvente superior  $T_M(\lambda)$  a partir de:

$$x = \frac{E_M - [E_M^2 - (n^2 - 1)^3 (n^2 - s^4)]}{(n - 1)^3 (n - s^2)} \quad (3.16)$$

Donde:

$$E_M = \frac{8n^2 s}{T_M(\lambda)} + (n^2 - 1)(n^2 - s^2) \quad (3.17)$$

Deducido  $x$ , se puede calcular el coeficiente de absorción  $\alpha$ :  $\alpha = -\frac{\ln(x)}{d}$  (3.18)



En la zona de absorción fuerte las franjas de interferencia no hay oscilaciones, entonces el índice de refracción se calcula extrapolando los valores ya obtenidos en el resto del espectro. La absorbancia es determinada a partir de la ecuación 3.1 por las curvas  $T_M$ ,  $T_m$ ,  $T_i$  y  $T_\alpha$ . La curva  $T_\alpha$  es obtenida integrando la ecuación de interferencias entre un mínimo y un máximo adyacente.

$$T_\alpha = \sqrt{T_M \cdot T_m} \quad (3.19)$$

$$T_i = 2 \frac{T_M T_m}{T_M + T_m} \quad (3.20)$$

Usando el método de Swanepoel, se puede determinar a partir del espectro de transmisión y usando las franjas de interferencia las constantes ópticas. Generando las envolventes y con el índice del sustrato ya calculado, se obtiene el índice de refracción, con el corrimiento de fase se obtiene el espesor, y con estos dos el coeficiente de absorción. A partir del coeficiente de absorción podremos determinar el ancho de banda que es nuestro principal interés, obtenido de la región de absorción fundamental.

Entre el coeficiente de absorción y el espesor no hay un vínculo directo. El primero es una característica fundamental del material mientras que el segundo es simple geometría del material. No obstante, cuando se trata de medir el ancho de banda esto es solo posible con una medida de absorción en la región de absorción fundamental, y si el material no es lo suficientemente delgado no es posible medir esta región debido a que la absorbancia del material es demasiado alta para poder ser resuelta por el espectrofotómetro. Esto significa un compromiso, ya que si la película delgada no es lo suficientemente gruesa, tampoco es posible aplicar los métodos que calculan el coeficiente de absorción a partir de medidas de transmitancia óptica (Guerra, 2010). La dificultad del método de Swanepoel para obtener el ancho de banda es óptimo cuando hay muchas oscilaciones y se contraponen a nuestro interés.

Este problema en el método de Swanepoel se mejora con la propuesta de Guerra (Guerra J.A., 2013) que permite determinar las constantes ópticas de películas que no presentan un suficiente número de franjas en el espectro de transmitancia. Además, este método se implementó en el software Wolfram Mathematica, donde primero se construyen las envolventes de manera simple ubicando los mínimos y máximos en el

espectro de transmisión y con un algoritmo de interpolación spline. Las envolventes solo son usadas para calcular la curva  $T\alpha$ , que es la transmisión en ausencia de del efecto de interferencia, figura 3.14.

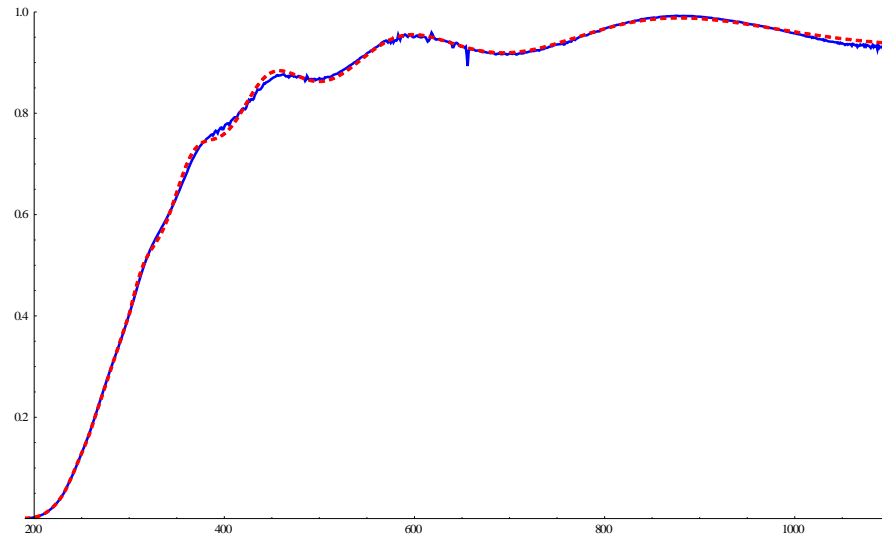


Figura 3.14 Espectro de transmisión y ajuste usando el método Guerra

Guerra modela índice de refracción con la fórmula de dispersión de Cauchy:

$$n = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4} \quad (3.21)$$

Donde, A, B y C son constantes.

Con el espectro de transmisión, la curva  $T\alpha$  y tomando encuentra el espesor y los parámetros del modelo del índice de refracción utilizado, se hace un ajuste de curva tomando como restricción la curva  $T\alpha$  con el fin de fijar el borde de absorción y evitar cualquier variación de los cuatro parámetros fuera de esta restricción. Del ajuste son obtenidos los parámetros  $d$ ,  $A_n$ ,  $B_n$  y  $C_n$ .

Conocidos estos parámetros y con la ecuación del índice de refracción, el coeficiente de absorción es determinado. Se probó con diferentes datos y simulaciones para comparar este método con el de Swanepoel y el software Puma 1, donde los resultados obtenidos muestran una mejora considerable.

## Capítulo IV

El objetivo de este capítulo es analizar la variación de los modos vibracionales y la energía del ancho de banda de las películas delgadas de  $\alpha$ -SiN bajo la influencia de la exposición al medio ambiente por lo tanto de oxígeno y después de tratamientos térmicos a distintas temperaturas. Mayores detalles sobre la exposición de las muestras al medio ambiente y sobre los tratamientos térmicos revisarlos en el capítulo III.

### 4.1 Resultados y discusión.

De las muestras depositadas se seleccionaron aquellas con espesores similares. Así mismo con el fin de evaluar el efecto de la presión de deposición en la estabilidad química del material se toman muestras con espesores parecidos a diferentes presiones de trabajo, ver tabla 4.1.

**Tabla 4.1** En la tabla se presenta el código de las muestras, el espesor y la presión durante la deposición.

Muestra	Espesor (nm)	Presión de trabajo (mbar)
362	558	$9,0 \times 10^{-3}$
363	542	$9,5 \times 10^{-3}$
374	593	$10,0 \times 10^{-3}$
470	579	$15,0 \times 10^{-3}$
469	589	$20,0 \times 10^{-3}$

Como se mencionó en el capítulo 3, la espectroscopia de FTIR permite identificar el tipo de enlace predominante en la muestra a través de los picos en las frecuencias características de los modos vibracionales, obtenidos de la literatura. La influencia de la oxigenación a través de los tratamientos térmicos puede ser evaluada con los picos de absorción de IR. Por otro lado estas variaciones tienen un efecto sobre las constantes ópticas como índice de refracción y ancho de banda.

En esta sección vamos a analizar la evolución de las posiciones de los picos relevantes de los espectros de FTIR. Se observan cinco picos. Uno importante se encuentra en el área de distribución de  $622 \text{ cm}^{-1}$  a  $1368 \text{ cm}^{-1}$ . Este corresponde a la superposición de cuatro tipos de enlace. Las bandas a  $850 \text{ cm}^{-1}$  y  $940 \text{ cm}^{-1}$  se asignan a Si-N modo symmetric stretching. Las bandas a  $1060 \text{ cm}^{-1}$  y  $1220 \text{ cm}^{-1}$  corresponden a la

Si-O modo stretching. La banda a  $2209\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a Si-H modo stretching. Finalmente, la banda a  $3350\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la N-H modo stretching, (ver tabla 3.2).

La espectroscopía UV/VIS nos permite obtener las propiedades ópticas de las películas de a-SiN como el espesor de la muestra y el coeficiente de absorción. Este último es fundamental para determinar la energía de ancho de banda (revisar capítulo 2). A partir de la información de los espectros UV/VIS, obtenemos el ancho de banda de Tauc, la energía de Urbach y la energía de iso absorción E04.

## **4.2. Análisis de los espectros FTIR-UV/VIS de las películas de a-SiN en el tiempo.**

En esta sección mostramos los resultados obtenidos de las muestras a-SiN analizadas a través del tiempo. Determinamos la energía de Tauc y la energía E04 y las correlacionamos con el efecto de la modificación de los enlaces relacionados a la incorporación de oxígeno. Así mismo la capacidad y el tiempo de saturación es también evaluado.

### **4.2.1. Análisis de los espectros FTIR con el tiempo.**

Las muestras 362, 363, 374, 370 y 369, fueron depositadas a presiones que aumentan según han sido mencionadas (tabla 4.1). Nuestro objetivo es analizar la evolución en el tiempo de los enlaces Si-N y Si-O. En la figura 4.1 mostramos los espectros de absorbancia de FTIR para dichas muestras y la comparación de sus espectros en los dos primeros días, donde el día uno es el día siguiente de su fabricación. Como se puede apreciar la muestra 362 fue fabricada a baja presión ( $9,0 \times 10^{-3}$  mbar) y presenta un pico relevante en el enlace Si-O, es decir alta presencia de oxígeno y no presenta cambios en su espectro de absorbancia en el día dos a comparación de las otras muestras. Las muestras 363 y 374 tienen un patrones parecidos en sus picos y sus presiones de deposición son muy cercanas  $9,5 \times 10^{-3}$  mbar y  $10,0 \times 10^{-3}$  mbar respectivamente, mientras que las muestras 470 y 469 tienen patrones parecidos entre sí pero diferentes a las muestras anteriores y fueron depositadas a una mayor presión,  $15,0 \times 10^{-3}$  mbar y  $20,0 \times 10^{-3}$  mbar respectivamente. Esta primera

comparación entre las muestras en el primer día nos indica que la presión de  $9,0 \times 10^{-3}$  mbar es una presión crítica de deposición, pues presenta un pico alto en el enlace Si-O y no presenta cambios significativos en su espectro en el día dos. En las muestras fabricadas con mayor presión de trabajo se puede apreciar que el pico Si-N disminuye en el día dos a costa del aumento en el pico de Si-O. Finalmente se observa un cambio drástico en las muestras 470 y 469 fabricadas con aun mayores presiones. La figura tal muestra los espectros de ir ordenados de menor a mayor presión de deposición.

La figura 4.2 (a) comparamos los espectros en el tiempo de la muestra 362 y como se intuía al no exhibir un mayor cambio en el día dos en su composición no evoluciona en el tiempo. La figura 4.2 derecha muestra con mayor detalle los picos de los enlaces Si-O, Si-N y N-H, los cuales pueden tener cambios importantes. El espectro del día 1 de la muestra 362 es el único que presenta alto grado de oxígeno, a esta presión de deposición, la película alcanza su saturación después de ser fabricada.

Por otro lado, la muestra depositada bajo una presión de  $9,5 \times 10^{-3}$  mbar (363) y  $10,0 \times 10^{-3}$  mbar (374) presentan un comportamiento de oxigenación parecido. La evolución de los picos de Si-O sugiere que al pasar el tiempo expuesta al medio ambiente se oxida. La figura 4.3 corresponde al espectro de infrarrojo para la muestra 363, pero no tenemos una gráfica similar para la muestra 374 debido a que las mediciones en el tiempo se vieron interrumpidas porque dicha película se rompió.

Otro escenario se ve en el comportamiento de las películas depositadas a  $15,0 \times 10^{-3}$  mbar (470) y  $20,0 \times 10^{-3}$  mbar (469) que tienen entre sí un espectro de absorción parecido, con respecto a las películas 363 y 374. Estas presentan un crecimiento rápido en el pico Si-O pero acostado de que disminuya el de Si-H, es decir se oxigenan rápidamente. Las figuras 4.4 y 4.5 muestran los espectros de absorción infrarrojo en el tiempo de las películas 470 y 469 respectivamente, en ellas se puede observar que el espectro en los últimos días se estabiliza.

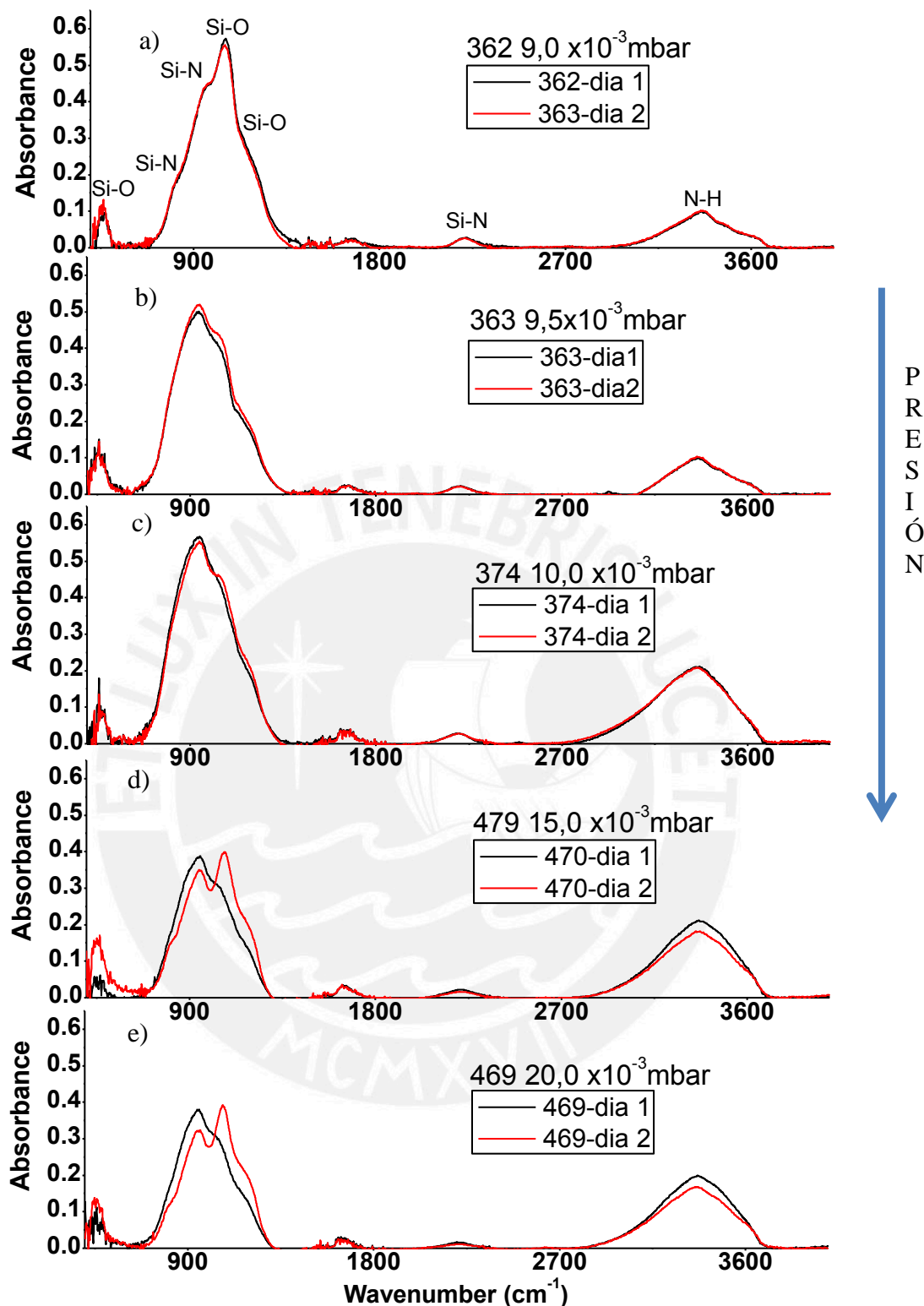


Figura 4.1 Comparación de los espectros de absorción en el infrarrojo de las muestras 362, 363, 374, 470 y 469 para los días 1 y 2. La figura 4.1 a) de la muestra 362 no presenta cambios en el espectro IR, apreciándose un pico pronunciado en el enlace Si-O. La figura 4.1 b) y 4.1 c) de las muestras 363 y 374 muestran cambios lentos en sus espectros IR en el tiempo. Se observa una disminución del enlace Si-N y un aumento del enlace Si-O y la disminución del enlace Si-H. La figura 4.1 d) y 4.1 e) muestran los cambios rápidos en sus espectros IR en el tiempo. Se observa una disminución del enlace Si-N y un aumento del enlace Si-O y la disminución del enlace Si-H

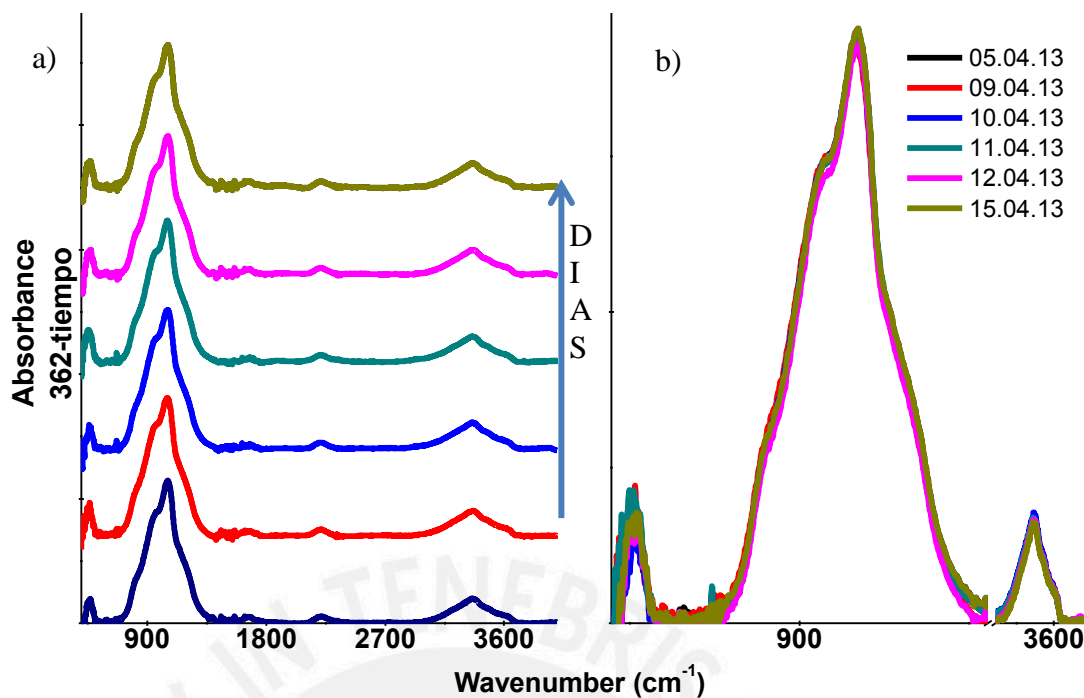


Figura 4.2 a) comparación de los espectros de absorción en el infrarrojo de las muestra 362 en el tiempo y figura 4.2 b) se detalla solo para los picos de con cambios relevantes Si-N, Si-O y N-H.

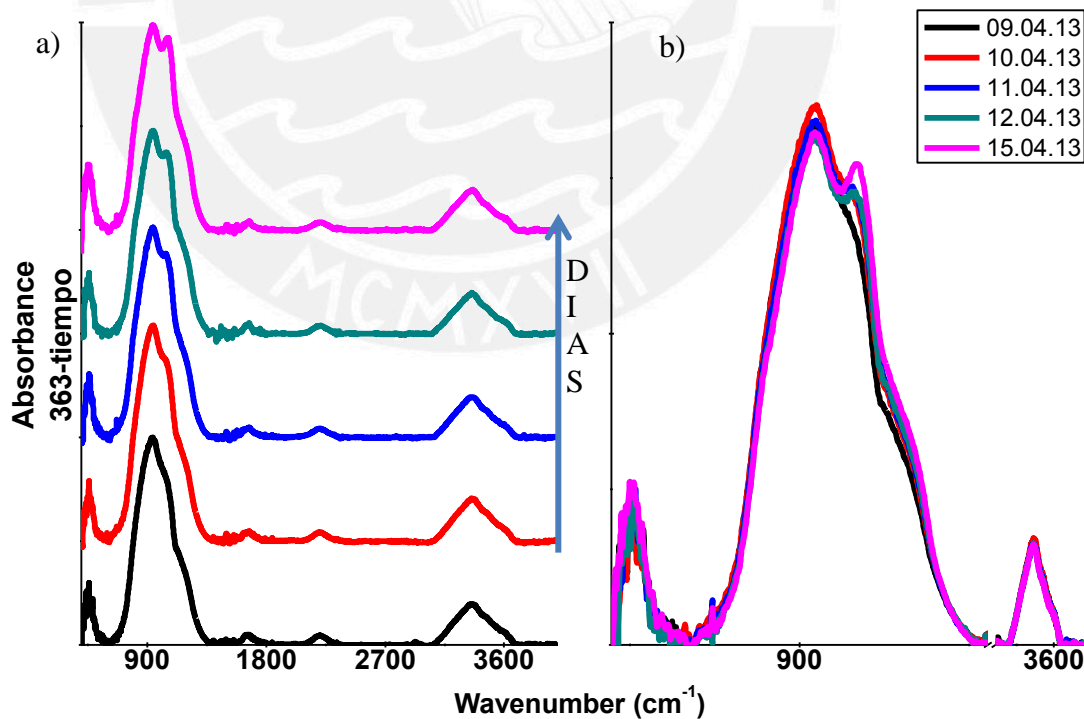


Figura 4.3 a), comparación de los espectros de absorción en el infrarrojo de las muestra 363 en el tiempo y la figura 4.3 b)a se compara solo para los picos Si-N, Si-O y N-H.

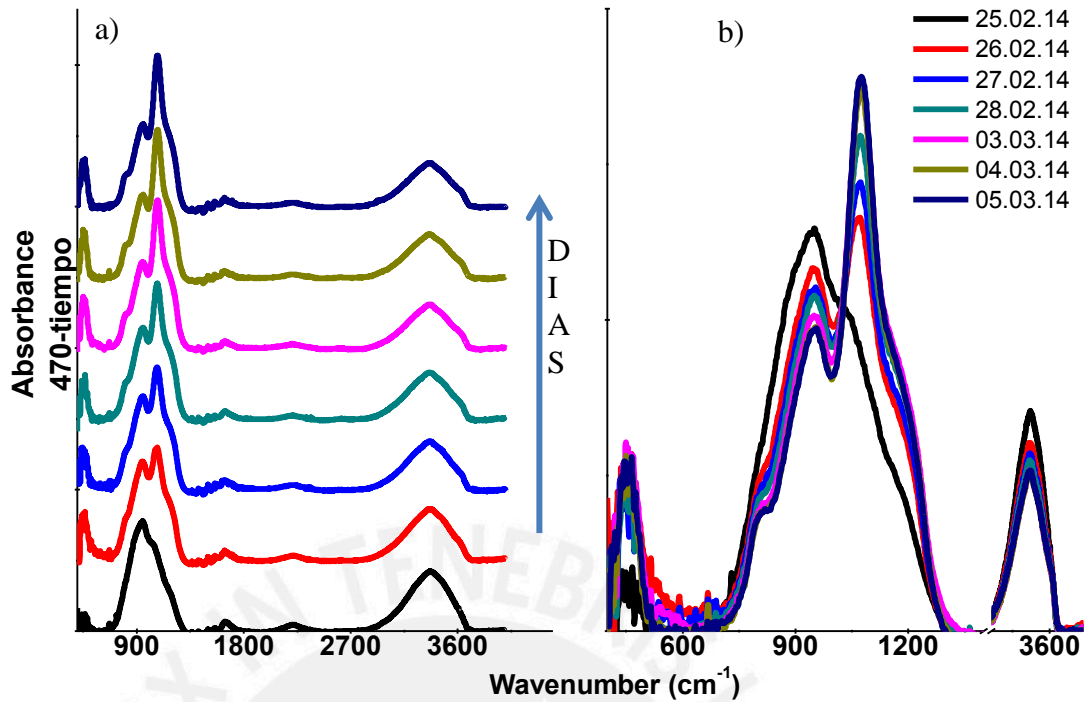


Figura 4.4 a), comparación de los espectros de absorción en el infrarrojo de las muestra 470 en el tiempo y figura 4.4 b) se compara solo para los picos Si-N, Si-O y N-H.

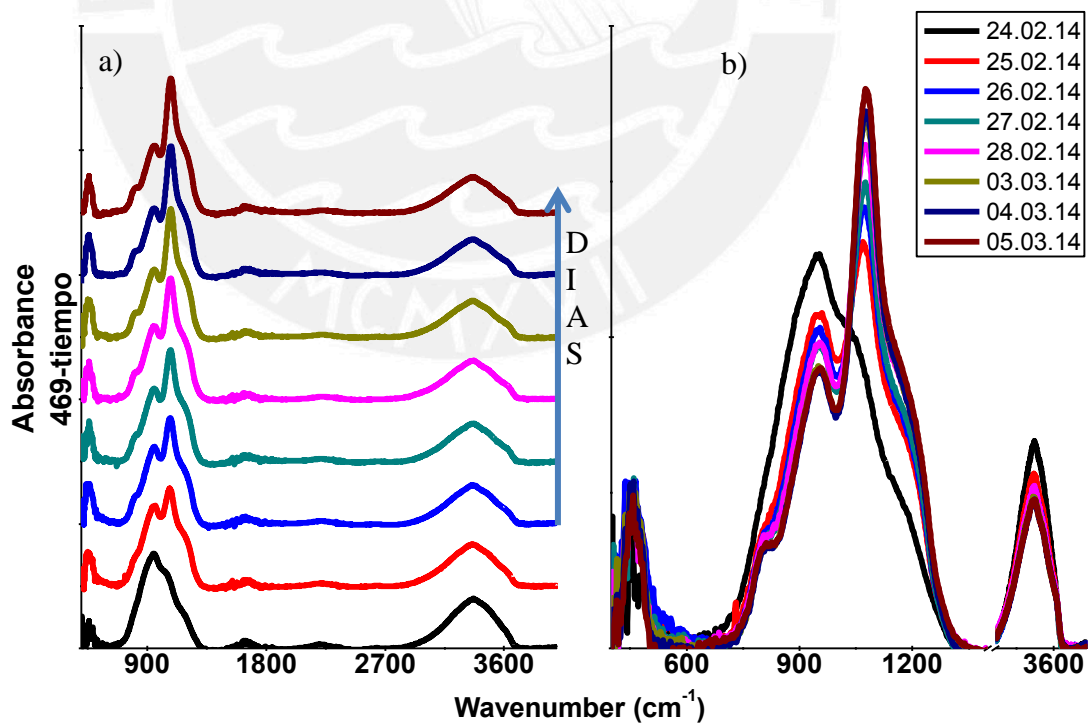


Figura 4.5 a), comparación de los espectros de absorción en el infrarrojo de las muestra 469 en el tiempo y figura 4.5 b) se compara solo para los picos Si-N, Si-O y N-H.



El área debajo de cada pico en el espectro de absorción nos da la cantidad de enlaces asociado al pico analizado. En vista que las muestras en estudios son amorfas se ha realizado ajustes gaussianos que nos da una descripción razonable de las bandas de absorción. Los picos de apariencia más compleja se deben a la superposición de varias curvas gaussianas de diferentes enlaces.

La presencia de oxígeno después de la deposición de las películas presenta diferentes niveles, probablemente debido al hecho de que el nitrógeno utilizado durante el proceso de deposición tiene oxígeno como impureza.

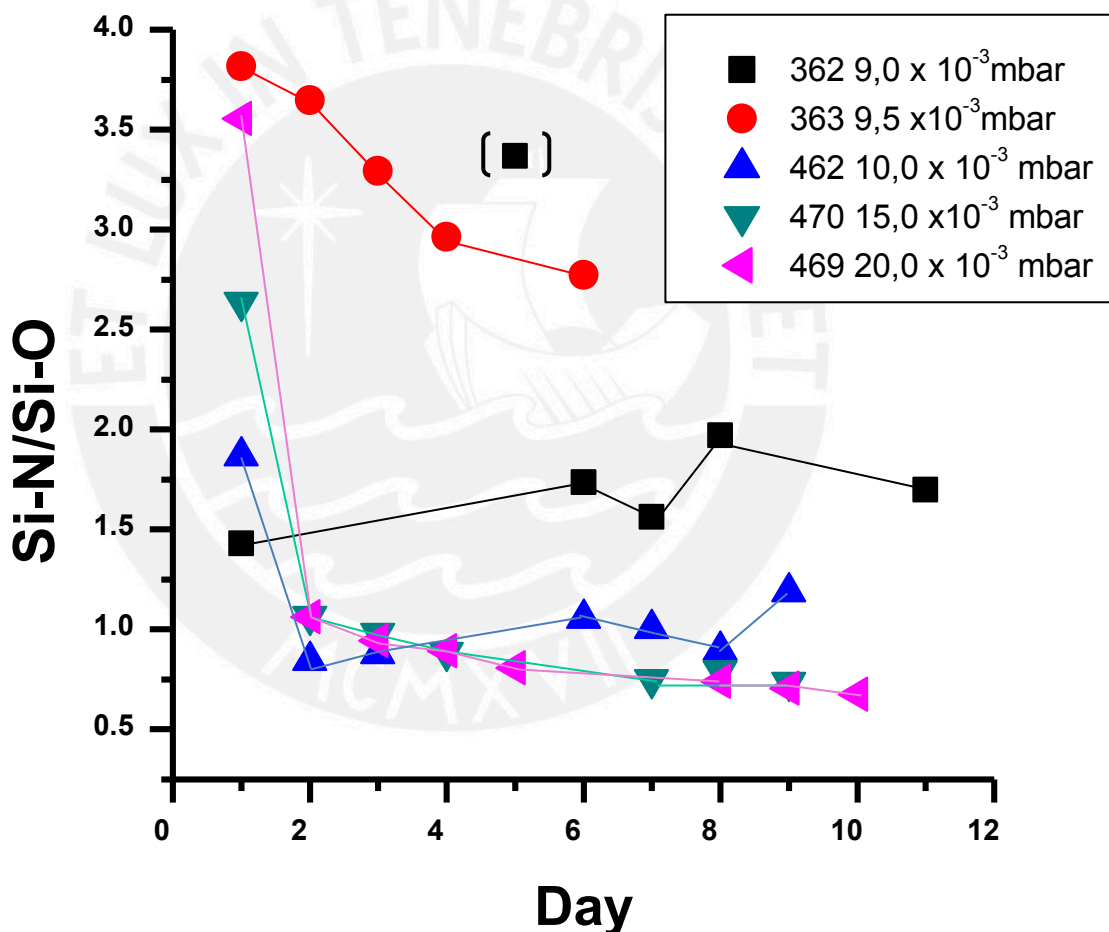


Figura 4. 6 La gráfica muestra la proporción de la presencia de los enlaces Si-N y Si-O en el tiempo.

La figura 4.6 muestra el cambio en el tiempo de los enlaces de Si-N con respecto a los enlaces Si-O, obtenidos de las áreas halladas en el ajuste gaussiano (ver figura tal) de los cuatro picos presentes de los cuales dos son Si-N y dos Si-O, en el rango de 622 cm<sup>-1</sup> a 1368 cm<sup>-1</sup>. La razón se obtuvo de la suma de áreas correspondientes a un mismo tipo de enlace y la división. En la muestra 362 no se observaban cambios en los

espectros y por lo tanto ningún cambio en los enlaces. Si observamos la gráfica correspondiente a esta muestra en la figura 4.6 se ve que no hay cambio significativo salvo en el segundo punto (considerado parte de un error de medición). La muestra 363 (hecha a baja presión) exhibe cambios en los picos cuya variación es lenta en comparación a las muestras antes mencionadas, la muestra se oxigenaba lentamente. Esto último es corroborado con el decaimiento lento en la razón de número de enlaces Si-N sobre el Si-O, mientras que en las muestras 470 y 469 depositadas a mayor presión, se observa claramente que decaen más rápido.

#### 4.2.2. Análisis de los espectros UV/VIS con el tiempo.

Las medidas de transmitancia se llevaron a cabo con el fin de determinar las propiedades ópticas y la banda prohibida de las capas. De los espectros de transmitancia y el uso de un método mejorado de la envolvente, método Guerra (Guerra, 2010) se calculan el espesor, índice de refracción y coeficiente de absorción.

La figura 4.7 muestra a la (a) la transmitancia, en el centro el coeficiente de absorción en escala logarítmica y a la derecha el ajuste de Tauc de las cinco muestras estudiadas.

Agrupamos las muestras 469, 470 y 374. La transmitancia de este grupo presenta oscilaciones parecidas (ver figura 4.8 izquierda) por tener espesores parecidos.

En la figura 4.8 se observa para las muestras 374, 470 y 469, en el día 1, que las gráficas de transmitancia sufren un corrimiento hacia valores de longitud de onda mayores según aumenta la presión en el proceso de deposición, al igual que la energía E04 (figura 4.8 centro) y la energía de Tauc (figura 4.8 izquierda).

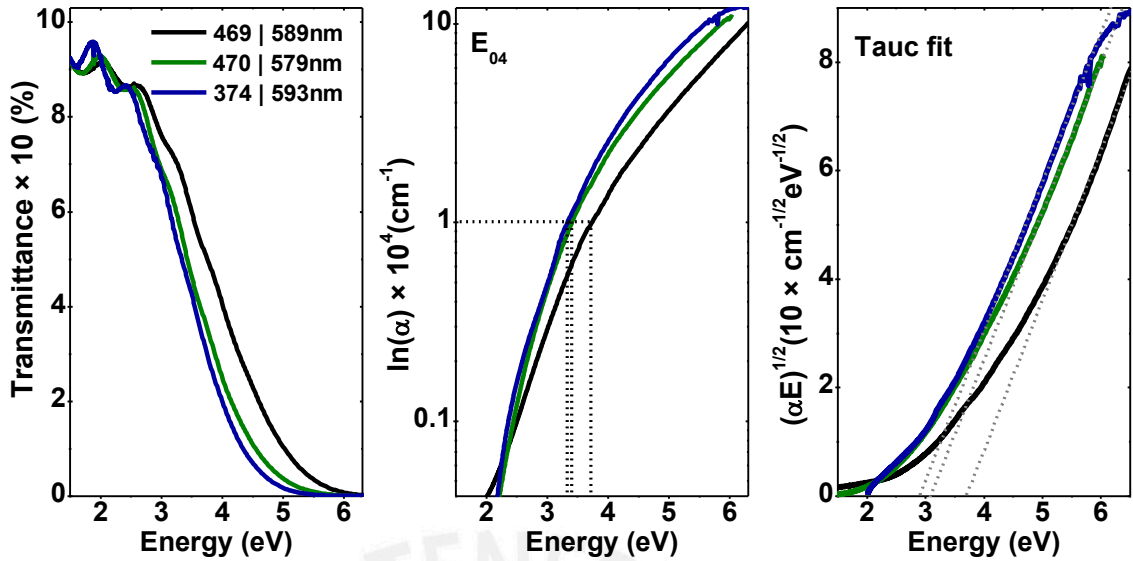


Figura 4.8 Transmittancia, energía E04 y energía de Tauc para las muestras 374, 469 y 470 para el día 1.

Observamos primero el cambio del ancho de banda para el E04 y Tauc en los dos primeros días (figura 4.9) donde las energías de las muestras mantienen una relación con la presión de deposición, a mayor presión de deposición mayor energía y esta relación se mantiene en el segundo día, pero además se observa que las energías de las muestras aumentan.

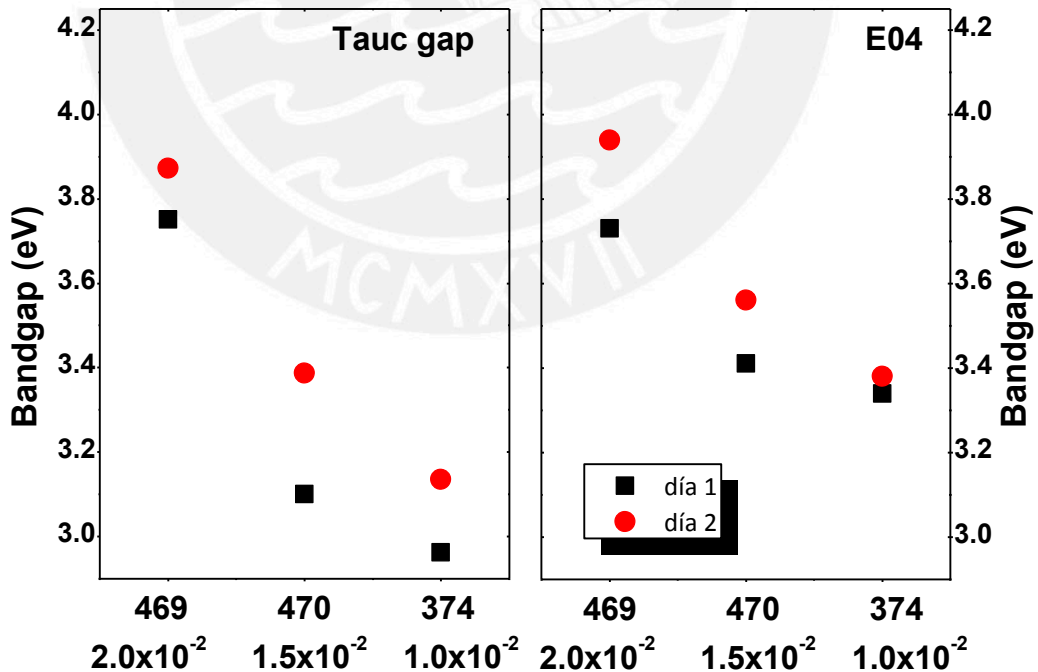


Figura 4.9 Energía de Tauc y energía de iso-absorción E04 para los días 1 y dos de las muestras 469,470 y 374

Tomamos las muestras 469 y 470 para analizarlas en el tiempo y ver el cambio de la energía, figura 4.10. Se puede apreciar claramente que al inicio hay un incremento

inicial de la energía en el tiempo hasta mantenerse casi constante, manteniendo la relación entre las muestras de la presión de deposición y la energía. Este comportamiento de saturación ha sido observado previamente en los espectros de IR

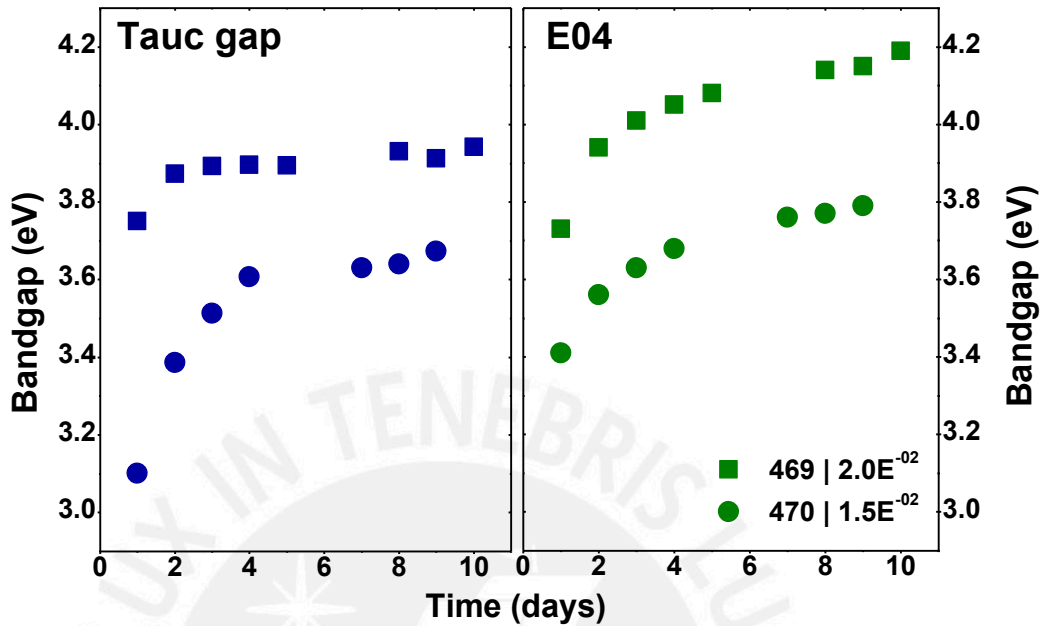


Figura 4.10 Evolución de las energía de Tauc y energía de iso-absorción E04 en el tiempo de las muestras 469 y 470.

El cambio inicial de las energías, Urbach, E04 y Tauc, en el tiempo y su estabilización guarda relación con su composición de enlaces, la muestra se oxigena, esto se apreció en los cambios de picos en el FTIR con el crecimiento de los enlaces Si-O y luego de un tiempo se mantiene prácticamente constante.

Cuando las muestras se estabilizan consideramos que se han saturado. Modelamos la energía en función del tiempo:

$$E_g(t) = E_0 + \Delta E(1 - e^{-\alpha t}) \quad (4.1)$$

Donde:  $E_0$ : Es la energía inicial,  $\Delta E$  es el cambio de energía a un tiempo muy largo y  $\alpha$  es la constante de decaimiento o rapidez de saturación.

Usando un ajuste de tipo (4.1) podemos obtener los parámetros  $E_0$ ,  $\Delta E$  y  $\alpha$ . La energía de saturación es la energía a un tiempo muy largo, donde se mantiene constante puesto que ya no hay cambios en su estructura. Acomodando:

$$E_g(t) = E_0 + \underbrace{(E_{saturación} - E_0)}_{\Delta E} (1 - e^{-\alpha t})$$

$$E_{saturación} = E_0 + \Delta E \quad (4.2)$$

La energía  $E_{\text{saturación}}$  se calcula usando la fórmula (4.2) y  $\alpha$  es la constante de decaimiento o rapidez de saturación.

Los valores obtenidos para dichos ajuste son:

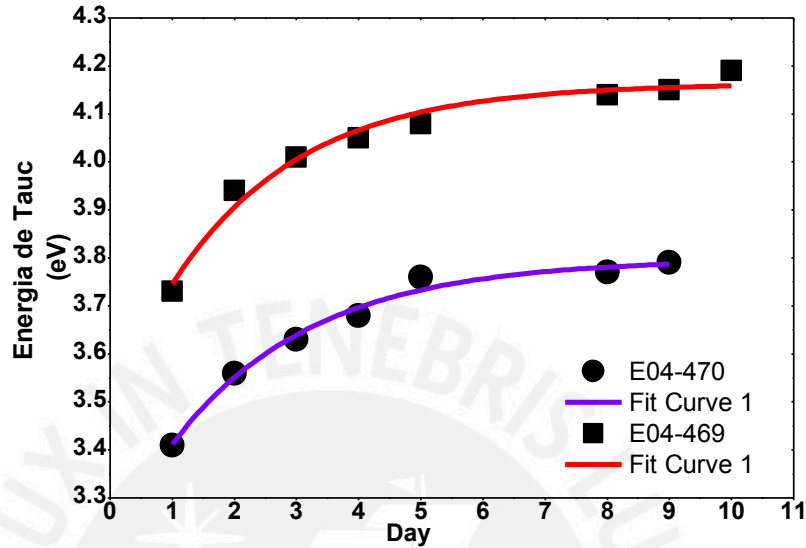


Figura 4.11 Ajuste de las muestras 469 y 470 la gráfica de evolución de las energía de Tauc en el tiempo.

Tabla 4.2 Datos en el ajuste en las gráficas de energía E04					
	Presión (mbar)	$E_o$ (eV)	$E_g$ (eV)	$E_{\text{saturación}}$ (eV)	Alfa ( $\text{día}^{-1}$ )
470	$1,5 \times 10^{-2}$	3,194	0,604	3,798	0,4469
469	$2,0 \times 10^{-2}$	3,484	0,679	4,163	0,4852

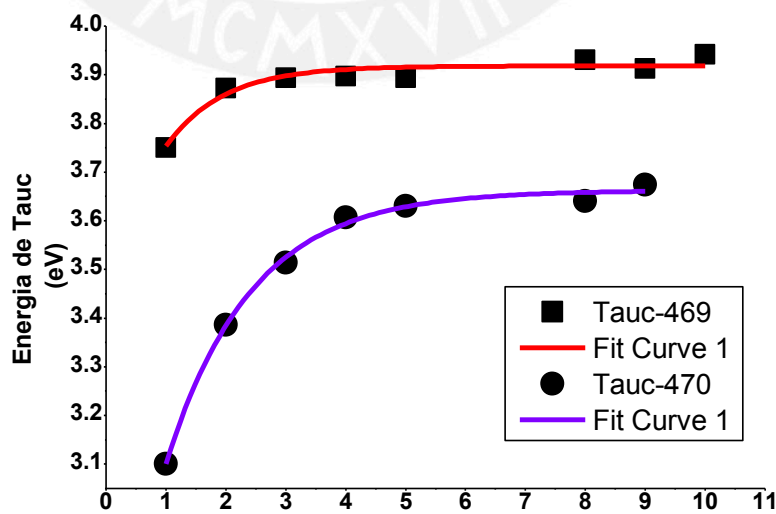


Figura 4.12 Ajuste de las muestras 469 y 470 la gráfica de evolución de las energía de Tauc en el tiempo.

Tabla 4.3 Datos en el ajuste en las gráficas de energía de Tauc					
	Presión (mbar)	$E_o$ (eV)	$E_g$ (eV)	$E_{\text{saturación}}$ (eV)	Alfa ( $\text{día}^{-1}$ )
470	$1,5 \times 10^{-2}$	2,52	1,137	3,657	0,704
469	$2,0 \times 10^{-2}$	3,45	0,469	3,919	1,046

Se observa en ambas tablas 4.2 y 4.3 que la energía de saturación y la rapidez de saturación  $\alpha$  aumenta conforme la presión de trabajo aumenta. Es decir se estabiliza más rápido guardando correlación con los observado anteriormente en las medidas de espectros IR.

### 4.3. Análisis de los espectros FTIR-UV/VIS de las películas de *a*-SiN con tratamiento térmico.

En esta sección mostramos los resultados obtenidos para las películas *a*-SiN 362 y 363 sometidas a tratamiento térmico. Estas fueron calentadas de 300 °C a 1000 °C en pasos de 100 °C. Determinamos la energía de Tauc, la energía  $E_0$  y la energía de Urbach para cada muestra después del tratamiento térmico.

#### 4.3.1. Análisis de los espectros FTIR con la temperatura.

Los espectros de FTIR para las muestras 362 y 363 sometidas a cambios de temperatura muestran cambios significativos vibracionales en los picos ubicados en los rangos  $622 \text{ cm}^{-1}$  a  $1368 \text{ cm}^{-1}$  y alrededor de  $3350 \text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a los modos de las bandas a  $850 \text{ cm}^{-1}$  y  $940 \text{ cm}^{-1}$  se asignan a Si-N, la bandas  $1060 \text{ cm}^{-1}$  y  $1220 \text{ cm}^{-1}$  corresponden a la Si-O, finalmente, la banda a  $3350 \text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo N-H. La muestra 362, que no mostró variaciones relevantes en los espectros IR presentó por otro lado cambios significativos bajo los tratamientos térmicos. Estos cambios fueron observados como lentas variaciones en los enlaces de Si-N y Si-O y más rápidos alrededor del pico  $33350 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente al enlace N-H (ver figura 4.13 y 4.14) (Vamvakas, 2004).

Así mismo la muestra 363 presenta cambios más rápidos en sus enlaces a comparación de la muestra 362, (ver figura 4.15). La figura 4.15 compara los espectros de absorción infrarroja de estas muestras a las temperaturas 25°C (AG), 500 °C y 900 °C. Es posible observar los cambios en las áreas bajo estos picos de absorción, por

ende el número de enlaces de Si-N y Si-O. La figura 4.16 a) muestra con mayor detalle los cambios y el comportamiento general de la oxidación. La figura 4.16 b) muestra la variación de las áreas de los picos de absorción relevantes versus la temperatura del tratamiento térmico. Una disminución de los modos Si-N y un aumento de los modos de Si-O se observa con mayor rapidez en la muestra que fue fabricada a mayor presión. El modo vibracional N-H, presenta un cambio significativamente rápido con el aumento de temperatura del tratamiento térmico. Este pico eventualmente desaparece (ver figura 4.17). Por otro lado, la rapidez de cambio es mayor en la película 363 que fue fabricada a mayor presión. Este efecto también se había observado en el tiempo.

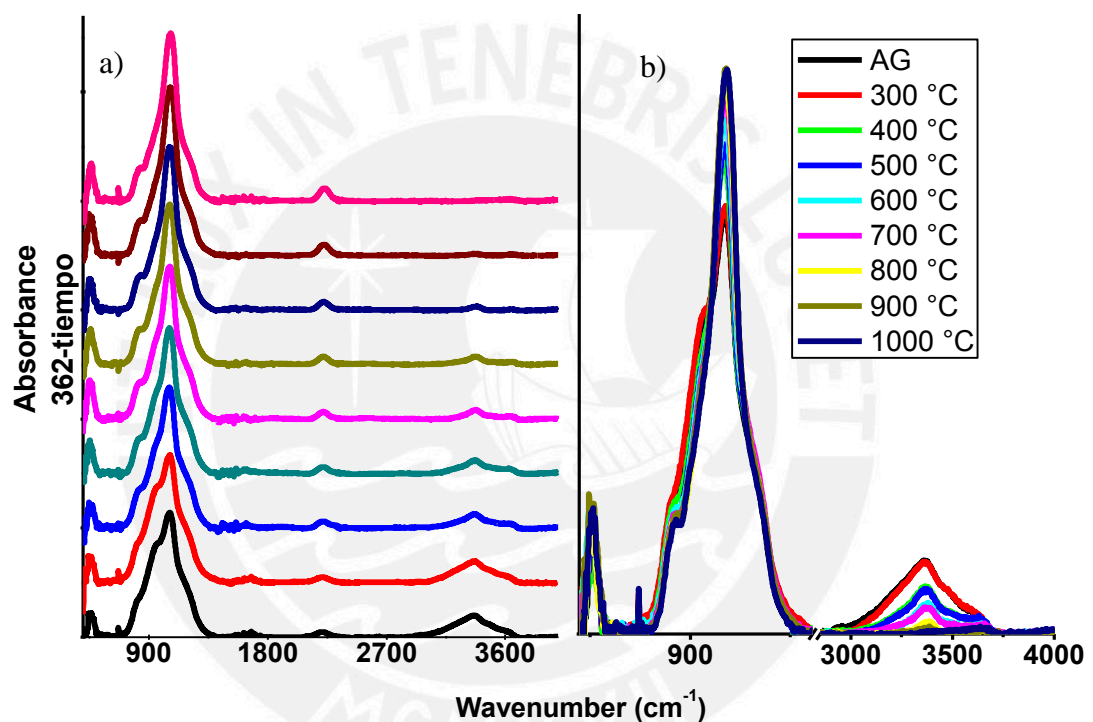


Figura 4.13 a) Comparación de los espectros de absorción en el infrarrojo de las muestra 362 a cambio de temperaturas y b) compara solo para los picos Si-N, Si-O y N-H.

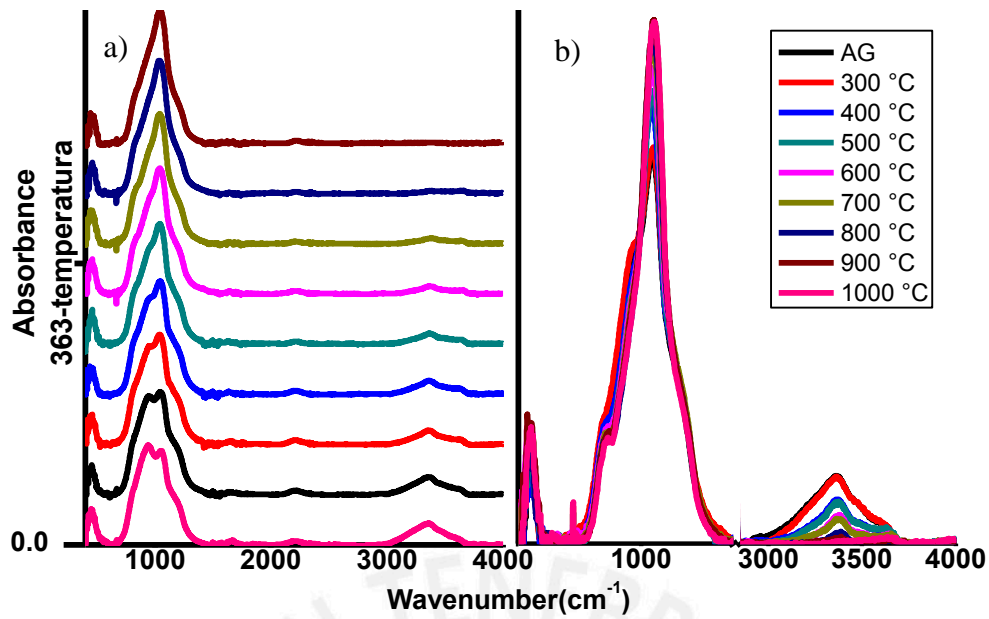


Figura 4.14 a), comparación de los espectros de absorción en el infrarrojo de las muestra 363 a cambio de temperaturas y b) se compara solo para los picos Si-N, Si-O y N-H.

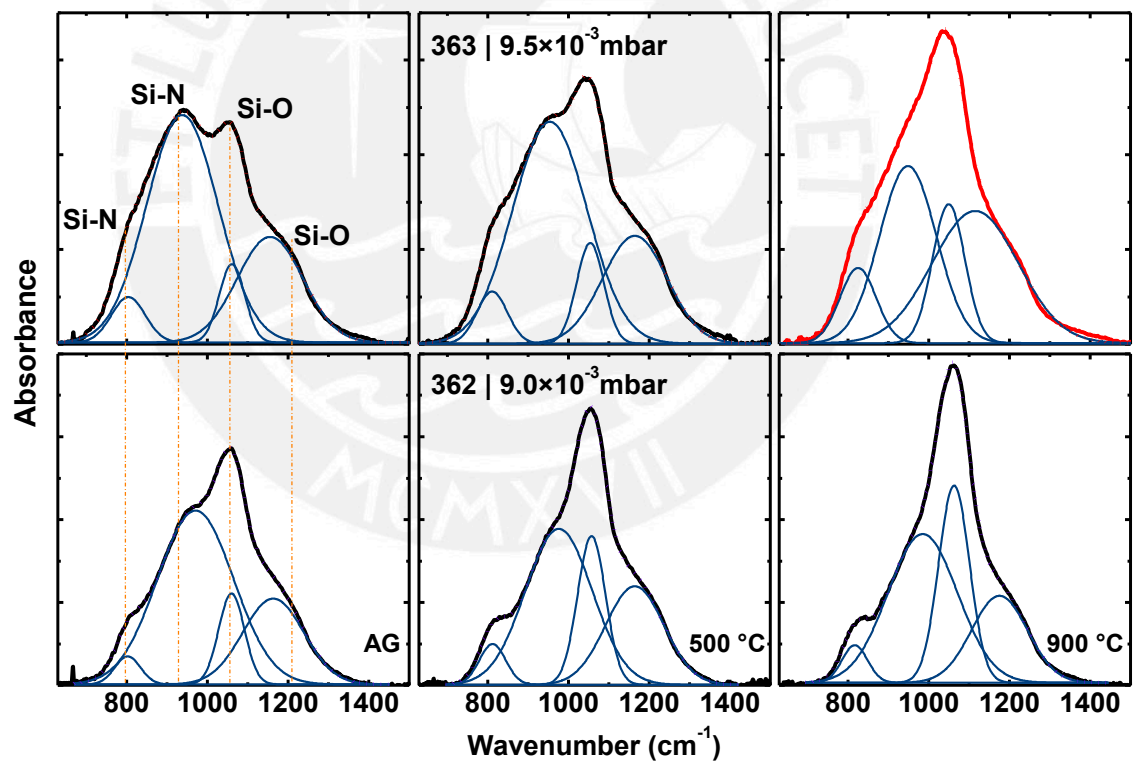


Figura 4.15 Ajustes de los espectros de absorción para los picos Si-N y Si-O para las muestras 362 y 363 para las temperaturas comparación de los espectros de absorción en el infrarrojo



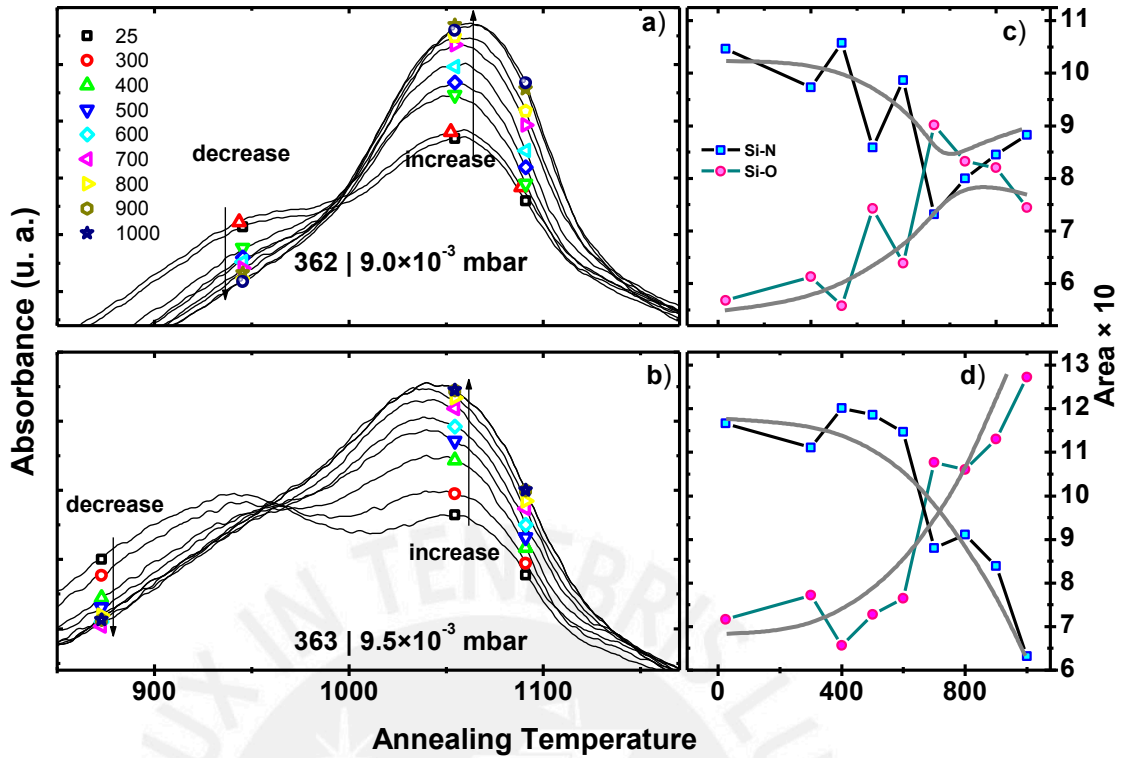


Figura 4.16 A la izquierda, comparación de los espectros de absorción en el infrarrojo de las muestras 362 y 363 versus el cambio de temperaturas en la región espectral correspondiente a los modos Si-N y Si-O. A la izquierda se compara el cambio de las áreas de los enlaces asociados Si-N y Si-O con la temperatura.

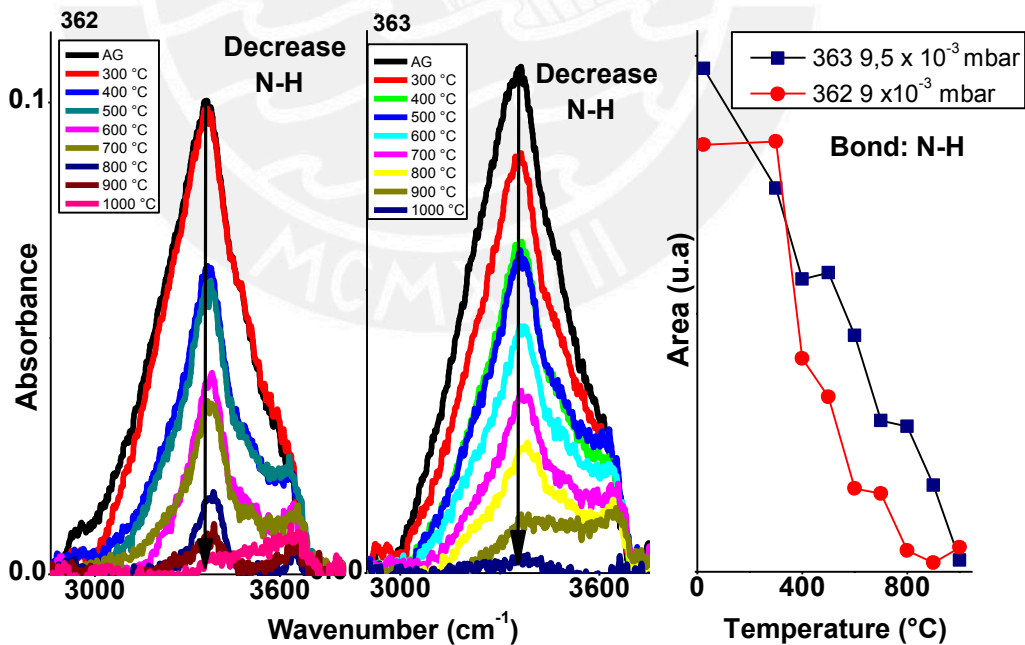


Figura 4.17 A la izquierda y centro, comparación de los espectros de absorción en la región correspondiente al modo N-H en el infrarrojo de las muestras 362 y 363 a cambio de temperaturas. A la izquierda se compara el cambio de las áreas de los enlaces asociados N-H con la temperatura.

#### 4.3.2. Determinación del ancho de banda de las películas de $\alpha$ -SiN.

Las medidas de transmitancia se llevaron a cabo con el fin de determinar las propiedades ópticas y el ancho de banda de las capas. De los espectros de transmitancia y el uso de una versión mejorada del método de la envolvente, (Guerra, 2010), se obtienen el índice de refracción y el coeficiente de absorción. Luego a partir de las medidas del coeficiente de absorción y modelo apropiado es posible calcular el ancho de banda de la región espectral correspondiente a la absorción fundamental. No obstante, puesto que los materiales amorfos tienen una falta de periodicidad de largo alcance no es posible hacer la distinción entre materiales directos e indirectos en el caso amorfo. Como vimos en el capítulo II, en la actualidad existen distintos acercamientos para estimar el ancho de banda de un material amorfo. En el presente trabajo utilizaremos el modelo Tauc, la energía de iso-absorción  $E_{04}$  y una variación de la propuesta de J. Dunstant (Dunstan D.J., 1985). En esta variación el ancho de banda se calcula como la diferencia entre el foco de Urbach y la energía Urbach. Siendo el primero un representante del ancho de banda en la ausencia de desorden y el segundo la cantidad de energía que el ancho se cierra una vez introducido el desorden. Mayor detalle sobre estos modelos pueden ser encontrados en el capítulo 2.

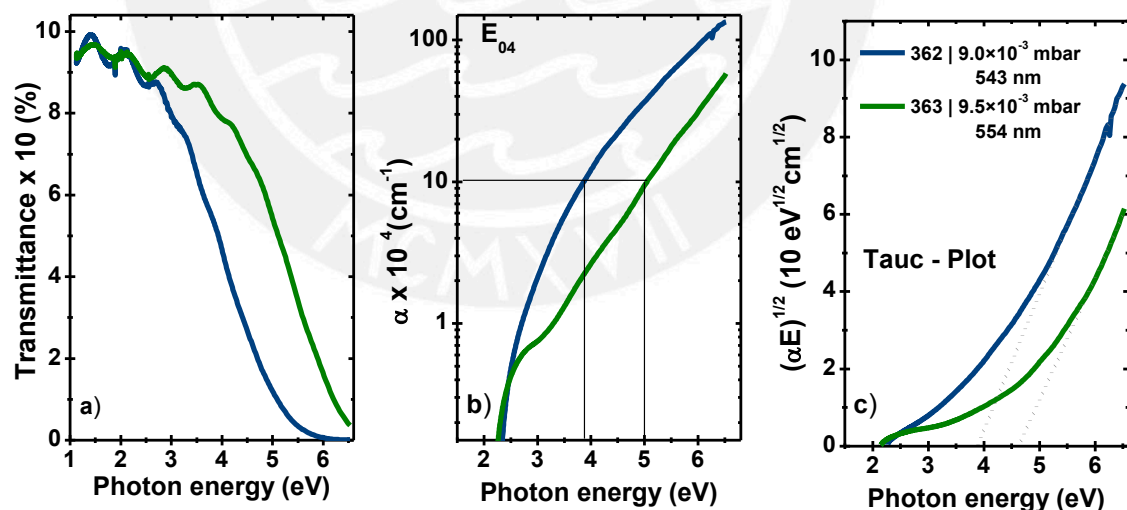


Figura 4.18 Transmitancia, energía  $E_{04}$  y energía de Tauc para las muestras 362 y 363 para el día 1.

Observe en la figura 4.18 que la muestra 362 tiene un ancho de banda menor que la muestra 363 debido al hecho de que fue preparado con una presión de trabajo inferior y tiene una mayor cantidad de oxígeno. Los anchos de banda calculados a largo del tratamiento térmico que sufrieron las muestras usando los diferentes modelos se

muestran en la figura 4.20. Los cálculos para determinar la energía E04, la energía de Tauc y la energía de Urbach son los ya detallados anteriormente. La energía de ancho de banda es mayor para la muestra 363 que fue depositada a mayor presión. Los cambios en el calentamiento muestran que la energía de Urbach disminuye ligeramente. La energía de Urbach está asociada al desorden, cuando esta disminuye se dice que hay un ordenamiento en la estructura del material. Esta caída está vinculada con el aumento de los enlaces Si-O mostrados acosta de la disminución de los enlaces Si-N mostrados en la figura 4.15 y la desaparición de los enlaces N-H conforme aumenta la temperatura de calentamiento, sugiere que al saturarse de oxígeno hay un mayor orden en la película.

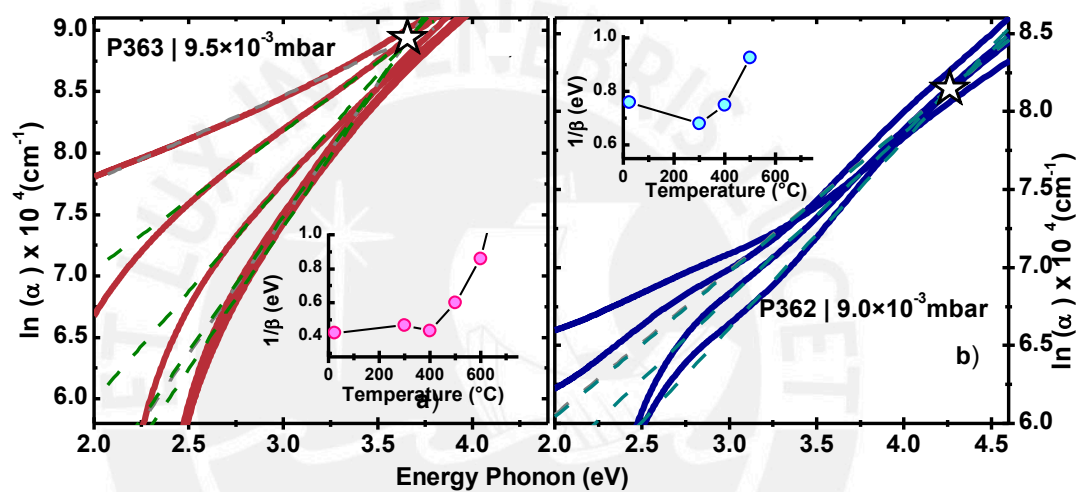


Figura 4.19 Energía de ancho de banda de las muestras 362 y 363 en función de la temperatura de calentamiento. Las energías de ancho banda son determinadas utilizando los modelos Tauc y Urbach y el de iso-absorción E04.

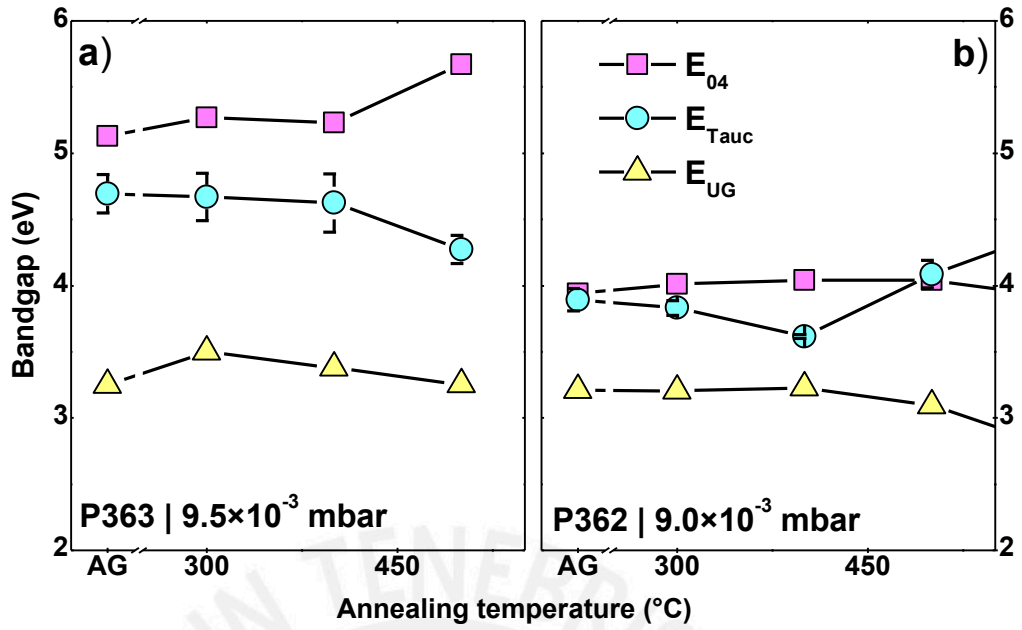


Figura 4.20 Energía de ancho de banda de las muestras 362 y 363 en función de la temperatura de calentamiento. Las energías de ancho banda son determinadas utilizando los modelos Tauc y Urbach y el de iso-absorción E04.

## Capítulo V

### 5.1 Conclusiones

En la presente tesis se ha realizado un estudio de las propiedades ópticas y vibracionales de películas delgadas amorfas de nitruro de silicio a-SiN. El trabajo está centrado básicamente en entender los efectos de la presión en el proceso de deposición, variándola y viendo su efecto en la matriz del a-SiN. Luego, se analizaron los cambios en sus constantes ópticas de las películas cuando estas son sometidas a tratamientos térmicos controlados, específicamente el ancho de banda.

Se tienen las siguientes conclusiones en cuanto a:

- 1) La preparación de las películas, se logró preparar películas delgadas de a-SiN mediante la técnica pulverización catódica de radiofrecuencia reactiva en una atmósfera de argón-nitrógeno, en la cual se ha variado la presión de trabajo.
- 2) La caracterización y determinación de las constantes ópticas: Se han encontrado los parámetros ópticos de las películas de a-SiN mediante medidas de transmitancia óptica en incidencia normal. A través del espectro obtenido y usando el método propuesto por Guerra, se ha calculado el espesor y coeficiente de absorción de las películas. Luego, a partir de la región fundamental del coeficiente de absorción se determinó el ancho de banda.
- 3) El estudio del ancho de banda: Se ha determinado el ancho de banda óptico de las películas de a-SiN, específicamente: el ancho de banda de Tauc, el valor  $E_{04}$  y el ancho de banda Urbach. El ancho de Tauc pudo ser calculado por mostrar una coeficiente de absorción de las muestras en la representación de Tauc presentan una relación lineal.
- 4) El estudio del ancho de banda en función de la presión de trabajo, se observa claramente una relación entre la presión de trabajo y el ancho de banda, donde a mayor presión mayor ancho de banda. Así mismo, el análisis IR reveló que a menor presión mayor presencia de oxígeno en el día y presenta estabilidad debido a la saturación las muestra fabricada a mayor presión.

- 5) El estudio del ancho de banda en función del tiempo, este aumenta en el tiempo cuando la muestra se expone al medio ambiente, llegando a saturarse y manteniéndose estable. Se modela la rapidez de saturación donde se ve que conforme aumenta la presión de trabajo, la muestra se satura más rápido, pasivando los enlaces libres por los átomos de nitrógeno.
- 6) El estudio del ancho de banda en función del tratamiento térmico, se observa que las películas depositadas a mayor presión tienen mayor energía de Tauc, energía  $E_{04}$  y energía de Urbach. Este cambio en el ancho de vado se da por un reordenamiento de los átomos en la matriz amorfa. Se ve claramente en la figura 4.20 que la energía de Urbach decrece, esto nos indica que hay una tendencia al orden. reordenamiento en la película.
- 7) Los valores del ancho de banda, los valores obtenidos son mayores a 3 eV.
- 8) Estudio del ancho de banda en función de la temperatura del tratamiento térmico: El tratamiento térmico induce el cambio de ancho de banda a partir del reordenamiento de los átomos en la matriz amorfa. La disminución de la energía de Urbach nos indica que hay un ordenamiento en la muestra.
- 9) Al análisis vibracional en función del tiempo, se. presenta claramente cambios en los picos Si-N y Si -O. La muestra se oxigena a cambio de la reducción de los enlaces de Si-N. Al pasar el tiempo los espectros se mantienen constantes, esto está correlacionado con la energía, pues a un tiempo determinado tenemos la energía que se mantiene casi constante.
- 10) Al análisis vibracional bajo tratamiento térmico, presenta claramente cambios en los picos Si-N, Si -O y Si-H. La muestra se oxigena a cambio de la reducción de los enlaces de Si-N. A comparación del análisis vibracional en el tiempo hay una disminución significativa del pico de Si-H debido a que el hidrogeno se libera por ser muy ligero. Este cambio en el espectro está correlacionada con el cambio de la energía de ancho de banda.

## Bibliografía

- A., M. H. (2001). *Thin Film Optical Filters*. Bristol: Adam Hilger.
- B.S. Sahu, P. S. (2002). Agnihotri Role of incorporated hydrogen in non-stoichiometric photo-deposited silicon nitride films. *Thin Solid Films* 415, 53–56.
- Booth, N. a. (1997). Infrared Detectors. *Goodwin House Publishers, New York & Boston*, 241-248 .
- Bullot J., S. M. (1987). Physics of Amorphous Silicon-Carbon Alloys. *Phys. Stat. Sol. (b)* , 143.
- Callister, W. D. (Barcelona). *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de Materiales 2*. 1996: Reverté.
- Chambouleyron I, M. J. (1997). Retrieval of optical constants and. *Appl. Opt.* 36 , 8238.
- Cody. (1981). Disorder and the optical -absorption Edge of hydrogenated Amorphous Silicon. *Phys Rev Lett* 47, 1480.
- Dunstan. (1983). New evidence for a fluctuating band-gap in amorphous semiconductors. *J. Phys. C: Solid State Phys.* 16 , L567.
- Dunstan D.J., M. R. (1985 ). A theory of band-gap fluctuations in amorphous semiconductors. *J. Phys. C: Solid State Phys.* 18 , 5429.
- E. A. Davis, N. P. (1987). Optical properties of amorphous SiN<sub>x</sub>(:H) films. *J. Phys. C* 20, 4415 .
- F, P. D. (2003). Methods for the determination of the optical constants of thin films from single transmission measurements: a critical review. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36, 1850.
- Faraldos. (2002). Técnicas de análisis y caracterización de materiales. *Madrid: Consejo superior de investigaciones científicas*.
- Guerra. (2010). Determination of the Optical Bandgap of thin amorphous (SiC)<sub>1-x</sub>(AlN)<sub>x</sub>films. *Thesis Pontificia Universidad Católica del Perú (2010)*. Lima.
- Guerra J. A., L. M. (2013). On the origin of the Urbach rule and the Urbach focus. *MRS*.
- Guerra J. A., M. L. (2011). Determination of the optical bandgap and disorder energies of thin amorphous SiC and AlN films produced by radio frequency magnetron sputtering. *J. Phys. Conf. Ser.* 274, 1-7.
- Guerra J.A., L. M. (2013). On the origin of the Urbach rule and the Urbach focus. *MRS*.
- H.P. Löbl, M. H. (1998). Thermal stability of nonstoichiometric silicon nitride films made by reactive dc magnetron sputter deposition. *Thin Solid Films* 317, 153–156 .
- Kessels, G. D. (2012). Status and prospects of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based surface passivation schemes. *American Vacuum Society*, 040802-1, 040802-27.
- Kuzmany, H. (2009). *Solid-State Spectroscopy*. Berlin Heidelberg: Springer.
- L.S. Patil, R. P. (2005). Effect of deposition temperature on the chemical properties of thermally deposited silicon nitride films. *Optical Materials* 27, 663-670.
- M. Lattemann, E. N. (2003). Investigation and characterisation of silicon nitride and silicon carbide thin films. *Surface and Coatings Technology* 174 –175, 365–369.
- M. Vila, D. C. (2003). Mechanical properties of sputtered silicon nitride thin films. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS VOLUME 94, NUMBER 12*, 7868-7873.
- M. Xu, Q. S. (2010). How thick SiO<sub>2</sub> cap layer is needed to achieve strong visible photoluminescence from SiO<sub>2</sub>-buffered SiN<sub>x</sub> films. *Physica E* 42 , 2016–2020.
- Mustafa Anutgan, T. I. (2011). Photoluminescence analyses of hydrogenated amorphous silicon nitride thin films. *Journal of Luminescence* 131, 1305–1311.

- N. Banerji, J. S.-A. (214–218). Oxidation processes in hydrogenated amorphous silicon nitride films deposited by ArF laser-induced CVD at low temperatures. *Thin Solid Films* 317 214–218 , 1998.
- Pandey V N. Banerji, J. S.-A. (1998). Oxidation processes in hydrogenated amorphous silicon nitride films deposited by ArF laser-induced CVD at low temperatures. *Thin Solid Films* 317 , 214–218.
- Pereyra, I. V. (2000). Highly Ordered Amorphous Silicon-Carbon Alloys Obtained by RF PECVD. *Braz. J. Phys.* 30, 533-540.
- Rodríguez, J. D. (2013). Desarrollo y caracterización de dispositivos fotovoltaicos p-i-n de silicio. Madrid.
- Skoog D. A., H. F. (2007). *Principles of instrumental analysis*. Thomson.
- Street. (1991). *Hydrogenated amorphous silicon*. Cambridge : Cambridge Solid State Science Series.
- Swanepoel, R. (1983). Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon . *J. Phys. E* 16, 1214-1222.
- Tauc J., .. (1968). Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Res. Bull.* 3, 37-43.
- Urbach, F. (1953). The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids. *Phys. Rev.* 92, 1324.
- V.D. Akhmetov, A. U. (2009). Hydrogen transformations in Si-based solar structures studied by precise FTIR spectroscopy. *Materials Science and Engineering B*, 159–160 182–185.
- Vamvakas, V. D. (2004). Comparison of FTIR Transmission Spectra of Thermally and LPCVD SiO<sub>2</sub> Films Grown by TEOS Pyrolysis. *J of Electrochemical Society* 151, F93-F97.
- Y. Xin, Y. S. (2008). Effect of NH<sub>3</sub> flow rate on growth, structure and luminescence of amorphous silicon nitride films by electron cyclotron resonance plasma. *Thin Solid Films* 516 , 1130–1136.