

**ANÁLISIS DE PELICULAS DELGADAS DE SILICIO POLIMORFO
NANOESTRUCTURADO POR MEDIO DE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE
BARRIDO DE ALTA RESOLUCIÓN**

Autor:

VICTOR JULIO SEQUEDA NIÑO

**UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA
FACULTAD DE INGENIERIA MECÁNICA
BUCARAMANGA**

2015

**ANÁLISIS DE PELICULAS DELGADAS DE SILICIO POLIMORFO
NANOESTRUCTURADO POR MEDIO DE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE
BARRIDO DE ALTA RESOLUCIÓN**

Autores:

VICTOR JULIO SEQUEDA NIÑO

Aspirante al título de ingeniero mecánico

Proyecto de grado

Director, profesor

Aduljay Remolina Milán

**UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA
FACULTAD DE INGENIERIA MECÁNICA
BUCARAMANGA**

2015

Nota de aceptación:

Firma del Presidente del Jurado

Firma del jurado

Firma del jurado

Bucaramanga, 6 de Julio de 2015

*Primero que todo a Dios por ser el centro de mi todo.
A mis padres por ser el pilar fundamental en todo lo que soy, en toda mi
educación, tanto académica, como de la vida, por su incondicional apoyo
perfectamente mantenido a través del tiempo, todo este trabajo ha sido posible
gracias a ellos.*

AGRADECIMIENTOS

Le agradezco primero que todo a Dios por haberme guiado a lo largo de mi carrera, por ser mi fortaleza en los momentos difíciles y por brindarme una familia tan especial.

A la Universidad Pontificia Bolivariana por ofrecerme la oportunidad de mi desarrollo a nivel profesional.

A los docentes de la Facultad de Ingeniería Mecánica por brindarnos sus conocimientos, ayuda, apoyo y confianza durante todo este proceso.

Al Prof. Dr. Aduljay Remolina Milán por la eficaz dirección y coordinación de este trabajo, gracias al cual por fin he hecho realidad un sueño de tantos años.

Al Ing. Víctor Cuellar sin el cual este trabajo seguiría dando vueltas y no habría terminado a tiempo. Gracias a él ha tomado forma y ha finalizado bien.

A mis padres Luis Jesús Sequeda Muñoz y Isabel Niño Ortiz que siempre me inculcaron buenos valores morales y han sido el centro de mi apoyo. Lo quiero mucho.

A mis hermanos que me han brindado su apoyo incondicional y han estado pendientes de mi desarrollo moral y profesional.

A todos mis amigos con los que compartí y me apoyaron durante este proceso.

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	15
2. OBJETIVOS	16
2.1. OBJETIVO GENERAL	16
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
3. METODOLOGÍA	17
3.1. RECOPIACIÓN DE INFORMACIÓN	17
3.2. LIMPIEZA DE LAS MUESTRAS.....	17
3.3. ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS EN EL MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO 18	18
3.4. OBTENCION DE LAS MICROGRAFIAS	18
3.5. ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS EN EL EDS BRUKER	19
3.6. COMPARACION Y ANALISIS DE DATOS.....	20
3.7. RELIZACION DEL INFORME FINAL.....	22
4. MARCO TEÒRICO	22
4.1. DEPOSICIÓN QUIMICO EN FASE VAPOR (CVC)	22
4.2. DEPOSICION QUIMICA EN FASE VAPOR ASISTIDA POR PLASMA (PECVC)	23
4.3. SINTESIS DE LAS MUESTRAS DE SILICIO POLIMORFO NANOESTRUCTURADO ...	24
4.4. TECNOLOGIA A CAPA DELGADA	27
4.5. SILICIO.....	28
4.5.1. SILICIO AMORFO HIDROGENADO (A-Si:H).....	28
4.5.2. SILICIO POLIMORFO HIDROGENADO (PM-Si:H).....	30
4.5.3. PROPIEDADES QUIMICAS Y ESTRUCTURALES DEL SILICIO POLIMORFO.....	31
4.5.4. CARACTERISTICAS ELECTRICAS DEL SILICIO POLIMORFO.....	33
4.6 MICROSCOPIA ELECTRONICA.....	35
4.6.1 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)	36
4.6.2 INTERACCIÓN DE HAZ E ELECTRONES CON LA MUESTRA.....	36
4.6.3 VOLUMEN DE INTERACCION	38
4.7 ELECTRONES RETRODISPERSOS (BSE).....	39
4.7.1 <i>DEPENDENCIA DE LA ENERGIA DEL HAZ EN BSE</i>	40
4.7.2 <i>DISTRIBUCIÓN ANGULAR DE LA BSE</i>	41
4.7.3 <i>LA PROFUNDIDAD DE MUESTREO EN BSE</i>	43
4.8 ELECTRONES SECUNDARIOS (SE)	43
4.8.1 <i>DISTRIBUCION DE ENERGIA SE</i>	45
4.8.2 <i>RANGO Y ESCAPE DE PROFUNDIDAD SE</i>	47
4.8.3 <i>DISTRIBUCIÓN ANGULAR DE LA SE</i>	48
4.9 <i>IMAGEN EN SEM</i>	48
4.9.1 <i>CAPACIDAD DE IMAGEN</i>	48
4.9.2 <i>ANÁLISIS ESTRUCTURAL</i>	49
4.9.3 <i>FORMACIÓN DE IMAGEN</i>	49
4.9.4 <i>IMAGEN (ZONA) ESCANEADO</i>	50

4.9.5	AUMENTOS EN LA SEM	53
4.9.6	CONTRASTE TOPOGRÁFICO	53
4.10	CARACTERISTIAS DEL SEM	54
4.10.1	DETECTORES	54
4.10.2	DETECTORES DE ELECTRONES	55
4.11	GENERACION DE RAYOS X EN LA SEM	55
4.11.1	CARACTERÍSTICAS DE LA PRODUCCIÓN DE RAYOS X	56
4.11.2	CAPAS ELECTRONICAS	58
4.11.3	PROFUNDIDAD EN LA PRODUCCIÓN DE RAYOS X	59
4.12	MICROSCOPIA DE FUERZA ATOMICA	59
4.13	ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X DE ENERGÍA DISPERSIVA (EDX)	61
4.13.1	RAYOS X	62
4.13.2	ABSORCION DE RAYOS X	63
4.13.3	DETECTOR DE RAYOS X DE ENERGÍA DISPERSIVA	64
4.13.4	ANALIZADORES DE RAYOS X	64
4.14	ANALISIS DEL ESPECTROS	68
4.14.1	PICOS CARACTERISTICOS	68
4.14.2	PROCESOS ESPECTRALES	68
4.14.3	LA DECONVOLUCIÓN DE PICOS SUPERPUESTOS	69
4.15	ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X EN SEM	71
4.16	FORMACION DE LA IMAGEN EN SEM	75
4.17	CORRECCIÓN ZAF	76
4.18	CONDICIONES PARA EL MICROANÁLISIS DE RAYOS X EN EL SEM	77
4.19	ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN DE RAYOS X (XES)	79
4.20	EMISIÓN DE RAYOS X POR BOMBARDEO CON UN HAZ DE ELECTRONES	80
4.21.1	ESPECTROS CONTINUOS	81
4.21.2	ESPECTROS DE LÍNEAS	82
5.	EQUIPOS	83
5.1	ULTRASONIDO LC 60 H	83
5.2	MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO MIRA 3 FEG-SEM	86
5.3	ESPCTROSCOPIO DE RAYOS X DE ENERGIA DISPERSIVA BRUKER	87
6	ANALISIS DE RESULTADOS DE SEM EN PELICULAS DE PM-SI	88
6.1	MUESTRAS DE PM-Si EN SEM	88
6.1.1	MUESTRA DE pm-Si_38	89
6.1.2	MUESTRA DE pm-Si_35	92
6.1.3	MUESTRA DE pm-Si_37	94
7	ANALISIS DE RESULTADOS DE EDS EN PELICULAS DE PM-SI	97
7.1.	MUESTRAS DE PM-SI EN EDS	97
7.1.1	MUESTRA DE pm-Si_37 MAPEO	98
7.1.2	MUESTRA DE pm-Si_38 MAPEO	101
7.1.3	MUESTRA DE pm-Si_35 MAPEO	104

8	CONCLUSIONES	109
9	REFERENCIAS	110

LISTA DE FIGURAS.

FIGURA 1: SISTEMA PECVD UTILIZADO EN EL CRECIMIENTO DE LAS MUESTRAS.	21
FIGURA 2: MODELOS DE CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS POR CVD.	22
FIGURA 3: M ESQUEMA DE LA CONFIGURACIÓN DE ESTRUCTURAS.	25
FIGURA 4: EFECTO STAEBLER – WRONSKI.	27
FIGURA 5: MEDICIONES DE LA DEPENDENCIA DE LA TEMPERATURA EN CONDUCTIVIDAD..	33
FIGURA 6: EL VOLUMEN DE INTERACCIÓN PARA HAZ DE ELECTRONES DE 20-KEV.	37
FIGURA 7: EXCITACIÓN Y VOLÚMENES QUE ESCAPAN.	38
FIGURA 8: SIMULACIONES DE MONTE CARLO	39
FIGURA 9: COEFICIENTE DE ELECTRONES RETRODISPERSOS.	40
FIGURA 10: DISTRIBUCIÓN ANGULAR DE LOS ELECTRONES RETRODISPERSOS.	42
FIGURA 11: LA DISTRIBUCIÓN DE LA ENERGÍA COMPLETA DE ELECTRONES EMITIDOS.	44
FIGURA 12: LA DISTRIBUCIÓN DE ENERGÍA DE ELECTRONES SECUNDARIOS.	46
FIGURA 13: ELECTRONES DEL HAZ INCIDENTES GENERAN ELECTRONES SECUNDARIOS..	48
FIGURA 14: ILUSTRACIÓN ESQUEMÁTICA DEL SISTEMA DE BARRIDO DE LA SEM.	50
FIGURA 15: EL PRINCIPIO DE LA VISUALIZACIÓN DE LA IMAGEN EN LOS ESCANEOS ÁREA.	51
FIGURA 16: FORMA CORRESPONDENCIA ENTRE EL CAMPO ESCANEADO EN LA MUESTRA.	52
FIGURA 17: CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS DETECTORES.	54
FIGURA 18: ESPECTRO DE RAYOS X DE COBRE QUE MUESTRA LA SERIE K Y L.	56
FIGURA 19: IONIZACIÓN ELECTRÓNICA.	57
FIGURA 20: TRANSICIONES DE ELECTRONES EN EL ÁTOMO.	58
FIGURA 21: ANÁLISIS DE AFM EN PM-Si:H EN DIFERENTES VALORES DE PRESIÓN.	60

FIGURA 22: ESQUEMA ELÉCTRICO DE UN AMPLIFICADOR DE CARGA SENCILLA.	65
FIGURA 23: ESPECTRO EDX TÍPICO.	67
FIGURA 24: PORCIÓN DE UN ESPECTRO DE ACERO INOXIDABLE.....	70
FIGURA 25: DIBUJO QUE MUESTRA LAS DIVERSAS INTERACCIONES DE RAYOS X.	74
FIGURA 26: LA LONGITUD DE LA TRAYECTORIA DE LOS RAYOS X.	74
FIGURA 27: ILUSTRACIÓN ESQUEMÁTICA DEL HAZ DE ELECTRONES Y RAYOS X.	76
FIGURA 28: ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN DE RAYOS X.....	79
FIGURA 29: EJEMPLO DISTRIBUCIÓN DE RADIACIÓN CONTINUA DE UN TUBO DE RAYOS. ...	82
FIGURA 30: LIMPIADOR ULTRASONIDO LC 60 H.	84
FIGURA 31: MODIFICACIÓN DEL ULTRASONIDO LC 60 H.	85
FIGURA 32: EQUIPO DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO MIRA 3 FEG-SEM... 86	
FIGURA 33: PLANO DE EDS BRUKER XFLASH® 5010.....	87
FIGURA 34: MICROGRAFÍA DE PM-Si_38 A 1000X.....	90
FIGURA 35: MICROGRAFÍA DE PM-Si_38 A 6000X.....	90
FIGURA 36: MICROGRAFÍA DE PM-Si_35 A 1000X.....	93
FIGURA 37: MICROGRAFÍA DE PM-Si_35 A 6000X.....	93
FIGURA 38: MICROGRAFÍA DE PM-Si_37 A 1000X.....	95
FIGURA 39: MICROGRAFÍA DE PM-Si_37 A 6000X.....	95
FIGURA 40: MICROGRAFÍA DE PM-Si_37 A 50000X.....	96
FIGURA 41: MUESTRA DE SILICIO EN LA MICROGRAFÍA DE PM-Si_37.....	99
FIGURA 42: MUESTRA DE CLORO EN LA MICROGRAFÍA DE PM-Si_37.....	99
FIGURA 43: MUESTRA DE OXIGENO EN LA MICROGRAFÍA DE PM-Si_37.....	99
FIGURA 44: MUESTRA DE CARBONO EN LA MICROGRAFÍA DE PM-Si_37.....	99

FIGURA 45: ESPECTRO DE LA MICROGRAFÍA DE PM-Si_37.....	100
FIGURA 46: MUESTRA DE CARBONO EN LA MICROGRAFÍA DE PM-Si_38.....	102
FIGURA 47: MUESTRA DE OXIGENO EN LA MICROGRAFÍA DE PM-Si_38.....	102
FIGURA 48: MUESTRA DE CLORO EN LA MICROGRAFÍA DE PM-Si_38.....	102
FIGURA 49: MUESTRA DE SILICIO EN LA MICROGRAFÍA DE PM-Si_38.....	102
FIGURA 50: ESPECTRO DE LA MICROGRAFÍA DE PM-Si_38.....	103
FIGURA 51: MUESTRA DE CARBONO EN LA MICROGRAFÍA DE PM-Si_35.....	105
FIGURA 52: MUESTRA DE OXIGENO EN LA MICROGRAFÍA DE PM-Si_35.....	105
FIGURA 53: MUESTRA DE CLORO EN LA MICROGRAFÍA DE PM-Si_35.....	105
FIGURA 54: MUESTRA DE SILICIO EN LA MICROGRAFÍA DE PM-Si_35.....	105
FIGURA 55: ESPECTRO DE EN LA MICROGRAFÍA DE PM-Si_35.....	106
Figura 56: Porcentaje de cloro vs porcentaje de huecos en las tres muestras de pm-Si	

108

Figura 57: PORCENTAJE DE OXIGENO VS PORCENTAJE DE HUECOS EN LAS TRES MUESTRAS DE PM-Si	
--	--

108

LISTA DE TABLAS.

TABLA 1: CARACTERÍSTICAS DE SÍNTESIS DE LAS MUESTRAS	26
TABLA 2: LONGITUDES DE ONDA EN ANGSTROMS DE LAS LÍNEAS DE EMISIÓN MÁS INTENSAS DE ALGUNOS ELEMENTOS	83
TABLA 3: PERDIDA DE MATERIAL SEGÚN AUMENTOS EN PM-Si_38.....	91
TABLA 4: PERDIDA DE MATERIAL SEGÚN AUMENTOS EN PM-Si_35.....	93
TABLA 5: PERDIDA DE MATERIAL SEGÚN AUMENTOS EN PM-Si_37.....	95
TABLA 6: CUENTE DE PM-Si_37.....	101
TABLA 7: CUENTE DE LA MICROGRAFÍA DE PM-Si_38	104
TABLA 8: CUENTE DE LA MICROGRAFÍA DE PM-Si_35	107

RESUMEN GENERAL DE TRABAJO DE GRADO

TITULO: Análisis de películas delgadas de silicio polimorfo nanoestructurado por medio de microscopía electrónica de barrido de alta resolución.

AUTOR(ES): Víctor Julio Sequeda Niño

FACULTAD: Facultad de Ingeniería Mecánica

DIRECTOR(A): Aduljay Remolina Milán

RESUMEN

El silicio polimorfo nanoestructurado (pm-Si) es un material de gran interés, debido a sus grandes aplicaciones en el uso de dispositivos optoelectrónicos. El pm-Si es un material de película delgada que se obtuvieron por la técnica de depósito químico en fase vapor asistido por plasma PECVD. Por medio de esta técnica se obtuvo diferentes muestras de pm-Si a diferentes parámetros de depósito, siendo el pm-Si una variante del silicio amorfo hidrogenado a-Si. Utilizando la técnica de microscopía electrónica de alta resolución FE-SEM (por su sigla en inglés: Field Emission Scanning Electron Microscope) se estudiaron las características morfológicas por medio de las micrografías en las películas de pm-Si y por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X EDS (por su sigla en inglés Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) se estudió la composición química determinado la cantidad de cloro, oxígeno y silicio del pm-Si.

PALABRAS CLAVES:

Microscopia, Espectroscopia, Silicio Polimorfo.

V° B° DIRECTOR DE TRABAJO DE GRADO

GENERAL SUMMARY OF WORK OF GRADE

TITLE: Analysis polymorphous silicon thin films of nanostructured through scanning electron microscopy of high resolution.

AUTHOR(S): Víctor Julio Sequeda Niño

FACULTY: Facultad de Ingeniería Mecánica

DIRECTOR: Aduljay Remolina Milán

ABSTRACT

The polymorph nanostructured silicon (pm-Si) is a material of great interest due to their large applications using optoelectronic devices. The pm-Si material is a thin film obtained by the technique of chemical vapor deposition PECVD plasma assisted. Through this technique different samples pm-Si deposition parameters was obtained, the pm-If a variant of hydrogenated amorphous silicon a-Si. Using the technique of electron microscopy high resolution FE-SEM (by its acronym: Field Emission Scanning Electron Microscope) morphological characteristics were studied via micrographs in films pm-Si and energy dispersive spectroscopy ray X EDS (for its acronym Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) studied the chemical composition determined the amount of chlorine, oxygen and silicon pm-Si.

KEYWORDS:

Microscopy, Spectroscopy, Polymorphous Silicon.

V° B° DIRECTOR OF GRADUATE WORK

1. INTRODUCCIÓN

Últimamente el estudio en materiales ha venido siendo una alternativa para aplicaciones tecnológicas. El silicio polimorfo nanoestructurado es un material prometedor que en la última década ha estado en investigación debido a sus propiedades en la mejora de absorción de luz blanca, el efecto Staebler – Wronski teniendo como objetivo el mejoramiento en los sistemas fotovoltaicos. Por ello en esta tesis analizaremos unas muestras de este material sintetizadas por la técnica de depósito químico en fase vapor asistido por plasma PECVC donde se pudo corroborar la formación de enlaces más estables en la superficie de los nanocristales, con los que se espera se mejore la estabilidad de las películas con la exposición a la luz solar.

Las muestras de silicio polimorfo nanoestructurado van hacer analizadas por medio del microscopio electrónico de barrido SEM por sus siglas en inglés, este equipo fue concebido en la década de 1930 y las primeras micrografías fueron obtenidas en los años cincuenta. Pero no fue hasta 1965 cuando el primer SEM comercial, el Stereoscan, fue puesto en el mercado por la Universidad de Cambridge, Inglaterra. Desde esa época hasta hoy, sigue siendo una herramienta de investigación proporcionando información topográfica y de contraste al analista.

Además del uso de la SEM en las muestras de silicio polimorfo nanoestructurado, se utilizara espectroscopia de rayos X de energía dispersiva en las muestras con el fin de conocer su composición química, verificando los componentes predichos en el proceso de síntesis.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

- ✓ Analizar las propiedades microestructurales y la composición química de tres muestras de silicio polimorfo nanoestructurado (suministradas por el Dr. Aduljay Remolina) mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido de alta resolución (FE-SEM) y espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS).

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Analizar por microscopía electrónica de barrido de alta resolución (FE-SEM) las tres muestras de silicio polimorfo nanoestructurado sintetizadas con una variación del gas precursor diclorosilano para cada una. Resultado: Obtención de micrografías del material. Indicador: Análisis de la topografía de la superficie del pm-Si teniendo en cuenta las micrografías.
- ✓ Analizar la composición química mediante la técnica espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) en tres muestras de silicio polimorfo nanoestructurado sintetizadas con una variación del gas precursor diclorosilano para cada una. Resultado: Espectro de EDS. Indicador: Análisis de variación de Si, O, Cl en las tres muestras a partir de los espectros de EDS.

3. METODOLOGÍA

El proceso metodológico utilizado en el desarrollo del proyecto contemplo ocho grandes fases:

3.1. RECOPIACIÓN DE INFORMACIÓN

Durante esta fase se recopiló información bibliográfica y documentación sobre el material a estudiar y sus antecesores, las técnicas de deposición utilizadas en la síntesis de las muestras, la técnica de microscopia electrónica de barrido, la técnica de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva, y por ultimo aplicaciones para sistemas fotovoltaicos. Las fuentes de información utilizadas incluyen, libros, artículos, manuales, y trabajos de grado en el campo de la microscopia.

3.2. LIMPIEZA DE LAS MUESTRAS

Para la limpieza de las muestras de silicio polimorfo nanoestructurado se utilizó un ultrasonido portátil con una potencia de 100W. El ultrasonido funciona con agua, por lo tanto tuvo que modificarse con el fin de utilizar reactivos en la limpieza del material. Esta modificación se muestra en la figura 31 donde se construye una tapa con un agujero. El agujero tiene como fin depositar una probeta de 10ml en la tapa quedando suspendido en la superficie del agua. Se utiliza acetona eliminando las impurezas orgánicas y suciedades en la superficie de la película. El tiempo de limpieza con la acetona en el ultrasonido fue de diez minutos. Con el mismo procedimiento se utiliza alcohol isopropilico con el fin de quitar cualquier imperfección en la superficie de la muestra, evitando cualquier tipo de suciedad en el momento de su análisis. Para las tres muestras se utiliza el mismo

procedimiento. La limpieza del material es algo muy importante en el momento del análisis, debido a la escala en la que se obtienen las micrografías.

3.3. ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS EN EL MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO

Tres muestras de silicio polimorfo nanoestructurado sintetizado por el método de depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVC) serán analizadas por SEM. En el proceso de PECVD se usó una relación de gases y una presión diferente para cada muestra. Estas muestras se depositan en el microscopio electrónico de barrido en alto vacío. Las muestras se examinan a diferentes aumentos pudiendo visualizar la morfología del material. Se visualizan a pocos aumentos analizando toda la superficie de las películas. La superficie de cada muestra tiene una serie de defectos de forma circular llamados huecos sobre toda la superficie. Para la examinación del material se utilizó el modo de electrones secundarios (SE) permitiendo el estudio de la morfología del material. Los diferentes parámetros de visión en la toma de las micrografías varían según la cantidad de aumentos debido a la resolución es una variable que depende de la escala. Se toman micrografías a una escala de 500x aumentos, donde nos permite visualizar un 1/25 de la superficie del material. Las demás micrografías se toman a 1000x y 6000x aumentos en donde se obtiene una buena resolución para el análisis del material.

3.4. OBTENCION DE LAS MICROGRAFIAS

Se utiliza el microscopio electrónico de barrido para la obtención de las micrografías en tres muestras de silicio polimorfo nanoestructurado. Las muestras

son depositadas en la porta muestras del microscopio electrónico en alto vacío. Para la examinación de la superficie de la película se utiliza el modo de barrido de RESOLUTION, debido a que tiene un alto nivel de visualización en altos aumentos. La distancia de trabajo en SEM varía para cada micrografía, debido que para cada muestra, la visualización no era la adecuada. Esta distancia de trabajo se acomoda para cada micrografía, obteniendo mejor resolución en la toma de datos. Los demás parámetros como la intensidad del haz, presión de la cámara, velocidad de toma de micrografía, etc; varían en cada micrografía. Sin embargo la distancia del haz con la distancia del porta muestras fue de 9 mm, constante para cada micrografía.

Debido a que el haz de electrones choca con la muestra y refleja diferentes tipos de interacciones, el detector utilizado para la toma de las micrografías fue el de electrones secundarios (SE). Este permite visualizar la topografía del material.

3.5. ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS EN EL EDS BRUKER

El EDS es un detector de rayos X característicos. Cada elemento de la tabla periódica es identificado por sus líneas de energía, en excepción de algunos elementos como el hidrogeno que tiene una sola línea de energía y no proporciona rayos X. Para la examinación química del material se utiliza el microscopio electrónico de barrido. Las micrografías tomadas con el detector de electrones secundarios (SE) se extraen al detector de rayos X característicos, esto es posible ya que le equipo puede detectar 4 interacciones al mismo tiempo.

Las condiciones de intensidad del haz, cantidad de aumentos, se tienen que especificar en el detector de rayos X característicos para empezar hacer el análisis químico de la micrografía. Además, la distancia de trabajo tiene que ser 15mm debido a que el detector de rayos X característicos están diseñado para la toma de

datos a esta distancia, por lo tanto se tiene que modificar la micrografía a esta distancia. La variación de la distancia de trabajo genera un cambio en la resolución de la micrografía por lo que se tiene que modificar la distancia del porta muestras ya que una depende de la otra.

Cuando se obtienen estas condiciones, el detector me permite analizar una sección, un punto o una línea de la micrografía, en este caso se analizó toda la superficie. El tiempo de análisis de la composición química depende del analista, en nuestro caso para cada muestra el tiempo de análisis fue de cuatro horas. En el EDS se obtiene los mapeos o secciones de la micrografía en donde se encuentra cada elemento químico. Además de una variación cualitativa de estos elementos químicos, el equipo también cuenta con software que analiza los espectros obtenidos, esto me permite conocer las variaciones cuantitativas de cada elemento químico depositadas en cada película.

3.6. COMPARACION Y ANALISIS DE DATOS

En el microscopio electrónico de barrido se obtiene las micrografías. Tres muestras de silicio polimorfo nanoestructurado se analizan por esta técnica. Las tres muestras presentan defectos morfológicos en forma de huecos. En las micrografías además de los huecos se observan discontinuidades geométricas en forma de burbuja sin tener contacto directo con el sustrato. Cada micrografía tiene una escala de medición dependiendo de la cantidad de aumentos, con ayuda del software image j se puede obtener una medición a escala del área total de la micrografía, de cada hueco y burbuja depositados en la superficie de la película. Este análisis de medición se obtiene en una micrografía a una escala de 500x aumentos, en donde podemos observar 1/10 de la superficie total del material.

Se mide el diámetro de los huecos con el fin de determinar la cantidad de área ocupada por estos agujeros, que permiten un contacto directo con el sustrato. Este porcentaje de área se compara con el porcentaje total de área de la superficie de la micrografía. El porcentaje de agujeros o huecos en la película me definen la cantidad de material viable, expuesto. En el proceso de síntesis se utiliza diclorosilano, formando posiblemente ácido clorhídrico en estado gaseoso en el proceso de depósito afectando el crecimiento de las películas, por tanto se hace una estimación de la cantidad de huecos con la cantidad de cloro depositado en cada película.

Además de la obtención de las micrografías, el microscopio electrónico de barrido contiene un detector de rayos X característicos, permitiéndome visualizar la composición química del material. Los mapeos obtenidos para cada micrografía me proporcionan información que corresponde a la sección de superficie en donde se encuentra cada elemento químico. Cada muestra es analizada independientemente, teniendo en común que en los huecos obtenemos solo silicio. Esto es posible por qué parte del material de la muestra no se encuentra en estas malformaciones, por lo tanto el detector de rayos X característicos genera información del silicio que se encuentra en el sustrato. Además de los mapeos, se genera un espectro de energía, proporcionando información de la cantidad cuantitativa de cada elemento químico, obteniendo el porcentaje másico normalizado. El porcentaje másico normalizado del cloro posiblemente interviene en la malformación de las material, por lo tanto se compara la cantidad de área en donde no hay material en proporción en la cantidad de cloro.

3.7. RELIZACION DEL INFORME FINAL

En la etapa de realización del informe final se muestra el proceso que se ha venido desarrollando a cabo en el silicio polimorfo nanoestructurado, las técnicas de síntesis y de análisis. Así como, el informe completo donde se registran todos los estudios, antecedentes y resultados obtenidos a largo del proceso.

4. MARCO TEÒRICO

4.1. DEPOSICIÓN QUIMICO EN FASE VAPOR (CVC)

La tecnología de Deposición Química en Fase Vapor CVD (por sus siglas en Inglés Chemical Vapor Deposition) es un proceso químico utilizado para fabricar materiales sólidos de alta pureza. Este proceso se está utilizando ampliamente para nuevos materiales a película delgada, y su función se basa en reacciones químicas en estado gaseoso sobre una superficie solida llamada sustrato, produciendo un material en estado sólido. Estas reacciones químicas pueden iniciarse por activación térmica, radiación de alta frecuencia o asistida por plasma [1-11-35].

Esta tecnología se caracteriza por ser versátil, dinámica, estar en constante evolución y mejora, como lo demuestran las recientes técnicas de deposición química en fase vapor asistida por plasma (PECVD), deposición química en fase vapor metal-orgánicos (MOCVD) y muchas otras. A medida que esta tecnología se está expandiendo, de igual forma lo hace el alcance de sus aplicaciones. Esta expansión es el resultado directo de un gran esfuerzo de investigaciones llevado a

cabo por muchos trabajadores en las universidades, laboratorios e industria. Con esta técnica se promueve a constantes cambios en los nuevos materiales ^[1-11].

4.2. DEPOSICION QUIMICA EN FASE VAPOR ASISTIDA POR PLASMA (PECVC)

La tecnología de depósito químico en fase vapor asistido por plasma PECVD (por sus siglas en Inglés Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) es un proceso químico utilizado para producir materiales de alta pureza y es usado para depositar películas delgadas de un estado gaseoso a un estado sólido utilizando como base el sustrato. En esta técnica se utiliza energía eléctrica para empezar las reacciones químicas y su funcionamiento es a temperaturas no muy altas pudiendo utilizar sustratos que no soporten altas temperaturas ^[1-11-40].

El sistema utilizado en la síntesis de las muestras de silicio polimorfo nanoestructurado, se muestra el sistema de vacío trabajando con una bomba mecánica, la cámara en donde se produce el proceso de depósito y el gas diclorosilano suministrado por la parte derecha de la figura 1 ^[1].

Figura 1. Sistema PECVD utilizado en el crecimiento de las muestras.



4.3. SINTESIS DE LAS MUESTRAS DE SILICIO POLIMORFO NANOESTRUCTURADO

Las películas de silicio polimorfo pm-Si se desarrollaron por la técnica de Depósito Químico en Fase Vapor Asistido por Plasma PECVD. El proceso fue a partir de la descomposición de un plasma en distintos haluros usando como gas precursor el diclorosilano SiH_2Cl_2 para la síntesis de las muestras ^[1-37].

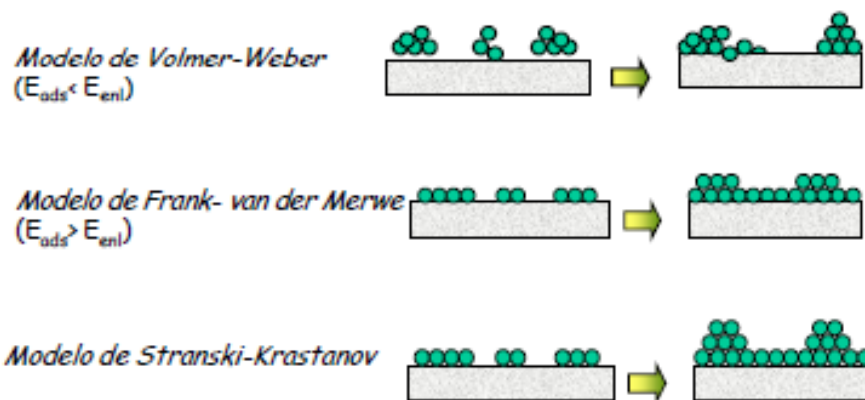
Estas películas crecen de tres diferentes formas, de acuerdo a los siguientes modelos:

- a) El modelo de Volmer-Weber, que consiste en un crecimiento por islas.
- b) El modelo de Frank- Van der Merwe, que consiste en un crecimiento por capas. (crecimiento ideal).

- c) El modelo de Stranski-Krastanov, que consiste en una mezcla de los dos anteriores; es decir se produce un crecimiento por islas y capas.

En la figura 2. Se puede ver los tres modelos de crecimiento.

Figura 2. Modelos de crecimiento de películas delgadas por CVD.



En una superficie solida llamado sustrato que puede ser (vidrio, cuarzo, silicio cristalino) se da origen a las muestras de silicio polimorfo nanoestructurado las cuales van a ser analizadas por microscopia de barrido de alta resolución (FE-SEM) y espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDX).

Teniendo en cuenta el proceso, los gases utilizados en la síntesis de las muestras fueron: diclorosilano (SiH_2Cl_4) como gas precursor, hidrogeno (H_2) y argón (Ar) como gases de dilución.

En el proceso de síntesis de las muestras se hicieron diferentes variaciones que son: potencia del plasma, flujo de gas precursor diclorosilano y relación de gases,

mientras que el flujo de argón, presión de la cámara, el flujo de hidrogeno y la temperatura permanecieron constantes^[1], esto se muestra en la tabla 1.

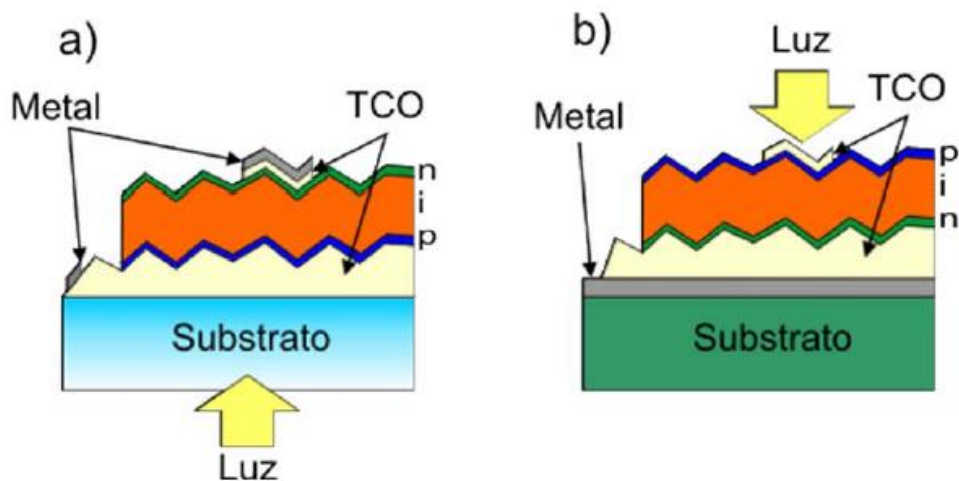
TABLA 1. Características de síntesis de las muestras.

PRECURSOR DE SILICIO: DICLOROSILANO (SiH ₂ Cl ₂)							
CONDICIONES: Temperatura del sustrato: 200°C. Presión total del sistema: 250mT, 500mT. F(Ar) = 50sccm, Tiempo de crecimiento: 1 hora							
Muestras	No de Muestra	Potencia Plasma [W]	Flujo de hidrógeno [sccm]	Flujo de SiH ₂ Cl ₂ [sccm]	Relación [SiH ₂ Cl ₂ / H ₂]	Dilución H ₂ /(SiH ₂ Cl ₂ +H ₂)	Presión de la Cámara [mT]
	pm-Si_35	10	50	2,5	0,05	0,95	250
	pm-Si_37	10	50	5	0,10	0,91	500
	pm-Si_38	25	50	5	0,10	0,91	250

4.4. TECNOLOGIA A CAPA DELGADA

La tecnología a capa delgada es algo nuevo que ha venido implementando en los dispositivos fotovoltaicos, la utilización de un semiconductor de gap directo permite el desarrollo de dispositivos con un espesor muy inferior al utilizado en las anteriores tecnologías, reduciendo la cantidad de material necesario para la efectiva absorción de la luz y el coste de producción. Para la deposición de dispositivos fotovoltaicos a capa delgada existen dos posibles configuraciones. Por un lado la estructura superestrato, donde crece una célula p-i-n sobre un substrato transparente recubierto con un óxido transparente conductor (TCO), y por otro lado la estructura substrato, en la cual se crece una célula n-i-p en un substrato opaco dotado de una capa metálica que sirve tanto de contacto como reflector. En la figura 3a y 3b se muestran estas dos posibles configuraciones respectivamente [48].

Figura 3. Esquema de la configuración de estructuras a) superestrato y b) substrato



Uno de los materiales más estudiados a película delgada es el silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) que con un gap directo en torno a los 1,7 eV permite fabricar dispositivos con espesores inferiores a 1 μm . Desafortunadamente, este semiconductor, además de no tener buenas propiedades de transporte electrónico, es difícil de dopar y sufre una degradación eléctrica en el tiempo conocida como el efecto Staebler and Wronski, 1977 ^[16-17-42-44]. Sin embargo últimamente han surgido nuevos materiales hidrogenados como: silicio protocristalino p-Si:H, polimorfo pm-Si:H, policristalino poli-Si:H, microcristalino c-Si:H y nanocristalino nc-Si:H. Estos materiales constan de una matriz a-Si:H en donde se incrustan los cristales y dependiendo del tamaño de estos reciben un nombre u otro ^[12]. Estas variaciones al a-Si:H ha mejorado considerablemente las propiedades del material, es así como el silicio polimorfo nanoestructurado actualmente es de gran interés debido a sus mejoras en la matriz amorfa.

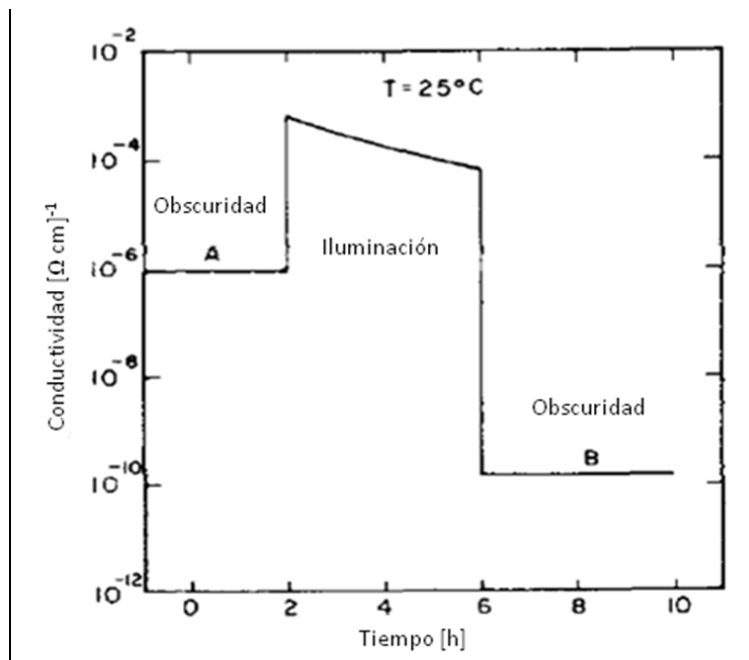
4.5. SILICIO

4.5.1. SILICIO AMORFO HIDROGENADO (a-Si:H)

El origen del silicio amorfo hidrogenado a-Si:H proviene del silicio amorfo a-Si, en los primeros estudios del silicio amorfo se reveló una elevada densidad de enlaces no pasivados en el material. Estos actuaban como trampas limitando las propiedades eléctricas, por esta razón no eran los más adecuados en la implementación de dispositivos fotovoltaicos. Por ello es necesario pasivar los enlaces que quedan sueltos en su matriz mediante la adición de hidrógeno durante el proceso de depósito originando a-Si:H proporcionando las propiedades eléctricas adecuadas y así usarlo como capa absorbente en células solares Pankove and Carlson 1977 ^[12-36-38].

Desafortunadamente el a-Si:H, sufre un fenómeno de degradación en las propiedades de transporte eléctrico debido a que no hay una formación total de los enlaces que el Si puede formar y a la degradación conocida como el efecto Staebler and Wronski, 1977 [16-17-42-44]. Son defectos que se presentan al interior del material, que funcionan como "trampas" que atrapan electrones, disminuyendo así la cantidad de corriente producida por el material. En la figura 4 se muestra la degradación de las películas de a-Si:H donde la conductividad se reduce a medida que el tiempo de exposición es mayor [39-43].

Figura 4. Efecto Staebler – Wronski



4.5.2. SILICIO POLIMORFO HIDROGENADO (pm-Si:H)

En los últimos años se intenta buscar un sistema que proporcione energía de forma eficiente, segura y limpia, el silicio polimorfo hidrogenado ha sido uno de los impulsores de interés científico y tecnológico. Debido a los últimos estudios realizados a este material, se ha demostrado tener mayor conductividad eléctrica, mayor eficiencia de dopaje, una densidad de defectos menores y bajo costo de fabricación. Actualmente se utilizan el silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) en los sistemas fotovoltaicos para la generación de energía eléctrica. En 1977 Staebler y Wronski, descubrieron cambios irreversibles en las propiedades fotoeléctricas en el a-Si:H, inducidos por la luz, después de la exposición prolongada a la luz visible. Cuando el material se calienta por encima de 150 °C, disminuye la conductividad en la oscuridad y la fotoconductividad en las capas de a-Si:H tanto dopadas como no dopadas, siendo la conductividad un parámetro dependiente de la temperatura [2-9-49]. Estos cambios, llamados Efecto Staebler-Wronski, presentan tres características destacables:

- a) Son perfectamente irreversibles
- b) Pueden involucrar enormes cambios en la conductividad
- c) Son perfectamente estables a temperatura ambiente.

Para evitar los problemas identificados por el efecto Staebler and Wronski, 1977 [16-17-42-44] y mejorar las propiedades del a:Si, se realizan modificaciones al proceso de síntesis utilizando como gas precursor el diclorosilano altamente diluido como gas precursor en la deposición de vapor químico PECVD se origina el silicio polimorfo hidrogenado pm-Si:H proporcionando pequeños nanocristales de silicio

incrustados en la matriz del silicio amorfo ^[1]. El cambio en las propiedades es significativo, siendo el candidato adecuado para la aplicación de celdas solares de película delgada a base de silicio, a pesar de ser heterogénea, exhibe propiedades mejoradas de transporte eléctrico y de estabilidad en comparación con los de (a-Si:H) ^[2-8].

4.5.3 PROPIEDADES QUIMICAS Y ESTRUCTURALES DEL SILICIO POLIMORFO

Las películas de silicio polimorfo son sintetizadas por la técnica PECVD utilizando con gas precursor el diclorosilano SiH_2Cl_2 ^[1]. El uso de precursores de silicio clorado mejora el proceso de cristalización. Este clorado domina el proceso de crecimiento ^[3].

En el momento de su síntesis por el método PEVCD se utilizan el hidrogeno y el cloro como gases precursores proporcionando diferentes tipos de enlaces determinando el crecimiento de la película polimorfa. Se ha demostrado que el uso de cloro en los procesos de depósito químico en fase vapor asistido por plasma tienen ventajas como:

- La mejora de la cristalización en las muestras.
- El uso de temperaturas inferiores en el sustrato.
- Menor incorporación de enlaces silicio hidrogeno débiles.

Cuando la producción de dilución de hidrogeno va en aumento esta produce un cambio en la superficie de la película reduciendo su rugosidad y su topografía ^[3].

Las pruebas realizadas de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X muestran que, después de la exposición ambiental, hay baja concentración de oxígeno dentro de las películas crecidas a baja dilución de hidrogeno, considerándose como defectos estructurales. Estas películas están diseñadas para propósitos de celdas fotovoltaicas siendo fundamental el análisis de las propiedades químicas y estructurales.

Para altas diluciones de hidrogeno y altas presiones el hidrogeno penetra en la superficie de la película aumentando el número de defectos y fortaleciendo el número de huecos, esto se evidencia en el estudio morfológico por microscopia de fuerza atómica AFM ^[3]. El pequeño porcentaje de cloro en las películas de silicio polimorfo se debe que cuando el material se encuentra en la etapa de crecimiento el porcentaje empieza a reducirse alrededor del 7% a 3% debido al aumento de la dilución de hidrogeno y a la presión de deposición 500mTorr. Además la coexistencia del hidrogeno y el cloro es químicamente inestable en el proceso de producción y es liberado de forma espontánea como hidrogeno y cloro ^[4].

El pm-Si:H está conformado por diferentes fases cristalinas de silicio en escala nanometrica puestas en la matriz de silicio amorfo, debido a su diseño nanocristalino estas películas de silicio polimorfos son de gran utilidad para el aprovechamiento de la energía de luz blanca. El gas precursor utilizado en el pm-Si:H es el diclorosilano altamente diluido. Últimamente se ha estudiado que las excesivas diluciones de hidrogeno puede llegar a ser una consecuencia ya que los enlaces entre átomos se vuelven débiles prediciendo rompimiento de enlaces de hidrogeno y silicio en el material. Por esta razón se es conveniente utilizar otro tipo de gases precursores como el flúor, cloro, deuterio que en la actualidad están siendo temas de estudio ^[3-46].

4.5.4 CARACTERISTICAS ELECTRICAS DEL SILICIO POLIMORFO

Últimamente el silicio amorfo hidrogenado se ha posicionado como material estándar para dispositivos eléctricos y fotovoltaicos, pero eso está cambiando actualmente. Se ha demostrado que es posible producir nanocristales de aproximadamente 3-5 nm de diámetro, en la matriz de silicio amorfo, este material nuevo se denomina comúnmente como silicio polimorfo hidrogenado. Por medio de estos nanocristales distribuidos en su matriz, disminuye la densidad de estados en varios órdenes de magnitud, mejora en propiedades eléctricas y estabilidad en el material.

El silicio amorfo hidrogenado construido por la técnica de depósito químico en fase vapor asistido por plasma PECVD, es uno de los candidatos a ser utilizado en microbarómetros como película termo sensible debido a su alta energía de activación ($E_a \approx 0,8-1$ eV), muy alta resistencia a temperatura TCR ($\alpha(T) \approx 0,1-0,12$ K⁻¹) y su compatibilidad con la norma CMOS de tecnología de silicio estándar. Sin embargo, también tiene muy alta resistividad ($> 10^9 \Omega \text{ cm}$)^[5-6-47].

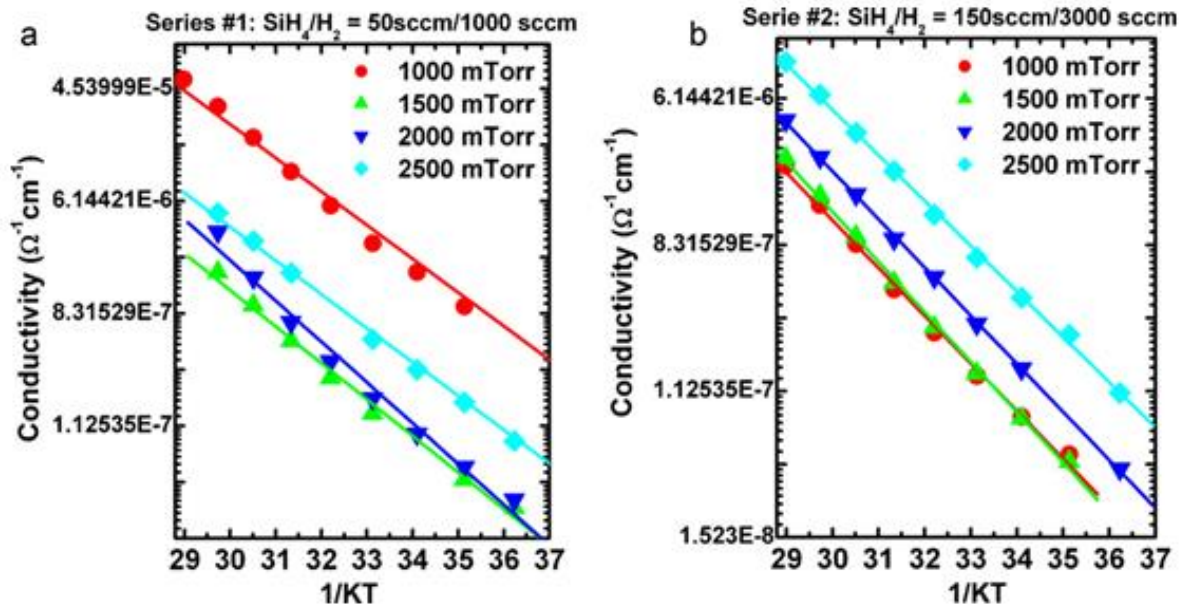
Modificando las condiciones de depósito y el gas precursor obtenemos el silicio polimorfo hidrogenado produciendo nanocristales (por encima de 3-5 nm) distribuido en la matriz amorfa, estos materiales pueden ser considerados como semiconductores. Sin embargo cuando se produce una baja deposición PECVD a una frecuencia de ($f \approx 110$ kHz) los iones son acelerados en un largo tiempo en una sola dirección con mayor cantidad de energía, esto puede ocasionar daños en el sustrato, además reducir la producción de nanocristales formados durante el proceso^[5-6].

Los parámetros eléctricos más importantes en estas películas son la detección de infrarrojos, como energía de activación (E_a), coeficiente de resistencia a

temperatura (TCR), conductividad a temperatura ambiente moderada (σ_{RT}) y capacidad de respuesta con la radiación IR. Para la medición de estos datos, las muestras son colocadas en un termostato de vacío, un controlador de temperatura (modelo K-20, MMR Inst.) y un electrómetro (modelo 6517-A, Keithley Inst.). Cuando la presión de deposición aumenta, el σ_{RT} aumenta de manera proporcional en el (pm-Si: H), Además se pudo apreciar que a partir de la medición de corriente de tensión en radiación IR en (pm-Si: H) se obtuvo un incremento en la corriente de alrededor del 32% [5-41-45].

Uno de los parámetros importantes en este material es la conductividad y esta depende de la temperatura de depósito. Además se demostró que la presión de la cámara que juega un papel importante en las características eléctricas y la morfología del material. Por esta razón el silicio polimorfo hidrogenado tiene una aplicación en la fabricación de dispositivos optoelectronicos, detectores térmicos y celdas solares. Se ha reportado una prueba en celdas solares con eficiencias por encima del 8% y más estables contra la exposición a la luz solar [6]. En la figura 5 se muestra la síntesis de películas de pm-Si:H en donde usan como gas precursor el silano en la a) una relación $\text{SiH}_4/\text{H}_2=50\text{sccm}/1000\text{sccm}$, mientras que en la b) una relación $\text{SiH}_4/\text{H}_2=150\text{sccm}/3000\text{sccm}$ aumentando la conductividad de las muestras. Además muestra la dependencia de la conductividad en la presión de depósito para las diferentes relaciones de gases.

Figura 5. Mediciones de la dependencia de la temperatura en conductividad en películas pm-Si:H a) $\text{SiH}_4 = 50 \text{ sccm}/\text{H}_2 = 1000 \text{ sccm}$ b) $\text{SiH}_4 = 150 \text{ sccm}/\text{H}_2 = 3000 \text{ sccm}$



4.6 MICROSCOPIA ELECTRONICA

Microscopio electrónico de barrido es un instrumento versátil para el estudio de muestras en escalas muy pequeñas siendo útil en la investigación de la microestructura de los materiales. Bajo el bombardeo de electrones, se genera una variedad de diferentes señales (incluyendo electrones secundarios, electrones retrodispersos, rayos X, y la radiación de onda larga en el ultravioleta y la región visible del espectro) que puede ser utilizado para la caracterización del material.

La Microscopía electrónica de barrido ofrece posibilidades de formación de la imagen que suelen ser fáciles de interpretar y revelarán clara imágenes de cortes transversales como pulidas y grabadas, así como superficies ásperas y partículas [14-15].

4.6.1 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) permite la observación y caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos heterogéneos en un nanómetro (nm) para una escala de micrómetros (μm) ^[24]. La popularidad de la SEM se deriva de su capacidad de obtener imágenes en tres dimensiones-como de las superficies de una muy amplia gama de materiales. Aunque el uso principal de la SEM es obtener imágenes topográficas en los rango de aumentos 10-10.000 x.

En la SEM, el área a ser examinado se irradia con un haz de electrones finamente enfocado, que puede ser barrido en una trama a través de la superficie de la muestra para formar imágenes. Los tipos de señales producidas a partir de la interacción del haz de electrones con la muestra incluyen los electrones secundarios, electrones retrodispersos, rayos X característicos, y otros fotones de varias energías ^[22-24-30]. Estas señales se obtienen a partir de los volúmenes de emisión específicos dentro de la muestra y se pueden utilizar para examinar muchas características de la muestra (topografía de la superficie, la cristalografía, composición, etc.). La primera SEM utilizado para examinar muestras gruesas fue descrita por Zworykin en 1942.

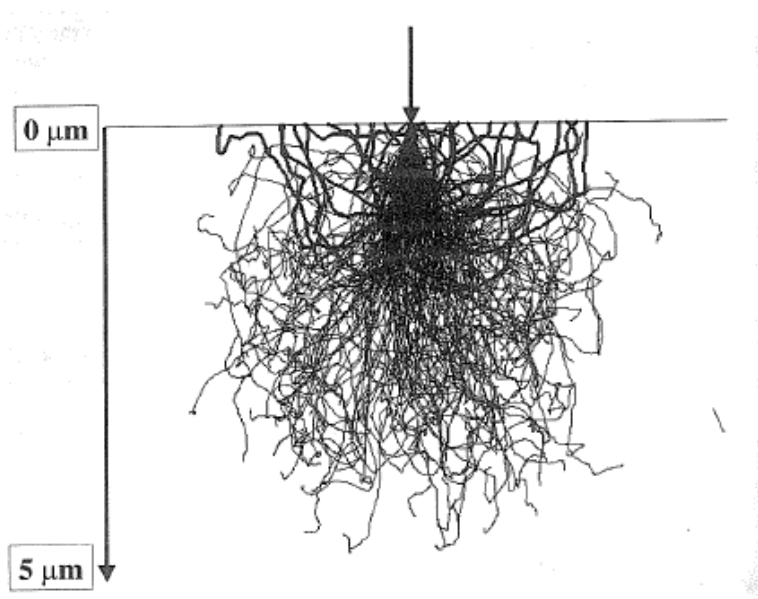
4.6.2 INTERACCIÓN DE HAZ E ELECTRONES CON LA MUESTRA

Los electrones del haz están viajando a través de la columna de la SEM en la que la presión se ha reducido por una serie de bombas de vacío a aproximadamente 10-5 Pa (-10 -7 torr). A esta presión hay tan pocas moléculas de gas que sólo

alrededor de 1 electrón en 10.000 chocará con un átomo de gas a lo largo de la ruta de 50 cm desde el cañón de electrones de la muestra.

Se muestra en la figura 6, para un diámetro de 1-nm, haz incidente 20-keV sobre silicio. Los electrones del haz entran en la muestra, que interactúan como partículas negativamente cargadas con los campos eléctricos de los átomos de la muestra. La carga positiva de los protones está altamente concentrada en el núcleo, mientras que la carga negativa de los electrones atómicos es mucho más dispersa en su estructura. La interacción átomo de haz de electrones puede desviar los electrones del haz a lo largo de una nueva trayectoria ("dispersión elástica", sin pérdida de energía cinética), haciendo que se extiendan lateralmente desde el incidente huella de haz. La dispersión elástica puede, después de numerosos eventos, resultar en electrones del haz dejando la muestra (un proceso llamado "retrodispersión") [22-25].

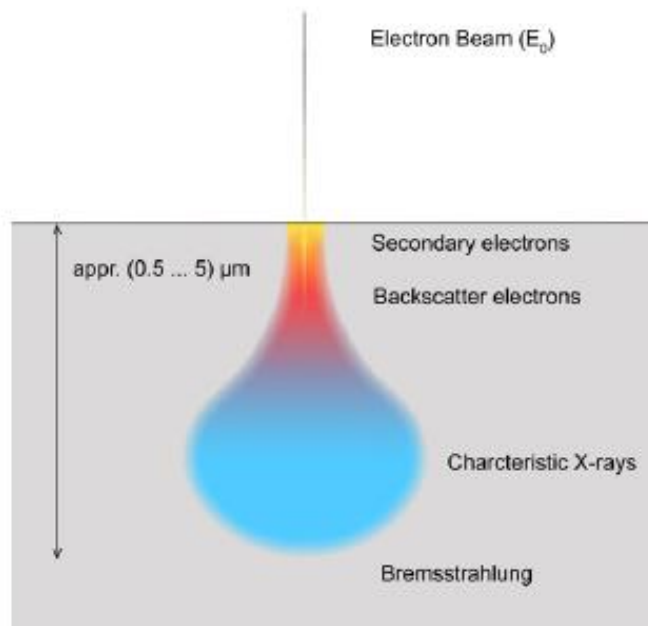
Figura 6. El volumen de interacción para haz de electrones de 20-keV de silicio, que emergen como electrones retrodispersos.



4.6.3 VOLUMEN DE INTERACCION

Los contornos de la disminución de la deposición de energía son sucesivamente trazados numéricamente en la figura 7. Las estructuras grabadas nos permiten directamente visualizar la penetración de electrones y el volumen de interacción en un bajo número atómico.

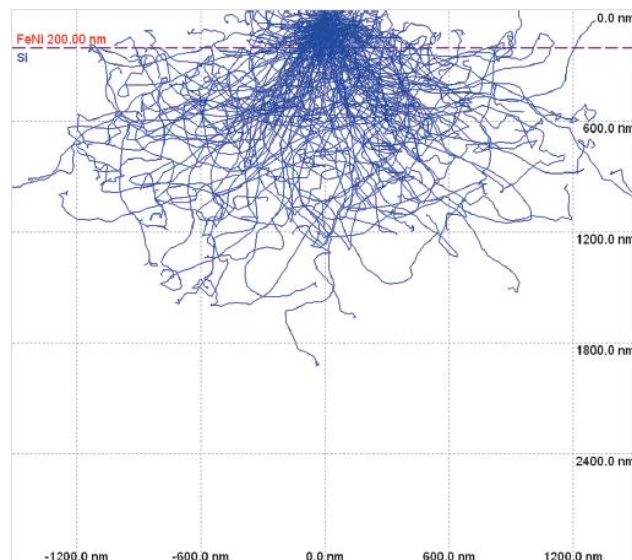
Figura 7. Excitación y volúmenes que escapan.



4.7 ELECTRONES RETRODISPERSOS (BSE)

Electrones retrodispersos (BSE) son electrones del haz cuyas trayectorias interceptando la superficie de la muestra, pero no necesariamente en Z. Un examen de las simulaciones de Monte Carlo en figuras 8, y la anterior revela ejemplos de trayectorias de electrones del haz que conducen a la retrodispersión. Estos electrones, han sido objeto de numerosos eventos de dispersión elástica para acumular suficiente desviación de la trayectoria del haz incidente para volver a la superficie. Si se examina un gran número de trayectorias, algunos ejemplos se encontrarán en el que una dispersión elástica de gran ángulo ($> 90^\circ$) dará lugar al haz de electrones escape como BSE después de unos pocos eventos o incluso un evento ^[22-27].

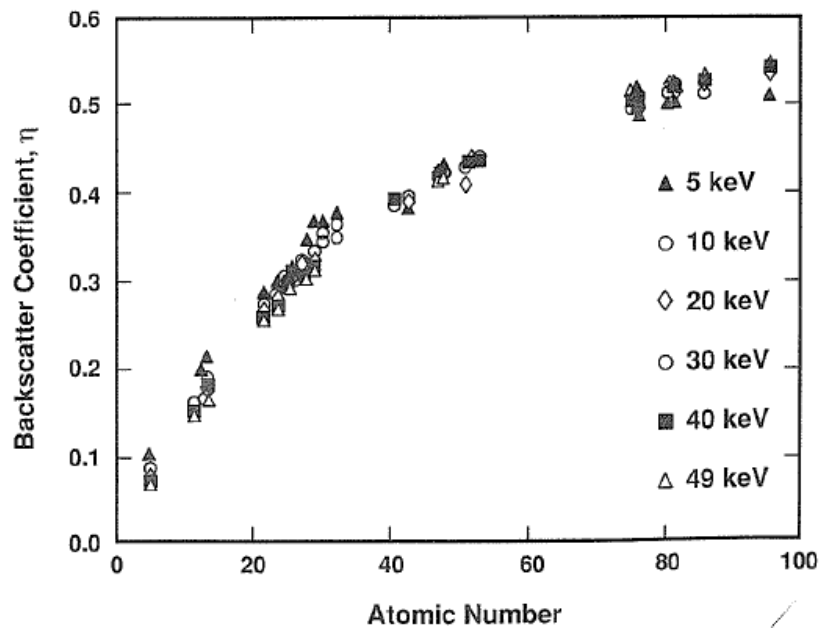
Figura 8. Simulaciones de Monte Carlo de haz de electrones que golpean la muestra con voltaje de aceleración de 20 kV



4.7.1 DEPENDENCIA DE LA ENERGIA DEL HAZ EN BSE

El tamaño del volumen de interacción se observó en las parcelas de Monte Carlo de la figura 8, para ser una fuerte función de la energía del haz. Por ello se podría esperar que el coeficiente de retrodispersión también dependa en gran medida de la energía del haz. Sin embargo, las mediciones experimentales revelan que este no es el caso. Como se muestra en la figura 9, sólo hay un pequeño cambio, generalmente menos de 10%, en el coeficiente de retrodispersión como una función de la energía del haz para el rango de 5-50 keV que abarca la gama de SEM / EPMA convencional [27].

Figura 9. Coeficiente de electrones retrodispersos como una función del número atómico representa gráficamente para una gama de energías del haz 5-49 keV.



Cuando se examinan los datos para elementos específicos, la dependencia de la energía del haz, el coeficiente de retrodispersión se encuentra a comportarse de una manera compleja, aumentando, disminuyendo, o permaneciendo casi constante, dependiendo del elemento particular (Heinrich, 1966).

Hay una considerable dificultad práctica en la toma de mediciones de bajo haz de energía de retrodispersión en condiciones apropiadas para SEM convencional. La acumulación de contaminación durante la medición en el ambiente de vacío de SEM puede alterar el coeficiente de retrodispersión aparente. La contaminación puede surgir de la superficie de la muestra y / o de los gases residuales del sistema de bombeo.

La presencia de carbono reducirá el coeficiente de retrodispersión aparente. De una capa de tal contaminación que se extiende más de las regiones de número atómico diferente que se esperaría para producir contraste en una imagen SEM, el carbono puede reducir o incluso eliminar el contraste. Por lo tanto, las observaciones en el microscopio de baja energía del haz puede que en gran medida influenciada por contaminación de la superficie, especialmente en instrumentos de vacío convencionales ^[22-25].

4.7.2 DISTRIBUCIÓN ANGULAR DE LA BSE

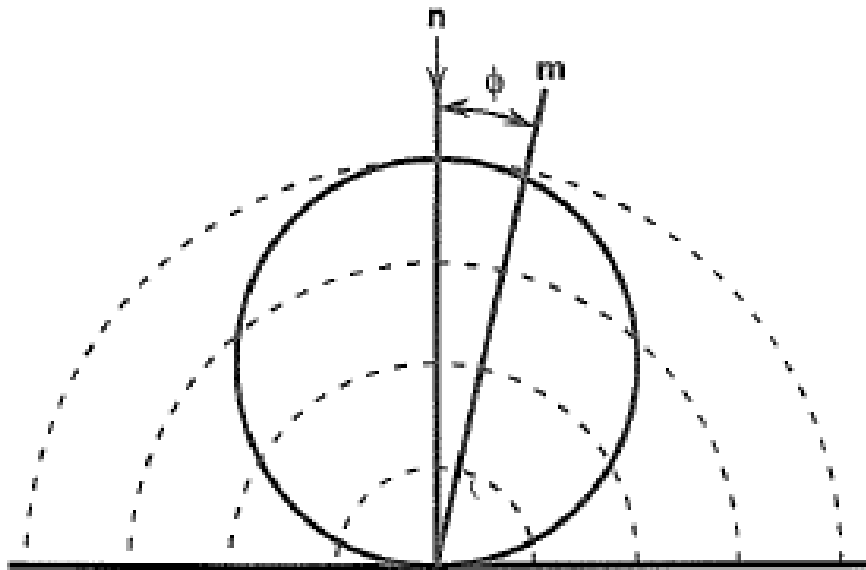
Una segunda consideración importante es la direccionalidad de los electrones retrodispersos. La dependencia del coeficiente de retrodispersión a él ángulo, da el número total de electrones retrodispersos que emergen en un ángulo de inclinación particular de la superficie, sin tener en cuenta las trayectorias que los electrones retrodispersos siguen fuera de la muestra. Al considerar el rendimiento de un detector de electrones retrodispersos y con el fin de interpretar las imágenes

obtenidas a partir de la señal de la BSE, es necesario entender la relación de la posición del detector a las trayectorias de BSE emitidos por la muestra.

Como se muestra en la figura 10, un ángulo ϕ se define por el vector de la superficie normal n y un segundo vector m . Si el número de electrones retrodispersos se mide mediante la colocación de un detector con un ángulo de visión muy estrecho a lo largo de una dirección específica m , entonces el coeficiente de retrodispersión en el ángulo designado $\eta(\phi)$, sigue una distribución que se aproxima a una expresión del coseno. $\eta(\phi) = \eta_n \cos \phi$, Ecuación 4.1

Donde η_n es el valor medido a lo largo del vector normal n .

Figura 10. Distribución angular de los electrones retrodispersos, relación a la superficie normal para una superficie de la muestra a 0 ° de inclinación.



4.7.3 LA PROFUNDIDAD DE MUESTREO EN BSE

El SEM es a veces considerado como una herramienta de imagen "superficie". Si examinamos cuidadosamente las simulaciones de trayectorias de electrones de Monte Carlo que se muestran en las figuras. 7 a 8, podemos identificar trayectorias individuales de electrones retrodispersos para el cual el haz de electrones en realidad penetrado en una fracción significativa de la gama antes de invertir su curso y volver a la superficie para escapar como una electrones retrodispersos ^[27].

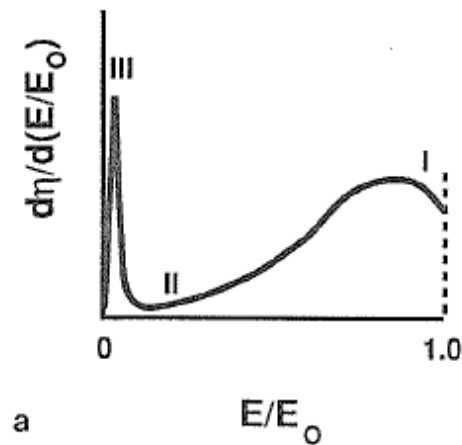
Los electrones que se desplazan a lo largo de tales trayectorias pueden claramente ser influenciados por las características del subsuelo de la estructura espécimen (por ejemplo, inclusiones de diferente composición, huecos, etc.) y pueden llevar información sobre la estructura a escapar. Por ejemplo, la dispersión elástica depende en gran medida del número atómico del átomo de destino. Si un número atómico espécimen bajo, tiene una pequeña inclusión de un material de alto número atómico enterrado debajo de la superficie, cuando la sonda se coloca por encima de la inclusión, las trayectorias de electrones que llegan a la inclusión, se verá influenciada por la cantidad más grande de dispersión elástica en esa ubicación ^[32]. Más trayectorias se invertirán debido al aumento de la dispersión, lo que resultará en un coeficiente de retrodispersión superior al que se observa a partir de material de bajo número atómico puro, dependiendo de la profundidad característica.

4.8 ELECTRONES SECUNDARIOS (SE)

Si la distribución de la energía de todos los electrones emitidos a partir de una muestra se mide en el rango de E_0 , la energía del haz incidente. a 0 keV, una

curva similar a la mostrada esquemáticamente en la figura 11, se observó. La mayor parte de la distribución de energía está dominado por los electrones retrodispersos, que dan lugar a la región denotada I, el pico más alto de energía, y la región II, la cola se extiende desde intermedia a baja energía. Si esta cola de baja energía se extrapola a la energía cero, el rendimiento de electrones retrodispersos cae suavemente a cero como se esperaba. Sin embargo, a muy baja energía por debajo de 50 eV, se encuentra experimentalmente que el número de electrones emitidos a partir de las muestras aumenta bruscamente a un nivel mucho mayor que la contribución esperada de electrones retrodispersos solos ^[22-27]. Este aumento de electrones emitidos forma la región III en la figura 11 y es debido al fenómeno de los electrones secundarios (SE) de emisiones (Bruining, 1954; Seiler, 1984; Cailler y Ganachaud, 1990).

Figura 11. La distribución de la energía completa de electrones emitidos por un objetivo, incluyendo electrones retrodispersos (regiones I y II) y electrones secundarios (región III).



Los electrones secundarios se definen puramente sobre la base de su energía cinética; es decir, todos los electrones emitidos de la muestra con una energía de menos de 50 eV. Una elección arbitraria. Son considerados electrones secundarios. Aunque una pequeña fracción de la retrodispersión de electrones del haz están obviamente incluidos en esta región de energía y son por lo tanto cuenta como SE, su inclusión en la definición de electrones secundarios introduce un efecto insignificante^[22-32].

El coeficiente de electrones secundarios total δ viene dada por:

$$\delta = \frac{n_{SE}}{n_B} = \frac{i_{SE}}{i_B},$$

Ecuación 4.2

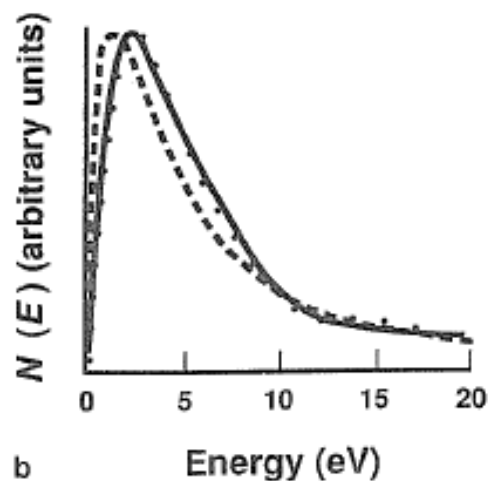
Donde n_{SE} es el número de electrones secundarios emitidos desde una muestra bombardeado por los electrones del haz N_B , y i designa las corrientes correspondientes.

4.8.1 DISTRIBUCION DE ENERGIA SE

Una de las principales características de los electrones secundarios es la muy baja la energía cinética con la que se escapan del sólido. Los electrones secundarios son producidos principalmente como resultado de las interacciones entre haz energético, electrones y débilmente unidos, electrones de la banda de conducción en metales o electrones externos en la capa de valencia de semiconductores y aislantes (Streitwolf, 1959).

Debido a la gran diferencia de energía entre los electrones del haz (keV) y los electrones de muestras (eV), sólo una pequeña cantidad de energía cinética es probable que se transfiera a la SE en una colisión. Aunque la energía del haz "rápida" SE con energías hasta la mitad del incidente se puede producir en algunos eventos de dispersión con los electrones atómicos más estrechamente unidos, el número de estos electrones secundarios rápido es menor en comparación con el bajo consumo de energía "lento". SE que contribuyen significativamente a la formación de imágenes SEM. La distribución de energía de la SE emitida desde la muestra es estrecha y alcanzó un máximo de energía muy bajo, generalmente en el intervalo 2-5 eV, como se muestra en la figura 12. La elección de 50 eV como el punto de corte superior es conservadora porque la distribución es tal que más del 90% de la SE se emiten con menos de 10 eV de energía.

Figura 12. La distribución de energía de electrones secundarios tal como se mide (puntos) y como calculados (líneas).



4.8.2 RANGO Y ESCAPE DE PROFUNDIDAD SE

Una consecuencia importante de la baja energía cinética de los electrones secundarios es su profundidad de escape superficial. Se producen electrones secundarios a lo largo de la totalidad de las trayectorias de haz de electrones dentro de la muestra

Sin embargo, los electrones secundarios están sujetos a dispersión inelástica y la pérdida de energía durante su paso a través de la muestra. Debido a que la SE son inicialmente expulsados con sólo unos pocos electrón-voltio de energía, que son fuertemente atenuadas con la distancia recorrida como resultado. Además, cuando los electrones secundarios llegar a la superficie, deben superar la barrera de potencial de superficie (trabajo función), que requiere una energía cinética de varios voltios de electrones. Como un consecuencia o la fuerte atenuación de la SE debido a la dispersión inelástica. La probabilidad de fuga disminuye exponencialmente con la profundidad:

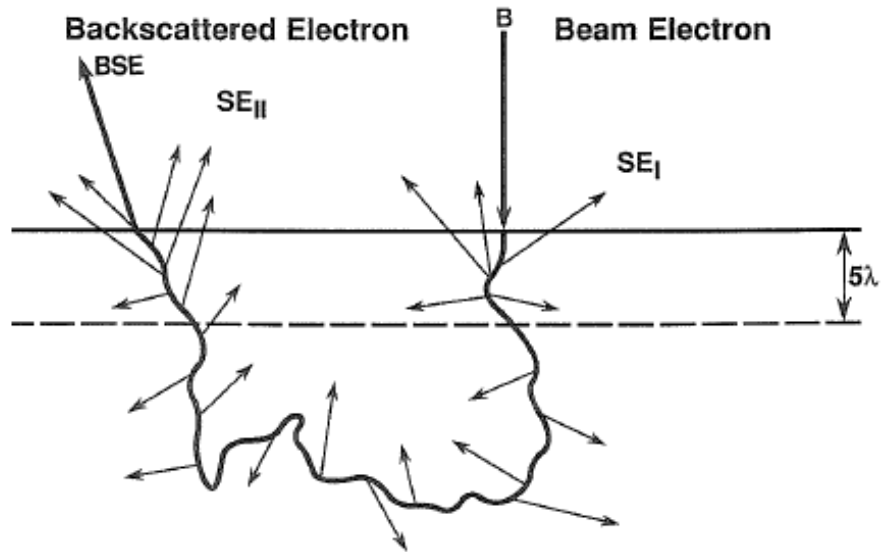
$$p \approx \exp\left(-\frac{z}{\lambda}\right),$$

Ecuación 4.3

Donde p es la probabilidad, z es la profundidad debajo de la superficie donde el SE se genera, y λ es el camino libre medio de la SE. Seiler (1967) determinó que la profundidad máxima de emisión es de aproximadamente 5λ donde λ es sobre 1 nm para metales y de hasta 10 nm para los aislantes.

En comparación con la profundidad de escape para la BSE, la profundidad de escape para SE es aproximadamente 1/100 de la de la BSE para las energías del haz incidente en el rango de 10 a 30 keV. Tales electrones observables pueden estar formados por dos procesos claramente diferentes como se muestran en la figura 13.

Figura 13. Electrones del haz de Incidentes generan electrones secundarios (SE 1) al entrar en la muestra. Electrones retrodispersos (BSE) generan electrones secundarios (SE2) al salir de la muestra.



4.8.3 DISTRIBUCIÓN ANGULAR DE LA SE

En una manera similar a los argumentos utilizados para explicar la distribución angular de la BSE, cuando la muestra se coloca en 0° de inclinación, se puede demostrar que la emisión de electrones secundarios sigue una distribución de coseno que se mide con un ángulo respecto a la superficie normal

4.9 IMAGEN EN SEM

4.9.1 CAPACIDAD DE IMAGEN

El microscopio electrónico de barrido es uno de los instrumentos más versátiles para el examen y análisis de las características microestructurales de objetos sólidos. Una razón importante de la utilidad de la SEM es la alta resolución que se puede obtener cuando se examinan los objetos a granel; resolución instrumental en el orden de 1.5 nm (10-50Å).

4.9.2 ANÁLISIS ESTRUCTURAL

Uno de los avances más prometedores en el desarrollo de la SEM es la capacidad para determinar la estructura cristalina y la orientación del grano de los cristales en la superficie de los especímenes preparados. Esta capacidad hace uso de la difracción de los electrones retrodispersos que emergen de la superficie de la muestra y se conoce como difracción de retrodispersión de electrones (EBSD).

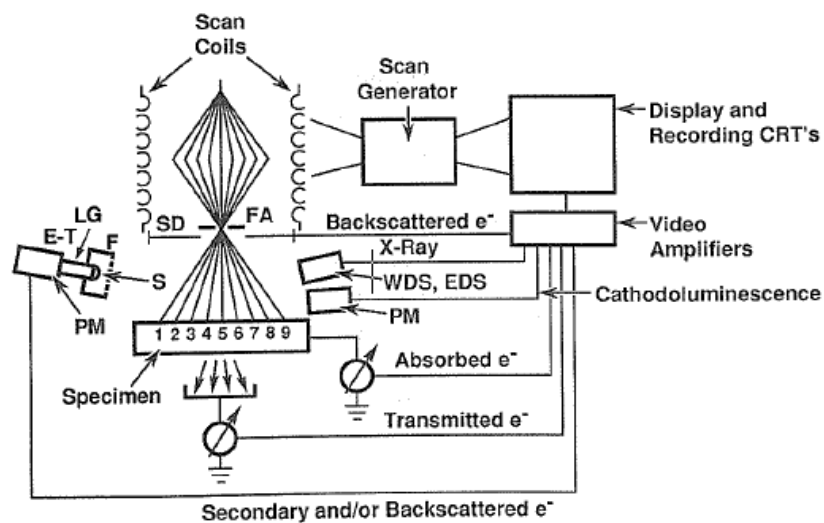
4.9.3 FORMACIÓN DE IMAGEN

En el SEM, una alta energía electrones se enfocan en un fino rayo, que se explora a través de la superficie de la muestra. Las interacciones complejas de los electrones del haz con los átomos de la muestra producen una amplia variedad de productos de radiación: electrones retrodispersos, electrones secundarios, absorben los electrones, característicos y los rayos X continuos, etc. La señal recogida se muestra en un tubo de rayos catódicos (CRT) o una pantalla.

La imagen digital se ha establecido como la forma dominante de la imagen SEM de almacenamiento y manipulación. De hecho, para muchos usuarios, imágenes de SEM pueden no aparecer en forma de fotografías, sino más bien las imágenes se registran electrónicamente, se almacena como un archivo de computadora,

examinado, modificado, y se mide en una pantalla de computadora, y montado en informes de texto o gráficos de presentación. El proceso de formación de imágenes SEM se ilustra esquemáticamente en la figura 14.

Figura 14. Ilustración esquemática del sistema de barrido de la SEM.



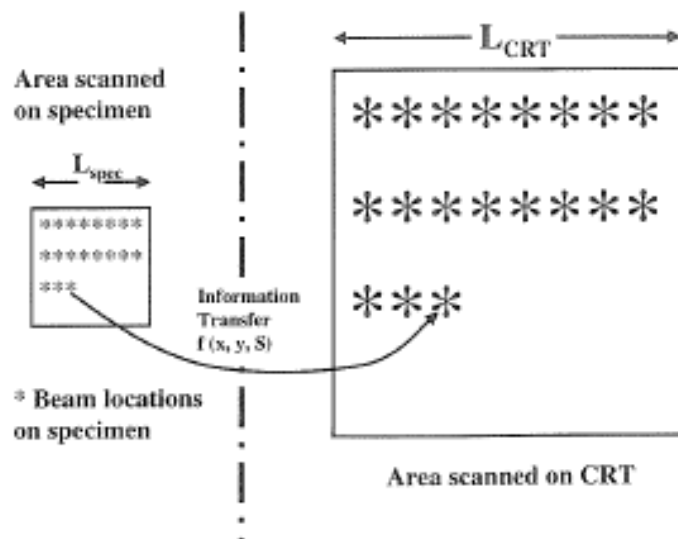
El flujo de información desde el microscopio electrónico de barrido consiste de la ubicación de exploración en-x y el espacio y un conjunto correspondiente de intensidades desde el conjunto de detectores (electrones retrodispersados, electrones secundarios, transmisión de electrones, rayos X, etc.).

4.9.4 IMAGEN (ZONA) ESCANEADO

Para formar la imagen SEM, el haz se escanea en el espécimen en un patrón x-y mientras que el CRT se escanea en el mismo patrón x-y, como se ilustra en la

figura 15. Una vez más, se establece una correspondencia de uno a uno entre el conjunto de ubicaciones de haz sobre el espécimen y los puntos de la CRT.

Figura 15. El principio de la visualización de la imagen en los escaneos área.

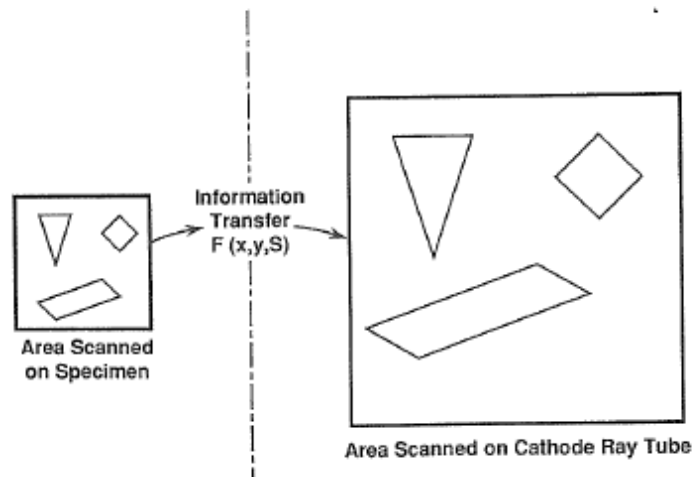


La creación de una imagen SEM consiste en construir un mapa de intensidad en el dominio analógico o digital. A diferencia de un microscopio óptico o un microscopio electrónico de transmisión, no existe ninguna imagen verdadera de la SEM. En una imagen verdadera, hay caminos reales, rayos que unen puntos de la muestra a los puntos correspondientes en la imagen como está representada en una pantalla o detectada por el ojo o película. No es posible colocar una lámina de película en cualquier lugar en la cámara de SEM y grabar una imagen, como lo es en un microscopio de luz óptico o un microscopio electrónico de transmisión, En la SEM, formación de la imagen es producido por una operación de mapeo que

recopila información desde el espacio de muestra y "pasa la información al espacio de visualización. Que un proceso de este tipo abstracto de la creación de una imagen puede producir una clase de imágenes de topográficas.

La información contenida en la imagen se transmite la verdadera forma del objeto, si los análisis de muestras y CRT son sincrónicos y se construyen para mantener la relación geométrica de cualquier conjunto elegido arbitrariamente de los puntos de la muestra y en el CRT. Cuando se satisface esta condición, como se muestra en la figura 16, un triángulo en la muestra sigue siendo un triángulo de la misma forma en el CRT.

Figura 16. Forma correspondencia entre el campo escaneado en la muestra y la pantalla del CRT.



4.9.5 AUMENTOS EN LA SEM

El cambio de ampliación en la imagen SEM se logra mediante el ajuste de la longitud de la exploración en la muestra para una longitud constante de exploración en el CRT, como se describe por la ecuación. (4.4).

$$M = L_{\text{CRT}}/L_{\text{specimen}}, \quad \text{Ecuación 4.4}$$

Donde L indica la longitud de las exploraciones. El valor numérico de la ampliación reportado en la pantalla alfanumérica típicamente se refiere al formato de imagen final grabada en el sistema fotográfico de SEM. El valor de ampliación es, pues, apropiado para el tamaño de la imagen fotográfica impresa menudo un formato de 10 x 12,5 cm).

4.9.6 CONTRASTE TOPOGRÁFICO

Probablemente la aplicación más frecuente de la SEM es la visualización de la topografía (forma, tamaño, textura de la superficie). El contraste topográfico tiene un origen complejo con número y trayectoria, fuertes componentes tanto de la BSE y SE.

Contraste topográfico incluye todos esos efectos mediante el cual la morfología (Forma) de la muestra se puede obtener imágenes. El contraste topográfico surge porque el número y trayectorias de electrones retrodispersos y número de electrones secundarios dependen del ángulo de incidencia entre el haz y la superficie de la muestra. A excepción de los aumentos más bajos (<100x; y 100x; en el ángulo del cono de exploración está a sólo 5,6 ° en todo el campo de análisis completo de 1 mm), el incidente haz de luz puede ser pensado como paralelo

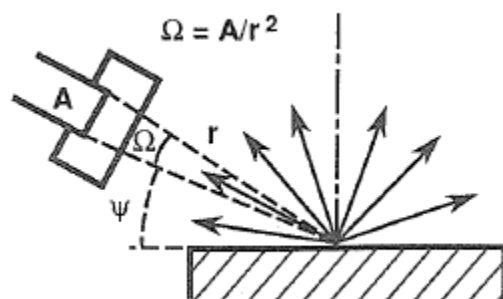
eficazmente sobre el campo de escaneado. El ángulo de incidencia entre el haz y la superficie local variará únicamente debido a la inclinación local de la muestra.

4.10 CARACTERÍSTIAS DEL SEM

4.10.1 DETECTORES

Un detector apropiado debe ser empleado para recoger y convertir la radiación de interés que deja, el espécimen en una señal eléctrica para la manipulación y visualización por la electrónica de procesamiento de señales para crear una imagen SEM. Teniendo en cuenta la imagen de electrones, los electrones retrodispersos (BSE) y electrones secundarios (SE) salen del espécimen con diferentes propiedades en términos de energía, la fracción en relación con la viga, y la direccionalidad de la emisión. Cada tipo específico de radiación potencialmente lleva información sobre diferentes aspectos de la muestra. Para considerar el detector debemos tener en cuenta la figura 17.

Figura 17. Características generales de los detectores.



4.10.2 DETECTORES DE ELECTRONES

Los electrones que escapan de la muestra bajo el bombardeo por keV electrones se dividen en dos clases con diferentes propiedades:

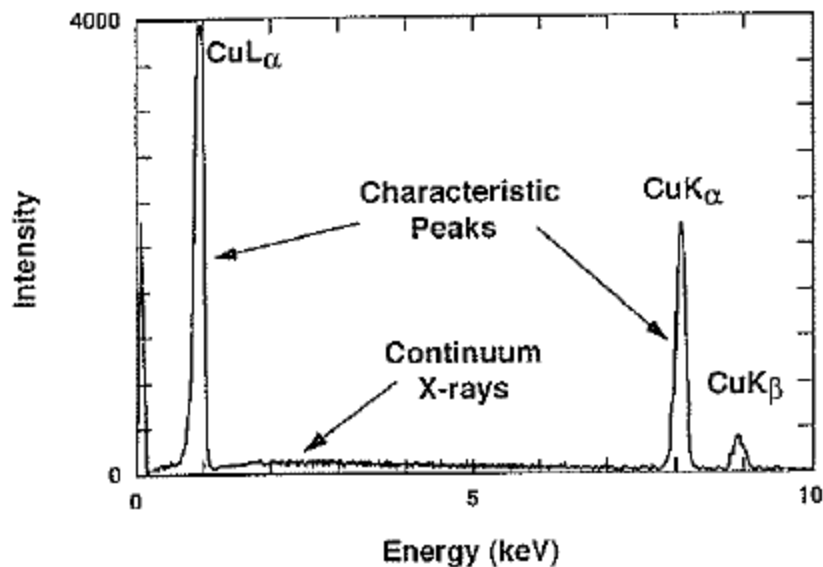
1. Los electrones retrodispersos: son electrones del haz que escapan a la muestra como resultado de la dispersión elástica múltiple y tienen una distribución de energía $0 < E_{BSE} < E_0$, con la distribución de energía alcanzó su punto máximo en el rango (0,7 a 0,9) E_0 para objetivos intermedios y de alto número atómico ^[22-33].
2. Los electrones secundarios: son muestras de electrones que dan una pequeña cantidad de energía cinética por las colisiones inelásticas con electrones del haz y se emiten con energías en el rango $0 < E_{SE} < 50$ eV, con una energía más probable de 3-5 eV, y 90% del total entre 0 y 10 eV ^[22-33].

4.11 GENERACION DE RAYOS X EN LA SEM

El haz de electrones genera fotones de rayos x en el volumen de interacción por debajo de la superficie de la muestra. Fotones de rayos X que salen de la muestra tienen energías específicas a los elementos en la muestra; estas son los rayos X característicos que proporcionan las capacidades analíticas del SEM (ver figura 7). Otros fotones no tienen relación con los elementos de la muestra y constituyen el

fondo continuo del espectro. Los rayos X analizados en el SEM por lo general tienen energías entre 0,1 y 20 keV.

Figura 18. Espectro de rayos X de cobre que muestra la serie K y L de la serie picos de rayos X y el espectro continuo de rayos X



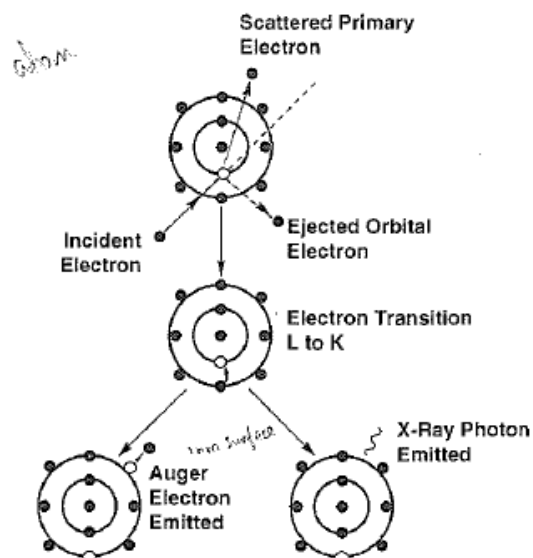
4.11.1 CARACTERÍSTICAS DE LA PRODUCCIÓN DE RAYOS X

Un haz de electrones puede interactuar con los electrones de la capa interior fuertemente unidos de un átomo de la muestra, expulsar un electrón de una órbita. El átomo se deja como un ion en un estado energético excitado, como se muestra en la figura 19. El haz de electrones incidente deja el átomo de haber perdido al menos E_K , donde E_K es la energía de enlace del electrón a la capa K, que expulsa electrones del orbital. Sale del átomo con una energía cinética de unos pocos eV a

varios keV, dependiendo de la interacción. El átomo mismo se deja en un estado de excitación faltándole un electrón en la capa interior. El átomo relaja a su estado fundamental dentro de aproximadamente 1 ps a través de un conjunto limitado de transiciones permitidas de electrones en la capa externa, llenando la vacante del centro de la órbita. La energía de electrones de las capas está claramente definida con los valores característicos de un elemento específico. La diferencia de energía entre capas de electrones es un valor específico o característico para cada elemento. El exceso de energía puede ser liberada desde el átomo durante la relajación.

En el proceso Auger, la diferencia en las energías de la capa se puede transmitir a otro electrón shell exterior, expulsando desde el átomo un electrón con una energía cinética específica. En el proceso de rayos X característico, la diferencia de energía se expresa como un fotón de radiación electromagnética que tiene una energía definida.

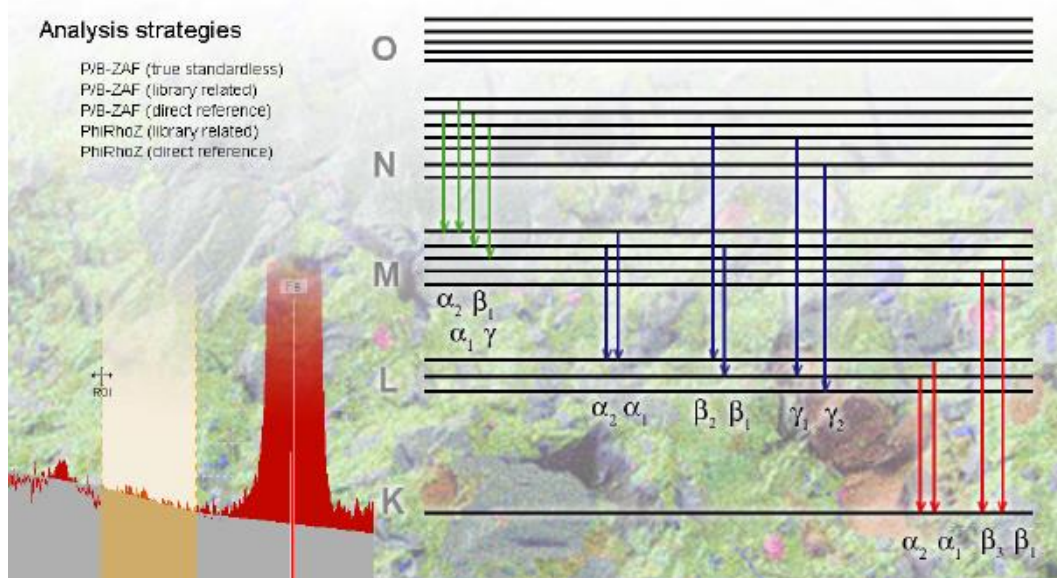
Figura 19. Ionización electrónica.



4.11.2 CAPAS ELECTRONICAS

Los electrones de un átomo ocupan capas de electrones alrededor del átomo que tienen energías específicas. Con el fin de aumentar la distancia desde el núcleo atómico, estos depósitos se designan la capa K, la capa L, la capa M, etc. (figura 20). Estos proyectos están directamente relacionados con los números cuánticos de la física atómica. Para los depósitos más allá de la capa K, las capas se dividen en subniveles. Por ejemplo, la capa L se compone de tres subniveles que están estrechamente espaciados en la energía, y la capa M tiene cinco subniveles [22-28].

Figura 20. Transiciones de electrones en el átomo que dan origen a la serie M, serie L, K.



4.11.3 PROFUNDIDAD EN LA PRODUCCIÓN DE RAYOS X

Dependiendo de la energía de excitación crítico E_c , rayos X característicos pueden ser generados sobre una fracción sustancial del volumen interacción de electrones como se muestra en la figura 7. Para predecir la profundidad de la producción de rayos x y el tamaño de fuente de rayos x. El punto de partida es el rango de electrones, como el dado por el Kanaya-Okayama. Las expresiones de rango Electrón tienen la siguiente forma general:

$$\rho R = K E_0^n, \quad \text{Ecuación 4.5}$$

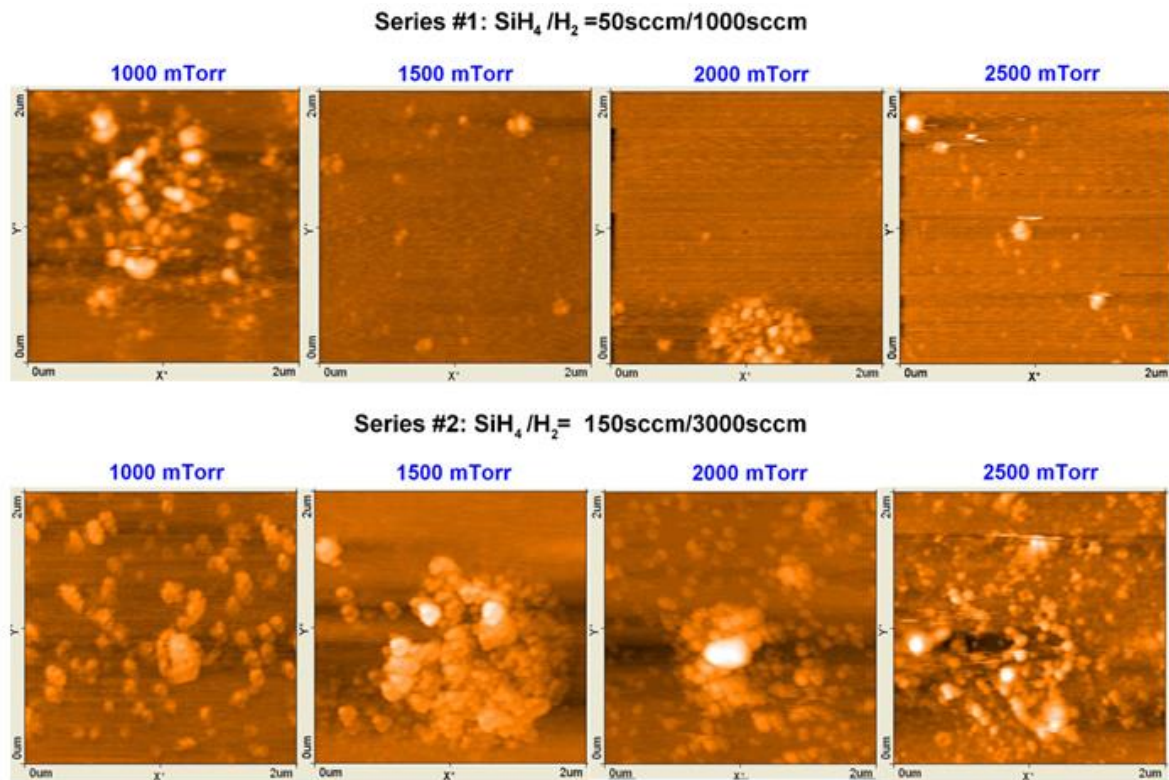
Donde E_0 es la energía del haz de electrones incidente, ρ es la densidad, K depende parámetros de material y R es una constante entre 1,2 y 1,7. Esta formulación de la gama considera electrones que pierden toda su energía. Los rayos X característicos sólo pueden ser producidos dentro de esa porción de las trayectorias de electrones para la cual la energía excede E_c , para una línea de rayos x particular, mientras que la radiación de frenado de rayos X se sigue produciendo hasta que la energía del electrón es igual a cero.

4.12 MICROSCOPIA DE FUERZA ATOMICA

Es una técnica que se utiliza para medir la rugosidad en la superficie del silicio polimorfo hidrogenado. Por medio de este método se puede observar el efecto de los parámetros de deposición en la presión de la cámara y cambios de flujo de gas [6].

En la figura 21, se muestra AFM en películas pm-Si:H en donde usan como gas precursor el silano en la a) una relación $\text{SiH}_4/\text{H}_2=50\text{sccm}/1000\text{sccm}$, mientras que en la b) una relación $\text{SiH}_4/\text{H}_2=150\text{sccm}/3000\text{sccm}$. Se obtuvo las micrografías a diferentes presiones de depósito mostrando cambios a casa presión.

Figura 21. Análisis de AFM en pm-Si:H en diferentes valores de presión : 1000, 1500, 2000 y 2500 Pa a) $\text{SiH}_4 = 50 \text{ sccm}/\text{H}_2 = 1000 \text{ sccm}$ b) $\text{SiH}_4 = 150 \text{ sccm}/\text{H}_2 = 3000 \text{ sccm}$.



4.13 ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X DE ENERGÍA DISPERSIVA (EDX)

Tras el descubrimiento de los rayos X por Wilhelm Röntgen, en la Universidad de Würzburgen 1895 (por la que en 1901 fue galardonado con el Premio Nobel), las investigaciones de las propiedades de esta radiación condujeron rápidamente a las nuevas revelaciones de la física de la materia. Inspirado HG-J.Moseley, trabajando en la Universidad de Manchester, al utilizar el espectrómetros de cristal para medir las longitudes de onda de los rayos X emitidos por los diversos objetivos elementales sujetas a de rayos catódicos (o, como diríamos hoy, de electrones) bombardeo.

Durante las mediciones en su trabajo, había notado en ciertos casos al analizar los elementos supuestamente puros que en realidad observa rayos X que emparejan precisamente los emitidos por otros elementos, y dedujeron, correctamente, que surgieron de impurezas en sus objetivos elementales. Como idea de último momento a su trabajo, añadió a su primer artículo la frase 'La prevalencia de líneas debido a las impurezas sugiere que esto puede resultar un poderoso método de análisis químico ^[18-28]. Utilizando espectrómetros de cristal se había convertido en una herramienta práctica, pero fue limitado en su resolución espacial por la imposibilidad de concentrar la radiación incidente. En él mientras tanto, los microscopios electrónicos de transmisión (TEM) se han convertido en útiles instrumentos para la formación de imágenes especímenes delgados.

Fue Peter Duncumb, quien trabajando en el laboratorio de Investigación en Inglaterra que hizo el primer intento, en su EMMA, instrumento para utilizar muestras delgadas. La firma británica AEI desarrolló su prototipo en un instrumento comercial, conocida como la EMMA-4, introducido en 1969. Mientras tanto, Oatley y sus compañeros de trabajo y estudiantes estaban trabajando en el microscopio electrónico de barrido (SEM) en Cambridge. En Cambridge el primero SEM comercial fue el año 1965. En ese momento, por supuesto, era sin capacidad

de microanalítica de rayos X (EDX) detectores de energía dispersiva que se desarrollaron durante los años 1960, inicialmente para aplicaciones nucleares.

La aplicación de estos detectores para análisis en SEM en aproximadamente 1970 era un inmediato éxito, y fue seguido rápidamente por su aplicación en EMMA-4 y otros TEM. En 1980, los fabricantes habían adaptado sus gamas de SEM y TEM para aceptar detectores de EDX ^[18-32]. En 1980, el uso de 30 kV como la tensión de aceleración en el SEM se habría considerado de rutina; Asimismo, el uso de cualquier voltaje por encima de 100 kV en un TEM habría sido pensado como una aplicación especializada. Desde entonces, ha habido una tendencia divergente, con las ventajas de las energías de vigas inferiores en el SEM y los voltajes más altos en el TEM.

Los detectores de rayos X comúnmente en uso hoy en día son diferentes sólo en detalle de los detectores utilizados a principios de 1970. Sin embargo, incluyendo en gran medida la mejora de la resolución, sensibilidad a los rayos X blandos, la previsibilidad de las características y eficiencia de recolección que el análisis EDX en el microscopio electrónico se ha convertido en una herramienta indispensable en una amplia gama de aplicaciones.

4.13.1 RAYOS X

Los rayos X son fotones. Tienen más energía de la luz UV, y menos de los rayos gamma. A grandes rasgos, el límite menor energía de los rayos X es de aproximadamente 10 eV, y el límite superior es de rayos X 100 keV surgen en la naturaleza como resultado de diversos procesos, principalmente cosmológicas. Las energías de estos rayos X son específicas del átomo que las generó, se les conoce como "los rayos X característicos.

Estos rayos X se definen como una radiación electromagnética de longitud de onda corta. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X va desde aproximadamente 5-10 Å hasta alrededor de 100 Å; sin embargo, la espectroscopia de rayos X convencional abarca la región de aproximadamente 0.1 Å a 25 Å ^[13-18-28].

Cuando una radiación X o un chorro de electrones interacciona con la materia se producen una serie de procesos, muchos de los cuales tienen aplicación en el análisis químico.

4.13.2 ABSORCION DE RAYOS X

En la medición de los rayos X producidos dentro de una muestra antes de llegar al detector, deben viajar a través de una cierta distancia en la muestra, y, en la mayoría de los casos, una ventana en la parte delantera del detector. Durante este paso, se destacan alguna posibilidad finita de ser absorbida, con rayos X de energías diferentes que tienen diferentes probabilidades de absorción. Así, la intensidad de los rayos X medido no es la misma que la intensidad generada.

Mientras que los rayos X pueden experimentar una serie de procesos de dispersión y absorción, el único que hace que la espectroscopia de rayos X sea significativa es la generación de fotoelectrones. La generación de fotoelectrones es esencialmente el mismo proceso que la ionización del átomo por bombardeo de electrones, sólo en este caso la fuente de la energía de ionización es la de rayos X incidente, que se absorbe completamente, cualquier exceso de energía que está siendo llevado por el electrón expulsado ^[18-26].

4.13.3 DETECTOR DE RAYOS X DE ENERGÍA DISPERSIVA

Hay varios tipos diferentes de detectores de EDX, entre ellos silicio de litio-desplazado o (Si Li) detector, y su primo cercano, el de alta pureza germanio o (HPGe) detector.

En la detección de Si, por ejemplo, la banda prohibida es de 1,1 eV, mientras que tarda en promedio alrededor de 3,8 eV para excitar cada par electrón-hueco. En Ge, los valores son, respectivamente, 0,67 eV y 2,98 eV Sin embargo, el resultado final es una nube de electrones y agujeros, cuyo número es proporcional a la energía de los rayos X entrante. Si un campo eléctrico se mantiene a través del cristal, los electrones y los huecos se verán atraídos a los electrodos opuestos; el resultado será la aparición de una carga en el electrodo, proporcional a la energía de los rayos X entrante ^[28].

Detectores de rayos X pueden ser construidos a partir de un número de diferentes materiales, con diferentes atributos. Para aplicaciones de microscopía electrónica, la elección casi siempre es ya sea Si o Ge.

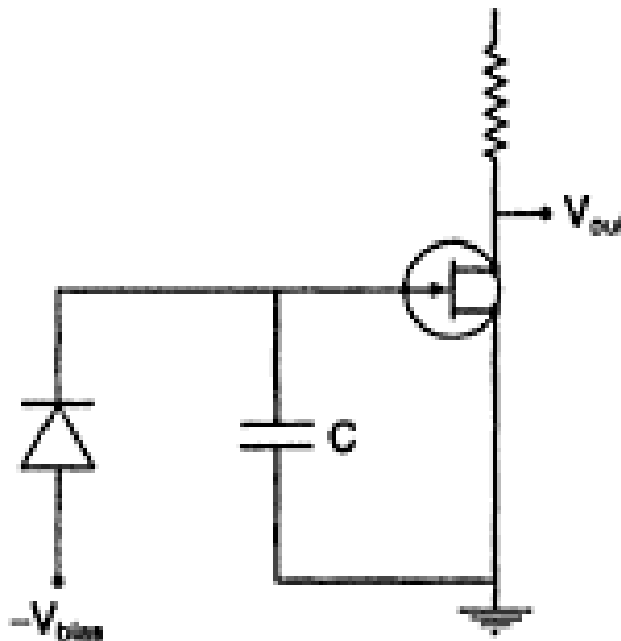
Sin embargo, los materiales aislantes cuando eran eléctricamente cargado, los espectros obtenidos contenían los rayos X característicos de los materiales aislantes de baja energía y de materiales distintos de las muestras ^[18-21].

4.13.4 ANALIZADORES DE RAYOS X

Hay mucho más que decir acerca de la operación de los detectores Si (Li) y HPGe. Primero vamos a discutir la electrónica y los sistemas de visualización en la que se interconecta el detector. Un FET se utiliza para amplificar la salida de carga

del cristal detector ^[18-21]. En la figura 22 se observa el esquema eléctrico de un amplificador de carga sensible simple, cuya salida es voltaje proporcional a la carga de entrada. Esto, por supuesto, es exactamente lo que se requiere para la aplicación.

Figura 22. Esquema eléctrico de un amplificador de carga sencilla y minúscula, cuya tensión de salida es proporcional a la carga de entrada.



¿Qué sucede, cuando los rayos X siguen llegando, y los pulsos de carga se acumulan en la puerta del FET? Es evidente que la tensión de salida no puede seguir aumentando para siempre con el tiempo. Una solución es añadir una resistencia en paralelo con el condensador de realimentación; esto era, hecho en los primeros detectores. La principal dificultad es la capacitancia de la resistencia, y su ruido inherente, ambos de los cuales limita el nivel de ruido del amplificador.

Pronto se descubrió que la capacidad podría ser dado de alta por el resplandor de un pulso de luz en la FET este excita carga a través de la unión puerta-fuente de polarización inversa.

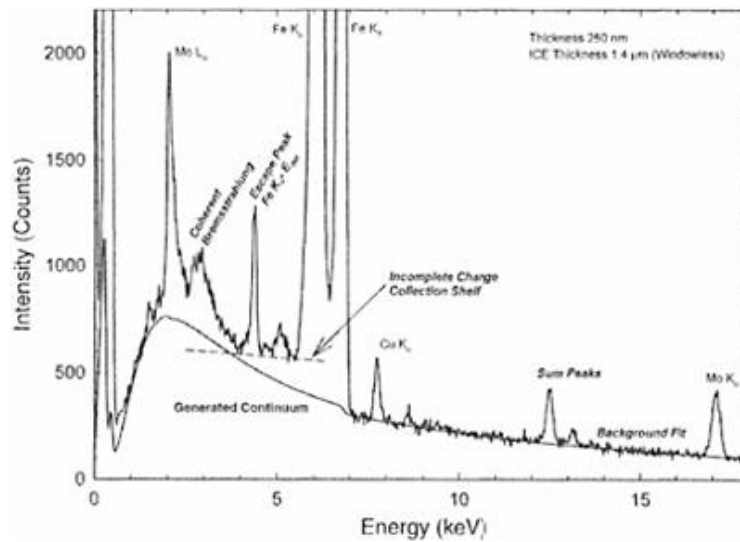
La salida del FET se amplifica en el detector por un pre-amplificador de relativamente diseño convencional. La señal se pasa a continuación en un dispositivo conocido como un "procesador de pulso. En estas unidades, la salida del preamplificador se digitaliza a una alta tasa, el flujo de datos digital resultante estar sujeto a procesamiento de señal digital para extraer y medir los pulsos.

El procesador de impulsos tiene la tarea de separar las señales del ruido, y la presentación de los pulsos en una forma amplificada y conformada para un convertidor analógico a digital para la digitalización ^[18]. Esto debe hacerse con rapidez, debido a que el sistema debe estar preparado para aceptar un nuevo pulso tan pronto como sea posible, para evitar la pérdida de datos. La selección de constante de tiempo es importante porque determina el compromiso que se hace entre la tasa máxima de recogida de datos y la resolución con la que se identifican los rayos-X.

La dificultad de cambiar las constantes de tiempo es que, inevitablemente, hay pequeños cambios asociados en la ganancia del amplificador; estos se manifiestan como cambios en la calibración del espectro de Rayos X. En un equipo se desaconseja cambiar este parámetro. El resto de la cadena electrónica es relativamente poco importante en cuanto a la determinación de la calidad de los espectros se refiere. La conversión de analógico a digital es bastante sencillo. Un ordenador lee el valor digital dando a la energía del fotón, e incrementa el número en la ubicación de memoria correspondiente a esa energía. Bandas de energía típica, o canales, son 10 o 20 eV, aunque para fines especiales se pueden

seleccionar otros anchos. La computadora a continuación, muestra el espectro como un histograma de los recuentos de frente canal (o energía). En la figura 23, es un ejemplo de un espectro típico, que muestra el rango de energía de cero a 18 keV.

Figura 23. Espectro EDX típico, en este caso de un acero de baja aleación obtenida en un TEM. Los rayos X característico y continuo bremsstrahlung se indican, como lo son suma, escapar y picos bremsstrahlung coherentes.



Este espectro es de un acero de baja aleación analizado en un instrumento de transmisión que opera a 250 kV e ilustra un análisis de energía dispersiva de rayos X.

4.14 ANALISIS DEL ESPECTROS

4.14.1 PICOS CARACTERISTICOS

El espectro de rayos X proporciona información cualitativa en la composición elemental de la muestra. Las características más destacadas en un espectro son los 'picos', que corresponden a las energías de los rayos X característicos. Estos picos, sin embargo, no son un canal de ancho, pero distribuidos en un número de canales adyacentes. Un análisis crítico del espectro revelará que la anchura de los picos es en realidad una función de la energía ^[18-19].

4.14.2 PROCESOS ESPECTRALES

Integrales de Ventana.

El primer método es para configurar la ventana para que los canales en cualquiera de los extremos estén en el nivel del fondo. Entonces interpolar entre estos canales y restar, una tarea trivial para un ordenador. El ancho de la ventana requerida variará con la resolución del sistema, que es una función de la tasa de recuento y la hora del sistema constante y de la energía de la línea de rayos-X.

Ajuste de la Curva Polinómica.

Realizar un ajuste polinómico a las ventanas definidas en las regiones de fondo de la muestra aborda varios de los problemas de la técnica de ventanas simple. Se

requiere la selección de las ventanas de fondo, que se elegirán para evitar los picos menores característicos. Los sistemas más antiguos se basaban en esta técnica, y todavía está en uso en el software actual, especialmente para SEM.

Filtrado Top-hat.

Un método semiautomático en la eliminación de los efectos de los antecedentes es utilizar lo que se conoce como un filtro de 'top-hat ". El efecto es para eliminar el fondo de variación lenta y dejar los picos que cambian rápidamente. Sin embargo, los picos se convierten de su forma gaussiana simple a una forma bipolar inadecuado para la extracción directa de un número de cuentas, pero apropiado ordenando los espectros de biblioteca o picos generados teóricamente superando este problema. Un inconveniente menor es que la anchura ideal de la función de filtro es en sí mismo una función de la resolución de energía del espectro, que es, por supuesto, variable. Por lo tanto, la elección de la anchura real tiene que hacerse ^[18-26]. Este método es ciertamente más automático, y menos propenso a errores del usuario que el método de ajuste polinómico. Sin embargo, requiere ya sea un espectro biblioteca de cada elemento en la muestra, o una manera fiable de modelar el espectro.

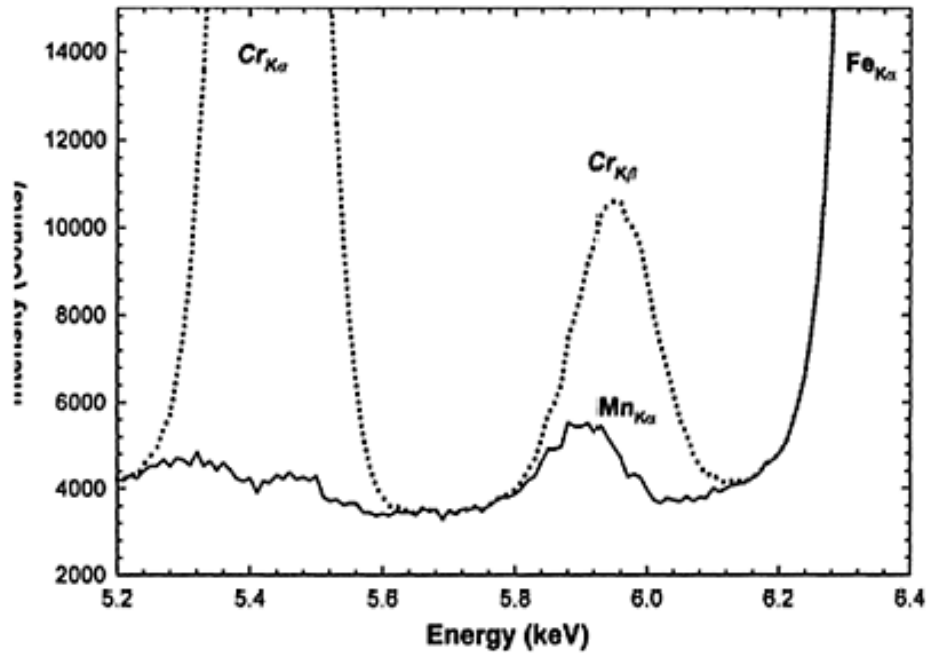
4.14.3 LA DECONVOLUCIÓN DE PICOS SUPERPUESTOS

Hay muchos casos de superposiciones de pico, de los cuales algunos ejemplos comunes incluyen las líneas $K\beta$ de los elementos de Ti a Ge, que se superponen con la línea $K\alpha$ del siguiente elemento más pesado, el solapamiento entre SK, Mo L y M líneas Pb, o la extensa superposición entre las líneas L de elementos de tierras raras adyacentes y casi adyacentes ^[18].

En algunos casos, puede ser posible encontrar suficiente información a partir de líneas elementales que no sufren solapamiento. Por ejemplo, en una aleación de Fe-Co, el $K\beta$ Fe y las líneas Co Ka superposición. Sería posible cuantificar los resultados basados en una comparación de la Ka Fe y las líneas Co $K\beta$. Esto requiere la determinación del factor apropiado K, pero la desventaja principal es que el número de cuentas en la línea $K\beta$ es sólo del orden de análisis de energía dispersiva de rayos X en el microscopio electrónico de 50 de 12% de la intensidad de la línea Ka. Por ello será necesario llevar a cabo algún tipo de deconvolución de las líneas superpuestas. Esto, obviamente, requiere que se conozcan las formas e intensidades relativas de los sub-picos. Afortunadamente, dentro de una familia particular de líneas, las intensidades relativas de los diversos picos no son una función de la energía.

La forma más básica de deconvolución es 'pelado pico'. Considere un acero que contiene Cr, Mn y Fe. El Cr $K\beta$ se solapa con el Mn Ka, y el Mn $K\beta$ se solapa con el Ka Fe. Después de la sustracción del fondo, el pico Cr Ka en el espectro estándar es normalizado a la medida Cr Ka. El pico Cr K normalizado se resta entonces, dejando el Mn y Fe ^[18]. El proceso se repite para el pico de Mn, ahora dejando el Fe despojado para medición. Aunque lo suficientemente simple para ser realizados a mano, y como tal, ilustra en la figura 24.

Figura 24. Porción de un espectro de acero inoxidable, que muestra el pico original de Cr, y el espectro después de la sustracción de ajuste teórico para el pico Cr.



También hay que añadir que bastantes mejoras en la resolución de energía espectral puede mejorar en gran medida de la precisión de una deconvolución.

4.15 ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X EN SEM

Análisis EDX en el SEM es, tal vez, la aplicación más común de microanálisis de rayos X. Es posible obtener resultados cuantitativos muy útiles a partir de un amplia gama de materiales.

En La columna SEM forma una sonda enfocado de electrones en la muestra. La energía del haz es ajustable en el rango de 1-30 keV o menos, y la corriente de la sonda es aproximadamente en el rango 10^{-8} - 10^{-11} A. El diámetro de la sonda está

típicamente en el rango de 1-10 nm. Se forma una imagen mediante el escaneo de la sonda en un patrón de trama en la muestra ^[18-31].

Diversas interacciones diferentes pueden tener lugar entre un electrón incidente y los átomos en la muestra. En general, los resultados de cualquiera de estas interacciones son uno o más electrones, con una energía total cercana al incidente de electrones, dejando el sitio de la interacción. Estos electrones, a su vez, pueden interactuar con otro átomo, y así sucesivamente, lo que conduce rápidamente a una compleja cascada de eventos durante todo un volumen significativo de la muestra. Mientras que las interacciones entre los electrones energéticos y los átomos más ligeros son más probable que resulte en excitaciones de electrones atómicos, después de lo cual el electrón incidente continúa con energía sólo redujo aproximadamente en la dirección original, las interacciones con átomos más pesados son cada vez más probable que resulte en la dispersión elástica del electrón incidente a través de ángulos grandes, que pueden acercarse a 180 °. Los electrones dispersos a través de más de 90 ° se dice que han sido retrodispersado ^[18-20].

Los electrones individuales pueden seguir muy diferentes trayectorias. La velocidad a la que un haz pierde energía con la profundidad en la muestra está descrita por la ecuación de Bethe:

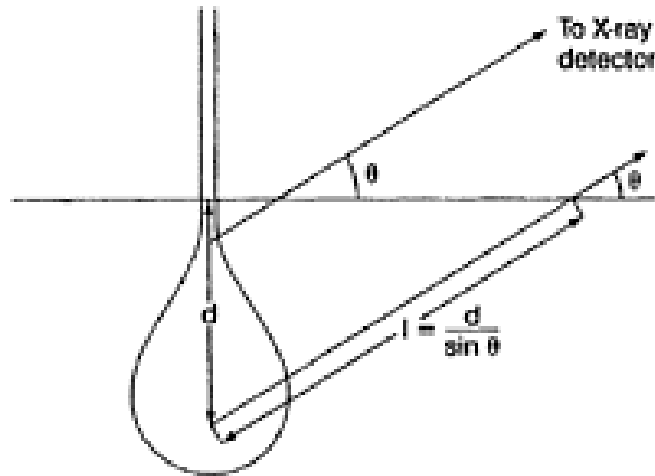
$$\frac{dE}{dx} = -7.85 \cdot 10^4 \left(\frac{Z\rho}{AE_m} \right) \ln \left(\frac{1.66E}{J} \right) \text{ keV cm}^{-1} \quad \text{Ecuación 4.6}$$

Donde E_m es la energía media de los electrones, Z y A son, respectivamente, el número atómico media y peso atómico de la muestra, J es la media Potencial de ionización de los elementos de la muestra, y ρ es la densidad de la muestra en g cm^{-2}

Producción de rayos X puede tener lugar a cualquier profundidad, donde el haz de electrones tiene suficiente energía para ionizar los átomos. La probabilidad de la producción de rayos X puede variar con la profundidad, de una manera que variará de elemento a elemento. Mientras que los rayos X pueden ser absorbidos a medida que pasan a través del material de la muestra, tienen, en general, una trayectoria mucho más larga que los electrones, y así tener una buena probabilidad de dejar la muestra y llegar al detector.

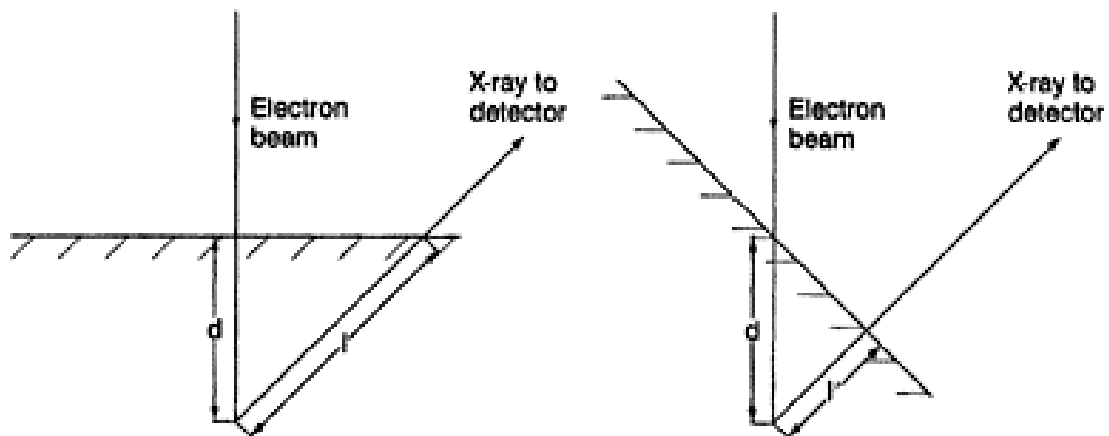
Después de haber sido generado los rayos X, estos deben alcanzar el detector de rayos X antes de que puedan contribuir al espectro. Debido la sensibilidad del detector en sí, y el hecho de que sólo un número finito (pequeño) de los rayos X total producido en realidad entrar en él, debido a consideraciones geométricas. También hay que considerar cómo los rayos X interactúan con la muestra. La figura 25, ilustra el problema ^[18-29]. Los rayos X pueden ser absorbidos a medida que pasan a través de la materia; Siendo la absorción una función muy fuerte de la identidad del absorvedor y la energía de los rayos X.

Figura 25. Dibujo que muestra las diversas interacciones que pueden tener lugar entre los rayos X generados y el material de muestra.



La fracción de los diversos rayos X que llega al detector variará por la profundidad a la que se genere. El efecto de absorción es fuertemente dependiente de la inclinación de la superficie de la muestra con respecto al detector de rayos X. Esto es, por supuesto, debido a que la longitud de la trayectoria de los rayos X en la muestra depende de esta inclinación, como puede verse en el diagrama de la figura 26.

Figura 26. La longitud de la trayectoria de los rayos X en la muestra como una función de la inclinación de la muestra.



4.16 FORMACION DE LA IMAGEN EN SEM

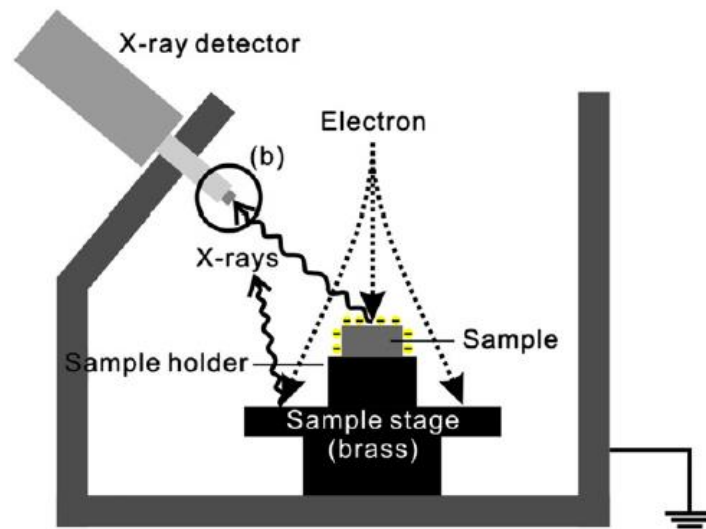
Imágenes SEM se forman generalmente mediante la detección ya sea del (de baja energía) electrones secundarios emitidos por la muestra, o los (de alta energía) electrones retrodispersos. Mientras que los electrones secundarios se pueden formar en cualquier lugar dentro del volumen de interacción, sólo aquellos generados dentro de unos pocos nanómetros de la superficie realmente escapan. La mayoría de ellos se generan antes de que el haz se extienda, por lo que proporcionan información sobre un volumen muy pequeño de material centrado en el punto de impacto en la superficie de la sonda de electrones. En los electrones retrodispersos en la superficie de la muestra también se generan electrones secundarios, pero en la mayoría de los casos estos son lo suficientemente pocos y difusos, que no ocultan el detalle de alta resolución en la señal principal de electrones secundarios ^[18-19].

Los electrones retrodispersos capaces de escapar de la muestra se forman sólo en la primera parte de la trayectoria del electrón, antes de que el haz haya perdido demasiada energía, mientras que todavía tienen una buena probabilidad de volver a la superficie, pero aún a mayores profundidades que los electrones secundarios. Por lo tanto los electrones retrodispersos originan a partir de un mayor volumen, por lo tanto forman una imagen de resolución más baja.

La técnica SEM / EDX implica el análisis de miles de píxeles en un tiempo corto. Los elementales mapas digitalizados representan la distribución de los elementos de las partículas de la muestra. Otra manera de mirar la distribución elemental es por la media de trazado de la frecuencia y la acumulada curvas de frecuencia ^[19].

Además si no se impide la carga eléctrica de los materiales aislantes, no podemos obtener un resultado cualitativo o cuantitativo exacto, porque la carga eléctrica afecta a la forma del espectro EDX ^[21]. Los electrones del haz de electrones son desviados de los materiales aislantes y los electrones desviados bombardean la muestra, como se muestra en figura 27.

Figura 27. Ilustración esquemática del haz de electrones y rayos X cuando una muestra se carga eléctricamente



4.17 CORRECCIÓN ZAF

La corrección ZAF es con mucho el esquema de corrección más utilizado para microsonda y análisis SEM-EDX. El esquema básico, que es aplicable a muestras pulidas y planas homogéneas, fue propuesto por primera vez por Castaing (1951).

A partir de la composición de manera derivada, una corrección se aplica primero para compensar la diferencia en la generación de rayos X (incluyendo la distribución con la profundidad, y también permitiendo electrones retrodispersos), porque la media de número atómico Z de la muestra es diferente del elemento puro ^[18-34]. Las correcciones para diferencias en la eficiencia de cristal, la sensibilidad del detector, y así sucesivamente, están inherentemente incluidos en el procedimiento.

También es fundamental que todos los átomos de la muestra deban tenerse en cuenta en los cálculos, aunque no producen una señal de rayos X útil. Esto es porque tanto la propagación de electrones y de absorción de rayos X son funciones de todas las especies atómicas presentes, no sólo los que contribuyen a la señal de rayos X.

La corrección ZAF requiere un conocimiento de la absorción de todas las radiografías de interés y el intervalo de electrones en la muestra, junto con correcciones sobre electrones retrodispersos y fluorescencia ^[34].

4.18 CONDICIONES PARA EL MICROANÁLISIS DE RAYOS X EN EL SEM

Lista de control a considerar en el microanálisis de rayos X mientras se trabajaba en el microscopio de electrónico de barrido.

- La inserción de la muestra: determinar la orientación de la muestra, optimizar como sea posible (ya sea el nivel, o en una orientación predeterminada con respecto al detector).
- Después de insertar la muestra y la obtención electrónica de imagen: apague el alcance de la cámara de IR, la radiación IR va a interferir con el EDX sin detectores de ventana (en algunos microscopios este paso se realiza automáticamente).
- Compruebe la altura de la muestra está en la posición correcta.
- Si el detector de rayos X es retráctil, comprobar que se inserta en la posición correcta.
- Seleccione la tensión de funcionamiento, y comprobar que la misma tensión se introduce correctamente en el software EDX, por lo que se grabará con los espectros.
- Seleccione el tiempo de procesador apropiado constante corta para aplicaciones de alta cuenta de tasa como el mapeo de rayos X.
- Ajuste la corriente de haz (cambiando ajuste de tamaño de la sonda en el microscopio) para obtener tasa de recuento óptimo (idealmente, tiempo muerto debe ser aproximadamente 30-40%, pero esto no siempre se puede lograr a causa de otras condiciones de la experimento).

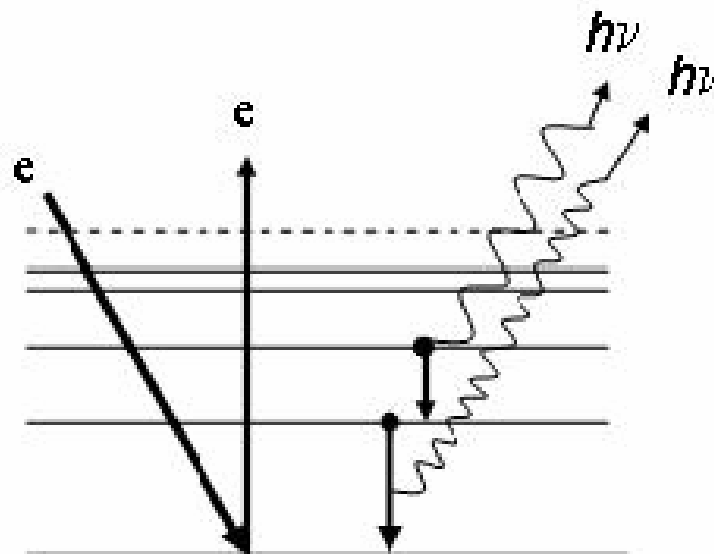
- Seleccione un área adecuada de la muestra.
- Seleccione un tiempo de adquisición adecuada, por lo que se obtienen recuentos suficientes para dar la precisión requerida en el análisis, sin tener que gastar tiempo en la recolección de datos innecesarios.

4.19 ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN DE RAYOS X (XES)

El haz electrónico primario induce la salida de electrones de los niveles electrónicos internos, emitiendo radiación X secundaria en la medida que los electrones de niveles más externos caen en los niveles internos vacantes ^[13].

En la figura 28, se muestra el comportamiento del electrón cayendo en los niveles internos, produciendo una cantidad de energía en longitudes de onda muy altas llamados rayos X.

Figura 28. Espectroscopia de emisión de rayos X.



Absorción de rayos X

La intensidad de la radiación X disminuye a medida que pasan a través de un material; las discontinuidades en las absorciones aparecen cuando la radiación X posee suficiente energía para extraer electrones.

4.20 EMISIÓN DE RAYOS X POR BOMBARDEO CON UN HAZ DE ELECTRONES

Cuando un conjunto de átomos son bombardeados por un haz de electrones de elevada energía se producen rayos X. Al igual que los emisores del ultravioleta y visible, los rayos X liberados producen un espectro continuo y otro discontinuo (de líneas); ambos tipos tienen interés en análisis. La radiación continua se llama también radiación blanca o Bremsstrahlung (que significa radiación que proviene de la desaceleración por partículas; esta radiación es generalmente continua) ^[13].

4.21 ESPECTROS

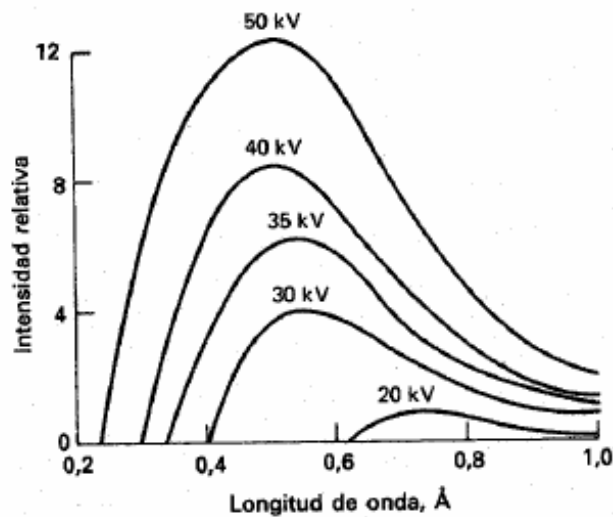
4.21.1 ESPECTROS CONTINUOS

El espectro continuo se caracteriza por un límite de longitud de onda corta bien definido (λ_0), que depende del potencial de aceleración V pero es independiente del material.

La radiación continua de una fuente de haz de electrones es el resultado de las colisiones entre los electrones del haz y los átomos del material. En cada colisión, el electrón se desacelera y se produce un fotón de energía de rayos X. La energía del fotón será igual a la diferencia entre la energía cinética del electrón antes y después de la colisión. Generalmente, los electrones de un haz se desaceleran en una serie de colisiones, y las pérdidas de energía cinética difieren de una colisión a otra.

Por tanto las energías de los fotones de rayos X emitidos varían de modo continuo en un intervalo considerable. La máxima energía del fotón generada corresponde a la desaceleración instantánea del electrón hasta una energía cinética cero en una única colisión ^[13]. En la figura 29, muestra la distribución de la radiación continua para diferentes longitudes de onda e intensidad relativa.

Figura 29. Ejemplo distribución de la radiación continua de un tubo de rayos X.



4.21.2 ESPECTROS DE LÍNEAS

Son el resultado de transiciones electrónicas que implican a los orbitales atómicos más internos. Las series K de longitud de onda más corta se producen cuando los electrones de más energía que provienen del cátodo arrancan electrones de los orbitales más cercanos al núcleo del átomo del blanco. La colisión da lugar a la formación de iones excitados, los cuales entonces emiten cuantos de radiación X cuando los electrones de los orbitales externos sufren transiciones hacia el orbital vacío. Las series de líneas L se producen cuando se pierde un electrón del segundo nivel cuántico principal, como consecuencia de su expulsión por un electrón del cátodo o de la transición de un electrón L a un nivel K que produce un cuanto de radiación K ^[13]. En la tabla 1.2 se muestra diferentes elementos identificados por sus longitudes de onda en angstroms de las líneas de emisión más intensas de algunos elementos.

Tabla 2. Longitudes de onda en Angstroms de las líneas de emisión más intensas de algunos elementos.

Elemento	Número atómico	Serie K		Serie L	
		α_1	β_1	α_2	β_2
Na	11	11.909	11.617		
K	19	3.742	3.454		
Cr	24	2.290	2.085	21.714	21.323
Rb	37	0.926	0.829	7.318	7.075
Cs	55	0.401	0.355	2.892	2.683
W	74	0.209	0.184	1.476	1.282
U	92	0.126	0.111	0.911	0.720

5. EQUIPOS

Para la elaboración de este proyecto, se utilizaron equipos de los laboratorios de la universidad pontificia bolivariana los cuales van hacer descritos a continuación.

5.1 ULTRASONIDO LC 60 H

Un limpiador pequeño que cabe en cualquier mesa de trabajo o espacio de trabajo, este se ilustra en la figura 30. Este tiene la misma construcción resistente y las características de los modelos más grandes, este ultrasonido portable tiene las siguientes condiciones de trabajo:

- ✓ Dimensión interna: 151 x 137 x 100 mm
- ✓ Capacidad: 1,75 litros (½ galón)

- ✓ Frecuencia: 35 kHz
- ✓ Potencia: 100 Watts
- ✓ Caja: Acero inoxidable
- ✓ Cubierta: Acero inoxidable (incluido)
- ✓ Calefacción: Sí
- ✓ Temporizador: 0 - 15 min o continuo

Figura 30. Limpiador ultrasonido LC 60 H



Para la limpieza de las muestras de silicio polimorfo nanoestructurado se utilizó el ultrasonido LC 60 H del laboratorio de ingeniería ambiental de la universidad

pontificia bolivariana, la cual cuenta con una unidad. Para su uso se tuvo que hacer una modificación en la parte superior como se ve en la figura 31, para que pudieran quedar suspendidas las probetas. Se utilizaron dos probetas, una con un contenido de 15 ml de acetona y la otra con 15 ml de isopropílico. La metodología de limpieza fue un baño de ultrasonido cada 5 minutos por muestra, primero en acetona y después en isopropílico.

Figura 31. Modificación del ultrasonido LC 60 H



5.2 MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO MIRA 3 FEG-SEM

Para la toma de las micrografías se utilizó el microscopio electrónico de barrido MIRA 3 FEG-SEM. Este equipo se encuentra instalado en el laboratorio de nanomateriales y usa lentes electromagnéticos conduciendo el haz de electrones hasta la muestra, barriendo su superficie y generando diferentes interacciones, lo que permite obtener imágenes con contraste topográfico o composicional. Los equipos con un cañón de electrones de emisión de campo permiten llevar a cabo la observación en condiciones de bajo voltaje sin perder resolución y, en algunos casos, sin necesidad de recubrimiento ^[10].

En la figura 32, se muestra el laboratorio de nanomateriales, en donde se encuentra instalado el microscopio de alta resolución llamado MIRA 3 FEG-SEM.

Figura 32. Equipo de microscopia electrónica de barrido MIRA 3 FEG-SEM



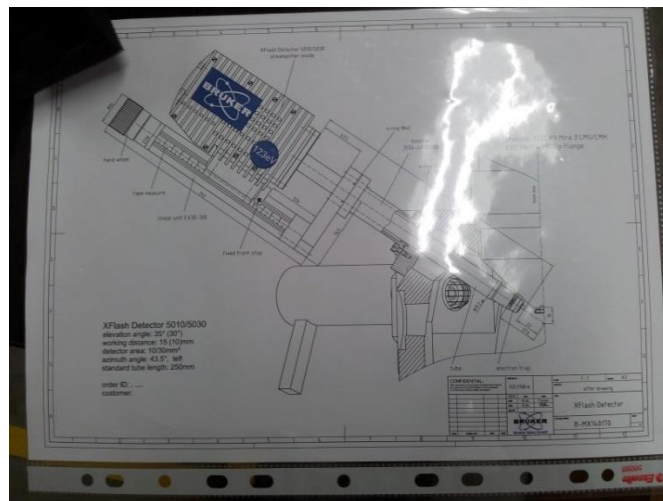
Las muestras fueron depositadas en la cámara del MIRA 3 FEG-SEM, en modo alto vacío. Se utilizó el modo de RESOLUCION para el análisis topográfico de las películas de pm-Si.

5.3 ESPCTROSCOPIO DE RAYOS X DE ENERGIA DISPERSIVA BRUKER

Para la toma de los mapeos de cada elemento y los espectros de las películas de pm-Si se utilizó el EDS BRUKER XFlash® 5010, el detector deriva de silicio-LN2 libre (SDD) para alta resolución y microanálisis.

El nuevo equipo contiene una energía resolución 123 eV (Mn Ka) a tasas de conteo de hasta 100.000 cps.

Figura 33. Plano de EDS BRUKER XFlash® 5010



El EDS BRUKER XFlash® 5010 tiene las siguientes especificaciones

- ✓ Resolución de Energía de 123 eV
- ✓ Carga máxima de pulso 750.000 cps
- ✓ Área activa de 10 mm²
- ✓ Trampa de electrones optimizado para el análisis sin interferencias en el rango de baja energía
- ✓ Peltier de enfriamiento (sin nitrógeno líquido u otros agentes de enfriamiento requerido)
- ✓ Sin distorsión de la imagen en el SEM gracias al diseño compacto, de bajo peso y método de refrigeración sin vibraciones
- ✓ Compatible con todos los tipos de SEM

6 ANALISIS DE RESULTADOS DE SEM EN PELICULAS DE pm-Si

6.1 MUESTRAS DE pm-Si EN SEM

Los resultados corresponden a los datos recogidos en las 3 muestras de pm-Si teniendo como objetivo el estudio topográfico de la superficie del material. Las muestras son sintetizadas por la técnica de depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD), se utilizó como gas precursor el diclorosilano. En la muestra **38** el flujo de diclorosilano fue de 5 sccm, con una potencia de plasma de 25W y una relación de gases entre el diclorosilano y el hidrogeno de 0,1 sccm. Para la muestra **35** el flujo de diclorosilano es de 2,5 sccm con una diferencia en la potencia del plasma de 15W y $\frac{1}{2}$ de la relación de gases con respecto a la muestra **38**, mientras que para la muestra **37** el flujo de diclorosilano es de 5 sccm,

una potencia del plasma de 10W y una relación de gases de 0,1 sccm. El flujo de argón, la temperatura de la cámara, la presión del sistema y el tiempo de crecimiento permaneció constante para las tres muestras esto se ilustra en la tabla 1.

Las muestras son depositadas en el microscopio electrónico de barrido en alto vacío. Cada muestra es analizada independientemente. Cada muestra se examina a pocos aumentos proporcionando información de la topografía en toda la superficie de la muestra. Las tres muestras presentan imperfecciones en forma de circular en toda la superficie que se llaman huecos y burbujas. Las muestras se examinan a mayores aumentos con el fin de visualizar de forma detallada la forma geométrica de estos defectos. Para esta tarea se utiliza el modo de electrones secundarios proporcionando información de la morfología de la superficie de la película. Los diferentes parámetros de visión en la toma de las micrografías varían según la cantidad de aumentos debido a la resolución es una variable que depende de la escala. Se toman las micrografías a 1000x y 6000x debido a que a estos aumentos se aprecia de forma detallada las discontinuidades geométricas de las imperfecciones en la película. Estos huecos tienen alrededor de $5.65\mu\text{m}$ de diámetro para todas las muestras.

6.1.1 MUESTRA DE pm-Si_38

En la figura 34 corresponde a una micrografía tomada a una escala de 1000x proporcionándonos información de su morfología. La película contiene una serie de huecos en toda su superficie. Utilizando el software de imagen del microscopio electrónico de barrido y el image j se tomó la dimensión de los diámetros de los huecos con el fin de hacer una comparación de la cantidad de material depositado en la muestra. El uso de diclorosilano en la muestra probablemente intervino en el crecimiento de la película. Esto se debe a la formación del ácido clorhídrico en

estado gaseoso en el plasma, impidiendo el crecimiento homogéneo de la película, disminuyendo parte del material depositado en el sustrato. Estos huecos hacen una diferencia muy importante en función de las aplicaciones optoelectrónicas, debido a que en estas pequeñas secciones el sustrato y la película no se formó de manera homogénea convirtiendo estos huecos pequeños cortos circuitos entre el material y el sustrato.

En la figura 35 corresponde a una micrografía tomada a la misma muestra a mayor cantidad de aumentos (6000x), se observa detalladamente que estos huecos no son del todo circulares, hay pequeñas discontinuidades en su geometría. Estos huecos definen la eficiencia en el material, debido a que parte de recubrimiento ha sido retirado o mal depositado en la película. El diámetro de los huecos es de alrededor de $6,72\mu\text{m}$, la mayoría de los huecos son de forma geométrica circular y su área es de $35,46\mu\text{m}^2$. En una micrografía a una escala de 1000x se observan 52 huecos en un área de imagen de $42387,54\mu\text{m}^2$. El porcentaje de huecos en la película es de 4,35%. Para diferentes aumentos se tomó esta medición y se expresa en la tabla 3 teniendo un porcentaje promedio de pérdida de material en 3,35%.

Figura 34. Micrografía de pm-Si_38 a 1000x

Figura 35. Micrografía de pm-Si_38 a 6000x

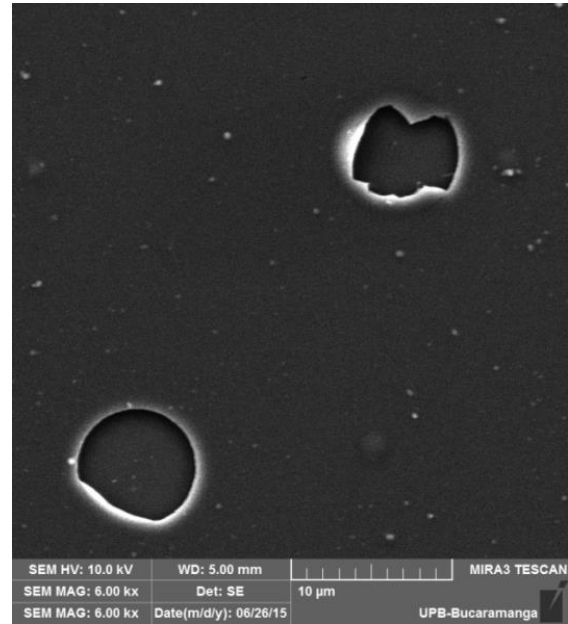
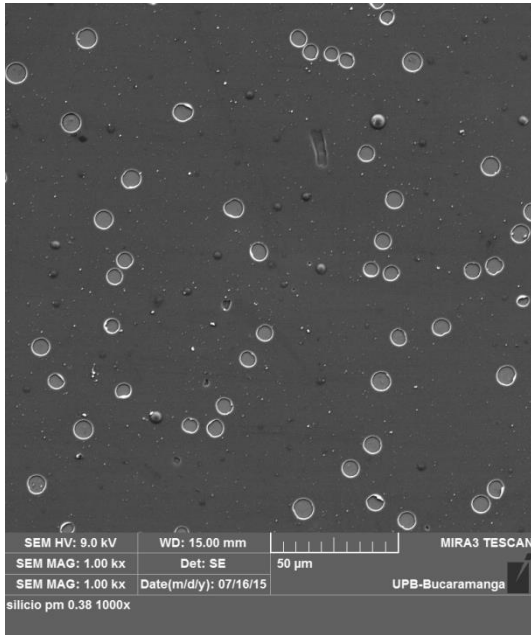


Tabla 3. Perdida de material según aumentos en pm-Si_38

	<i>Aumentos</i>	<i>Área total [μm^2]</i>	<i>Área de huecos [μm^2]</i>	<i>Perdida de material</i>	<i>Porcentaje promedio</i>
<u>MUESTRA</u> <u>38</u>	500x	169550,19	5248,08	3,095295853	3,353237636
	1000x	42387,54	1843,92	4,350146293	
	3000x	6782,006	177,3	2,614270763	

6.1.2 MUESTRA DE pm-Si_35

En la figura 36 tenemos la muestra **35** a 1000x aumentos, es posible observar la misma variedad de huecos vistos en la muestra **38** pero además de estos agujeros se encuentran secciones de mayor tamaño de forma geométrica irregular. Estas secciones son un defecto aun mayor, debido a la gran pérdida de material depositado en la película.

En la figura 37 corresponde a la micrografía anterior a una mayor cantidad de aumentos (6000x) en una sección de pequeñas discontinuidades geométricas. Se observa un mayor deterioro en esta película que en la **38**. Los espacios de contacto de la película se ven afectados por estas pequeñas discontinuidades abriendo una sección directa hacia el sustrato.

En la parte derecha inferior se ilustran burbujas de forma circular, estas burbujas son el principio del defecto topográfico en el material que de alguna manera en su proceso de depósito se forman. Como la muestra **35** además de tener huecos, tiene secciones irregulares tomamos esta áreas con ayuda del software image j. los huecos tiene alrededor de $5,26\mu\text{m}$ de diámetro y una área total en la superficie de la micrografía de $608,44\mu\text{m}^2$. El porcentaje de huecos en proporción al área de la micrografía es de 1,43%. Para diferentes aumentos se tomó esta medición y se expresa en la tabla 4 teniendo un porcentaje promedio de pérdida de material en 3,02%.

Figura 36. Micrografía de pm-Si_35 a 1000x

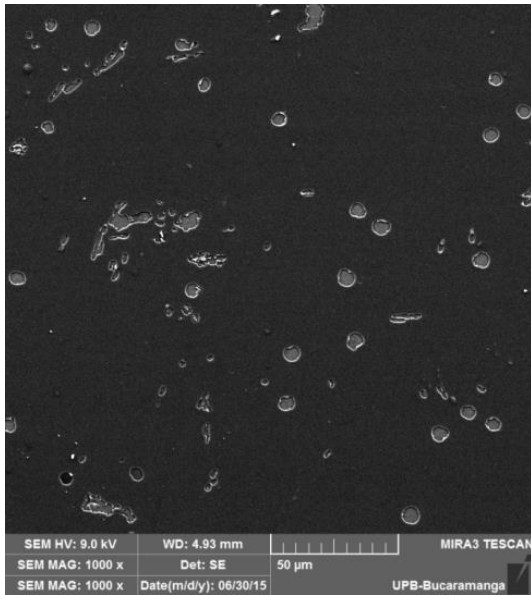


Figura 37. Micrografía de pm-Si_35 a 6000x

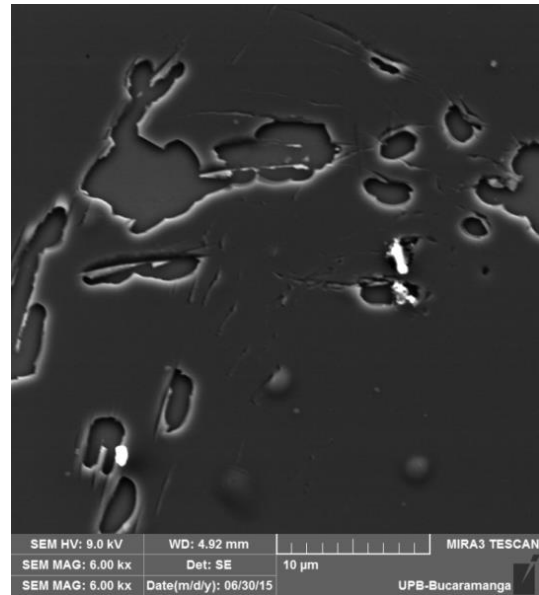


Tabla 4. Perdida de material según aumentos en pm-Si_35

	<i>Aumentos</i>	<i>Área total [μm²]</i>	<i>Área de huecos [μm²]</i>	<i>Perdida de material</i>	<i>Porcentaje promedio</i>
	500x	169550,19	2651,07	1,563590109	
	1000x	42387,54	608,44	1,435421824	
<u>MUESTRA</u> <u>35</u>	3000x	6782,006	412,67	6,084777867	3,027929933

6.1.3 MUESTRA DE pm-Si_37

Esta muestra es algo diferente a las demás, ya que se encuentran mayor cantidad de burbujas que huecos en la superficie de la película. En la figura 38 es posible observar una variación de huecos como de burbujas en la material. Sin embargo estas burbujas también siguen siendo defectos superficiales, debido a que la película tiene que tener una formación liza y continúa. En estas burbujas se encuentran elementos como el cloro y el oxígeno, demostrado en el análisis de EDS para la muestra **37** no obstante en estas secciones explosionadas se reporta que tienden a volverse huecos, esto se ilustra en la figura 39.

En la figura 39 corresponde a la micrografía anterior a una mayor cantidad de aumentos (6000x), en esta imagen se ilustra la posible formación de huecos en la película. En esta micrografía se visualizan burbujas y huecos de diferentes proporciones, en la sección izquierda inferior de la imagen es posible ver una de estas burbujas expandirse por sus extremos formando los huecos en las muestras, no se sabe de forma precisa que forma estas burbujas aunque posiblemente se deba al ácido clorhídrico en estado gaseoso en el plasma.

El diámetro de los huecos de la muestra es de alrededor de $4.98\mu\text{m}$, suponiendo que los agujeros son geoméricamente circulares su área es de $19,47\mu\text{m}^2$. En la micrografía a 1000x se encuentran alrededor de 22 huecos sin contar las burbujas, en un área de imagen de $42387,54\mu\text{m}^2$. El porcentaje de huecos en la película es de 1,01%. Para diferentes aumentos se tomó esta medición y se expresa en la tabla 5 teniendo un porcentaje promedio de pérdida de material en 1,37%.

Figura 38. Micrografía de pm-Si_37 a 1000x

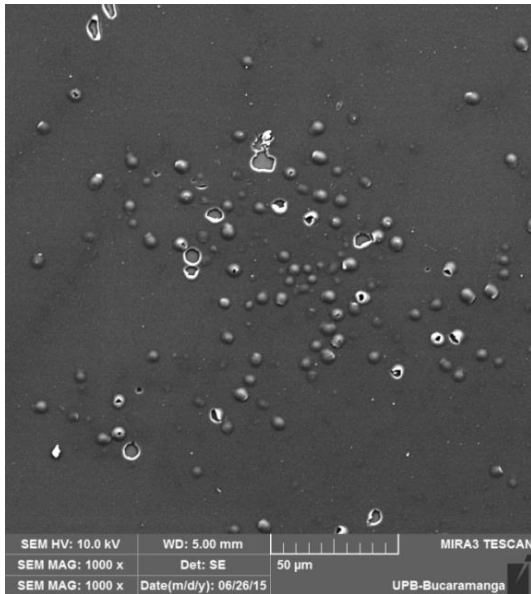


Figura 39. Micrografía de pm-Si_37 a 6000x

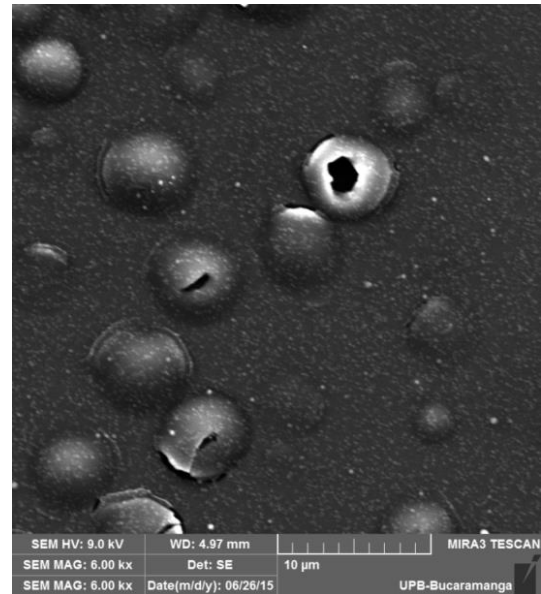
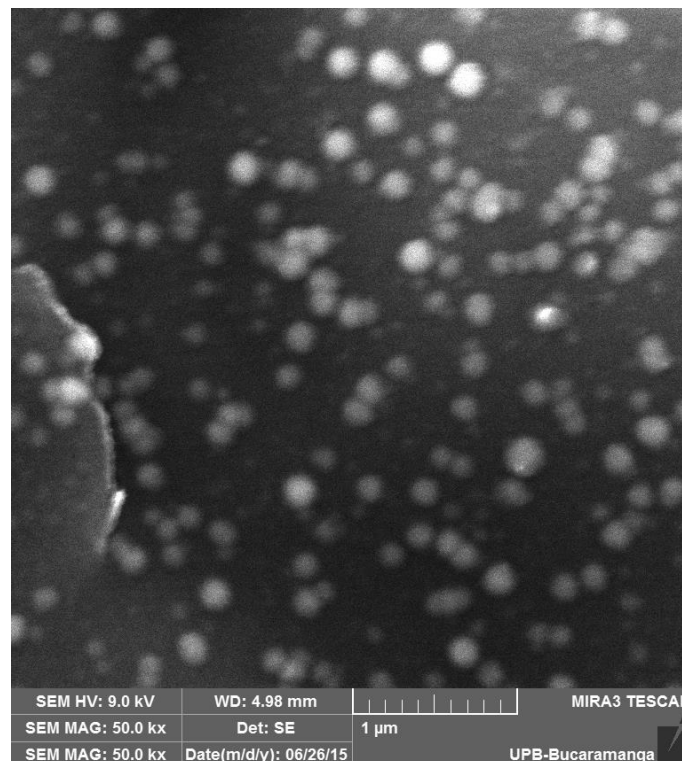


Tabla 5. Perdida de material según aumentos en pm-Si_37

	<i>Aumentos</i>	<i>Área total [μm²]</i>	<i>Área de huecos [μm²]</i>	<i>Perdida de material</i>	<i>Porcentaje promedio</i>
	500x	169550,19	1869,12	1,102399236	
	1000x	42387,54	428,34	1,010532812	
MUESTRA 37	3000x	6782,006	136,3	2,009729865	1,374220638

En las micrografías tomadas en esta muestra nos proporciona de manera exacta la formación de los huecos en las películas polimorfas, debido a la expansión de las burbujas. Además de esto, esta muestra se estudió con mayor detenimiento en el microscopio electrónico de barrido debido a unos pequeños puntos blancos formados en toda la superficie de la muestra. En la figura 40 es posible ver esta agrupación aleatoria de una serie de pequeños grupos de partículas de forma circular posiblemente siendo nanoclusters.

Figura 40. Micrografía de pm-Si_37 a 50000x



7 ANALISIS DE RESULTADOS DE EDS EN PELICULAS DE pm-Si

7.1. MUESTRAS DE pm-Si EN EDS

Los resultados obtenidos del EDS, corresponden a los datos recogidos en las 3 muestras de pm-Si teniendo como objetivo el estudio de la composición química. La variación de cada elemento en la muestra se ilustra en mapeo realizado para cada muestra. Los mapeos representan las secciones de la micrografía en donde se encuentra cada elemento químico. Para ello se realizaron mediciones utilizando la técnica de EDS manteniendo una distancia de trabajo de 15mm para el análisis debido a que el detector se encuentra instalado a 35°.

Además de los mapeos se obtuvo un espectro de una parte de la muestra, midiendo la variación del Si, O, Cl, y C. El equipo se mantuvo en alto vacío en el momento del análisis.

Para la elaboración de los mapeos y espectros, se utilizó el equipo de EDS BRUKER. El EDS es un detector de rayos X característicos. Cada elemento de la tabla periódica es identificado cuando sus electrones realizan transiciones entre los niveles más bajos de energía atómica. En la emisión de rayos X, se producen vacantes en el $n = 1$ o capa K del átomo y los electrones caen desde arriba para llenar los vacíos. Los rayos X producidos por las transiciones desde los niveles $n=2$ hasta $n=1$ se llaman rayos X K-alfa y los correspondientes a la transición de $n=3 \rightarrow 1$, se denominan rayos X K-beta. Ya que para cada elemento las líneas de energía son constantes, se definen el elemento químico del que está compuesto el material. En excepción de algunos elementos como el hidrogeno que tiene una sola línea de energía, no proporciona rayos X.

El análisis de cada micrografía, se utiliza el microscopio electrónico de barrido. Las micrografías tomadas con el detector de electrones secundarios (SE) se extraen al detector de rayos X característicos, esto es posible ya que el equipo puede captar 4 interacciones al mismo tiempo. Los parámetros que se tienen en cuenta en el EDS son: la intensidad del haz y cantidad de aumentos. Estos tienen que ser iguales que en la micrografía para empezar hacer el análisis químico de la micrografía. Otro parámetro es la distancia de trabajo. Esta distancia tiene que ser 15mm debido a que el detector de rayos X característicos están diseñado para la toma de datos a esta distancia, por lo tanto se tiene que modificar la micrografía a esta distancia. La variación de la distancia de trabajo genera un cambio en la resolución de la micrografía por lo que se tiene que modificar la distancia del porta muestras ya que una depende de la otra.

7.1.1 MUESTRA DE pm-Si_37 MAPEO

En las figuras posteriores se observa los mapeos a una micrografía a una escala de 3000x a una distancia de trabajo de 15 mm. En la figura 41 corresponde a la sección en donde se localiza el silicio, se observa que se encuentra depositado en toda la superficie de la micrografía. En los huecos también se da información de cantidad cualitativa del silicio, posiblemente siendo información del sustrato, sin embargo se puede observar en las burbujas que contienen una variedad de elementos químicos y esto se ilustra en las figuras 42, 43, y 44 mostrando las secciones en donde se halla el cloro, oxígeno y en menor proporción en carbono, dejando por fuera cualquier información de estos elementos en los huecos.

Figura 41. Muestra de silicio en la micrografía de pm-Si₃₇

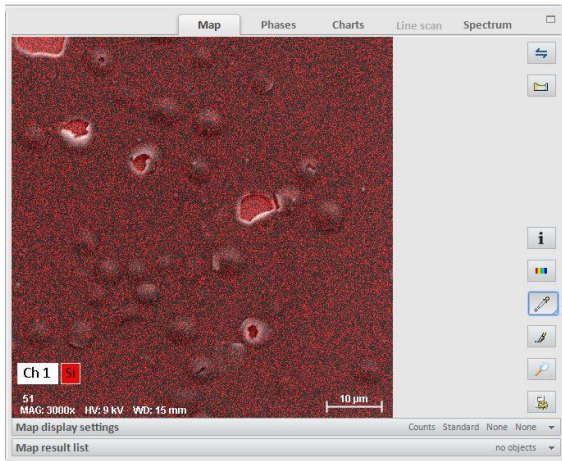


Figura 42. Muestra de cloro en la micrografía de pm-Si₃₇

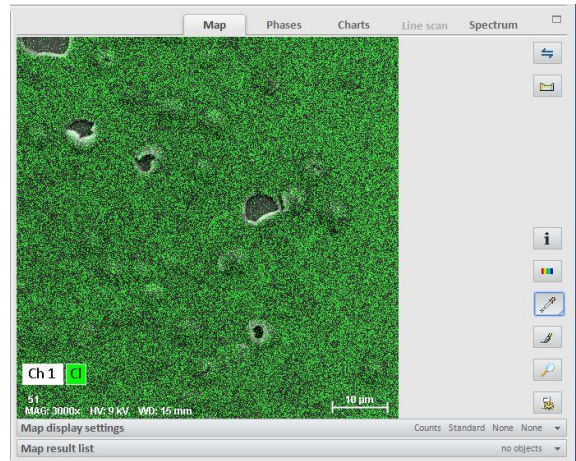


Figura 43. Muestra de oxígeno en la micrografía de pm-Si₃₇

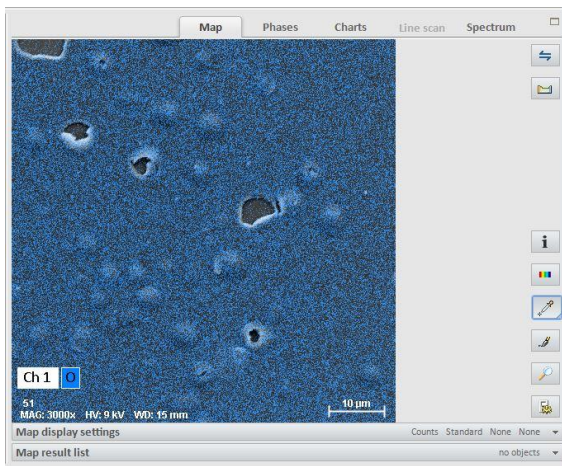
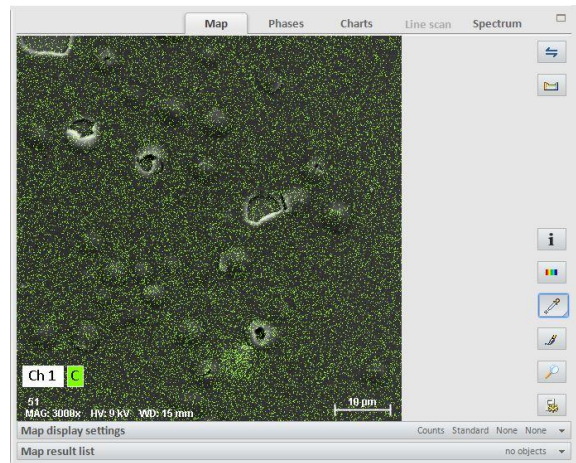
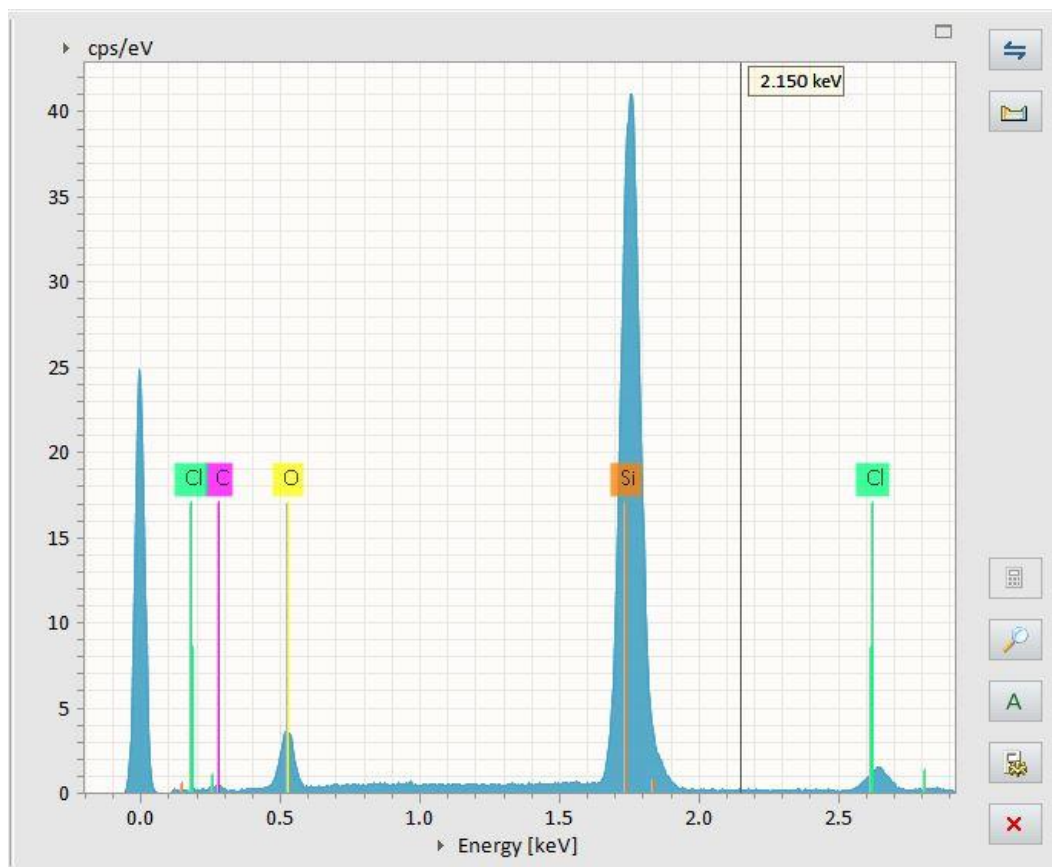


Figura 44. Muestra de carbono en la micrografía de pm-Si₃₇



El espectro de EDS de la muestra **37** proporciona información más exhaustiva de los componentes químicos que conforman el material. En la figura 45 vemos como pico más alto el silicio, debido a la gran cantidad que se encuentra en el material, además de eso podemos observar en esta muestra el cloro y el oxígeno en menor proporción en comparación con el silicio, mientras que el carbono sigue siendo una pequeña parte de su composición. Una de las aplicaciones del detector de rayos X característicos es que nos proporciona información cuantitativa del elemento químico que conforma película. Esta información se refleja en porcentaje en masa. Esto se observa en la figura 46.

Figura 45. Espectro de pm-Si_37



La variación cuantitativa de cada uno de los elementos químicos del material se pueden observar en la tabla 6. Uno de los elementos químicos de mayor importancia es el cloro debido a que en el proceso de síntesis en las muestras de silicio polimorfo nanoestructurado se utilizó el diclorosilano. El porcentaje en masa normalizado del cloro es 3,96. Comparado con el silicio y el oxígeno es poco, esto se debe al mismo proceso de depósito, al usar el diclorosilano la película de silicio polimorfo nanoestructurado se expone a una cantidad de ácido clorhídrico reduciendo la cantidad de cloro en la superficie de la película y los posibles defectos en forma de huecos.

Tabla 6. Cuento de pm-Si_37

Elemento	At. No.	Line s.	Masa [%]	Desviación estándar
Carbono	6	K-serie	1.12	0,38
Oxigeno	8	K-serie	7.50	1,84
Silicio	14	K-serie	87,42	3,86
Cloro	17	K-serie	3.96	0,33

7.1.2 MUESTRA DE pm-Si_38 MAPEO

En los mapeos hechos a la muestra **38**, se puede comprobar lo predicho anteriormente. Se puede observar en la figura 46,47 y 48 que en los huecos o defectos en el material no se encuentra el cloro, el oxígeno ni el carbono. Estos mapeos nos ofrecen una información cualitativa en que sección se localiza cada elemento químico. Por ultimo en la figura 49 podemos observar mapeo para el

silicio, se encuentra en mayor proporción en toda la muestra, esto es debido a que parte de la información del análisis del equipo de detección de rayos X característicos nos arroja datos del sustrato que se encuentra expuesto en estos huecos.

Figura 46. Muestra de carbono en la micrografía de pm-Si₃₈

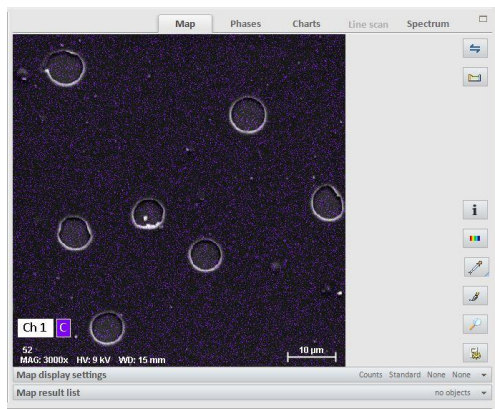


Figura 47. Muestra de oxígeno en la micrografía de pm-Si₃₈

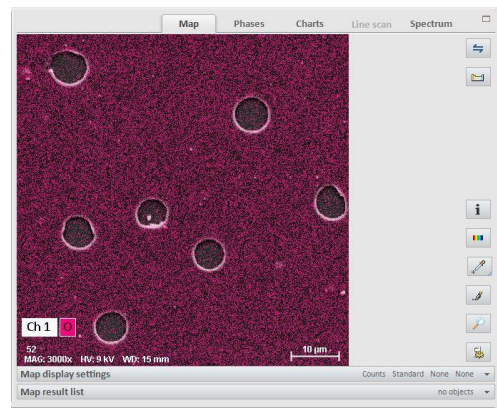


Figura 48. Muestra de cloro en la micrografía de pm-Si₃₈

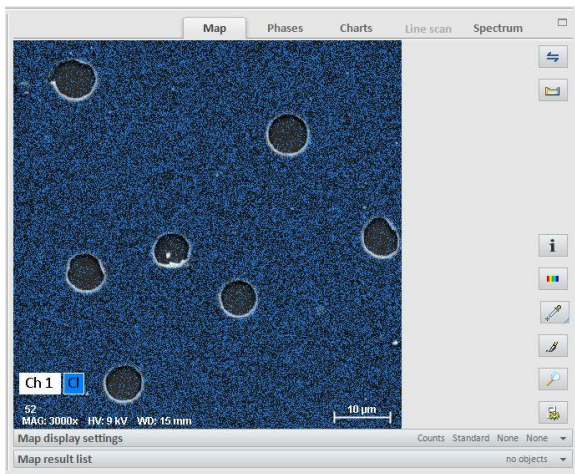
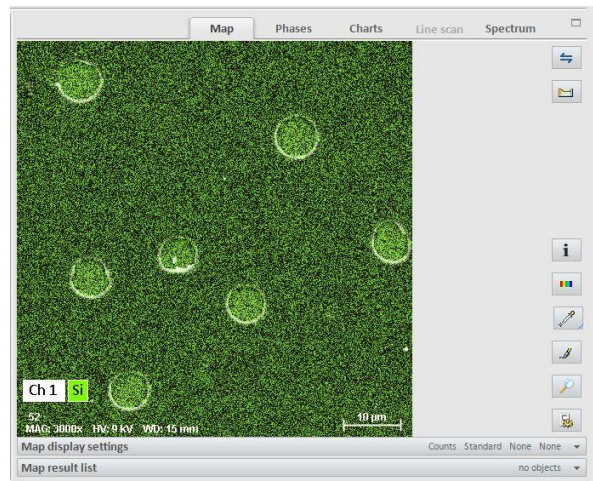
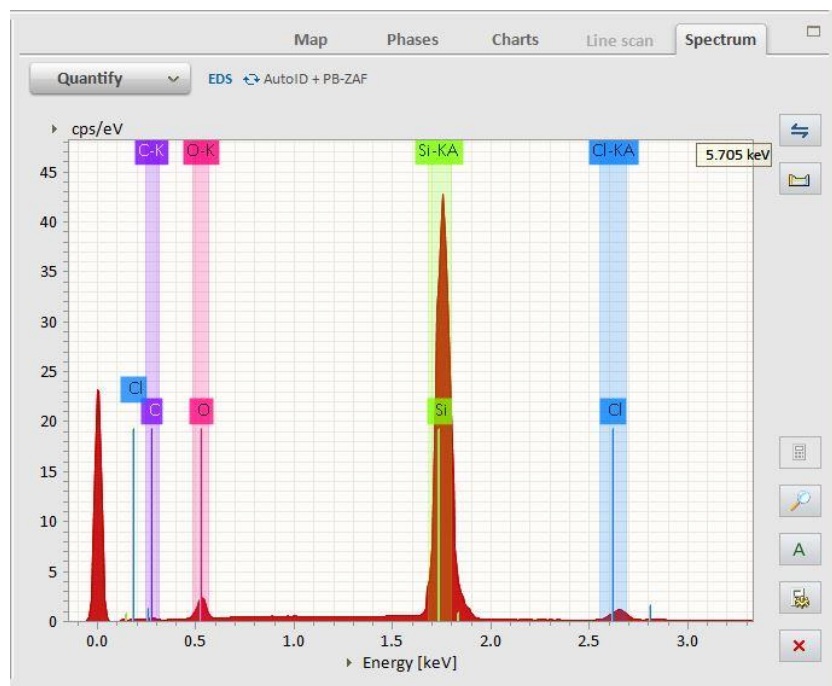


Figura 49. Muestra de silicio en la micrografía de pm-Si₃₈



En el siguiente espectro no es más que la variación química cualitativa de la muestra **38**. En la figura 50 podemos observar como en los demás espectros la gran cantidad de silicio expuesta en el material, esto es debido a que gran parte de este material esta sintetizado con silicio tanto la película como su sustrato. Además de la información cualitativa, se obtuvo información cuantitativa y eso se ilustra en la tabla 7.

Figura 50. Espectro de la micrografía de pm-Si_38



En la tabla 7 podemos observar la variación en porcentaje en masa de cada elemento químico en la micrografía **38**. Teniendo como porcentaje en masa normalizado del cloro en 2,01 un poco menos que en la anterior micrografía. Además se ilustra la composición de óxido de silicio en la película.

Tabla 7. Cuento de la micrografía de pm-Si_38

Elemento	At. No.	Line s.	Masa [%]	Desviación estándar		
Carbono	6	K-serie	0.00	0.00		
Oxigeno	8	K-serie	35.65	10,59		
Silicio	14	K-serie	62.34	3.30		
Cloro	17	K-serie	2.01	0,21		

7.1.3 MUESTRA DE pm-Si_35 MAPEO

Los siguientes mapeos se le hicieron a la micrografía 35 a una escala de 3000x y a una distancia de trabajo de 15 mm. Además se utilizó una micrografía hecha con el detector de electrones retrodispersos. Por ello se ve un poco más borrosa que los demás mapeos expuestos anteriormente. En las figuras 51, 52, 53 y 54 observamos los mapeos. Como se ha dicho en estos mapeos se ilustra información de la variación química cualitativa en cada sección de la micrografía y también podemos observar que en los huecos también se encuentra silicio.

Figura 51. Muestra de carbono en la micrografía de pm-Si₃₅

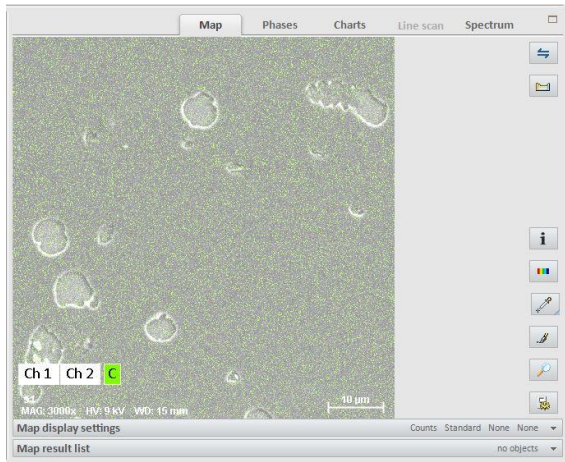


Figura 52. Muestra de oxígeno en la micrografía de pm-Si₃₅

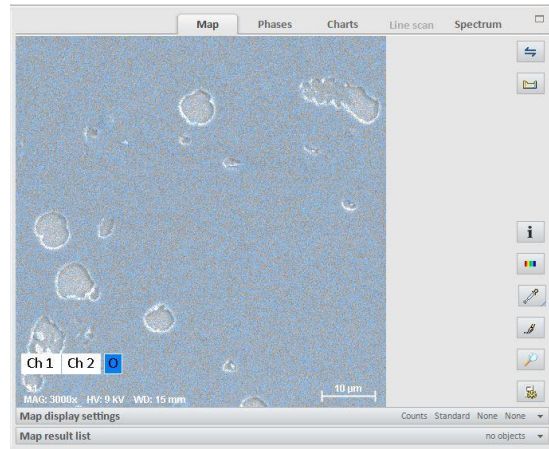


Figura 53. Muestra de cloro en la micrografía de pm-Si₃₅

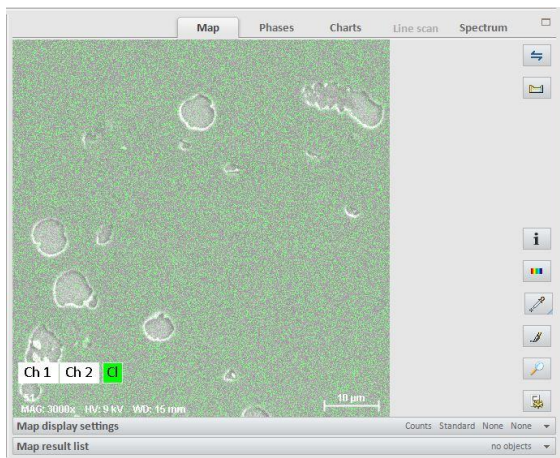
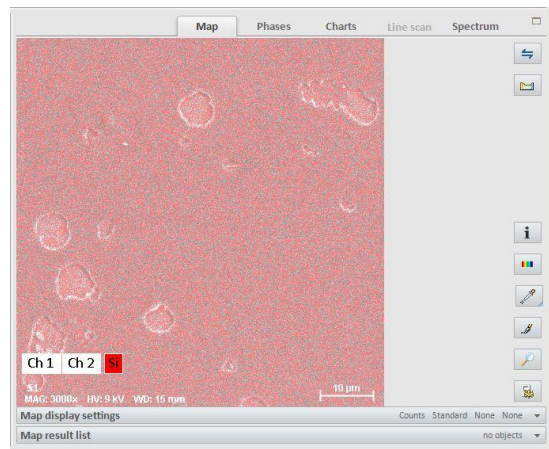
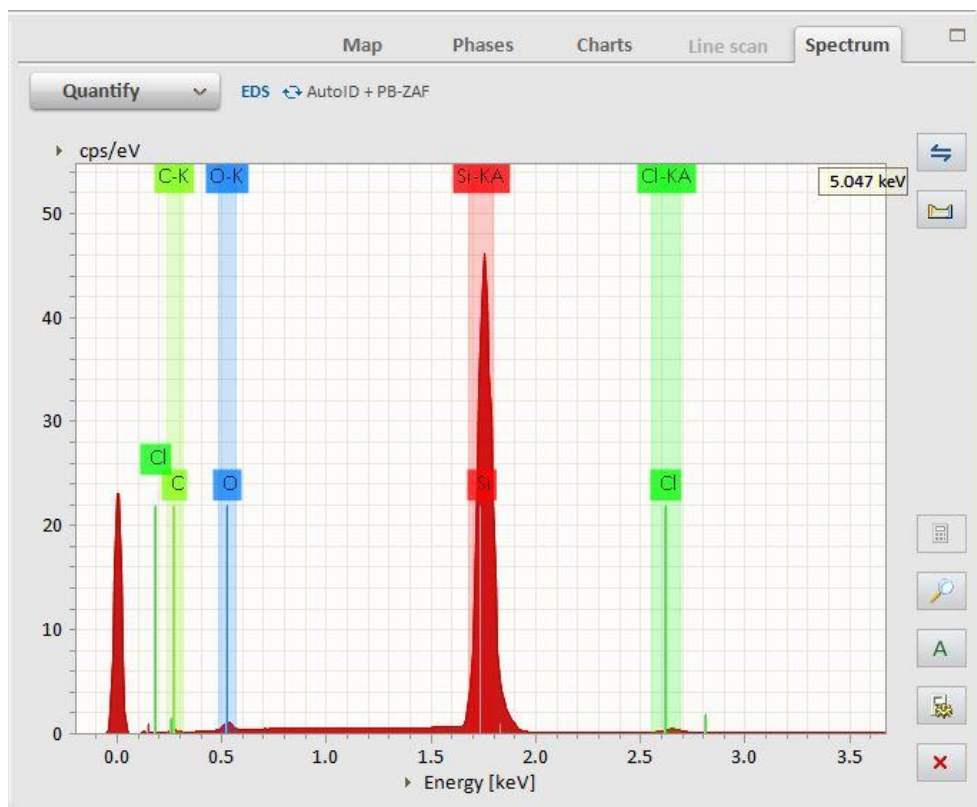


Figura 54. Muestra de silicio en la micrografía de pm-Si₃₅



Como en las demás muestras ilustramos el espectro de la variación cualitativa de la composición química del material. El espectro de la muestra **35** se ilustra en la figura 55 en esta se observa que contiene una cantidad de cloro y oxígeno bastante pequeña en comparación con las anteriores, esto pudo haber sido posible debido a la formación de ácido clorhídrico en estado gaseoso en el plasma en mayor cantidad de las anteriores afectando mucho más la película y esto se demuestra en la micrografía de la figura 37.

Figura 55. Espectro de la micrografía de pm-Si_35



Además de la información cualitativa se obtiene la información cuantitativa de porcentaje en masa normalizado los elementos químicos compuestos en el material, esto se ilustra en la tabla 8. En todas las muestras se encuentra los mismos elementos, esto es debido a que en el proceso de depósito se utilizó como gas precursor el diclorosilano.

Tabla 8. Cuento de la micrografía de pm-Si_35

Elemento	At. No.	Line s.	Masa [%]	Desviación estándar
Carbono	6	K-serie	0.00	0.00
Oxígeno	8	K-serie	36.23	12.21
Silicio	14	K-serie	63.21	3.51
Cloro	17	K-serie	0.56	0.08

Los defectos en las muestras son un problema para una posible aplicación en el material. Parte de la película ha sido remplazado por estos defectos en forma de hueco y burbujas, reduciendo en gran manera el material viable expuesto. Es posible que en el proceso de síntesis el uso del diclorosilano este involucrado en estas imperfecciones. Esto se debe a la formación de ácido clorhídrico en estado gaseoso en el plasma, interviniendo en el proceso de crecimiento de la película, dejando pequeños espacios entre el sustrato y el material. En la gráfica de la imagen 56 corresponde al porcentaje superficial de huecos en relación con el porcentaje en masa del cloro en las tres muestras de pm-Si. En la figura 56 es posible observar que a mayor porcentaje en masa del cloro depositado en la película la cantidad de huecos tiende hacer menor. A diferencia de la figura 57 que

el oxígeno tiene un comportamiento completamente contrario, a mayor cantidad de oxígeno, indicaría que hay más pérdida de material.

Figura 56. Porcentaje de cloro vs porcentaje de huecos en las tres muestras de pm-Si

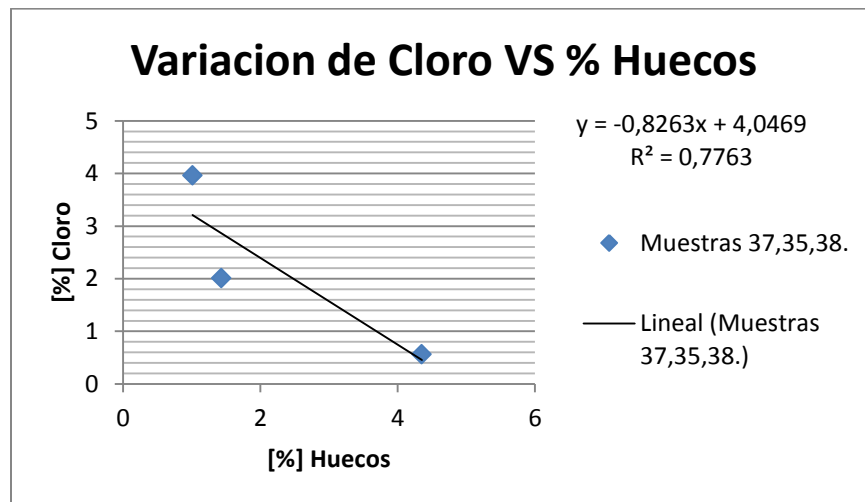
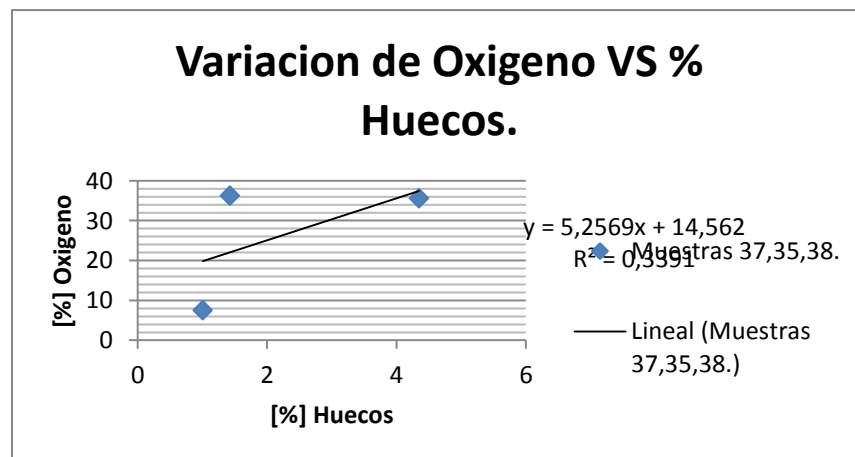


Figura 57. Porcentaje de oxígeno vs porcentaje de huecos en las tres muestras de pm-Si



8 CONCLUSIONES

- Los resultados de SEM muestran una gran cantidad de defectos sobre la superficie de todas las muestras, estos defectos fueron denominados como ``huecos``. Estos huecos representan una pérdida del material durante el proceso de depósito.
- Estos defectos tienen formas geométrica regular e irregular para las tres muestras. Para cada muestra se midió el área total correspondiente a los huecos obteniendo :para la muestra 35 el área de los huecos fue de $(608,44\mu\text{m}^2)$, para la muestra 37 el área de los huecos fue de $(428,34\mu\text{m}^2)$, para la muestra 38 el área de los huecos fue de $(1843,92\mu\text{m}^2)$, donde el área total de la micrografía fue de $(42387,54\mu\text{m}^2)$
- La pérdida de material hallada en todas las muestras llamados huecos representan un inconveniente para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos, siendo una aplicación del pm-Si.
- De acuerdo al análisis del contenido de cloro con la pérdida de material, indicaría que a mayor porcentaje de cloro se obtiene una película con menor cantidad de huecos, A diferencia del oxígeno tiene un comportamiento completamente contrario, a mayor cantidad de oxígeno, indicaría que hay más pérdida de material.
- Los mapeos corroboran que se tiene una distribución homogénea en la superficie de la película de los elementos químicos que conforman el material

9 REFERENCIAS

[1] Remolina Milán, Aduljay. Silicio Polimorfo Nanoestructurado. Tesis (Ph. D. Ciencia e Ingeniería de Materiales). México, D.F. Universidad Nacional Autónoma de México, 2010, 17

[2] Materials Science in Semiconductor Processing 30 (2015) 85–91

[3] Applied Surface Science 285P (2013) 431–439.

[4] S. Jung, Y. Fujimura, T. Ito, H. Shirai, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 74 (2002) 421–427.

[5] Journal of Non-Crystalline Solids 358 (2012) 2336–2339

[6] Materials Science and Engineering B 176 (2011) 1373–1377

[7] Journal of Non-Crystalline Solids 266±269 (2000) 31±37

[8] Thin Solid Films 451 – 452 (2004) 259–263

[9] Volume 21, Part C, 1984, Pages 347–374

[10] Ángel Rodríguez de Lera, centro de apoyo científico-tecnológico a la investigación. Universidad de Vigo, España. <<http://webs.uvigo.es/cactiweb>>

[11] Berlanga de la Mata, Borja. Uso de la tecnología CVD en la obtención de nanoestructuras de compuestos de carbono. Madrid, España. 2012.

[12] Villamizar López, Fernando. Dispositivos Fotovoltaicos de Capa Delgada a Baja Temperatura. Barcelona, España. Universidad de Barcelona. Marzo del 2010

[13] Gomis Yagües, Vicente. Espectroscopia de Rayos X y Electrónica. Universidad de Alicante. October 2008.

[14] L. Reimer, Scanning Electron Microscopy, 2nd ed., Springer, 1998

[15] George F. Vander Voort. Metallography and Microstructures, ASM HANDBOOK. VOL. 9. 2004

[16] C.R. Wronski, The Staebler-wronski effect, En: JACQUES I PANKOVE. SEMICONDUCTORS AND SEMIMETALS. VOL. 21, electronic and transport properties, 1984.

[17] James Kakalios, Hydrogen Diffusion in Amorphous Silicon, SEMICONDUCTORS AND SEMIMETALS. VOL. 34, UNIVERSITY OF MINNESOTA, 1991.

[18] A.J.Garratt-Reed y D.C.Bell. Energy-Dispersive X-Ray Analysis in the Electron Microscope. University, Cambridge, Massachusetts, USA. BIOS Scientific Publishers Limited, 2003.

[19] Bashar M. Alsmadi y Peter Fox. Semi-quantitative analysis of changes in soil coatings by scanning electron microscope and energy dispersive X-ray mapping. Elsevier.13(2);2001.

[20] M.O. Barnett, L.A. Harris, R.J. Stevenson, T.J. Henson, R.C. Melton, D.P. Hofman, Environ. Sci. Technol. 31 (11) (1997) 3037.

[21] Spectrochimica Acta Part B 86 (2013) 94–98

[22] Joseph I. Goldstein. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. 3ª edición. New York, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003.

[23] Bruker, Nano GmbH. Introduction to EDS analysis. Berlin, Germany, April 01, 2011.

[24] Heinrich, K.F.J., Electron Beam X-ray Microanalysis, Van Nostrand Reinhold, New York, NY, 1981.

[25] Reimer, L., Scanning Electron Microscopy, Heidelberg (1998)

[26] Murr, Lawrence E., Electron and Ion Microscopy and Microanalysis Principles and Applications (MARCEL DEKKER, INC., 1991).

[27] S. J. B. Reed, Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology (Cambridge University Press, 2005).

[28] G. Zschornack, Handbook of X-Ray Data (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007).

[29] Adolfo Martinez Orellana. MICROANÁLISIS POR DISPERSIÓN DE ENERGÍAS DE RAYOS-X (XEDS), Universidad de Málaga, 2010.

[30] ASM, Handbook. Metallography and Microstructures, Volume 9. 2004

[31] C. Hollerith. Energy dispersive X-ray spectroscopy with microcalorimeters. Elsevier. Volume 520 4(1), 2004.

[32] S. Amelinckx, D. van Dyck, J. van Landuyt, G. van Tendeloo. Handbook of Microscopy. Volumen 2 Method II, 1997.

[33] Christian Notthoff. Spatial high resolution energy dispersive X-ray spectroscopy on thin lamellas. Ultramicroscopy, 6(1), 2013.

[34] John J. Friel, Charles E. Lyman, Microscopy and Microanalysis 12 (2006)

[35] G. Santana O. de Melo. J. Aguilar-Hernández. B. M. Monroy. J. Fandiño. F. Cruz. a. Ortiz G. Contreras- Puente. and J. C. Alonso. 'Optical and morphological properties of SiNx/Si amorphous multilayer structures grown by Plasma-enhanced chemical vapor deposition. Physica Status Solidi, vol. 2

[36] B. Monroy, O.E. Santana, J. Aguilera-Hernández, A. Biemi, J. Fandino, A. Ponce, O.E. Contreras-Puente, K. Ortiz, and J. C. Alonso. Photoluminescence properties of SiNx/Si amorphous multilayer structures grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition'. *Journal of Luminescence*, vol. 121, 2006.

[37] B. M. Monroy, G. Santana, J. Fandino, K. Ojeda and J. C. Alonso. Growth of Silicon Nanoclusters on Different Substrates by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition'. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* vol. 6. 2006.

[38] S. Guha, J. Yang, K. Banerjee, B. Yan, and K. Lord. High quality amorphous silicon materials and Cells grown with hydrogen dilution", *Solar Energy Materials & solar cells*. vol. 78, 2003.

[39] J. M. Gibson, M. M. J. Treacy, P. M. Voyles, and J. R. Abelsoa. Structural disorder induced in hydrogenated amorphous silicon by light soaking'. *Applied Physics Letters*. vol. 73, 1998.

[40] P. Roca i Cabarrocas. "Plasma enhanced chemical vapor deposition of amorphous, Polymorphous and microcrystalline silicon films". *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000.

[41] P. Roca i Cabarrocas*, A. Fontcuberta i Morral, Y. Poissant. Growth and optoelectronic properties of polyimorphous silicon thin films". *Thin Solid Films*, 2002.

[42] T. Shimizu. "Staebler-Wronski Effect in Hydrogenated Amorphous Silicon and Related Alloy Films". *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 43. 2004.

[43] R. K. Stretz. "Hydrogenated Amorphous Silicon", Cambridge University Press. Cambridge. 2005.

[44] T Su, P. C. Ta4or. G. Gangu1' and D. E. Canson. "Direct Role of H*ogen in the Staebler-Wronski Effect in Hydrogenated Amorphous Sihcon. 2002.

[45] O. Saadane. S. Lebib. A V Kharcheko and C. Longeaud. Structural. optical. and electronic properties of hidrogenated polymorphous silicon films deposited from silane - hydrogen and silane - helium mixtures'.Journal of Applied Physics. vol. 93, 2003.

[46] S Vignoli and R Butt. 'Structural properties depocited by optical measwements in hydrogenated polymuorphous silicon". J. Phys.: Condens. Matter 11. vol. 11, 1999.

[47] L. Haniui. Efecto de la fracción cristalina de películas de silicio polimorfo nanoestructurado sobre sus propiedades opticas y eléctricas". Tesis de Maestría. UM-UNAM. México 2009.

[48] S. Liu. X. Zeiw. W. Pena. H. Xiao. W. Yao. X. Xie, C. Wang. and Z. Wang, "improvement of amorphous silicon n-i-p solar cells by incorporating doub1e-1ar hydrogenated nanocrystalline silicon structure".Journal of Non-Crystalline Solids. vol. 357, 2011.

[49] P. R I Cabarrocas. N Chaàbane. aV Kbarcheiko. and S. Tchakarov. "Polymoiphous silicon thin films produced in dusty plasmas: application to solar cells". Plasma Physics and Controlled Fusion. vol. 46, 2004.

[50] L. Guo. J. Ding. J. Yang. Z. Lmg, G. Cheng. N. Yuaa and S. Wang Nanostrucmre. electrical and optical properties of p-type hydrogenated nanocrystalline silicon filrns, Vacuum. vol. 85, 2011.