

**Centro de Investigación Científica y de Educación  
Superior de Ensenada, Baja California**



---

**Maestría en Ciencias  
en Nanociencias**

---

**Análisis y control de películas delgadas de dióxido de silicio  
sintetizadas por pulverización catódica reactiva**

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de  
Maestro en Ciencias

Presenta:

**Lorena Conchita Cruz Gabarain**

Ensenada, Baja California, México  
2022

Tesis defendida por

**Lorena Conchita Cruz Gabarain**

y aprobada por el siguiente Comité

---

**Dr. Roberto Sanginés de Castro**  
Codirector de Tesis

---

**Dra. Noemi Abundiz Cisneros**  
Codirectora de Tesis

**Dr. Roberto Machorro Mejía**

**Dr. Duilio Valdespino Padilla**

**Dra. Paulina Segovia Olvera**



---

**Dr. José Manuel Romo Herrera**  
Coordinador del Posgrado en Nanociencias

---

**Dr. Pedro Negrete Regagnon**  
Director de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **Lorena Conchita Cruz Gabarain** como requisito parcial para la obtención del grado de **Maestro** en Ciencias en **Nanociencias**.

**Análisis y control de películas delgadas de dióxido de silicio sintetizadas por pulverización catódica reactiva**

Resumen aprobado por:

---

**Dr. Roberto Sanginés de Castro**  
**Codirector de Tesis**

---

**Dra. Noemi Abundiz Cisneros**  
**Codirectora de Tesis**

En la industria del vidrio, los recubrimientos con películas delgadas pueden brindar distintas funciones como filtros antirreflejantes, de autolimpieza y de ahorro energético. Este tipo de funciones se pueden lograr con materiales transparentes tales como el dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) poroso. En este trabajo, se propone estudiar el grado de porosidad en películas de dióxido de silicio crecidas por pulverización catódica reactiva bajo distintas condiciones, proponiendo la monitorización por espectroscopia óptica de emisión del plasma como método de control. Particularmente, se realiza un análisis espacial del plasma donde las zonas de interés son cerca del blanco y sustrato con el fin de relacionar las líneas de emisión del plasma con las propiedades ópticas de la película obtenidas por espectro-elipsometría y espectrofotometría. Se obtuvieron diferentes propiedades de las películas de  $\text{SiO}_2$  cambiando los parámetros de depósito, como la presión de trabajo, la potencia y la presión parcial de  $\text{O}_2$  dentro de la cámara de depósito. Se describen las condiciones óptimas de depósito para el crecimiento de  $\text{SiO}_2$  poroso.

**Palabras clave:** Películas delgadas porosas, pulverización catódica reactiva, emisión de plasma

Abstract of the thesis presented by **Lorena Conchita Cruz Gabarain** as a partial requirement to obtain the **Master** of Science degree in **Nanoscience**.

**Analysis and control of silicon dioxide thin films synthesized by reactive sputtering**

Abstract approved by:

---

**Dr. Roberto Sanginés de Castro**  
**Thesis codirector**

---

**Dra. Noemi Abundiz Cisneros**  
**Thesis codirector**

In the glass industry, thin film coatings can have different applications such as anti-reflective, self-cleaning and energy saving filters. Some of these can be achieved with transparent materials such as porous silicon dioxide. In this work, it is proposed to study the degree of porosity in silicon dioxide films grown by reactive sputtering. Optical emission spectroscopy (OES) is employed to monitor the spectral lines of the plasma as a method to control the degree of porosity. Particularly, a spatial analysis of the plasma is performed in the vicinity of the sputtering target surface and the substrate to relate the plasma emission lines to the optical properties of the film obtained via spectro-ellipsometry and spectrophotometry. Different properties of SiO<sub>2</sub> films were achieved by changing deposition parameters such as working pressure, supplied power and partial pressure of O<sub>2</sub> within the deposition chamber. The optimal deposition conditions to grow porous SiO<sub>2</sub> are reported.

**Keywords: Porous thin films, reactive magnetron sputtering, optical emission spectroscopy**

## Dedicatoria

Este trabajo de tesis de Maestría es dedicado a mi padre José Guadalupe Flores Velazquez, a mi madre Lorena del Carmen Gabarain Ceseña, a mi hermana Arena del Mar Cruz Gabarain y a mi novio Jesús Mauricio Jiménez Solorio, por a su amor y apoyo incondicional a lo largo de mi formación profesional. También a mis perritas Bambina y Capuccina, quienes me acompañaron mientras realizaba la escritura de tesis.

## Agradecimientos

Agradezco al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE) por aceptarme en su programa de posgrado en Nanociencias.

Gracias al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por brindarme el apoyo económico para realizar mis estudios de maestría No. de becario 895871.

A los proyectos CONACyT No. CB-2015-255156, PAPIIT-UNAM IG101220, PAPIIT-UNAM IT101021 y al Laboratorio Nacional de Nanofabricación (NANOFAB) por su apoyo.

Agradezco al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Autónoma de México (CNyN-UNAM) por permitirme hacer uso de sus instalaciones. A cada uno de los integrantes del laboratorio de Síntesis y Análisis Óptico de Materiales (SAOM-Lab), especialmente al Dr. Roberto Machorro Mejía por permitirme formar parte de su apreciado equipo.

A mis codirectores de tesis, la Dra. Noemi Abundiz Cisneros y el Dr. Roberto Sanginés de Castro. Gracias por la oportunidad que me dieron al aceptarme como su estudiante, también por sus enseñanzas, tiempo y paciencia. Además de contribuir con mi formación profesional, también me enseñaron la importancia de crecer como ser humano.

Agradezco a los miembros de mi comité, Dr. Roberto Machorro Mejía, Dra. Paulina Segovia Olvera y al Dr. Duilio Valdespino Padilla, por los valiosos consejos en las reuniones de avance de tesis.

Gracias a todo el soporte técnico brindado para la realización de las caracterizaciones: En AFM a Eduardo Antonio Murillo Bracamontes y Marcos Plata Sánchez. En Raman a Alejandro Miranda Medina.

De nuevo agradezco a mis sinodales la Dra. Paulina y el Dr. Duilio, por el apoyo en las mediciones de Raman y SEM, así como su tiempo adicional para ayudarme en la interpretación de resultados.

Agradezco también a mis amigos del CNyN: Diego Mejía, Ramón Rodríguez, Kevin Maldonado, Itayee Sierra, Genaro Soto y Gres Estefania Pérez.

Agradezco inmensamente a mi familia, a mis padres por su esfuerzo y por impulsarme a vivir mis sueños. A mi hermana por acompañarme siempre a lo largo de mi carrera.

# Tabla de contenido

	Página
Resumen en español .....	ii
Resumen en inglés .....	iii
Dedicatoria .....	iv
Agradecimientos .....	v
Lista de figuras .....	viii
Lista de tablas.....	xii
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1. Antecedentes .....	3
Capítulo 2. Marco teórico .....	9
2.1. Características del plasma.....	9
2.1.1. Espectro de emisión del plasma.....	10
2.2. Pulverización catódica.....	12
2.2.1. Pulverización catódica con magnetrón .....	14
2.3. Crecimiento de películas delgadas.....	18
2.3.1. Etapas en el crecimiento de películas delgadas.....	19
2.3.2. Modelos de crecimiento de películas delgadas .....	20
2.3.3. Evolución de la microestructura de la película depositada (Modelo TMD).....	22
2.4. Propiedades ópticas de películas delgadas.....	25
2.4.1. Espectroscopia elipsométrica.....	25
2.4.2. Modelo de Aproximación de Medio Efectivo.....	27
2.4.3. Espectrofotometría UV-Visible-IR .....	30
2.5. Filtros ópticos .....	31
2.6. Hipótesis.....	35
2.7. Objetivo general.....	35
2.7.1. Objetivos específicos.....	35
Capítulo 3. Metodología.....	36
3.1. Descripción del sistema de pulverización catódica reactiva .....	36
3.2. Sistema de espectroscopia de emisión óptica (OES) .....	37
3.2.1. Selección de líneas de emisión.....	38

3.2.2.	Calibración de los espectrómetros.....	40
3.3.	Descripción del proceso de depósito .....	41
3.3.1.	Curvas de caracterización.....	42
3.3.2.	Síntesis de películas delgadas .....	43
3.3.3.	Monitorización del plasma en tiempo real: Plasmonitor .....	44
3.4.	Modelación de respuesta óptica .....	46
3.5.	Caracterizaciones de películas delgadas .....	46
3.5.1.	Elipsometría.....	46
3.5.2.	Espectrofotometría UV-Vis- NIR.....	47
3.5.3.	Microscopía electrónica de barrido .....	47
3.5.4.	Microscopía de fuerza atómica .....	47
3.5.5.	Espectroscopía Raman .....	48
Capítulo 4. Resultados.....		49
4.1.	Curvas de caracterización.....	49
4.2.	Síntesis de películas delgadas .....	56
4.2.1	Caracterización por espectroscopia elipsométrica .....	57
4.2.2	Asociación de las propiedades de las películas con el plasma .....	61
4.2.3	Caracterizaciones adicionales de películas selectas.....	66
4.2.3.1	Resultados de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) .....	67
4.2.3.2	Resultados de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	68
4.2.3.3	Resultados de Espectroscopía Raman.....	70
4.3	Diseño y síntesis del filtro antirreflejante .....	71
Capítulo 5. Discusiones .....		75
Capítulo 6. Conclusiones .....		80
Literatura citada .....		82
Anexos.....		87



## Lista de figuras

- Figura 1. Imágenes de SEM de las películas delgadas de ZnO porosas preparadas: (a) muestra sobre Si(100) a 600°C, (b) muestra sobre Si (111) a 600°C, (c) muestra sobre Si(100) a 900°C (d) muestra sobre Si (111) a 900°C. Recuperado de (Yang et al., 2020).....4
- Figura 2. Micrografía electrónica de barrido en sección transversal de películas delgadas de SiO<sub>2</sub> depositadas a (a) baja presión (2mTorr), (b) alta presión (50mTorr) por pulverización catódica DC pulsada (c) alta presión (50 mTorr) usando pulverización catódica (Kim et al., 2014).....5
- Figura 3. Curva de comportamiento de la tasa de erosión en función del flujo de gas reactivo (Berg and Nyberg, 2005).....6
- Figura 4. Intensidad de la línea espectral del indio a 451 nm en función de la potencia que a su vez depende de la relación de argón y oxígeno. Adaptada de (Schiller et al., 1987).....7
- Figura 5. Esquema de absorción y emisión de energía de un átomo. Recuperado de [https://cdn.educ.ar/dinamico/UnidadHtml\\_\\_get\\_\\_e8928534-4b51-11e1-81a2-ed15e3c494af/index.html](https://cdn.educ.ar/dinamico/UnidadHtml__get__e8928534-4b51-11e1-81a2-ed15e3c494af/index.html).....11
- Figura 6. Esquema de un sistema de pulverización catódica reactiva con magnetrón, el cual se divide en los siguientes subsistemas: (a)Sistema de vacío, (b)Sustrato, (c)Magnetrón, (d)Controladores de flujo y (e)Fuente DC. (adaptada de Strijckmans et al., 2018).....12
- Figura 7. Diagrama de un magnetrón plano circular con un blanco (adaptada de Anders, 2017).....14
- Figura 8. Ciclo de histéresis en la pulverización catódica reactiva con magnetrón, utilizando un blanco de Si en una atmosfera de Ar y O<sub>2</sub>; donde el Ar se mantiene constante a un flujo de 10 sccm (Cruz et al., 2019).....15*
- Figura 9. Evolución del envenenamiento de la superficie del blanco en relación con el racetrack. a) Sección transversal del surco erosionado. b) Surco en un blanco metálico. c) Blanco cubierto por material compuesto. d) Tres zonas diferentes: centro del surco, borde externo y borde interno. e) Formación de una capa gruesa de compuesto en bordes del surco. f) Expansión de capa gruesa de compuesto en bordes del surco y surco cubierto totalmente de compuesto (Cruz et al., 2019). .....17*
- Figura 10. emisión de la línea de Si I (251.6 nm) en función del flujo de gas de O<sub>2</sub> donde el Ar se mantiene constante a un flujo de 10 sccm (Cruz et al., 2019). .....17*
- Figura 11. Etapas iniciales de crecimiento en películas delgadas mediante técnicas de fase vapor (Martín, 2003). .....19*
- Figura 12 Modelos básicos de nucleación: a) Modelo de Volmer-Weber, b) Modelo de Frank- van der Merwe y c) modelo de Stranski-Krastanov (Martín, 2003).....21
- Figura 13. Diagrama del modelo del modelo TMD de zonas para la microestructura de las películas delgadas en función de la temperatura reducida (T/Tfus) para diferentes presiones de trabajo en la pulverización catódica (Thornton, 1986). .....23

<i>Figura 14. Funcionamiento de elipsometría. Una luz polarizada linealmente incide sobre la muestra, ocurre un cambio a polarización elíptica debido a la reflexión, con diferentes índices de refracción <math>n</math> y <math>n'</math>. (Hilfiker, 2011).</i> .....	25
<i>Figura 15. Cambio de estado de polarización debido a la reflectancia de una capa. (Fujiwara, H., and Collins, R. W., 2018)</i> .....	27
<i>Figura 16. La aproximación del medio efectivo (EMA) considera la mezcla de materiales basada en las funciones dieléctricas (<math>\epsilon_a</math> y <math>\epsilon_b</math>) y las fracciones de volumen (<math>f_a</math> y <math>f_b</math>) de cada constituyente, para ser aproximados por una sola función dieléctrica (<math>\epsilon_{EMA}</math>). (M. Losurdo, K. Hingerl, 2013)</i> .....	28
<i>Figura 17. Diagrama de un espectrofotómetro (Robinson et al., 2005).</i> .....	31
<i>Figura 18. Representación de la conservación de la energía (Martín, 2003).</i> .....	32
<i>Figura 19. Interferencia de los haces <math>R_{01}</math> y <math>R_{1s}</math> en un recubrimiento antirreflejante de una capa.</i> .....	33
<i>Figura 20. Reflectancia en la superficie de un vidrio (<math>n=1.52</math>) recubierto con un cuarto de onda de MgF2 (<math>n=1.38</math>). El medio incidente es el aire (<math>n=1</math>) y la longitud de onda de referencia es 510 nm. (Macleod, 2010).</i> .....	34
<i>Figura 21. Arreglo experimental del sistema de pulverización catódica. Modificado de (Sierra, 2020).</i> ....	36
<i>Figura 22. Diagrama del sistema de colección de luz para la espectroscopía de emisión óptica. Modificado de (Sierra, 2020).</i> .....	38
<i>Figura 23. Espectros de emisión del plasma de SiO<sub>2</sub> en atmósfera de argón (línea roja) y en atmósfera de argón más oxígeno (línea azul).</i> .....	39
<i>Figura 24. Calibración del detector de la región UV (200 – 450 nm). (a) Espectro de emisión de la lámpara de deuterio de cada espectrómetro: Avantes 2017, línea negra; Avantes 2019, línea roja. (b) Vector de calibración. (c) Espectro de emisión de la lámpara de deuterio con el espectrómetro Avantes 2019 calibrado.</i> .....	40
<i>Figura 25. Calibración del detector de la región VIS (400 – 900 nm). (a) Espectro de emisión de la lámpara de halógeno de cada espectrómetro. (b) Vector de calibración VIS. (c) Espectro de emisión de la lámpara de halógeno con el espectrómetro Avantes 2019 calibrado</i> .....	41
<i>Figura 26. (a) Interfaz gráfica del programa Plasmonitor identificando las distintas fases del proceso de pulverización catódica reactiva durante un depósito típico de SiO<sub>2</sub>. (b) Código de colores utilizado para las distintas líneas. La especificación del número de puntos sólo aplica para la gráfica de la pendiente.</i> .....	45
<i>Figura 27. Curvas de caracterización a presión de 10 mTorr y potencia de 25, 50 y 75 W en función de RO2: Ar. Se muestra el comportamiento del a) Voltaje, la b) Corriente y las intensidades de las líneas de emisión correspondientes a las especies de: c) Si I, d) O I, e) Ar I y f) Ar II.</i> .....	50

- Figura 28. Curvas de caracterización a presión y potencia constante en función de  $RO_2$ : Ar .Se muestra el comportamiento de las intensidades de las líneas de emisión correspondientes a las especies de O I, Si I, y del voltaje para las presiones de 5.1 mTorr (a, b y c respectivamente), 10 mTorr (d, e y f respectivamente) y 20 mTorr (g, h, i respectivamente).....53
- Figura 29. Curvas de caracterización a potencia de 25 W y presión de trabajo de 10, 12 y 20 mTorr en función de de  $RO_2$ : Ar .Se muestra el comportamiento de las intensidades de las líneas de emisión correspondientes a las especies de: a) O I y b) Si I. c) Voltaje. ....54
- Figura 30. Curvas de caracterización a presión y potencia constante en función de  $RO_2$ : Ar .Se muestra el comportamiento de la razón de intensidad del cociente Si I/O I. a) 5.1 mTorr 50 y 75 W. b) 10 mTorr 25, 50 y 75 W. c) 12 mTorr 25 W. d) 20 mTorr 25 y 50 W.....55
- Figura 31 Medición experimental por elipsometría de la muestra 50B5 y su ajuste por el modelo de EMA con un error cuadrático medio (MSE) de 4.85.....58
- Figura 32. Variación del índice de refracción a distintas presiones de trabajo: a)5.1 mTorr, b)10 mTorr, d)12 mTorr y d)20 mTorr.....60
- Figura 33. Coeficiente de extinción de las películas a una presión de trabajo de 20 mTorr. ....60
- Figura 34. Tasa de depósito e índice de refracción en función del cociente Si I/O I plasma cerca del blanco para las presiones de 5.1 mTorr (a y b respectivamente), 10 mTorr (c y d respectivamente), 12 mTorr (e y f respectivamente) y 20 mTorr (g y h respectivamente) La línea punteada es el índice de refracción de una película compacta con una composición del 100% de  $SiO_2$ .....62
- Figura 35. Tasa de depósito e índice de refracción en función del cociente Ar I/O I plasma cerca del sustrato para las presiones de 5.1 mTorr (a y b respectivamente), 10 mTorr (c y d respectivamente), 12 mTorr (e y f respectivamente) y 20 mTorr (g y h respectivamente) La línea punteada es el índice de refracción de una película compacta con una composición del 100% de  $SiO_2$ .....65
- Figura 36. Micrografía de SEM superficial de las películas: a) 50A10 ( $n_{550\text{ nm}}=1.46$ ), b) 50A12 ( $n_{550\text{ nm}}=1.30$ ) y c) 50A20 ( $n_{550\text{ nm}}=1.50$ ).....67
- Figura 37. Micrografías de AFM de las películas: a) 50A10 ( $n_{550\text{ nm}}=1.46$ ), b) 50A12 ( $n_{550\text{ nm}}=1.30$ ) y c) 50B5 ( $n_{550\text{ nm}}=1.32$ ). ....69
- Figura 38. Espectro Raman de las películas 50A12, 50A20 y 50B5. ....70
- Figura 39. Variación del índice de refracción de las películas delgadas de  $SiO_2$  en función del porcentaje de huecos. ....71
- Figura 40. Variación del índice de refracción en una película con 30% de porosidad, considerando la formación de a-Si. ....72
- Figura 41. Transmitancia del filtro antirreflejante simulada con el software Open Filters. ....73
- Figura 42. Transmitancia experimental obtenida por espectrofotometría del filtro antirreflejante. ....74

Figura 43 Tasa de depósito e índice de refracción para las presiones de 5.1 mTorr y 12 mTorr en función de el cociente S i I/O I plasma cerca del blanco (a y b) y en función del cociente Ar I/O I del plasma cerca del sustrato (c y d). .....	75
Figura 44. Transmitancia de las películas 50B5, 50A12 y 50A20. ....	78

## Lista de tablas

<b>Tabla 1.</b> Líneas espectrales utilizadas como referencia para realizar el análisis del plasma.....	39
<b>Tabla 2.</b> Parámetros del sistema para realizar las curvas de caracterización.....	42
<b>Tabla 3.</b> Condiciones de depósito para las películas individuales de SiO <sub>2</sub> .....	43
<b>Tabla 4.</b> Clasificación de las etapas de envenenamiento de las curvas de caracterización. ....	55
<b>Tabla 5.</b> Condiciones de depósito de las películas delgadas.....	57
<b>Tabla 6.</b> Datos elipsométricos de la película 50B5.....	59
<b>Tabla 7.</b> Películas selectas para la realización de caracterizaciones adicionales.....	66
<b>Tabla 8.</b> Rugosidad medida por AFM de las películas 50B5, 50A10 y 50A12 .....	69
<b>Tabla 9.</b> Datos elipsométricos de las 2 condiciones de depósito 50B5 y 50A12. ....	76
<b>Tabla 10.</b> Camino libre medio en cada una de las presiones de trabajo .....	77
<b>Tabla 11.</b> Datos elipsométricos de las películas delgadas sintetizadas a 5, 10 y 12 mTorr. ....	87
<b>Tabla 12.</b> . Datos elipsométricos de las películas delgadas sintetizadas a 20 mTorr.....	88

## Capítulo 1. Introducción

---

En las últimas décadas, los recubrimientos para superficies han jugado un papel crucial en el diseño de dispositivos cada vez más eficientes. Así se han desarrollado nuevas aplicaciones industriales que van desde la electrónica (Teplyakov and Bent, 2013), los biosensores (Jiang et al., 2017), hasta la industria del vidrio (Abundiz-Cisneros et al., 2020; Garlisi and Palmisano, 2017). Generalmente, esto se puede lograr mediante una película delgada aplicada a un sustrato, siendo éste capaz de modificar la forma en que interactúa con el entorno.

En particular, en la industria del vidrio los recubrimientos pueden brindar funciones como puede ser usado para la fabricación de recubrimientos antirreflejantes, espejos, divisores, pasabanda o de ahorro energético. Dichas propiedades se exigen con mayor frecuencia para aplicaciones en lentes ópticos, recubrimientos para paneles solares, ventanas de automóviles y edificios (Abundiz-Cisneros et al., 2020; Oladipo et al., 2019; Ran et al., 2018). Se espera que para el 2028 el mercado de las ventanas inteligentes esté valorado en \$14 mil millones de dólares (*Residential and Commercial Smart Glass Market: Manufacturers Emphasizing Customized, Multi-Functional Product Development for Enhanced Penetration: Global Industry Analysis 2013-2017 and Opportunity Assessment 2018-2028*, n.d.).

Para la fabricación de este tipo de recubrimientos se suelen utilizar materiales dieléctricos tales como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SnO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ . En particular, el dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) se puede encontrar en forma de estructura cristalina (cuarzo, cristobalita y tridimita) y amorfa. En forma de película delgada, presenta propiedades tales como resistencia a la abrasión (Qian et al., 2018), alta estabilidad térmica, luminiscencia y biocompatibilidad (Eivazzadeh-Keihan et al., 2020; Wang et al., 2013).

Referente a sus propiedades ópticas, el  $\text{SiO}_2$ , es un material transparente que posee un índice de refracción bajo ( $n_{550\text{ nm}} = 1.46$ ) que utilizado junto con otros materiales de índice alto tales como  $\text{TiO}_2$  ( $n_{550\text{ nm}} = 2.3$ ),  $\text{ZnO}$  ( $n_{550} = 2$ ) y  $\text{SnO}_2$  ( $n_{550} = 2$ ) puede ser usado para la fabricación de recubrimientos antirreflejantes o de ahorro energético cuyo funcionamiento se explica a partir de la teoría de medios continuos de ondas electromagnéticas propagándose a través de los diferentes medios.

Las películas delgadas pueden tener distintas características morfológicas tales como rugosidad y porosidad. La introducción de un cierto grado de porosidad en las películas de  $\text{SiO}_2$  da como resultado valores de índice de refracción que son diferentes de los recubrimientos no porosos, donde al aumentar el porcentaje de porosidad, disminuye el índice de refracción (Vergöhl et al., 1999). En este sentido, es

posible lograr la construcción de un filtro óptico apilando varias capas de SiO<sub>2</sub> con diferentes porosidades, sin recurrir a otros materiales. Trabajos recientes reportan la fabricación de un recubrimiento antirreflejante en el espectro visible, usando solamente películas de SiO<sub>2</sub> poroso (Pfeiffer et al., 2019).

Otra de las aplicaciones del SiO<sub>2</sub> con una morfología porosa es su uso como un material hidrofóbico, estudios anteriores sugieren que el alto ángulo ( $\theta > 90^\circ$ ) de contacto en una superficie porosa se deben al atrapamiento de aire en los poros de la estructura, que a su vez es responsable de disminuir el contacto entre las gotas de agua y la superficie sólida (Cassie and Baxter, 1944). Una de las aplicaciones de estos materiales es disminuir la corrosión de metales y aleaciones (Mohamed et al., 2015).

Además, las películas porosas de SiO<sub>2</sub> pueden ser utilizadas en aplicaciones biomédicas tales como para la proliferación de células del tejido óseo (Eivazzadeh-Keihan et al., 2020) y actividad bactericida (Akhavan and Ghaderi, 2009).

La fabricación de películas de SiO<sub>2</sub> se puede realizar mediante procesos químicos y físicos. Los procesos químicos como por ejemplo *sol gel*, presentan ventajas en términos de bajos costos de capital y operación debido a la configuración relativamente simple. Sin embargo, presenta desventajas respecto a sus características físicas como el espesor y la rugosidad, así como su estequiometría y problemas con la reproducibilidad de las capas (Garlisi and Palmisano, 2017). Por otro lado, en los procesos físicos el material a depositar se vaporiza a partir de una fuente sólida o líquida y se transporta en forma de vapor a través de un entorno gaseoso (o plasma) hacia el sustrato, donde se condensa (Mattox, 2010). La pulverización catódica es uno de los procesos físicos más utilizados para fabricar recubrimientos de películas delgadas sobre vidrio. Las principales ventajas de esta técnica son: la posibilidad de fabricar una gran variedad de materiales como metales, aleaciones, compuestos y aislantes; excelente control de la composición y espesor de la película; cobertura uniforme en comparación con otros métodos de deposición.

La pulverización catódica es definida como la transferencia de momento entre iones energéticos provenientes de un plasma y átomos en un sólido (el blanco). Cuando los iones golpean el blanco provoca la eyección de átomos, los cuáles viajan a través de la fase gaseosa hasta el sustrato (D. Depla et al., 2010).

Una de las características del plasma que asiste el proceso de deposición es la emisión de luz, cuyo espectro de emisión generado es característico de las especies dentro del sistema. El análisis de estos espectros

brinda información sobre lo que sucede durante el proceso al variar las condiciones de síntesis tales como flujo de gases, presión, distancia de blanco-sustrato, potencia, corriente y voltaje que afectan la composición de las películas (Sanginés et al., 2018).

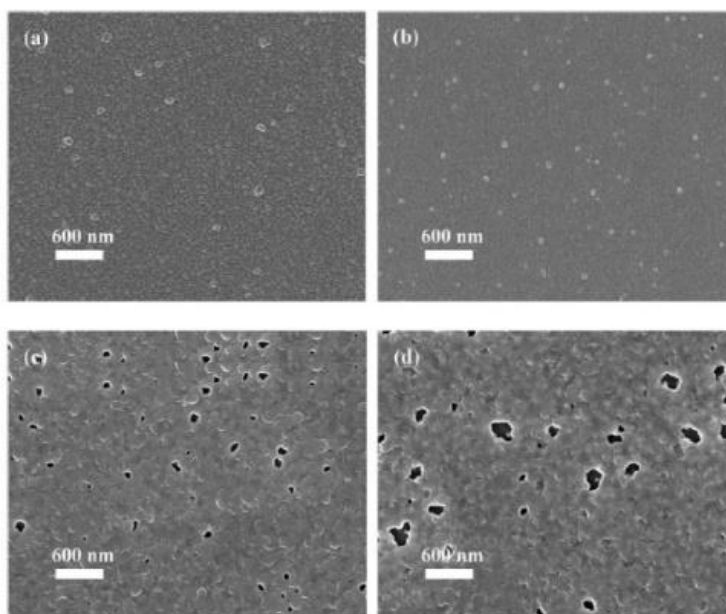
En este trabajo, se hace una monitorización del proceso de pulverización catódica, para realizar una correlación entre las líneas de emisión del plasma y las características de las películas sintetizadas, brindándonos la capacidad de controlar y reproducir películas porosas de SiO<sub>2</sub>.

## **1.1. Antecedentes**

Diversas clases de películas delgadas, en especial películas dieléctricas porosas, han sido ampliamente estudiadas debido a sus características únicas tales como dureza, transparencia, propiedades ópticas y de aislamiento eléctrico. La modificación morfológica de la porosidad de la película brinda aplicaciones tales como hidrofobicidad y disminución del índice de refracción. Además, es posible aprovechar estas cavidades para insertar nanopartículas y cumplir con una función en específico. Por ejemplo, la inserción de nanopartículas de plata permite obtener propiedades antimicrobianas (Akhavan and Ghaderi, 2009). También se pueden depositar nanopartículas de platino y rutenio para obtener actividades catalíticas (Muraza et al., 2008). A continuación, se describen los trabajos más representativos para películas con un grado de porosidad sintetizadas por el método de pulverización catódica reactiva con magnetron.

Una de las maneras de cambiar la morfología o porosidad de la película es mediante tratamientos térmicos. Yang y colaboradores investigaron el efecto de la temperatura en películas de ZnO depositadas mediante pulverización catódica reactiva con magnetron. Después de realizada la síntesis, a las muestras se les aplicó un tratamiento térmico de 600°C y después a 900°C durante 1 hora. Las muestras de 600°C obtuvieron una rugosidad de 0.56 nm además de poseer partículas de zinc metálico. Al aplicar el tratamiento térmico a 900°C se eliminaron las partículas de zinc metálico y se formaron poros expuestos en la superficie (ver Figura 1), lo que resultó en una rugosidad promedio de aproximadamente 6.1 nm (Yang et al., 2020).





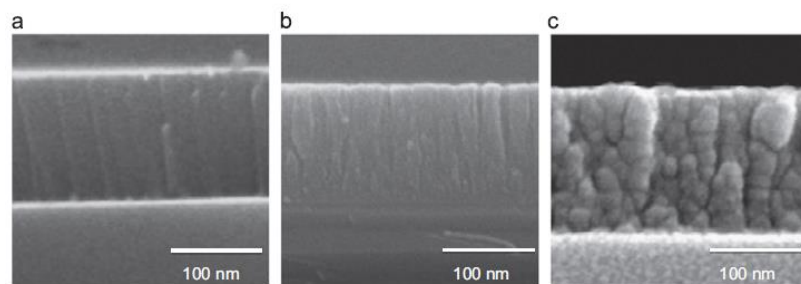
**Figura 1.** Imágenes de SEM de las películas delgadas de ZnO porosas preparadas: (a) muestra sobre Si(100) a 600°C, (b) muestra sobre Si (111) a 600°C, (c) muestra sobre Si(100) a 900°C (d) muestra sobre Si (111) a 900°C. Recuperado de (Yang et al., 2020)

Por lo tanto, la temperatura aplicada posteriormente al depósito desempeña un papel crítico en las propiedades físicas de la película delgada de ZnO haciéndolas porosas. Si se comparan ambos tratamientos térmicos, a 900°C se obtienen películas con mejores propiedades hidrofóbicas debido a la formación de porosidad.

Otra forma de cambiar la morfología de la película es mediante la manipulación de los parámetros de depósito, en particular la presión de trabajo. Uno de los materiales, cuya porosidad ha sido más estudiada es el TiO<sub>2</sub>. Se han hecho estudios para comparar las propiedades de las películas dado su método de síntesis. Por ejemplo, sus propiedades de anticorrosión (Kania et al., 2020) e hidrofóbicas (Nam et al., 2011), donde en ambos casos se comparó la técnica de pulverización catódica reactiva con magnetrón, con la técnica de *sol-gel*. En el trabajo de Kania y colaboradores, las películas por pulverización catódica con magnetrón mostraron una rugosidad de 7 nm y las películas sintetizadas por *sol-gel* tuvieron una rugosidad de 12 nm, el aumento de rugosidad hace al material más susceptible a la corrosión, por lo tanto, las primeras tuvieron mejores propiedades anticorrosivas. Las propiedades hidrofóbicas de estas películas porosas se obtuvieron a un ángulo de contacto de 50° por la técnica pulverización catódica mientras que por la técnica de *sol-gel* se obtuvo a un ángulo de 35°. Entre mayor es el ángulo, más hidrofóbico es el

material, por lo tanto, se obtuvieron mejores resultados por pulverización catódica reactiva con magnetrón que con la técnica de *sol-gel*.

La importancia de modificar la morfología porosa de una película delgada se hace presente en películas de  $\text{SiO}_2$ , el cuál es uno de los materiales dieléctricos con menor índice de refracción. Como el índice disminuye aún más con la introducción de poros, esto lo convierte en un material apto para aplicaciones antirreflejantes. Cuando se implementa la técnica de pulverización catódica, la presión de trabajo es un factor fundamental para el control de la porosidad de las películas, pues al aumentarla también incrementa la porosidad, como se muestra en la Figura 2 (Kim et al., 2014; Thornton, 1986).

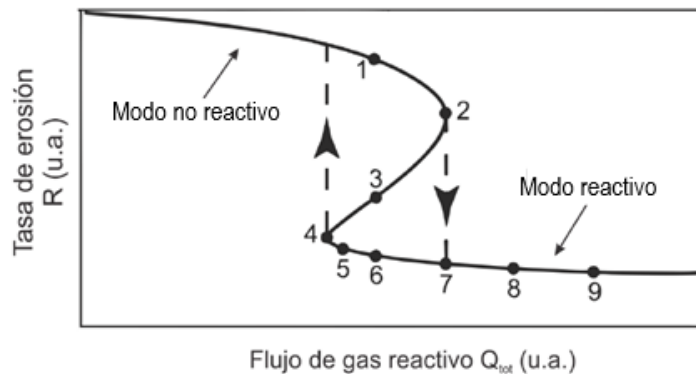


**Figura 2.** Micrografía electrónica de barrido en sección transversal de películas delgadas de  $\text{SiO}_2$  depositadas a (a) baja presión (2mTorr), (b) alta presión (50mTorr) por pulverización catódica DC pulsada (c) alta presión (50 mTorr) usando pulverización catódica (Kim et al., 2014).

Es posible fabricar un apilamiento multicapa de  $\text{SiO}_2$  con distinto grado de porosidad para fabricar un filtro óptico, como lo presenta el trabajo realizado por Pfeiffer y colaboradores, donde realizaron un filtro antirreflejante en el espectro visible mediante la técnica de depósito de ALD (depósito por capa atómica), la película resultante obtuvo una reflectancia de tan solo 0.5% en un rango de 400 a 1100 nm (Pfeiffer et al., 2019).

En la actualidad, no hay muchos trabajos reportados de filtros antirreflejantes porosas de  $\text{SiO}_2$  sintetizadas por la técnica de pulverización catódica reactiva con magnetrón, al utilizar una técnica de crecimiento tan versátil como esta, es posible variar diversos parámetros que nos ayudarían a establecer un control de crecimiento en el grado de porosidad. Entre los parámetros a variar se encuentran la potencia aplicada al blanco, presión de trabajo, relación de flujo de gases, etc.

Las propiedades de la película depositada por medio de la técnica de pulverización catódica reactiva con magnetrón dependen de los parámetros de depósito. Una explicación de lo que sucede es presentada por Berg y colaboradores. Ellos describen dos tipos de comportamiento de acuerdo con la cantidad de gas reactivo suministrado, el modo reactivo y el modo no reactivo. El modo no reactivo es el que se presenta cuando no existe gas reactivo o la cantidad de gas reactivo no es la suficiente para presentar formación del compuesto significativo en el blanco, la cual se conoce como envenenamiento del blanco. Cuando la formación del compuesto en la superficie del blanco se incrementa y la tasa de depósito disminuye, se encuentra en el modo reactivo. La relación entre la tasa de erosión y el gas reactivo no es lineal. En la Figura 3 se observa un comportamiento de histéresis al variar el flujo de gas (Anders, 2017; Berg et al., 2014).



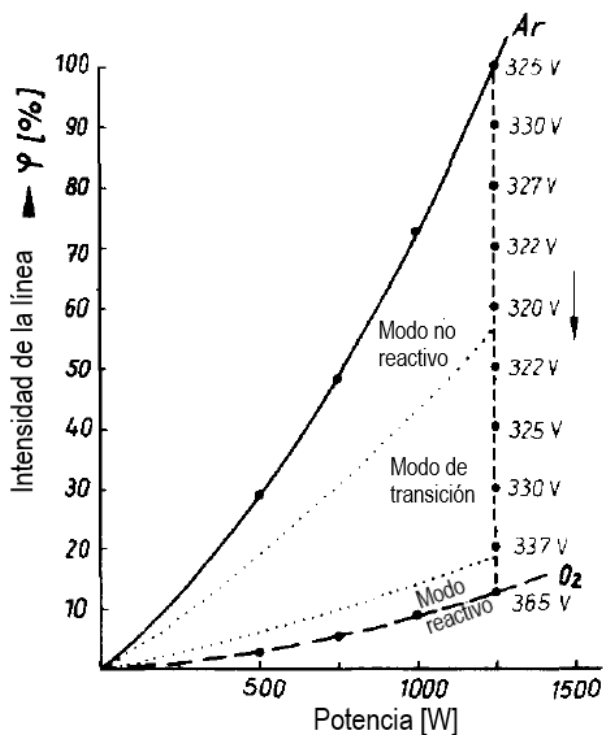
**Figura 3.** Curva de comportamiento de la tasa de erosión en función del flujo de gas reactivo (Berg and Nyberg, 2005).

El origen de la estructura porosa está relacionado tanto con el contenido de oxígeno como con la energía de las partículas que alcanzan el sustrato. El contenido de oxígeno debe ser lo suficientemente alto como para garantizar que las películas se depositen en el modo reactivo y de esta forma obtener películas estequiométricas. A baja presión, la energía suministrada a los átomos que alcanzan la superficie es lo suficientemente alta como para promover la reacción entre el material del blanco y el gas reactivo lo que conlleva a un crecimiento más ordenado, mientras que, a altas presiones, a pesar de que la reacción tiene lugar, la movilidad de los átomos del blanco y el gas reactivo es limitada, lo que induce el crecimiento de estructuras porosas (Olivares et al., 2010).

La manipulación de alguna de las condiciones experimentales tales como la relación de flujo de gases, potencia y presión de trabajo conlleva a diferentes resultados en las propiedades de la película, así como

también un cambio en la emisividad del plasma. Por lo tanto, se vuelve importante estudiar el proceso mediante la espectroscopía óptica de emisión.

Uno de los primeros trabajos sobre el análisis del plasma en la pulverización catódica fue el trabajo de (Schiller et al., 1987) para el depósito de películas dieléctricas las cuales fueron ITO, Cr-Si-O y TiN. En la Figura 4 se observa un espectro de la línea de emisión de indio, correspondiente al depósito de ITO donde el blanco es una aleación de indio y estaño. Se observa que la intensidad de la línea de argón está en función al voltaje que a su vez depende de la cantidad de gas reactivo, en este caso oxígeno. En el modo no reactivo la línea de argón se encuentra en su mayor intensidad y a medida que se introduce el oxígeno (línea punteada), la emisión del Ar disminuye y a su vez incrementa la intensidad de la línea de oxígeno. Los autores concluyen en su trabajo, que es posible detectar la transición al modo reactivo, cuando se introduce una razón de oxígeno del 12.5%, en cambio sin un sistema de monitorización se introducía hasta un 55% de oxígeno para garantizar que se encuentran en el modo reactivo. Por lo tanto, implementando la técnica de monitorización de las líneas espectrales de forma *in-situ*, hace eficiente el uso de gases reactivos en la técnica de pulverización catódica.



**Figura 4.** Intensidad de la línea espectral del indio a 451 nm en función de la potencia que a su vez depende de la relación de argón y oxígeno. Adaptada de (Schiller et al., 1987).

Entre los trabajos más recientes sobre espectroscopia óptica de emisión en películas dieléctricas, se encuentra el de (Abundiz-Cisneros et al., 2013) donde se depositaron películas de oxinitruro de silicio por medio de pulverización catódica reactiva con magnetrón, monitorizando las relaciones de las líneas espectrales de oxígeno y nitrógeno. Con estos datos se realizó una calibración de la relación de intensidad en función del índice de refracción de las películas, lo cual permitió seguir el crecimiento de la película no homogénea con cuidado y en detalle.

Así mismo, el índice de refracción de películas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se ha relacionado con las razones de líneas del espectro de emisión (Sanginés et al., 2018). Se concluye que es importante monitorizar distintas razones, ya que proporcionan diferentes piezas de información del plasma. Fue posible encontrar una función común que describa completamente el índice de refracción a medida que se modifican algunos de los parámetros de depósito. Se podría usar un procedimiento similar al presentado en ese trabajo para caracterizar una cámara de depósito cuando se buscan los parámetros óptimos con un número reducido de experimentos.

Con la información presentada anteriormente, es posible notar que el depósito de pulverización reactiva es una técnica de síntesis muy compleja. Para manejarla con éxito, es necesario conocer todos los procesos que tienen lugar en el blanco, en el plasma y en el sustrato. En este trabajo de tesis se realiza un análisis espacial del plasma, observando las líneas de emisión en el blanco y en el sustrato, para su posterior comparación y correlación con las propiedades ópticas y morfológicas de las películas porosas de  $\text{SiO}_2$ .

## Capítulo 2. Marco teórico

---

En este capítulo se describirán brevemente los fundamentos teóricos en los que se sustenta este trabajo de tesis. Dado que la técnica de pulverización catódica con magnetrón es utilizada para la síntesis de películas delgadas porosas y al ser una técnica asistida por plasma se inicia con esta definición. Se continúa con la técnica de pulverización catódica reactiva con magnetrón y los mecanismos de formación de películas delgadas. Después, se describen las principales técnicas de caracterización implementadas las cuales fueron espectroscopia elipsométrica y espectrofotometría. Finalmente, se presenta el uso de películas porosas en filtros ópticos, particularmente como filtro antirreflejante.

### 2.1. Características del plasma

Un plasma es un gas formado por electrones, átomos neutros e iones, donde es posible excitar o liberar electrones de un átomo, mediante procesos colisionales o radiativos.

Una definición de plasma es la siguiente:

*“Un plasma es un gas cuasi-neutral de partículas cargadas y neutras que presenta un comportamiento colectivo”* (Chen, 2016).

La cuasi-neutralidad del plasma se refiere a que la carga de electrones ( $n_e e$ ) y de iones ( $n_i Z e$ ) (donde  $n_e$  es la densidad de electrones,  $n_i$  la densidad de iones y  $Z$  es el grado de ionización) son aproximadamente iguales, es decir:

$$n_e \approx Z n_i \approx n \quad (1)$$

donde  $n$  se conoce como la densidad de plasma.

El plasma al tener un comportamiento colectivo los efectos del campo electromagnético generados por las cargas positivas y negativas se extienden a lo largo de todo su volumen. Si se inserta una carga, positiva o negativa, su efecto se percibe en todo el espacio, atrayendo cargas del signo opuesto hasta neutralizarla. Este efecto se conoce como el apantallamiento de Debye.

Un plasma, al tener un comportamiento colectivo, debe oscilar a una frecuencia característica, llamada frecuencia del plasma ( $\omega_p$ ) y tiene un tiempo medio entre colisiones  $\tau$  con átomos neutros o tiempo de relajación. Así se debe satisfacer que  $\omega_p \tau > 1$ , condición que se debe cumplir para que el sistema sea considerado un plasma y no sólo se trate de un gas ionizado.

Para generar un plasma se suministra energía a un gas neutro, lo que provoca la formación de portadores de carga. Los electrones y los iones se producen en la fase gaseosa cuando los electrones o los fotones con suficiente energía colisionan (ionización por impacto de electrones o fotoionización respectivamente) con los átomos y las moléculas neutras del gas de alimentación. Cualquier volumen de un gas neutro contiene siempre algunos iones y electrones que se forman, por ejemplo, como resultado de la interacción de la radiación de fondo (rayos cósmicos) con el gas. Estos portadores de cargas libres son acelerados por el campo eléctrico externo y pueden crearse nuevas partículas cargadas cuando estos portadores colisionan con átomos, moléculas del gas o con las superficies de los electrodos. Esto da lugar a una cascada de partículas cargadas que finalmente se equilibra con las pérdidas de portadores de carga. Existen distintos tipos de plasma, desde los más densos y con alto grado de ionización como por ejemplo plasmas de fusión nuclear, o el plasma del Sol hasta plasmas menos densos, zzz como las auroras boreales. Los plasmas que se usan en el laboratorio para aplicaciones tecnológicas, tales como el de pulverización catódica, tienen menos del 10% de sus partículas ionizadas y densidades electrónicas en el orden de  $1 \times 10^{16}$  partículas/m<sup>3</sup> (Hutchinson, 2002).

### **2.1.1. Espectro de emisión del plasma**

El plasma es un sistema que emite luz dada la excitación electrónica que ocurre tanto en los átomos como en los iones. El espectro de líneas de emisión de los elementos que componen al plasma es causado por la emisión de fotones con energías específicas. Durante la emisión de un fotón, la energía interna del átomo cambia una cantidad igual a la energía del fotón, donde cada átomo tiene un conjunto de niveles de energía específicos, haciendo posible la identificación de las especies que contiene el plasma.

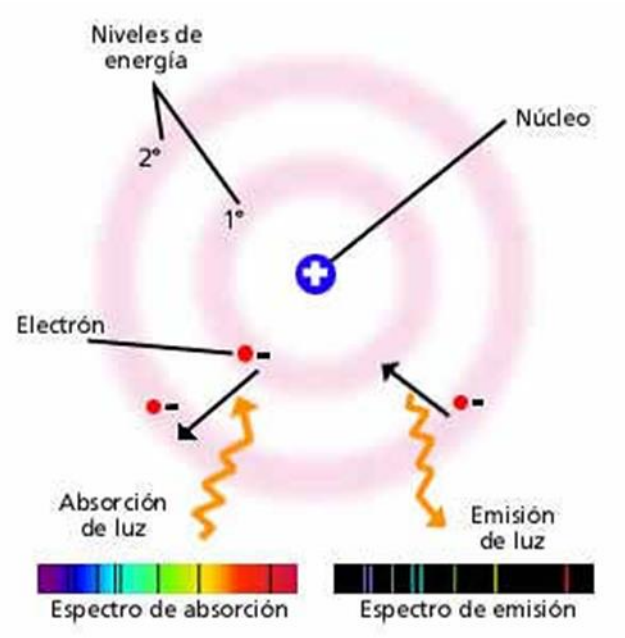
Un fotón que corresponde a determinada línea del espectro se emite cuando un átomo hace una transición de un estado de un nivel excitado, a otro con una energía menor, o al nivel fundamental (o estado base) (Conrads and Schmidt, 2000).

La energía necesaria para transición del electrón y, por lo tanto, la emisión del fotón es la siguiente:

$$E_{\text{fotón}} = E_i - E_f = h\nu \quad (2)$$

Donde  $E_i$  es la energía inicial del electrón,  $E_f$  la energía final del electrón,  $h$  la constante de Planck y  $\nu$  es la frecuencia del fotón.

El recíproco del espectro de emisión es el espectro de absorción, el espectro observado contiene bandas o líneas oscuras que son debidas a la ausencia de la radiación correspondiente y que ha sido absorbida por la sustancia en estudio. Las líneas negras corresponden a las líneas luminosas de su espectro de emisión. Esta ley de reciprocidad es muy importante, pues permite estudiar el espectro de un átomo o molécula tanto por emisión como por absorción, como se observa en la Figura 5(Young et al., 2009).



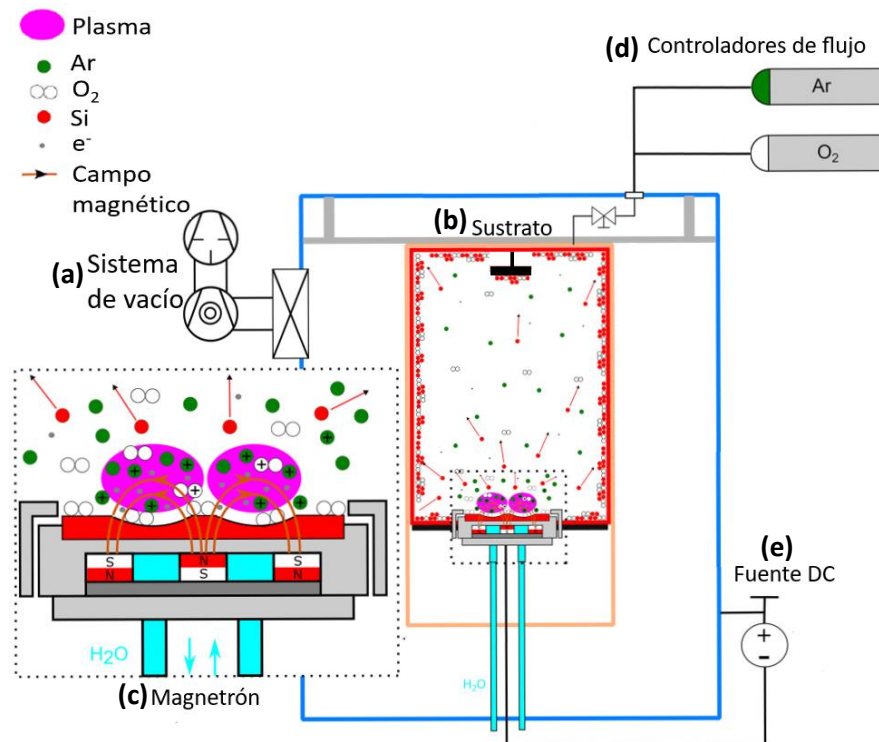
**Figura 5.** Esquema de absorción y emisión de energía de un átomo. Recuperado de [https://cdn.educ.ar/dinamico/UnidadHtml\\_get\\_e8928534-4b51-11e1-81a2-ed15e3c494af/index.html](https://cdn.educ.ar/dinamico/UnidadHtml_get_e8928534-4b51-11e1-81a2-ed15e3c494af/index.html)

Es posible aplicar el análisis espectroscópico del plasma en técnicas de síntesis de materiales, como la pulverización catódica. Al ser una técnica asistida por plasma, esto nos permite monitorizar las líneas de emisión, para así poder analizar las distintas etapas del proceso de crecimiento de las películas delgadas. En la siguiente sección se describe la técnica de pulverización catódica reactiva con magnetrón.



## 2.2. Pulverización catódica

La técnica de pulverización catódica es definida como la transferencia de momento entre iones energéticos provenientes de un plasma y átomos en un sólido (el blanco, material a depositar), donde el plasma es generado por una descarga eléctrica sobre un gas a presión baja. Para producir este plasma se introduce una diferencia de potencial negativa, aplicada entre el blanco que sirve como cátodo y un ánodo que generalmente son las paredes de la cámara de vacío, provocando que los iones generados en el plasma sean acelerados hacia el blanco. Cuando un ion golpea el blanco transfiere energía y momento a los átomos que lo componen lo cual produce una serie de colisiones consecutivas. Esta cascada de colisiones provoca la eyección de átomos, los cuales viajarán a través de la fase gaseosa hasta el sustrato. El esquema de un sistema típico de pulverización catódica es presentado en la Figura 6.



**Figura 6.** Esquema de un sistema de pulverización catódica reactiva con magnetrón, el cual se divide en los siguientes subsistemas: (a) Sistema de vacío, (b) Sustrato, (c) Magnetrón, (d) Controladores de flujo y (e) Fuente DC. (adaptada de Strijckmans et al., 2018).

Dicho sistema está compuesto por una cámara de vacío la cual se evacúa con un arreglo de una bomba mecánica y una turbomolecular. Para iniciar este proceso generalmente la presión dentro de la cámara debe ser menor que  $10^{-5}$  Torr para minimizar la incorporación no controlada de gases atmosféricos a la

película. Después se introduce el gas de trabajo a presiones en el orden de  $10^{-3}$  Torr, usualmente argón (Ar). En este esquema en particular, la configuración es con el sustrato en la parte superior y el magnetrón en la parte inferior, donde se coloca el blanco.

La descarga comienza aplicando una diferencia de potencial o voltaje entre el cátodo y ánodo, con la fuente de poder de corriente directa. Los electrones primarios que se encuentran dentro de la cámara debido a la radiación de fondo son acelerados alejándose del blanco y cuando el voltaje es lo suficientemente grande, los electrones adquieren la energía necesaria para ionizar a los átomos de Ar neutros en caso de colisionar con éstos. Los iones generados de Ar son atraídos por el blanco. En esta etapa es cuando sucede el intercambio de *momenta*, aquí se producen dos tipos de colisiones: las colisiones elásticas e inelásticas. En las colisiones elásticas, las partículas reflejadas son los iones y los átomos neutros. En las colisiones inelásticas, se pueden liberar electrones del cátodo (electrones secundarios), fotones con energía en el rango del ultravioleta-visible, rayos X y partículas implantadas (Alfonso et al., 2012). La forma que tomaría la colisión de ionización es:

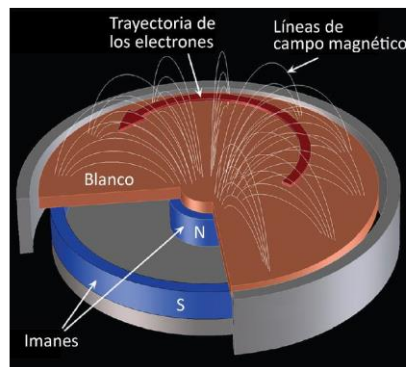


Donde  $e^{-}$  es el electrón que colisiona con el átomo de argón Ar neutro, liberando a uno de sus electrones y por lo tanto se ioniza, dando como resultado 2 electrones ( $2e^{-}$ ) y un átomo de argón ionizado  $Ar^{+}$ .

Si la generación de electrones por colisión, más la generación de electrones secundarios, es mayor que la pérdida de electrones del plasma, entonces la descarga será autosustentable. Pero si las pérdidas se vuelven mayores, entonces la descarga decaerá y el plasma se extinguirá. Al tener un plasma autosustentable da como resultado un aumento en la intensidad luminosa del plasma, donde la mayor parte del gas es neutral y está en el estado fundamental. Es típico en un plasma de pulverización catódica con magnetrón que menos del 10% del gas esté ionizado (Bishop, 2015). La emisión de electrones secundarios es un fenómeno muy importante en la técnica ya que son los responsables de que la descarga sea autosustentable.

### 2.2.1. Pulverización catódica con magnetrón

Debido a que los electrones son partículas cargadas, es posible implementar campos magnéticos para controlar su confinamiento en una región. A John S. Chapin se le atribuye el mérito de haber inventado la primera fuente de erosión iónica con magnetrón planar con una patente presentada en 1974 (John S. Chapin, 1974). Esta variación de la técnica utiliza imanes detrás del cátodo para atrapar electrones sobre el blanco. Los electrones están confinados principalmente donde las líneas de campo magnético son paralelas a la superficie (ver Figura 7). Por lo tanto, el campo electromagnético los obligará a seguir trayectorias helicoidales ionizando más átomos de Ar en esta zona debido a un aumento de la densidad electrónica, lo cual provoca una erosión preferencial de material en esta área del blanco. Los beneficios que ofrece respecto a la técnica convencional (sin el magnetrón) son: incremento de la probabilidad de ionización del gas de trabajo, operar a más bajas presiones y, por tanto, una mayor tasa de depósito. En cambio, la principal desventaja es que el desgaste del blanco ocurre en cierta zona preferencial generándose un surco (*racetrack*), desaprovechando el resto.

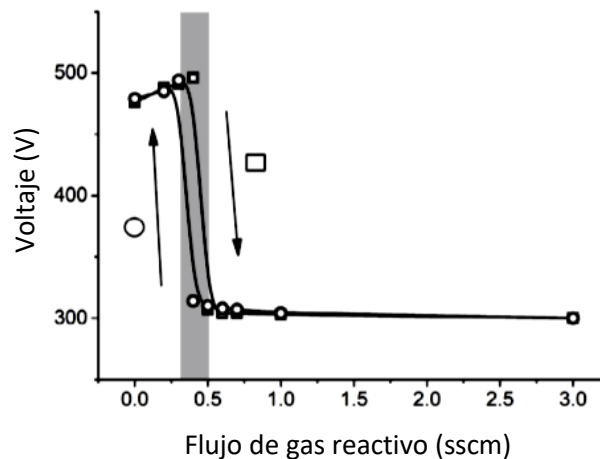


**Figura 7.** Diagrama de un magnetrón plano circular con un blanco (adaptada de Anders, 2017).

Al añadir un gas reactivo al proceso de pulverización catódica, es posible formar un compuesto entre los átomos del blanco y las moléculas de gas reactivo. De esta manera, es posible formar óxidos, nitruros, boruros, carburos, etc. A este proceso se le conoce como pulverización catódica con magnetrón reactiva. Es muy conveniente utilizar gases reactivos debido a que se pueden depositar películas de compuestos que no serían aptos para formar un blanco, por ejemplo, los materiales dieléctricos disminuyen la formación de la diferencia de potencial entre el ánodo y cátodo (D. Depla and Mahieu, 2008).

El gas reactivo reacciona con los átomos depositados en las paredes de la cámara, el sustrato, pero también en la superficie del blanco. A este fenómeno se le conoce típicamente como *envenenamiento* del blanco, término que se refiere a la formación de compuesto, en este caso,  $\text{SiO}_x$  sobre la superficie de éste. El *envenenamiento* del blanco es responsable de afectar varios parámetros del proceso de pulverización, como el voltaje, la corriente, la tasa de depósito, y finalmente, la composición de las películas obtenidas.

A continuación, se describe el proceso de envenenamiento del blanco cuando se deposita el dióxido de silicio con pulverización catódica reactiva de corriente directa con magnetrón. En la literatura se refieren a dos regiones que corresponden al modo metálico y al modo envenenado (Berg and Nyberg, 2005; D. Depla et al., 2010). La transición depende de la razón de flujos oxígeno/argón ( $R_{\text{O}_2:\text{Ar}}$ ), es decir de la cantidad de gas reactivo dentro de la cámara. La frontera que los divide es cuando se observa una disminución drástica en el voltaje, como se observa en la Figura 8.



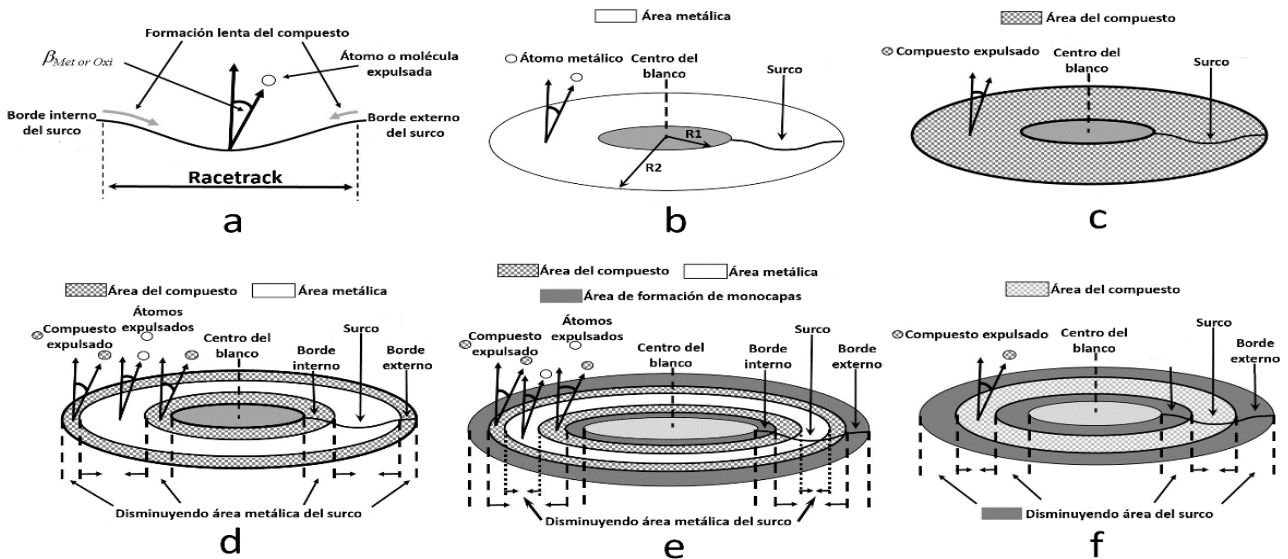
**Figura 8.** Ciclo de histéresis en la pulverización catódica reactiva con magnetrón, utilizando un blanco de Si en una atmósfera de Ar y  $\text{O}_2$ ; donde el Ar se mantiene constante a un flujo de 10 sccm (Cruz et al., 2019).

El proceso de envenenamiento del blanco se presenta en la Figura 9 y cada región representa lo siguiente:

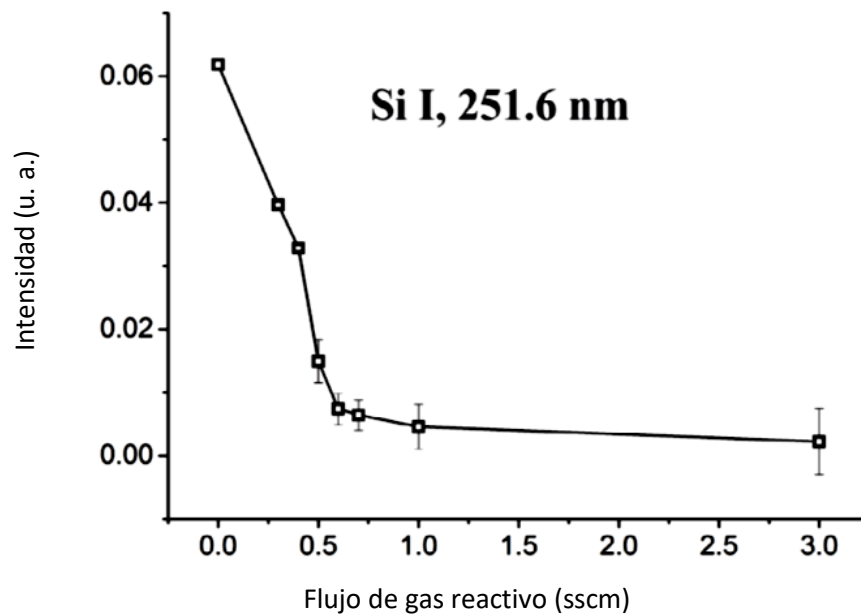
- La Figura 9a) representa la sección transversal del surco erosionado. La formación de compuesto comienza en los bordes exteriores e interiores del surco, que corresponden a zonas del blanco con menor bombardeo de iones de Ar. En este proceso se reduce lentamente el área donde los átomos metálicos pueden ser expulsados y, por el contrario, aumenta el área de formación de compuesto.

- La Figura 9b) es cuando se realiza pulverización catódica no reactiva, solo se introduce argón dentro de la cámara y, por lo tanto, sólo son expulsados los átomos que componen al blanco (Si).
- El modo envenenado se refiere a la Figura 9c), en el cual se introduce el gas reactivo suficiente para que suceda la caída de voltaje, todo el blanco se encuentra cubierto por el material del compuesto generado a partir del gas reactivo y el blanco. El modelo de Cruz y colaboradores (Cruz et al., 2019) propone que la transición del modo metálico al modo envenenado ocurre de forma gradual, es decir se tiene una evolución del envenenamiento de la superficie del blanco. Esta evolución se representa en la Figura 9d a 9f, la cual depende de la cantidad de gas reactivo introducido a la cámara (razón oxígeno/argón).
- En la Figura 9d) se presentan tres zonas de eyección. El compuesto es eyectado de las orillas interiores y exteriores del surco. Los átomos metálicos son expulsados de la parte central del surco. A medida que aumenta el flujo del gas reactivo, se reduce la zona de expulsión de átomos metálicos.
- En la Figura 9e) Se tienen tres zonas definidas. El compuesto es expulsado de las orillas interiores y exteriores del surco. La zona gris oscuro es la región en donde se forma una monocapa de compuesto que no sale de la superficie. Esta zona crece como función del flujo del gas reactivo reduciendo el área del surco.
- En la Figura 9f). La monocapa de compuesto impide la expulsión de este compuesto. La parte central del surco es la zona del compuesto que es expulsado. En este caso ya no se expulsan átomos metálicos o, si esto ocurriera, provendrían de la disociación por impacto de la molécula de compuesto  $\text{SiO}_x$  formada en la superficie. En este caso la tasa de depósito en el sustrato es mínima.
- Otra forma de analizar el envenenamiento del blanco es desde el punto de vista de la espectroscopía de emisión del plasma. En la
- 
- Figura 10 se observa como decae la línea de emisión del silicio, que es el material del blanco, al aumentar la  $R_{\text{O}_2:\text{Ar}}$ . Esta disminución se debe a que el área del *racetrack* o surco se vuelve más pequeña. El compuesto se empieza a formar en las orillas del surco debido a que es la región de menor bombardeo por la incidencia de iones de argón y va creciendo en función de la razón

oxígeno/argón. Cuando observamos que la emisión del silicio es prácticamente cero, se dice que el blanco está completamente envenenado.



**Figura 9.** Evolución del envenenamiento de la superficie del blanco en relación con el racetrack. a) Sección transversal del surco erosionado. b) Surco en un blanco metálico. c) Blanco cubierto por material compuesto. d) Tres zonas diferentes: centro del surco, borde externo y borde interno. e) Formación de una capa gruesa de compuesto en bordes del surco. f) Expansión de capa gruesa de compuesto en bordes del surco y surco cubierto totalmente de compuesto (Cruz et al., 2019).



**Figura 10.** emisión de la línea de Si I (251.6 nm) en función del flujo de gas de O<sub>2</sub> donde el Ar se mantiene constante a un flujo de 10 sccm (Cruz et al., 2019).

Por otro lado, por medio de la espectroscopía de emisión óptica es posible observar en tiempo real si hay una perturbación en el plasma dadas por el cambio en los parámetros que afectan el crecimiento del material, como la potencia, la presión y el flujo de gases. Esto termina reflejado en la composición y morfología de la película resultante.

Es interesante hacer el análisis del envenenamiento del blanco porque es sabido que el rendimiento de la erosión disminuye al introducir gas reactivo y para formar películas porosas se necesita una lenta tasa de depósito. Por lo tanto, más adelante en este trabajo se relacionará el envenenamiento del blanco con la tasa de depósito y el grado de porosidad de las películas.

### **2.3. Crecimiento de películas delgadas**

Antes de adentrarse a los mecanismos de crecimiento, es necesario conocer la definición de película delgada. Para que un material sea considerado como una “capa delgada” sus propiedades de superficie predominan sobre las propiedades del material en bulto o volumen. Aunque el espesor es considerado un límite este se encuentra determinado por la propiedad considerada a la capa delgada, por ejemplo, conductividad, transparencia óptica de luz, dureza, etc. e incluso para una propiedad dada, puede depender también de la temperatura. El espesor de las capas delgadas puede estar en el orden de las decenas y centenas de nanómetros, mientras que en otros puede estar muy por encima de un micrómetro.

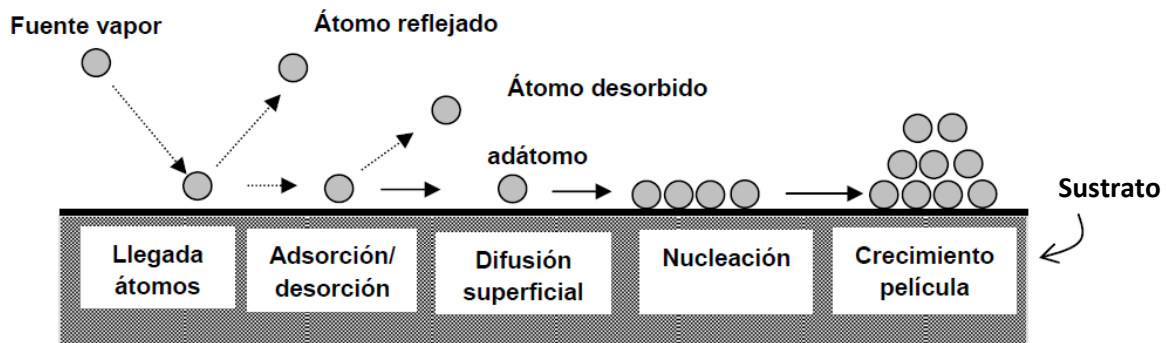
Los materiales volumétricos tienen unas propiedades características que suelen referirse a la “unidad de volumen”, suponiendo de forma implícita que las propiedades estudiadas son independientes de la cantidad de volumen del material. Esta suposición se cumple si las dimensiones están dentro de límites macroscópicos. Sin embargo, deja de ser válida en el momento en que una de las dimensiones se hace pequeña, ya que al aumentar considerablemente la relación superficie/volumen del material, las propiedades del material cambian respecto a las del material volumétrico. Un ejemplo, es en el volumen de un cristal perfecto, o incluso en el de un material amorfo, los átomos están sujetos a fuerzas de enlace en todas las direcciones, provenientes de los átomos próximos.

Además, la propia microestructura y morfología del material que compone la película, son propiedades que dependen de las condiciones previas al momento del crecimiento, esto hace que se alcance una situación de equilibrio en los átomos que llegan a la superficie durante la etapa de formación. Esto es

debido a que el proceso de condensación de los átomos normalmente se realiza en condiciones de supersaturación, implicando que los átomos se acomoden en la superficie antes de alcanzar sus posiciones de mínima energía. Resultan así, en gran número de casos, compuestos cuya composición y estructura de enlace es metaestable y, por tanto, muy diferente a la que se obtiene por los métodos ordinarios de síntesis del material volumétrico (Martín, 2003).

### 2.3.1. Etapas en el crecimiento de películas delgadas

En los primeros estadios del crecimiento de capas delgadas suceden una serie de etapas a nivel microscópico, cada una de ellas con un mecanismo complejo: llegada de átomos a la superficie, adsorción y posterior difusión superficial, nucleación, crecimiento de núcleos y formación de una capa continua, etc. El desarrollo de cada etapa depende individualmente de la etapa previa y al mismo tiempo depende también de los parámetros del proceso de depósito: velocidad de crecimiento, presión, temperatura, estado de la superficie, naturaleza del material depositado, entre otros. El conjunto de todas estas etapas y parámetros del proceso determinan la estructura y morfología de la película depositada y por tanto sus propiedades fisicoquímicas.



**Figura 11.** Etapas iniciales de crecimiento en películas delgadas mediante técnicas de fase vapor (Martín, 2003).

De acuerdo con el esquema de la Figura 11 se pueden clasificar las etapas elementales en un proceso global de crecimiento de las películas:



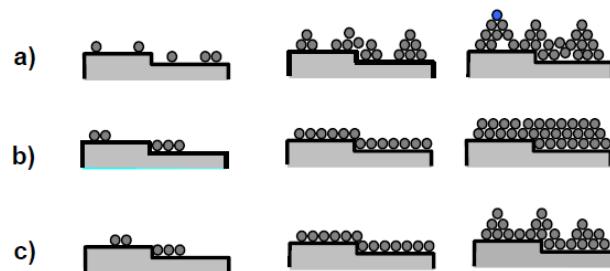
1. **Llegada y acomodo de átomos sobre la superficie:** Las moléculas o átomos que llegan ceden parte de su energía cinética y oscilan hasta acomodarse en la superficie del sustrato alcanzando el equilibrio térmico.
2. **Adsorción/desorción de los átomos sobre la superficie:** La adsorción se refiere al caso en que existe una fuerte atracción de las moléculas o átomos que llegan con los de la propia superficie del sustrato. El átomo o molécula queda entonces atrapado sobre la superficie. En la desorción, ocurre lo contrario, las partículas abandonan la superficie del sustrato.
3. **Difusión superficial de los átomos adsorbidos sobre la superficie:** Una vez que las partículas son adsorbidas, éstas no permanecen en una posición fija sobre la superficie. Bien sea debido a la energía cinética residual o bien a su propio estado de vibración. Las partículas adsorbidas recorren cierta distancia hasta encontrar una posición donde la energía de enlace es más elevada que en otras posiciones.
4. **Nucleación, con formación de agregados atómicos:** Cuando las partículas alcanzan las posiciones de energía de adsorción máxima y quedan enlazadas con la superficie del sustrato, se forman los núcleos iniciales de crecimiento. Para iniciar, el número de partículas que llegan debe ser mayor a las que se desorven. Los distintos casos de nucleación se presentan más adelante.
5. **Crecimiento de la película continua:** Una vez que los núcleos coalescen (se unen) y se forma una capa continua de material depositado sobre el sustrato, los átomos que van llegando a la superficie nueva se incorporan a la microestructura de la capa mediante procesos de difusión superficial y de adsorción, igual que ocurre en las etapas iniciales. Pero también se pueden presentar nuevos procesos, como es la difusión de los átomos a lo largo del grosor de la película. En este caso el objetivo es llenar los poros y las vías que se han formado en la película en crecimiento.

### **2.3.2. Modelos de crecimiento de películas delgadas**

Anteriormente se describieron los pasos que dan lugar a la condensación de átomos sobre la superficie del sustrato para formar los núcleos iniciales de crecimiento. Los núcleos de crecimiento pueden estar constituidos por átomos individuales o bien por pequeñas agrupaciones de átomos, también son

importantes los parámetros que intervienen en el proceso de crecimiento, para unas condiciones dadas de depósito (temperatura, tasa de depósito, presión de los gases en la cámara de vacío, etc.), los factores más importantes que controlan la cinética de formación de los núcleos son la naturaleza y el estado de la superficie y las energías de adsorción de los átomos a la superficie y de cohesión o enlace entre ellos.

En condiciones normales de saturación, los átomos tienen tiempo de difundirse sobre la superficie y alcanzar posiciones de mínima energía que permiten la formación de núcleos estables. Existen tres modelos básicos de nucleación según sean los valores relativos de las energías de adsorción ( $E_{ads}$ ), y de enlace ( $E_{enl}$ ), ver Figura 12, entre los átomos que forman la capa:



**Figura 12.** Modelos básicos de nucleación: a) Modelo de Volmer-Weber, b) Modelo de Frank- van der Merwe y c) modelo de Stranski-Krastanov (Martín, 2003).

- a) Modelo de Volmer-Weber, con  $E_{ads} < E_{enl}$ : Los átomos al difundirse sobre la superficie tienden a unirse para formar pequeños núcleos. El crecimiento se inicia a partir de estos núcleos en forma de aglomerados o islas que coalescen para acabar formando una capa continua.
- b) Modelo de Frank- van der Merwe, con  $E_{ads} > E_{enl}$  : Los átomos quedan adsorbidos en las posiciones de llegada. Si la densidad de puntos de adsorción es uniforme, los núcleos se extienden sobre toda la superficie en forma homogénea, con la formación de una monocapa. El crecimiento continúa después “de monocapa en monocapa”.
- c) Existe también el caso intermedio, modelo de Stranski-Krastanov, en el cual primero se forma una o varias monocapas y después se continúa en forma de islas sobre las primeras monocapas.

El mecanismo de Volmer-Weber es el más frecuente y ocurre cuando la capa y el sustrato están formados por materiales disimilares o bien tienen una estructura cristalina diferente. La formación de pequeños

núcleos aislados sobre la superficie del sustrato prevalece cuando los átomos que alcanzan la superficie tienen una energía de adsorción baja, por lo que tienden a difundirse sobre la superficie, interaccionando más entre ellos que con el sustrato (Martín, 2003).

### 2.3.3. Evolución de la microestructura de la película depositada (Modelo TMD)

A partir del modelo de evolución de la microestructura de las películas depositadas o TMD (por los autores Thornton, Movcham y Demchysin), una vez que las islas coalescen y se forma una película continua del material depositado sobre el sustrato, los átomos que van llegando a la superficie nueva se incorporan a la microestructura de la capa mediante procesos de difusión superficial y de adsorción, igual que ocurre en las etapas iniciales. Se pueden presentar nuevos procesos, como es la difusión de los átomos a lo largo de las columnas de los granos o bien hacia el interior de estos, en este último caso se rellenan los poros que se forman en las películas en crecimiento.

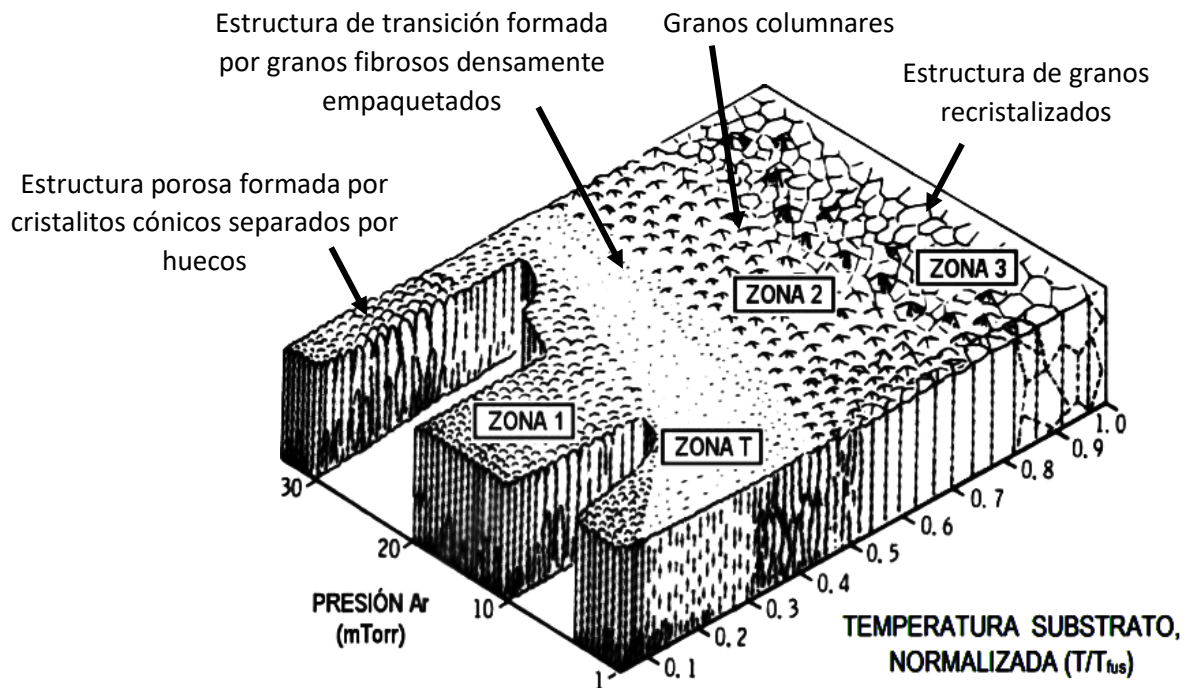
A temperaturas bajas predomina la difusión superficial, mientras que cuando el depósito se realiza a temperaturas más elevadas los procesos dominantes pueden ser la desorción y la difusión. Cada uno de estos mecanismos determina el modo de crecimiento, por lo tanto, la morfología y estructura de las películas delgadas dependen de la relación  $T/T_{fus}$ . Donde  $T$  es la temperatura del sustrato y  $T_{fus}$  la temperatura de fusión del material de la película (Movchan and Demchishin, 1969).

Uno de los primeros modelos desarrollado por Movcham y Demchysin eran utilizados para describir la evolución de la microestructura de las películas en procesos de evaporación de metales, distinguiendo tres zonas de temperatura. Posteriormente, Thornton consideró el crecimiento de las películas delgadas mediante la técnica de pulverización catódica, añadiendo el parámetro de la presión y una zona intermedia de temperaturas (denominada zona de transición), a continuación, se describen las zonas del modelo TMD (ver Figura 13).

a) *Zona 1* ( $0 < T/T_{fus} < 0.1$ ):

Para temperaturas de depósito bajas, los átomos quedan atrapados en el punto de llegada a la superficie, ya que tienen poca energía para desorberse o difundirse. Debido a ello, existe una alta densidad de nucleación ya que los fenómenos de coalescencia y de crecimiento de granos están prácticamente

inhibidos. Además, se producen efectos de sombreado en la superficie, es decir, cuando los átomos alcanzan la superficie con una cierta inclinación los puntos más elevados de la superficie obstaculizan la llegada de los átomos sobre las áreas situadas detrás de ellos. Se obtienen así estructuras columnares con espacios intermedios, que apuntan en la dirección de llegada de los átomos. El fenómeno se ve favorecido cuando la presión de trabajo es alta ya que, debido a la interacción con los átomos de gas, los átomos llegan a la superficie con menos energía.



**Figura 13.** Diagrama del modelo del modelo TMD de zonas para la microestructura de las películas delgadas en función de la temperatura reducida ( $T/T_{fus}$ ) para diferentes presiones de trabajo en la pulverización catódica (Thornton, 1986).

b) *Zona T, o de transición* ( $0.1 < T/T_{fus} < 0.3$ ):

Si la llegada de los átomos ocurre en dirección normal y no hay efecto de rugosidad, en esta región de transición puede existir una cierta difusión superficial. La formación de la película comienza por el desarrollo de una estructura de granos muy pequeños, la difusión superficial hace posible la migración de átomos entre granos vecinos, que por su orientación ofrecen una energía superficial más baja. Debido a esto se incorpora más material y crecen sobre los cristales vecinos con energía superficial más alta.

El crecimiento competitivo de los cristales hace que las proximidades de la superficie tengan forma de "V", alargándose a medida que aumenta el espesor. Todo ello da como resultado final una red densa de cristales de tipo columnar con buenas propiedades mecánicas y eléctricas.

c) *Zona 2* ( $0.3 < T/T_{fus} < 0.5$ ):

En esta región de temperaturas, el crecimiento está determinado por la migración a lo largo de las fronteras intergranulares. Esto da lugar a un crecimiento cristalino a partir de los granos formados en la superficie. El tamaño de los granos es mayor debido a los fenómenos de coalescencia entre núcleos. La estructura es también de tipo columnar, densa, formada por granos microcristalinos, cuyo diámetro medio aumenta con la relación  $T/T_{fus}$ , llegando a distribuirse a través de todo el espesor de la película. La superficie tiene planos cristalinos y como en el caso anterior, las películas presentan buenas propiedades mecánicas.

d) *Zona 3* ( $0.5 < T/T_{fus} < 1$ ):

La estructura está dominada por los fenómenos de difusión interna y de recristalización, ocasionados por la segregación de impurezas hacia la superficie de los granos. Estas impurezas detienen el crecimiento de los cristales y dan lugar a fenómenos de nucleación secundaria. Debido a ello, la morfología de las capas evoluciona desde granos de tipo columnar (en el lado de T bajas) a tipo equiaxial (T altas), acercándose a la que ocurre en un material en bulto.

En el caso de las películas depositadas mediante la técnica de pulverización catódica, la interacción de los átomos provenientes del blanco con los átomos del gas de la descarga, hacen que se reduzca la energía de llegada de los átomos a la superficie. Cuando el depósito se realiza a presiones altas, los átomos llegan a la superficie con menor energía que a presiones más bajas. En esta sección se conocieron los distintos modelos que existen para explicar el crecimiento y morfología de la película, en este caso enfocado a películas sintetizadas por la técnica de pulverización catódica, esto nos ayudará a conocer la zona que nos encontramos según el modelo de Thornton. En la siguiente sección se describirá la teoría de propiedades ópticas para la caracterización de las películas delgadas, enfocándose en dos técnicas: la espectro-  
elipsometría espectroscópica y la espectrofotometría.

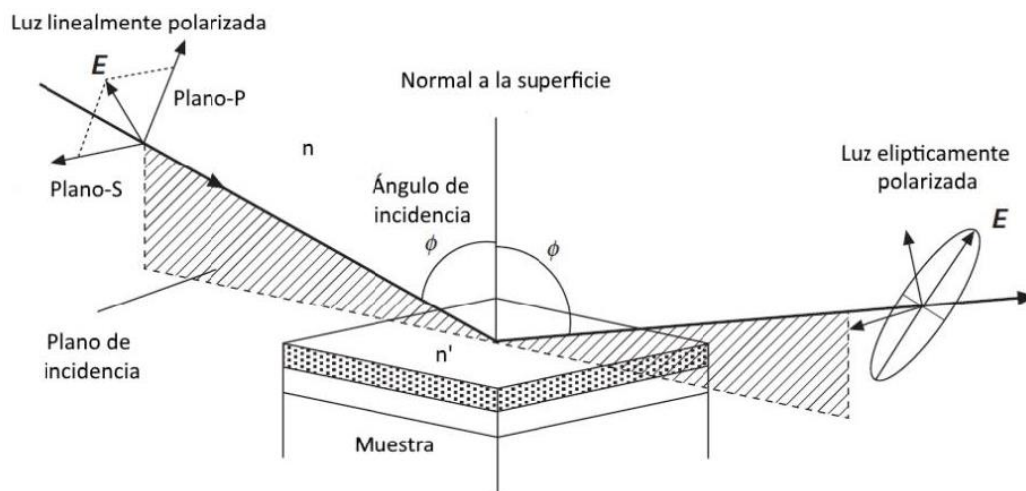
## 2.4. Propiedades ópticas de películas delgadas

Las propiedades ópticas de las películas delgadas pueden ser medidas por técnicas tales como la espectroscopía elipsométrica y la espectrofotometría, ambas son técnicas no invasivas que permiten un análisis rápido de las propiedades ópticas de las películas, siendo así técnicas complementarias con otro tipo de caracterizaciones como lo son espectroscopías electrónicas. A continuación, se explican estas técnicas de caracterización.

### 2.4.1. Espectroscopia elipsométrica

La técnica de elipsometría se enfoca en el análisis y caracterización del grosor de la capa depositada. Al ser una técnica no invasiva y usar solo luz polarizada, es posible llevar un registro en tiempo real del proceso de crecimiento. La espectroscopía por elipsometría se utiliza debido a su alta sensibilidad en películas del orden de Angstroms, excelente precisión y otorga información de la muestra como: índice de refracción, grosor de la película, transmitancia, función dieléctrica, banda prohibida y tasa de crecimiento (Hilfiker, 2011).

La espectroscopía elipsométrica mide el cambio en la polarización de un haz de luz cuando es reflejado en la muestra. Generalmente, se incide luz blanca linealmente polarizada sobre la película delgada, obteniendo en respuesta varios fenómenos como: cambios de dirección de propagación de la luz, velocidad de fase, amplitud, procesos de interferencia, pérdida de energía, y la luz resultante por reflexión sale elípticamente polarizada, que corresponde a cambios entre las componentes del plano de incidencia (onda perpendicular S y onda paralela P) (Abundiz, 2013). La Figura 14 muestra el esquema de su funcionamiento ilustrado por Hilfiker.



**Figura 14.** Funcionamiento de elipsometría. Una luz polarizada linealmente incide sobre la muestra, ocurre un cambio a polarización elíptica debido a la reflexión, con diferentes índices de refracción  $n$  y  $n'$ . (Hilfiker, 2011).

Cuando la propagación en un medio continuo de dos ondas planas perpendicular y paralela ( $E_s^i$  y  $E_p^i$ , respectivamente) a la superficie, en este caso inciden sobre una película delgada, son reflejadas se tiene como consecuencia un cambio de fase diferente de  $90^\circ$  y las amplitudes son diferentes (campos reflejados perpendicular  $E_s^r$  y paralelo a la superficie  $E_p^r$ ). Así, el campo resultante es llamado una luz elípticamente polarizada, y es posible medir el cambio de los parámetros  $\Psi$  y  $\Delta$  (Figura 15) donde:

$$\Delta = \delta_1 - \delta_2 \quad (4)$$

Con  $\delta_1$  y  $\delta_2$  como la diferencia de fases entre la onda P y S. El parámetro  $\Psi$  se refiere a razón de amplitudes de las ondas S y P, y se define como el ángulo cuya tangente es la razón del coeficiente de reflexión total  $r_p$  y  $r_s$ , las cuales son análogos a los coeficientes de Fresnel.

$$\tan\Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad (5)$$

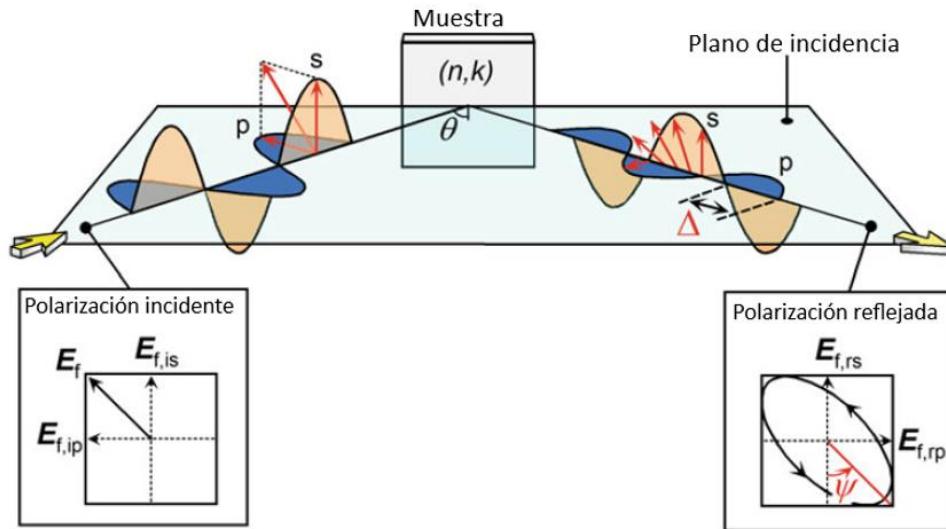
$$\rho = \tan\Psi \cdot e^{i\Delta} \quad (6)$$

En una medición por elipsometría, se comparan los datos experimentales obtenidos de  $\Psi$  y  $\Delta$ , relacionándolo con un modelo teórico propuesto, el cual se ajuste al rango espectral de estudio.

Las propiedades ópticas: índice de refracción ( $n$ ) y coeficiente de extinción ( $k$ ), varían con la longitud de onda, por lo que el modelo debe incorporar valores para cada longitud de onda medida. La manera más directa de introducir constantes ópticas en un modelo es asignar sus valores en cada longitud de onda. Se pueden obtener constantes ópticas representativas a partir de referencias bibliográficas y libros como las compilaciones de Palik (Palik, 1998) y Adachi (Adachi, 1992). Para encontrar la mejor combinación entre el modelo y el experimento se usa generalmente una regresión cuadrática. Un estimador, como el Error Cuadrático Medio (MSE), se utiliza para cuantificar la diferencia entre las curvas. Los parámetros desconocidos pueden variar hasta que se alcanza el MSE cercano al cero. La mejor respuesta se corresponde con el MSE más bajo.

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [(\Psi_t - \Psi_e)^2 + (\Delta_t - \Delta_e)^2] \quad (7)$$

Donde  $\Psi_t$  y  $\Delta_t$  son los parámetros psi y delta teóricos del modelo,  $\Psi_e$  y  $\Delta_e$  son los parámetros experimentales obtenidos a partir de la medición de la muestra y n es el número de longitudes de onda en que fueron realizadas las mediciones.



**Figura 15.** Cambio de estado de polarización debido a la reflectancia de una capa. (Fujiwara, H., & Collins, R. W., 2018).

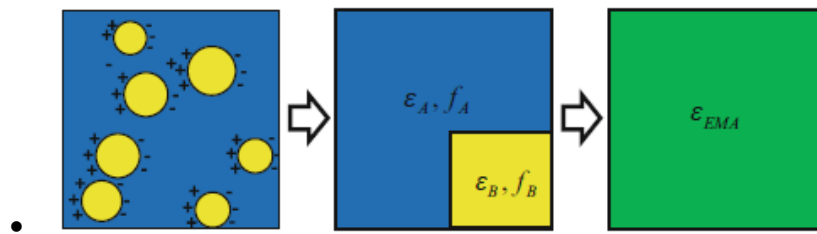
#### 2.4.2. Modelo de Aproximación de Medio Efectivo

Es posible generar modelos teóricos que se ajusten a la medición para obtener sus propiedades ópticas, para efectos de este trabajo se utilizaron los modelos de aproximación de medio efectivo (EMA por sus siglas en inglés). Este modelo consiste en ver a la película delgada compuesta por distintos materiales y se obtiene un índice de refracción efectivo; de esta forma es posible determinar la cantidad, en forma porcentual, de materiales que podrían componer la película delgada. Usualmente, en películas delgadas sintetizadas por la técnica de pulverización catódica, las películas resultantes pueden contener cierto porcentaje de otros compuestos, por ejemplo, si se desea depositar dióxido de silicio, la película puede contener, cierta cantidad de silicio amorfo (Si sin enlace con algún átomo de gas reactivo), con alguna formación de dióxido de silicio o monóxido de silicio, así como un cierto porcentaje de huecos o poros.



La propuesta de EMA es que se puede sustituir un material heterogéneo por uno homogéneo (ver Figura 16). Es decir, el modelo propone que un material compuesto de distintas permitividades ( $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$ ) donde cada una corresponde a un material distinto, se comporta como un material con una permitividad efectiva ( $\epsilon_{eff}$ ) y se representa como una función de las funciones dieléctricas del material  $\epsilon_{eff} = f(\epsilon_1, \epsilon_2, \dots)$ .

Los cálculos de EMA son útiles dentro de ciertas limitaciones. Si la escala de longitud de los materiales individuales es grande en comparación con la longitud de onda de medición, puede haber una dispersión de luz que no es considerada por el modelo de EMA. La escala de longitud debe ser mucho más pequeña que la longitud de onda de la luz; sin embargo, tampoco debe ser demasiado pequeña. Cada material debe mantener su propia identidad dieléctrica para que el modelo de EMA siga siendo válido. Además, las partículas que constituyen al material deben estar distribuidas sin tener una zona preferencial, es decir debe ser de forma aleatoria (M. Losurdo, K. Hingerl, 2013).



**Figura 16.** La aproximación del medio efectivo (EMA) considera la mezcla de materiales basada en las funciones dieléctricas ( $\epsilon_a$  y  $\epsilon_b$ ) y las fracciones de volumen ( $f_a$  y  $f_b$ ) de cada constituyente, para ser aproximados por una sola función dieléctrica ( $\epsilon_{EMA}$ ). (M. Losurdo, K. Hingerl, 2013).

En el caso de EMA, se maneja la función dieléctrica ( $\epsilon$ ) en lugar del índice de refracción. La relación entre la función dieléctrica compleja ( $\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2$ ) y el índice de refracción complejo ( $N = n - ik$ ) es la siguiente:

$$\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2 = N^2 = (n - ik)^2 \quad (8)$$

Donde  $\epsilon_1 = n^2 - k^2$  y  $\epsilon_2 = 2nk$

$n$  representa la parte real del índice de refracción, cuyo significado físico es la variación de la velocidad de la luz en el medio respecto a la velocidad en el vacío ( $3 \times 10^8$  m/s). Mientras  $k$  es la parte imaginaria del

índice de refracción, también llamado coeficiente de extinción y para comprender su significado es necesario agregar otras ecuaciones.

Cuando el coeficiente de extinción es distinto de cero, la intensidad de la luz disminuye exponencialmente con la distancia recorrida ( $z$ ) desde la intensidad inicial ( $I_0$ ):

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (9)$$

Aquí  $\alpha$  es el coeficiente de absorción y está relacionado con el coeficiente de extinción ( $k$ ) de la siguiente manera:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (10)$$

Por lo tanto, el coeficiente de extinción dice qué tanto es absorbida la luz a medida que viaja a través de un material. (Fujiwara, H., & Collins, R. W., 2018)

Regresando al modelo de EMA, la función dieléctrica efectiva ( $\epsilon_{eff}$ ) se calcula considerando la fracción de volumen ( $f_a$  y  $f_b$ ) y las funciones dieléctricas ( $\epsilon_a$  y  $\epsilon_b$ ). Como se observa en la Figura 16, cuando se mezclan dos materiales, las fracciones de volumen deben sumar al total de tal manera que  $f_b = 1 - f_a$ . Por lo tanto, la función  $\epsilon_{eff}$  es simplemente el promedio de volumen de los constituyentes:

$$\epsilon_{eff} = f_a \epsilon_a + (1 - f_a) \epsilon_b \quad (11)$$

La ecuación 10 se puede extender fácilmente para más de dos componentes. Una simplificación adicional sería el caso propuesto por Bruggeman, que tiene un uso común al describir superficies con rugosidad y mezclas de interfaces. Aquí, los dos constituyentes se mezclan sin distinción de anfitrión e inclusiones y la ecuación de EMA se convierte en:

$$f_a \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_a + 2\varepsilon_{eff}} + (1 - f_a) \frac{\varepsilon_b - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_b + 2\varepsilon_{eff}} = 0 \quad (12)$$

En general, el modelo de EMA se utiliza cuando la función dieléctrica de cada material ya es conocida y puede ser fijada en el modelo. La fracción de volumen y el espesor de la capa son a menudo los parámetros de ajuste. Este modelo nos puede decir, por ejemplo, si las condiciones de depósito para el crecimiento de la película son adecuadas, dependiendo de los porcentajes de los materiales constituyentes. (M. Losurdo, K. Hingerl, 2013).

### 2.4.3. Espectrofotometría UV-Visible-IR

La espectrofotometría UV-Vis-IR se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética que puede absorber, transmitir o reflejar una muestra en el rango de longitudes de onda del ultravioleta (200 a 400 nm), en el visible (400 a 700 nm) e infrarrojo de (700 a 2500nm), el rango de estudio depende de las limitaciones del equipo a utilizar, esta técnica puede ser aplicada para caracterizar gases, líquidos y sólidos. En este trabajo se ha utilizado este método específicamente para medir la transmitancia de las películas delgadas sintetizadas con una funcionalidad antirreflejante, donde la región de interés es en el espectro visible.

Cuando el haz incidente interactúa con la materia da lugar a diferentes fenómenos como el esparcimiento, interferencia, absorción y la reflexión. Como consecuencia de estas interacciones la intensidad del haz que pasa a través de la muestra es atenuada. La transmitancia se define entonces como:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (13)$$

En donde  $I$  representa la intensidad de la radiación transmitida a través de la muestra e  $I_0$  representa la intensidad de la radiación incidente a la muestra. En la Figura 17 se muestra el funcionamiento de un espectrofotómetro, cuenta con una fuente, monocromador, detector y la muestra.

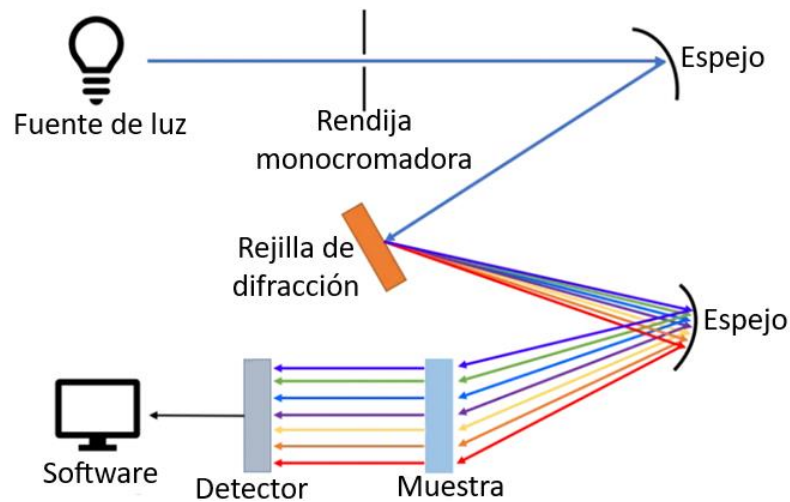


Figura 17. Diagrama de un espectrofotómetro (Robinson et al., 2005).

Esta fracción de radiación que logra traspasar es usualmente expresada como porcentaje:

$$T(\%) = \frac{I}{I_0} \times 100\% \quad (14)$$

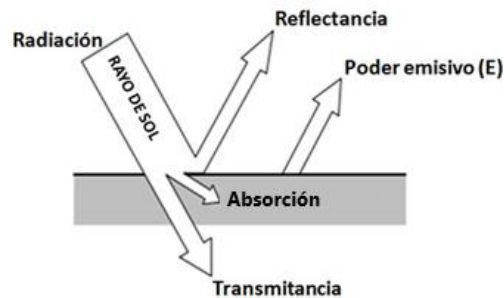
A partir de la transmitancia es posible medir la absorbancia  $A = -\log T$ , utilizando la Ley de Beer-Lambert, que describe como a partir de la absorbancia, es posible encontrar la concentración de partículas, usualmente en solución o suspensión en muestras líquidas (Hecht, 2002). El espectrofotómetro consiste básicamente en una fuente de luz, normalmente una lámpara de deuterio para el ultravioleta y una de tungsteno para el visible; un monocromador, un portamuestras, un detector de luz y un amplificador convertidor de la radiación (usualmente se utiliza un CCD o fotodiodo), y, por último, un ordenador con un software especializado para leer estos datos.

## 2.5. Filtros ópticos

Un filtro óptico es un dispositivo, que tiene la propiedad de seleccionar un intervalo del espectro electromagnético es decir, obstruye determinadas longitudes de onda ( $\lambda$ ) y permite el paso de otras, a partir de un proceso de interferencia que varía de acuerdo con una longitud de onda en específico, el ángulo de incidencia y la polarización (Kaiser and Pulker, 2003).

La luz incidente sobre un medio puede ser transmitida (T), reflejada (R) y/o absorbida (A) y la suma de estos tres parámetros debe de dar uno, por la Ley de la Conservación de la Energía; la ecuación 15 demuestra esta relación, donde  $\lambda$  corresponde a la longitud de onda. En la Figura 18 se representa la conservación de energía que ocurre cuando la luz interacciona con un material (Martín, 2003).

$$T(\lambda) + R(\lambda) + A(\lambda) = 1(\lambda) \quad (15)$$



**Figura 18.** Representación de la conservación de la energía (Martín, 2003).

En particular, un tipo de filtro óptico son los filtros antirreflejantes. Estos se pueden fabricar a partir de una hasta 3 o más capas delgadas apiladas. En el caso de ser de una sola película es necesario cumplir dos criterios esenciales para la antirreflexión de acuerdo con (Macleod, 2001).

- Las ondas reflejadas están fuera de fase por  $\pi$  radianes o la diferencia de fases es  $n\pi/2$ .
- El segundo criterio es que el espesor de la película debe ser un múltiplo impar de  $\lambda/4$ , donde  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente.

La reflectancia a incidencia normal está dada por

$$R = \left[ \frac{n_{\text{aire}} n_s - n^2}{n_{\text{aire}} n_s + n^2} \right]^2 \quad (16)$$

Donde:

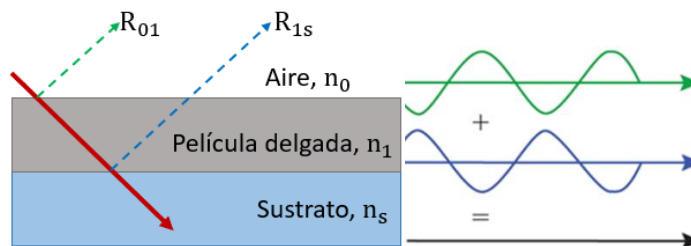
$n_{\text{aire}}$  = índice de refracción del aire

$n_s$ =índice de refracción del sustrato

$n$ =índice de refracción de la película

Como el objetivo es lograr una reflectancia de cero, de acuerdo con la ecuación 15 el índice de refracción de la película debería de ser  $n = \sqrt{n_{\text{aire}}n_s}$ . Si el sustrato es vidrio ( $n_s = 1.52$ ) el índice de refracción de la película debe ser  $n = 1.23$ . No existe ningún material en la naturaleza que satisfaga este requisito de índice y que sea estable en un entorno típico. El material de índice más cercano que es duradero es el fluoruro de magnesio. Otros materiales, como la criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) y la quiolita ( $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ ) tienen índices más bajos, pero son hasta cierto punto solubles en agua, y las películas de estos materiales no sobreviven en ambientes húmedos (Rancourt, 1996).

Para un filtro antirreflejante de una sola capa se considera una superficie, en este caso el vidrio, depositando sobre éste una película delgada de material duro transparente con índice de refracción menor que el del vidrio (ver Figura 19). La luz se refleja en ambas superficies de la capa y dado que la luz se refleja en un medio de índice de refracción menor que el del medio en el que se propaga, ocurre el mismo cambio de fase en ambas reflexiones. Si el espesor de la película es la cuarta parte de la longitud de onda elegida como mínimo de reflexión, la diferencia total de las trayectorias es de media longitud de onda. De esta forma, la luz reflejada en la primera superficie está medio ciclo fuera de fase con respecto a la luz reflejada en la segunda, y hay interferencia destructiva (Freedman, R. A., Sears, F. W., Young, H. D., & Zemansky, M. W., 2009).

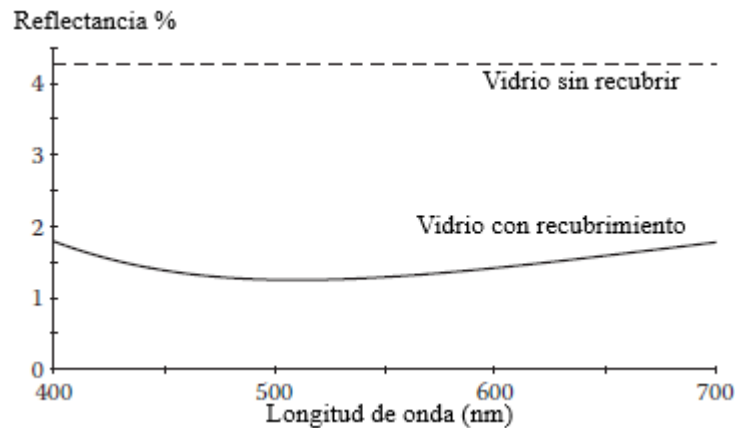


**Figura 19.** Interferencia de los haces  $R_{01}$  y  $R_{1s}$  en un recubrimiento antirreflejante de una capa.

Por lo general, la longitud de onda que se elige como referencia pertenece a la parte central amarillo verdosa del espectro ( $\lambda=550$  nm), en esta región el ojo tiene una mayor sensibilidad. Así, este filtro tendría

un espesor de 111.8 nm con índice de refracción de 1.23 el cual es el caso de una antirreflectora perfecta con  $R=0$ .

Angus Macleod (Macleod, H. A., 2010), ilustra el funcionamiento de una película antirreflejante donde al depositar sobre la superficie de un vidrio una película de fluoruro de magnesio de aproximadamente 127.5 nm, disminuye la reflexión del 4% a menos del 2% (ver Figura 20).



**Figura 20.** Reflectancia en la superficie de un vidrio ( $n=1.52$ ) recubierto con un cuarto de onda de  $MgF_2$  ( $n=1.38$ ). El medio incidente es el aire ( $n=1$ ) y la longitud de onda de referencia es 510 nm. (Macleod, 2010).

Aunque el recubrimiento de una sola capa no da como resultado reflectancia igual a cero, existe una mejora en el rendimiento. Los diseños más complejos, en forma de multicapa, ofrecen un mayor rendimiento y permiten el funcionamiento en una gama más amplia de longitudes de onda y ángulos de incidencia, así como el uso de los materiales más prácticos y fácilmente disponibles. Dado que no existe un material con un índice de refracción igual 1.23, un filtro antirreflejante de una sola capa debería tener un índice bajo, aproximándose al valor ideal.

El  $SiO_2$  posee un índice de refracción de 1.46 a 550 nm, es posible variar el índice al introducir de manera controlada el porcentaje de huecos, en ese caso el índice disminuye. Por lo tanto, las películas de dióxido de silicio poroso podrían funcionar como filtros antirreflejantes de una sola capa.

## **2.6. Hipótesis**

Mediante espectroscopía óptica de emisión del plasma es posible monitorizar y controlar el grado de porosidad en películas de dióxido de silicio crecidas por pulverización catódica reactiva.

## **2.7. Objetivo general**

Sintetizar películas delgadas de dióxido de silicio poroso por la técnica de pulverización catódica reactiva de corriente directa y controlar el grado de porosidad por medio de espectroscopía óptica de emisión del plasma para garantizar la reproducibilidad de las películas.

### **2.7.1. Objetivos específicos**

- Realizar una monitorización simultánea cerca del blanco y cerca del sustrato para obtener un análisis espacial del plasma y comparar los cocientes de las líneas de emisión del plasma en ambas regiones.
- Caracterizar las películas de dióxido de silicio poroso crecidas sobre vidrio con pruebas ópticas tales como elipsometría y espectrofotometría para medir el índice de refracción y la transmitancia, respectivamente.
- Utilizar microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM) para caracterizar la rugosidad superficial de las películas delgadas.
- Realizar una calibración del sistema espectroscópico de tal manera que las líneas de emisión del plasma se correlacionen con el índice de refracción, transmitancia y grado de porosidad de la película.



## Capítulo 3. Metodología

En este capítulo se describe el equipo de síntesis utilizado en este proyecto de tesis, seguido de la descripción a detalle de los pasos llevados a cabo en el proceso experimentación, así como los equipos utilizados para la caracterización de las películas delgadas resultantes.

### 3.1. Descripción del sistema de pulverización catódica reactiva

El equipo de pulverización catódica utilizado para la síntesis de películas delgadas consiste en una cámara de vacío con geometría cilíndrica de acero inoxidable, con un diámetro de 6 pulgadas y altura de 11 pulgadas. Los componentes del sistema de vacío utilizados son una bomba turbomolecular (Alcatel, 5150) cuya velocidad de bombeo es de 150 l/s y una bomba rotativa (Alcatel, Annecy 2004A) para el vacío primario. Se emplearon dos medidores de presión: un medidor de termopar (marca Kurt J. Lesker, KJL 4500) con un intervalo de trabajo es de  $1$  a  $1 \times 10^{-3}$  Torr, y un medidor de filamento caliente (Kurt J. Lesker, IG2200) en un intervalo de  $9 \times 10^{-4}$  a  $1 \times 10^{-10}$  Torr. El sistema de vacío alcanza una presión menor a  $5 \times 10^{-5}$  Torr, siendo esta la presión base utilizada para poder realizar el depósito de las películas de dióxido de silicio.

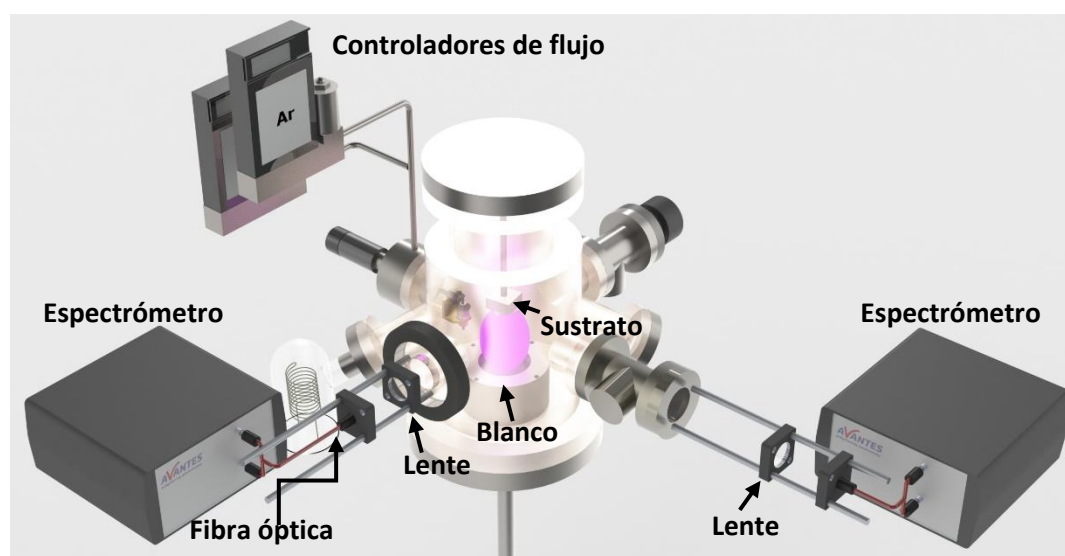


Figura 21. Arreglo experimental del sistema de pulverización catódica. Modificado de (Sierra, 2020).

Dentro del sistema de vacío, ubicado en la parte inferior, se encuentra un cañón con magnetrón para blancos de 2 pulgadas de diámetro, el blanco utilizado es de Si dopado (tipo N), marca Kurt J. Lesker de 99.999 % de pureza. En la parte superior se encuentra el portamuestras, donde se coloca el sustrato. La distancia entre la superficie del blanco y el portamuestras es de 3.8 cm. Así mismo, el sistema de vacío cuenta con un obturador mecánico colocado a una distancia de 0.5 cm del sustrato que sirve para cubrirlo y prevenir que se deposite material no deseado proveniente de la fase de limpieza del blanco. En la Figura 21 se muestra un diagrama con los elementos descritos.

### **3.2. Sistema de espectroscopia de emisión óptica (OES)**

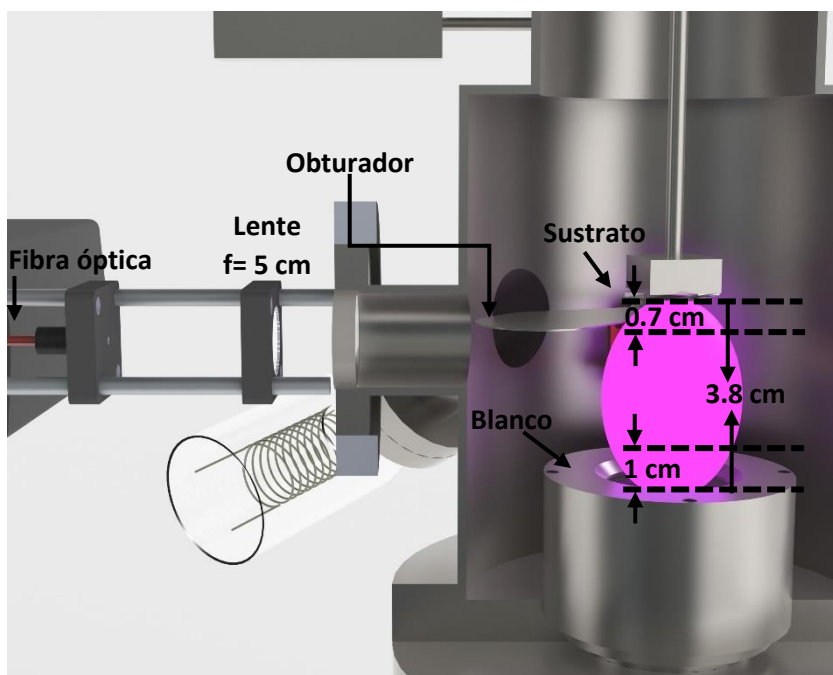
El sistema de espectroscopía de emisión óptica utilizado consiste en dos espectrómetros de campo marca Avantes modelo AvaSpec-Dual, uno con número de serie 1704146U2 (Avantes 2017) y el otro 1906286U2 (Avantes 2019). Cada espectrómetro cuenta con dos detectores, el primer detector permite analizar la región espectral del ultravioleta (UV) de 200 – 450 nm y la segunda región espectral en el visible (VIS) de 400 – 900 nm de manera independiente. Cada detector es de 2048 pixeles para sus respectivas regiones espectrales, por lo que la resolución espectral para la región UV es de 0.13 nm y de 0.3 nm para la región VIS. Ambos espectrómetros cuentan con entrada para una fibra óptica bifurcada, de tal forma que ambos detectores adquieren luz de aproximadamente la misma región espacial del plasma.

El sistema de vacío cuenta con dos ventanas de cuarzo de 2.75 pulgadas de diámetro, a través de las cuales se puede observar la luz proveniente del plasma que asiste el proceso de pulverización catódica. En estas ventanas se posicionó cada sistema de espectroscopía, una fibra óptica captura la emisión del plasma cerca de la región del blanco y la otra fibra óptica cerca del sustrato.

Mediante una lente plana convexa de cuarzo con distancia focal de 5 cm se forma una imagen del plasma en la entrada de la fibra óptica, en ambos sistemas se utilizó el mismo tipo de lente (ver Figura 22). Para el primer sistema de espectroscopía la región analizada se encuentra 1 cm por encima de la superficie del blanco. El segundo sistema de espectroscopía se encuentra enfocado a una distancia de 0.7 cm de separación de la superficie del sustrato.

En todos los experimentos que se llevaron a cabo se realizó un análisis de la espectroscopía de emisión del plasma. La adquisición de datos se realizó mediante el uso del software nativo del espectrómetro (Avantes, AvaSoft 8.8.0.0). Con este software se captura el espectro de emisión del plasma en tiempo real,

permitiendo guardar los datos para analizarlos posteriormente. Cada archivo generado se compone del promedio de 4 espectros, con un tiempo de integración de 250 milisegundos para cada adquisición y cada 2 segundos se genera un archivo.



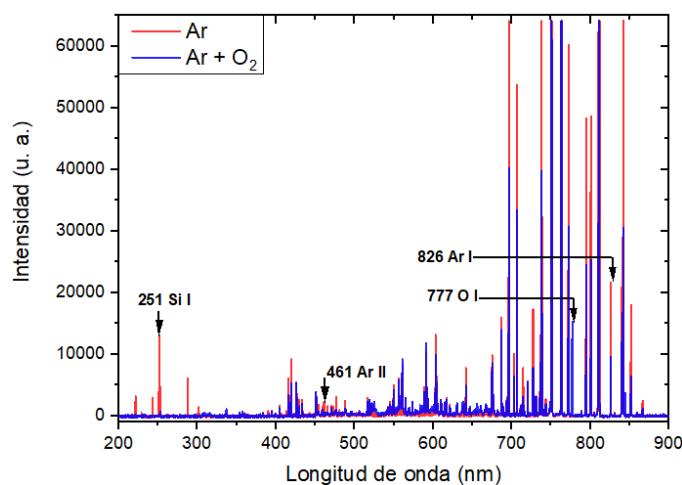
**Figura 22.** Diagrama del sistema de colección de luz para la espectroscopía de emisión óptica. Modificado de (Sierra, 2020).

Para la monitorización de las líneas de emisión del plasma en tiempo real se utilizó el software Plasmonitor, desarrollado en el lenguaje de programación Python por el grupo de investigación del Laboratorio de Síntesis y Análisis Óptico de Materiales (SAOM-Lab) del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM. En la sección 3.3.3 se describe a detalle.

### 3.2.1. Selección de líneas de emisión

Para comenzar el análisis de los espectros de emisión del plasma, se hizo una identificación de las líneas de emisión de las especies presentes en el plasma, utilizando como referencia la Base de Datos de Espectros Atómicos del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (Kramida, A., Ralchenko, Yu., Reader, 2020). Las líneas identificadas corresponden a las transiciones electrónicas de los elementos presentes en

el plasma que asiste a la técnica de pulverización catódica reactiva. Para la elección de las líneas se tomaron distintas consideraciones. Por ejemplo, que fueran líneas aisladas, es decir que no se traslaparan otras líneas de emisión de otras especies. Que no se saturen y que sea posible observar sus cambios de intensidad. Finalmente, que fueran lo suficientemente intensas para estar a un nivel mayor que el ruido de fondo. En la Figura 23 se muestran los espectros de emisión y como cambian dependiendo de la atmosfera de trabajo, cuando es solo argón (línea roja) y oxígeno con argón (línea azul).



**Figura 23.** Espectros de emisión del plasma de SiO<sub>2</sub> en atmósfera de argón (línea roja) y en atmósfera de argón más oxígeno (línea azul).

Se seleccionaron 4 líneas de emisión principales para monitorizar las especies de interés que componen el plasma, las líneas señaladas en la Figura 23. En Tabla 1 se muestran los parámetros espectroscópicos correspondientes (Kramida, A., Ralchenko, Yu., Reader, 2020). Donde  $E_i$  es la energía del estado inferior y  $E_k$  es la energía del estado superior. Las configuraciones electrónicas describen los orbitales atómicos.

**Tabla 1.** Líneas espectrales utilizadas como referencia para realizar el análisis del plasma.

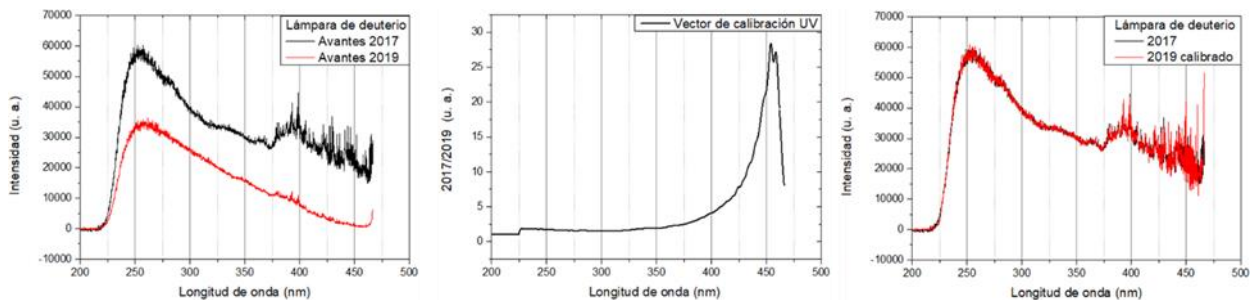
Especie	Longitud de onda (nm) $\lambda_{\text{real}}$	$E_i$ (eV)	$E_k$ (eV)	Configuración electrónica nivel inferior	Configuración electrónica nivel superior
Si I	251.61	0.028	4.954	$3s^23p^2$	$3s^23p4s$
Ar II	460.96	18.454	21.143	$3s^23p^4(^1D)4s$	$3s^23p^4(^1D)4p$
O I	777.19	9.146	10.740	$2s22p3(4S^{\circ})3s$	$2s22p3(4S^{\circ})3p$
Ar I	826.45	11.828	13.328	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{1/2})4s$	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{1/2})4p$

### 3.2.2. Calibración de los espectrómetros.

Los dos espectrómetros utilizados tenían una respuesta espectral distinta, así que se decidió realizar una calibración. Esto nos permite realizar una comparación espectral entre las especies del blanco y sustrato, con el fin de que la intensidad observada se deba a los cambios que suceden por procesos en el plasma y no por cuestiones de medición. Para ello se llevó a cabo el siguiente experimento.

Se utilizó un espectrofotómetro modelo Perkin Elmer 330, en la cavidad donde se colocan las muestras se montó un arreglo óptico para fijar la posición de la fibra óptica y tomar espectros de emisión de la lámpara de deuterio y halógeno con ambos espectrómetros. Es decir, se está observando la misma fuente de luz con emisión constante desde el mismo punto de referencia.

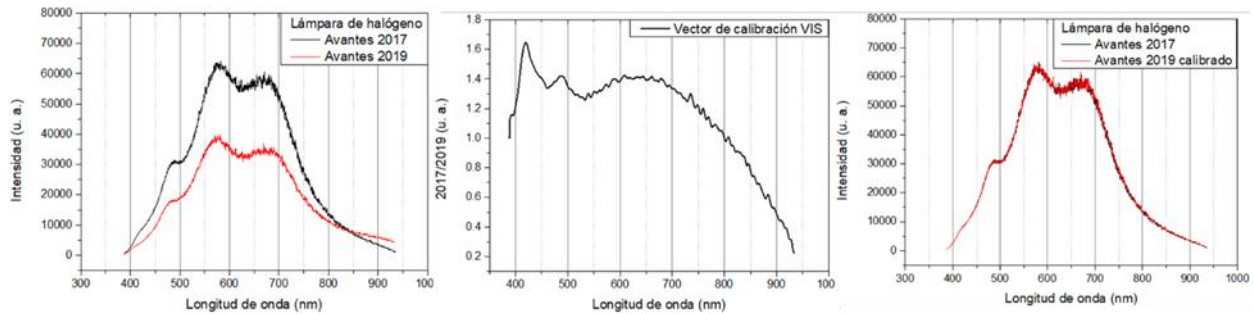
En la Figura 24a) se observan los espectros del detector UV de ambos espectrómetros (Avantes 2017, corresponde a la línea negra y Avantes 2019 le corresponde la línea roja). Como es necesario convertir la intensidad del espectrómetro que observa la región del sustrato (Avantes 2019), a la del espectrómetro que observa la región del blanco (Avantes 2017). Se divide la intensidad del Avantes 2017 entre la intensidad del Avantes 2019 y se obtiene el vector de calibración Figura 24b). Al multiplicar el vector por la intensidad del Avantes 2017, la respuesta espectral se vuelve equiparable (Figura 24c), a partir de este cociente es posible realizar una comparación del cambio de intensidad de las líneas de emisión entre ambas regiones.



**Figura 24.** Calibración del detector de la región UV (200 – 450 nm). (a) Espectro de emisión de la lámpara de deuterio de cada espectrómetro: Avantes 2017, línea negra; Avantes 2019, línea roja. (b) Vector de calibración. (c) Espectro de emisión de la lámpara de deuterio con el espectrómetro Avantes 2019 calibrado.

El procedimiento para realizar la calibración de los espectrómetros del detector de VIS es similar, en este caso se utilizó una lámpara de halógeno para tomar los espectros. En la Figura 25a) se muestran los

espectros capturados antes de la calibración, la **Figura 25b)** es el vector de calibración y la **Figura 25c)** muestra que ambos espectrómetros se encuentran calibrados.



**Figura 25.** Calibración del detector de la región VIS (400 – 900 nm). (a) Espectro de emisión de la lámpara de halógeno de cada espectrómetro. (b) Vector de calibración VIS. (c) Espectro de emisión de la lámpara de halógeno con el espectrómetro Avantes 2019 calibrado.

Una vez que se realiza esta calibración, es posible comparar una misma línea de emisión del plasma en las 2 regiones de interés, que es cerca del blanco y del sustrato.

### 3.3. Descripción del proceso de depósito

Los experimentos realizados en este trabajo de tesis se dividen en dos tipos: curvas de caracterización de líneas espectrales y depósitos individuales. En las curvas de caracterización se estudia el comportamiento de las líneas de emisión. De forma general a distintas condiciones de depósito (potencia, presión de trabajo y razón de flujo de gases  $O_2:Ar$ ), la información de estas curvas es específica para este sistema de depósito, es decir, el plasma depende del tamaño y la geometría del sistema, pero el protocolo para obtención de la curva de calibración es el mismo (Rodríguez-López R., 2021). Los depósitos individuales corresponden a puntos específicos de las curvas de caracterización, para observar las propiedades ópticas de las películas resultante y establecer una relación con las líneas de emisión del blanco y sustrato. A continuación, se describen los dos tipos de experimentos.

### 3.3.1. Curvas de caracterización

Las curvas de caracterización tienen como finalidad conocer el comportamiento del plasma y los parámetros eléctricos (voltaje, corriente), en función de la potencia, presión de trabajo y razón de flujos  $O_2:Ar$ . Se adquieren los espectros de emisión del plasma cerca de blanco y sustrato para analizar el comportamiento de las líneas de emisión de interés (Figura 23), además se recopila los cambios de voltaje y corriente, esto nos permitirá saber en qué fase del envenenamiento del blanco nos encontramos y así determinar las zonas de interés de estudio. En esta serie de experimentos de caracterización, el proceso de pulverización catódica se realizó sin colocar el obturador mecánico por lo que, durante todo el tiempo se estuvo depositando en el sustrato, esta película no fue de interés, ya que posteriormente, en la segunda parte experimental, se analizaron las películas individualmente crecidas con condiciones específicas.

**Tabla 2.** Parámetros del sistema para realizar las curvas de caracterización

Presión de trabajo (mTorr)	Potencia (W)	Razón de flujos $O_2:Ar$
5.1	50	0, 0.05, 0.06, 0.075, 0.1, 0.14, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 1
	75	0, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.1, 0.12, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 1
10	25	0, 0.03, 0.04, 0.072, 0.1, 0.2, 0.34, 0.51, 0.71, 1
	50	0, 0.02, 0.03, 0.04, 0.046, 0.053, 0.1, 0.2, 0.33, 0.5, 0.7, 1
	75	0, 0.028, 0.035, 0.04, 0.046, 0.06, 0.07, 0.083, 0.1, 0.13, 0.20, 0.34, 0.51, 0.7, 1
12	25	0.02, 0.024, 0.028, 0.054, 0.1, 0.206, 0.333, 0.5, 0.705, 1
20	25	0, 0.023, 0.027, 0.03, 0.053, 0.1, 0.2, 0.333, 0.5, 0.7, 1
	50	0, 0.023, 0.027, 0.03, 0.036, 0.054, 0.075, 0.1, 0.2, 0.333, 0.505, 0.706, 1

Para iniciar con el proceso de las curvas de caracterización del depósito se siguieron los siguientes pasos. La presión y potencia son parámetros constantes a través de todo el depósito. El parámetro por variar es la razón de flujo de gases  $O_2:Ar$ , este se inicia en 0 y sube paulatinamente hasta llegar a 1. Los distintos puntos de la razón de flujo de gases son llamados escalones o pasos.

Después de conectar el sistema de espectroscopía, se introduce el gas inerte (Ar) a la cámara y se enciende la fuente de poder. El objetivo es limpiar las impurezas de la superficie del blanco mediante la erosión del material compuesto, generalmente óxido, formado por el contacto con la atmósfera. Esta fase corresponde al primer escalón de la curva de caracterización con una razón de  $O_2:Ar$  de 0, es decir no hay oxígeno dentro de la cámara. Se espera a que se establezca el plasma y se contabiliza un minuto de plasma estable para la captura de datos que serán analizados posteriormente.

Para el segundo escalón, se introduce la cantidad mínima permitida por el controlador de flujo de oxígeno que es 0.4 sccm. Cuando se introduce el gas reactivo, el oxígeno reacciona con todas las superficies de la cámara para formar compuesto, incluyendo el blanco. En la pulverización catódica reactiva ocurre un fenómeno llamado envenenamiento del blanco, este término se refiere a la competencia entre la formación y la remoción del compuesto por la incidencia de iones de argón sobre la superficie del blanco, como se explicó en la Sección 2.2.1. Cuando se alcanza un equilibrio entre esta competencia es cuando se estabiliza el plasma. Una vez que el plasma se estabiliza se contabiliza un minuto de plasma estable para captura de datos.

Se incrementa el flujo de oxígeno para aumentar la razón de flujos  $O_2:Ar$  y si es necesario se ajusta la presión de trabajo. Los siguientes escalones se pueden ver en la Tabla 2. Una vez que la razón de flujos  $O_2:Ar$  llega a 1, se retira el gas de oxígeno y se hace una limpieza del blanco con plasma de argón. En estos experimentos de curvas de caracterización se identifica con qué valor de  $O_2:Ar$  ocurre la transición al modo envenenado, el cual es muy característico debido a la caída de voltaje y a la disminución drástica de la línea de silicio. En la sección 3.3.3 se describe el uso del *plasmonitor* para observar la estabilidad del plasma.

### 3.3.2. Síntesis de películas delgadas

Después de realizar las curvas de caracterización, se seleccionaron los puntos específicos que corresponden a las zonas de interés, determinando así las condiciones de depósito para las películas individuales (ver Tabla 3). En el capítulo 4 se justificará y discutirá la razón por la cual se hizo esta selección.

**Tabla 3.** Condiciones de depósito para las películas individuales de  $SiO_2$ .

Presión de trabajo (mTorr)	Potencia (W)	Razón de flujos $O_2:Ar$
5.1	25	0.5
	50	0.2, 0.5
	75	0.2, 0.5, 0.7
10	25	0.03, 0.1, 0.5
	50	0.05, 0.15, 0.5
	75	0.1, 0.25, 0.5
12	25	0.2, 0.5, 0.7
15	25	0.02, 0.1, 0.5
	50	0.1
20	25	0.01, 0.05, 0.1, 0.5
	50	0.05, 0.2, 0.5



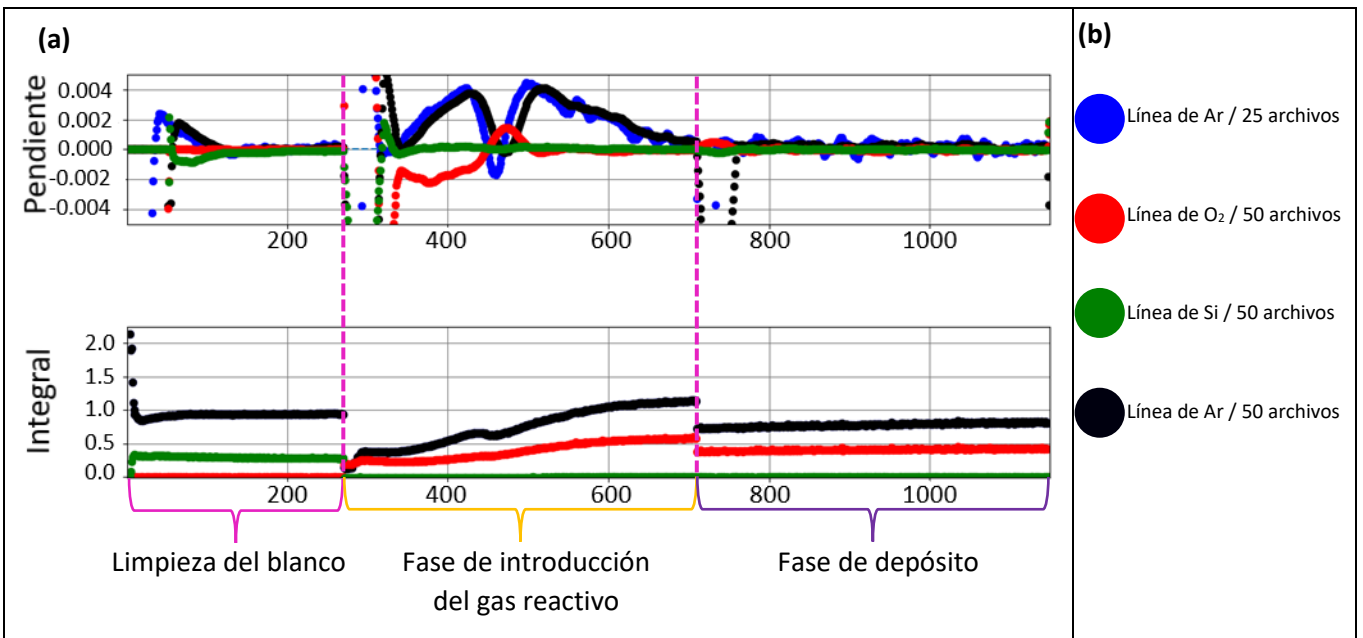
Cuando se realiza el depósito de una película individual, el proceso se divide en tres fases: Limpieza, introducción del gas reactivo y depósito (ver Figura 26). A continuación, se describe brevemente.

1. **Limpieza del blanco:** Al igual que en las curvas de caracterización, la primera fase del experimento es la limpieza del blanco, se erosiona cualquier impureza que contenga el blanco, esto puede ser ocasionado por que el blanco estuvo expuesto al medio ambiente y/o algún material, diferente a la composición del blanco, de un depósito previo. En esta fase el obturador se encuentra cerrado para que el material erosionado no se deposite sobre el sustrato.
2. **Fase de introducción del gas reactivo:** Una vez que se estabiliza el plasma, se introduce el gas reactivo, en este caso el oxígeno ( $O_2$ ). El oxígeno reacciona con todas las superficies de la cámara que previamente fueron depositadas con Si para formar compuesto, a excepción del sustrato debido a que lo protege el obturador. En esta fase inicial, y posteriormente se estabiliza el proceso de envenenamiento del blanco.
3. **Fase de depósito:** Una vez que el plasma se ha estabilizado de la fase anterior se abre el obturador para depositar la película sobre el sustrato durante algún tiempo determinado para lograr el espesor deseado. Una vez terminado este tiempo se apaga la fuente DC, para dar por concluido el depósito.

En cada fase del depósito, ocurren distintos cambios en las líneas de emisión del plasma, en la siguiente sección se describe el software utilizado para monitorizar la estabilidad del plasma.

### 3.3.3. Monitorización del plasma en tiempo real: Plasmonitor

Para determinar el momento de iniciar cada fase de depósito, todo el tiempo se observan los cambios en el plasma mediante el software plasmonitor. Este software utiliza los datos espectroscópicos capturados por el programa del espectrómetro, AvaSoft, para graficar los cambios en tiempo real de la intensidad de las principales líneas de emisión que son: Si I 251.61 nm, O I 777.19 nm y Ar I 826.45 nm. En la Figura 26 Se indica el color que corresponde a cada línea de emisión.



**Figura 26.** (a) Interfaz gráfica del programa Plasmonitor identificando las distintas fases del proceso de pulverización catódica reactiva durante un depósito típico de SiO<sub>2</sub>. (b) Código de colores utilizado para las distintas líneas. La especificación del número de puntos sólo aplica para la gráfica de la pendiente.

Ambas gráficas se actualizan añadiendo un nuevo archivo cada 2 segundos.

La gráfica inferior (integral) de la Figura 26(a) es el área bajo la curva de las líneas de emisión, es decir, la intensidad de las líneas. A partir del valor de estas integrales, se genera la gráfica superior que es la pendiente. Se toman las integrales de cierto número de archivos (25 o 50) para hacer un ajuste lineal y calcular la pendiente, el cálculo de la pendiente permite ver cualquier variación dentro del plasma. El valor de la pendiente cambia dependiendo del número de archivos, cuando son 25 es para observar cambios a corto plazo, es decir, para poder detectar cambios abruptos en el plasma tales como arcos o calentamiento del blanco. Al tomar 50 puntos se observa la estabilidad a largo plazo.

En la gráfica de la pendiente se pueden observar cambios sutiles que no se aprecian si se observa únicamente la integral. Por esta razón, la pendiente (curva negra) es el parámetro usado para determinar la estabilidad del plasma. Una pendiente cercana a cero se relaciona con un plasma estable, es decir la intensidad de las líneas se ha mantenido constante. El plasma se estabiliza cuando se alcanza un equilibrio en la competencia entre la formación y remoción del compuesto, por la incidencia de iones de argón sobre la superficie del blanco. En principio, realizar el depósito de películas delgadas monitorizando la estabilidad del plasma, permite que el proceso sea reproducible. El uso del *plasmonitor* ya ha sido reportado

previamente para realizar la limpieza del blanco (Hernandez Utrera et al., 2018) y para controlar el índice de refracción de películas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (Sanginés et al., 2018).

### **3.4. Modelación de respuesta óptica**

Como el fin de estimar las propiedades de las películas delgadas, se realizaron simulaciones de las mediciones esperadas por elipsometría y espectrofotometría. Se utilizó el programa de acceso libre “Open Filters,” (Larouche and Martinu, 2008) desarrollado en lenguaje Python, el cuál calcula la propagación de campos electromagnéticos en medios estratificados. Esto con el fin de simular la transmitancia y reflectancia a una incidencia normal de películas porosas de  $\text{SiO}_2$ . Para realizar las simulaciones, también se utilizó el programa CompleteEASE de J.A. Woollam Co para obtener las propiedades ópticas del dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) con distintos grados de porosidad. Para esto se utilizó el modelo físico de aproximación de medio efectivo (EMA), el cual permite conocer la composición de la película de forma porcentual. Se propuso un material que tuviera la composición de  $\text{SiO}_2$  con un cierto porcentaje de huecos, simulando la porosidad. Una vez que se obtuvieron estas constantes ópticas se ingresaron a open Filters.

### **3.5. Caracterizaciones de películas delgadas**

Las películas delgadas resultantes fueron caracterizadas por diversas técnicas, primero con pruebas ópticas tales como elipsometría y espectrofotometría para medir el índice de refracción y la transmitancia, respectivamente. Se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM) para observar físicamente el grado de porosidad y rugosidad de las películas delgadas.

#### **3.5.1. Elipsometría**

La técnica de elipsometría espectroscópica permite obtener las propiedades ópticas de las películas: índice de refracción ( $n$ ) y coeficiente de extinción ( $k$ ), así como su grosor, mediante los parámetros elipsométricos (amplitud  $\psi$ , fase  $\Delta$ ) como función de la longitud de onda como se describió en la sección 2.4.1. Para medir el grado de porosidad de la película resultante se utilizó un modelo físico de Aproximación de medio efectivo, (EMA) que permite obtener la composición de la película delgada aproximada, entre éstas el porcentaje de huecos.

El elipsómetro empleado fue el modelo M-2000 fabricado por J.A. Woollam. El rango de medición fue 192.1 nm-1688.4 nm a un ángulo de incidencia de 60°.

### **3.5.2. Espectrofotometría UV-Vis- NIR**

Para medir la transmitancia de las películas delgadas a incidencia normal se utilizó el espectrofotómetro modelo Perkin Elmer 330. El rango de medición fue 200 nm-1800 nm, con una velocidad de barrido de 120 nm/min.

La información obtenida a través de las espectroscopías ópticas como elipsometría y espectrofotometría, se relacionaron con los parámetros de depósito y las líneas de emisión del plasma.

### **3.5.3. Microscopía electrónica de barrido**

Por medio de espectroscopía electrónica de barrido se obtuvieron micrografías de las películas, con la finalidad de distinguir microestructuras superficiales, para comparar películas compactas y porosas. Se utilizó el microscopio modelo JIB-4500 MultiBeam SEM-FIB (Scanning Electron Microscopy - Focused Ion Beam).

### **3.5.4. Microscopía de fuerza atómica**

Se utilizó un microscopio de marca Park System modelo XE-70 para realizar análisis de la topografía de las estructuras, enfocándose en la rugosidad y el tamaño de grano. Se realizaron mediciones en áreas de 2  $\mu\text{m}^2$ , para relacionar esta rugosidad con las condiciones de depósito de las películas. El procesamiento y análisis de imágenes se realizó por medio del programa Gwyddion (Nečas and Klapetek, 2012).

### 3.5.5. Espectroscopía Raman

Es una técnica óptica no-destruktiva que funciona por el principio de dispersión de luz. Con este tipo de medición fue posible identificar las vibraciones moleculares que corresponden a diferentes estequiometrías. Para la caracterización de las películas delgadas de SiO<sub>2</sub> se utilizó el modelo LSI Dimension-P1 Raman para coleccionar un espectro de 200 a 1500 cm<sup>-1</sup> con un láser diodo a una longitud de onda de excitación de 532 nm.

## Capítulo 4. Resultados

---

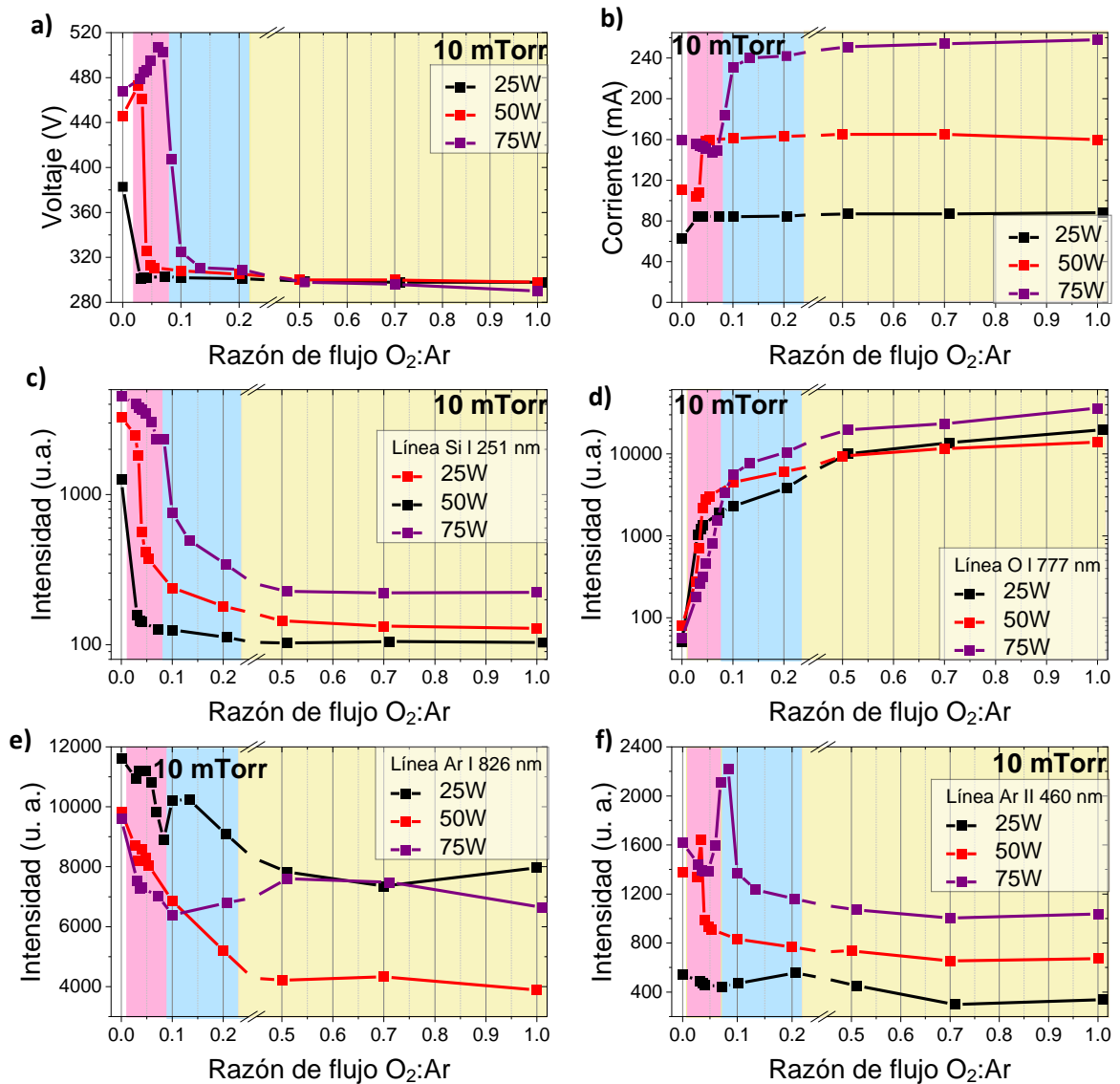
En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización del sistema de pulverización catódica mediante espectroscopía óptica de emisión; así como de las películas delgadas sintetizadas con los diversos parámetros experimentales enumerados en el capítulo anterior. Al final de este capítulo se hará una asociación de la emisión del plasma con las propiedades de las películas para encontrar una correlación entre ambos parámetros para, de esta forma, proponer un protocolo de monitorización y control.

### 4.1. Curvas de caracterización

Como se mencionó en la sección 3.3.1, la primera etapa del proceso experimental consistió en realizar un barrido del flujo del gas reactivo ( $O_2$ ) para generar las curvas de caracterización, con el objetivo de conocer el proceso de envenenamiento del blanco. Así, se midieron los cambios en los parámetros eléctricos y de las líneas de emisión del plasma a las diferentes potencias y presiones que comprendió este estudio. Las gráficas de las líneas de emisión corresponden a la captura del plasma cerca del blanco como se muestra en la Figura 22 de la sección 3.2.

En la Figura 27 se muestra la variación de los parámetros eléctricos: voltaje y corriente, así como las intensidades de las líneas de emisión: Si I, O I, Ar I, Ar II en función de la razón de flujos de oxígeno y argón ( $R_{O_2:Ar}$ ). Estas curvas de caracterización se refieren a la presión de trabajo de 10 mTorr realizadas a las potencias constantes de 25, 50 y 75 W.

En la sección 2.2.1 se describió el proceso de pulverización catódica reactiva y el fenómeno particular que sucede llamado envenenamiento del blanco, el cual está en función de la concentración de gas reactivo en la cámara. A continuación, se describe cómo afecta el envenenamiento del blanco a los parámetros eléctricos y a las líneas de emisión.



**Figura 27.** Curvas de caracterización a presión de 10 mTorr y potencia de 25, 50 y 75 W en función de  $R_{O_2:Ar}$ . Se muestra el comportamiento del a) Voltaje, la b) Corriente y las intensidades de las líneas de emisión correspondientes a las especies de: c) Si I, d) O I, e) Ar I y f) Ar II. Etapas de envenenamiento: Rosa etapa 1, azul etapa 2, beige etapa 3.

En la Figura 27a) se observan los cambios en el voltaje. En el primer punto de las curvas ( $R_{O_2:Ar} = 0$ ), conforme la potencia de trabajo es mayor, también lo es el voltaje. En el caso de 50 y 75 W al incrementar la  $R_{O_2:Ar}$  el voltaje sube, a este rango le llamaremos *etapa 1* de envenenamiento el cual corresponde a la figura 9d) de la sección 2.2.1. En la potencia de 75 W la *etapa 1* es de  $0.02 < R_{O_2:Ar} < 0.07$  que es el típicamente llamado modo metálico. Después, ocurre la caída de voltaje, que es cuando se forma una monocapa del compuesto que no sale de la superficie del blanco y reduce el área del surco, esto se representa en la figura 9e), que es la *etapa 2* y abarca de  $0.08 < R_{O_2:Ar} < 0.2$ . Finalmente, la *etapa 3*,

representada en la figura 9f) es de  $0.21 < R_{O_2:Ar} < 1$  que es cuando se estabiliza el voltaje. Conforme se reduce la potencia se necesita cada vez una menor  $R_{O_2:Ar}$  para la transición de cada una de las etapas del envenenamiento del blanco.

Dado que la configuración de la fuente es a potencia constante, cualquier cambio en el voltaje implica un cambio en la corriente, es decir su comportamiento es inverso. Un cambio en la potencia aplicada se traduce en una mayor diferencia de la corriente, más que en el voltaje, como se puede observar en la Figura 27b). La razón de este comportamiento es que la fuente de poder utilizada le da preferencia a regular el voltaje en lugar de la corriente cuando se aumenta la potencia. El hecho de que la corriente sea mayor se relaciona con el aumento de emisión de electrones secundarios desde el cátodo (blanco). Estos electrones secundarios tendrán como objetivos a los átomos de argón y moléculas de oxígeno para excitarlos y/o ionizarlos y/o disociarlas, lo cual se traduce en un cambio de la emisividad de estas especies.

En la Figura 27c) la emisión de silicio tiene un comportamiento monótono decreciente en toda la curva de caracterización. A diferencia del voltaje, la caída no es abrupta. Por este comportamiento de caída suave se dice que el envenenamiento del blanco ocurre de forma gradual. La mayor emisión de electrones secundarios a potencias altas (ver Figura 27b) se relaciona con los átomos de silicio, debido a que los iones de argón (Ar II), producidos vía colisiones entre átomos de Ar y los electrones, son los que se encargan de erosionar y remover el material del blanco.

En el caso de la emisión del oxígeno (ver Figura 27d) se observan 2 tendencias de crecimiento. Retomando el caso a 75 W, se observa que de 0 a 0.1 la pendiente es muy pronunciada y después disminuye. Es decir, la velocidad de crecimiento disminuye y ocurre en la transición de la *etapa 2* a la *etapa 3* de envenenamiento. A 75 W la intensidad es mayor porque la corriente lo es, entonces hay más electrones secundarios disponibles para disociar la molécula de oxígeno. En  $R_{O_2:Ar} = 0.5$  ocurre un cruce entre la curva de caracterización a 25 W y la de 50 W en donde la primera se vuelve más intensa que la segunda. Esto es, por que se necesita menos  $R_{O_2:Ar}$  para la transición de cada una de las etapas del envenenamiento del blanco.

Las curvas de caracterización se realizaron a presión constante, conforme incrementa la  $R_{O_2:Ar}$  la presión parcial de oxígeno aumenta y por consiguiente la de argón disminuye. Proporcionalmente hay cada vez más oxígeno en la cámara y en la emisividad del plasma se traduce en una disminución de la intensidad de la línea de argón neutro (ver Figura 27e). Se puede decir que se tiene una cantidad finita de electrones secundarios, porque en la gráfica de la corriente (ver Figura 27b), ésta es constante una vez que inicia la



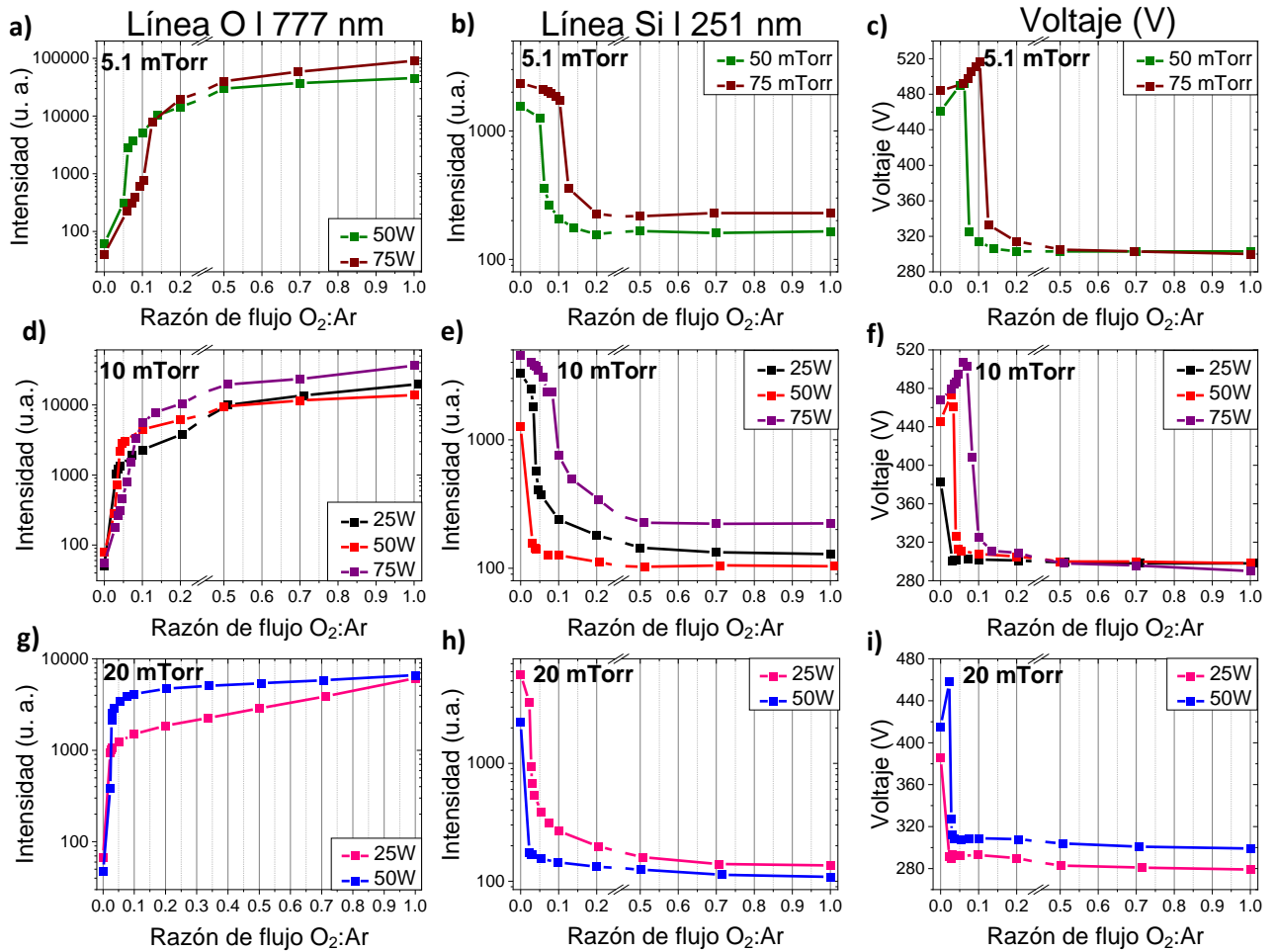
*etapa 3* de envenenamiento. Debido a que estos electrones tienen que excitar y/o ionizar 2 especies distintas, conforme el oxígeno se hace más abundante la probabilidad de tener como objetivo al oxígeno aumenta y al argón disminuye.

En la Figura 27f) se observa que la emisividad del argón ionizado a mayor potencia se comporta como la corriente en *la etapa 3* de envenenamiento. Señala de que los iones se generan gracias a los electrones secundarios, los cuales se reflejan en el valor de la corriente. El argón ionizado se encarga de erosionar la superficie del blanco, por lo tanto, también afecta en la intensidad de la línea de silicio. El objetivo principal de las curvas de calibración es identificar las 3 etapas de envenenamiento del blanco, las cuales dependen del valor de la  $R_{O_2:Ar}$ .

Es importante determinar cuáles parámetros observables son de mayor interés. Como el comportamiento de las líneas de Si I y O I es más sistemático o predecible, estas son las líneas seleccionadas a utilizar para hacer la caracterización del proceso.

En la Figura 28 se muestran las demás curvas de caracterización realizadas. El comportamiento es básicamente el mismo que en 10 mTorr, es decir, dada una presión del sistema se produce un cambio en los puntos de transición de las 3 etapas de envenenamiento donde a menores potencias se necesita una menor  $R_{O_2:Ar}$ . A medida que se aumenta la presión la emisión del Si I se reduce durante la etapa 3 de envenenamiento, indicando que el envenenamiento ocurre en mayor medida a presiones altas. Así, la presión es un parámetro que posee un papel fundamental en el depósito de películas delgadas mediante pulverización catódica reactiva.

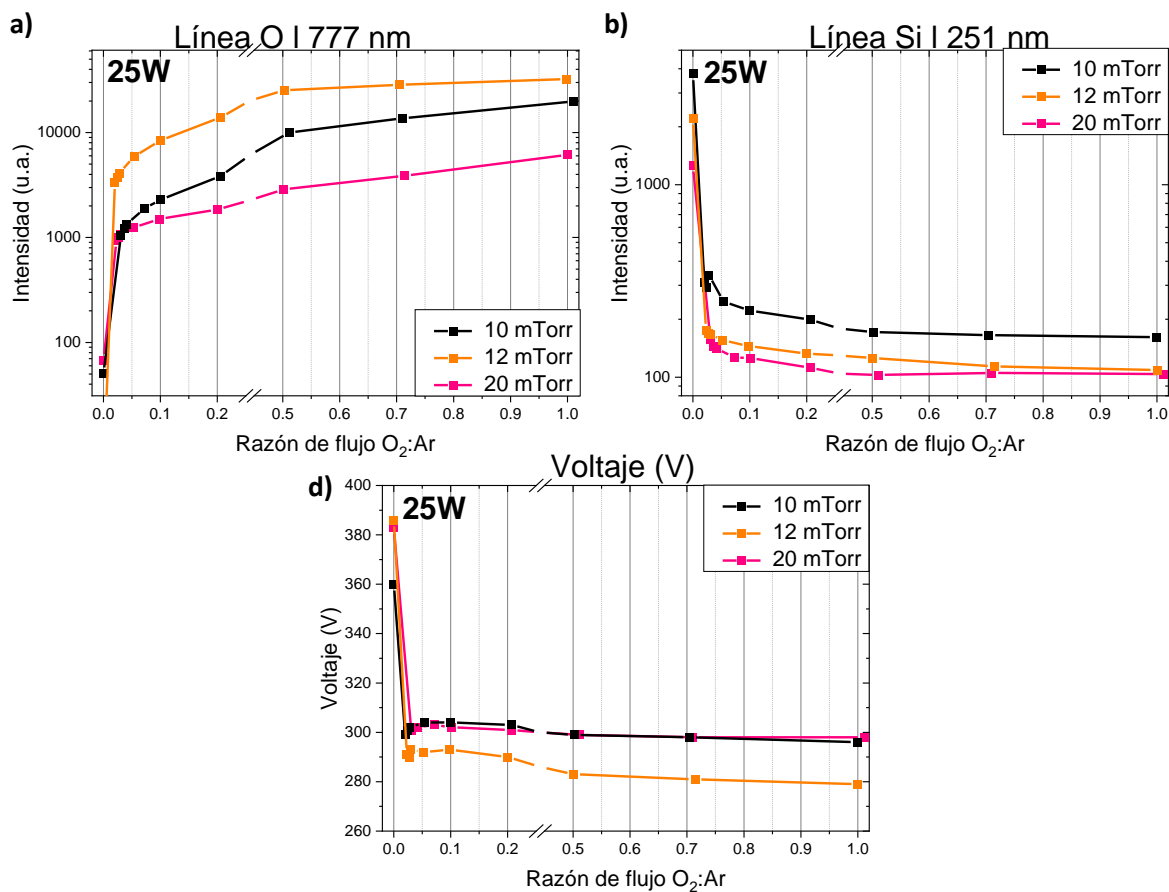
Es importante resaltar que la información que brinda la espectroscopía de la emisión óptica del plasma es mayor en comparación a la que se tiene si se observa únicamente el voltaje o la corriente, porque las líneas de emisión son sensibles a cualquier fluctuación dentro del plasma, lo cual se relaciona con la composición de la película. Después de la caída de voltaje, las curvas son prácticamente iguales, mientras que en las líneas de emisión se distingue de forma clara el distinto comportamiento entre éstas.



**Figura 28.** Curvas de caracterización a presión y potencia constante en función de  $R_{O_2:Ar}$ . Se muestra el comportamiento de las intensidades de las líneas de emisión correspondientes a las especies de O I, Si I, y del voltaje para las presiones de 5.1 mTorr (a, b y c respectivamente), 10 mTorr (d, e y f respectivamente) y 20 mTorr (g, h, i respectivamente).

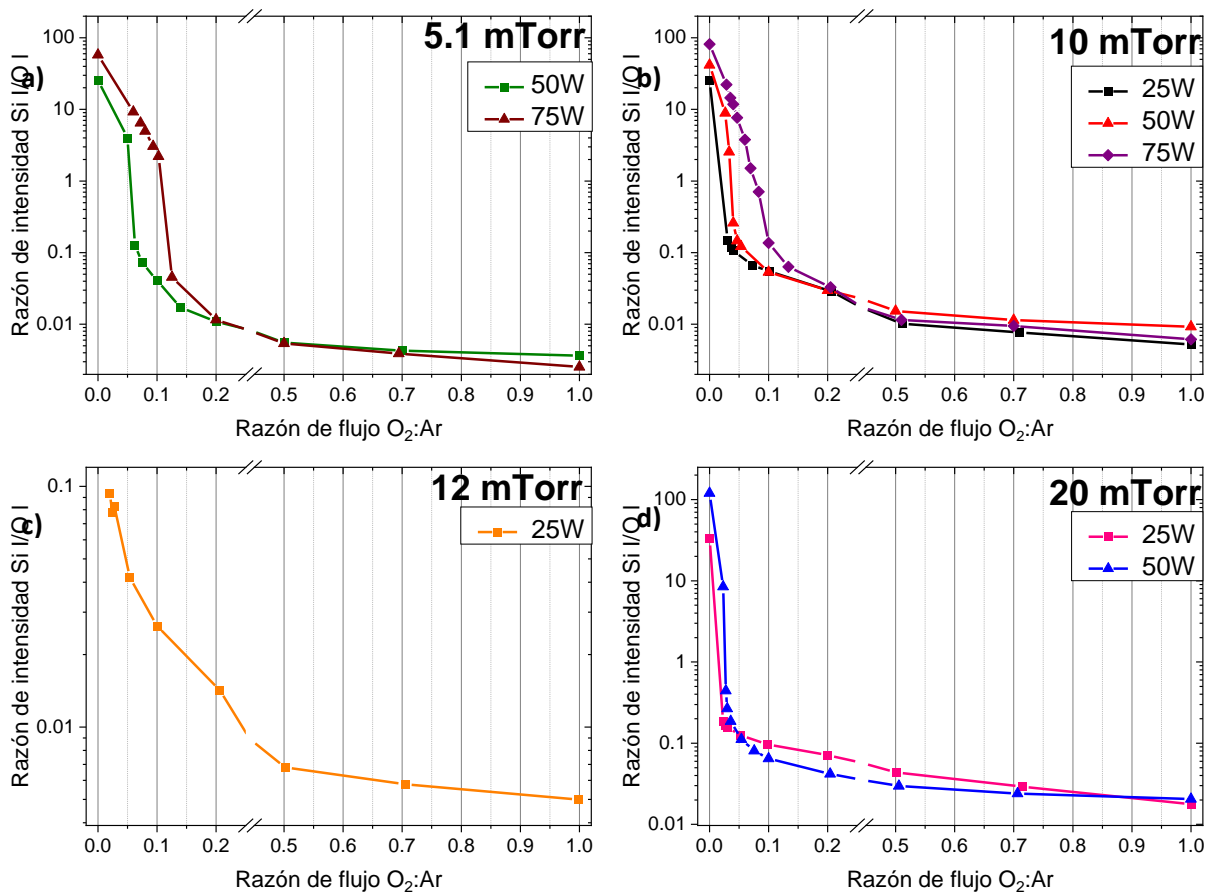
Otra forma de comparar las curvas de caracterización es por presiones de trabajo. En la Figura 29 se muestran las curvas correspondientes a la potencia de 25 W realizadas a las presiones de trabajo de 10, 12 y 20 mTorr.

El papel que juega la presión de trabajo está directamente relacionado con el proceso de envenenamiento. A mayor presión existe una mayor probabilidad de envenenar el blanco por quimisorción, esto quiere decir, que existe una mayor probabilidad adsorción química que física. Por esta razón es que se necesita una menor cantidad de  $R_{O_2:Ar}$  para que ocurra la transición de las etapas de envenenamiento.



**Figura 29.** Curvas de caracterización a potencia de 25 W y presión de trabajo de 10, 12 y 20 mTorr en función de  $R_{O_2:Ar}$ . Se muestra el comportamiento de las intensidades de las líneas de emisión correspondientes a las especies de: a) O I y b) Si I. c) Voltaje.

Si bien el análisis de las intensidades de las distintas líneas de emisión de manera individual permite observar cómo cambian respecto al aumento de gas reactivo, resulta complicado analizar la relación directa entre dos líneas específicas. Una manera de resolver esto es realizar un cociente entre las intensidades de dos especies, de manera que se puede comparar cómo cambian una respecto a la otra. Además, resulta útil el uso de cocientes para comparar distintos experimentos y minimizar posibles fuentes de error, sobre todo en el caso de los experimentos de películas individuales.



**Figura 30.** Curvas de caracterización a presión y potencia constante en función de  $R_{O_2:Ar}$ . Se muestra el comportamiento de la razón de intensidad del cociente Si I/O I. a) 5.1 mTorr 50 y 75 W. b) 10 mTorr 25, 50 y 75 W. c) 12 mTorr 25 W. d) 20 mTorr 25 y 50 W.

En la Figura 30 Se muestra el comportamiento del cociente Si I/O I. En base a esta figura, se identificaron las etapas de envenenamiento del blanco que se muestran en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Clasificación de las etapas de envenenamiento de las curvas de caracterización.

Presión (mTorr)	Potencia (W)	Etapas de envenenamiento		
		Razón $O_2:Ar$		
		Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3
5.1	50	0.05-0.06	0.075-0.14	0.2-1
	75	0.06-0.1	0.012-0.2	0.3-1
10	25	N/A <sup>1</sup>	0.03-0.07	0.1-1
	50	0.02	0.03-0.1	0.2-1
	75	0.02-0.07	0.08-0.2	0.21-1
12	25	N/A	0.02-0.2	0.3-1
20	25	N/A	0.02-0.05	0.1-1
	50	0.02	0.03-0.1	0.2-1

No en todas las curvas de caracterización se observan las 3 etapas de envenenamiento del blanco, esto por cuestiones de limitaciones del equipo, dado que se necesita una menor cantidad de  $R_{O_2:Ar}$  lo cual no permitía el controlador de flujo y el volumen de la cámara de síntesis. Cada una de las etapas está determinada por un cambio del comportamiento de la pendiente de reducción del cociente de intensidades. La primera etapa está caracterizada por una emisión relativamente intensa de Si I, lo cual sucede cuando hay poca concentración de  $O_2$  en la cámara y, por tanto, la emisión de O I es baja. Al aumentar la  $R_{O_2:Ar}$ , nos encontramos en la etapa 2, existe un aumento drástico de la emisión de O I y, al mismo tiempo una reducción de la emisión de Si I debido a la disminución del tamaño del *racetrack* sin formación de compuesto. Así el cociente Si I/O I tiene una pendiente negativa pronunciada. Finalmente, en la etapa 3, el blanco podría encontrarse completamente cubierto en su superficie de algún compuesto  $SiO_x$ . Entonces, la emisión de Si I es mínima y prácticamente constante, mientras que la de O I tiende a aumentar, en menor tasa que la etapa 2, debido al aumento de la concentración de  $O_2$  en la cámara.

Es necesario identificar cuándo se envenena el blanco para poder determinar las mejores condiciones de depósito. Revisando en la literatura, se puede notar que dicha condición depende de muchos factores, por lo que resulta casi imposible determinar una condición única para diferentes sistemas de depósito. Por lo que resulta más conveniente realizar tal caracterización para cada sistema particular en lugar de tratar de encontrar la condición óptima para un determinado material a prueba y error. Por ejemplo, al utilizar las condiciones de depósito reportadas en otros trabajos, no necesariamente se obtendrán las mismas propiedades de las películas. Es aquí en donde el estudio de la espectroscopía de la emisión óptica del plasma resulta necesario y útil para identificar con mayor precisión estos cambios entre las 3 etapas de envenenamiento. Considerando los resultados de las curvas de caracterización se hizo la selección de las condiciones de depósitos individuales para las películas delgadas. Dado que nos interesa sintetizar películas porosas, es de mayor importancia realizar los depósitos en la etapa 2 y 3. El cociente Si I/O I se utilizará como referencia para comparar las distintas condiciones en las que se crecieron dichas películas delgadas.

## 4.2 Síntesis de películas delgadas

Considerando los análisis de las 8 curvas de caracterización se optó por seleccionar de 2 a 3 puntos de cada una de éstas, para hacer los depósitos individuales de las películas delgadas y posteriormente caracterizarlas. En la Tabla 5 se muestran las condiciones de depósito empleadas para tal propósito. La

nomenclatura para identificar las distintas muestras de este estudio es la siguiente: Los primeros dos dígitos se corresponden a  $R_{O_2:Ar}$ . Seguido de la letra A, B, o C que se refiere a las potencias de 25 W, 50 W y 75 W respectivamente. Los últimos 2 dígitos se refieren a la presión de trabajo.

**Tabla 5.** Condiciones de depósito de las películas delgadas.

Muestra	Presión (mTorr)	Potencia (W)	$R_{O_2:Ar}$	Muestra	Presión (mTorr)	Potencia (W)	$R_{O_2:Ar}$
20B5 <sup>2</sup>	5.1	50	0.2	25C10	10	75	0.25
50B5	5.1	50	0.5	50C10	10	75	0.5
20C5	5.1	75	0.2	20A12	12	25	0.2
50C5	5.1	75	0.5	50A12	12	25	0.5
70C5	5.1	75	0.7	70A12	12	25	0.7
3A10	10	25	0.03	1A20	20	25	0.012
10A10	10	25	0.1	5A20	20	25	0.05
50A10	10	25	0.5	10A20	20	25	0.1
5B10	10	50	0.05	50A20	20	25	0.5
15B10	10	50	0.15	5B20	20	50	0.05
50B10	10	50	0.5	20B20	20	50	0.2
10C10	10	75	0.1	50B20	20	50	0.5

<sup>2</sup>20B5: El número 20 corresponde a  $R_{O_2:Ar}$  de 0.2, B potencia de 50W y 5 presión de trabajo de 5.1 mTorr

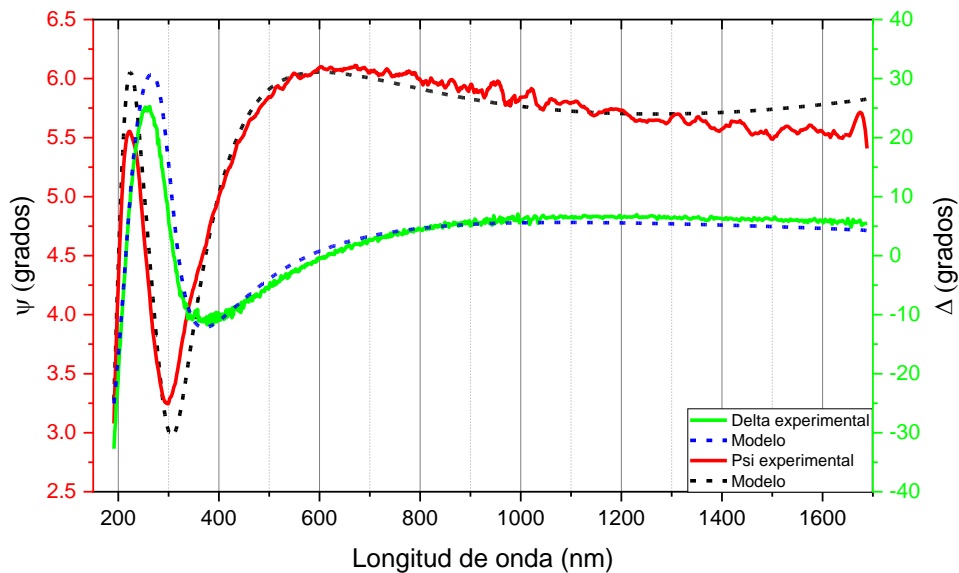
Una vez que se realizaron las películas la primera caracterización fue por espectro-elipsometría. En la siguiente sección se muestran estos resultados.

#### 4.2.1 Caracterización por espectroscopia elipsométrica

A cada una de las películas se les realizó un análisis de espectro-elipsometría para conocer sus propiedades ópticas. Para la medición de las películas, se hizo incidir el haz de luz siempre en la misma posición relativa de cada película, de manera que se pudieran comparar los resultados entre los distintos experimentos. La medición se realizó en el centro del sustrato de vidrio, y a partir de dichas mediciones se lograron obtener los perfiles tanto del índice de refracción ( $n$ ) como del coeficiente de extinción ( $k$ ) de las películas fabricadas.

Los ajustes se realizaron por el modelo de EMA utilizando la teoría de Bruggeman, esto permitió obtener la composición de la película y el porcentaje de huecos que están directamente relacionados con el

porcentaje de porosidad. El modelo de Bruggeman se encuentra previamente descrito en la sección 2.4.2. En la Figura 31, se observan los parámetros elipsométricos experimentales  $\psi$  la curva roja y  $\Delta$  la curva verde, aplicando el modelo de EMA-Bruggeman. De la figura se aprecia, en la región del UV cercano (200-380nm), una variación en amplitud de  $\psi$  y  $\Delta$ , esto indica que esta región hay una resonancia, es decir existe una pequeña absorción, siendo un comportamiento común en materiales dieléctricos. En la región del 400nm al 1650nm, el parámetro elipsométrico  $\Delta$  es muy sensible al cambio de grosor o variación en las propiedades ópticas, y se puede ver que  $\Delta$  es muy cercano a cero permaneciendo casi-constante, el material en esta región es transparente o dieléctrico.



**Figura 31** Medición experimental por elipsometría de la muestra 50B5 y su ajuste por el modelo de EMA con un error cuadrático medio (MSE) de 4.85.

En la Tabla 6 se muestra un ejemplo de los ajustes realizados con el modelo de EMA-Bruggeman, la tabla completa con todos los resultados de las películas individuales se encuentra en el anexo 1. En todos los ajustes realizados se obtuvo un MSE menor a 10, esto representa que el ajuste realizado es muy bueno. La tabla indica el porcentaje de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}$ , a-Si y huecos, además del índice de refracción y coeficiente de extinción en  $\lambda=550\text{nm}$  y su tasa de depósito.

**Tabla 6.** Datos elipsométricos de la película 50B5.

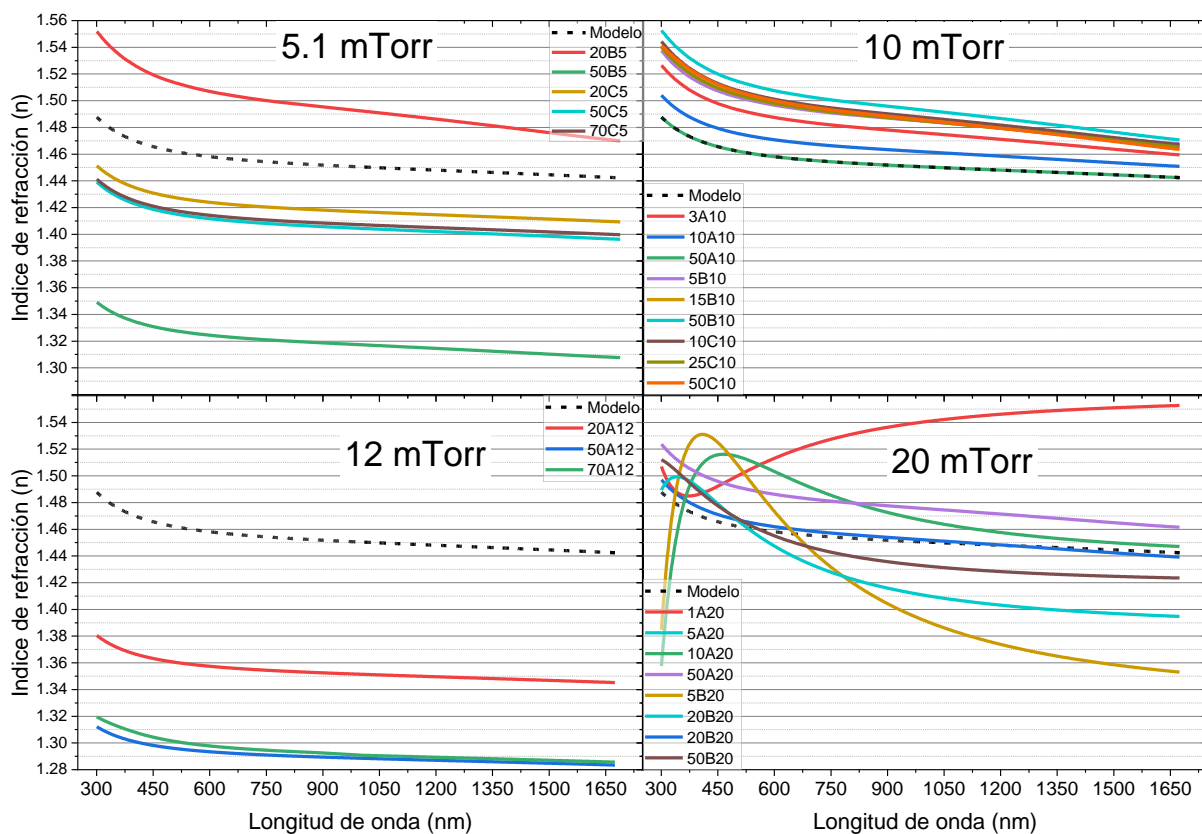
Muestra	$n_{550\text{ nm}}$	$k_{550\text{ nm}}$	SiO <sub>2</sub> (%)	a-Si (%)	Huecos (%)	Tasa de depósito (nm/min)	Rugosidad (nm)	MSE
50B5	1.326	0.001	67.2	1.1	31.7	14.5	0	4.85

En la Figura 32 se muestra el índice de refracción de las películas con respecto a la longitud de onda, estas fueron divididas en 4 regiones por presiones de trabajo: a) 5.1 mTorr, b) 10 mTorr, c) 12 mTorr y d) 20 mTorr, permitiendo ver la influencia de la presión en las propiedades ópticas de las películas. La presión más baja de 5.1 mTorr (Figura 32a) permitió obtener películas con variación de índice de 1.32 a 1.51 en  $\lambda=550\text{ nm}$ , donde se obtuvo el mayor cambio: películas con 30% de porosidad, películas compactas de SiO<sub>2</sub> y películas con presencia de silicio amorfo (a-Si). En la presión de 10 mTorr, se varió la potencia de 25 W a 75 W y con el modelo de EMA, sólo se obtuvieron películas con presencia de a-Si y películas compactas, sin formar porosidad en las películas resultantes. La Figura 32c) se muestra la presión de trabajo de 12 mTorr, y potencia de 25 W, en este caso el parámetro que se modificó únicamente fue la  $R_{O_2:Ar}$ , esto permitió obtener películas con una variación de índice en 550 nm de 1.28 a 1.32. La Figura 32d) con una presión alta de 20 mTorr, con potencias de 25 W y 50 W y variación de la  $R_{O_2:Ar}$ , se obtuvieron películas de índice alto con poca presencia de a-Si, pero presentaron una alta proporción de monóxido de silicio (SiO).

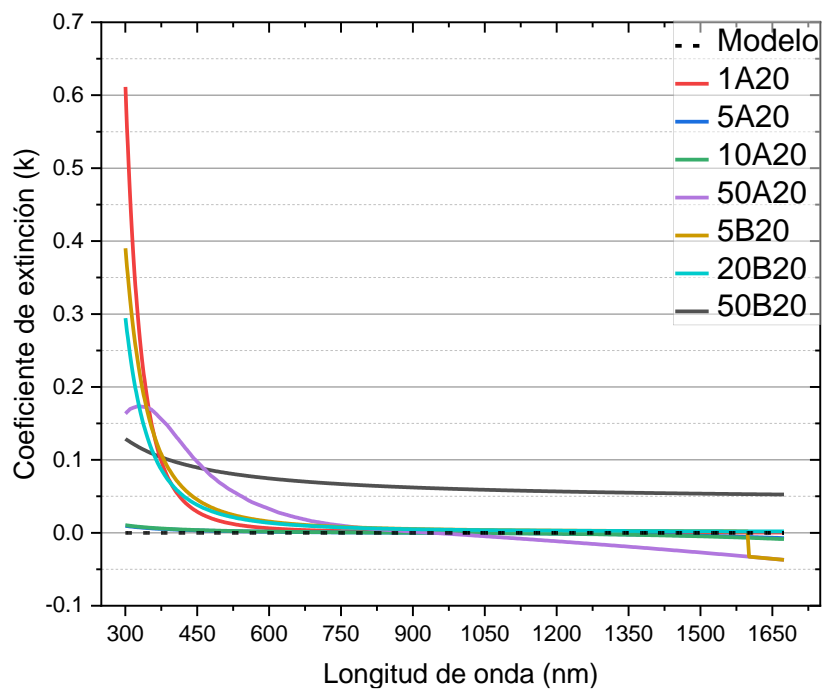
En todo el análisis para las presiones de a) 5 mTorr, b) 10 mTorr, y c) 12 mTorr, la presencia de a-Si menor al 1%, sin contribuir en el rango del espectro visible, a diferencia de la presencia de huecos, donde existe una contribución considerable al disminuir el índice de refracción. En la Figura 32d) de 20 mTorr se muestra una gran variación del índice de refracción, siendo mayor al del SiO<sub>2</sub> compacto. El aumento del índice es debido a que hay presencia de monóxido de silicio (SiO) y silicio amorfo (a-Si).

En la Figura 33 se muestra la comparación del coeficiente de extinción de una película compacta con una composición del 100% SiO<sub>2</sub>, con un índice de refracción de 1.46 a 550 nm. El significado físico del valor de k dice qué tanto es absorbida la luz a medida que viaja a través de un material. A medida que k aumenta, disminuye su transparencia.





**Figura 32.** Variación del índice de refracción a distintas presiones de trabajo: a)5.1 mTorr, b)10 mTorr, d)12 mTorr y d)20 mTorr.



**Figura 33.** Coeficiente de extinción de las películas a una presión de trabajo de 20 mTorr.

A menor valor de  $R_{O_2:Ar}$  mas alto es el coeficiente de extinción. Esto es porque corresponde a la etapa 1 de envenenamiento, donde aún existe emisión de Si I y por lo tanto de átomos de Si que llegan al sustrato sin enlazarse, lo cual se refleja en el porcentaje de a-Si indicado por el modelo de EMA-Bruggeman. Esta podría ser una de las razones por la cual a simple vista se observaba una alta opacidad en las películas.

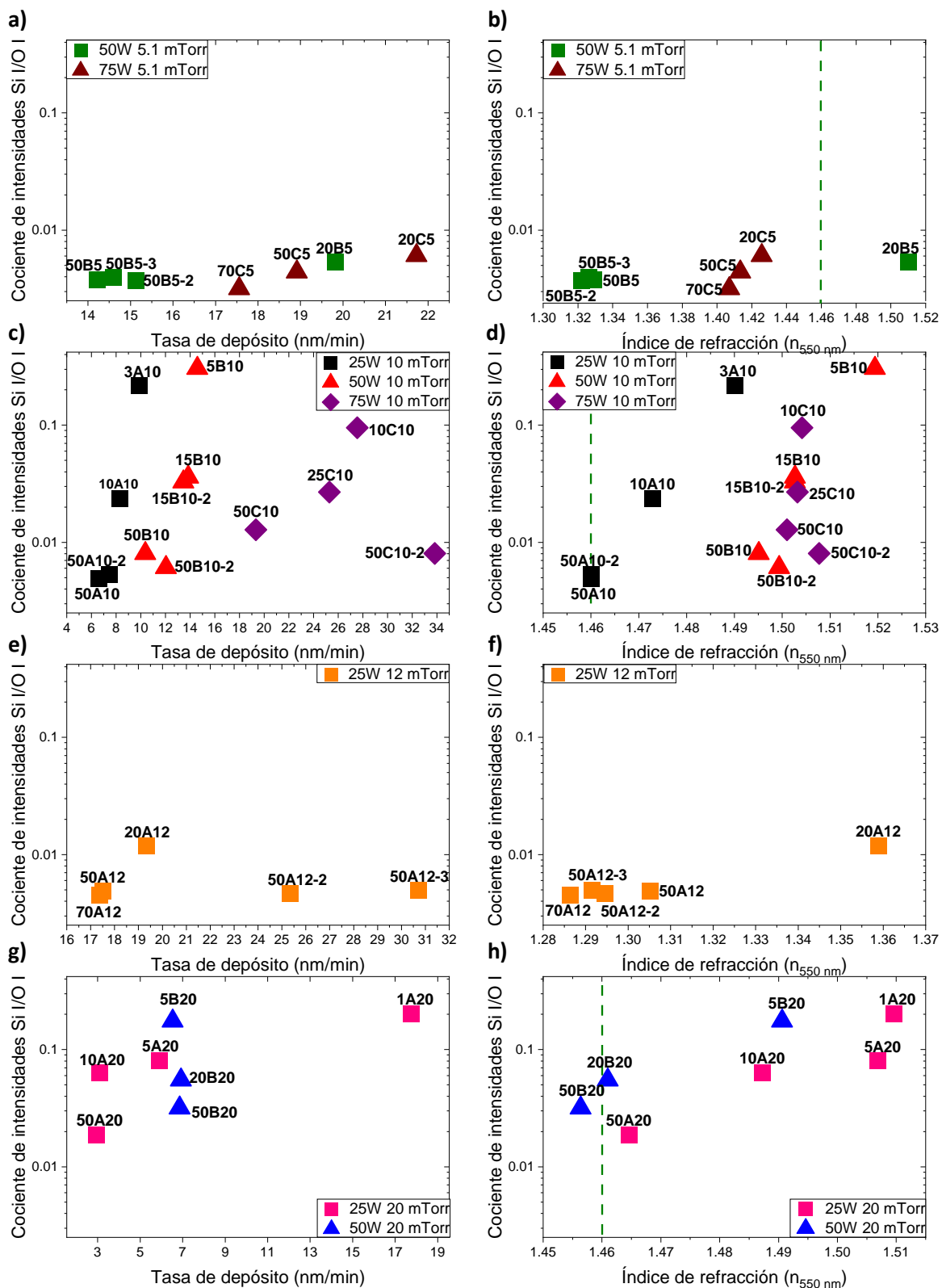
#### 4.2.2 Asociación de las propiedades de las películas con el plasma

Primeramente, se analizó el comportamiento de distintos cocientes respecto al valor de  $R_{O_2:Ar}$ . Se encontró que algunos de ellos no mostraban una relación clara entre ambos parámetros, ya que presentaban una gran dispersión de datos. Por tal razón se decidió no considerar todos los cocientes, sino únicamente el cociente de Si I/O I y el de Ar I/O I. En el caso del plasma cerca del sustrato solamente se analizó el cociente Ar I/O I debido a que ya no es posible detectar la emisión de Si I en esta parte de la columna de plasma. Es importante recordar que este análisis de los cocientes se realiza después de realizar los depósitos.

Como se mencionó anteriormente, uno de los objetivos del uso de la técnica de espectroscopía del plasma en este trabajo es estudiar la relación que existe entre las propiedades de las películas delgadas y el comportamiento del plasma. A continuación, se presentará la variación en la tasa de depósito y el índice de refracción en función del cociente Si I/O I para el plasma cerca del blanco, así como también los resultados del cociente Ar I/O I para el plasma cerca del sustrato.

En la Figura 34 es posible observar diversos resultados. En términos generales, la tendencia del índice de refracción, así como el valor del cociente Si I/O I no es indiscriminadamente decreciente al aumentar la presión de trabajo. Algunos cocientes son iguales a pesar del cambio de presión, pero la tasa de depósito y el índice de refracción son distintos. Esto se relaciona con el camino libre medio el cual es distinto en cada presión de trabajo, a menor presión, mayor es el camino libre medio. Por lo tanto, las películas sintetizadas a una presión de 20 mTorr tienen el menor camino libre medio, seguido de 12 mTorr, 10 mTorr y finalmente 5.1 mTorr con el mayor valor. La influencia de este parámetro se discutirá en el capítulo 5.

En la Figura 34 a) y b) se muestra la tasa de depósito e índice de refracción a una presión de 5.1 mTorr. El comportamiento está en función del valor de la  $R_{O_2:Ar}$  donde al aumentar ocasiona que disminuya el valor del cociente, la tasa de depósito y el índice de refracción.



**Figura 34.** Tasa de depósito e índice de refracción en función del cociente Si / O | plasma cerca del blanco para las presiones de 5.1 mTorr (a y b respectivamente), 10 mTorr (c y d respectivamente), 12 mTorr (e y f respectivamente) y 20 mTorr (g y h respectivamente) La línea punteada es el índice de refracción de una película compacta con una composición del 100% de SiO<sub>2</sub>.

Este resultado concuerda con lo que se esperaría debido a que un blanco más envenenado (etapa 2 y 3) ocasiona que se deposite menor cantidad de material sobre el sustrato, lo que finalmente fomenta la creación de una estructura porosa.

Un alto cociente  $S_i/O_i$  indica mayor erosión del blanco y por consiguiente más material es eyectado, por ejemplo, se puede ver el cambio en la Figura 34 a) y b) de 5.1 mTorr que los puntos se encuentran en la parte inferior de la gráfica, mientras que en c) y d) de 10 mTorr incrementan y se encuentran con mayor distribución

A medida que incrementa la presión de trabajo disminuye el camino libre medio lo cual ocasiona un aumento en el grado de ionización, estos iones son los que remueven el material de la superficie del blanco. Pero al aumentar la presión de trabajo también disminuye la tasa de depósito, es decir, aunque proviene más material del blanco, no llega en su totalidad al sustrato por la cuestión de las colisiones que suceden en el transporte (ver capítulo 5). Entonces, a partir del aumento de presión, el cociente empieza a crecer y la tasa de depósito disminuye.

En la Figura 34c) y d) se muestra la tasa de depósito e índice de refracción a una presión de 10 mTorr. En 75 W la alta potencia disminuye el envenenamiento del blanco y favorece el depósito de silicio amorfo lo cual incrementa el índice de refracción. Se observa que en 50 W y 75W es mayor que 1.46, estas potencias generan más iones (mayor corriente) en comparación con 25W y la mayor cantidad de iones promueve una mayor erosión del blanco. Las repeticiones en la tasa de depósito en 50 W y 75 W comienzan a ser distintas porque disminuye el camino libre medio. A medida que aumenta la presión de trabajo la tasa de depósito ya no es tan controlable, pero el índice de refracción se sigue manteniendo.

En la Figura 34 e) y g) se muestra la tasa de depósito e índice de refracción a una presión de 12 mTorr. En esta presión en específico la tasa de depósito de las películas repetidas se encuentran muy dispersas. Pero el índice de refracción es el mismo, es decir, la composición de la película es igual.

En la Figura 34 a) y b) se muestra la tasa de depósito e índice de refracción a una presión de 20 mTorr es el caso con la menor tasa de depósito. En esta presión de trabajo, la medición por elipsometría indicaba la presencia de SiO el cual posee un índice de 2 en  $\lambda=550$  nm, así como también silicio amorfo los cuales contribuyen al valor del índice de refracción efectivo haciendo que este incremente y sea mayor al del SiO<sub>2</sub> ( $n_{550}=1.46$ ).

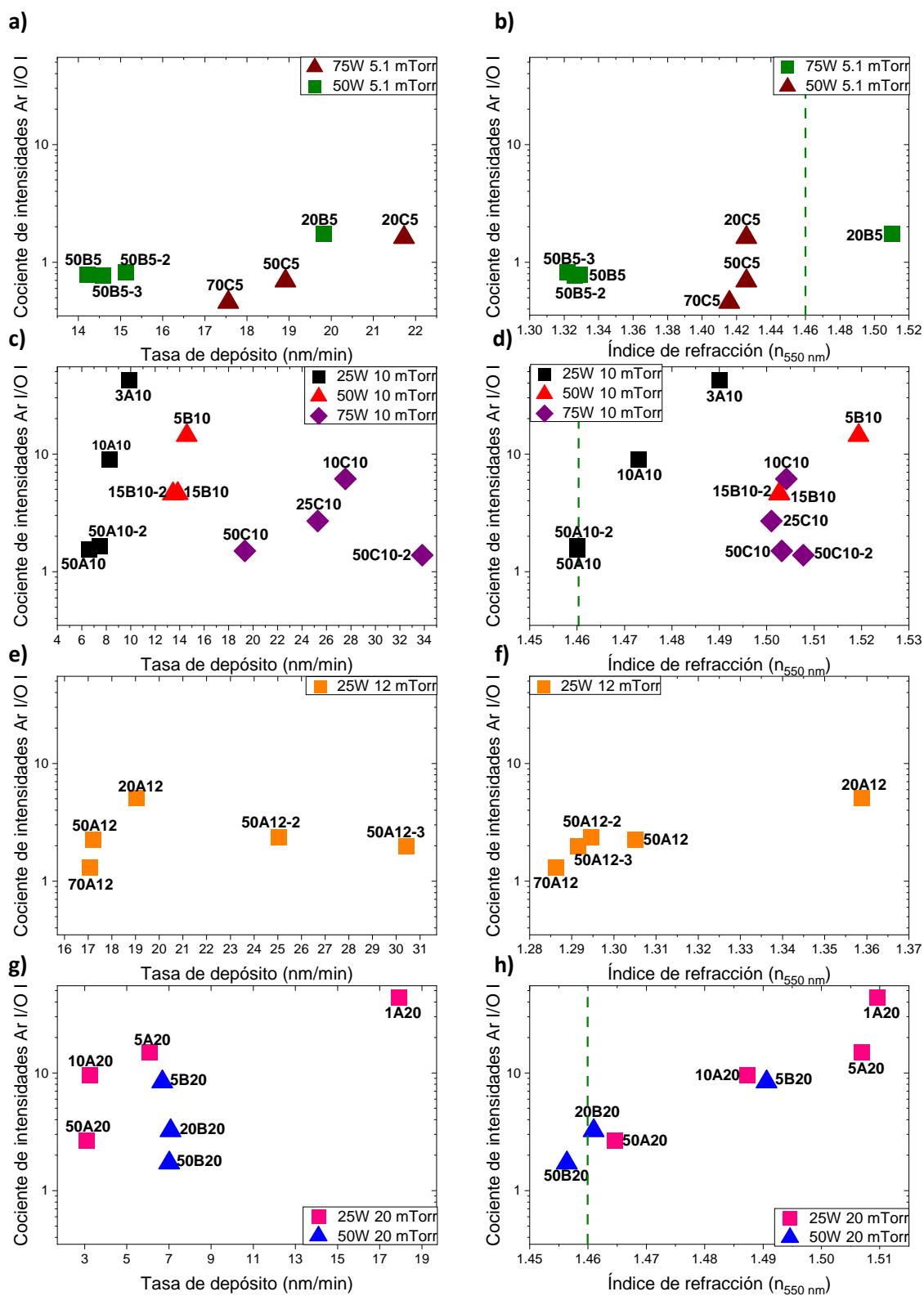
El otro cociente analizado es el de Ar I/O I del plasma cerca del sustrato. Al trabajar a presión constante, conforme incrementa la  $R_{O_2:Ar}$  la presión parcial de oxígeno aumenta y por consiguiente la de argón disminuye. Proporcionalmente hay cada vez más oxígeno en la cámara y en la emisividad del plasma se traduce en una disminución de la intensidad del Ar I. Conforme el oxígeno se hace más abundante la probabilidad de que los electrones secundarios tengan como objetivo al oxígeno aumenta y el argón disminuye. El comportamiento de este cociente es básicamente el mismo al de Si I/O I, pero al capturar la emisión en otro espacio en la columna del plasma, se obtiene un análisis espacial del plasma, en este caso se obtiene información de las especies desde el blanco hasta el sustrato.

En la Figura 35 se observa que el comportamiento está en función del valor de la  $R_{O_2:Ar}$  donde al aumentar este valor ocasiona que disminuya el valor del cociente, la tasa de depósito y el índice de refracción, como sucede en el cociente Si I/O I. Entonces, aunque el sistema de espectroscopía no esté enfocado en capturar el plasma cerca del blanco, también es posible identificar las etapas de envenenamiento.

La tendencia que ocurre en cada una de las presiones de trabajo es muy similar al cociente Si I/O I. Pero a presiones de 12 mTorr las películas no son repetibles. Por ejemplo, es posible notar que esas repeticiones no tienen exactamente el mismo valor del cociente, teniendo una mayor sensibilidad el cociente Ar I/O I del sustrato. Esto se puede deber a que brinda información sobre las partículas que llegan al sustrato, lo cual depende del camino libre medio.

Después de analizar estos dos cocientes, es posible notar varios comportamientos. El valor del cociente no es una cantidad absoluta, sino que depende de la presión de trabajo. En 5 mTorr se observa que bajo la misma presión y misma  $R_{O_2:Ar}$  pero distinta potencia 50B5 y 50C5 (50w y 75W, respectivamente), el cociente es mayor a los 75W, porque se erosiona más el blanco. En esta potencia, es más grande la intensidad de la línea de silicio que está en el numerador. Lo mismo sucede en 20 mTorr en 20B5 y 20C5 (50W y 75W). Por lo tanto, el cociente funciona como indicativo para determinar la etapa de envenenamiento, la tasa de depósito y el índice de refracción de la película mientras se mantenga la misma presión de trabajo.

No es suficiente trabajar a una presión alta para obtener películas porosas, sino que es necesario identificar las 3 etapas de envenenamiento. La energía de salida del silicio proveniente del blanco que se encuentra en la etapa 3 de envenenamiento, es menor que la energía de eyección de la etapa 2 o 1.



**Figura 35.** Tasa de depósito e índice de refracción en función del cociente Ar /O I plasma cerca del sustrato para las presiones de 5.1 mTorr (a y b respectivamente), 10 mTorr (c y d respectivamente), 12 mTorr (e y f respectivamente) y 20 mTorr (g y h respectivamente) La línea punteada es el índice de refracción de una película compacta con una composición del 100% de  $\text{SiO}_2$ .

Si hay menor grado de envenenamiento la discrepancia en la tasa de depósito disminuye. Pero en esas etapas se tiene silicio amorfo sin enlazar en las películas, lo que hace que aumente el índice de refracción y el coeficiente de extinción sea mayor a 0.01, es decir, la película presenta absorción.

Además, al decir que se trabaja a una presión alta este valor es relativo, dependiendo del sistema de depósito, en el caso de esta cámara el umbral es 12 mTorr, este es el límite de presión de trabajo porque presiones mayores favorecen a la formación de otras fases del material. En todos los casos se cumple que, bajo una misma presión de trabajo, mientras mayor sea la etapa de envenenamiento disminuye el valor de los cocientes Si I/O I, Ar I/O I, la tasa de depósito y el índice de refracción. A excepción del caso a 12 mTorr, donde el proceso de depósito ya no es sólo una cuestión de lo que ocurre en el plasma cerca del blanco, sino que además entra en juego el proceso de transporte.

En las presiones de 5.1 mTorr y 12 mTorr se obtuvieron películas porosas de índice de refracción de 1.30 a  $\lambda=550$  nm. La formación de porosidad fue por distintos mecanismos, a baja presión de debe a un exceso de energía mientras que a 12 mTorr es por una deficiencia. En el capítulo 5 se discutirán particularmente estos dos resultados.

#### 4.2.3 Caracterizaciones adicionales de películas selectas

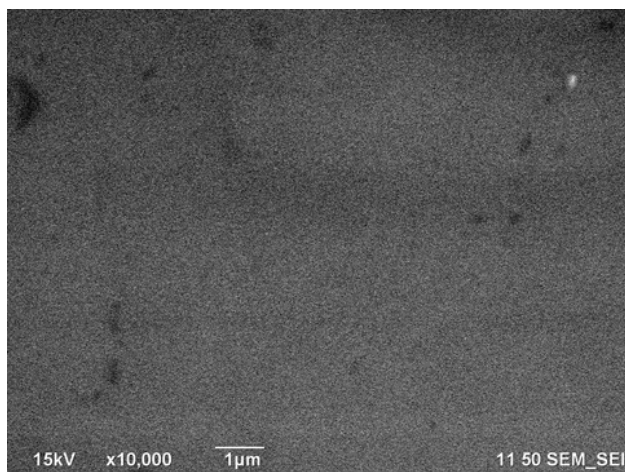
A partir de los resultados anteriormente obtenidos por la técnica de espectro-elipsometría, se seleccionaron las películas más significativas para realizarles caracterizaciones adicionales. Esto con el fin de investigar la morfología o estructura superficial de estas muestras mediante Microscopía electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM); así como corroborar su composición mediante espectroscopía Raman. En la Tabla 7 se muestran las condiciones de depósito de dichas películas.

**Tabla 7.** Películas selectas para la realización de caracterizaciones adicionales.

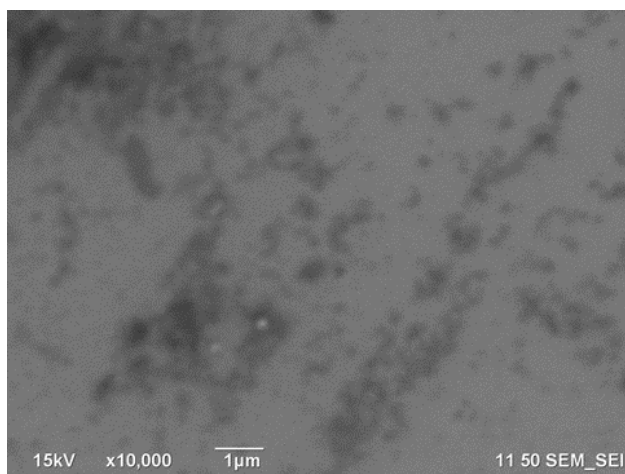
Muestra	Presión (mTorr)	Potencia (W)	$R_{O_2:Ar}$	$n_{550\text{ nm}}$
50B5	5.1	50	0.5	1.32
50A10	10	25	0.5	1.46
5A12	12	25	0.5	1.30
50A20	20	25	0.5	1.50

#### 4.2.3.1 Resultados de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Con el fin de analizar la influencia de la presión de trabajo en la morfología de las películas con distinto grado de porosidad, se midió la superficie de 3 películas en las que se mantuvo constante la  $R_{O_2:Ar}$  y la potencia, siendo de 0.5 y 25 W, respectivamente. La variación de presión de trabajo fue de 10 mTorr (50A10), 12 mTorr (50A12) y 20 mTorr (50A20).

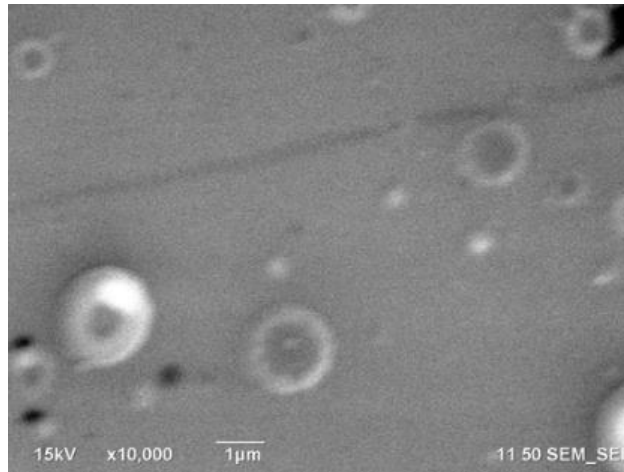


**Figura 36.** Micrografía de SEM superficial de la película a) 50A10 ( $n_{550\text{ nm}}=1.46$ )



**Figura 37.** Micrografía de SEM superficial de la película ) 50A12 ( $n_{550\text{ nm}}=1.30$ ).



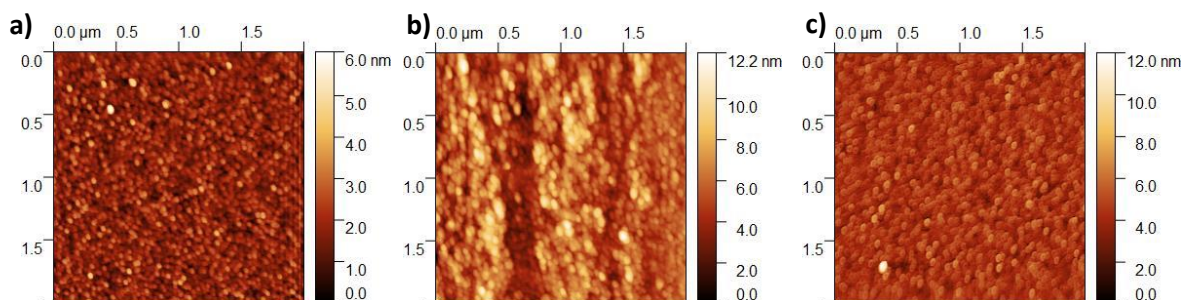


**Figura 38.** Micrografía de SEM superficial de la película 50A20 ( $n_{550\text{ nm}} = 1.50$ )

En las figuras se muestran las micrografías superficiales de las películas 50A10 película compacta (ver Figura 36), b) 50A12 película con 30% de porosidad (Figura 37) y 50A20 película con 40% de SiO (ver Figura 38) de acuerdo con los resultados de espectro-elipsometría. Las imágenes del microscopio electrónico de barrido se tomaron a 10,000 aumentos para cada una de las películas. Las películas 50A10 (ver Figura 36) y la película 50A12 (ver Figura 37) presentan una superficie uniforme con poca rugosidad, aunque para la 50A12 se observa un cambio de contraste que puede indicar que existen zonas con una mayor concentración de material, que podría deberse a un ligero aumento de rugosidad respecto a la anterior, existen zonas uniformes de una micra cuadrada similar a la rugosidad que presenta la película 50A10. La porosidad que se detecta por elipsometría es de tamaño nanométrico, por lo tanto, no es posible observarla en estas micrografías, debido a la resolución del equipo. En la película 50A20 (ver Figura 38) se tienen esferas de cúmulos de material. Esta película al ser analizada por espectro-elipsometría indicaba la presencia de 3 materiales distintos: SiO<sub>2</sub>, SiO y silicio amorfo. La formación de las esferas en esta película podría deberse a que la presión de 20 mTorr posiblemente induce un calentamiento del sustrato durante la síntesis debido a un mayor número de colisiones de partículas desde la fase gaseosa.

#### 4.2.3.2 Resultados de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Posteriormente, se realizó una medición por AFM de las películas 50A10 y 50A12, la película 50A20 fue excluida debido a que la morfología superficial no la hacía apta para esta caracterización, ya que podía dañar la punta del equipo por la presencia de estas esferas de cúmulos de material. La ventana de medición es de 2x2 micras.



**Figura 39.** Micrografías de AFM de las películas: a) 50A10 ( $n_{550\text{ nm}}=1.46$ ), b) 50A12 ( $n_{550\text{ nm}}=1.30$ ) y c) 50B5 ( $n_{550\text{ nm}}=1.32$ ).

**Tabla 8.** Rugosidad medida por AFM de las películas 50B5, 50A10 y 50A12

Muestra	Rugosidad (nm)
50A10	0.553
5A12	1.55
50B5	0.701

En la Figura 39a) se observa que el tamaño de grano es uniforme y se encuentran dispersados homogéneamente a lo largo de toda el área de medición, teniendo una baja rugosidad con un valor RMS de 0.553 nm. Uno de los mecanismos para la formación de porosidad es debido a la baja energía con la que llegan las partículas a la superficie en el sustrato, por lo tanto, las islas de material no alcanzan a coalescer, como se mencionó en el diagrama de Thornton (sección 2.3.3). Un ejemplo de lo anterior se observa en la Figura 39b), la distribución de los granos es más aleatoria, observando que en algunas zonas es mayor cúmulo de material con una rugosidad RMS de 1.55 nm.

En esta película porosidad es tal que provoca una disminución índice de refracción de  $n_{550}=1.30$ , lo cual se debe a la presión de trabajo de 12 mTorr, que en este sistema de depósito es considerada alta presión. También se obtuvieron películas porosas de bajo índice ( $n_{550}=1.32$ ) pero a una presión de trabajo de 5.1 mTorr. En este caso ocurrió un mecanismo distinto para la formación de porosidad, la energía con la que las partículas llegaban al sustrato era muy alta, lo suficiente como para remover el material de la misma película. En esta condición de depósito, en la película 50B5 se observa que la distribución del tamaño de grano también es uniforme, con una rugosidad de 0.701 nm.

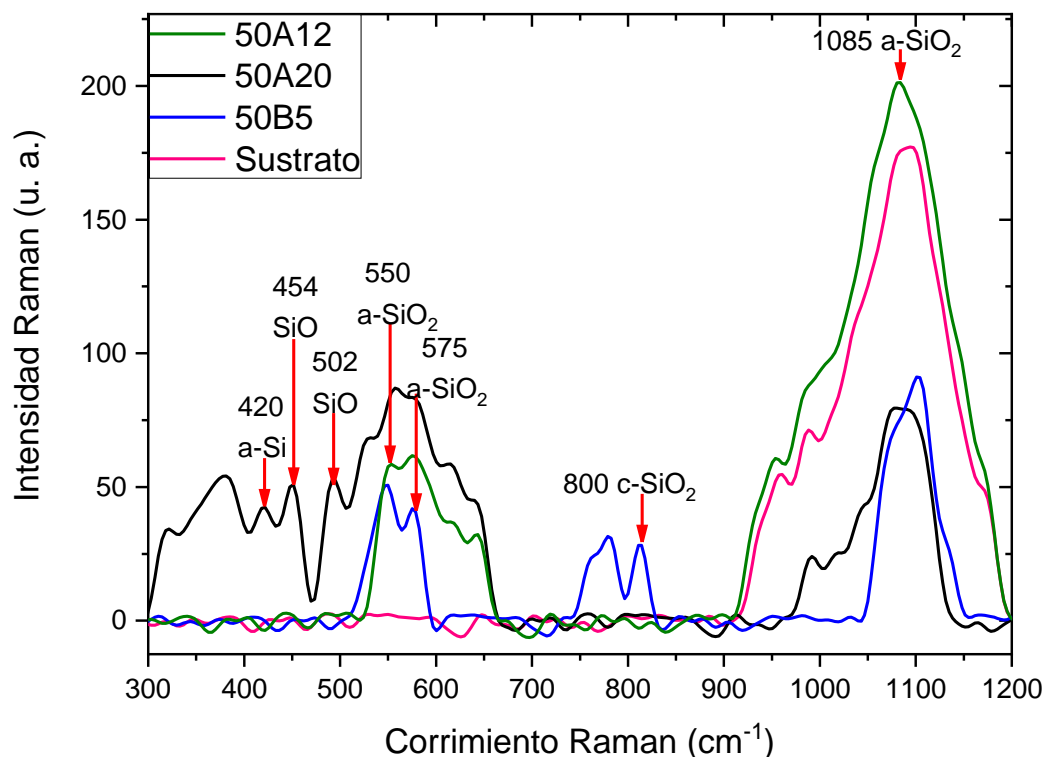
### 4.2.3.3 Resultados de Espectroscopía Raman

Se hizo un estudio para determinar la composición de las muestras 50B5 (porosa a baja presión), 50A12 (porosa a alta presión) y 50A20 (índice de refracción alto).

La espectroscopia Raman mide la frecuencia de vibración de los enlaces en los compuestos, esta frecuencia cambia dependiendo de la estequiometría. Para la identificación del espectro se tomó como referencia los trabajos de (Nguyen and Lefrant, 1986; Olivares et al., 2010).

En la Figura 40 se observa el espectro Raman. Las películas 50A12 y 50B20 solo tuvieron señales de  $\text{SiO}_2$  correspondientes a las bandas 550, 575, 800 y 1085. Mientras que la película 50A20 además de  $\text{SiO}_2$  también tuvo silicio amorfo (a-Si) en la banda de 420 y  $\text{SiO}$  en 454 y 502. Estos resultados son consistentes con que se obtuvo por espectro-elipsometría.

La película 50A20 cuenta con 3 compuestos distintos, por lo tanto, podría tratarse de una película subestequiométrica, un  $\text{SiO}_x$ . Debido a la composición, el índice de refracción es muy alto y el coeficiente de extinción también, por esta razón se trata de una película no apta para aplicaciones en filtros ópticos. Como las películas 50A12 y 50B20 solamente contienen  $\text{SiO}_2$  si pueden utilizarse como filtros antirreflejantes.

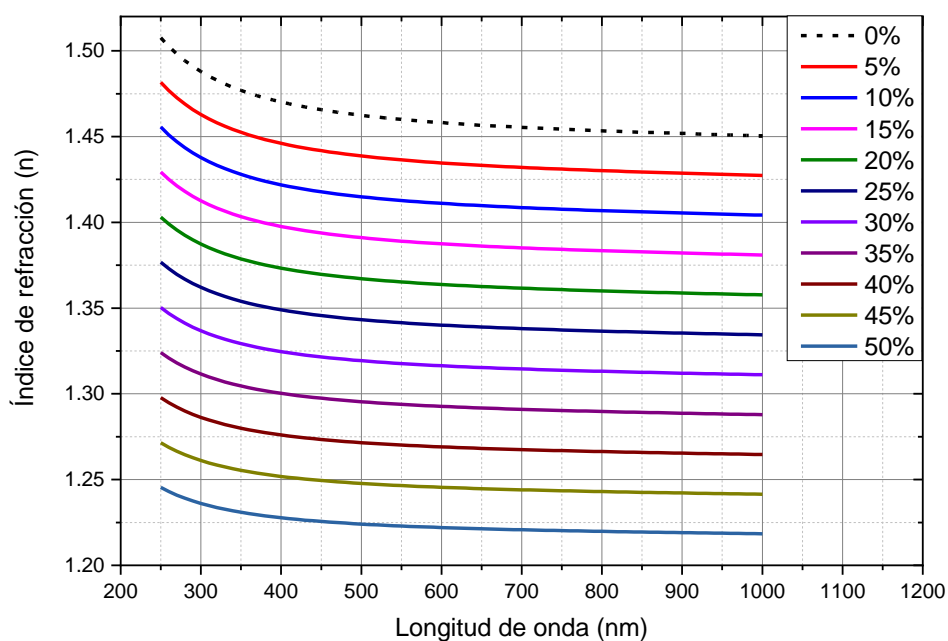


**Figura 40.** Espectro Raman de las películas 50A12, 50A20 y 50B5.

### 4.3 Diseño y síntesis del filtro antirreflejante

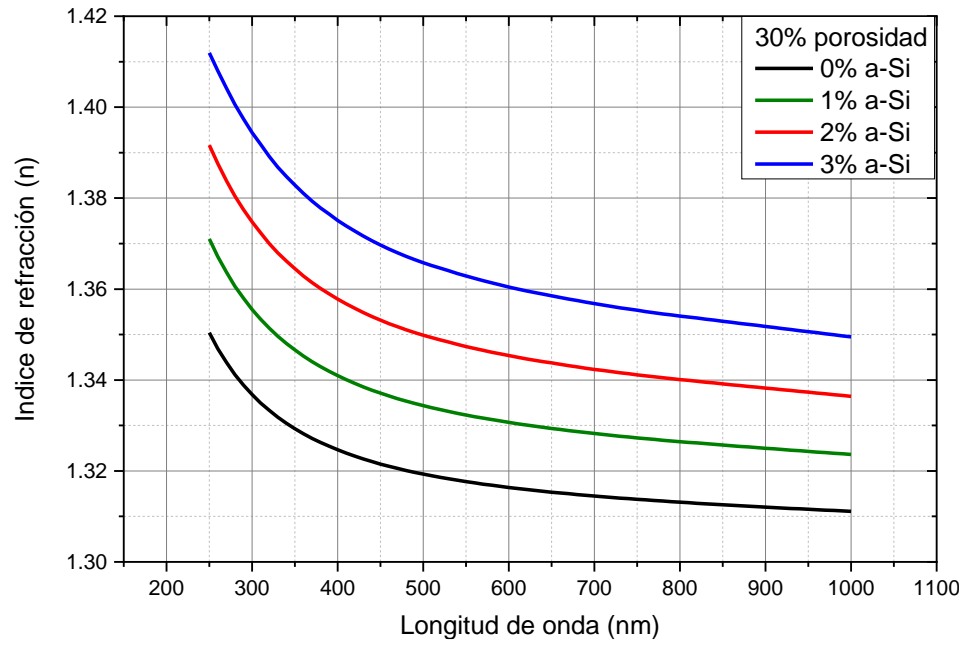
Una de las aplicaciones de las películas porosas que cuentan con un índice de refracción bajo, es la fabricación de filtros antirreflejantes. A continuación, se muestran las simulaciones de filtros antirreflejantes con distintas propiedades ópticas, seguido de la transmitancia obtenida por la técnica de espectrofotometría del filtro sintetizado.

La primera parte de las simulaciones consistió en obtener el índice de refracción de las películas de  $\text{SiO}_2$  en función del porcentaje de huecos. Para esto se utilizó el modelo de EMA-Bruggeman del software complete Ease para simular las propiedades ópticas y obtener el índice de refracción ( $n$ ).



**Figura 41.** Variación del índice de refracción de las películas delgadas de  $\text{SiO}_2$  en función del porcentaje de huecos.

Se observa que el índice de refracción disminuye a medida que aumenta el porcentaje de porosidad o el porcentaje de huecos. En Figura 41 se seleccionaron 2 materiales en el modelo de EMA-Bruggeman:  $\text{SiO}_2$  y huecos. Pero debido a que la técnica de pulverización catódica reactiva no es del todo perfecta, en ocasiones las películas pueden tener bajos porcentajes de silicio amorfo (a-Si). En la Figura 42 se muestra la contribución del a-Si en el índice de refracción simulando un 30% de grado de porosidad.



**Figura 42.** Variación del índice de refracción en una película con 30% de porosidad, considerando la formación de a-Si.

En  $\lambda=550$  nm el índice de refracción de una película con 30% de porosidad es del 1.317. Al incorporar a-Si en su composición incrementa el índice de refracción. Con 1% de a-Si se tiene  $n=1.33$ , con 2% 1.34 y con 3% 1.36. Aunque se tenga un aumento en el índice de refracción por la presencia de silicio amorfo, el índice de refracción es menor al índice de  $\text{SiO}_2$  compacto (1.46 en  $\lambda=550$ ).

Considerando una película delgada con 30% de porosidad y sin presencia de a-Si, se realizó el cálculo del espesor físico que debería de tener la película, para diseñar un filtro antirreflejante con espesor óptico de un cuarto de onda.

$$d = \frac{\lambda}{4n}$$

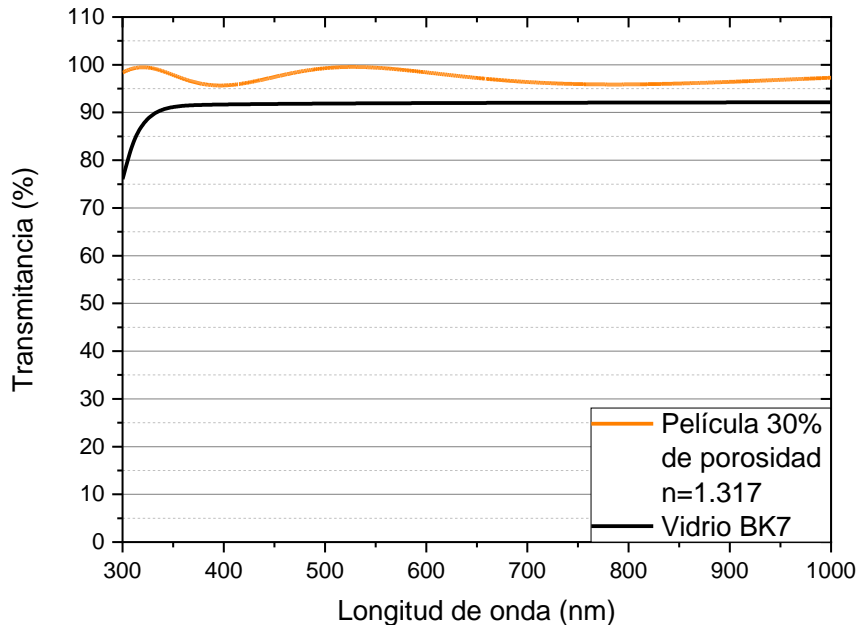
Donde  $d$  es el espesor físico y  $n$  el índice de refracción.  $\lambda$  es la longitud de onda a la cual se quiere optimizar el filtro, el cual se eligió a los 550 nm.

Al sustituir los datos en la fórmula se tiene:

$$d = \frac{550 \text{ nm}}{4 (1.317)} = 104.4 \text{ nm}$$

Entonces el grosor de la película con un índice de refracción de 1.317 debe ser de 104.4 nm para funcionar como filtro antirreflejante en el rango del espectro visible.

Posteriormente se utilizó el software open Filters para realizar la simulación de la transmitancia con los datos obtenidos previamente.

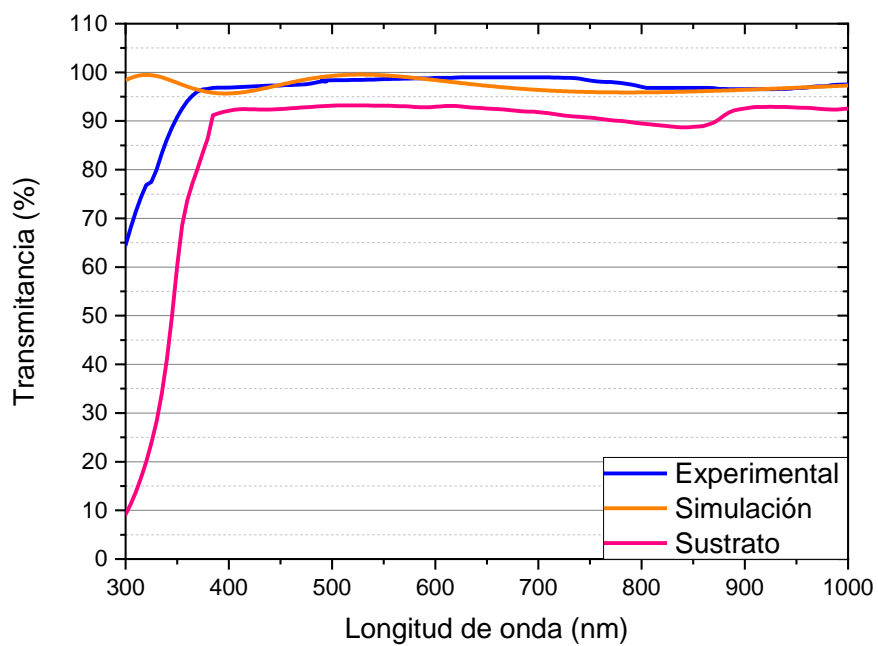


**Figura 43.** Transmitancia del filtro antirreflejante simulada con el software Open Filters.

En la Figura 43 se observa que la transmitancia es mayor a la del vidrio, lo cual es el propósito de un filtro antirreflejante. Se llega a alcanzar hasta un 99% de transmitancia alrededor de 550 nm. Esta simulación brinda una estimación de los resultados esperados al caracterizar por espectrofotometría.

Una vez que se sintetizaron las películas porosas, se calculó la tasa de depósito para obtener una película de 104.4 nm. Se eligió la condición 50B5, que es a una presión de trabajo de 5.1 mTorr, 50W y una  $R_{O_2:Ar}$  de 0.5. En la Figura 44 se muestra la respuesta óptica del filtro antirreflejante. La transmitancia de la película sintetizada es muy similar a la de la simulación del filtro. La curva rosa representa un sustrato de vidrio real, es posible notar que difiere un poco al vidrio de la simulación, esto es porque los vidrios reales tienen algunas trazas de materiales metálicos.

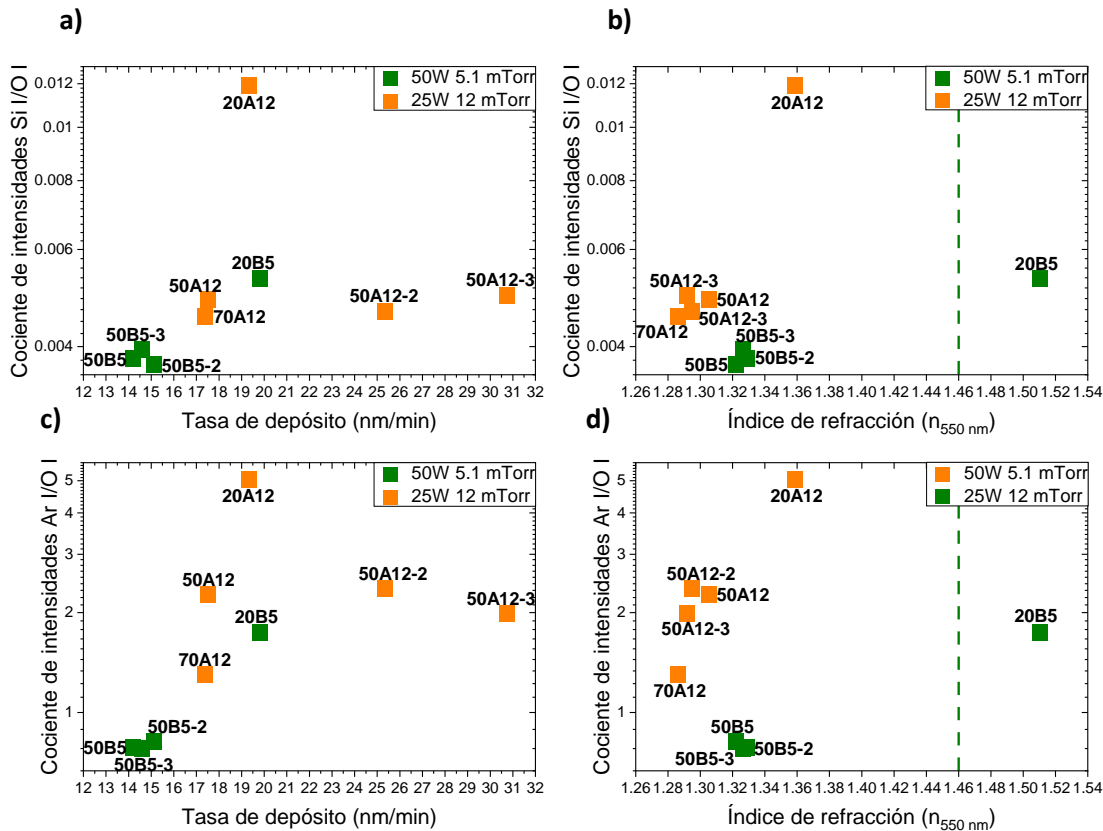
En conclusión, la película 50B5 funcionó como un muy buen filtro antirreflejante para el espectro visible.



**Figura 44.** Transmitancia de la película 50B5 para funcionar como filtro antirreflejante así como el modelado de la transmitancia de una película con 30% de porosidad. Como comparación se muestra la transmitancia del sustrato sin recubrir.

## Capítulo 5. Discusiones

Con los resultados de los depósitos individuales de las películas delgadas se determinaron primordialmente dos condiciones para sintetizar películas porosas, las cuales corresponden a las películas 50B5 y 25A12. En la Figura 45 se muestra la comparación.



**Figura 45** Tasa de depósito e índice de refracción para las presiones de 5.1 mTorr y 12 mTorr en función de el cociente Si I/O I plasma cerca del blanco (a y b) y en función del cociente Ar I/O I del plasma cerca del sustrato (c y d) La línea punteada es el índice de refracción de una película compacta con una composición del 100% de  $\text{SiO}_2$ .

La reproducibilidad de las películas delgadas es una tarea complicada sobre todo en la técnica de pulverización catódica reactiva, debido a la diversidad de variables que posee. Por esto, se decidió realizar 3 repeticiones de las películas 50B5 y 50A12 principalmente porque estas fueron las que presentaron mayor porcentaje de porosidad.

Al monitorizar los cocientes de intensidades Si I/O I y Ar I/O I se podría dar una muy buena estimación del índice de refracción y de la composición de la película, de acuerdo con el modelo de EMA-Bruggeman. En



la Figura 45 se observa que en el caso de la película 50B5 los 3 puntos correspondientes se encuentran muy cercanos entre sí, para ambos casos (tasa de depósito e índice de refracción).

Esto parece un indicio de que el mismo cociente produce películas con índices de refracción muy similares. Al observar el  $n$  y  $k$  en la Tabla 9, se aprecia que las películas son prácticamente iguales en sus constantes ópticas. Así mismo, las composiciones obtenidas de acuerdo con el modelo de EMA resultan ser prácticamente iguales en las tres.

**Tabla 9.** Datos elipsométricos de las 2 condiciones de depósito 50B5 y 50A12.

Muestra	$n_{550\text{ nm}}$	$k_{550\text{ nm}}$	SiO <sub>2</sub> (%)	a-Si (%)	Huecos (%)	Tasa de depósito (nm/min)
50B5	1.32198	0.00142	67.2	0.9	32.5	15.123
50B5-2	1.32606	0.00154	67.7	0.7	31.7	14.588
50B5-3	1.32906	9.04E-4	69.2	0.5	30.3	14.20857
50A12	1.30512	0	65.2	0	34.8	17.498
50A12-2	1.2946	0	64.5	0	35.5	25.322
50A12-3	1.29155	0	63.4	0	36.6	30.72308

La tasa de depósito de 50B5 es menor que la 50A12 porque el mecanismo de formación de porosidad a baja presión de trabajo es por remoción del material de la película. En 12 mTorr es posible que se tenga un crecimiento columnar con espacios debido al sombreado atómico, entonces quedan espacios vacíos los cuales no se llenan porque el material llega primero a las columnas ya formadas y la densidad de la película disminuye (Karabacak, 2011). Dado que el mecanismo de la formación de porosidad es distinto, se esperaría que el proceso de transporte de partículas hacia el sustrato también lo fuera.

Para la 50A12 y sus repeticiones, se observa que el cociente Si I/O I es prácticamente el mismo para el índice de refracción y la tasa de depósito, también en la tabla 9, las propiedades ópticas y composición es la misma. Mientras que en el cociente Ar I/O I se observa un mayor cambio, esto puede ser porque en el proceso de transporte comienza a aumentar el número de colisiones al disminuir el camino libre medio y no todas las partículas provenientes del blanco llegan al sustrato, porque las colisiones provocan un cambio de trayectoria de partículas. En el cociente Si I/O I se observa el plasma cerca del blanco, es decir que lo que sucede al inicio, lo cual no necesariamente se preserva hasta llegar al sustrato debido a las colisiones en la fase gaseosa.

**Tabla 10.** Camino libre medio en cada una de las presiones de trabajo

<b>Presión de trabajo ( mTorr)</b>	<b>Camino libre medio (cm)</b>	<b>Colisiones</b>
5	3.93	0 a 1
10	1.96	1 a 2
12	1.63	2 a 3
20	0.98	3 a 4

En la Tabla 10 se tiene las colisiones que ocurren en promedio en cada una de las presiones de trabajo, considerando la distancia-blanco a sustrato de 3.8 cm. Consultar anexo 2 para ver el cálculo.

La discrepancia existente en la tasa de depósito en 50A12 se relaciona directamente con el camino libre medio. Cuando el transporte de partículas hacia la película en crecimiento es entre 0 y 1 colisión no se ve afectada la tasa de depósito, pero cuando incrementa el número de colisiones en la fase gaseosa el crecimiento se torna un poco más estocástico o aleatorio. En 12 mTorr se tienen de 2 a 3 colisiones que dependiendo del punto en el que ocurran, es que tanto se desvían las partículas de su trayectoria hacia el sustrato. Mientras más lejos del sustrato ocurra, el cambio de trayectoria hace más probable que esa partícula no llegue al sustrato. De esta forma se podría explicar la disparidad de las tasas de crecimiento observadas a la presión de 12 mTorr.

Por otro lado, en el diseño del filtro antirreflejante se realizó el cálculo del grosor ideal para las películas 50B5 y 50A12.

Para la condición de 50B5 con  $n_{550\text{ nm}}=1.32$

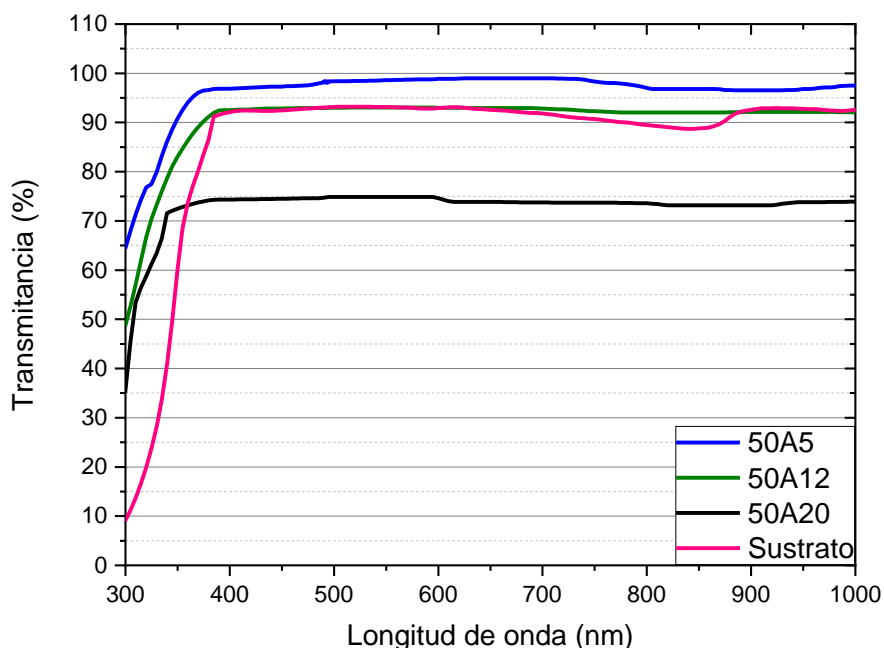
$$d = \frac{550\text{ nm}}{4 (1.32)} = 104.16\text{ nm}$$

Para la condición de 50A12 con  $n_{550\text{ nm}}=1.31$

$$d = \frac{550\text{ nm}}{4 (1.32)} = 104.96\text{ nm}$$

De acuerdo con la tasa de crecimiento promedio observada en cada condición, se depositó durante el tiempo suficiente para obtener películas de alrededor de 100 nm. La película 50A12 tuvo un grosor de 170 nm, este grosor es aproximadamente el correspondiente a un filtro de media onda, por lo que el

recubrimiento no tiene ningún efecto en la reflectancia del sustrato (ver Figura 46.). No fue posible obtener una película de 100 nm con esta condición de depósito por el problema de la tasa de depósito no reproducible. Caso contrario el de la película 50A5, cuyo grosor obtenido fue el esperado y, por lo tanto, se pudo sintetizar un filtro antirreflejante con una transmitancia cercana al 100%, siendo de 98.6% en  $\lambda=550$  nm (ver Figura 46).



**Figura 46.** Transmitancia de las películas 50B5, 50A12 y 50A20.

También se caracterizó la película 50A20. Esta película tuvo una transmitancia del 70% (ver Figura 46) debido a su composición, tenía 40% de SiO y un 2% de silicio amorfo. La alta opacidad de la película que podría ser ocasionada por las esferas de cúmulo de material, las cuales dispersan la luz del espectrofotómetro. A 20 mTorr no se obtuvieron películas porosas porque ocurre un calentamiento durante la síntesis. A esta presión de trabajo incrementan las colisiones entre partículas de la fase gaseosa aumentando la temperatura dentro de la cámara incluyendo el sustrato. Este calentamiento ocasiona que la película se vuelva a compactar (Thornton, 1986). Así, al caracterizarla por elipsometría ésta no consideró que la película tuviese huecos para obtener el menor MSE. El equivalente a lo que ocurre a esta presión es calentar el sustrato de manera externa, esto pudo ocasionar el cambio en la estequiometría observado.

En otros trabajos donde hacen SiO<sub>2</sub> poroso utilizan como presión de trabajo 10 mTorr (Olivares et al., 2010) y 20 mTorr (Kim et al., 2014). En particular, en el sistema utilizado en este trabajo de tesis el límite es de 12 mTorr sobre todo por la distancia blanco sustrato y el volumen de la cámara. Esto quiere decir, que

antes de sintetizar una película, es necesario obtener una curva de caracterización, ya que cada sistema de vacío cuenta con distintos parámetros de síntesis. Es decir, las 3 etapas de envenenamiento sucederán a distintos valores de  $R_{O_2:Ar}$ .

Para aplicaciones de filtros ópticos donde es fundamental controlar el grosor de la película, la condición óptima es la de 5.1 mTorr (50B5). Para otro tipo de aplicaciones con películas porosas, se puede utilizar la de 12 mTorr (50A12). Por ejemplo, si solamente se desean usar las películas como soporte para alojar nanopartículas de plata para fines antimicrobianos (Akhavan and Ghaderi, 2009), células para la formación de tejidos óseos (Eivazzadeh-Keihan et al., 2020), y nanopartículas de silicio para aplicaciones de nanofotónica (Khomekova et al., 2016).

La medida del cociente de intensidades de líneas es un parámetro sensible a fluctuaciones en el plasma, pero tiene sus limitaciones, no es posible controlar la tasa de depósito sin el cálculo del camino libre medio, para garantizar que únicamente lleguen las partículas eyectadas con una colisión al sustrato. En cambio, los cocientes sí brindan información sobre las propiedades ópticas independientemente de la presión de trabajo que se utilice. Los cocientes presentados se analizan luego de hacer los depósitos, durante la síntesis solo se monitoriza la estabilización de la intensidad absoluta de las líneas por individual de argón, oxígeno y silicio. Lo ideal sería poder observar los cocientes en tiempo real durante el depósito, para de esta forma garantizar las propiedades de la película resultante.

## Capítulo 6. Conclusiones

---

El trabajo presentado propone una metodología para optimizar la síntesis de películas delgadas mediante la técnica de pulverización catódica reactiva con magnetrón, la cual se basa en la utilización de un sistema de espectroscopía de emisión óptica (OES) para analizar la emisión del plasma durante el proceso de depósito y caracterizar el envenenamiento del blanco y analizar las especies cerca del sustrato. Se estudió el caso de la síntesis del dióxido de silicio, particularmente encontrar los parámetros de depósito para sintetizar películas con distinto grado de porosidad.

La identificación del envenenamiento del blanco se realizó por medio de las curvas de caracterización. Se analizó el comportamiento del voltaje y la corriente con respecto al flujo de gas reactivo; así mismo se estudió el comportamiento de diversas líneas de emisión del plasma en función de la concentración de gas reactivo ( $O_2$ ) en la cámara. Las líneas estudiadas corresponden a la emisión del material del blanco (Si), así como del gas de trabajo (Ar) y del gas reactivo ( $O_2$ ).

Se analizaron dos puntos distintos de la columna del plasma mediante la razón o cociente de líneas espectrales para determinar la variación de una especie respecto a la otra. Los cocientes analizados fueron Si I/O I del plasma cerca del blanco y Ar I/O I del plasma cerca del sustrato. La comparación de ambos cocientes ayudó a comprender lo que sucede durante el proceso de crecimiento, en particular en el transporte de partículas.

Se encontró que el estudio del comportamiento de dichos cocientes proporciona más información que el estudio del voltaje y la corriente por sí solos para determinar el punto en el cual ocurren cada una de las 3 etapas de envenenamiento del blanco.

Las películas porosas a 5.1 mTorr es la condición ideal si se requiere controlar el grosor de la película y funciona como un muy buen filtro antirreflejante en el rango del espectro visible. Se obtuvo una transmitancia del de 98.6% en  $\lambda=550$  nm. En cambio, en las películas a 12 mTorr los cocientes fueron iguales para el índice de refracción, pero la tasa de depósito no pudo ser controlada, por el proceso de transporte de partículas. Las películas a alta presión funcionan para aplicaciones donde no es de importancia el grosor, por ejemplo, cuando se utiliza como soporte para introducir nanopartículas o incluso como plantilla de sacrificio.

Como trabajo a futuro se deberá considerar hacer un estudio sobre el proceso de crecimiento en las películas delgadas, hacer cortes en sección transversal para analizar con el microscopio electrónico de barrido de alta resolución para observar la estructura interna de la película, así como el diámetro de los poros. Además, el uso de películas porosas nos permitiría realizar diseños y síntesis de filtros ópticos novedosos, por la versatilidad de variación del índice de refracción de 1.3 hasta 2.1 en el caso de oxinitruros de silicio.

## Literatura citada

---

- Abundiz-Cisneros, N., Perez-Garcia, A., Gomez-Muñoz, M., and Machorro, R. 2013. Optical spectroscopy and spectroscopic ellipsometry as a monitor for thin film growth by dc magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, 113(13), 133504. <https://doi.org/10.1063/1.4798601>
- Abundiz-Cisneros, N., Sanginés, R., Rodríguez-López, R., Peralta-Arriola, M., Cruz, J., and Machorro, R. 2020. Novel Low-E filter for architectural glass pane. *Energy and Buildings*, 206, 109558. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2019.109558>
- Adachi, S. (1992). *Physical properties of III-V semiconductor compounds*. John Wiley and Sons.
- Akhavan, O., and Ghaderi, E. 2009. Bactericidal effects of Ag nanoparticles immobilized on surface of SiO<sub>2</sub> thin film with high concentration. *Current Applied Physics*, 9(6), 1381–1385. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2009.03.003>
- Alfonso, E., Olaya, J., and Cubillos, G. 2012. Thin film growth through sputtering technique and its applications. *Crystallization - Science and Technology*. <https://doi.org/10.5772/35844>
- Anders, A. 2017. Tutorial: Reactive high power impulse magnetron sputtering (R-HiPIMS). *Journal of Applied Physics*, 121(17), 171101. <https://doi.org/10.1063/1.4978350>
- Berg, S., and Nyberg, T. 2005. Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes. In *Thin Solid Films* (Vol. 476, Issue 2, pp. 215–230). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.10.051>
- Berg, S., Särhammar, E., and Nyberg, T. 2014. Upgrading the “berg-model” for reactive sputtering processes. In *Thin Solid Films* (Vol. 565, pp. 186–192). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.02.063>
- Bishop, C. A. 2015. *Vacuum Deposition onto Webs, Films and Foils: 3<sup>rd</sup> Ed.* Vacuum Deposition onto Webs, Films and Foils: 3<sup>rd</sup> Ed., 1–582. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-14249-3>
- Cassie, A. B. D., and Baxter, S. 1944. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society*, 40(0), 546–551. <https://doi.org/10.1039/tf9444000546>
- Chen, F. F. 2016. Introduction to plasma physics and controlled fusion. *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion*. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-22309-4>
- Conrads, H., and Schmidt, M. 2000. Plasma generation and plasma sources. *Plasma Sources Science and Technology*, 9(4), 441. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/9/4/301>
- Cruz, J., Sanginés, R., Abundiz-Cisneros, N., Aguila-Munoz, J., Muhl, S., and Machorro-Mejia, R. 2019. Modeling the thickness distribution of silicon oxide thin films grown by reactive magnetron sputtering. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 52(49). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab3e9e>

- Depla, D. Diederik, and Mahieu, S. Stijn. 2008. Reactive Sputter Deposition, Springer Series in Materials Science, vol. 109. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-76664-3>
- Depla, D., Mahieu, S., and Greene, J. E. 2010. Sputter Deposition Processes. In Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (pp. 253–296). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2031-3.00005-3>
- Eivazzadeh-Keihan, R., Chenab, K. K., Taheri-Ledari, R., Mosafer, J., Hashemi, S. M., Mokhtarzadeh, A., Maleki, A., and Hamblin, M. R. 2020. Recent advances in the application of mesoporous silica-based nanomaterials for bone tissue engineering. In Materials Science and Engineering C (Vol. 107, p. 110267). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110267>
- Garlisi, C., and Palmisano, G. 2017. Radiation-free superhydrophilic and antifogging properties of e-beam evaporated TiO<sub>2</sub> films on glass. Applied Surface Science, 420, 83–93. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.077>
- Hernandez Utrera, O., Abundiz-Cisneros, N., Sanginés, R., Diliégros-Godines, C. J., and Machorro, R. 2018. Cleaning level of the target before deposition by reactive direct current magnetron sputtering. Thin Solid Films, 646, 98–104. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.11.035>
- Hutchinson, I. H. 2002. Principles of Plasma Diagnostics: Second Edition. Plasma Physics and Controlled Fusion, 44(12), 2603. <https://doi.org/10.1088/0741-3335/44/12/701>
- Chapin, John S. 1979. Sputtering process and apparatus. U.S. Patent No. 4,166,018. Recuperado el 21 marzo de 2021 de: <https://patentimages.storage.googleapis.com/41/45/9b/29ec826a0d3d71/US4166018.pdf>
- Kaiser, N., and Pulker, H. K. (Eds.). 2013. Optical interference coatings. (Vol. 88). Springer.
- Kania, A., Pilarczyk, W., and Szindler, M. M. 2020. Structure and corrosion behavior of TiO<sub>2</sub> thin films deposited onto Mg-based alloy using magnetron sputtering and sol-gel. Thin Solid Films, 701, 137945. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.137945>
- Karabacak, T. 2011. Thin-film growth dynamics with shadowing and re-emission effects. <https://doi.org/10.1117/1.3543822>, 5(1), 052501. <https://doi.org/10.1117/1.3543822>
- Khomenkova, L., Baran, M., Jedrzejewski, J., Bonafos, C., Paillard, V., Venger, Y., Balberg, I., Korsunskaya, N., Khomenkova, L., Baran, M., Jedrzejewski, J., Bonafos, C., Paillard, V., Venger, Y., Balberg, I., and Korsunskaya, N. 2016. Silicon nanocrystals embedded in oxide films grown by magnetron sputtering. AIMS Materials Science 2016 2:538, 3(2), 538–561. <https://doi.org/10.3934/MATERSCI.2016.2.538>
- Kim, K., Kim, S., An, S., Lee, G. H., Kim, D., and Han, S. 2014. Anti-reflection porous SiO<sub>2</sub> thin film deposited using reactive high-power impulse magnetron sputtering at high working pressure for use in a-Si:H solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells, 130, 582–586. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.08.002>



- Kramida, A., Ralchenko, Yu., Reader, J. and N. A. T. 2020. NIST Atomic Spectra Database (version 5.8). National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. <https://doi.org/https://doi.org/10.18434/T4W30F>
- Larouche, S., and Martinu, L. 2008. OpenFilters: Open-source software for the design, optimization, and synthesis of optical filters. *Applied Optics*, 47(13), C219–C230. <https://doi.org/10.1364/AO.47.00C219>
- Macleod, H. A. 2001. *Thin-Film Optical Filters*, Third Edition (Google eBook). CRC Press. <http://books.google.com/books?id=D0S9hxzPJq8Candpgis=1>
- Martín, J. A. 2003. Láminas delgadas y recubrimientos : preparación, propiedades y aplicaciones. In *Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. [https://wp.icmm.csic.es/esisna/wp-content/uploads/sites/26/2009/02/gago\\_cap19.pdf](https://wp.icmm.csic.es/esisna/wp-content/uploads/sites/26/2009/02/gago_cap19.pdf)
- Mattox, D. M. (2010). *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. William Andrew.
- Mohamed, A. M. A., Abdullah, A. M., and Younan, N. A. 2015. Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: A review. In *Arabian Journal of Chemistry* (Vol. 8, Issue 6, pp. 749–765). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.03.006>
- Movchan, B., and Demchishin, A. V. 1969. Structure and properties of thick condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminum oxides, and zirconium dioxide in vacuum.
- Muraza, O., Rebrov, E. V., Khimyak, T., Johnson, B. F. G., Kooyman, P. J., Lafont, U., de Croon, M. H. J. M., and Schouten, J. C. 2008. Mesoporous silica films as catalyst support for microstructured reactors: Preparation and characterization. *Chemical Engineering Journal*, 135(SUPPL. 1), S99–S103. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.07.023>
- Nam, S. H., Cho, S. J., Jung, C. K., Boo, J. H., Šícha, J., Heřman, D., Musil, J., and Vlček, J. 2011. Comparison of hydrophilic properties of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel method and reactive magnetron sputtering system. *Thin Solid Films*, 519(20), 6944–6950. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.04.144>
- Nečas, D., and Klapetek, P. 2012. Gwyddion: An open-source software for SPM data analysis. *Central European Journal of Physics*, 10(1), 181–188. <https://doi.org/10.2478/S11534-011-0096-2>
- Nguyen, T. P., and Lefrant, S. 1986. Raman spectra of silicon monoxide. *Solid State Communications*, 57(4), 235–236. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(86\)90146-8](https://doi.org/10.1016/0038-1098(86)90146-8)
- Oladipo, H., Garlisi, C., Al-Ali, K., Azar, E., and Palmisano, G. 2019. Combined photocatalytic properties and energy efficiency via multifunctional glass. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(2). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102980>

- Olivares, J., Clement, M., González-Castilla, S., Vergara, L., Iborra, E., and Sangrador, J. 2010. Porous silicon oxide sacrificial layers deposited by pulsed-direct current magnetron sputtering for microelectromechanical systems. *Thin Solid Films*, 518(18), 5128–5133. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.03.013>
- Palik, E. D. (Ed.). (1998). *Handbook of optical constants of solids (Vol. 3)*. Academic press.
- Pfeiffer, K., Ghazaryan, L., Schulz, U., and Szeghalmi, A. 2019. Wide-Angle Broadband Antireflection Coatings Prepared by Atomic Layer Deposition. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 11(24), 21887–21894. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b03125>
- Qian, Z., Wang, S., Ye, X., Liu, Z., and Wu, Z. 2018. Corrosion resistance and wetting properties of silica-based superhydrophobic coatings on AZ31B Mg alloy surfaces. In *Applied Surface Science (Vol. 453, pp. 1–10)*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.086>
- Ran, S., Liu, J., Shi, F., Fan, C., Chen, B., Zhang, H., Yu, L., and Liu, S. H. 2018. Greatly improved heat-shielding performance of KxWO3 by trace Pt doping for energy-saving window glass applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 174, 342–350. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.08.013>
- Residential and Commercial Smart Glass Market: Manufacturers Emphasizing Customized, Multi-functional Product Development for Enhanced Penetration: Global Industry Analysis 2013-2017 and Opportunity Assessment 2018-2028. (n.d.). Retrieved May 14, 2020, from <https://www.futuremarketinsights.com/reports/smart-glass-market>
- Robinson, J. W., Frame, E. M. S., and Frame, G. M. 2005. *Undergraduate instrumental analysis*. 079. [https://books.google.com/books/about/Undergraduate\\_Instrumental\\_Analysis\\_Sixt.html?hl=esandid=6KDwy4SKYpIC](https://books.google.com/books/about/Undergraduate_Instrumental_Analysis_Sixt.html?hl=esandid=6KDwy4SKYpIC)
- Rodríguez-López R.; Soto-Valle G.;Sanginés R.; Abundiz-Cisneros N.; Aguila-Muñoz J; Cruz J and Machorro-Mejía R. 2021. Study of deposition parameters of reactive-sputtered Si3N4 thin films by optical emission spectroscopy. *Thin Solid Films*, Under revision.
- Sanginés, R., Abundiz-Cisneros, N., Utrera, O. H., Diliegros-Godines, C., and Machorro-Mejía, R. 2018. Plasma emission spectroscopy and its relation to the refractive index of silicon nitride thin films deposited by reactive magnetron sputtering. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51(9), 095203. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/AAA8D4>
- Schiller, S., Heisig, U., Korndörfer, C., Beister, G., Reschke, J., Steinfeld, K., and Strümpfel, J. 1987. Reactive d.c. high-rate sputtering as production technology. *Surface and Coatings Technology*, 33(C), 405–423. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(87\)90206-4](https://doi.org/10.1016/0257-8972(87)90206-4)
- Strijckmans, K., Schelfhout, R., and Depla, D. (2018). Tutorial: Hysteresis during the reactive magnetron sputtering process. *Journal of Applied Physics*, 124(24). <https://doi.org/10.1063/1.5042084>
- Thornton, J. A. (1986). The microstructure of sputter-deposited coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 4(6), 3059. <https://doi.org/10.1116/1.573628>

Vergöhl, M., Malkomes, N., Staedler, T., Matthée, T., and Richter, U. 1999. Ex situ and in situ spectroscopic ellipsometry of MF and DC-sputtered TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> films for process control. *Thin Solid Films*, 351(1–2), 42–47. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00152-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00152-2)

Wang, X., Wang, L., Su, Q., and Zheng, J. 2013. Use of unmodified SiO<sub>2</sub> as nanofiller to improve mechanical properties of polymer-based nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 89, 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.09.018>

Yang, W., Liu, J., Guan, Z., Liu, Z., Chen, B., Zhao, L., Li, Y., Cao, X., He, X., Zhang, C., Zeng, Q., and Fu, Y. 2020. Morphology, electrical and optical properties of magnetron sputtered porous ZnO thin films on Si(100) and Si(111) substrates. *Ceramics International*, 46(5), 6605–6611. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.147>

Sears, F. W., Zemansky, M. W., Young, H. D., and Freedman, R. A. (2013). *Física Universitaria: Volumen 1*. Pearson Educación de México, SA de CV.

## Anexos

### Anexo 1

**Tabla 11.** Datos elipsométricos de las películas delgadas sintetizadas a 5, 10 y 12 mTorr.

Muestra	$n_{550\text{ nm}}$	$k_{550\text{ nm}}$	SiO <sub>2</sub> (%)	a-Si (%)	Huecos (%)	Tasa de depósito (nm/min)	MSE
20B5	1.51016	0.00549	97	3	0	19.82	8.5
50B5	1.32198	0.00142	67.2	0.9	32.5	15.123	4.88
50B5-2	1.32606	0.00154	67.7	0.7	31.7	14.588	4.85
50B5-3	1.32906	9.04E-4	69.2	0.5	30.3	14.20857	7.22
20C5	1.42566	0	92.7	0	7.3	21.732	6.8
50C5	1.42566	0	89.4	0.2	10.4	18.916	5.7
70C5	1.41589	0	88.8	0	11.2	17.561	4.8
3A10	1.49013	0.00321	98.2	1.8	0	9.88	7.54
10A10	1.47290	0.00105	99	1	0	8.282	5.82
50A10	1.45996	0	100	0	0	7.441	8.1
50A10-2	1.45996	0	100	0	0	6.57	7.1
5B10	1.51941	0.00659	97	3	0	14.596	6.55
15B10	1.50267	0.00462	97.9	2.1	0	13.856	6.72
15B10-2	1.50267	0.00462	97.5	2.5	0	13.448	9.32
50B10	1.49508	0.00376	97	3	0	10.371	9.62
50B10-2	1.49939	0.004	96.5	3.5	0	12.0445	9.73
10C10	1.50415	0.0048	97.34	2.66	0	27.55	10
25C10	1.50102	0.00444	97.6	2.4	0	25.27333	8.9
50C10	1.50318	0.00577	97.9	2.1	0	19.324	9.11
50C10-2	1.50774	0.00521	97.2	2.8	0	33.82	5.216
20A12	1.35886	0	78.7	0	21.3	19.33	8.88
50A12	1.30512	0	67.4	0	32.6	17.498	9.57
50A12-2	1.2946	0	65.2	0	34.8	25.322	7.57
50A12-3	1.29155	0	64.5	0	35.5	30.72308	6.66
70A12	1.28630	0	63.4	0	36.6	17.38	3.5

**Tabla 12.** . Datos elipsométricos de las películas delgadas sintetizadas a 20 mTorr.

<b>Muestra</b>	<b>n<sub>550 nm</sub></b>	<b>k<sub>550 nm</sub></b>	<b>SiO<sub>2</sub> (%)</b>	<b>a-Si (%)</b>	<b>Huecos (%)</b>	<b>SiO</b>	<b>Tasa de depósito (nm/min)</b>	<b>MSE</b>
1A20	1.50952	0.07837	56	2	0	42	18.2	9.7
5A20	1.50688	0.00194	60.5	1.5	0	38	6.35733	5.4
10A20	1.48727	0.00943	69.7	0.3	0	30	3.55467	7.25
50A20	1.46459	0.00222	91.9	0.1	0	8	3.39733	9.4
5B20	1.4906	0.04701	57.7	2.3	0	40	6.99	9.6
20B20	1.461	0.02068	98.5	1.2	0	3	7.37867	9.8
50B20	1.46104	0.1456	96	0	0	4	7.318	10

## Anexo 2

### Camino libre medio

El camino libre medio se refiere a la distancia media que una molécula recorre entre colisiones. El recorrido está relacionado con el tamaño de la molécula, así como el tamaño de las moléculas que la rodean y la densidad del gas. Las condiciones del sistema son también consideradas como la presión y la temperatura. Una buena aproximación viene dada por:

$$\lambda = \frac{RT}{\sqrt{2}\pi d^2 N_A P}$$

Donde  $R$  es la constante de los gases ideales,  $T$  es la temperatura,  $d$  es el radio de la molécula,  $N_A$  el número de Avogadro y  $P$  la presión (D. Depla et al., 2010).

Reemplazando los datos:

$$R = 8.3144 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$d(\text{Ar}) = 188 \text{ pm} = 188 \times 10^{-12} \text{ m}$$

Considerando la distancia blanco-sustrato de 3.8 cm se calcularon las colisiones promedio ocurridas entre esa distancia.

Camino libre medio para cada presión de trabajo:

$$\lambda_{5 \text{ mTorr}} = \frac{(8.3144 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \cdot \text{K}) \cdot (298 \text{ K})}{\sqrt{2}\pi(188 \times 10^{-12} \text{ m})^2 \cdot (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})(0.666 \text{ Pa})} = 3.93 \text{ cm}$$

$$\text{Colisiones en promedio para 5 mTorr} = \frac{3.8}{3.93} = 0.96$$

$$\lambda_{10 \text{ mTorr}} = \frac{(8.3144 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \cdot \text{K}) \cdot (298 \text{ K})}{\sqrt{2}\pi(188 \times 10^{-12} \text{ m})^2 \cdot (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})(1.333 \text{ Pa})} = 1.96 \text{ cm}$$

$$\text{Colisiones en promedio para } 10 \text{ mTorr} = \frac{3.8}{1.96} = 1.93$$

$$\lambda_{12 \text{ mTorr}} = \frac{(8.3144 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \cdot \text{K}) \cdot (298 \text{ K})}{\sqrt{2}\pi(188 \times 10^{-12} \text{ m})^2 \cdot (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})(1.6 \text{ Pa})} = 1.63 \text{ cm}$$

$$\text{Colisiones en promedio para } 10 \text{ mTorr} = \frac{3.8}{1.63} = 2.33$$

$$\lambda_{20 \text{ mTorr}} = \frac{(8.3144 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \cdot \text{K}) \cdot (298 \text{ K})}{\sqrt{2}\pi(188 \times 10^{-12} \text{ m})^2 \cdot (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})(2.666 \text{ Pa})} = 0.98 \text{ cm}$$

$$\text{Colisiones en promedio para } 10 \text{ mTorr} = \frac{3.8}{0.98} = 3.87$$