

Tesis defendida por
Noemi Abundiz Cisneros
y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Roberto Machorro Mejía
Director del Comité

Dr. Wencel José De La Cruz
Miembro del Comité

Dr. Oscar Raymond Herrera
Miembro del Comité

Dr. Gerardo Soto Herrera
Miembro del Comité

Dr. Roberto Vázquez Meza
Miembro del Comité

Dra. Laura Cecilia Viana Castrillón
Coordinador
del posgrado en Física
de Materiales

Dr. Jesús Favela Vara
Encargado del despacho de la
Dirección de Estudios de Posgrado

Septiembre de 2013

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y EDUCACIÓN SUPERIOR
DE ENSENADA**



Programa de Posgrado en Ciencias
en Física de Materiales

Diagnóstico óptico de plasmas aplicado al
depósito de películas delgadas

Tesis

que para cubrir los requisitos necesarios para obtener el grado de
Doctor en Ciencias

Presenta:

Noemi Abundiz Cisneros

Ensenada, Baja California, México
2013

Resumen de la tesis de Noemi Abundiz Cisneros, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de Doctor en Ciencias en Física de Materiales.

Diagnóstico óptico de plasmas aplicado al

depósito de películas delgadas

Resumen aprobado por:

Dr. Roberto Machorro Mejía
Director de Tesis

El uso de la razón de intensidad de líneas espectrales se presenta como una técnica óptica no invasiva para el monitoreo de plasmas producidos durante el crecimiento de películas delgadas. Con esta técnica es posible visualizar pequeñas variaciones en las propiedades del plasma durante el depósito de las películas delgadas. Los cambios de flujo de gases o potencia del magnetrón pueden controlarse indirectamente con la espectroscopía, lo que determina la composición del plasma y, por lo tanto, permite cambiar las propiedades de la película delgada. En este trabajo, se establece una relación entre las características del plasma y el perfil inhomogéneo de la película delgada.

Se crecieron películas delgadas de oxinitruros de silicio (SiO_xN_y) con distintos perfiles inhomogéneos de películas delgadas. Para variar el índice de refracción en este tipo de películas, se manipuló la cantidad de flujo de N y O dentro de la cámara de vacío. Se realizó un monitoreo de la razón de líneas espectrales del plasma y simultáneamente se obtuvieron los parámetros elipsométricos (ψ y Δ) de la película delgada, ambos en tiempo real. Esta técnica resultó ser altamente sensible a cualquier variación de las condiciones dentro de la cámara de vacío.

La razón de líneas espectrales permite detectar la presencia de los diferentes gases dentro del sistema de vacío y la influencia de los gases en las propiedades de la película delgada. De esta manera, se pudo monitorear y controlar el crecimiento de la película delgada y modificar el índice de refracción de los SiO_xN_y .

Sólo con conocer la composición del plasma es posible controlar el crecimiento de las películas delgadas con índice variable. La técnica es no invasiva, fácil de adaptar externamente en cualquier sistema de depósito apoyado en plasmas y puede ser utilizada como técnica complementaria para el monitoreo y control de películas delgadas durante el crecimiento de la película. La originalidad de este trabajo reside en haber obtenido, en la cámara de vacío, una relación entre las propiedades del plasma y las propiedades físicas de la película delgada.

Palabras Clave: **espectroscopía de plasmas, elipsometría, películas delgadas inhomogéneas.**

Abstract of the thesis presented by Noemi Abundiz Cisneros as a partial requirement to obtain the Doctor in Science degree in Materials Physics.

Optical diagnostics of plasmas applied to
deposit thin films

Abstract approved by:

Dr. Roberto Machorro Mejía

In this work we present the spectral line intensity ratio as a non-invasive optical technique as a monitor of the plasma produced during of thin films growth. With this technique it is possible to visualize small variations of plasma properties. Any change in gas flow or magnetron power are detected indirectly with optical spectroscopy, providing the possibility to control the plasma and thereby change the refractive index in the thin film. We establishes a relationship of plasma properties and resulting thin film inhomogeneous profile.

Silicon oxynitrides (SiO_xN_y) thin films with different inhomogeneous thin film profiles were performed. Manipulating the flux amount of N and O in the vacuum system its possible change the refractive index on the thin film. Plasma line intensity ratio and ellipsometric parameters (ψ , Δ) were monitored simultaneously, both in real time. This technique is highly sensitive to any variation in the vacuum system conditions.

Line intensity ratio allows us to detect different gases inside the vacuum system and how they influence the properties of the thin film. This allowed us to monitor and control the deposition of the film and modulate the refractive index for SiO_xN_y .

The knowledge of plasma composition allows us to control variable refractive index thin films. Besides, being a non-invasive technique, it is easy to set up on the vacuum system used for deposition. It can be used has a complementary technique for thin film growth monitoring and control. The originality of this work was to get the relationship of plasma properties and physical properties of thin film.

Keywords: **plasma spectroscopy, ellipsometry, inhomogeneous thin films.**

Dedicatorias

A mis padres y hermana...

Agradecimientos

Gracias a CONACyT por la beca brindada en mis estudios de doctorado.

Al proyecto de CONACyT No. 60351 y el proyecto DGAPA-UNAM No. IN100910 por su apoyo financiero.

A las instituciones de CICESE y UNAM CNYN que me permitieron realizar este trabajo,

A mi asesor Dr. Roberto Machorro Mejía, gracias por la oportunidad que me dió al aceptarme en su grupo de trabajo, también por su paciencia, sus consejos y su gran amistad que me ha brindado durante estos 8 años. Agradezco a la esposa del profe, la Sra. María Angoa que siempre me recibe con una gran sonrisa.

Gracias a mis sinodales Dr. Wencel J. De La Cruz, Dr. Oscar Raymond Herrera, Dr. Gerardo Soto Herrera y Dr. Roberto Vázquez Meza por aconsejarme durante estos 3 años y darme sugerencias en la escritura de mi Tesis.

A Maria Isabel Pérez Monfort y al Dr. Leonel Cota por ayudarme con la escritura del artículo.

Gracias al todo el soporte técnico brindado del personal de la UNAM (CNYN), en particular: Alex Tiznado, Enrique Medina, David Dominguez, Víctor García, Pedro Casillas, Jesus Diaz, Juan Peralta y Margot Sainz.

Gracias a mis padres y a mi hermana Laura por estar siempre brindándome todo su apoyo y darme consejos cuando más lo necesité.

Agradezco tambien a mis amigos del CNYN: Mariana Oviedo, Duilio Valdespino, Miguel Ángel Estrada, Oscar Jaime, Juan Jesús Velarde, Marichuy Martínez, Aldo Guerrero, Cesar Meza y Carlos Belman por soportarme estos cuatro años y pasar buenos momentos juntos. También agradezco a mis amigas Brenda De La Rosa, Georgina Solorzano, Dulce K. Ponce, Mariela Sanchez y Amalia Monzón por darme ánimos en continuar.

Contenido

| | Página |
|--|---------------|
| Resumen en español | i |
| Resumen en inglés | ii |
| Dedicatorias | iii |
| Agradecimientos | iv |
| Lista de Figuras | viii |
| Lista de Tablas | xii |
| 1 Introducción | 1 |
| 1.1 Plasmas | 1 |
| 1.2 Historia del plasma | 2 |
| 1.3 Métodos de diagnóstico | 3 |
| 1.4 Trabajos previos relacionados con el tema | 8 |
| 1.5 Elipsometría | 10 |
| 1.6 Problema | 11 |
| 2 Objetivos generales, específicos e hipótesis | 13 |
| 2.1 Hipótesis de investigación | 13 |
| 2.2 Objetivo general | 13 |
| 2.3 Objetivos específicos | 13 |
| 3 Marco teórico | 15 |
| 3.1 Características del plasma | 15 |
| 3.2 Procesos radiativos | 29 |
| 3.3 Crecimiento de películas delgadas por erosión iónica | 32 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 3.4 | Caracterización de películas delgadas | 35 |
| 4 | Materiales y métodos | 51 |
| 4.1 | Descripción del sistema de vacío | 51 |
| 4.2 | Elipsometría <i>in-situ</i> | 54 |
| 4.3 | Espectrómetro de campo | 57 |
| 4.4 | Protocolo para el depósito de películas delgadas | 60 |
| 5 | Resultados y discusión | 65 |
| 5.1 | Calibración de espectros de emisión y punto de operación | 65 |
| 5.2 | Selección de líneas espectrales | 69 |
| 5.2.1 | Punto de operación para el Si_3N_4 | 70 |
| 5.2.2 | Punto de operación de SiO_2 | 72 |
| 5.3 | Película con perfil escalón (sin obturador) | 73 |
| 5.3.1 | Elipsometría cinética | 75 |
| 5.3.2 | Espectroscopía y elipsometría | 78 |
| 5.4 | Películas inhomogéneas | 79 |
| 5.4.1 | Película escalón con obturador | 79 |
| 5.4.2 | Películas con perfil gaussiano (sin obturador) | 82 |
| 5.4.3 | Películas con perfil gaussiano (con obturador) | 85 |
| 5.4.4 | Películas con dos gaussianas | 89 |
| | Conclusiones | 97 |
| | Referencias bibliográficas | 98 |
| | Apéndices | 102 |
| A | Procesos radiativos | 102 |
| B | Difracción | 106 |

| | |
|--|------------|
| C Programa que calcula la razón de líneas | 109 |
| D Cálculo de la programación de error | 113 |

Lista de Figuras

| Figura | Página |
|---|--------|
| 1 Esquema de un rectificador de arco de mercurio utilizado por Irwing Langmuir en 1927. (Mercury-Arc-valve, 2008). Recuperado de http://en.wikipedia.org/wiki/Mercury arc valve | 3 |
| 2 Esquema de las sondas eléctricas para diagnóstico de plasmas, al lado izquierdo de la imagen se puede ver la sonda de Langmuir dentro de la cámara de vacío y al lado derecho la posición de la bobina magnética. | 4 |
| 3 Imágenes de la técnica de sombreado de las especies de carbono y ondas de choque a distintos tiempos de retardo (Kokai et al., 1999, p. 224). | 6 |
| 4 Imagen de líneas espectrales de emisión del hidrógeno (H) en el rango espectral del visible. | 7 |
| 5 Imagen de líneas espectrales de absorción del hidrógeno (H) en el rango espectral del visible. | 8 |
| 6 Relación de intensidades para: a) Al III en función de la densidad de electrones para varias temperaturas; b) Al III en función de la temperatura para distintas densidades. | 9 |
| 7 Esquema de las oscilaciones del plasma en un campo eléctrico \mathbf{E}_0 | 19 |
| 8 Dependencia espectral de n , k , R con respecto a $h\omega$ (eV). | 21 |
| 9 Distribución Maxwell-Boltzmann ($f(v)$) con respecto a la velocidad de las especies (v). | 23 |
| 10 Apantallamiento de Debye con dos electrodos (positivo y negativo) que se introducen dentro del plasma. Cada electrodo atrae cargas contrarias a su signo. | 24 |
| 11 Esquema de la distribución de energía térmica (kT) como función de la densidad (n_e) de distintos tipos de plasmas. | 28 |
| 12 Ejemplo de líneas espectrales del hidrógeno a) emisión y b) absorción en el visible. | 29 |
| 13 Diagrama de niveles de energía para un átomo. Se muestra una desexcitación espontánea, donde un electrón decae de un nivel superior i y energía E_i a un nivel inferior j con energía E_j , emitiendo un fotón con energía $h\nu_{ij}$ | 30 |
| 14 Esquema del proceso de erosión iónica. Al aplicar una diferencia de potencial entre el ánodo y cátodo, se ioniza el gas de fondo. Los iones son atraídos al blanco/cátodo, erosionándolo. | 34 |
| 15 Esquema de la óptica interna de un espectrómetro con la configuración típica de Czerny-Turner. | 37 |

| | | |
|----|---|----|
| 16 | Esquema para analizar una muestra por elipsometría. Incide luz linealmente polarizada sobre una muestra, la luz es reflejada y se polariza elípticamente. | 39 |
| 17 | Esquema de analizador rotante para obtener los parámetros elipsométricos. | 39 |
| 18 | a) propagación de las ondas electromagnéticas s y p, ambas polarizadas. b) parámetros elipsométricos de ψ (excentricidad de la elipse) y Δ (diferencia de fase). | 40 |
| 19 | Esquema de un haz linealmente polarizado que incide sobre un sustrato. El haz reflejado es elípticamente polarizado con información de ψ y Δ | 42 |
| 20 | Esquema de un haz linealmente polarizado que incidente en una capa delgada. | 43 |
| 21 | Esquema de luz linealmente polarizada que incide con un ángulo θ_1 en una multicapa. La multicapa se forma con n capas discretas sobre un sustrato. | 44 |
| 22 | Esquema de distintos tipos de películas delgadas | 45 |
| 23 | Esquema de a) un material compuesto de distintas permitividades ($\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$) y b) material con permitividad efectiva (ϵ_{eff}). | 46 |
| 24 | Esquema de un campo externo E_o aplicado a un átomo dentro de un cristal eléctricamente polarizado. Adaptado de "Introduction to Solid State Film", de Kittel, C., 2005, <i>Wiley</i> , p. 461. | 47 |
| 25 | Esquema de la cámara de vacío desarrollada en el CNyN, cuenta con tres ventanas UV que permiten adaptar un espectrómetro y un elipsómetro. | 52 |
| 26 | Esquema de vista la superior de la cámara de vacío que cuenta con tres controladores de flujo controlados por una pc y una ventana de cuarzo para colocar un espectrómetro. | 53 |
| 27 | Esquema de vista la lateral de la cámara de vacío, muestra la adaptación del espectro-elipsómetro, utilizado para elipsometría in-situ. | 55 |
| 28 | Esquema del espectrómetro de campo con fibra óptica que colecta la luz del plasma, para separarla en sus distintas longitudes de onda. | 57 |
| 29 | Salida del programa SelectLinea utilizado para la identificación de líneas espectrales de un espectro de emisión. El programa utiliza la base de datos NIST (línea roja) para la identificación de líneas y corrige los espectros en longitud de onda (línea azul). | 58 |
| 30 | Salida de gráficas del programa "Moonitor.m" realizado en Matlab, del lado izq. se grafican en tiempo real las a) $R_{O/Ar}$ (curva roja) y b) $R_{N/Ar}$ (curva azul), c) gráfica de $R_{O/Ar} Vs. R_{N/Ar}$ | 59 |
| 31 | Muestra el obturador cerrado dentro de la cámara de vacío, para impedir que se deposite sobre el sustrato. | 62 |
| 32 | Diferencia entre líneas ($\Delta\lambda$) como función de la longitud de onda experimental ($\lambda_{experimental}$) | 66 |
| 33 | a) Espectro de emisión de Ne antes de corrección en λ , b) espectro de emisión de Ne después de corrección en λ | 67 |

| | | |
|----|---|----|
| 34 | Identificación de las líneas de emisión del espectro de emisión en formación del Si_3N_4 , utilizando el programa Select Linea con la base de datos de NIST. | 68 |
| 35 | La línea roja: espectro de emisión en formación de Si_3N_4 . Línea azul: espectro de emisión en formación de SiO_2 . Las líneas de Ar, N y O señaladas, fueron las seleccionadas a monitorear. | 70 |
| 36 | Índices de refracción (n) vs razón de líneas de $R_{N/Ar}$, para distintas condiciones de depósito. | 71 |
| 37 | Gráfica de razón de líneas: a) $R_{N/Ar}$ y b) $R_{O/Ar}$, para el perfil escalón sin utilizar obturador. | 73 |
| 38 | Ejemplo de ajustar a un a) modelo no-dinámico y un b) modelo dinámico. | 75 |
| 39 | Parámetro elipsométrico ψ obtenido de la elipsometría <i>in-situ</i> durante el depósito de una película delgada con perfil escalón sin obturador (sección 5.3) con un tiempo de depósito de 30 minutos. | 76 |
| 40 | Gráficas de los parámetros elipsométricos (a) ψ , b) Δ) de una película delgada de 30 minutos de crecimiento en función del tiempo. | 76 |
| 41 | Índice de refracción a) ajuste no-dinámico, b) ajuste dinámico, para perfil escalón sin utilizar el obturador. | 77 |
| 42 | Comparación de los resultados de elipsometría (ajuste dinámico y no-dinámico) con las razones de líneas espectrales. a) Razón de intensidad de líneas, b) Modelo dinámico, c) Modelo no-dinámico. | 78 |
| 43 | Resultados del índice de refracción con respecto al tiempo y grosor de una película delgada con perfil escalón (con obturador). | 80 |
| 44 | Resultados de las razones de intensidad de líneas espectrales de $R_{N/Ar}$ (rojo) y $R_{O/Ar}$ (azul) con respecto al tiempo de un perfil escalón con obturador. | 81 |
| 45 | Flujos de Ar, N y O, previamente programadas para perfil Gaussiano sin utilizar obturador. | 83 |
| 46 | Resultados de razones de líneas de a) $R_{N/Ar}$ y b) $R_{O/Ar}$ vs el tiempo en minutos de un perfil Gaussiano (sin obturador). | 83 |
| 47 | Índice de refracción vs. el tiempo en minutos de un perfil de Gaussiano de 15 minutos de duración (sin obturador). | 84 |
| 48 | Índice de refracción vs razones de líneas espectrales ($R_{N/Ar}$ y $R_{O/Ar}$) de un perfil Gaussiano sin utilizar el obturador. | 85 |
| 49 | Flujos de N y O, previamente programadas para perfil Gaussiano, utilizando obturador los primeros 10 min y últimos 10 min del depósito. | 86 |
| 50 | Resultados de razones de líneas espectrales a) $R_{N/Ar}$ y b) $R_{O/Ar}$ de un perfil Gaussiano, utilizando un obturador. | 87 |

| | | |
|-----|--|-----|
| 51 | Índices de refracción de un perfil Gaussiano (con obturador) vs su evolución temporal. | 87 |
| 52 | Índice de refracción vs razón de líneas de $R_{N/Ar}$ y $R_{O/Ar}$ de un perfil Gaussiano (con obturador). | 88 |
| 53 | Flujos de N y O, previamente programadas para perfil de doble Gaussiana, se utilizó el obturador los primeros y últimos 10 minutos del depósito. | 89 |
| 54 | Resultados de índices de refracción con respecto al tiempo y grosor de la película delgada de un perfil doble Gaussiano (con obturador). | 90 |
| 55 | Resultados de razones de líneas espectrales a) $R_{N/Ar}$ y c) $R_{O/Ar}$ vs el tiempo en minutos de un perfil doble Gaussiano (con obturador). | 91 |
| 56 | Relación ideal entre la razón de líneas del nitrógeno, oxígeno con el índice de refracción. | 93 |
| 57 | Relación ideal doble Gaussiana, C) índice de refracción, N) $R_{N/Ar}$ y O) $R_{O/Ar}$ | 94 |
| 58 | Resultado 3-dimensional de los índices de refracción vs razón de líneas de $R_{N/Ar}$ y $R_{O/Ar}$ de un perfil doble Gaussiano (con obturador). | 95 |
| A.1 | Proceso de emisión espontánea para dos niveles de energía (E_i y E_j). | 103 |
| A.2 | Representación del proceso de la emisión estimulada entre dos niveles de energía E_1 y E_2 | 103 |
| A.3 | Proceso de absorción estimulada para dos niveles de energía E_1 y E_2 | 105 |
| B.1 | Experimento de Young o de la doble rendija. | 106 |
| B.2 | a) Diagrama de rejilla de difracción, b) patrón de difracción de rendijas múltiples. | 107 |

Lista de Tablas

| Tabla | Página |
|--|--------|
| 1 Valores programados y experimentales del ancho a la mitad de la altura máxima (FWHM) de la Gaussiana para el nitrógeno y el oxígeno. | 92 |
| 2 Índices de refracción del SiO_2 y el Si_3N_4 , para distintas longitudes de onda. | 115 |

Capítulo 1

Introducción

Este trabajo utiliza las propiedades físicas de los plasmas. A partir de ellas se busca controlar las propiedades físicas de las películas delgadas crecidas con técnicas que utilizan plasmas durante el proceso de depósito, particularmente erosión iónica. Por este motivo se describirán varios términos aquí utilizados, como el concepto mismo de plasmas, desde su definición hasta su caracterización. Se pondrá especial énfasis en la espectroscopía óptica. Se hará una revisión bibliográfica sobre la técnica de razón de líneas espectrales implementado como técnica de monitoreo para el crecimiento de películas. Veremos que no se ha explorado lo suficiente este punto y proponemos aquí una metodología para realizarlo.

1.1 Plasmas

Los plasmas están presentes en todo lo que nos rodea, desde la flama en la estufa hasta el cielo estrellado. Actualmente, sería difícil estar sin computadoras y teléfonos celulares en donde los componentes importantes de estos aparatos son los circuitos semiconductores, cuya construcción requiere de un plasma. Para generar los plasmas, se utilizan máquinas muy costosas, y el personal que las maneja necesita tener conocimientos de como se comporta un plasma (Chen y Chang, 2003), (Chen, 2006).

La palabra "*plasma*" proviene del vocablo griego "*πλάσμα*", que significa algo moldeado o fabricado. Los plasmas están compuestos por partículas neutras, iones y electrones que se mueven independientemente unos de otros. También es denominado el cuarto estado de la materia, aunque a simple vista puede confundirse con un gas ionizado (Chen, 2006), pero para ser aceptado como plasma debe cumplir con una serie de requisitos que veremos más adelante en la sección 3.1. Una definición aceptable sería: "*El plasma es un gas cuasi-neutral con partículas cargadas y neutras, que exhibe un comportamiento colectivo*" (Chen, 2006, p. 10).

El concepto de cuasi-neutralidad se refiere a que las densidades de iones n_i y electrones n_e son casi iguales, esto es, $n_i \approx n_e$. Esto hace que el plasma, visto desde el exterior, no representa una carga neta, generando un campo electromagnético aproximadamente cero.

Cuando afirmamos que el plasma tiene un comportamiento colectivo, queremos decir que, al estar compuesto por cargas positivas y negativas, los efectos del campo electromagnético tanto externos como los generados por las propias cargas se extienden a todo lo largo del plasma. El efecto de una perturbación local se percibirá en todo el espacio dentro del plasma. Otro tipo de efecto que tiene el plasma son los apantallamientos, si dentro del plasma se introduce un electrodo con carga, atraen cargas del signo opuesto alrededor del electrodo hasta neutralizarlo, es decir, una vez que el electrodo es neutralizado, las cargas en todo el espacio del plasma no sentirán la presencia del electrodo.

1.2 Historia del plasma

Los primeros estudios del plasma se iniciaron a finales del siglo XIX por Sir William Crookes (1838-1919); él descubrió que al pasar una corriente eléctrica a través de gases, estos adquirían carga (Hutchinson, 2002), la cual ahora se conoce como ionización. Pero fue hasta 1927 que Irwing Langmuir (1881-1957), mientras trabajaba en un rectificador de arco de mercurio¹, propuso el nombre de plasma para describir este tipo de gases.

Este rectificador se compone de un recipiente de cristal con un bulbo y varios electrodos suspendidos sobre y dentro de un recipiente que contiene mercurio líquido. Al introducir un voltaje se establece una corriente entre los electrodos, que se encuentran sobre y dentro de este recipiente, la cual ioniza al mercurio líquido, generando al plasma (ver Figura 1).

Langmuir en ese momento estudiaba las descargas de vapor del mercurio, donde obtuvo información sobre densidades iónicas y velocidades de distribución, en el mercurio. Mientras hacía estos cálculos matemáticos, observó que cerca de los electrodos había partes oscuras y lejos de estos se formaba un gas que emitía luz, aquí, las densidades iónicas y electrónicas eran similares. Langmuir empezó a buscar un nombre para describir este tipo de fenómeno y propuso nombres tales como: descarga inhomogénea, halos y auras. Pero al comparar este gas (que transporta partículas neutras, electrones a grandes velocidades e iones) con el plasma de la sangre, que es el encargado de transportar proteínas, lípidos y desechos del metabolismo (Mott-Smith, 1971), decidió que este tipo de gas, que emitía luz, debería llamarlo "plasma", por su similitud a los plasmas de la sangre, ya que ambos se encargan de transportar partículas. A partir de aquí, el estudio de estos plasmas fue causando un gran interés en la comunidad científica y fue hasta el año de 1946 cuando Lev D. Landau empezó a formular ecuaciones que describen la interacción entre partículas y ondas electromagnéticas con este tipo de plasmas.

¹Los rectificadores de arco son utilizados para convertir corriente alterna (ca) a corriente directa (cd).

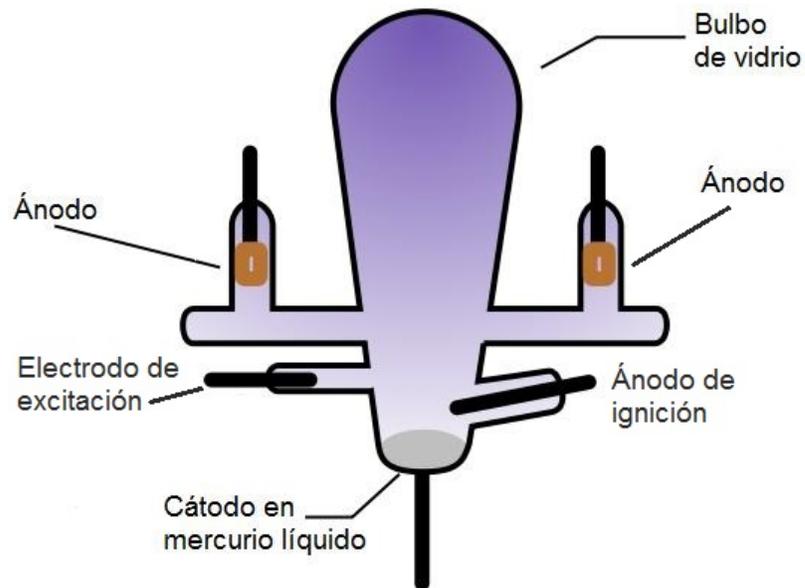


Figura 1: Esquema de un rectificador de arco de mercurio utilizado por Irwing Langmuir en 1927. (Mercury-Arc-valve, 2008). Recuperado de [http://en.wikipedia.org/wiki/Mercury arc valve](http://en.wikipedia.org/wiki/Mercury_arc_valve)

Desde 1903 empezó el uso de plasmas en el proceso de la metalización de moldes de cera y a mediados de los años treinta ya existían empresas que se dedicaban a metalizar cera, papel y textiles. En 1912 se comenzó a recubrir instrumentos ópticos como películas antirreflectoras, semiespejos y espejos. Hasta la fecha existe el problema de mejorar las técnicas de depósitos asistidos por plasmas, tanto en el área de la industria y en la ciencia, para disminuir las reflexiones de espejos y vidrios e incrementar la transmisión en filtros interferométricos, entre otros (AVS, 2004). Los plasmas son una parte esencial del proceso de crecimiento, ya que cuentan con información de la densidad, temperatura, morfología, cinética, etc., de las especies que se encuentran directamente relacionadas con las películas delgadas.

1.3 Métodos de diagnóstico

Existen distintas técnicas para monitorear al plasma, por sus cargas o por su emisión de radiación. La primera detecta la interacción del plasma con algún efecto electromagnético medible, una corriente o voltaje. La segunda detecta la emisión de radiación relacionada con las propiedades de los plasmas a través de los procesos radiativos.

Método de diagnóstico no óptico

En el año de 1927, se utilizó una de las primeras técnicas no ópticas para el diagnóstico de plasmas, fue la sonda de Langmuir (1881-1957). La sonda consiste en dos electrodos introducidos en el plasma, sujetos a una diferencia de potencial, usada para medir las variaciones de corrientes entre ellos (ver Figura 2).

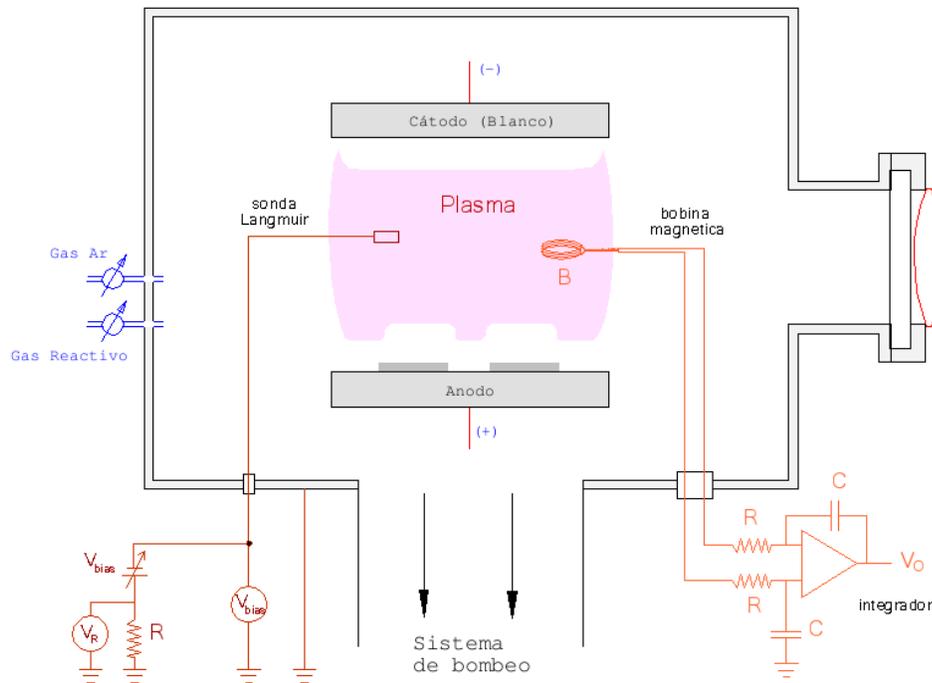


Figura 2: Esquema de las sondas eléctricas para diagnóstico de plasmas, al lado izquierdo de la imagen se puede ver la sonda de Langmuir dentro de la cámara de vacío y al lado derecho la posición de la bobina magnética.

Esto permite obtener información acerca de la densidad, temperatura y el potencial del plasma mediante la ecuación 1.

$$I_{sat} = A_s q n_e \sqrt{\frac{kT_e}{eM}}$$

ó

$$n_e = \frac{I_{sat}}{qA_s} \sqrt{\frac{eM}{kT_e}} \quad (1)$$

donde I_{sat} es la corriente de saturación iónica, A_s es el área de la sonda, q carga del electrón,

T_e es la temperatura de los electrones en unidades de energía, n_e es la densidad de electrones en la zona de corte, M es la masa del electrón y k es la constante de Boltzman.

El principal inconveniente de este diagnóstico radica en la imposibilidad de obtener medidas en plasmas muy calientes, ya que el electrodo a temperaturas muy elevadas puede llegar a fundirse o incluso evaporarse (Franco Arias et al., 2007).

- Investigadores como Franco Arias *et al.* (2007) han realizado investigaciones acerca de las ventajas de usar la sonda de Langmuir aplicado al diagnóstico de la pluma del plasma producido por ablación láser. Una de las ventajas que se menciona en este trabajo, es el bajo costo de usar la sonda y lo relativamente fácil de su aplicación para medir la forma de la pluma, la distribución de energía de los iones y la temperatura electrónica.

Sin embargo, siendo una técnica experimental "fácil", su teoría no lo es. Así que este artículo se basa en un caso particular de la teoría, en donde se considera una sonda en un plasma, sin colisiones y sin campo magnético. Esto permite obtener información acerca de la densidad, temperatura y el potencial del plasma.

Por otro lado, los electrodos inevitablemente (ver figura 2) atrapan material, creciendo una capa sobre ellos. El material acumulado cambia las propiedades eléctricas del electrodo, lo que modifica la respuesta de la sonda, produciendo a su vez pequeñas perturbaciones locales en el plasma.

Métodos ópticos de diagnóstico

Una de las ventajas del uso de métodos ópticos de diagnóstico para el plasma, es que es una técnica no invasiva que permite obtener información valiosa para caracterizar al plasma. Con las técnicas ópticas se pueden analizar las sombras que producen los cambios de densidades en las ondas de choque, la emisión de luz del plasma para realizar espectroscopía óptica o la transmitancia y absorbancia del plasma.

Sombreado

Un método óptico implementado para el diagnóstico del plasma que no es invasiva, a diferencia de la sonda de Langmuir, es la técnica de sombreado. Esta técnica es usada para observar no uniformidades en medios como el aire, agua, vidrio o plasmas. En principio, no

podemos ver directamente en temperatura o una onda de choque en el aire. Sin embargo, todas estas perturbaciones refractan los rayos de luz, así que se pueden observar las sombras (Hutchinson, 2002).

- En el trabajo de Kokai *et al.* (1999) utilizan la técnica de sombreado y hacen un estudio de la emisión espectroscópica en ablación láser de grafito en gas de Ar. Usan un haz colimado de láser rasante a la superficie del plasma, el cual es capturado por una cámara CCD al otro extremo.

El CCD recibe información de las "sombras" generada por el plasma. En este artículo sugieren que la disipación de la energía térmica y cinética de las especies de carbono y sus colisiones con otros, permiten la formación de grupos e interacción de las partículas con los átomos de Ar. La figura 3 muestra la evolución del plasma de carbono, en distintos tiempos de retardo.

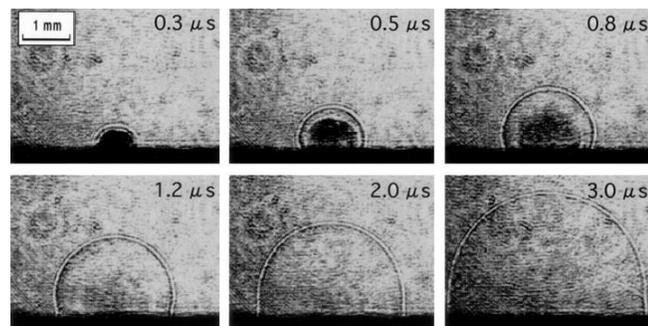


Figura 3: Imágenes de la técnica de sombreado de las especies de carbono y ondas de choque a distintos tiempos de retardo (Kokai et al., 1999, p. 224).

Las ondas de choque presentan una velocidad de propagación menor, al incrementar la distancia de expansión del plasma. Es una buena técnica para estudiar la evolución de las ondas de choque, no solamente especies ionizadas, sino también neutras. Esta técnica no permite obtener información acerca de las densidades electrónicas.

Interferometría

A diferencia del sombreado, que también es una técnica eficiente para calcular el tamaño del plasma, en la interferometría se miden los cambios de fase, lo que da una mayor sensibilidad. La luz al viajar por medios de densidades variables, está sujeta a diferencias de camino óptico, lo que produce cambios en la fase (Hutchinson, 2002).

- Una ventaja de la interferometría consiste en encontrar la densidad electrónica (n_e) a partir de las diferencias de fase, como lo hicieron Sanginés de Castro *et al.*, (2006), al calcular la densidad electrónica a partir de interferometría e implementar el uso de ablación láser doble² en blancos de grafito. Al implementar esta técnica de interferometría para adquirir información de la densidad electrónica, les permitió tener información de los átomos neutros, esto es, los que no emiten luz y, por lo mismo, la espectroscopia óptica no puede detectar.

Espectroscopía de emisión

Otra técnica no invasiva es la espectroscopía de emisión. El propósito de esta técnica es canalizar la luz emitida del plasma a la entrada del espectrómetro, el cual entrega a la salida la descomposición espectral de la luz incidente. La comparación de los espectros de la fuente por analizar, relativa a otros aspectos de calibración, permite obtener la ubicación en longitud de onda de las líneas "problema". Hay procedimientos que permiten anular la respuesta del instrumento, es decir, quitar la influencia de la respuesta espectral del detector, de la óptica interna y externa (ventanas, espejos, lentes, fibras, etc.), de manera que la señal final sea exclusivamente la correspondiente a la fuente bajo estudio. La figura 4 muestra las líneas de emisión del hidrógeno:

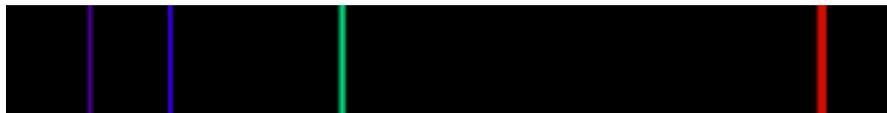


Figura 4: Imagen de líneas espectrales de emisión del hidrógeno (H) en el rango espectral del visible.

2

La ablación láser doble, es una técnica implementada para mejorar la calidad de la ablación, ya que la energía de las especies puede ser controlada con sólo variar los tiempos de retardo entre cada pulso. Consiste de dos láseres, con los que se hará ablación láser, posicionados de manera perpendicular, uno de otro, dirigidos a distintos blancos. El control de la energía cinética de las especies es controlado por el primer láser.

Espectroscopía de absorción

Si tenemos una fuente de luz con espectro conocido, digamos el Sol o una lámpara de tungsteno halógeno (cuerpo negro) que al observarse a través de un espectrómetro se aprecia la ausencia de ciertos colores, esto puede atribuirse a que algo está sucediendo entre la fuente de luz y el espectrómetro. Lo que sucede es que la fuente de radiación electromagnética de la fuente de luz está excitando átomos y/o moléculas del medio en que se propaga y buena parte de esa energía se absorbe disipándose en forma de calor (fonones), de tal manera que se pierde en el camino. Más que perderse, lo que sucede es que se transfiere de campos electromagnéticos a excitaciones, ionización, absorción del medio. Por lo tanto, al analizar las líneas ausentes en el espectro también tenemos información del medio de propagación. Esta es una espectroscopía muy utilizada en el estudio de polvos estelares, los cuales absorben energía lumínica y es la causa de zonas negras en las imágenes. Como ejemplo, la figura 5 muestra las líneas de absorción del hidrógeno:



Figura 5: Imagen de líneas espectrales de absorción del hidrógeno (H) en el rango espectral del visible.

1.4 Trabajos previos relacionados con el tema

La espectrometría de plasmas ha sido ampliamente desarrollada en el ámbito de la astrofísica, para la estimación de elementos, moléculas, velocidades, distancias, y por supuesto densidades y temperaturas del plasma. La experiencia en ese campo, se ha incorporado para el monitoreo del plasma en los sistemas de vacío como técnica de apoyo para el crecimiento de películas delgadas. Hay trabajos previos que hacen uso de la espectroscopía óptica para relacionar las líneas espectrales con algún parámetro del sistema como flujo de gas, voltaje, etc. Aunque el estudio de la razón de líneas espectrales data desde 1800, la aplicación de esta técnica para monitoreo del plasma en el crecimiento de películas delgadas tiene pocas referencias. A continuación describimos algunas de las más relevantes:

- En el artículo de Pérez Tijerina *et al.*, (Pérez Tijerina et al., 2001) utilizan la espectroscopía para el cálculo de densidades electrónicas y temperatura en plasmas generados por

ablación láser; en donde asumen que la densidad de electrones está dada por el ancho de las líneas espectrales debidas al efecto Stark ³. Lo novedoso de este trabajo fue que, a diferencia del extendido uso del equilibrio termodinámico local (LTE, por sus siglas en inglés de *local thermodynamic equilibrium*), no se limita a estudiar la parte estacionaria, también incluye la dinámica de los procesos radiativos, donde hay competencia entre los procesos de excitación y desexcitación. El cambio de las razones de intensidad de línea con respecto a la densidad y temperatura electrónicas, sigue una función sigmoide, similar a otros procesos cinemáticos en la química. Esto sólo se cumple si los procesos colisionales, entre las especies (electrones, iones y átomos neutros), dominan en todo el proceso físico. En este caso, las distribuciones de velocidades y de la energía de las partículas pueden ser calculadas por las distribuciones de Maxwell y Boltzmann, respectivamente. Pero estas distribuciones se complican matemáticamente al despejar la densidad o temperatura electrónica.

En este trabajo de Pérez-Tijerina se utilizó el programa CHIANTI 2.0 para determinar la densidad y la temperatura a partir de razones de líneas experimentales y se identificaron dos líneas espectrales, obtenidas por el espectrómetro, del mismo elemento. Un caso es para dos líneas de Al III (aluminio tres veces ionizado) en las longitudes de onda de 360.2 y 448.1 nm. La Figura 6 muestra los resultados obtenidos de las densidades y temperaturas, al utilizar el programa de CHIANTI 2.0.

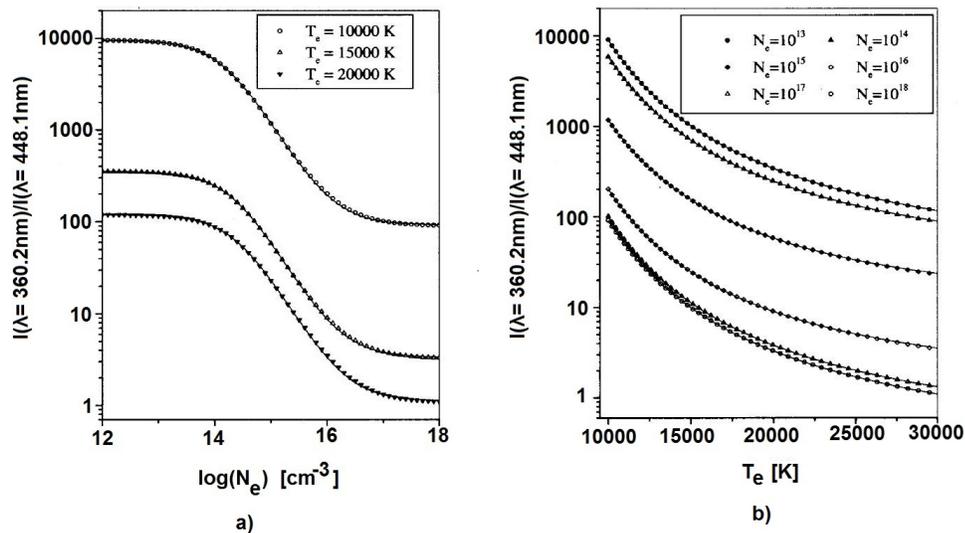


Figura 6: Relación de intensidades para: a) Al III en función de la densidad de electrones para varias temperaturas; b) Al III en función de la temperatura para distintas densidades.

³Efecto Stark: es el desplazamiento y desdoblamiento de las líneas espectrales de los átomos y moléculas debido a la presencia de un campo eléctrico estático (Friedrich, 1990).

La desventaja de este método es que, si se desea calcular la temperatura o la densidad electrónica de un elemento existen zonas en que se comportan de manera constante (región LTE), en esas regiones es imposible calcular la densidad electrónica o temperatura electrónica. Pero la ventaja de esta técnica es que permite hacer un análisis de distintas regiones del plasma en cualquier instante de tiempo. Para reducir este defecto se puede emplear un método como el de la sonda de Langmuir, para medir la densidad y con espectroscopía obtener la temperatura.

- En el trabajo de N. Malkomes *et al.* (2002) relacionan la espectroscopía óptica (obtienen la razón de líneas entre dos líneas espectrales) con los flujos de gas que inciden dentro de la cámara de vacío. Ellos relacionan la razón de líneas con la potencia para disminuir el envenenamiento del blanco, para ello se utiliza un medidor de impedancias y sólo se utiliza la espectroscopía como técnica de monitoreo; en este trabajo no se hace mención de la calidad de la película.
- Conett, *et al.* (2002), obtienen la temperatura del plasma, al utilizar la razón de dos líneas de argón (750 nm y 751 nm), con la ecuación de equilibrio termodinámico local. El plasma es generado por erosión iónica y monitoreado cerca del blanco con una fibra óptica adaptada dentro del sistema de vacío.
- Hala, *et al.* (2009), monitorean temporal y espacialmente las líneas de emisión de Ar y N para distintos flujos de gases. Se utiliza una fibra óptica *in-situ* cerca del blanco y se calculan las concentraciones de nitrógeno en función de las presiones y la corriente del cátodo durante todo el crecimiento de la película. Se relaciona la razón de líneas (de Ar y N) con respecto al voltaje del cátodo a distintas distancias del blanco, enfatizando que a una mayor distancia el plasma decae tanto en temperatura como densidades electrónicas. Realizan elipsometría *ex-situ* y difracción de rayos X (XRD), para caracterizar las películas resultantes, pero no establecen explícitamente una relación entre estas y el plasma.

1.5 Elipsometría

La elipsometría es un método óptico que puede ser usado para el monitoreo de las propiedades físicas de las películas delgadas. La elipsometría es de alta sensibilidad en la determinación de espesores y propiedades ópticas de materiales. Con un modelo adecuado puede

estimarse la composición del material, por ejemplo si está formado por dos o más materiales diferentes.

El elipsómetro consiste de una fuente de luz blanca, que al pasar por un polarizador lineal se polariza. La luz que incide a la muestra es reflejada elípticamente polarizada, debido al cambio de amplitud y fase relativa. Finalmente, la luz pasa por un polarizador rotante llamado analizador y un detector que registra las variaciones de intensidad proporcionales a los parámetros de polarización elíptica. Con esta técnica es posible medir las variaciones de la polarización en la reflexión o transmisión (Woollam, 1997) y de allí las propiedades ópticas de la película depositada, con mucha precisión (la técnica de elipsometría es descrita en detalle en las secciones 4.2 y 3.4). A continuación se describe un trabajo donde se utiliza la técnica de elipsometría *in-situ*, para ver las variaciones del índice de refracción con distintas cantidades de flujo de gas dentro de la cámara de vacío:

- Machorro *et al.* (2000) han estudiado películas inhomogéneas, comúnmente usadas en filtros ópticos, donde hacen un cambio continuo en la composición de la película. Usan ablación láser como técnica de depósito, por la ventaja de controlar el número de pulsos, la potencia de salida y la presión. El monitoreo del crecimiento de la película, es llevado a cabo en tiempo real por un elipsómetro. Encontraron que al variar la presión del gas de fondo es posible modificar y controlar el índice de refracción, al medir la transmitancia y reflectancia en tiempo real. El uso de la elipsometría, para controlar el depósito de películas delgadas permite construir filtros con buena reproducibilidad. Una de las desventajas de esta técnica es interpretar los parámetros elipsométricos, ya que los ajustes del índice de refracción y del grosor de la película se deben realizar después de que el depósito termina.

1.6 Problema

Aunque existen distintos trabajos que utilizan espectroscopía y la elipsometría como técnicas de monitoreo del plasma y de la película delgada, ambas técnicas ópticas no son utilizadas simultáneamente.

El trabajo anteriormente mencionado (Machorro *et al.*, 2000) no realiza elipsometría *in-situ*, sólo *ex-situ*, para relacionar directamente una propiedad física de la película delgada (índice de refracción) con la razón de líneas espectrales del plasma obtenidas durante el proceso de depósito. Aunque en este trabajo se obtiene la razón de líneas espectrales y se monitorea al plasma durante los depósitos, la luz es colectada por una fibra óptica ubicada cerca del blanco, asumiendo que cerca del sustrato, las especies que componen al plasma llegan con

la misma eficiencia al sustrato y únicamente establecen una relación con el voltaje y/o flujos aplicados durante el depósito.

En el caso de la espectroscopía se utilizan las razones de líneas espectrales como técnica de monitoreo y en la mayoría de los trabajos anteriormente mencionados se relaciona esta técnica con una condición experimental externa (potencia del magnetrón, flujo de gas que se incide dentro de la cámara de vacío, elipsometría *ex-situ*, etc.) al momento de crecer la película delgada. Lo que no se ha hecho es establecer una relación entre una propiedad física directa durante el crecimiento de la película delgada, como el índice de refracción y el grosor de la película con las propiedades del plasma.

La presente tesis se encuentra dividida en seis capítulos: en el capítulo 2 se presentan los objetivos generales y específicos. En el capítulo 3 se presenta la teoría de plasmas, elipsometría, espectroscopía, sistemas de vacío, etc. El capítulo 4 se describen los materiales y métodos implementados en esta tesis. Los resultados de este trabajo se muestran en el capítulo 5, donde se encuentra una relación entre las propiedades físicas del plasma con las propiedades de las películas delgadas. Las conclusiones de esta tesis se presentan en el capítulo 6. Se agregó un apéndice donde se describe el programa realizado para obtener la razón de líneas espectrales.

Capítulo 2

Objetivos generales, específicos e hipótesis

2.1 Hipótesis de investigación

Al relacionar la composición física del plasma con las propiedades de las películas delgadas, es posible controlar, optimizar y desarrollar películas delgadas con características específicas.

2.2 Objetivo general

Relacionar al diagnóstico óptico de plasmas con la física de materiales, en particular con el crecimiento de las películas delgadas en sistemas de depósitos apoyados en plasmas. Un mejor conocimiento de esta técnica óptica nos dará un mejor control de las propiedades físicas del plasma, para monitorear el crecimiento de la película delgada.

2.3 Objetivos específicos

Control del sistema de depósito

Encontrar las condiciones adecuadas para obtener las películas delgadas que tengan las propiedades físicas de un índice de refracción $n \sim 2$ para Si_3N_4 y películas delgadas con índice de refracción $n \sim 1.45$ para SiO_2 .

- Controlar la entrada de gas de fondo (Ar) y gases reactivos (N y O) en el sistema de vacío, para realizar películas delgadas con índice de refracción de 2 (Si_3N_4), 1.45 (SiO_2) o una transición de SiO_xN_y .
- Monitorear el depósito del recubrimiento usando elipsometría *in-situ*, en tiempo real.

Depósito de filtros inhomogéneos

Depositar películas inhomogéneas con distintos perfiles: función escalón, función Gaussiana y función doble Gaussiana y realizar elipsometría *in-situ* en tiempo real y adquirir los parámetros elipsométricos (ψ , Δ) para cada uno de los distintos perfiles.

Análisis de películas delgadas

- Proponer un modelo que reproduzca la respuesta experimental de los datos adquiridos con elipsometría *in-situ*.
- Análisis *in-situ* en tiempo real del espectro de emisión del plasma, para obtener la razón de líneas de N, O y Ar.
- Análisis posterior de los valores obtenidos de la razón de líneas a partir del plasma, y compararlos con los parámetros elipsométricos (ψ y Δ).
- Manipular el índice de refracción de las capas de tal manera que permitan modificar la respuesta espectral de la luz transmitida, al variar la cantidad de flujo de gases de N y O.

Capítulo 3

Marco teórico

En este capítulo se revisa en detalle cada uno de los aspectos importantes que abarca esta tesis: la teoría de plasmas, los procesos de crecimiento de películas delgadas, caracterización de películas delgadas y elipsometría, para tener un mejor entendimiento al llevar la técnica de espectroscopía óptica a la práctica y justificar por que con sólo monitorear al plasma es posible controlar el crecimiento de una película delgada al adquirir únicamente información de las líneas de emisión del plasma durante el crecimiento.

En la teoría de plasmas se introduce la definición de plasmas, también se hace una representación matemática con teoría electromagnética, su temperatura electrónica, longitud de Debye y frecuencia de plasma, para poder definir los tres criterios del plasma y considerarlo como tal.

En este capítulo también se describe el proceso de erosión iónica para el crecimiento de películas delgadas, sus ventajas y desventajas de utilizar está técnica, y se describe brevemente una de las desventajas que es el envenenamiento del blanco.

Se describen dos técnicas ópticas para la caracterización de películas delgadas, una es la espectroscopía óptica como técnica de monitoreo y control para el crecimiento de películas delgadas. Otra técnica descrita en esta sección es la elipsometría para caracterizar el crecimiento de la película y obtener dos propiedades físicas en tiempo real: índice de refracción y grosor de la película.

3.1 Características del plasma

El plasma cuenta con especies eléctricamente cargadas en forma de electrones, iones, además de partículas neutras, las cuales se mueven independientemente unas de otras. Las partículas cargadas generan campos eléctricos, campos magnéticos y corrientes (Chen y Chang, 2003).

El plasma debe ser cuasi-neutral y tener un comportamiento colectivo (Chen, 2006), esta definición del plasma se mencionó en la sección 1.1. 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 y Z

es el número de electrones por ion) son iguales, es decir $n_e \approx Zn_i \approx n$ donde n es la densidad de plasma.

El plasma tiene un comportamiento colectivo cuando los efectos del campo electromagnético generados por las cargas positivas y negativas se extienden a todo lo largo del plasma. Si se inserta una carga, positiva o negativa, su efecto se percibe en todo el espacio, y atrayendo cargas del signo opuesto hasta neutralizarlo, dando lugar a los apantallamientos.

Temperatura electrónica

Antes de describir los tres criterios que debe cumplir el plasma, se revisará y ampliará el concepto de temperatura. Un gas en equilibrio térmico tiene partículas con todas las velocidades, y la distribución más probable de estas velocidades es conocida como distribución Maxwelliana (Hutchinson, 2002). La distribución Maxwelliana unidimensional $f(u)$ está dada por:

$$f(u) = Ae^{-\frac{1}{2}mu^2/kT}, \quad (2)$$

donde $\frac{1}{2}mu^2$ es la energía cinética de las partículas y k es la constante de Boltzmann ($k = 1.38 \times 10^{-2} J/^\circ K$), $A = n(m/2\pi kT)^{1/2}$ y T es la temperatura.

La densidad n , o número de *partículas*/ m^3 está dada por

$$n = \int_{-\infty}^{+\infty} f(u) du \quad (3)$$

donde $f(u) du$ es el número de *partículas*/ m^3 , con velocidades entre u y $u + du$. El ancho de la curva de distribución se caracteriza por la temperatura, para calcularla, partimos de la energía cinética promedio de la distribución:

$$E_{av} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2}mu^2 f(u) du}{\int_{-\infty}^{+\infty} f(u) du}. \quad (4)$$

Definiendo como $v_{th} = (2kT/m)^{1/2}$ y $y = u/v_{th}$ y sustituyendo en la ecuación 2:

$$f(u) = Ae^{-u^2/v_{th}^2} \quad (5)$$

y la ecuación 4 queda:

$$E_{av} = \frac{\frac{1}{2}mAv_{th}^3 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2} y^2 dy}{Av_{th} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2} dy}. \quad (6)$$

La integral en el numerador es integrable por partes.

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} ye^{-y^2} y dy &= \left[-\frac{1}{2} [e^{-y^2}] y \right]_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} -\frac{1}{2} e^{-y^2} dy \\ &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2} dy \end{aligned}$$

La ecuación 6 queda como:

$$E_{av} = \frac{\frac{1}{2}mAv_{th} \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2} dy}{Av_{th} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2} dy} = \frac{1}{4}mv_{th}^2 = \frac{1}{2}kT \quad (7)$$

Entonces la energía cinética promedio es $\frac{1}{2}kT$. El resultado general de E_{av} es igual a $\frac{1}{2}kT$ por cada grado de libertad.

Con la relación entre T y E_{av} , es costumbre en plasmas físicos dar las temperaturas en unidad de energía, donde la temperatura T puede escribirse en función de la constante de Boltzmann (k) y la energía requerida (E_{av}) para mover una carga a través de una diferencia de potencial de 1 volt ($1eV$), se tiene:

$$T = \frac{E_{av}}{k} = \frac{1.6 \times 10^{-19} J}{1.38 \times 10^{-23} J/^{\circ}K} = 11,600^{\circ}K$$

para dejar la temperatura en unidades de energía (joules) la constante de Boltzmann se hace $k = 1$ y se tiene que

$$1eV = 11,600^{\circ}K.$$

En un plasma se pueden tener distintas temperaturas al mismo tiempo, donde los iones y electrones tienen distribuciones Maxwellianas separadas con temperaturas distintas T_i y T_e (temperatura de iones y electrones respectivamente).

Ecuación de saha

La ecuación de Saha nos dice la cantidad de ionización esperada en un gas que se encuentra en equilibrio térmico:

$$\frac{n_i}{n_n} \approx 2.4 \times 10^{21} \frac{T^{3/2}}{n_i} e^{-U_i/kT}$$

En esta expresión n_i es la densidad de iones, n_n es la densidad de átomos neutros, T es la temperatura, k es la constante de Boltzmann, y U_i es la energía de ionización del gas. Esto quiere decir, que al aumentar la energía de ionización U_i la temperatura del plasma aumenta y disminuye la densidad de átomos neutros, haciendo que la densidad de iones aumente.

Frecuencia de plasma

Si se introduce un campo eléctrico al plasma, los electrones dentro de él son desplazados con respecto a los iones al percibir la perturbación del campo externo, el campo eléctrico dentro del plasma se propaga, se genera un campo eléctrico que trata de neutralizar ese desplazamiento, atrayendo las cargas positivas a las negativas, en cierta dirección hasta restablecer la neutralidad del plasma, esto es, jalando los electrones a su posición original. Los electrones se pasan de largo, produciendo otro campo que restaura el movimiento de estas cargas, de manera que oscilan alrededor de su posición de equilibrio con una frecuencia característica conocida como "*Frecuencia de Plasma*". Esta oscilación es tan rápida que los iones masivos no tienen tiempo de responder a las oscilaciones del campo y pueden considerarse fijos (ver figura 7)(Chen, 2006).

Derivaremos una expresión para el caso más simple para calcular la permitividad dieléctrica dentro del plasma y como un caso particular la frecuencia del plasma (ω_p). Esta derivación es similar a la empleada para obtener las propiedades ópticas de un sólido, donde se considera que una molécula puede ser representada por un oscilador armónico, con una carga q y masa m atraída a otra carga $-q$, separadas una distancia r , proponiendo a partir de aquí, una ecuación de movimiento. Este modelo se conoce como el modelo de Lorentz (Klein y Furtak, 1986).

En el caso del plasma se toma a la pareja ion-electrón como un dipolo, lo cual nos permite proponer una ecuación de movimiento, y las condiciones iniciales utilizadas en este modelo son las siguientes:

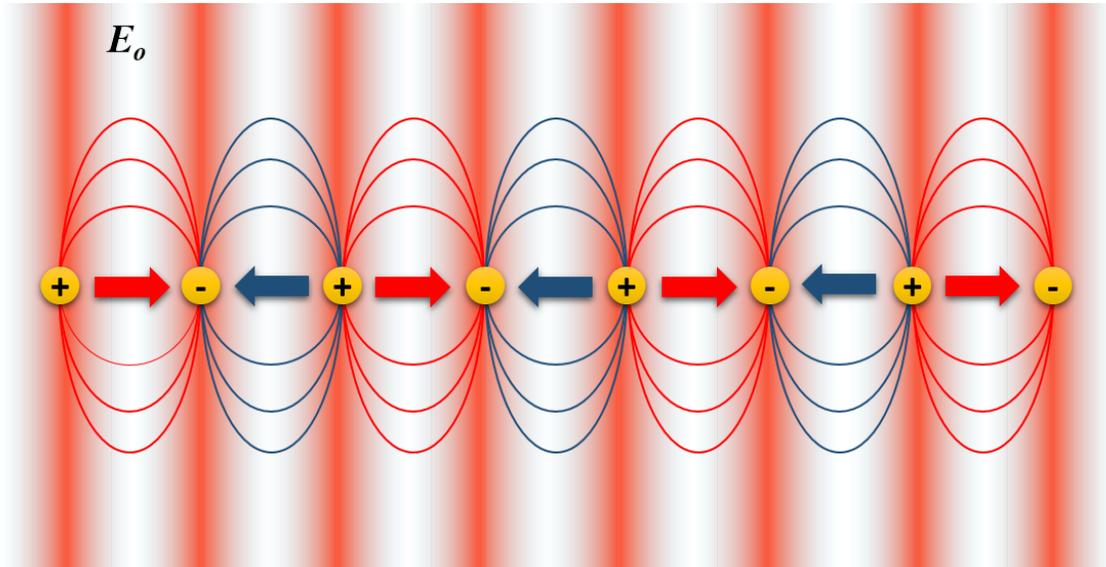


Figura 7: Esquema de las oscilaciones del plasma en un campo eléctrico E_0 .

- No hay fluctuaciones del campo magnético; Al ser la velocidad de los electrones relativamente baja,
- la fuerza magnética sobre él, es despreciable: $\mathbf{F}_B = e\mathbf{v} \times \mathbf{B} \approx \mathbf{0}$.
- No hay movimiento térmico ($kT \approx 0$)
- Los iones están fijos en el espacio con una distribución uniforme
- El plasma es infinito en extensión
- El movimiento del electrón sólo será en dirección x
- $\nabla = x \frac{\partial}{\partial x}$; $\mathbf{E} = Ex$; $\nabla \times \mathbf{E} = 0$; $\mathbf{E} = -\nabla\phi$.

La ecuación de movimiento de una carga eléctrica e ligada a otra carga de igual magnitud y signo opuesto (ion-electrón), en presencia de un campo armónico externo E_0 y frecuencia ω_0 es (Chen y Chang, 2003):

$$\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \omega_0^2 x = \frac{e}{m} E_0 e^{i\omega t}, \quad (8)$$

donde $\gamma\dot{x}$ representa un amortiguamiento viscoso y prevé una pérdida de energía, $\omega_0^2 x$ es la fuerza restauradora (tipo ley de Hooke) y $\frac{e}{m} E_0 e^{i\omega t}$ es la fuerza ejercida sobre un electrón de

carga e por el campo externo aplicado \mathbf{E}_0 de una onda armónica de frecuencia ω y ω_0 es la frecuencia de resonancia del oscilador.

La solución a esta ecuación de movimiento 8 será de la forma:

$$x = \frac{\left(\frac{e}{m}\right) E_0 e^{i\omega t}}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \quad (9)$$

Multiplicando ambos lados de la ecuación 9 por la carga del electrón e , donde un electrón es desplazado una distancia x :

$$e \cdot x = \frac{\left(\frac{e^2}{m}\right) E_0 e^{i\omega t}}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \quad (10)$$

Para N dipolos por unidad de volumen, le corresponde una polarización:

$$\mathbf{P} = N \cdot e \cdot x = N \frac{\left(\frac{e^2}{m}\right) E_0 e^{i\omega t}}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \quad (11)$$

Por otro lado, el vector desplazamiento se encuentra dado por:

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \varepsilon_0 \mathbf{E}_0 + \mathbf{P} \\ &= \varepsilon_0 \mathbf{E}_0 + \varepsilon_0 \chi_e \mathbf{E}_0 \\ &= \varepsilon_0 (1 + \chi_e) \mathbf{E}_0 \\ &= \varepsilon_0 \hat{n}^2 \mathbf{E}_0, \end{aligned} \quad (12)$$

donde χ_e es la susceptibilidad eléctrica del medio, \hat{n} es el índice de refracción complejo. Usando la ec. 10 en la aproximación del vector de desplazamiento, la ecuación 12 nos queda que (Jackson, 1999):

$$\varepsilon_0 \hat{n}^2 \mathbf{E}_0 = \varepsilon_0 \left[1 + \frac{\left(\frac{e^2}{\varepsilon_0 m}\right) N}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \right] \mathbf{E}_0. \quad (13)$$

De esta expresión se tiene el índice de refracción complejo (\hat{n}^2), es:

$$\hat{n}^2 = (n - ik)^2 = 1 + \frac{e^2 N}{\varepsilon_0 m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\gamma\omega}. \quad (14)$$

La permitividad compleja ($\hat{\varepsilon}$) se define como $\hat{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = \hat{n}^2$. Si se expande el binomio al cuadrado $(n - ki)^2$ y se iguala la parte real e imaginaria con las permitividades dieléctricas, ε_1

y ε_2 , se tiene que:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 = 1 + \frac{e^2 N}{\varepsilon_0 m} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2) + \gamma^2 \omega^2} \quad (15)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk = \frac{e^2 N}{\varepsilon_0 m} \frac{\omega \gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2) + \gamma^2 \omega^2} \quad (16)$$

A partir de las ecuaciones 15 y 16, se obtiene el valor de n y k en términos de las permitividades (ε_1 y ε_2),

$$n = \left\{ \frac{1}{2} \left[(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} + \varepsilon_1 \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (17)$$

$$k = \left\{ \frac{1}{2} \left[(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} - \varepsilon_1 \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (18)$$

La figura 8 muestra el índice de refracción real e imaginario de las ecuaciones 17 y 18 respectivamente (Wooten, 1972) como función de la energía (eV).

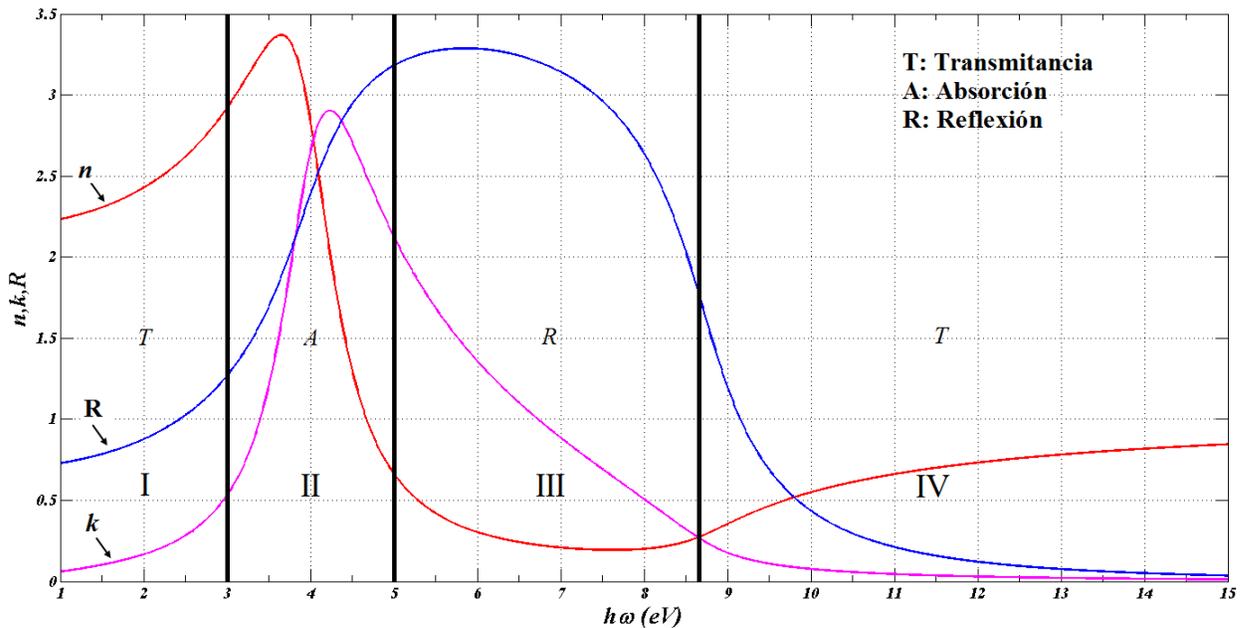


Figura 8: Dependencia espectral de n , k , R con respecto a $h\omega$ (eV).

En la misma figura también se muestra la curva de Reflexión (R) a incidencia normal para una interfaz entre dos medios con índices de refracción $n_1 = 1$ (vacío) y \hat{n} , cuya expresión viene dada por:

$$R = \left| \frac{\hat{n} - 1}{\hat{n} + 1} \right|^2 = \frac{[(1 - n)^2 + k^2]}{[(1 + n)^2 + k^2]}$$

En la región I ($\omega \ll \omega_0$), la parte imaginaria del índice (k) es despreciable comparada con la parte real. Esta región es caracterizada por alta transparencia (T), baja absorbencia y pequeña reflexión, el material se llama dieléctrico.

En la región II , la onda electromagnética tiene una frecuencia similar a la frecuencia del "resorte", ($\omega \sim \omega_0$), allí tiene el máximo de resonancia, lo que se caracteriza por una fuerte absorción (A), debido a que n y k tiene un máximo. El resto de la luz no adsorbida es transmitida y reflejada.

En la región III , ($\omega \gg \omega_0$), la parte real n se mantiene pequeña, a diferencia de k que es grande, mantiene una absorción media al principio de esta región, pero decae monotónicamente. El material se comporta como si fuera metálico, alta reflectancia (R) para una amplia región espectral y los electrones en el material responden como si fueran libres.

En la región IV ($\omega \gg \omega_0$), el índice de refracción imaginario (k) es muy pequeña, en cambio la parte real aumenta suavemente, con una pendiente opuesta a la región I, por lo que se llama dispersión anómala. El lugar donde la parte imaginaria de la función dieléctrica es cero, define la frecuencia del plasma (ω_p). De la ecuación 14 se despeja ω , suponiendo que $\omega \gg \omega_0 \gg \gamma$ encontramos (Wooten, 1972):

$$\begin{aligned} \omega_p^2 &= \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \\ \omega_p &= \left(\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (19)$$

La ecuación 19 representa la *frecuencia del plasma*, la cual depende de la densidad del plasma. (Griem, 1997) y de constantes absolutas de la naturaleza, e , m , ϵ_0 .

Por ejemplo un plasma producido en el laboratorio, presenta una densidad que se encuentran en el rango de $n_e \simeq 1 \times 10^{15} - 1 \times 10^{17}$ partículas/m³. La frecuencia de plasma asociada a

esta densidad es $\omega_p \simeq 6 \times 10^{10} - 6 \times 10^{12} \text{seg}^{-1}$, esta frecuencia corresponde a la región entre el infrarrojo lejano y las microondas.

Velocidad de las especies del plasma

Dentro de un plasma pueden existir distintas especies que lo conforman, y todas ellas pueden tener distintas velocidades. Estas especies tienen una dependencia térmica, es decir entre más caliente sea el plasma, la velocidad de las especies aumenta, haciendo que su densidad aumente y por lo tanto la línea de emisión se haga más gruesa. Esta distribución de equilibrio térmico fue descrita por la distribución de Maxwell-Boltzmann, donde al plasma se puede ver como un fluido ordinario en equilibrio térmico, siguiendo esta distribución de velocidad:

$$f(v) = A e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT}, \quad (20)$$

donde A es un factor de normalización, T determina el ancho de la distribución Gaussiana (figura 9) y v es la velocidad de las especies. En un plasma, se tienen distintas especies como electrones, iones y partículas neutras, las cuales podrían tener distintas temperaturas: T_i , T_e y T_n .

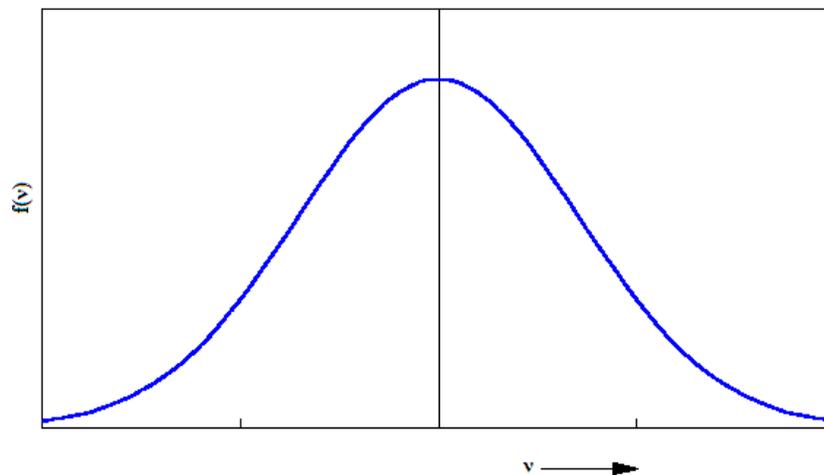


Figura 9: Distribución Maxwell-Boltzmann ($f(v)$) con respecto a la velocidad de las especies (v).

Estas tres o más especies (si hay distintos tipos de iones o átomos), los cuales se mueven entre sí. En un plasma "frío" la probabilidad de que choquen es muy baja, así que las temperaturas no se pueden termalizar. En plasmas calientes los choques son más frecuentes o probables; la probabilidad de choque depende de la sección eficaz de cada especie, termalizando de manera independiente cada una de ellas.

Longitud de Debye

Una característica del plasma es la habilidad de crear "apantallamientos" de potenciales eléctricos, los cuales permiten neutralizar al campo eléctrico. Para ilustrar el apantallamiento en los plasmas, hagamos el siguiente experimento. Sea un plasma donde introducimos dos electrodos, con una diferencia de potencial entre ellos, como se muestra en la figura 10. Dentro del plasma se genera una perturbación: el electrodo negativo atrae a los iones positivos, que lo rodean hasta neutralizar su campo. Lo mismo sucede para el otro electrodo, que se ve rodeado de electrones.

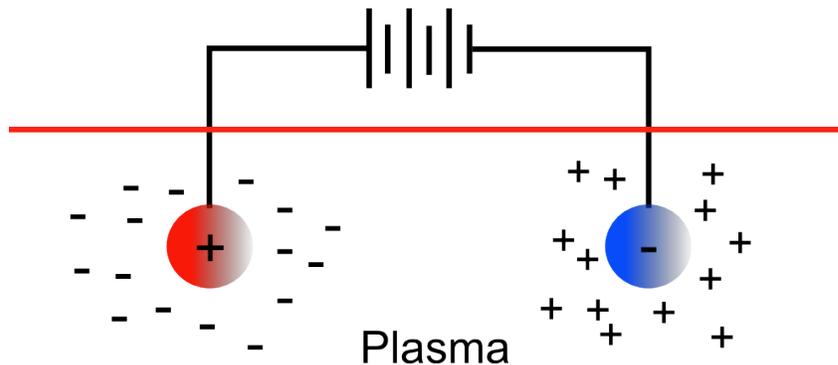


Figura 10: Apantallamiento de Debye con dos electrodos (positivo y negativo) que se introducen dentro del plasma. Cada electrodo atrae cargas contrarias a su signo.

En un plasma existe una distancia a la cual el campo eléctrico (\mathbf{E}) es neutralizado, a este efecto se le llama apantallamiento.

A la distancia donde se produce el efecto de apantallamiento, la energía potencial (U) es igual a la energía cinética (W). Esta distancia se define como la longitud de Debye (λ_D).

Para calcular la longitud de Debye (λ_D) partimos del campo eléctrico (\mathbf{E}), representado de forma vectorial. Consecuentemente el campo \mathbf{E} se puede definir a partir del "potencial escalar" (φ), por la siguiente ecuación:

$$\mathbf{E} = -\nabla\varphi. \quad (21)$$

Considerando el caso unidimensional, donde tenemos que el potencial puede estar representado por:

$$\varphi = -\int_0^d E dx = -\frac{qend^2}{2\epsilon_0}, \quad (22)$$

donde q_e es la carga del electrón, n la densidad de carga electrónica, d la distancia de separación entre dos electrones y ϵ_0 es la permitividad del vacío. Por otro lado, el potencial se interpreta como el trabajo realizado sobre una carga (q_e) que se mueve de un punto a otro en presencia de un campo eléctrico (\mathbf{E}). La fuerza (\mathbf{F}) en la carga en cualquier punto es:

$$\mathbf{F} = -q_e \mathbf{E} \quad (23)$$

siendo la energía potencial en un campo eléctrico igual a:

$$U = \int_0^d \mathbf{F} \cdot d\mathbf{l} = -q_e \int_0^d \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} = -q_e \phi \quad (24)$$

Se ha visto que dentro del plasma se encuentran partículas cargadas (iones y electrones), que a su vez producen campos eléctricos dentro del plasma con una cierta energía potencial (ec. 24).

Si consideramos que dentro del plasma se encuentra una nube formada por iones y electrones en equilibrio térmico, entonces las partículas que se encuentran en el borde de la nube, es decir, donde el campo eléctrico es débil, tienen la energía cinética necesaria para escapar del potencial electrostático. Este "borde" de la nube ocurre a una distancia donde la energía cinética ($W = kT$) es igual a la energía potencial (U) (Chen, 2006). La distancia donde ocurre esta igualdad de la energía cinética con la energía potencial ($W = -U$) es la longitud de Debye:

$$kT = q_e^2 n d^2 / \epsilon_0$$

donde k es la constante de Boltzmann, T la temperatura, λ_D es la Longitud de Debye, ϵ_0 es la permitividad en el vacío, n es la densidad electrónica y q_e es la carga del electrón. De aquí podemos despejar la distancia d , que se define como λ_D , la longitud de Debye (Chen y Chang, 2003).

$$\lambda_D = d = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T}{n q_e^2}} \quad (25)$$

En la región de Debye hay una concentración de cargas, ya sea positivas alrededor del cátodo, o de electrones alrededor del ánodo. Al no tener la especie complementaria, la recombinación electrón-ión no tiene lugar, por lo que serían regiones oscuras, que no emiten luz.

Parámetro del plasma

Al número de partículas contenidas en la *esfera de Debye* se le llama parámetro del plasma. Para calcularlo trazamos una esfera de radio λ_D , que encierra un volumen V . La cuasi-neutralidad en un plasma asegura que $n_e = n_i = n$, por lo tanto,

$$\begin{aligned} N_D &= nV \\ &= n \frac{4}{3} \pi \lambda_D^3 \text{ con } \lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 k T}{n q_e^2} \right)^{1/2}, \end{aligned} \quad (26)$$

donde n es la densidad de plasma. Definiendo $a = (4\pi n/3)^{-1/3}$, la ecuación 26 toma una forma simple

$$N_D = \left(\frac{\lambda_D}{a} \right)^3. \quad (27)$$

El valor de N_D descrito por la ecuación 27 se denomina *Parámetro de Plasma* y nos dice cual es el número de partículas contenidas en la esfera de Debye (Dinklage et al., 2005).

Criterios para ser un plasma

Hemos visto dos conceptos que describen al plasma, la longitud de Debye y el parámetro del plasma. Además debe de satisfacer estas tres condiciones:

- La longitud de Debye (λ_D) debe ser mucho menor a la longitud total del plasma (L):

$$\lambda_D \ll L$$

Esto se explica porque dentro del plasma existe una zona donde el potencial eléctrico es constante y los efectos de choques son dominantes a la interacción eléctrica. Fuera de esta zona de equilibrio el potencial decae a cero. Si la longitud de Debye es del orden de la longitud del plasma, quedarían pocas especies chocando, tendería a la baja excitación de los átomos por la predominancia de iones o electrones, no existirían procesos radiativos, el plasma deja de emitir luz.

- No se pueden tener pocas partículas dentro de esta zona de Debye (λ_D). Para aplicar cálculos estadísticos, es necesario que el número de partículas en el parámetro del plasma (N_D) sea grande:

$$N_D \gg 1$$

- Hemos visto que el plasma tiene un comportamiento colectivo, pero además este cuenta con electrones libres que oscilan colectivamente alrededor de su posición de equilibrio, a esto se le conoce como frecuencia del plasma ω_p . Este comportamiento colectivo tiende a desaparecer si el movimiento del electrón es aleatorio por colisiones; una condición necesaria para su existencia es que el tiempo entre colisiones exceda el periodo de oscilación: la frecuencia de colisión ω_c debe de ser mucho menor a la frecuencia del plasma ω_p . Por lo tanto, la tercer condición se relaciona con las colisiones:

$$\omega_p \tau > 1$$

donde ω_p es la frecuencia de oscilación de un plasma típico (ver Apéndice 3.1) y τ es el tiempo libre medio entre colisiones con átomos neutros. Se requiere que $\omega_p \tau$ sea mayor a 1 para que el gas se comporte como un plasma en lugar de un fluido (Chen, 2006).

Para enfatizar mejor cuando un gas ionizado se considera un plasma, mostramos la figura 11, donde la abscisa es la densidad de partículas (n_e) en m^{-3} y en la ordenada está la energía térmica (kT) en eV . En regiones muy densas y bajas energías térmicas encontramos al grupo de los sólidos, líquidos y gaseosos que conocemos en la vida diaria. En esta región el plasma no se produce. Para altas densidades y altas energías térmicas se encuentra el núcleo solar, plasmas de fusión por confinamiento inercial y plasmas de fusión por confinamiento magnético. Por otro lado, en la región de bajas densidades y bajas energías térmicas encontramos a los plasmas "fríos" como son las auroras boreales, luces fluorescentes, las flamas, etc. En la región de bajas densidades, pero altas energías térmicas, se encuentran a los plasmas astrofísicos como el viento solar, nebulosas, etc.

En la región central de la gráfica encontramos a los plasmas que usamos en la vida cotidiana, luces fluorescentes. Los plasmas creados en el laboratorio usando técnicas de ablación, tienen densidades de $10^{14}m^{-3} - 10^{17}m^3$ y con energías térmicas de $10^2eV - 10^5eV$, estas densidades y temperaturas térmicas corresponden a los plasmas generados en el laboratorio por erosión iónica.

Resumen

Con los conceptos aquí expuestos, tenemos una visión general de lo que es un plasma y los criterios para distinguirlos de gases ionizados. Una característica relevante y la que nos interesa en este trabajo, es que los plasmas emiten radiación electromagnética. En la siguiente sección revisaremos los mecanismos de radiación de los electrones ligados, dejando de lado la interacción con electrones libres fuera del enfoque de esta tesis.

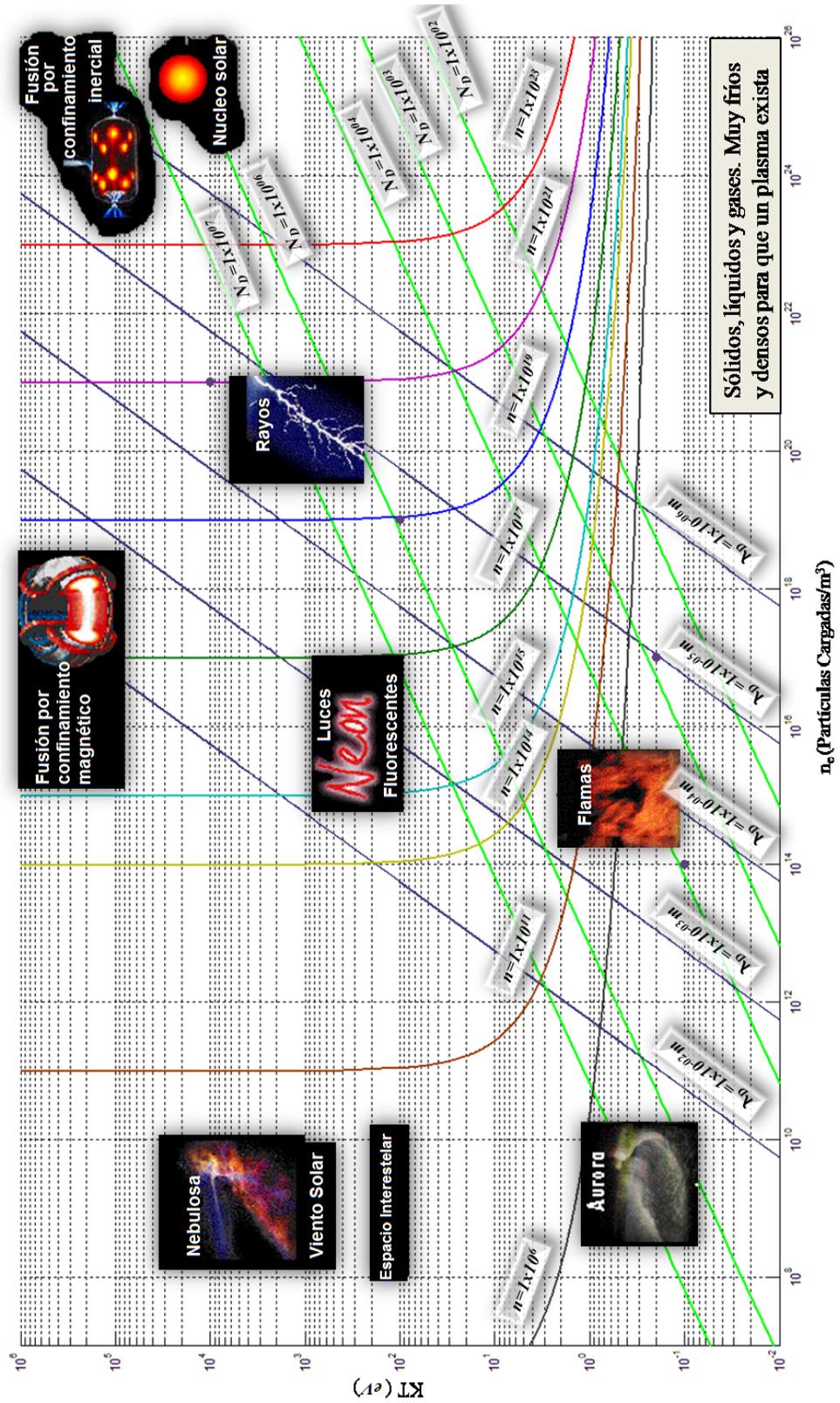


Figura 11: Esquema de la distribución de energía térmica (kT) como función de la densidad (n_e) de distintos tipos de plasmas.

3.2 Procesos radiativos

Antes de describir procesos radiativos y los coeficientes de Einstein (A_{ij} , B_{ij} y B_{ji} descritos en el apéndice A), los cuales nos dicen la probabilidad de que ocurra una ganancia o pérdida de energía del electrón, es importante hablar un poco de la historia del modelo atómico.

Con los trabajos experimentales de Gustav Kirchhoff y Robert Bunsen en el año de 1860, se conocían los espectros de emisión de varios elementos, pero no existía una explicación física de ellos. Son famosas las series de Lyman, Balmer, Paschen, Brackett, las líneas H del Sol, etc.

La explicación a las transiciones del electrón la propuso Niels Bohr en el año de 1913, con un modelo atómico para el hidrógeno. Como ejemplo, la figura 12 muestra las líneas de emisión y de absorción del hidrógeno:



Figura 12: Ejemplo de líneas espectrales del hidrógeno a) emisión y b) absorción en el visible.

De la figura 12.a), las franjas iluminadas que se observan, son las líneas de emisión del hidrógeno, producidas al excitar un gas, emitiendo radiación sólo en ciertas longitudes de onda. Las franjas oscuras de la figura 12.b), son las líneas de absorción y estas se producen cuando la radiación de espectro continuo, por ejemplo un cuerpo negro, atraviesa un gas (en este caso hidrógeno). El gas absorbe justamente las longitudes de onda que requiere para cambiar sus electrones de nivel.

El modelo de Bohr representa a los átomos en forma de protones en el núcleo y a su alrededor los electrones giran en una órbita circular. Al excitar el electrón con un agente externo (por procesos colisionales o radiativos, los electrones pueden subir a un orbital de mayor energía (esto es, aumentar su energía) o bajar de orbital (perder energía), cuyo cambio de energía está dado por

$$E = E_2 - E_1 = \hbar\nu, \quad (28)$$

donde \hbar es la constante de Planck y ν es la frecuencia de la luz emitida. La distancia del núcleo al primer nivel de energía se le conoce como el *radio de Bohr*.

Con este modelo, así de sencillo, Bohr pudo calcular el espectro de las líneas emitidas por el hidrógeno. Estudios posteriores, encontraron que el modelo de Bohr no permitía predecir las líneas de absorción y emisión de otros elementos, ya que se observaba que electrones de

un mismo nivel energético tenían energía ligeramente diferentes. Una explicación para esto fue que, además de los niveles de energía, existían subniveles.

En el año de 1916, Arnold Sommerfeld modificó el modelo atómico de Bohr y agregó orbitales elípticos, al hacer un cálculo más complejo, basado en la ecuación de Schrödinger. A este modelo se le llamó modelo atómico de Schrödinger que predice adecuadamente los subniveles de las líneas de emisión y absorción (Beiser, 1967).

El modelo de Bohr tiene muchas limitaciones que no abarcaremos aquí, pero para el propósito de esta tesis esta aproximación de radiación nos es suficiente.

Radiación debida a electrones ligados

En la zona cuasi-neutral del plasma (donde $n_i \approx n_e$), coexisten todas las especies (electrones, iones, partículas neutras), dando lugar a recombinaciones electrón-ión y por lo tanto, a procesos de emisión y absorción de energía.

Los niveles de energía atómicos son representados de manera esquemática por líneas de nivel mostradas en la figura 13. Cada átomo contará con un número infinito de niveles de energía, los cuales podrán ser ocupados por los electrones.

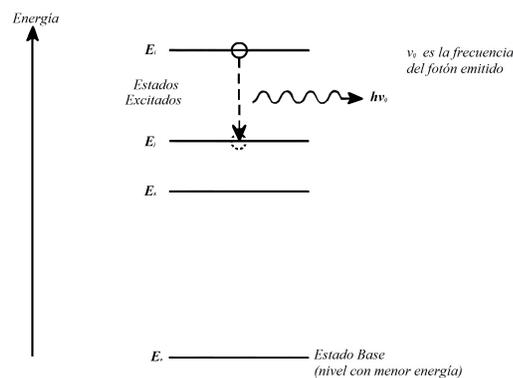


Figura 13: Diagrama de niveles de energía para un átomo. Se muestra una desexcitación espontánea, donde un electrón decae de un nivel superior i y energía E_i a un nivel inferior j con energía E_j , emitiendo un fotón con energía $h\nu_{ij}$.

El término de "nivel de energía" se usa para describir a un electrón con energía definida. El nivel más bajo se le conoce como estado base, donde el electrón es más estable; todos los demás niveles tienen una energía mayor, que se conocen como estados excitados.

El electrón que gana energía por medio de una excitación externa "sube de nivel". Esta situación es inestable y eventualmente perderá energía "cayendo" a un nivel inferior emitiendo

un fotón (proceso radiativo). En el apéndice A se describe detalladamente los conceptos de emisión espontánea, emisión estimulada y absorción estimulada.

Equilibrio termodinámico local

Si las densidades de población (N_1 y N_2) son lo suficientemente altas, entonces estas pueden describirse con la ecuación de Boltzmann a una temperatura T . Esta es la condición de equilibrio termodinámico total, que es muy difícil de obtener en la práctica. Es más realista asumir que este equilibrio se da por regiones, donde la temperatura es casi constante localmente. Esto se conoce como equilibrio termodinámico local o LTE (por sus siglas en inglés de *local thermodynamic equilibrium*), donde es más probable que ocurra una emisión o absorción estimulada por colisiones que la radiación espontánea.

Tomando dos niveles de energía (2 para nombrar al nivel superior y 1 para un nivel de menor energía, como se observa en las figuras A.2 y A.3). Ambos niveles tienen la misma temperatura por estar en equilibrio termodinámico. Por lo tanto, las densidades de población N_1 y N_2 de los niveles de energía, son constantes. Esto quiere decir, que las densidades no presentan ninguna variación en el tiempo:

$$\frac{dN_2}{dt} = -\frac{dN_1}{dt} = 0, \quad (29)$$

donde el signo menos indica que el nivel N_1 pierde electrones, mientras que el nivel N_2 gana electrones para mantener el LTE. En el equilibrio termodinámico la razón de transferencia entre los dos niveles es la misma, por lo tanto un balance detallado de los procesos radiativos es el siguiente:

$$\frac{dN_2}{dt} = -N_2 B_{21} \int_{-\infty}^{+\infty} g_2(\nu_0, \nu) \rho(\nu) d\nu - N_2 A_{21} + N_1 B_{12} \int_{-\infty}^{+\infty} g_1(\nu_0, \nu) \rho(\nu) d\nu = -\frac{dN_1}{dt}, \quad (30)$$

donde B_{21} , B_{12} y A_{21} son los coeficientes de Einstein, que dan la probabilidad de que el electrón pase de un nivel a otro, los dos primeros coeficientes corresponden a la desexcitación y excitación estimulada, respectivamente y el tercer coeficiente corresponde a la desexcitación espontánea; g_1 y g_2 es la probabilidad para que el espectro emita radiación en un intervalo de frecuencias $\nu + d\nu$, $\rho(\nu)$ es la densidad de energía del campo externo radiado en unidades de $Jm^{-3}s^{-1}$.

En la ecuación 30 se encuentran todas las contribuciones de los procesos de emisión

espontánea , emisión estimulada y absorción estimulada (ver apéndice A). El signo positivo o negativo de cada término, nos indica la ganancia o pérdida de electrones que sufre el nivel 2.

Factorizando las densidades de población (N_2 y N_1):

$$N_2 \left[B_{21} \int_{-\infty}^{+\infty} g_2(\nu_0, \nu) \rho(\nu) d\nu_{21} + A_{21} \right] = N_1 \left[B_{12} \int_{-\infty}^{+\infty} g_1(\nu_0, \nu) \rho(\nu) d\nu \right] \quad (31)$$

↓

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{B_{12} \int_{-\infty}^{+\infty} g_2(\nu_0, \nu) \rho(\nu) d\nu}{B_{21} \int_{-\infty}^{+\infty} g_1(\nu_0, \nu) \rho(\nu) d\nu_{21} + A_{21}}. \quad (32)$$

Como suponemos un equilibrio termodinámico local, las densidades de población en N_1 y N_2 pueden representarse, del lado derecho, como una distribución de Maxwell-Boltzmann a una temperatura T , es decir $\int \rho(\nu) d\nu = Ae^{-E/kT}$ por lo cual la razón de densidades es:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2 e^{-E_2/kT}}{g_1 e^{-E_1/kT}} = \frac{g_2}{g_1} e^{-(E_2-E_1)/kT}. \quad (33)$$

Resumen

Hemos mencionado la manera en que los átomos del plasma pueden ser excitados y desexcitados, dando lugar a un intercambio de energía y emisión de luz. También se presenta la relación entre dos densidades de población (N_2/N_1) como una distribución de Boltzmann.

3.3 Crecimiento de películas delgadas por erosión iónica

Nuestro objetivo es monitorear un plasma de laboratorio utilizado en algunos procesos de crecimiento de películas delgadas en sistemas de alto vacío, tales como: el método de depósito por ablación láser y el de erosión iónica. En este trabajo nos dedicamos a este último.

Erosión iónica (sputtering)

El proceso de sputtering o erosión iónica consiste en la extracción de átomos de la superficie de un electrodo por el intercambio de momento con iones que bombardean los átomos de

la superficie. Esto es un proceso de ataque frecuentemente utilizado para la limpieza de superficies y la delineación de pistas. Sin embargo, como en el proceso de sputtering se produce vapor del material del electrodo, es también un método utilizado en el depósito de películas, similar a la evaporación.

Descripción

El proceso de erosión comienza de la siguiente manera: En una cámara en alto vacío se introduce gas de argón. Se aplica un campo electromagnético al cañón (lugar donde se encuentra nuestro blanco de Si), lo suficientemente grande para lograr ionizar el gas de argón. El magnetrón se encuentra cargado negativamente, haciendo que los iones de argón se aceleren y golpeen al blanco, transfiriendo momentum. El intercambio es tan grande que algunos átomos son arrancados del blanco, desplazándose hacia el sustrato. Este proceso da lugar a que ocurran distintos procesos como: colisión entre partículas, iones y electrones, y procesos radiativos de excitación y desexcitación. Estos últimos siendo los más importantes para nosotros porque generan luz.

La función del campo magnético dentro de la cámara de erosión iónica, hace que podamos confinar a los electrones y de allí al plasma en una sola región. En este proceso de bombardeo los iones de gas *Ar* llegan a la superficie del blanco transmitiendo su energía a los átomos del blanco, el cual es pulverizado. Los átomos arrancados al blanco se depositan sobre un sustrato para formar películas delgadas o recubrimientos(Dirks et al., 1986). La figura 14 muestra esquemáticamente el proceso de erosión iónica¹.

Ventajas y desventajas

Las ventajas de erosión iónica son: la sencillez de su proceso físico, versatilidad de la técnica, flexibilidad y posibilidades de personalización que tiene, entre otras. Es usado masivamente en la industria de semiconductores, fabricación de sensores, o sistemas ópticos, entre otros. A continuación se darán algunas de las ventajas y desventajas de la técnica de erosión iónica:

Rápido crecimiento. Es posible lograr tasas de crecimiento relativamente grandes, de 400 Å/min. Son menores que las logradas por otras técnicas, como evaporación térmica o cañón de electrones, pero se compensa con el hecho de que es posible crecer prácticamente cualquier material sobre cualquier material.

¹Imagen de ETAFILM Technology Inc.

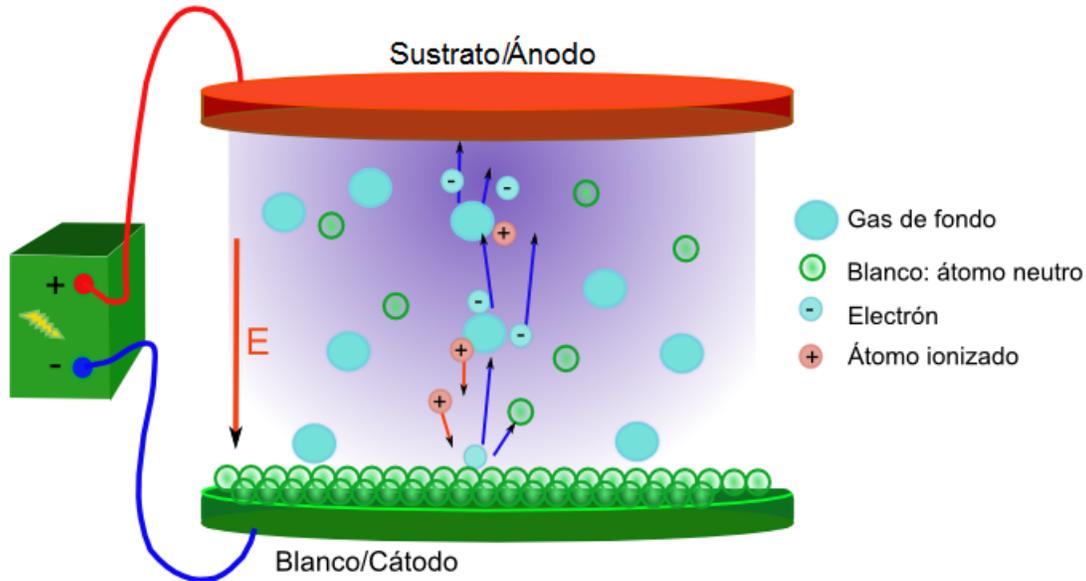


Figura 14: Esquema del proceso de erosión iónica. Al aplicar una diferencia de potencial entre el ánodo y cátodo, se ioniza el gas de fondo. Los iones son atraídos al blanco/cátodo, erosionándolo.

Depósito en grandes superficies. Tradicionalmente el tamaño de los sustratos se limita al tamaño del blanco y aún menores. Pero recientemente se ha venido empleando la técnica de erosión iónica con blancos alejados del sustrato, de manera que el depósito es más uniforme en una mayor área, a costa de una tasa de crecimiento menor.

Uno de los principales inconvenientes es que en ciertas configuraciones como erosión iónica con magnetrones, el material del blanco se aprovecha poco. En la erosión iónica con magnetrones el plasma es confinado en una región concreta del espacio, debido a la interacción entre los campos magnéticos y eléctricos, lo cual provoca un ataque desigual de la superficie del blanco. Esto da lugar a una muesca característica en la zona que es más atacada. Típicamente, en un magnetrón convencional, se estima que sólo se ataca entre un 25% y un 30% del total del blanco. En la actualidad existen diseños de magnetrones en los cuales se giran el blanco y/o los imanes de forma que la zona de ataque va variando sobre la superficie del blanco (Abernathy et al., 1993).

Envenenamiento del blanco Durante depósitos reactivos, donde el blanco aporta un tipo de especies y se introduce un gas con el cual reaccionan estas, hay una competencia de actividades químicas. Tanto los átomos arrancados al blanco, los átomos ya depositados en el sustrato como el blanco mismo, todos ellos compiten por reaccionar con el gas de fondo. Otro competidor es el sistema de bombeo, ya que hay una entrada del gas, y para mantener una presión de trabajo, se extrae parte del mismo. El balance de estos elementos, permite lograr

películas con propiedades buscadas.

En caso de que la presión sea grande, el blanco reacciona con el gas de fondo, llegando a cambiar sus propiedades. Por ejemplo, si el blanco es un metal, digamos W, al introducir N, se va formando una capa de WN, la cual es dieléctrica. Los dieléctricos son malos conductores, por lo que ya no hay un flujo de electrones en el blanco. La llegada de iones positivos de Ar sin poder neutralizarse con electrones van formando una capa de cargas positivas. Al arribar nuevos átomos ionizados de Ar^+ , encargados de erosionar el blanco, son rechazados y no cumplen su función. En esta condición se dice que el blanco se ha envenenado. En experiencias previas hemos podido notar como evoluciona el envenenamiento del blanco, hasta reducir la erosión prácticamente a cero.

Rompimiento de moléculas en el proceso

El material que se desprende del blanco mediante procesos físicos muy agresivos, puede causar que los átomos o moléculas se transformen de diversas maneras. En su viaje al sustrato pueden recombinarse para reconstruir las moléculas originales y/o puede haber pérdida de unos constituyentes. Cuando arriben los componentes a la superficie del sustrato, debido a la energía con la que llegan y a la temperatura del sustrato, pueden recombinarse una vez más.

En el caso de erosión iónica, donde un plasma ocupa el volumen entre el blanco y el sustrato, tanto las moléculas como los átomos individuales del blanco, tienen grandes probabilidades de ser excitados, y recombinarse, emitiendo luz característica de su espectro.

3.4 Caracterización de películas delgadas

Implementar métodos ópticos para el diagnóstico de plasmas tiene una gran ventaja, no modifica o perturba al plasma bajo análisis, cosa que no sucede en los procesos no ópticos, como por ejemplo: la sonda de Langmuir y las bobinas magnéticas.

Espectroscopía óptica

El propósito de la espectroscopía es canalizar la luz emitida o absorbida del plasma a la entrada del espectrómetro, el cual entrega a la salida la descomposición espectral de la luz

incidente. En la sección 3.2 mencionamos que la absorción y emisión de energía cambia el estado de los electrones de un átomo. Eso implica medir la radiación, en forma de irradiancia, como función de la frecuencia. Debemos obtener de alguna manera, la separación de los colores que salen del espectrómetro, hay varias formas de hacerlo: por dispersión de un prisma, interferencia de la luz o difracción de la luz.

Espectrómetro de rejilla

La comparación de los espectros de la fuente por analizar, relativa a otros espectros de calibración, permite obtener la ubicación en longitud de onda de las líneas "problema". Por supuesto, hay técnicas que además permiten anular la respuesta del instrumento, es decir, quitar la influencia de la respuesta espectral del detector, de la óptica interna y externa (ventanas, espejos, lentes fibras, etc.), de manera tal que la señal final sea exclusivamente la correspondiente a la fuente bajo estudio.

Ahora se describirá un sistema óptico que permite recolectar luz y formar su espectro con una rejilla de difracción. La rejilla de difracción es una componente óptica que se utiliza para dividir o difractar la luz. Consiste en una superficie reflectora en forma de surco con perfil de dientes de sierra, la medida de cada diente depende de la dispersión deseada. Al incidir una onda plana en esta superficie se reflejan ondas cilíndricas de cada surco con un desfase constante entre surcos consecutivo. Las ondas cilíndricas se propagan interfiriendo constructiva o destructivamente en todo momento. En el campo lejano la interpretación de la interferencia es más simple y da como resultado final la luz separada en todas sus longitudes de onda que la conforman, en el apéndice B se describe en detalle la rejilla de difracción. Una configuración típica de espectrómetros es la llamada Czerny-Turner, que se muestra en la figura 15.

En la figura 15 se puede ver que esta configuración del espectrómetro tiene la forma de una "W". Se hace pasar luz policromática enfocada en la abertura de entrada y colimada por el espejo (M_1); la luz reflejada por el espejo es un haz colimado y paralelo, esto asegura que toda la luz proveniente de la rendija llegue al elemento difractante (rejilla de difracción) con el mismo ángulo de incidencia. La rejilla puede rotar sobre una base giratoria que nos permite elegir un color en específico. Una vez separada angularmente la luz según el color, se envía al último espejo (M_2) encargado de enfocarla en la abertura de observación (Klein y Furtak, 1986).

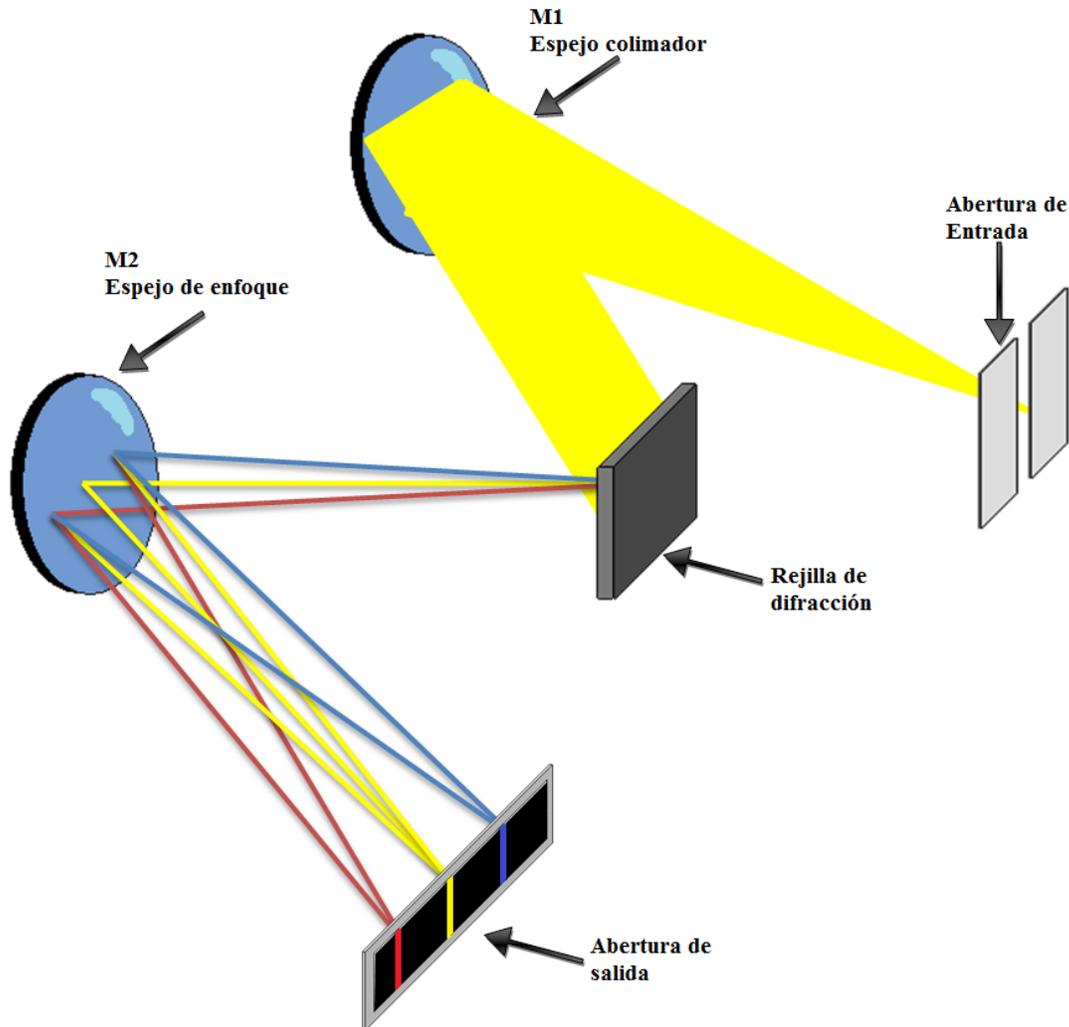


Figura 15: Esquema de la óptica interna de un espectrómetro con la configuración típica de Czerny-Turner.

Hay dos formas de operar el espectrómetro. Una en donde a la salida se una región espectral muy limitada de colores, idealmente uno sólo, que se llama monocromador. Otra opción de salida de la luz es dejar pasar un intervalo de colores mucho más amplio, limitado por el detector, teniendo como objetivo registrar al mismo tiempo distintas longitudes de onda. Esta configuración se conoce como *espectroscopía de campo*. Cada una de estas opciones tiene aplicaciones particulares.

Sistema de detección CCD El CCD es un detector de luz bidimensional que emplea un fotocátodo para convertir la luz en electrones que son amplificados y colectados en secuencia para reproducir una imagen. El CCD puede incluir un intensificador de imagen. A diferencia

del fotocátodo normal, los electrones fotoemitidos pasan por una placa multicanal, que son cilindros (por lo general recubiertos de una película conductora), sujeto a una diferencia de potencial entre el extremo de entrada y el de salida. Los electrones que entran por un lado chocan con las paredes del cilindro, generando más electrones, que también acelerados, dan un efecto multiplicativo de cascada. Este intensificador puede manejar tiempos de obturación de nanosegundos y es posible capturar plasmas de corta duración como las plumas generadas en ablación láser, con pocos milisegundos de vida.

Espectroscopía de campo

Una de las ventajas de la *espectroscopía de campo*, es la posibilidad de capturar simultáneamente un amplio número de secciones del plasma, permitiendo estudiar plasmas en un menor tiempo, aspecto importante en plasmas astronómicos o los generados por ablación láser. El espectrómetro de campo puede tener la misma configuración típica de Czerny-Turner (ver figura 15), con una abertura de salida grande, permitiendo analizar un conjunto de longitudes de onda.

La espectroscopía es un método óptico no invasivo y tiene la ventaja de no alterar la estructura interna del plasma ni dañar físicamente la muestra. En este tipo de métodos se puede llegar a encontrar una relación entre las líneas espectrales, que nos dé información acerca de la densidad electrónica y de la temperatura.

Elipsometría

Experimento.

La elipsometría permite obtener las propiedades ópticas del material, con medir las variaciones del estado de polarización de la luz incidente y reflejada en la muestra bajo estudio (ver figura 16). El elipsómetro consiste en una fuente de luz blanca, que al pasar por un polarizador lineal se polariza. La luz incide a la muestra, y cuando sale de ella lo hace, en general, como luz elípticamente polarizada, debido al cambio de amplitud y fase relativa entre las componentes perpendicular y paralela al plano de incidencia (s y p).

La luz reflejada o transmitida pasa por un polarizador lineal rotante, llamado analizador. Finalmente llega a un detector que registra las variaciones de intensidad. A pesar de que la frecuencia de la luz visible es del orden de $10^{15}Hz$, la resultante de los vectores eléctricos E_p (campo eléctrico paralelo al plano de incidencia) y E_s (campo eléctrico perpendicular al plano de incidencia) describe un **lugar geométrico constante, una elipse**. Un detector de luz

atrás del analizador, a un ángulo fijo, medirá una intensidad constante. Si el analizador gira, la intensidad de luz varía según la elipse. En la figura 17 se muestra la variación de la intensidad de luz contra el ángulo de analizador, lo que resulta algo parecido a una senoide. A partir de esta senoide se definen los parámetros elipsométricos experimentales de ψ y Δ .

1. luz linealmente polarizada ...

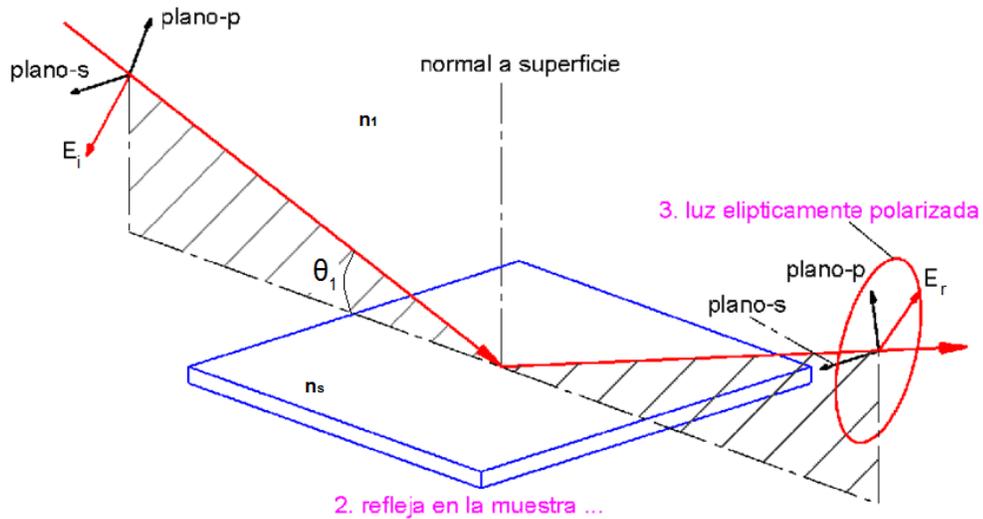


Figura 16: Esquema para analizar una muestra por elipsometría. Incide luz linealmente polarizada sobre una muestra, la luz es reflejada y se polariza elípticamente.

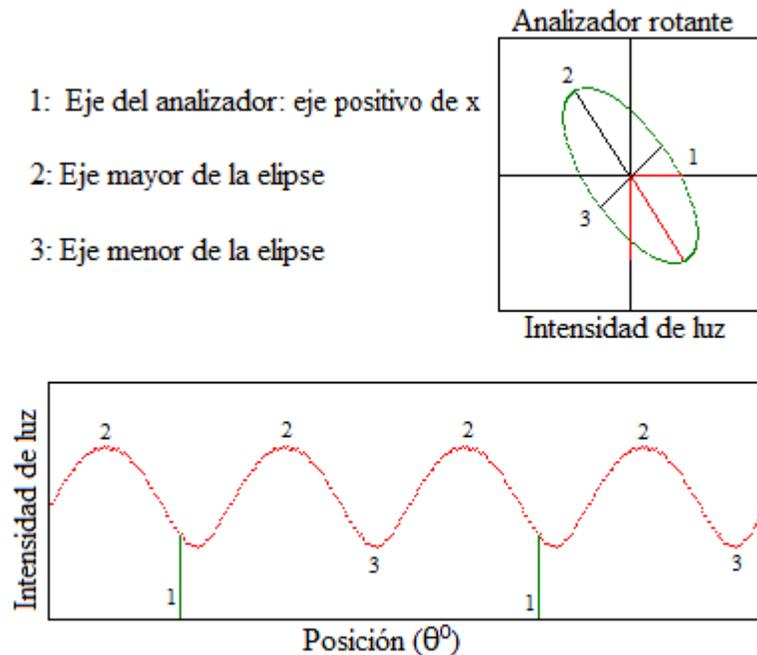


Figura 17: Esquema de analizador rotante para obtener los parámetros elipsométricos.

Modelo.

El modelo que se emplea para compararse con las medidas experimentales se refiere a la propagación de ondas electromagnéticas en medios continuos, la teoría detrás de este modelo puede verse en cualquier texto de óptica o de teoría electromagnética. Aquí daremos un resumen de los conceptos necesarios para comprender la elipsometría.

La orientación y elipticidad de la misma se mide con dos parámetros, (ψ y Δ), como se muestra en la figura 18. Estos parámetros elipsométricos se relacionan con las cantidades medibles $r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}}$ y $r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}}$, las componentes del coeficiente de reflexión, donde E_{pr} , E_{sr} son los campos eléctricos reflejados y E_{pi} , E_{si} son los campos eléctricos incidentes. Estos coeficientes se conectan con las propiedades ópticas del material estudiado por medio de los coeficientes de Fresnel. Por supuesto esta conexión (ψ y Δ) \iff (n, k, d) no es directa, precisa de un modelo que reproduzca el experimento.

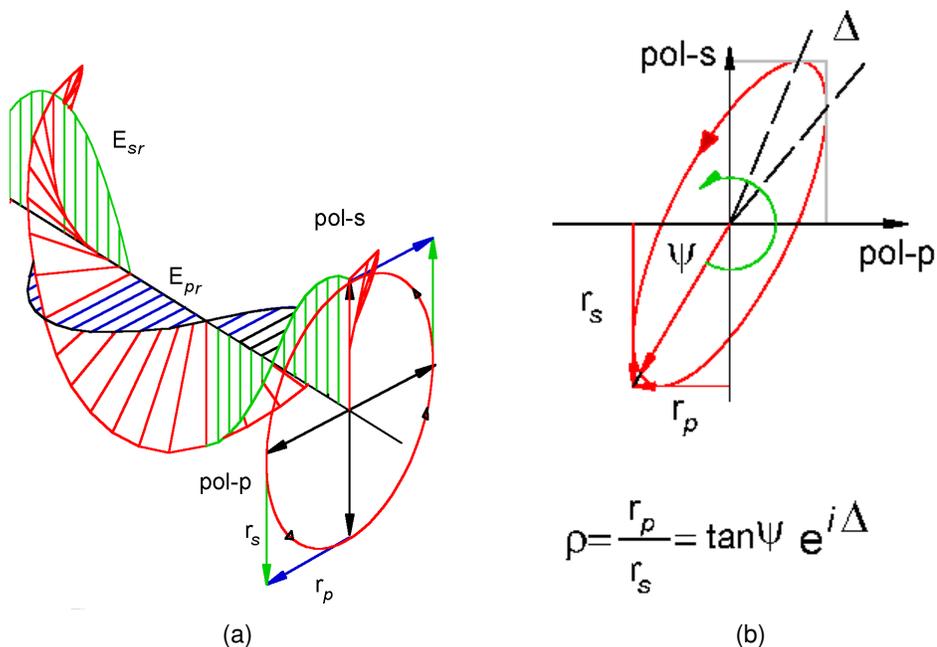


Figura 18: a) propagación de las ondas electromagnéticas s y p, ambas polarizadas. b) parámetros elipsométricos de ψ (excentricidad de la elipse) y Δ (diferencia de fase).

Coefficientes de fresnel

Los coeficientes de Fresnel miden la relación que existe entre el campo incidente, el campo transmitido (E_{st} , E_{pt}) o/y reflejado (E_{sr} y E_{st}), para la polarización s y p (E_{si} y E_{pi}). Al incidir un

haz de luz con polarización s sobre una superficie a un ángulo θ_1 , parte de esta luz se refleja en la superficie (a un ángulo de θ_1) y otra se transmite con un ángulo θ_2 , obteniendo como resultado:

$$\begin{aligned} r_s &= \frac{E_{sr}}{E_{si}} = \frac{n_1 \cos \theta_2 - n_s \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_2 + n_s \cos \theta_1} \\ t_s &= \frac{E_{st}}{E_{si}} = \frac{2n_s \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_s \cos \theta_2} \end{aligned} \quad (34)$$

donde E_{si} es el campo incidente perpendicular a la superficie, E_{sr} es el campo reflejado perpendicular a la superficie, E_{st} es el campo perpendicular transmitido, n_1 y n_s son los índices de refracción de cada uno de los medios (ver figura 16), θ_1 y θ_2 es el ángulo de la luz incidente y transmitida, respectivamente.

Los coeficientes de reflexión y transmisión para haces paralelos (p) al plano de incidencia, a un ángulo θ_1 , pueden ser representados de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} r_p &= \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_s \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_s \cos \theta_2} \\ t_p &= \frac{E_{pt}}{E_{pi}} = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_2 + n_s \cos \theta_1} \end{aligned} \quad (35)$$

donde E_{pr} es el campo reflejado, E_{pt} es el campo transmitido, E_{pi} es el campo incidente, n_1 y n_s son los índices de refracción de cada uno de los medios, y θ_1 y θ_2 es el ángulo de la luz incidente y transmitida, respectivamente (Malacara, 2004).

Para obtener una función que relacione los coeficientes reflexión de Fresnel (r_p y r_s) con los parámetros elipsométricos (ψ , Δ). Se realiza el cociente de Fresnel a partir de las ecuaciones de 34 y 35 expresadas por

$$\rho = \frac{r_p}{r_s},$$

donde ρ es un parámetro elipsométrico, en función de los coeficientes de Fresnel y puede ser expresado en términos de ψ y Δ .

Parámetros elipsométricos

En la medida que la capa crece, al seguir una trayectoria bien definida, los parámetros elipsométricos cambian (ψ , Δ). La excentricidad de la elipse está dada por ψ y la diferencia de fase de la elipse por Δ . En la figura 18.a) se muestra esquemáticamente dos ondas reflejadas E_{pr} y E_{sr} propagándose y en la figura 18.b) muestra un corte transversal, donde se pueden ver

las componentes de los coeficientes de reflexión (r_p y r_s) y los parámetros elipsométricos (ψ y Δ). Estos parámetros elipsométricos están relacionados con la razón de los coeficientes de Fresnel de reflexión (r_p y r_s), para la polarización p y s .

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\psi) e^{i\Delta}. \quad (36)$$

Análisis de muestras

Como se mencionó anteriormente, la elipsometría permite obtener distintas propiedades físicas de una muestra con sólo conocer ψ y Δ . Lo complicado de la elipsometría es interpretar estos parámetros (ψ y Δ), para ello se construyen modelos teóricos que se adapten al tipo de muestra que se tiene. A continuación se describen distintos tipos de modelos teóricos desde el caso más sencillo de una sola interfaz, hasta muestras con perfil inhomogéneos.

Una interfaz: El caso más simple de elipsometría es el de una sola interfaz, el cual consiste en una muestra o sustrato, como se muestra en la figura 19. En la figura 19 se muestra un haz de luz linealmente polarizado que incide sobre un sustrato, donde n_s es el índice de refracción del sustrato y n_1 es el índice de refracción del medio en que viaja el haz de luz.

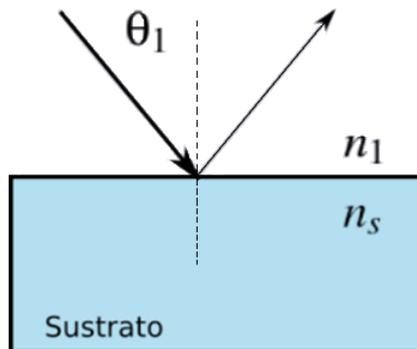


Figura 19: Esquema de un haz linealmente polarizado que incide sobre un sustrato. El haz reflejado es elípticamente polarizado con información de ψ y Δ .

Para conocer el índice de refracción del sustrato (n_s), se necesita el ángulo de incidencia del haz de luz (θ_1) y el índice de refracción del medio ($n_1 = 1$, por lo general se utiliza el índice de refracción del aire como medio de incidencia del haz). Se sustituyen estos valores en las ecuaciones 34 y 35 y a su vez en la ecuación 36. Se despeja n_s obteniendo la ecuación (Azzam y Bashara, 1988):

$$n_s = n_1 \tan \theta_1 \sqrt{1 - \frac{4\rho \sin^2 \theta_1}{(\rho - 1)^2}}. \quad (37)$$

Una capa: Para conocer el índice de refracción (n_2) de una capa delgada sobre un sustrato, se debe considerar la propagación de la luz en tres medios (n_1 , n_2 y n_3) como se muestra en la figura 20. A la capa n_2 se le hace incidir luz linealmente polarizada. Parte de esta luz es reflejada y otra parte se transmite hasta el sustrato (n_3), donde se vuelve a reflejar y transmitir. Las dos ondas reflejadas en cada interfaz llegan al medio incidente y se superponen. Hay que hacer notar que ambas ondas reflejadas están desfasadas ya que una viaja dentro la capa y la otra no. La diferencia de fase β se obtiene del índice de refracción, del espesor de la capa y del ángulo con que viaja la luz dentro de la capa, ec. 38. Lo mismo sucede con las ondas transmitidas.

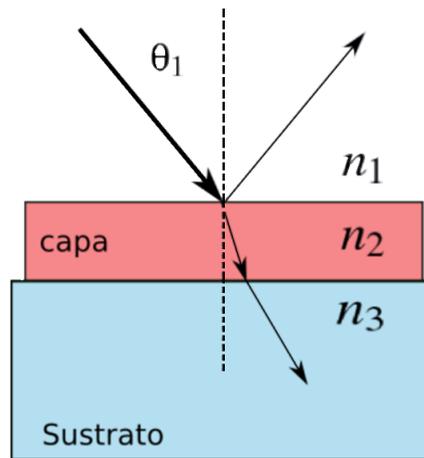


Figura 20: Esquema de un haz linealmente polarizado que incidente en una capa delgada.

La reflexión de la luz de una capa puede calcularse una vez que se conocen los coeficientes de reflexión en cada una de las interfaces, como la que se muestra a continuación (Knittl, 1976):

$$\text{Ecs. de recurrencia} \quad \begin{cases} r_p = \frac{r_{12}^p + r_{23}^p e^{-i2\beta}}{1 + r_{12}^p \cdot r_{23}^p e^{-2i\beta}} \\ r_s = \frac{r_{12}^s + r_{23}^s e^{-i2\beta}}{1 + r_{12}^s \cdot r_{23}^s e^{-i2\beta}} \end{cases}$$

$$\Downarrow$$

$$\beta = 2\pi \left(\frac{d}{\lambda} \right) n_2 \cos \theta_1. \quad (38)$$

donde d es el grosor de la película, n_2 es el índice de refracción del material a analizar, θ_1 es el ángulo de incidencia de la luz, λ es la longitud de onda.

Para obtener las propiedades físicas de la película delgada, expresadas en la ecuación 38, a partir de las medidas elipsométricas (ver ecuación 36) el proceso no es tan simple como en el caso de una sola interfaz. Lo más sencillo es por un método iterativo, donde se propone un valor estimado de β que se sustituye en la ecuación 38, para calcular los coeficientes r_s, r_p . Estos coeficientes (r_p y r_s) se sustituyen en la ec. 36, para calcular ψ_t y Δ_t "teóricos", los cuales se comparan con las medidas de ψ y Δ experimentales. El objetivo es que la diferencia entre los parámetros teóricos y experimentales sea mínima. Para ello se calcula el error cuadrático medio (o MSE por sus siglas en inglés de *mean squared error*),

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [(\psi_t - \psi_e)_i^2 + (\Delta_t - \Delta_e)^2].$$

El método de ajuste automático Levenberg–Marquardt (Levenberg, 1944), es el que utiliza el programa de WVase32 (Woollam, 1997) para ajustar el modelo teórico con los datos experimentales.

Multicapas: El procedimiento anterior de una capa se puede extrapolar a n capas discretas, donde cada capa tiene un índice de refracción distinto ($n_1, n_2, \dots, n_{n-1}, n_n$) y distinto grosor. La luz que incide en la multicapa, es reflejada/transmitida parcialmente en cada una de las interfaces, hasta el sustrato/medio saliente como se observa en la figura 21.

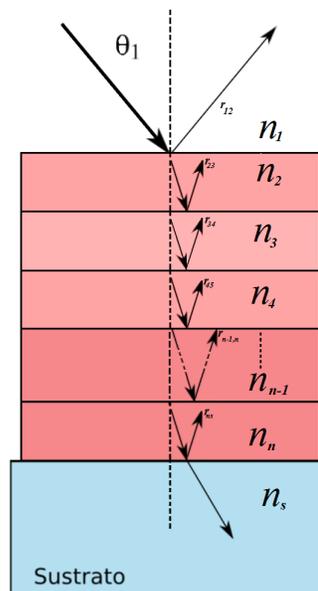


Figura 21: Esquema de luz linealmente polarizada que incide con un ángulo θ_1 en una multicapa. La multicapa se forma con n capas discretas sobre un sustrato.

El procedimiento se vuelve más complicado y los coeficientes de Fresnel (r_p y r_s) expresados en la ecuación de recurrencia 38, deben modificarse para considerar n-capas discretas,

obteniendo como resultado la siguiente ecuación 39 (Macleod, 2001):

$$Ecs. de \text{ recurrencia} \quad \begin{cases} r_p = \frac{r_{12}^p + r_{23}^p e^{-i2\beta} + \dots + r_{n-1,n}^p e^{-i(n-1)\beta}}{1 + r_{12}^p \cdot r_{23}^p e^{-2i\beta} + \dots + r_{12}^p \cdot r_{23}^p e^{-i2\beta} \dots r_{n-1,n}^p e^{-i(n-1)\beta}} \\ r_s = \frac{r_{12}^s + r_{23}^s e^{-i2\beta} + \dots + r_{n-1,n}^s e^{-i(n-1)\beta}}{1 + r_{12}^s \cdot r_{23}^s e^{-i2\beta} + \dots + r_{12}^s \cdot r_{23}^s e^{-i2\beta} \dots r_{n-1,n}^s e^{-i(n-1)\beta}} \end{cases}$$

$$\Downarrow$$

$$\beta = 2\pi \left(\frac{d}{\lambda} \right) n_s \cos \theta_1. \quad (39)$$

La β y sus constituyentes son los mismos que la ec. 36, pero ahora aplicado a cada una de las capas discretas. Con los coeficientes de Fresnel (r_p y r_s) se repite el procedimiento ya descrito en el procedimiento utilizado para **una capa**, para obtener la ψ_t y Δ_t calculadas y compararlos con los parámetros elipsométricos experimentales.

Películas inhomogéneas: En los casos anteriores se consideraron medios homogéneos separados por una interfaz perfectamente definida, sin rugosidades, plana, etc. O bien una capa y más capas, todas ellas homogéneas y separadas por interfaces lisas y planas. En realidad las películas pueden tener una serie de defectos, como se muestran en la figura 22.

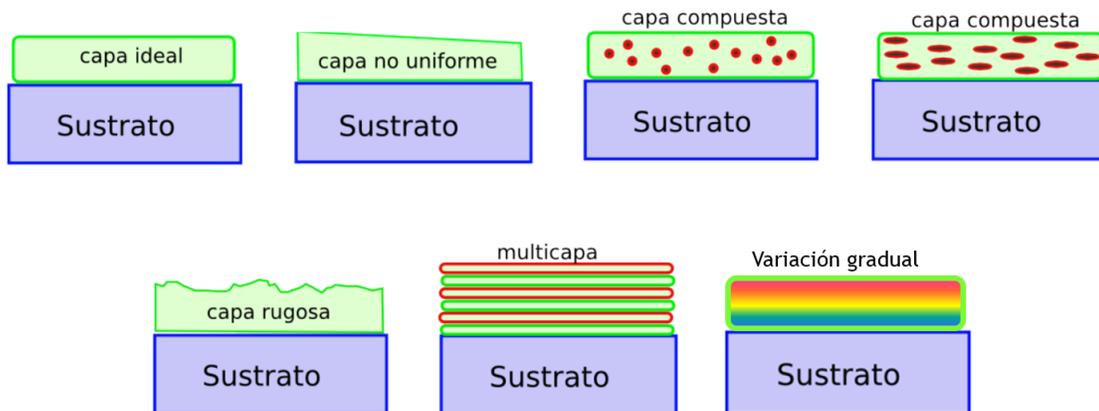


Figura 22: Esquema de distintos tipos de películas delgadas

Aunque se puede utilizar el modelo de ecuaciones de recurrencia para ajustar los parámetros (ψ y Δ), en este trabajo de tesis se quiere realizar películas inhomogéneas con índice variable. Una forma de realizar este tipo de ajuste es dividir nuestra película delgada en subcapas, de tal manera que se pueda realizar un ajuste individual en cada una de las capas.

Una forma de analizar estas variaciones graduales de índice de refracción (n), fue usando el modelo de aproximación de medio efectivo (conocido como EMA por sus siglas en inglés de

effective medium approximations). A continuación se describe el modelo de EMA, que puede utilizarse para resolver películas delgadas inhomogéneas, compuestas de distintos materiales y distintas capas, donde su índice de refracción puede variar de una capa a otra.

Aproximación de medio efectivo

Con el modelo de aproximación de medio efectivo (EMA) se obtiene la respuesta de un material inhomogéneo al derivar una permitividad efectiva de un medio equivalente. Es decir, el modelo de EMA propone que un material compuesto de distintas permitividades ($\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$) se comporta como un material con una permitividad efectiva (ϵ_{eff}) y se representa como una función de las funciones dieléctricas $\epsilon_{eff} = f(\epsilon_1, \epsilon_2, \dots)$ del material. Este modelo es válido en las siguientes condiciones:

- El tamaño de la partícula en el material debe ser mucho menor que la longitud de onda del haz incidente, para evitar el esparcimiento, pero a su vez es lo suficientemente grande como para tener su propia identidad dieléctrica.
- Las partículas tienen una distribución al azar dentro del material.

El modelo de EMA puede llegar a complicarse si las partículas dentro del material no tienen la misma forma y tamaño, pero en este caso se considera que las partículas se encuentran distribuidas sobre todo el material y tienen la misma forma y tamaño. En caso de que esto no fuera suficiente, sería necesario ir refinando el modelo de tal manera que la respuesta del experimento y la predicción del modelo sean iguales.

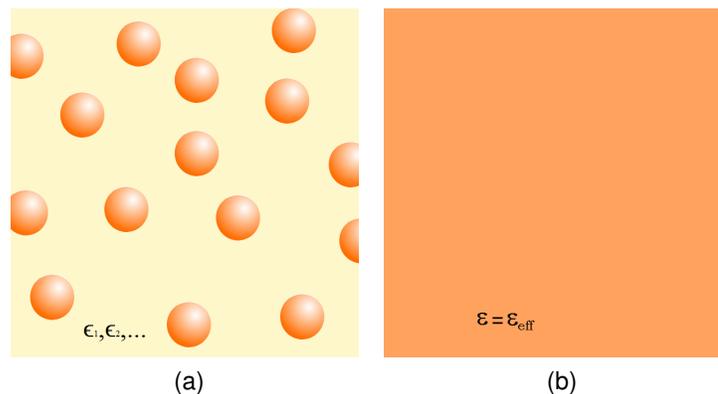


Figura 23: Esquema de a) un material compuesto de distintas permitividades ($\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$) y b) material con permitividad efectiva (ϵ_{eff}).

El modelo de EMA puede representarse esquemáticamente como se muestra en la figura 23. En la figura 23.a) es el material real compuesto por un medio anfitrión y dentro de él

hay pequeñas esferas de distintas permitividades. La figura 23.b) es un modelo de un material idealizado, donde todo el volumen contiene la misma permitividad. Al incidir un campo eléctrico externo E_o , la respuesta de ambos medios es idéntica.

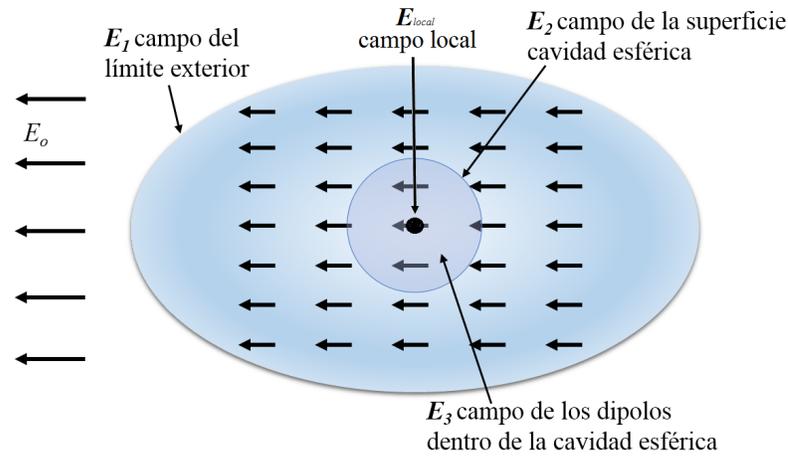


Figura 24: Esquema de un campo externo E_o aplicado a un átomo dentro de un cristal eléctricamente polarizado. Adaptado de "Introduction to Solid State Film", de Kittel, C., 2005, Wiley, p. 461.

Para llegar a este modelo se debe partir de la relación de los efectos de campo local (E_{local}), el cual se aplica en el dipolo central de la esfera imaginaria (ver figura 24). El campo local se representa como la respuesta de todas las contribuciones:

- E_o es el campo externo,
- E_1 es el campo del límite exterior,
- E_2 es el campo generado en la superficie de la esfera,
- E_3 es el campo generado dentro de la esfera imaginaria.

El campo E_{local} se escribe de la siguiente forma:

$$E_{local} = E_o + E_1 + E_2 + E_3. \quad (40)$$

Claussius-Mossotti (Niklasson et al., 1981) propone una cavidad esférica imaginaria donde E_{local} perturba a los átomos o moléculas que están contenidas en dicha esfera, desplazando las cargas positivas y negativas, lo que induce un momento dipolar $p = qr$, donde q es la carga y r es la separación entre cargas. En primera aproximación, el valor del dipolo es proporcional al campo E_{local} en la forma:

$$p = \alpha E_{loc}. \quad (41)$$

donde α es la polarizabilidad o capacidad de polarizar a la molécula. El campo E_1 es la contribución de la región de la polarización uniforme fuera de la esfera, $E_2 = -\frac{3\pi}{4}P$ (el desarrollo del

campo E_2 se muestra en el pie de página ²⁾ y el campo eléctrico $E_3 = 0$ es debido a que los dipolos contenidos dentro de la esfera forma un arreglo cúbico, cancelándose por su simetría. Con esto tenemos el campo local,

$$E_{local} = E_o + E_1 + \frac{3\pi}{4}P = E + \frac{3\pi}{4}P. \quad (42)$$

La polarización P de todo el material, ya no sólo de un dipolo (ecuación 41), puede expresarse como la suma de las polarizabilidades para cada uno de los dipolos ubicados en el centro de la esfera imaginaria sometidos al campo local (E_{local}), se tiene que:

$$P = \sum_j n_j p_j = \sum_j n_j \alpha_j E_{local}(j), \quad (43)$$

donde n_j es la concentración de partículas por unidad de volumen, α_j es la polarizabilidad de cada dipolo, y $E_{local}(j)$ es el campo local de cada sitio j . Sustituyendo la ecuación 42 en la ecuación 43, nos queda:

$$P = \left(\sum_j N_j \alpha_j \right) \left(E + \frac{4\pi}{3}P \right),$$

si resolvemos la ecuación anterior para P , tenemos que se puede representar a la susceptibilidad χ definida como $\varepsilon = 1 + 4\pi\chi$, en términos de P y E ,

$$\chi = \frac{P}{E} = \frac{\sum_j N_j \alpha_j}{1 - \frac{4\pi}{3} \sum_j N_j \alpha_j}. \quad (44)$$

Si además sustituimos $\varepsilon = 1 + 4\pi\chi$ en la ecuación (44), se obtiene que:

$$\frac{4\pi}{3} \sum_j N_j \alpha_j = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}. \quad (45)$$

Esta ecuación 45 es la relación de Clausius-Mossotti (Kittel, 2005), la cual relaciona la constante dieléctrica con la polarizabilidad de un material.

²⁾Para calcular la contribución del campo eléctrico E_2 de una esfera imaginaria de radio r , se calcula su integral de volumen, donde la densidad de carga superficial de la esfera es $-P \cos \theta$, tenemos entonces que:

$$E_2 = \int_0^\pi (r^{-2})(2\pi a \sin \theta)(a d\theta) P \cos \theta (\cos \theta) = -(4\pi/3)P$$

Teoría del medio efectivo para una superficie heterogénea

Para materiales heterogéneos se puede utilizar la relación de Clausius-Mossotti (ecuación 45), en donde haya mezclas de diferentes especies, de la forma,

$$P = (n_a \alpha_a + n_b \alpha_b) E_{loc}, \quad (46)$$

$$E = E_{loc} - (4\pi/3)P. \quad (47)$$

Aquí n_a y n_b son las concentración por unidad de volumen de las especies a y b respectivamente, distribuidas uniformemente en el medio anfitrión. Para obtener una relación similar a la de Clausius-Mossotti para la mezcla de las especies a y b , se sigue un tratamiento similar al expuesto anteriormente, para llegar a

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} (n_a \alpha_a + n_b \alpha_b), \quad (48)$$

donde se utiliza $n\alpha = n_a \alpha_a + n_b \alpha_b$ en la ecuación 45 y se sustituye en la ecuación 48, de manera que se obtiene:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = f_a \frac{\varepsilon_a - 1}{\varepsilon_a + 2} + f_b \frac{\varepsilon_b - 1}{\varepsilon_b + 2}, \quad (49)$$

donde $f_i = \frac{n_i}{(\sum_j n_j)}$ representa la fracción de volumen o fracción de llenado de cada uno de las especies a y b en el material. Se debe cumplir que la sumatoria total de cada una de las especies sea igual a uno, $\sum f_i = 1$, esto es, la suma de todas las especies es el total del material contenido en el medio.

Un caso particular del modelo de EMA es la propuesta por Maxwell-Garnett (Maxwell-Garnett, 1904). Consiste en tener en tener materiales heterogéneos en regiones microscópicas comparadas con la longitud de onda (λ), que a su vez son lo suficientemente largas para tener su propia identidad dieléctrica. Estos elementos se encuentran agregados de manera aleatoria en un material, en este caso la ecuación 49 de medio efectivo se debe modificar. Este modelo supone inclusiones dieléctricas ε_a esféricas de radio r_a , que ya no están en el vacío $\varepsilon = 1$, sino embebidas en el medio de la función dieléctrica ε_h . La solución microscópica es aplicada al campo E_o a largas distancias, obteniendo que:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_h}{\varepsilon - 2\varepsilon_h} = f_a \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_h}{\varepsilon_a + 2\varepsilon_h} + f_b \frac{\varepsilon_b - \varepsilon_h}{\varepsilon_b + 2\varepsilon_h}$$

donde ε_h es la función dieléctrica de un medio anfitrión y $\varepsilon_a, \varepsilon_b$ son las permitividades de las dos especies dentro de él. Por lo tanto, la función dieléctrica del medio efectivo será ε , al despejarse de la ecuación anterior. Una limitante de este modelo es que se debe proponer una función ε_h para el medio anfitrión, tal que ajuste los datos experimentales.

Otra modificación de EMA es el modelo de Bruggeman, quien propone que el medio efectivo y el medio anfitrión sean los mismos, esto es $\epsilon_h = \epsilon$, con lo que la ecuación anterior queda:

$$0 = f_a \frac{\epsilon_a - \epsilon}{\epsilon_a + 2\epsilon} + f_b \frac{\epsilon_b - \epsilon}{\epsilon_b + 2\epsilon}.$$

Las fracciones de volumen de cada compuesto se escribe como f_a y f_b , y ϵ es la permitividad resultante producto de la mezcla de los dos materiales. En este trabajo se utiliza el modelo de Bruggeman con tres posibles medios Si_3N_4 , SiO_2 y Si , y se utiliza el programa de Wvase32 (Woollam, 1997) para realizar los ajustes de EMA.

Resumen de capítulo

En este capítulo se revisó la teoría de plasmas y la justificación de esta técnica para poder utilizar la razón de líneas espectrales como una técnica de monitoreo y control. También se describió la elipsometría, para monitorear el crecimiento de la película delgada. Se da una explicación del funcionamiento del proceso de erosión iónica con sus ventajas y desventajas. Se explicó la ventaja de utilizar el método de Bruggeman para obtener información de la fracción de llenado de cada uno de los materiales que componen la película delgada. En el siguiente capítulo se describirán los materiales y métodos implementados en esta tesis.

Capítulo 4

Materiales y métodos

En este capítulo se describe el sistema de vacío utilizado y las condiciones de depósito adecuadas para este trabajo de tesis, como los materiales (blanco, sustrato), gases y potencias de la fuente usadas. También se describe el sistema de caracterización de películas delgadas y del plasma, que son elipsometría y espectroscopía óptica, respectivamente.

4.1 Descripción del sistema de vacío

Para el crecimiento de películas delgadas de oxinitruros de silicio (SiN_xO_y), se utilizó un sistema de erosión iónica, cuyo proceso de erosión se describe en la sección 3.3. En esta sección se describe el sistema de vacío utilizado en este trabajo de tesis.

Cámara de vacío

La cámara de vacío fue de acero inoxidable con un volumen aproximado de 5 litros desarrollada en casa (ver figura 25). Contó con dos ventanas de cuarzo, adaptadas para realizar elipsometría *in-situ*, a un ángulo de incidencia de 70 grados. También tenía una tercera ventana de cuarzo transparente al UV, perpendicular al eje vertical del sistema, que permitió ver al plasma en forma lateral, la cual se utilizó para la espectroscopía óptica *in-situ*.

Magnetron

El magnetron utilizado en este trabajo fue un US Gun, para blancos de 2" de diámetro. Estos magnetrones cuentan con un imán permanente en su interior y es enfriado con un recirculador de agua. El magnetron fue alimentado por una fuente de corriente directa DC (marca MDX-500) de 500W, con capacidad de regular la corriente, voltaje o potencia.

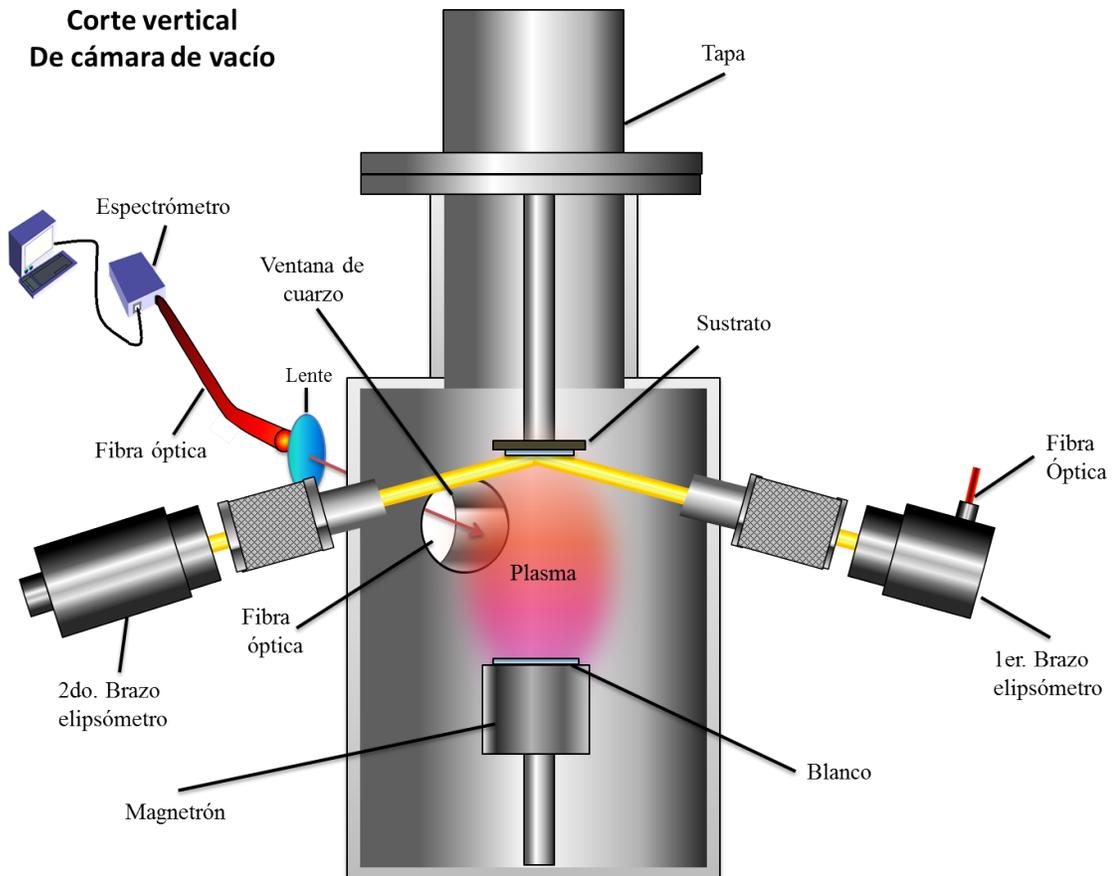


Figura 25: Esquema de la cámara de vacío desarrollada en el CNYN, cuenta con tres ventanas UV que permiten adaptar un espectrómetro y un elipsómetro.

Sistema de bombeo y medida de presión

La cámara de vacío cuenta con una bomba turbo-molecular marca LACO technologies, con una velocidad de bombeo de 150L/s a través de un acoplamiento que va de 4" a 1" de diámetro, la cual permite conectividad con cualquier otra cámara de vacío pero reduce la velocidad de bombeo¹.

¹Las características físicas de la bomba turbomolecular y la cámara de vacío se obtuvieron de la tesis de Víctor García (2010)

Controladores de flujo

Se utilizaron tres controladores de flujo (marca AALBORG, GFC 17) para los gases de *Ar*, *N* y oxígeno (*O*), con capacidad de $0 - 20 \text{ sccm}^2$. Estos controladores tenían la opción de ser controlados manualmente o por medio de una computadora (ver figura 26). Los controladores de flujo se encuentran interconectados por tubos de acero de 1/4" a la cámara de vacío, y para este trabajo fueron controlados por una pc.

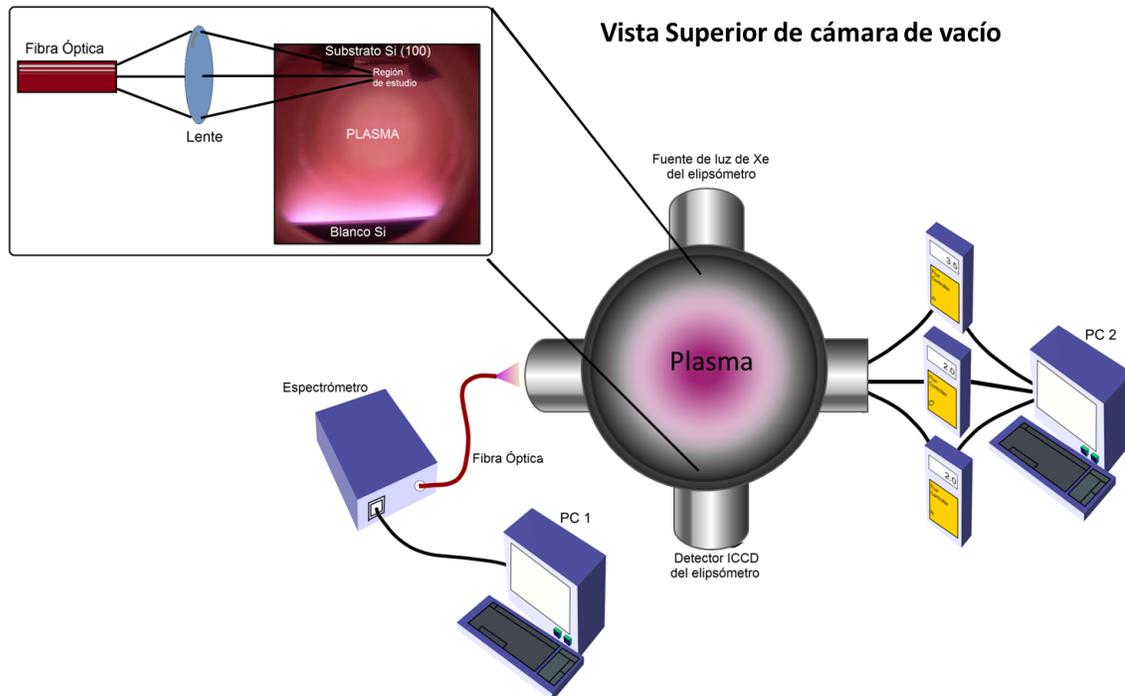


Figura 26: Esquema de vista la superior de la cámara de vacío que cuenta con tres controladores de flujo controlados por una pc y una ventana de cuarzo para colocar un espectrómetro.

La cámara de vacío utilizada en este trabajo, tenía los controladores de flujo conectados a una línea compartida con otros sistemas de crecimiento, lo cual fue una gran desventaja, por que sólo se podía utilizar una cámara de vacío a la vez para crecer películas delgadas, ya que cualquier variación en los flujos durante el depósito afectaba directamente a las propiedades físicas de la película delgada.

Se observó que al momento de crecer las películas delgadas para este trabajo, si otra persona cambiaba la presión dentro de su cámara, se reflejaba directamente en la razón líneas espectrales y por lo tanto la estequiometría de la película. Para tener un mayor control de

²sccm = centímetros cúbicos en condiciones estándar por minuto

crecimiento en las películas delgadas, se desarrolló una tarjeta de adquisición y un programa controlador de flujos, realizado por Victor García (García, 2010).

La ventaja de tener un controlador automatizado de los flujos de Argón (Ar), Oxígeno (O) y Nitrógeno (N), es que permite variarlos de tal manera que la estequiometría de la película delgada tenga un perfil arbitrario predefinido, haciendo películas inhomogéneas con un perfil escalonado, Gaussiano, doble Gaussiano o cualquier otro que se desee.

4.2 Elipsometría *in-situ*

Descripción del elipsómetro

En la sección 3.4 se describirá la técnica de elipsometría en detalle, como una técnica altamente sensible a cambios del estado de polarización de la luz reflejada.

La figura 27 muestra la ubicación de los brazos del elipsómetro (marca Woollam M-44), colocados a $\sim 70^\circ$ con respecto a la normal del sustrato fuera de la cámara de vacío. Tradicionalmente se trabaja a este ángulo que es donde el corrimiento en fase entre las componentes s y p es de 90° .

Cuando el elipsómetro se coloca de manera *ex-situ* la montura se puede ajustar a distintos ángulos (30° a 90°), pero montado en la cámara de vacío no es posible moverlo a otros ángulos porque la ventana de entrada y salida son fijas, lo que dificulta un poco la alineación.

El elipsómetro cuenta con dos brazos. En el primer brazo del elipsómetro lleva luz por medio de una fibra óptica de lámpara de Xenón. La luz pasa a través de un polarizador lineal con eje de transmisión orientado a un ángulo fijo respecto al plano de incidencia. El segundo brazo, contiene un polarizador lineal que gira a velocidad constante, pasando la luz, la cual llega a un espectrómetro que separa los colores de 763.2 a 281.5 nm (1.62 a 4.40 eV). El elipsómetro Woollam M-44 colecta 44 parámetros elipsométricos (ψ y Δ) con su respectiva longitud de onda en una misma adquisición y las gráficas en tiempo real.

Finalmente la luz llega a un CCD (3648 pixeles) y captura el espectro reflejado, enviando la información colectada a la pc. Cada pixel captura un ancho de banda aproximado de 2 nm . La señal de cada pixel fluctúa a medida que gira el analizador. Esto se interpreta como una variación del estado de polarización. El programa Wvase32 del elipsómetro obtiene de esa señal la orientación y elipticidad del estado de polarización para cada intervalo espectral.

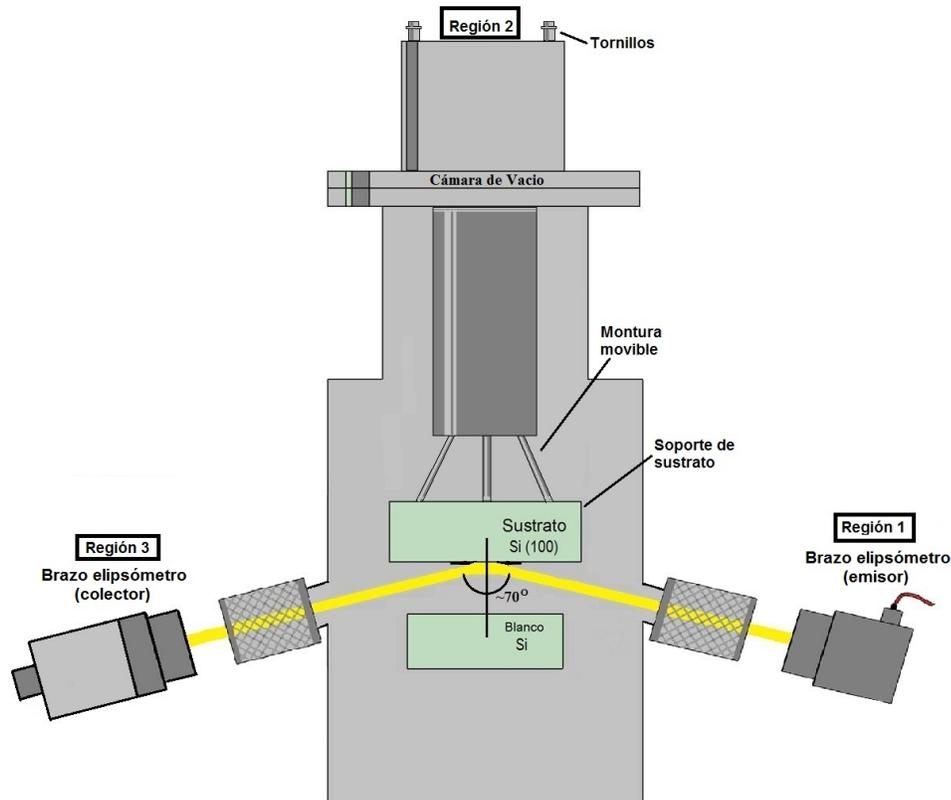


Figura 27: Esquema de vista lateral de la cámara de vacío, muestra la adaptación del espectro-elipsómetro, utilizado para elipsometría in-situ.

Alineación

Antes de empezar a utilizar el elipsómetro para adquirir los parámetros elipsométricos (ψ y Δ), el elipsómetro debe alinearse. Para esto, se utiliza una oblea de $Si(100)$ de $1 \times 2 \text{ cm}$ que tiene una superficie plana, lisa y reflejante. La oblea de Si se atornilla en el soporte del sustrato y se introduce con mucho cuidado dentro de la cámara. Se utiliza el sustrato de Si para calibrar el elipsómetro y depositar material sobre él, como el Si tiene la propiedad de oxidarse naturalmente al estar expuesto al ambiente creando una capa delgada de SiO_2 , la cual se determina antes de empezar cada depósito midiendo los parámetros elipsométricos (ψ , Δ).

Una vez asegurada la oblea de Si en la cámara de vacío, se enciende la fuente de Xenón. La base de luz linealmente polarizada se ajusta hasta que el haz incida en la superficie del sustrato de Si . La base está ubicada en una montura cinemática con dos grados de libertad, ver región 1 de la figura 27.

El haz reflejado en el sustrato debe salir por el otro brazo hasta llegar al espectrómetro. La base del sustrato tiene tres tornillos situados en la parte exterior de la tapa superior de la cámara de vacío (región 2 de la figura 27), los cuales se ajustan hasta asegurar que la luz de Xenón llegue a un orificio situado en el centro del segundo brazo del analizador. También se debe mover este brazo del analizador con dos grados de libertad, hasta obtener el máximo de señal y centrarla en el detector de cuatro cuadrantes (ver región 3 en la figura 27).

En el programa Wvase32 del elipsómetro aparece un eje centrado de referencia y una cruz roja pequeña que se mueve a medida que se mueve el brazo (y con ello la alineación). Cuando ambas cruces coinciden el sistema está alineado, donde la señal luminosa en cada uno de los cuadrantes aparece en color gris. Hay un par de valores, que corresponden a las coordenadas del centro de la cruz viajera; cuando los valores de esas coordenadas sean menores que uno (valor arbitrario que usamos de referencia), asumimos que el elipsómetro está alineado.

Calibración

El montaje del elipsómetro en la cámara de vacío es muy particular, ya que los brazos, la base del sustrato, etc, pueden tener cualquier ángulo en el espacio. Es preciso determinar el plano de incidencia, que es el que contiene al haz incidente, reflejado y la normal.

El elipsómetro tiene una rutina automática para esta tarea. Con el sustrato alineado el polarizador de entrada gira 180 grados, en cada posición se mide la intensidad de luz, hasta que al enviar sólo polarización p no hay señal de polarización s y viceversa. En el plano de incidencia se ajusta a una parábola de los datos medidos, donde el mínimo de la parábola corresponde al mínimo de intensidad y corresponde a la posición del plano de incidencia.

Pruebas de funcionamiento correcto

De manera rutinaria, para verificar que todo el sistema funciona correctamente, la primera medición se realiza sobre el sustrato limpio, a un tiempo fijo y se ajusta un modelo a los parámetros elipsométricos experimentales del sustrato. Generalmente usamos una oblea de silicio, la cual sabemos que tiene una capa delgada de unos pocos Å de SiO_2 . Los valores experimentales de ψ y Δ deben coincidir con el modelo, de donde resultan los parámetros que utilizamos: espesor e índice de refracción de la película delgada del óxido natural. Por otro lado, esto también permite determinar el ángulo de incidencia sobre el sustrato y tener un punto de partida para realizar el ajuste dinámico del crecimiento de la película delgada.

Programación de adquisición de los parámetros ψ y Δ

Una vez que se comienza con el depósito se adquieren los parámetros elipsométricos (amplitud ψ , fase Δ) con los que se determinan las propiedades ópticas (índice de refracción real e imaginario, grosor de la película delgada, permitividades dieléctricas) a lo largo de todo el depósito. Los parámetros son adquiridos cada 10seg. , y son almacenados para hacer su análisis posterior, una vez que se termina el depósito. Para evitar encimar las 44 gráficas de ψ y Δ sólo se eligen 3 gráficas en distintas regiones del espectro visible, a graficar en tiempo real, aunque todos los datos se almacenan en el disco para su análisis posterior.

4.3 Espectrómetro de campo

Montaje

Los depósitos realizados fueron monitoreados en tiempo real con un espectrómetro Ocean Optics HR4000 con una resolución de 0.75nm y rango espectral de 400nm a 850nm (figura 28). La luz emitida por el plasma es colectada por una lente de distancia focal de 30cm con magnificación 1:1. La lente se colocó afuera de la campana de vacío a 25cm de distancia de una ventana de cuarzo, se utilizó esta distancia por la lente utilizada para colectar la luz del plasma. En el plano imagen de la lente se colocó una fibra óptica de una apertura numérica³ $NA= 0.22$ ($\theta = 12.8^\circ$), que a su vez se conecta a la rendija de entrada del espectrómetro y de allí a una computadora, para adquirir los espectros de emisión del plasma, ver figura 28.

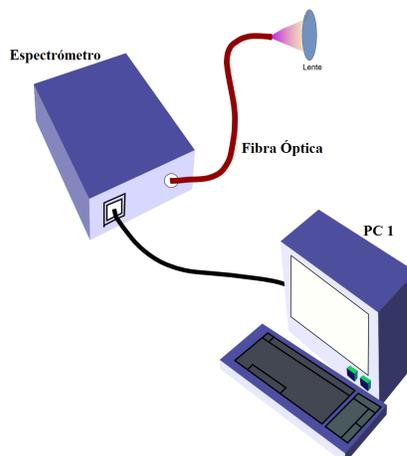


Figura 28: Esquema del espectrómetro de campo con fibra óptica que colecta la luz del plasma, para separarla en sus distintas longitudes de onda.

³La apertura numérica de un instrumento óptico es el ángulo máximo para el cual este instrumento acepta luz.
 $NA = n \sin \theta$

Se tomaron los espectros de emisión cada 100 ms con un tiempo de integración en cada espectro de 900 ms , durante el depósito. Para comparar todos los espectros entre si y observar variaciones en sus líneas de emisión. La intensidad relativa se relaciona a la densidad del electrón y a las especies ionizadas. Por lo tanto, la falta o exceso de gas reactivo dentro de la cámara de vacío afecta directamente la composición del plasma.

Identificación de líneas espectrales

Al capturar las líneas espectrales adquiridas por el espectrómetro, se identifican las líneas críticas más representativas del material bajo crecimiento, que al modificar las condiciones de depósito sufren alguna variación. Los espectros de emisión permiten establecer una relación entre las razones de intensidad de líneas espectrales y la estequiometría de la película.

Por medio de un programa desarrollado en C# (SelecLinea, figura 29), se hace una comparación de dos espectros. El primero es de líneas de referencia proporcionadas por National Institute of Standards and Technology (NIST) y el segundo espectro es el capturado de la emisión del plasma.

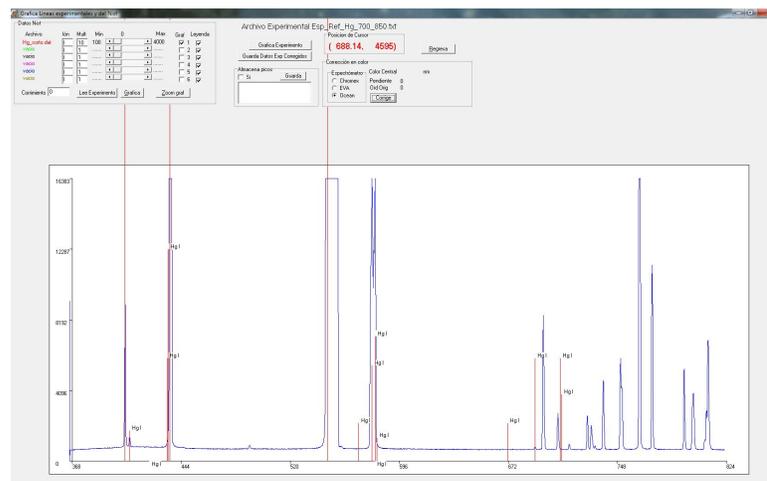


Figura 29: Salida del programa SelectLinea utilizado para la identificación de líneas espectrales de un espectro de emisión. El programa utiliza la base de datos NIST (línea roja) para la identificación de líneas y corrige los espectros en longitud de onda (línea azul).

En forma paralela se caracterizaron las propiedades más relevantes de la película delgada: índice de refracción y grosor de la película, para establecer una relación con la razón de líneas espectrales.

Programa de adquisición

De los espectros de emisión se eligen dos líneas de emisión a analizar (ver la sección 5.2 para los criterios de selección), obteniendo una razón de líneas con respecto a una línea de referencia, estas razones de líneas se representan por $R_{N/Ar}$ y $R_{O/Ar}$. Un programa "Moonitor.m" escrito en MatLab, lee cada espectro de emisión, adquirido por el espectrómetro Ocean Optics. Este programa obtiene las razones de líneas espectrales entre dos líneas de emisión seleccionadas en tiempo real. En el apéndice C se muestra el código completo del programa, que calcula el área de cada línea de emisión y determina la razón de líneas espectrales en tiempo real cada segundo.

En la figura 30 se muestran las gráficas de cada una de las razones de líneas en tiempo real, durante el crecimiento de una película delgada de SiO_xN_y con perfil doble Gaussiano de una duración de 30 minutos. En las gráficas a) y b), la ordenada representa la razón de líneas de a) $R_{N/Ar}$ (curva azul) y b) $R_{O/Ar}$ (curva roja), la abscisa es el tiempo transcurrido del depósito, este resultado se encuentra en detalle en la sección 5.4.4.

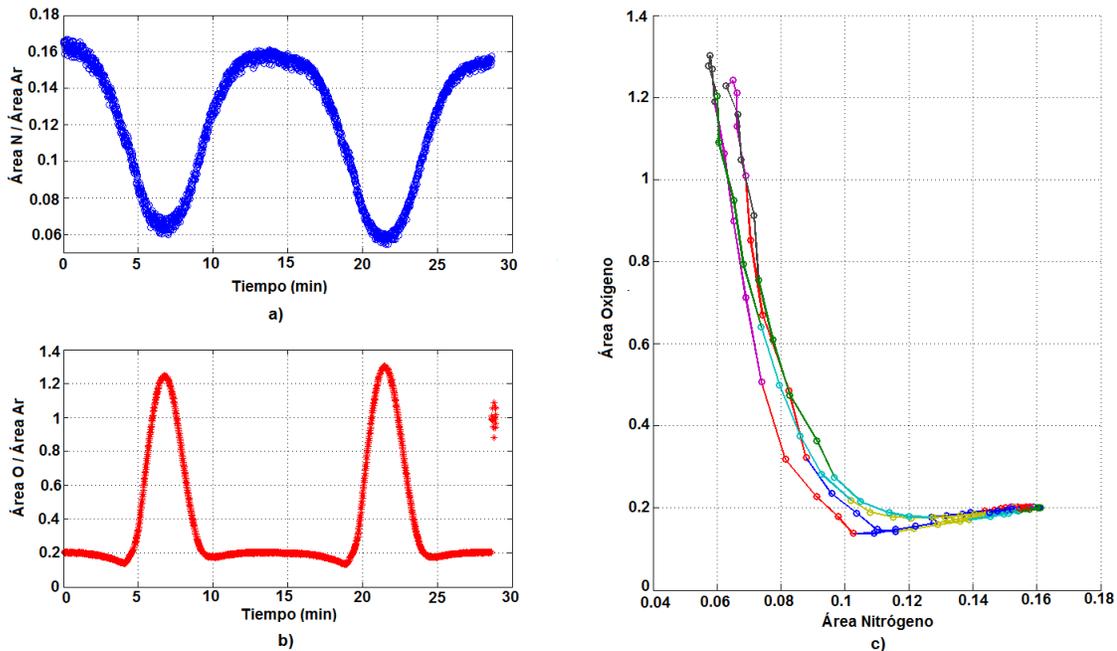


Figura 30: Salida de gráficas del programa "Moonitor.m" realizado en Matlab, del lado izq. se grafican en tiempo real las a) $R_{O/Ar}$ (curva roja) y b) $R_{N/Ar}$ (curva azul), c) gráfica de $R_{O/Ar}$ vs. $R_{N/Ar}$.

La gráfica de la figura 30.c) muestra la relación entre ambas razones de líneas de emisión: en la ordenada se pone la razón de líneas de $R_{N/Ar}$ y las abscisas la razón de líneas de $R_{O/Ar}$. La relación entre ambas razones de líneas dependen del perfil depositado de la película

delgada; en este caso, se observa que la relación entre ambas razones es cíclico, lo cual se espera para este tipo de perfil doble Gaussiano. Este perfil doble Gaussiano se describirá en detalle en la sección 5.4.4.

Una de las ventajas de utilizar este programa, es que crea en tiempo real una base de datos con las razones de líneas, las áreas calculadas de cada línea de emisión y el tiempo en que se adquirió el espectro, para graficar posteriormente. Otra ventaja es que cuando el usuario termina de grabar los espectros de emisión el programa se cierra automáticamente. Una de las limitaciones del programa es que no puede realizar cambios directamente a la cantidad de flujo utilizada durante el depósito, esto sería útil para cambiar la evolución del plasma que afecta el perfil de la película delgada. Pero se puede cambiar el flujo directamente en el programa que controla los controladores de flujo. Estas razones de líneas espectrales se relacionan con los parámetros elipsométricos obtenidos durante el crecimiento de la película delgada descrito en la sección 5.4.2.

4.4 Protocolo para el depósito de películas delgadas

Las condiciones de depósito deben seguir un protocolo personalizado para cada cámara de vacío, es decir, aplicar las condiciones particulares en los parámetros, como la fuente de poder, controladores de flujo, velocidad de bombeo, volumen del sistema, etc. Aunque sería deseable que todas estas condiciones se pudieran transferir a distintos sistemas de vacío, actualmente no lo es, se espera que eventualmente la razón de líneas espectrales pueda servir como un estándar para las condiciones de depósito, pero hasta el momento no se ha verificado si las condiciones óptimas obtenidas en este trabajo puedan trasladarse a otro sistema de vacío. A continuación se describe el procedimiento a seguir, para obtener películas inhomogéneas de oxinitruros de silicio para nuestro sistema de vacío (descrito en la sección 4.1) en particular.

Previo al depósito

Blanco y sustrato

Se utilizó un blanco de Si con pureza de 99.999% (marca Angstrom Sciences, Inc.) de 2" de diámetro y 0.125" de grosor, colocado en el magnetrón. Se colocó la oblea de Si dentro de la cámara, en la figura 25 se muestra la posición del sustrato, previamente limpiada con acetona y alcohol isopropílico. Todos los depósitos fueron realizados a temperatura ambiente, con una

distancia del sustrato al blanco de dos pulgadas. La temperatura final del sustrato durante el proceso de erosión fue de aproximadamente 50 °C, sin calefactor ad-hoc, este calentamiento es debido a la energía generada de las colisiones del gas de argón sobre el blanco.

Preparación de la cámara de vacío

Se enciende la bomba de extracción mecánica hasta alcanzar una presión total de $10 \times 10^{-3} Torr$, desplegada por el medidor de presión total. Una vez que el medidor mide esta presión, se enciende la bomba turbomolecular y se deja funcionando hasta llegar a una presión de $1.5 \times 10^{-5} Torr$, la cual es medida por el detector iónico Kurt Lesker que puede ser utilizado para medir vacíos de hasta $10 \times 10^{-10} Torr$.

Para disminuir la cantidad de oxígeno residual fisisorbido dentro de las paredes de la cámara, las paredes son calentadas a $70^\circ C$ por 10 horas. El sistema de vacío cuenta con una resistencia en forma de cinta que está pegada en la superficie externa de la cámara de vacío. Esto permite eliminar las moléculas de agua (H_2O) y O_x adheridas a las paredes de la cámara, con el calor se evaporan y se extraen de la cámara con la ayuda de la bomba.

Durante el depósito

Entrada de flujo de gases

En la sección 4.1 se describió el funcionamiento de los controladores de flujo utilizados en el sistema de vacío. Para iniciar el proceso de erosión, los controladores de flujo se programan por medio de una pc, lo cual nos permite agregar distintos perfiles de flujos con respecto al tiempo. Sólo se introduce la función deseada para cada uno de los controladores de flujo y se programa el tiempo del depósito.

Se cierra el obturador manual, asegurándose de que cubra al sustrato, para evitar que se deposite material sobre él. Se enciende la fuente de poder DC a 50 W, para empezar el proceso de limpieza del blanco.

Limpieza del blanco

Se erosiona el blanco de Si por $10 min$ con un flujo de gas Ar de $3.5 ccm$ y N_2 de $1.5 ccm$, para eliminar cualquier impureza que esté adherida a la superficie del blanco. En la figura 31 se muestra el obturador colocado cerca del sustrato.

Corte vertical De cámara de vacío

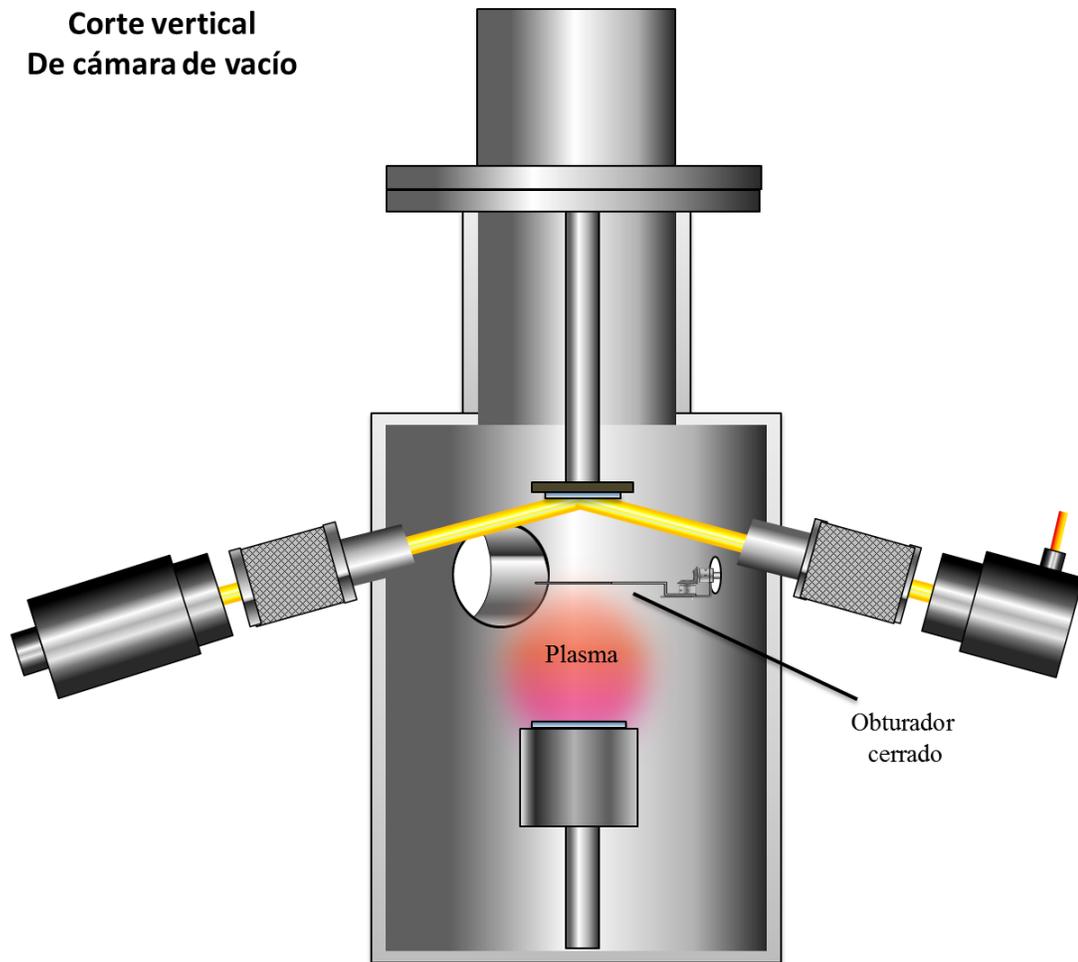


Figura 31: Muestra el obturador cerrado dentro de la cámara de vacío, para impedir que se deposite sobre el sustrato.

Envenenamiento

El exceso de gas reactivo dentro la cámara, envenena al blanco. Cuando se habla de envenenar al blanco, se refiere al proceso en que los átomos ionizados de Ar^+ , encargados de erosionar el blanco, ya no son atraídos en su totalidad hacia el blanco por la formación de una capa poco conductora sobre la superficie del blanco, haciendo que la tasa de depósito disminuya durante el proceso de erosión, ver sección 3.3. Este proceso puede ocurrir en dos etapas:

- El gas reactivo (cualquiera que esté presente) se enlaza en el blanco, creando una capa poco conductora. Cuando el blanco baja su conductividad eléctrica, no hay flujo de electrones y los iones de argón no logran neutralizarse.

- Se forma un exceso de iones positivos en la superficie del blanco, lo que evita la llegada de más iones de Argón, también positivos.

es por eso que la tasa de depósito baja y puede llegar hasta detener el proceso de erosión. Para no envenenar el blanco se controla la cantidad de flujo de gases dentro de la cámara de vacío y se utiliza una fuente de poder *DC* adecuada para el blanco.

Preparación de equipos para caracterizar el plasma y la película delgada

Se aprovecharon los 10 minutos de limpieza del blanco para programar el espectrómetro. Los espectros de emisión del plasma se adquieren con un tiempo de adquisición de 100 milisegundos, cada 900 milisegundos. Programado el espectrómetro, se inicia el programa "Moonitor.m" descrito en la sección 4.3. Como la salida del espectrómetro Ocean Optics envía directamente a un archivo, el cálculo de las razones de línea se hace leyendo estos archivos. Al correr el programa, este pide el nombre de los espectros adquiridos, ejemplo: "ABC_espectro*.txt". Es necesario agregar el símbolo "*", para que el programa lea todos los archivos que se generan en tiempo real durante todo el depósito.

La respuesta del espectrómetro no se eliminó, pero puede hacerse en cualquier momento, para poder adaptar el uso de razones de líneas en cualquier sistema de vacío. Una de las razones por la que no se eliminó fue porque en las longitudes de onda de los azules, la sensibilidad del espectrómetro es muy baja y la señal tiene más ruido, variando el área de los picos de emisión.

Para programar al elipsómetro que realice una adquisición continua de los parámetros elipsométricos, se elige la función "kinetic mode" con un tiempo de adquisición de 10 seg.

Inicio del depósito

Después de 10 minutos de limpieza del blanco se inician los siguientes procesos:

- activar la adquisición de los espectros de emisión,
- activar la adquisición de las razones de líneas espectrales,
- activar la adquisición de los parámetros elipsométricos,

- se abre el obturador para iniciar el depósito de la película delgada sobre el sustrato.

El cambio de los gases se realiza automáticamente, dependiendo de la función programada en cada uno de los controladores de flujo.

Posterior al depósito

Al terminar el depósito se cierra el obturador, para impedir el depósito sobre la película delgada. Se apaga la fuente de poder DC que controla al magnetrón y se cierra el flujo de gases. Se espera hasta que el visualizador de los controladores de flujo marque 0 ccm . Apagar la bomba turbomolecular y al final la bomba mecánica. También se deben detener los procesos de adquisición del espectrómetro y del elipsómetro.

Con el sistema de vacío apagado se abre la válvula de escape para sacar la muestra, se etiqueta (fecha, perfil programado, tiempo) y se coloca otro sustrato de Si (100), para prepararlo para el siguiente depósito.

Resumen del capítulo

En este capítulo se describieron desde los equipos y materiales utilizados, hasta los procesos de adquisición del espectrómetro, elipsómetro y el protocolo de depósito. En el siguiente capítulo utilizaremos todas estas herramientas para relacionar una propiedad física del plasma (razón de líneas espectrales), con una propiedad física de la película delgada (índice de refracción de la película).

Capítulo 5

Resultados y discusión

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos en esta tesis. Primero se realiza una calibración en longitud de onda de los espectros de emisión adquiridos por un espectrómetro, esto nos ayudará a identificar cada uno de los elementos contenidos en el plasma. Después se obtendrá el punto de operación o condiciones óptimas de crecimiento para un material y sistema de vacío particulares.

Una vez logrado lo anterior, se muestran los resultados de películas inhomogéneas con tres distintos perfiles de índice. Terminamos el capítulo con la relación entre la espectroscopía óptica del plasma con una propiedad física, que es el perfil de índices de refracción obtenidos con elipsometría.

5.1 Calibración de espectros de emisión y punto de operación

La primera impresión que uno esperaría de un espectrómetro comercial es que estuviese calibrado. Esto es, que el indicador de longitud de onda del instrumento corresponda a la longitud de onda real de las líneas de emisión de un elemento químico. Esto rara vez sucede, por lo que es necesario conocer los errores que puede acarrear un espectrómetro, especialmente los de campo, ya que debido a las aberraciones de la óptica, la posición en píxeles no es directamente proporcional a la longitud de onda (λ).

Al capturar los espectros de emisión de las lámparas de referencia (tales como *Ne*, *Ar*, *Xe* y *Hg*) y comparar con las líneas de *National Institute of Standards and Technology* (NIST, 1901), generalmente hay un corrimiento no lineal en la longitud de onda (λ).

Para corregir estos errores iluminamos al espectrómetro con una de las fuentes de espectros conocidos (*Ar*, *Ne*, *Hg*, etc.) y realizamos la calibración, esto es, buscamos la relación matemática que conecta la posición en píxeles relativa a las longitudes de onda características de los elementos.

Con este fin se capturaron los espectros de emisión en el espectrómetro Ocean Optics HR4000, Co.(2001), Inc. Se identificaron las líneas espectrales de estas lámparas, con ayu-

da del programa SelectLinea. Observamos que estas líneas espectrales no concordaban con las líneas reportadas por el NIST. Se obtuvo la diferencia entre la longitud de onda medida por el espectrómetro y la longitud de onda de cada elemento proporcionada por NIST ($\Delta\lambda = \lambda_{\text{experimentales}} - \lambda_{\text{NIST}}$), la gráfica resultante de esta diferencia se muestra en la figura 32.

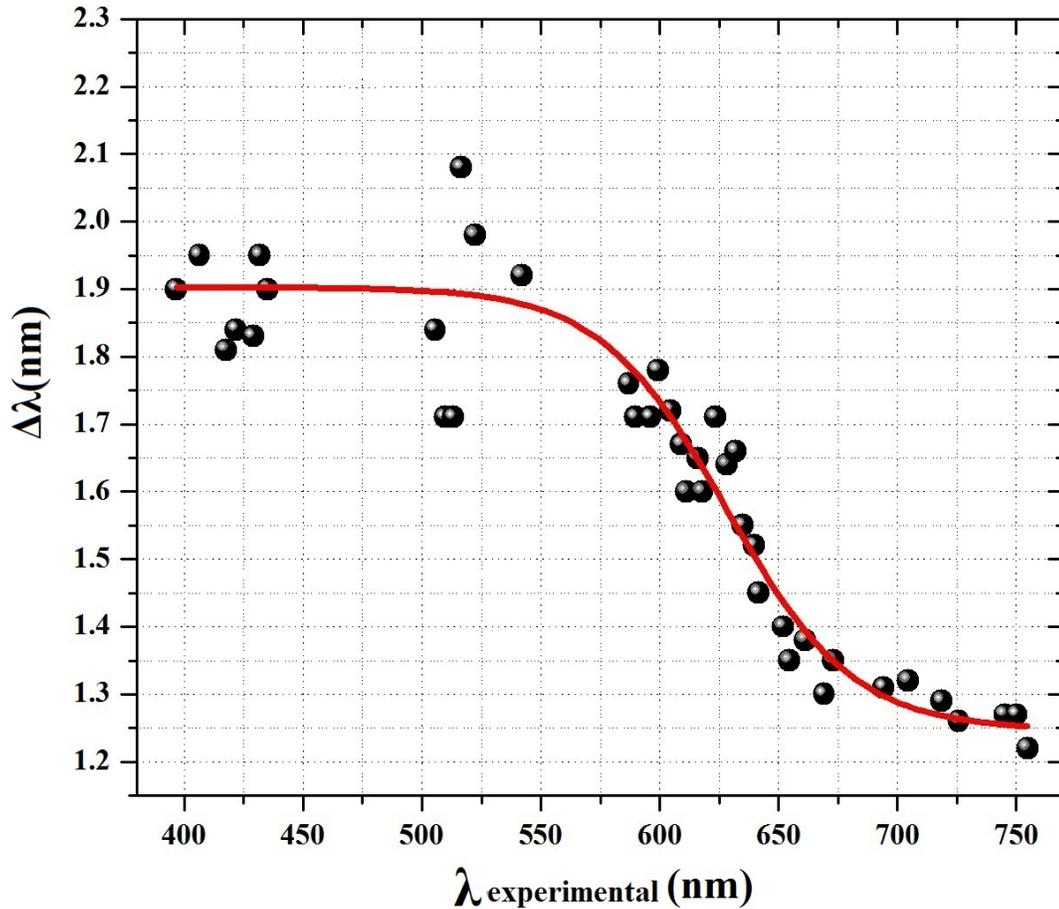


Figura 32: Diferencia entre líneas ($\Delta\lambda$) como función de la longitud de onda experimental ($\lambda_{\text{experimental}}$).

Se realizó el ajuste a los datos de la gráfica anterior, con una función tipo sigmoide (curva roja en la figura 32), representada por la expresión 50:

$$\Delta\lambda = a_1 + \frac{(a_2 - a_1)}{1 + 10^{\exp(\lambda_0 - \lambda_e)p}}, \quad (50)$$

donde $a_1 = 1.25$, $a_2 = 1.90$, $\exp(\lambda_0) = 628.04$ y $p = -0.016$ representan los parámetros del ajuste que permiten reproducir los datos experimentales. Se puede ver de la figura 32 que en el rango de $\lambda_{\text{experimental}} = 560 \text{ nm}$ a 760 nm los valores de $\Delta\lambda$ empatan con la sigmoide ajustada, a diferencia de los valores obtenidos en el rango de $\lambda_{\text{experimental}} = 400 \text{ nm}$ a 560 nm . Estos valores ($\Delta\lambda$) se encuentran mayormente dispersados, esto se debe a que el espectrómetro utilizado (Ocean Optics) cuenta con una rejilla de difracción con mayor sensibilidad hacia los rojos y en el área de los azules aumenta el ruido del espectrómetro.

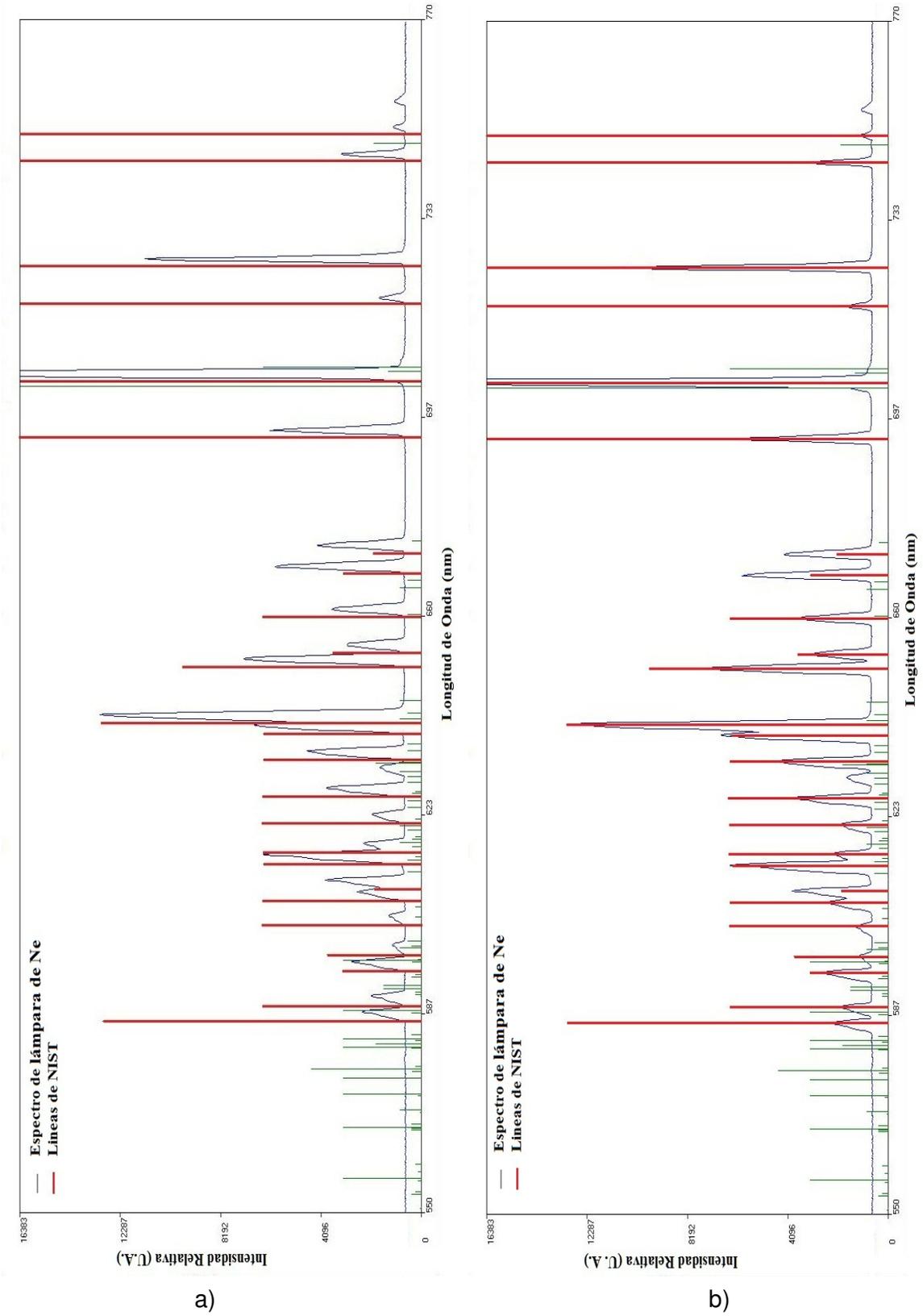


Figura 33: a) Espectro de emisión de *Ne* antes de corrección en λ , b) espectro de emisión de *Ne* después de corrección en λ .

La figura 33.a) muestra las líneas de NIST con las líneas experimentales de la lámpara de Ne sin corrección; note que no coinciden y al aplicar la corrección de la ecuación 50 las líneas empatan, ver figura 33.b). Las líneas rojas en la figura 33 son las líneas espectrales que deberían empatar con las líneas experimentales de la lámpara de referencia y las líneas verdes son las demás líneas espectrales contenidas en la base de datos NIST.

Por lo tanto, para corregir una longitud de onda en el instrumento (λ_e), sustituimos el valor de λ en la ecuación de la sigmoide, lo que nos da la diferencia $\Delta\lambda$ entre la esperada λ_{NIST} y la experimental λ_e . El valor experimental (λ_e) y $\Delta\lambda$ se suman, obteniendo la longitud de onda corregida (λ_c), $\lambda_c = \lambda_e + \Delta\lambda(\lambda_e)$.

Al aplicar la corrección de la sigmoide (ec. 50) las líneas de NIST ahora si empatan con las correspondientes del espectro experimental de la lámpara de Ne (figura 33.b). Esta corrección, la aplicaremos a todos los espectros que se midan con ese instrumento y podemos confiar de que las líneas estarán ubicadas en la longitud de onda correctas. Este procedimiento lo hemos aplicado no sólo al Ocean Optics, sino también a otros espectrómetros (Chromex, EVA).

5.2 Selección de líneas espectrales

Nos interesa aquellas líneas espectrales, de los gases reactivos, que tengan una gran variación de intensidad cuando las condiciones del depósito cambien. Para esto, se identifican las líneas de emisión de todos los elementos involucrados en el proceso.

La figura 34, muestra el espectro de emisión durante el proceso de obtención de películas delgadas en formación de Si_3N_4 , con una presión durante el depósito de 3 mTorr con flujo de Ar de 3.5 ccpm , N_2 de 2 ccpm y O_2 de 0 ccpm . La película resultante tuvo un índice de refracción de $n \approx 1.99$, con absorción despreciable $k \approx 0$. Se cambiaron los flujos en la cámara de vacío, y se capturaron los espectros de emisión asociados. Se analizaron las líneas que tenían la mayor variación de intensidad con respecto al flujo.

Las líneas que se eligieron para su monitoreo durante el proceso de erosión se muestran en la figura 35. La línea **roja** muestra el espectro de emisión en formación de Si_3N_4 , N y Ar , del cual la línea de emisión de $NII(399.50\text{ nm})$ ¹ se eligió para monitorear durante todo el depósito. El espectro de emisión de color **azul** corresponde a la emisión en formación de SiO_2 , O y Ar , y se eligió la línea $OI(777.19\text{ nm})$. Evitamos todas las líneas de emisión de N que se traslapan o

¹Los números romanos se utilizan para denotar el grado de ionización de un átomo, por ejemplo, el número romano I será para un átomo neutro, el II para un átomo ionizado, etc.

quedan cerca de una línea de O , para no confundir las líneas de emisión al momento de variar los flujos.

Como línea de referencia se eligió $Ar I$ (696.54 nm). Esta aparece en ambas gráficas con intensidad prácticamente invariable, porque en todos los depósitos se introdujo el mismo flujo de Ar (3.5 ccpm).

Estas dos líneas del gas reactivo ($N II$ y $O I$) y la línea de referencia ($Ar I$), son las que se van a monitorear por el programa Moonitor.m (ver apéndice C y sección 4.4) para adquirir la razón de líneas de los espectros de emisión ($N II/Ar I$ y $O I/Ar$) en tiempo real, las denotaremos como $R_{N/Ar}$ y $R_{O/Ar}$, respectivamente. El programa calcula la razón de líneas cada segundo durante todo el depósito, que es aproximadamente el tiempo que tarda la computadora en calcular las áreas y las razones de líneas espectrales.

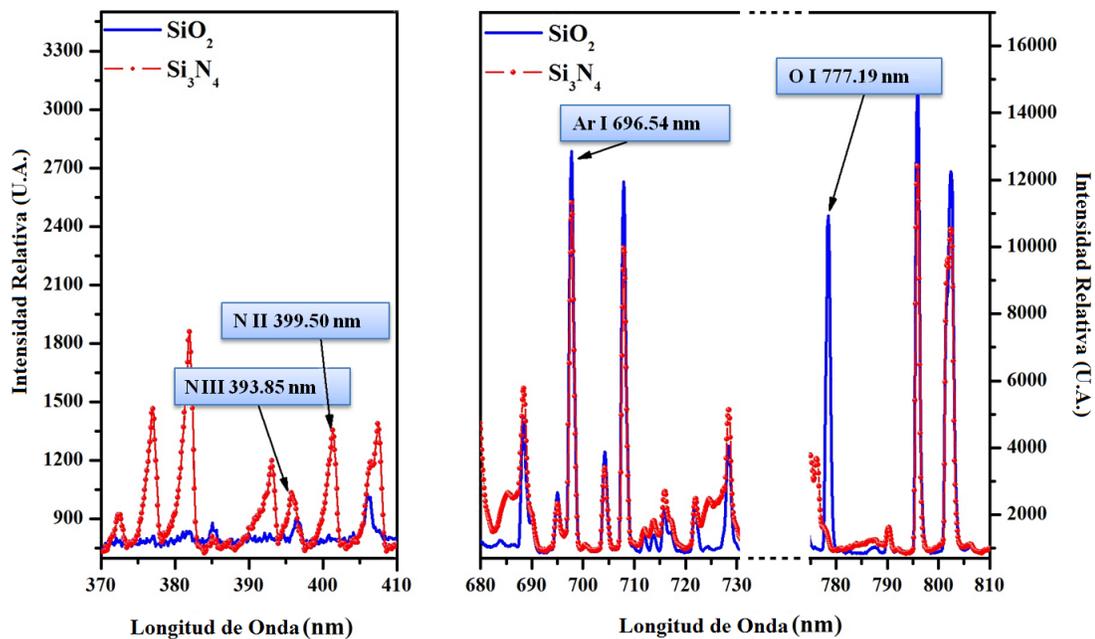


Figura 35: La línea roja: espectro de emisión en formación de Si_3N_4 . Línea azul: espectro de emisión en formación de SiO_2 . Las líneas de Ar, N y O señaladas, fueron las seleccionadas a monitorear.

5.2.1 Punto de operación para el Si_3N_4

Se denomina punto de operación a las condiciones óptimas de crecimiento para un material, en un sistema de vacío particular. En nuestro caso, se encontraron las condiciones

óptimas para crecer películas de Si_3N_4 en un sistema de vacío de erosión iónica descrito en la sección 4.1 y con un índice de refracción ideal de $n = 2.04$ en $\lambda = 495.9nm$. Para obtener este punto de operación, se hicieron muchos depósitos con distintas condiciones de crecimiento, cambiando los flujos de gases reactivos. En cada depósito se midió el espectro de emisión y se obtuvo la razón de líneas espectrales, como se menciona en la sección 5.2. Al final de cada depósito se mide el índice de refracción de la película resultante.

La figura 36 muestra el resultado, después de analizar varios depósitos, del índice de refracción en función del cociente de las líneas espectrales de $R_{N/Ar}$. El factor de llenado (f_a , f_b y f_c), índice de refracción (n y k), las permitividades dieléctricas y el grosor de la película se obtuvieron aplicando el modelo de EMA, descrito en las secciones 3.4 y 4.2, para todas las películas delgadas analizadas. El índice de refracción graficado es para la energía del fotón de $3eV$. En un segundo eje vertical se anota el factor de llenado de $f_a = Si_3N_4\%$ relativo al $f_b = SiO_2\%$, y $f_c = (a - Si)\%$ donde $f_b + f_c = 100\% - f_a$ es requerido para ajustar los parámetros elipsométricos experimentales del modelo de EMA para la obtención del índice de refracción.

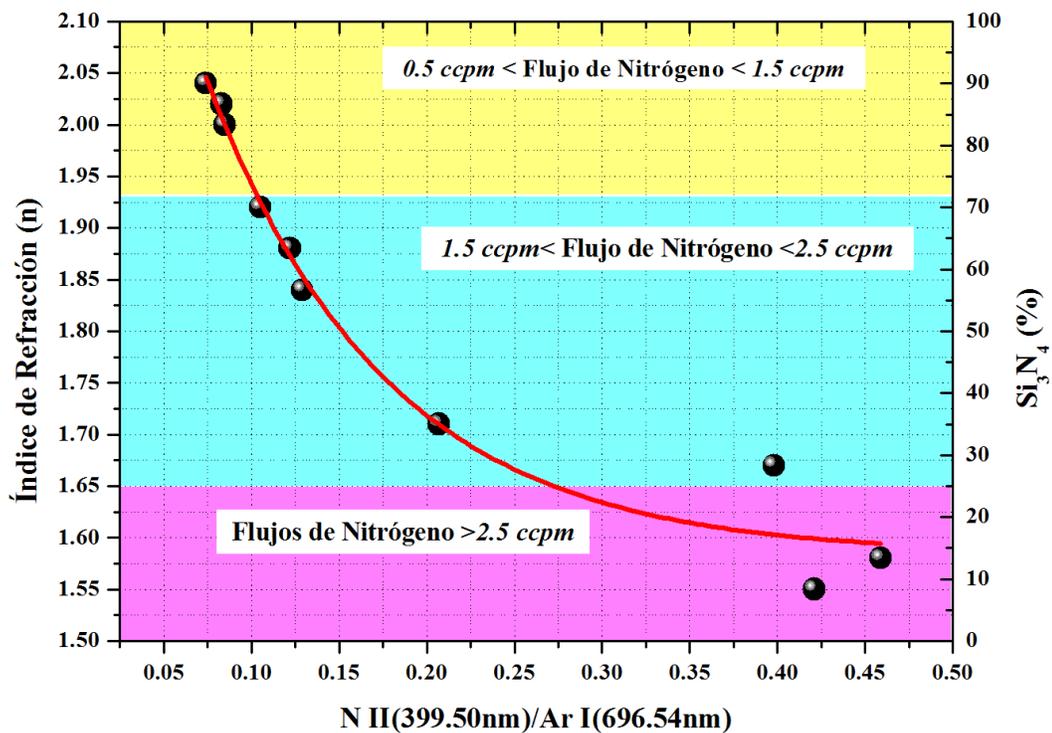


Figura 36: Índices de refracción (n) vs razón de líneas de $R_{N/Ar}$, para distintas condiciones de depósito.

En la figura 36 se observan tres regiones importantes, la de color amarillo, azul y rosa. Estas se explican a continuación:

1. **La sección amarilla.** Aunque son índices de refracción mayores a 2, se encontró $f_c \approx 1\%$ de silicio amorfo en la película delgada, la película es absorbente. Esto sería una desventaja si se quisieran realizar filtros interferenciales ópticos.
2. **La región azul.** En esta región hay un contenido de Si_3N_4 que va del 50% al 80%. La parte imaginaria $k \sim 0$, por lo que la absorción es despreciable.
3. **La sección rosa.** Esta región es compleja. Con flujos mayores que 2.5ccpm de N , el gas residual fisisorbido de oxígeno se libera, e ioniza por colisiones y eventualmente reacciona con el Si , dando lugar a SiO_2 . Calentando la cámara ayuda a extraer ese gas residual de O . Algunos autores reportan el uso de *Hidrógeno* para reducir la cantidad de *Oxígeno* en la película (Vila et al., 2002).

En la región donde la razón de línea $R_{N/Ar}$ es baja, digamos 0.05 a 0.15, el índice de refracción baja rápidamente, por lo que es más sensible a los cambios de flujo de N . En cambio para valores de $R_{N/Ar}$ mayores a 0.2 la curva baja lentamente y se puede tener un mejor control de flujos. Por conveniencia seleccionamos una razón $R_{N/Ar} \approx 0.2$ con un índice de refracción máximo de $n \approx 1.7$.

En conclusión:

Si_3N_4 : El punto de operación utilizado a lo largo de este trabajo son flujos de $Flujo_N = 1.5 - 2.5\text{ccpm}$ con $Flujo_{Ar} = 3.5\text{ccpm}$ y una presión total dentro de la cámara de 3mTorr , para obtener índices de refracción de $n = 1.65 \iff 1.92$.

5.2.2 Punto de operación de SiO_2

Para el punto de operación de SiO_2 , con un índice de refracción ideal de $n = 1.47$ en $\lambda = 1.47$, fue más sencillo de obtenerlo. Se realizaron distintos depósitos de prueba variando los flujos de O y Ar , cuidando de no depositar Si amorfo sobre la película resultante. Las películas de SiO_2 fueron analizadas por elipsometría *in-situ*, utilizando el modelo de EMA.

En conclusión:

SiO_2 : El punto de operación para películas delgadas de óxido de silicio (SiO_2), se utilizaron flujos de $Flujo_O = 1.5\text{ccpm}$ y $Flujo_{Ar} = 3.5\text{ccpm}$, con una presión total dentro de la cámara de 3mTorr . Con estos valores de presión y flujos, fue posible obtener películas delgadas con un índice de $n \approx 1.45$.

Una vez que se obtienen la calibración del espectrómetro, la identificación de las líneas de emisión y los flujos de N y O para el punto de operación de Si_3N_4 y SiO_2 , se programaron los controladores de flujo con los perfiles a depositar. Enseguida se muestran los resultados obtenidos de las películas delgadas inhomogéneas depositadas con distintos perfiles previamente programados.

5.3 Película con perfil escalón (sin obturador)

En esta sección se presentan los resultados de una película delgada con un perfil tipo escalón. Se hizo un depósito con condiciones tales que den un índice de refracción alto ($n \approx 2.2$) por unos minutos. Después se cambian las condiciones para obtener un índice de refracción bajo ($n \approx 1.46$). Esto se realizó para ver si el espectrómetro era sensible a detectar variaciones dentro el plasma que afectarían al crecimiento de la película y por lo tanto el índice de refracción.

La figura 37 muestra las razones de intensidad de líneas $R_{N/Ar}$ y $R_{O/Ar}$. El depósito fue realizado con una presión dentro de la cámara de $\sim 3 \text{ mTorr}$, con 30 minutos de duración. En los primeros 15 minutos se hizo un depósito de $Si_3N_4^2$ con un $Flujo_{Ar} = 3.5 \text{ ccpm}$, un $Flujo_N = 2 \text{ ccpm}$ y $Flujo_O = 0 \text{ ccpm}$. Los siguientes 15 minutos se depositó SiO_2 con $Flujo_N = 0 \text{ ccpm}$, $Flujo_{Ar} = 3.5 \text{ ccpm}$ y $Fujo_O = 2 \text{ ccpm}$. El cambio de Si_3N_4 a SiO_2 se realizó de manera continua, sin utilizar obturador. La razón de líneas de $R_{N/Ar} \approx 0.11$ para obtener Si_3N_4 y la razón de $R_{O/Ar} \approx 0.75$ para obtener SiO_2 .

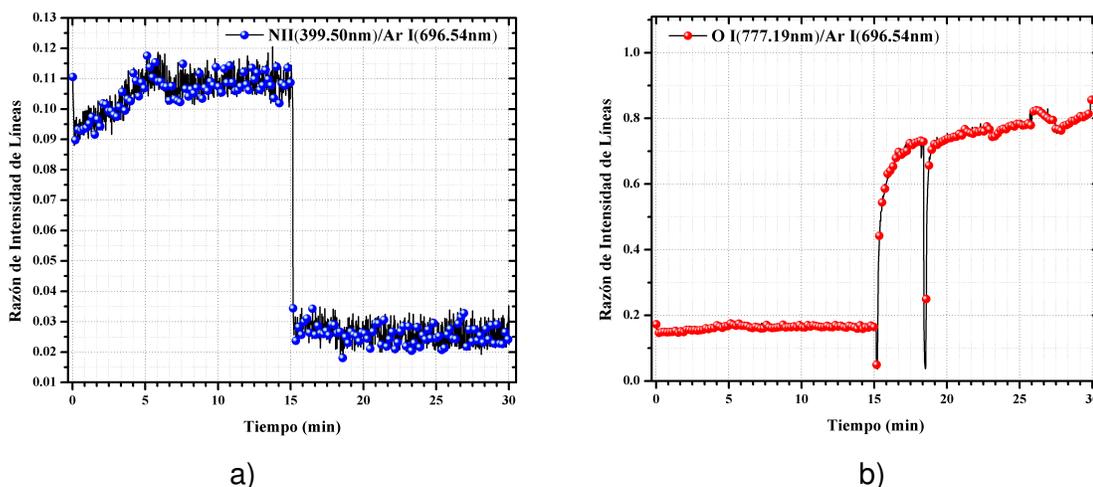


Figura 37: Gráfica de razón de líneas: a) $R_{N/Ar}$ y b) $R_{O/Ar}$, para el perfil escalón sin utilizar obturador.

²Se utilizará la notación Si_3N_4 para referirse a las capas delgadas con índice de refracción de $n \approx 1.7$

Al analizar las variaciones en el tiempo de las razones de intensidad de línea $R_{N/Ar}$ de la figura 37.a) se pueden observar dos regiones:

1. $R_{N/Ar} \approx 0.11$ (primeros 15 *minutos*). Hay presencia de Ar y N
2. $R_{N/Ar} \approx 0$ (últimos 15 *minutos*). Hay presencia de Ar y O .

En este depósito no se utilizó el obturador, la erosión fue continua y únicamente se variaron los flujos de los gases. Se notó una disminución en la razón de líneas $R_{N/Ar}$ en los primeros 3 *minutos* hasta que los flujos se estabilizaron al alcanzar una razón de $R_{N/Ar} \approx 0.11$. Al no tener obturador todo este proceso de estabilización quedó sobre la capa depositada.

En la figura 37.b) monitoreamos la razón $R_{O/Ar}$, se puede observar dos regiones:

1. $R_{O/Ar} \approx 0.19$ en los primeros 15 *minutos*. Hay presencia de Ar y N . Aunque en esta región no debería existir presencia de O dentro de la cámara, la razón de $R_{O/Ar}$ nos indica que si hay oxígeno.
2. $R_{O/Ar} \approx 0.8$, los últimos 15 *minutos*, sólo hay Ar y O .

En la segunda región, al introducir O en la cámara de vacío, el oxígeno sube gradualmente hasta estabilizarse, aproximadamente en el minuto 18. Esto se debe a la forma de trabajar del controlador de flujo, que funciona con una válvula de aguja y el programa registra la presión total y se autorregula con ella. Este efecto es algo muy común en control, primero hay un sobretiro, y después fluctuaciones oscilatorias de amplitud decreciente, hasta que se acerca a la presión programada del flujo.

En el minuto 18 hay una caída abrupta en el controlador de flujo de oxígeno. Esto se debe a que, como se comentó en la secc. 4.1, las líneas que distribuyen los gases es común a varias cámaras de vacío, y cualquier cambio en los controladores de flujo de otros sistemas de vacío provoca fluctuaciones en nuestros controladores. El sistema de razón de líneas es tan sensible que es capaz de detectar cuando en otra cámara se modifica el estado del flujo de gases, lo cual cambia el de la nuestra, aún en pequeñas cantidades, que se detectan como variaciones de intensidad del plasma en fracciones de segundo, a pesar de que nuestro tiempo de adquisición es de 900 milisegundos.

En resumen, la medida de razón de intensidad de líneas es un parámetro sensible a fluctuaciones del plasma, ahora debemos relacionar este parámetro con las propiedades de la película delgada que se está depositando. El índice de refracción como función del tiempo y grosor de la película, se obtuvieron por medio de la elipsometría.

5.3.1 Elipsometría cinética

Así como las razones de intensidades de líneas son sensibles a cambios imperceptibles dentro del plasma, la medida de las variaciones del estado de polarización de un material por medio de elipsometría (secc. 3.4) es muy sensible a cambios del índice de refracción y del espesor de una capa delgada.

Una de las ventajas de haber realizado elipsometría *in-situ* es registrar la evolución temporal del crecimiento de la película delgada, dando la posibilidad de hacer ajustes dinámicos del modelo de EMA, es decir, en lugar de añadir cada capa individualmente nos permite agregar una tasa de crecimiento de la película delgada para realizar un ajuste gradual y temporal (ver figura 38).

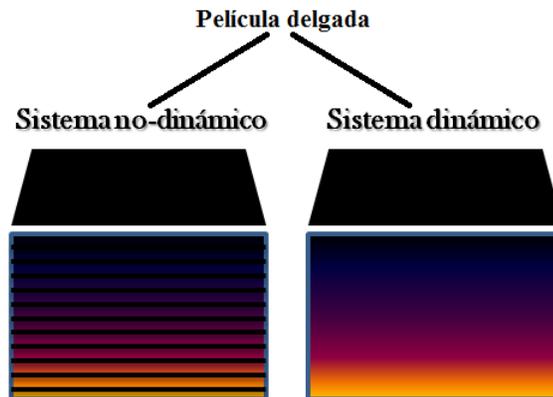


Figura 38: Ejemplo de ajustar a un a) modelo no-dinámico y un b) modelo dinámico.

Los parámetros elipsométricos (ψ y Δ) se obtuvieron de forma automática cada $10s$ en función de la longitud de onda y del tiempo. La figura 39 muestra una gráfica en 3D del parámetro elipsométrico ψ , (eje z). Trabajar con este tipo de curvas tre-dimensionales resulta complejo, por lo que nos limitaremos a un análisis bidimensional, con cuatro longitudes de onda.

La figura 40.a) muestra el ajuste dinámico (línea sólida) de ψ con respecto al tiempo (*min*) de una película de $30 minutos$ de depósito para dos longitudes de onda distintas y la figura 40.b) es el ajuste dinámico del parámetro Δ con respecto al tiempo (*min*). Aunque en ambas gráficas bidimensionales sólo se muestran dos longitudes de onda ajustadas, el programa WVase(1997) realiza este ajuste dinámico para todas las longitudes de onda faltantes. El cálculo de ψ y Δ para distintas longitudes de onda, es importante porque el índice de refracción cambia dependiendo la longitud de onda. De ambas gráficas, ver figura 40a) y b), los parámetros elipsométricos teóricos empatan con los experimentales; esto nos indica que el

índice de refracción y grosor de la película calculados por EMA describen la trayectoria de la película resultante en el tiempo.

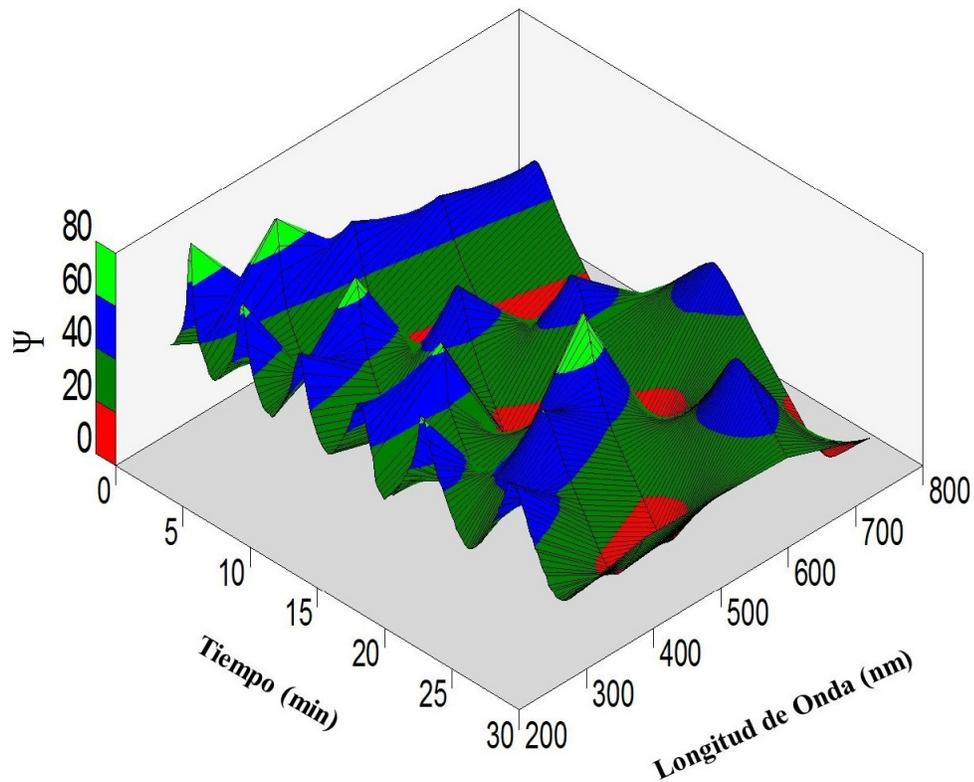


Figura 39: Parámetro elipsométrico ψ obtenido de la elipsometría *in-situ* durante el depósito de una película delgada con perfil escalón sin obturador (sección 5.3) con un tiempo de depósito de 30 minutos.

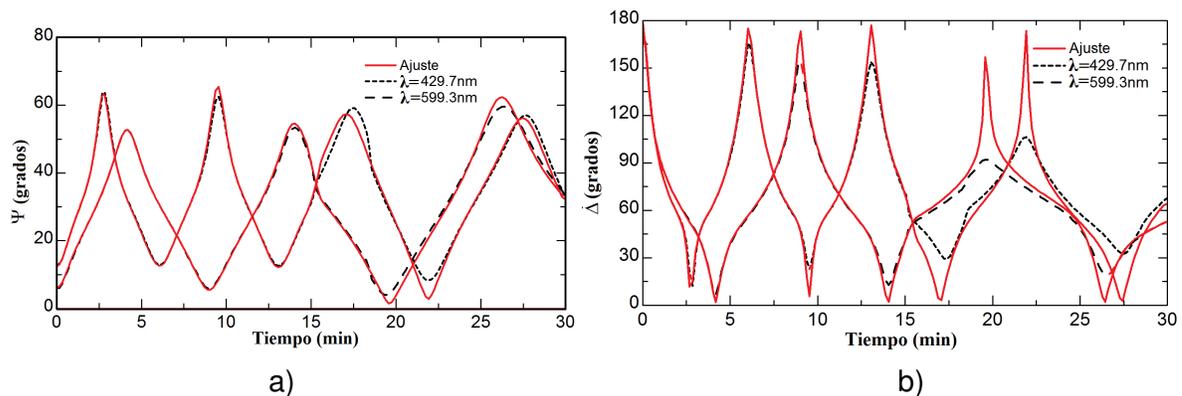


Figura 40: Gráficas de los parámetros elipsométricos (a) ψ , b) Δ) de una película delgada de 30 minutos de crecimiento en función del tiempo.

En la figura 41 se observa el índice de refracción de cada uno de los dos tipos de ajustes

implementados a los 30 *minutos*, el ajuste no dinámico y el ajuste dinámico. A continuación se muestran los resultados de estos ajustes:

Ajuste no dinámico: Para realizar este tipo de ajuste, se añadieron capas discretas. En cada capa se ajustó un modelo de EMA-Bruggeman hasta los 30 *minutos*. La figura 41.a) muestra el índice de refracción cada minuto, donde se puede ver que el índice decae cada minuto los primeros 15 *minutos*. A partir del minuto 15 pasa de un índice de refracción alto a un índice de refracción bajo. Se puede notar un cambio abrupto, de una capa con índice de refracción alto a otra capa con índice de refracción bajo, esto indica que aunque la transición es abrupta no se mira reflejada en el índice de refracción de la película delgada resultante, sin introducir un obturador.

Ajuste dinámico: La diferencia de realizar el ajuste dinámico de un ajuste discreto, fue agregar una tasa de crecimiento de la película delgada, en cada minuto donde se ajustó el modelo de EMA-Bruggeman hasta los 30 *minutos*. La figura 41.b) muestra el índice de refracción con respecto al tiempo, pero ahora al añadir una razón de crecimiento se observa a los 15 *minutos* una transición con grandes variaciones y duración de 2 minutos, esto se debe al tiempo de respuesta de los controladores de flujo y a la velocidad de bombeo de la bomba de extracción. Para eliminar estos saltos es necesario añadir un obturador dentro de la cámara.

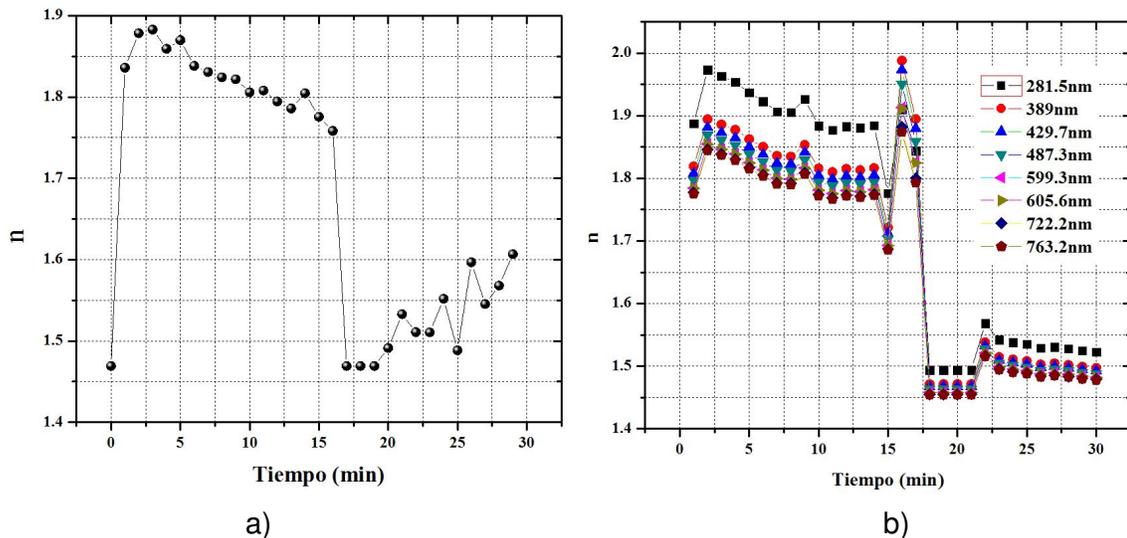


Figura 41: Índice de refracción a) ajuste no-dinámico, b) ajuste dinámico, para perfil escalón sin utilizar el obturador.

Hasta este momento hay grandes diferencias en ambos ajustes, sobre todo en el momento

de transición, hasta aquí no se puede concluir que método es mejor o si el modelo dinámico presenta alguna ventaja. En la siguiente sección esta diferencia es aclarada.

5.3.2 Espectroscopía y elipsometría

Se mostraron los resultados de elipsometría (sección 5.3.1) y espectroscopía (sección 5.3), ambos análisis se obtuvieron al mismo tiempo durante el proceso de crecimiento de la película delgada. Ahora se compararan los resultados de razones de líneas espectrales con los ajustes elipsométricos del modelo dinámico y el modelo no-dinámico, ver figura 42:

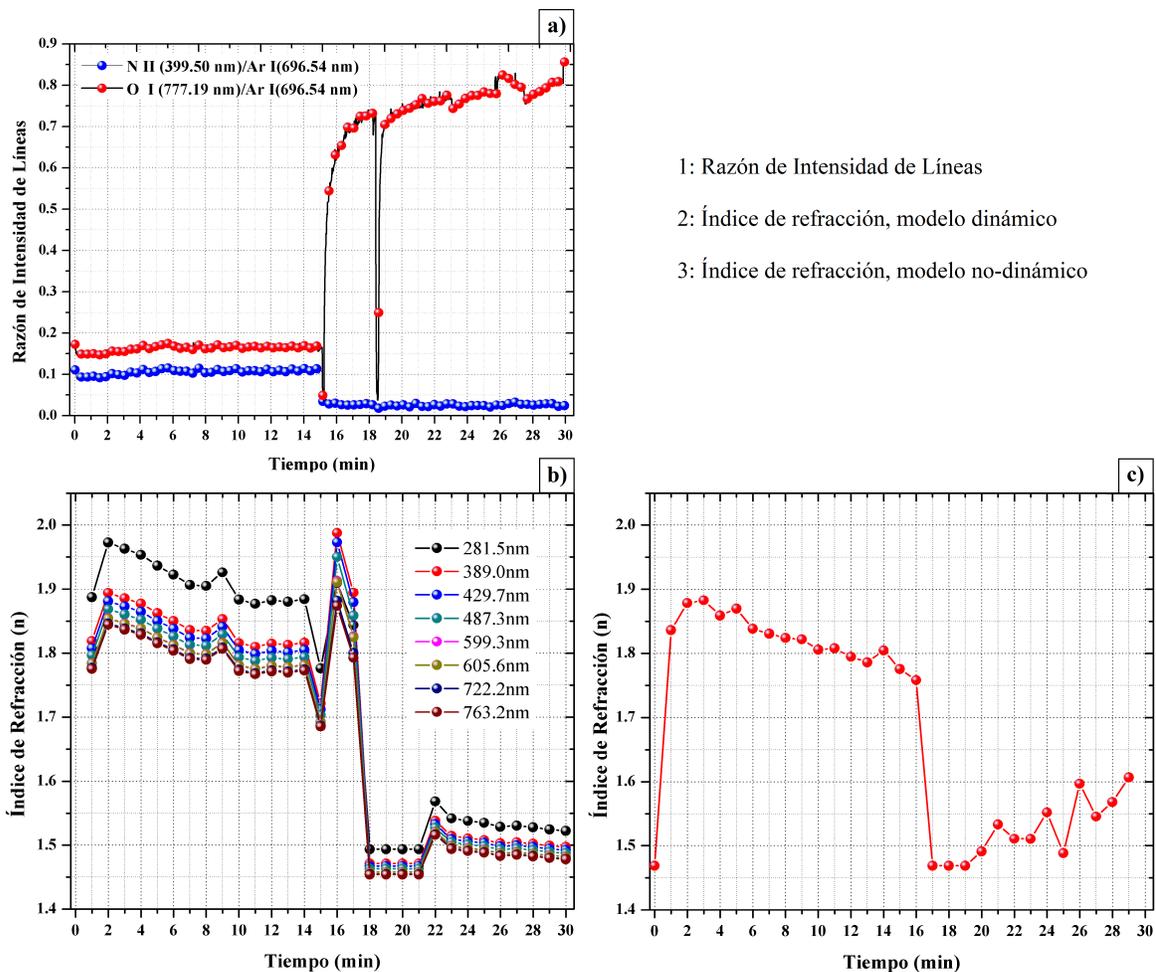


Figura 42: Comparación de los resultados de elipsometría (ajuste dinámico y no-dinámico) con las razones de líneas espectrales. a) Razón de intensidad de líneas, b) Modelo dinámico, c) Modelo no-dinámico.

- El ajuste dinámico (figura 42.b)) se asemeja más a la razón de líneas espectrales de $R_{N/Ar}$ y $R_{O/Ar}$ (figura 42.a)). Porque al pasar de Si_3N_4 a SiO_2 se puede apreciar que las variaciones abruptas en los controladores de flujos tienen un tiempo de respuesta, para obtener el flujo deseado, y afectan directamente a la película delgada del minuto 15 al 18. Estas variaciones no pueden observarse en el ajuste no-dinámico, ver en la figura 42.c).
- Al comparar el ajuste no-dinámico (ver figura 42.c)) con la razón de líneas espectrales de $R_{N/Ar}$ y $R_{O/Ar}$ (ver figura 42.a)), se observó que no tiene tanta similitud como el ajuste dinámico, donde en el minuto 18 hay un salto abrupto en la razón de líneas espectrales y este salto se puede apreciar en el minuto 21 en el ajuste no-dinámico (ver figura 42.b)), dando como resultado un incremento en el índice de refracción durante dos minutos. Después de este tiempo el índice de refracción vuelve a bajar.

Otro punto importante es que todas las variaciones ocurridas dentro del plasma se ven representadas en el índice de refracción de la película hasta 3 minutos después de observarse en el espectro de emisión. Hasta aquí esto nos ayuda a predecir comportamientos anómalos o poder corregir en tiempo real cualquier variación de la película delgada y minimizar estas fluctuaciones.

5.4 Películas inhomogéneas

5.4.1 Película escalón con obturador

Al momento de realizar la transición de $Si_3N_4 - SiO_2$ en el minuto 15, los flujos de nitrógeno y oxígeno se vuelven inestables como puede verse en las variaciones de la razón de intensidad de líneas, ver figuras 42.a) y 42.b). Como consecuencia, estas fluctuaciones del plasma se reflejan en cambios sobre la película delgada. Para evitar estas fluctuaciones, se colocó cerca del sustrato un obturador para impedir que cualquier depósito no deseado llegue a la superficie de la película.

Vimos las inconveniencias de no usar un obturador en los primeros minutos del depósito, por los cambios de los flujos de gases, y la manera en que se reflejan en la película depositada (ver secc. 5.3). Ahora vamos a crecer una película delgada con perfil escalón, con el obturador. Primero estaba cerrado antes de iniciar el depósito, hasta que los flujos se estabilizaron.

Se abrió el obturador y se depositó Si_3N_4 por 15 minutos. Se cerró nuevamente el obturador aproximadamente un minuto, para realizar el cambio de gases, en el flujo de oxígeno de $0ccpm$ a $1.5ccpm$ y el flujo de nitrógeno de $1.5ccpm$ a $0ccpm$. Cuando la presión dentro de la cámara llegó a 3mtorr se quitó el obturador para depositar otros 15 minutos de SiO_2 . En todo el depósito se mantuvo el flujo de argón a $3.5ccpm$.

Terminado el depósito y la adquisición de los parámetros elipsométricos, se ajustaron los datos experimentales con el modelo de EMA-Bruggeman, tal como se menciona en la sección 5.3.1. La figura 43 muestra el resultado de un ajuste de los datos, separados un minuto entre sí, y para cuatro longitudes de onda (281.5nm , 429.7nm , 599.6nm y 732.2nm). Note que tenemos dos ejes de abscisas, uno para el grosor de la película (\AA) y otro para el tiempo transcurrido desde que se quita el obturador (min).

En los primeros 15 minutos se observa una leve pendiente positiva, representada por el ajuste lineal. Las barras de error en el índice de refracción se obtuvieron de propagar los errores de los parámetros ajustados (factor de llenado porcentual) al calcular el modelo de EMA-Bruggeman (ver apéndice D) dando $\Delta n = \pm 0.03$.

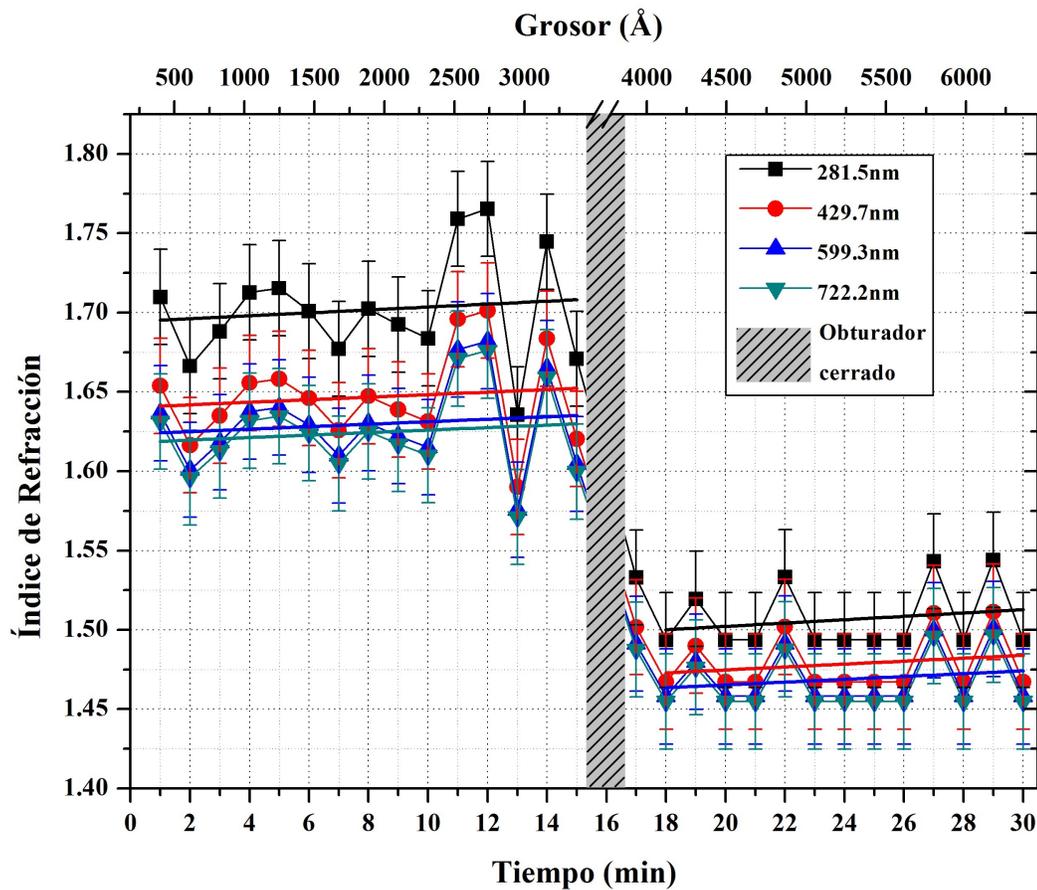


Figura 43: Resultados del índice de refracción con respecto al tiempo y grosor de una película delgada con perfil escalón (con obturador).

Pondremos por separado la razón $R_{N/Ar}$ y $R_{O/Ar}$, como se muestra en la figura 44, adquiridas cada segundo. Debemos hacer notar que las escalas son diferentes en las dos curvas, para realzar mejor las fluctuaciones. En la gráfica 44.a) se observó una variación de 0.02 en la razón de líneas espectrales $R_{N/Ar}$ a los 2.5 *minutos* de empezar el depósito. Se muestra esa misma variación en la gráfica 44.b), para $R_{O/Ar}$. Al presentarse en ambas curvas implica que el controlador de flujo de argón tuvo una perturbación transitoria. Esta leve variación no tuvo consecuencias notorias en la película delgada, como se observa en la figura 43, esto se debe a que el gas de referencia fue el que varió y no la población de los gases reactivos.

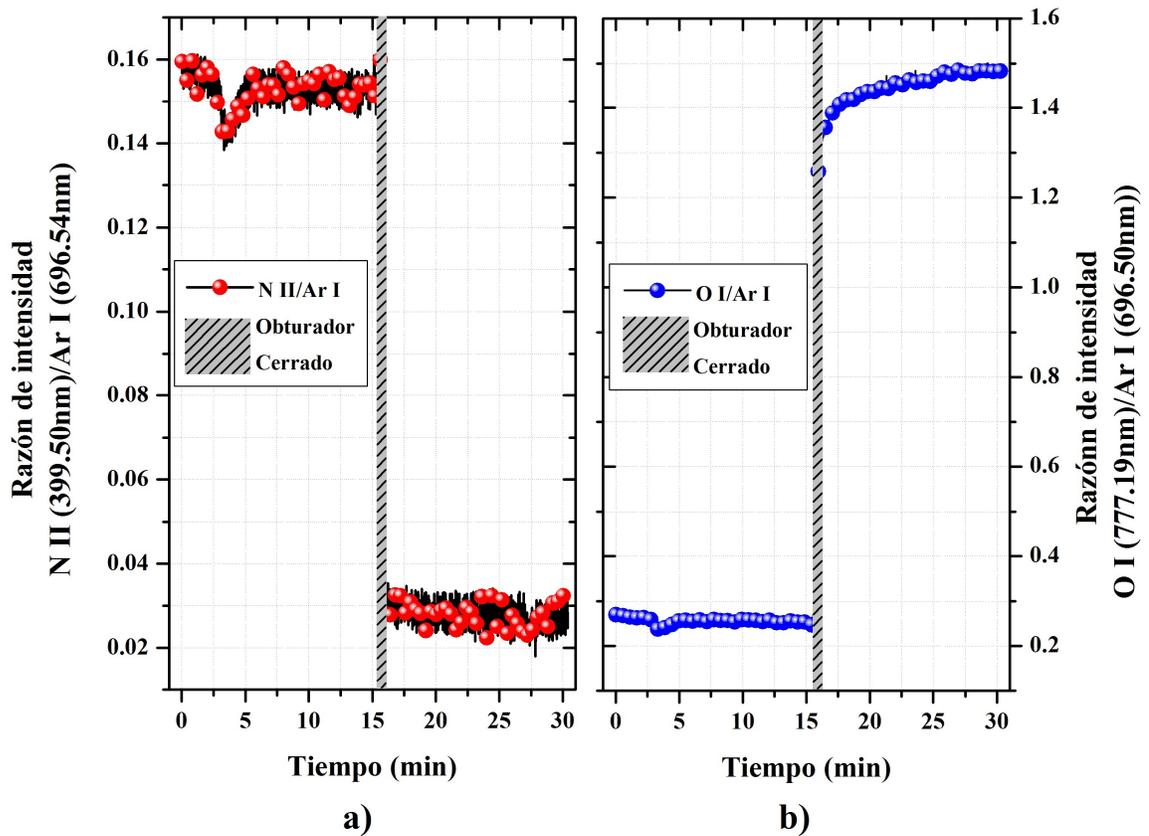


Figura 44: Resultados de las razones de intensidad de líneas espectrales de $R_{N/Ar}$ (rojo) y $R_{O/Ar}$ (azul) con respecto al tiempo de un perfil escalón con obturador.

Al minuto 15 (ver figura 44) el obturador estuvo cerrado, aunque no se paró el proceso de adquisición de razones de líneas espectrales, la fibra óptica y la lente estaban alineadas cerca del sustrato y por lo tanto la fibra no colectó la luz del plasma. Una de las ventajas de tener el obturador durante el depósito, fue el evitar depositar sobre el sustrato transiciones indeseables, como la estabilización o cambios abruptos de flujos de gases, como en el perfil escalón sin obturador, de la figura 42. Los cambios de una pequeña inclinación en la pendiente

en la figura 43, se debe a distintos factores como a que el blanco se envenena gradualmente, por la estabilidad de largo plazo en los controladores de flujo y por la eficiencia de la bomba de vacío que depende de la carga o flujos entrantes.

Con la introducción del obturador, notamos que el índice de refracción pasó de $n = 1.85$ de la figura 42.b) a $n = 1.7$ de la figura 43, disminuyendo el índice de refracción con el uso del obturador. La razón de intensidad de líneas pasó de $R_{N/Ar} \approx 0.11$ (sin utilizar obturador) a $R_{N/Ar} \approx 0.16$ (con obturador) y pasó de $R_{O/Ar} \approx 0.8$ (sin obturador) a $R_{N/Ar} \approx 1.4$ (con obturador). Esto se debe a que el obturador interfiere con el campo magnético del cañón y en consecuencia deforma el plasma, bajando la tasa de depósito del nitrógeno sobre el sustrato.

5.4.2 Películas con perfil gaussiano (sin obturador)

La intención era el conocer la resolución que podemos tener en cuanto a cambios de índice de refracción, en relación con cambios a los flujos de los gases reactivos. Se programaron en total 10,000 puntos con 0.18 *seg* de duración en cada punto. Se introdujo en la cámara gas de argón con flujos de 3.5 *ccpm*, el nitrógeno se varió de un flujo de 1.5 a 0.5 *ccpm* y el flujo de oxígeno se varió de 1.0 a 0 *ccpm*.

Se desea tener variaciones continuas de índice de refracción. Con el propósito de tener un intervalo grande de pendientes. Seleccionamos la función Gaussiana porque presenta un rango mayor de pendientes. Entonces se programó una función Gaussiana de 30 minutos de duración para la entrada de los flujos de gases reactivos, como se muestra en la figura 45.

Se realizaron distintas pruebas con Gaussianas de la misma amplitud y ancho a la mitad de la altura máxima (FWHM). Las películas resultaban completamente oxidadas ($n = 1.46$). Después de varias pruebas, llegamos a la conclusión de utilizar Gaussianas con las siguientes características:

- La anchura a la mitad de la altura máxima (FWHM) de la Gaussiana formada por el flujo de nitrógeno es de 5.1 *minutos* y la FWHM para el flujo de oxígeno es de 2.94 *minutos*. Al programar una Gaussiana más pequeña para el controlador de flujo de O, se logró disminuir la oxidación de Si.
- Para el flujo de nitrógeno se usó una función con forma de Gaussiana inversa con un valor mínimo de flujo de 0.5 *ccpm* y el máximo de 1.5 *ccpm* (ver figura 45).

- Para el flujo de oxígeno se utilizó una función Gaussiana con un flujo mínimo de 0ccpm y un flujo máximo de 1.5ccpm .

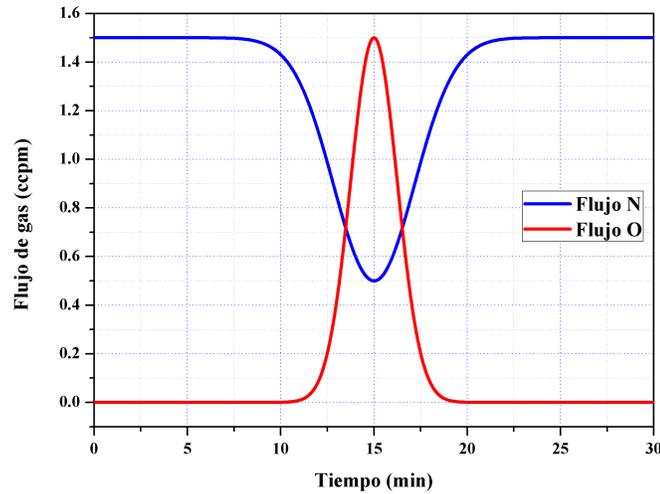


Figura 45: Flujos de Ar, N y O, previamente programadas para perfil Gaussiano sin utilizar obturador.

En la figura 46 se muestra la razón de líneas de $R_{N/Ar}$ (ver curva azul en figura 46.a) y $R_{O/Ar}$ (ver curva roja en figura 46.b)). En los primeros 5 minutos la razón de líneas espectrales se mantuvo en $R_{N/Ar} \approx 0.12$ y $R_{O/Ar} \approx 0.19$ y en los últimos 5 minutos del depósito las razones de líneas quedaron $R_{N/Ar} \approx 0.13$ y $R_{O/Ar} \approx 0.21$. Esto nos indicó que tenemos una mayor presencia de oxígeno o nitrógeno o menos argón dentro de la cámara.

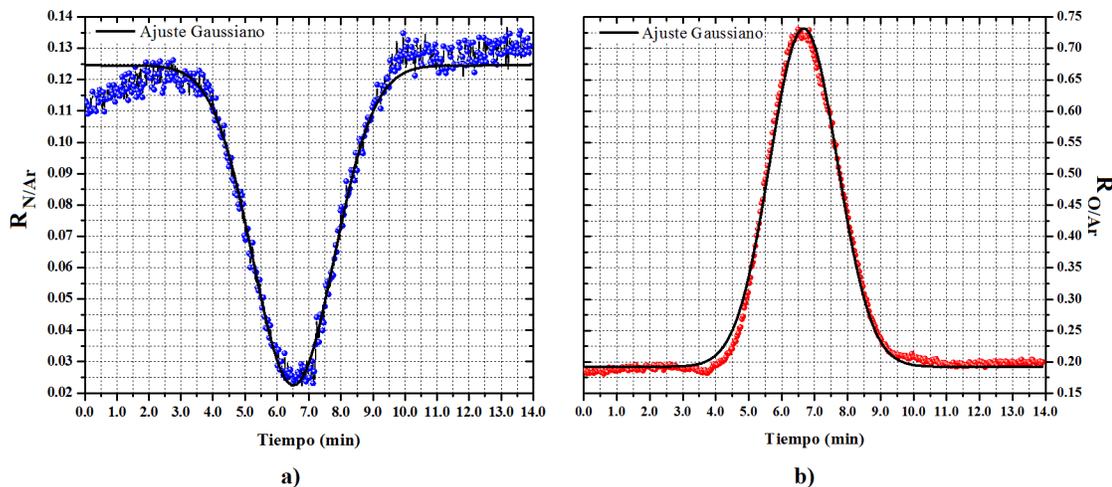


Figura 46: Resultados de razones de líneas de a) $R_{N/Ar}$ y b) $R_{O/Ar}$ vs el tiempo en minutos de un perfil Gaussiano (sin obturador).

Aunque se programaron los flujos de oxígeno y nitrógeno con dos Gaussianas simétricas (figura 45), en la figura 46 puede verse que los primeros y los últimos cuatro minutos la razón

de línea $R_{N/Ar}$ cambió de 0.12 a 0.13. Esta variación tuvo una gran consecuencia en la película delgada resultante. Con los parámetros elipsométricos se ajustó el modelo de EMA-Bruggeman, como se muestra en la figura 47. Observe que en los primeros 5 minutos se depositó sobre el sustrato una película de delgada con $n \approx 1.77$ y en los últimos minutos $n \approx 1.67$.

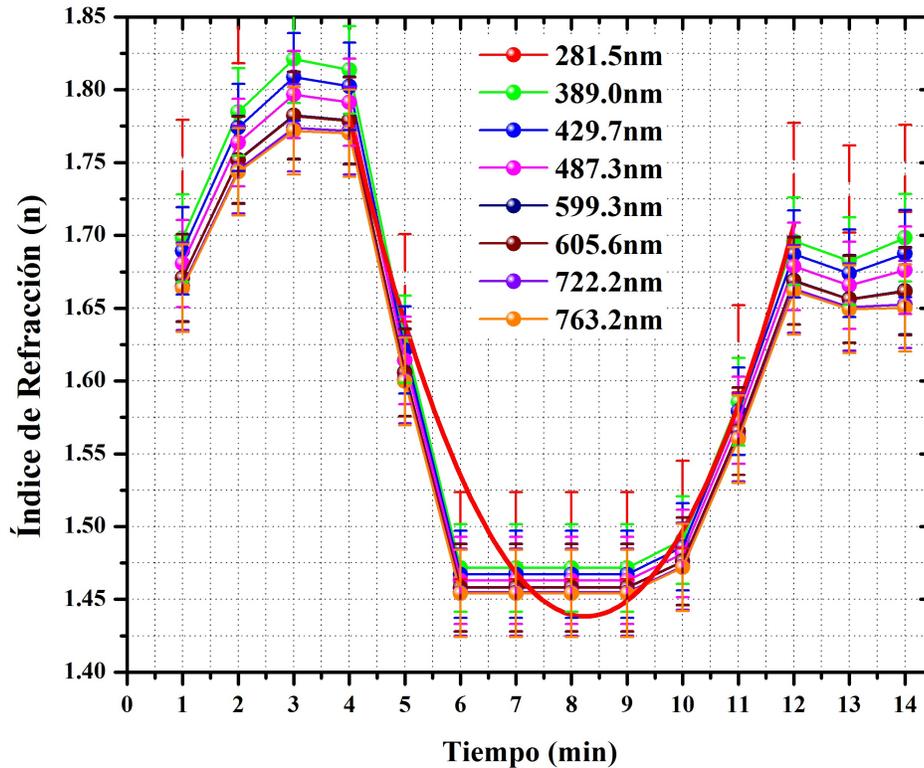


Figura 47: Índice de refracción vs. el tiempo en minutos de un perfil de Gaussiano de 15 minutos de duración (sin obturador).

Esto puede interpretarse como el cambio en la eficiencia de la bomba turbomolecular. Esta no es la misma cuando se introduce que cuando se extrae el gas de oxígeno dentro de la cámara, lo cual repercute en una disminución del índice de refracción en los últimos 4 minutos.

Si incluimos en una sola gráfica los datos de razones de línea para los dos gases reactivos vs índice de refracción, resulta la figura 48. El plano (x,y) lo forman las razones de líneas espectrales de nitrógeno y oxígeno relativas a la línea de argón; el eje z representa al índice de refracción de la película. La barra lateral de colores, muestra las regiones de mayor oxidación (rojo), la transición de SiN_xO_y (amarillo-verde) y nitruración dominante (azul).

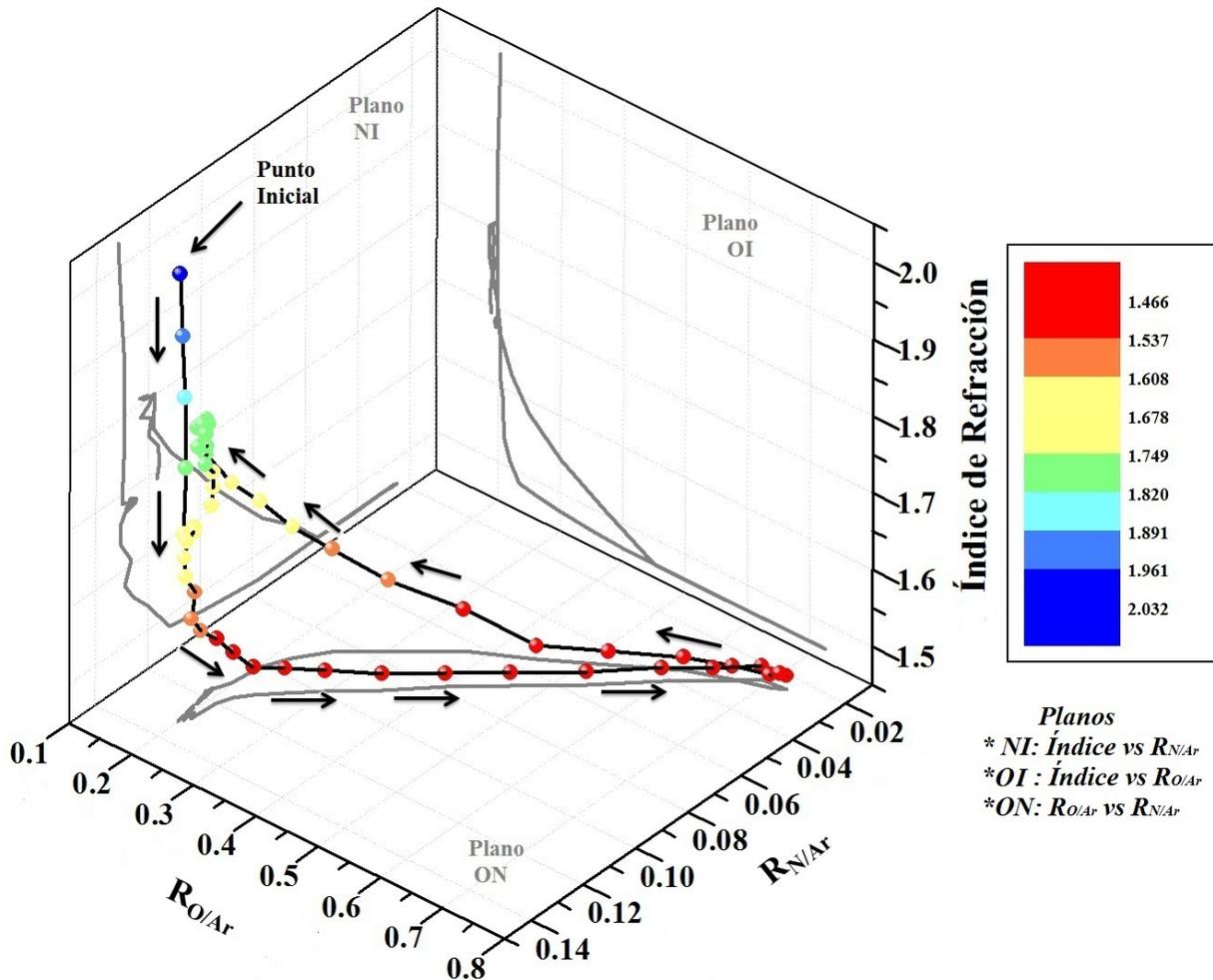


Figura 48: Índice de refracción vs razones de líneas espectrales ($R_{N/Ar}$ y $R_{O/Ar}$) de un perfil Gaussiano sin utilizar el obturador.

5.4.3 Películas con perfil gaussiano (con obturador)

Repetimos el depósito de una película delgada con perfil Gaussiano de 30 minutos de duración, igual a la descrita en la sección 5.4.2. La diferencia respecto al depósito anterior es que se agregó un obturador cerca del sustrato de Si(100). Durante 10 *minutos* y el obturador cerrado, se activó el plasma para lograr estabilización inicial, mientras se mide su espectro. Abrimos el obturador para permitir el paso de material evaporado hacia el sustrato, la capa empieza a crecer y lo hace durante 10 *minutos*. Todo este tiempo se están adquiriendo los espectros y los parámetros elipsométricos, como se describió en las secciones 4.2 y 4.3. Cerramos nuevamente el obturador. El equipo se apaga como se describió en la sección 4.4.

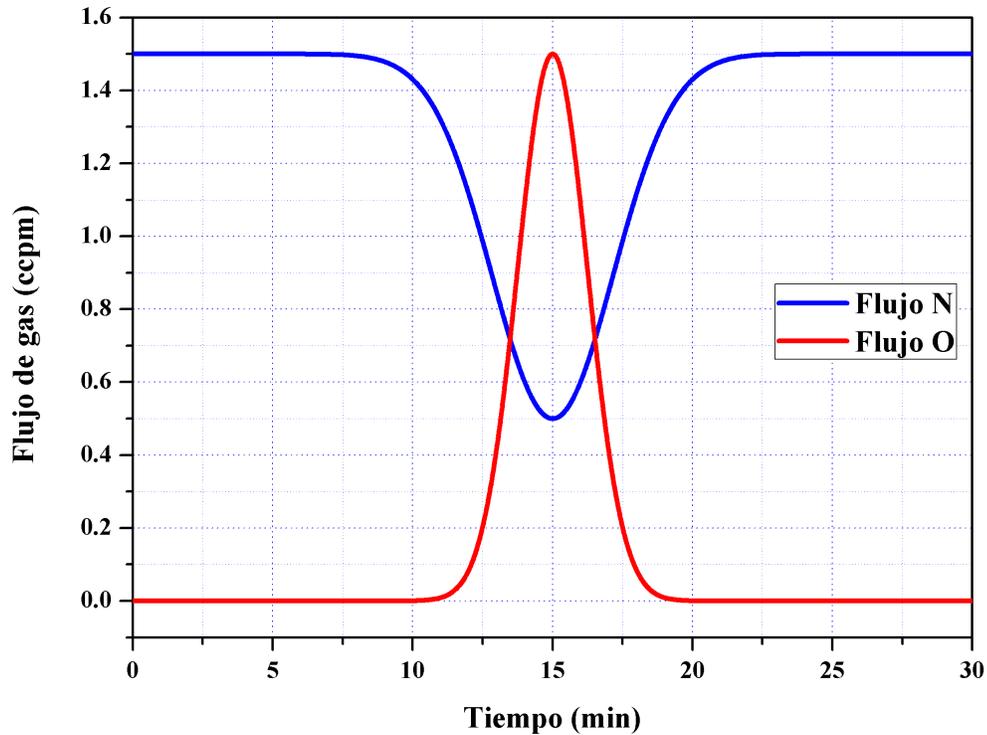


Figura 49: Flujos de N y O, previamente programadas para perfil Gaussiano, utilizando obturador los primeros 10 min y últimos 10 min del depósito.

En la práctica, las curvas de variación de flujos para N y O no son las ideales. La figura 50 muestra la razón de líneas espectrales experimentales, durante el depósito. La figura 50.a) es para la razón $R_{N/Ar}$ y la figura 50.b) es para la razón $R_{O/Ar}$. En ambos casos la línea continua muestra el ajuste Gaussiano. La razón $R_{N/Ar}$ decae en el minuto cero al minuto 4, mientras la razón $R_{O/Ar}$ baja ligeramente en el minuto 0 al minuto 2, para iniciar su ascenso hasta el minuto 4. Ambas razones, de nitrógeno y oxígeno, muestran una variación casi continua. Este es el punto de inflexión donde el flujo de oxígeno incrementa y el del nitrógeno se reduce, invirtiendo su tendencia. Las razones de líneas espectrales al inicio y al final del depósito no coinciden. Para el nitrógeno ($R_{N/Ar}$) paso de 0.15 al inicio a 0.16 al final del mismo.

Un detalle importante es que a partir del minuto 8 se nota un pequeño incremento en la cantidad de oxígeno dentro de la cámara de vacío; la razón pasa de $R_{O/Ar} \approx 0.22$ a $R_{O/Ar} \approx 0.27$ en ese intervalo. Debido a la poca eficiencia de la bomba de vacío, que depende de la carga o flujos entrantes.

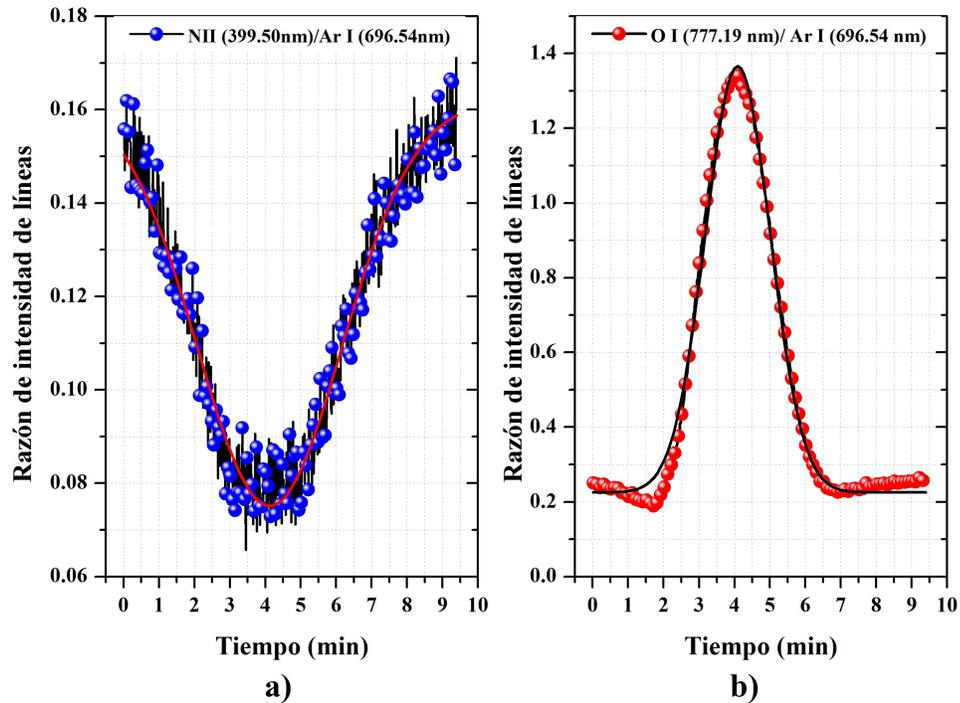


Figura 50: Resultados de razones de líneas espectrales a) $R_{N/Ar}$ y b) $R_{O/Ar}$ de un perfil Gaussiano, utilizando un obturador.

Una vez terminado el depósito, se ajustaron los parámetros elipsométricos (ψ , Δ). Estos datos se capturaron cada 3 segundos, pero decidimos realizar el ajuste cada minuto suficiente para ver la evolución del crecimiento de la película. Esto se muestra en la figura 51.

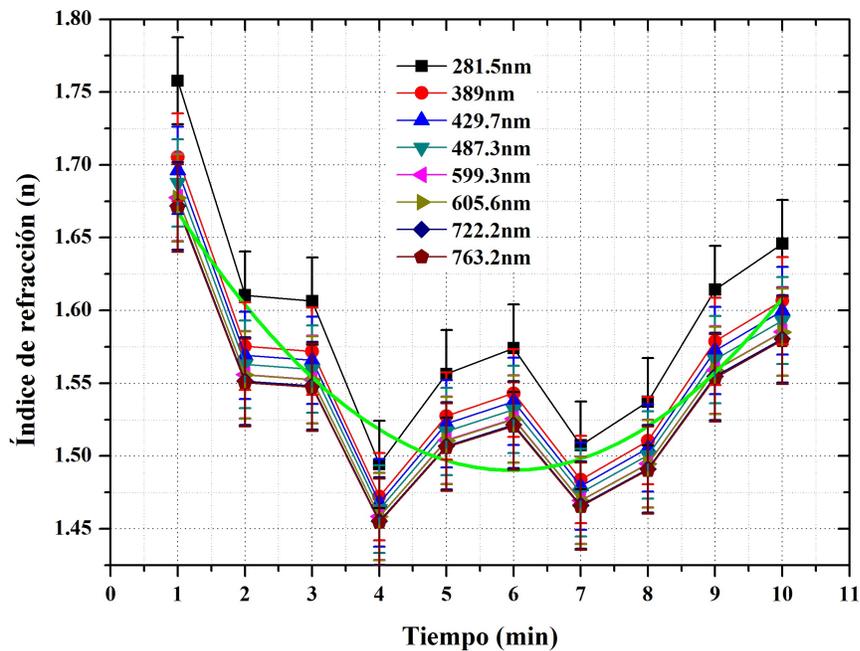


Figura 51: Índices de refracción de un perfil Gaussiano (con obturador) vs su evolución temporal.

Al inicio del depósito se obtuvo un índice de refracción de 1.72, hasta llegar al minuto cinco con $n \approx 1.47$ que corresponde a SiO_2 y al final del depósito el índice alcanzó $n \approx 1.65$. En la transición de pasar de Si_3N_4 a SiO_2 se puede notar un cambio más suave de un índice alto a un índice bajo, sin ninguna variación o salto de una capa a otra, esto indica que se puede obtener una transición continua. Esto da la posibilidad de realizar películas delgadas introduciendo un obturador. Pero nuevamente, al utilizar el obturador no se obtuvo el valor esperado del índice de refracción y la Gaussiana obtenida no es simétrica.

La imagen tridimensional, ($R_{N/Ar}$, $R_{O/Ar}$ y n), figura 52, muestra las razones de líneas espectrales en el plano ON y el eje z representa el índice de refracción. La barra lateral de colores, muestra las regiones de oxidación (rojo), transiciones de SiN_xO_y (amarillo-verde) y nitruros (azul). De la figura 52, también se puede observar que el punto inicial y final, no coinciden, cosa que ya habíamos visto en la figura 50.

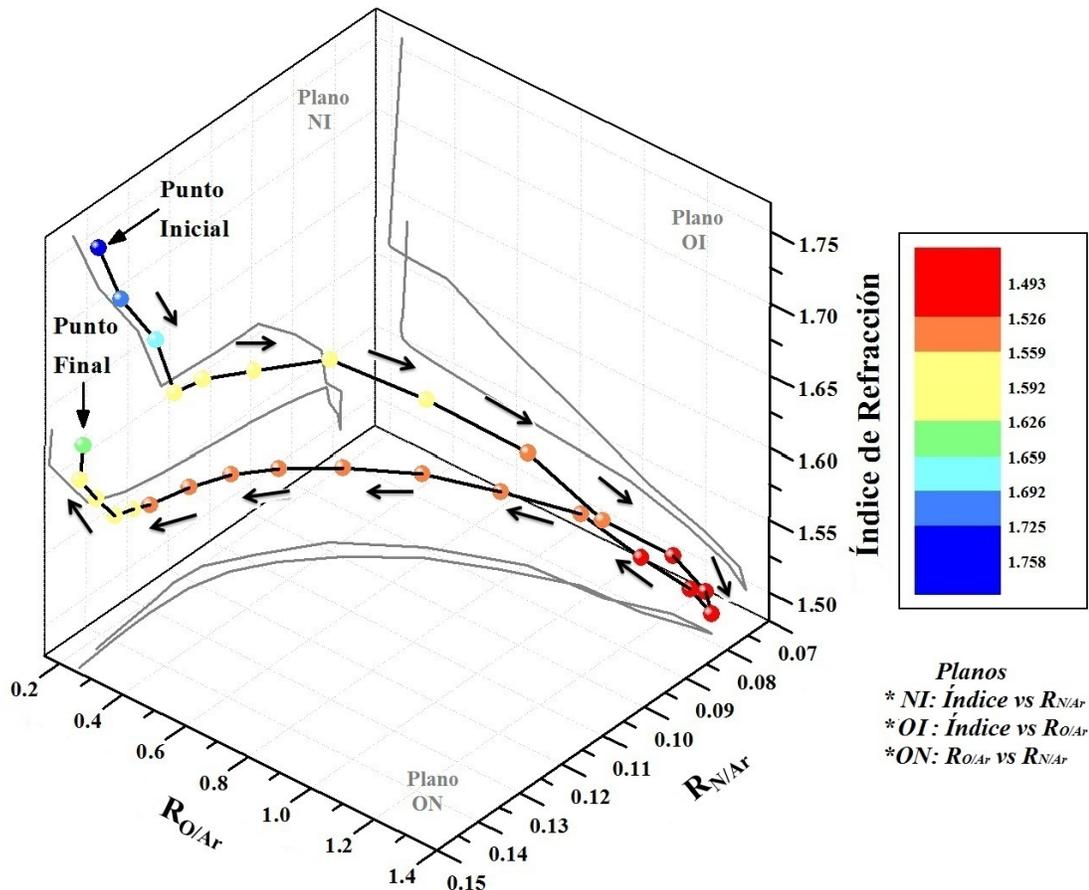


Figura 52: Índice de refracción vs razón de líneas de $R_{N/Ar}$ y $R_{O/Ar}$ de un perfil Gaussiano (con obturador).

5.4.4 Películas con dos gaussianas

Programación de flujos

En las secciones 5.4.2 y 5.4.3, se realizaron películas con un perfil Gaussiano. Obtuvimos como resultado un lazo de "histéresis" en la gráfica 3D, ya que la transición de $Si_3N_4 - SiO_2$ no sigue el mismo camino de regreso cuando nuevamente la película delgada se empieza a nitrurar ($SiO_2 - Si_3N_4$).

Para comprobar que el lazo era repetible, se realizó un perfil doble-gaussiano, como el que se muestra en la figura 53. El perfil es igual al usado en las secciones anteriores (secc. 5.4.2 y 5.4.3), repetido en otro ciclo separado *5 minutos* del primero. Los controladores de flujo fueron previamente programados con 15,000 puntos, con 0.18 *seg* por punto, dando un total de 45 *minutos* de depósito.

Los primeros y últimos 10 minutos del depósito el obturador se mantuvo cerrado, para evitar depositar sobre el sustrato en condiciones fuera de las deseadas. El experimento no fue interrumpido durante el crecimiento de la película delgada, ni se cerró el interruptor.

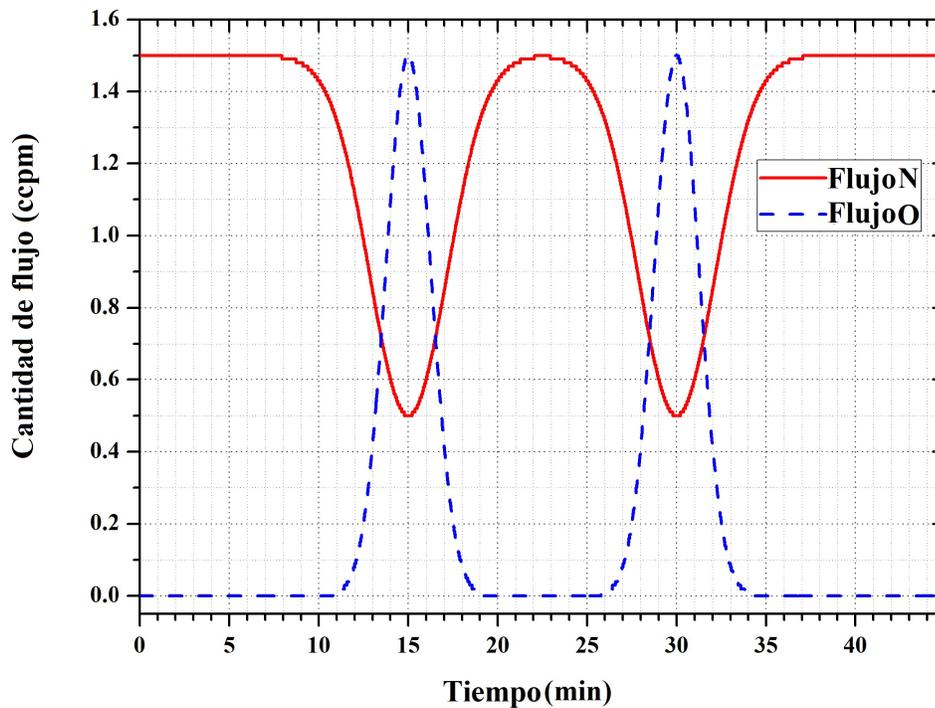


Figura 53: Flujos de N y O, previamente programadas para perfil de doble Gaussiana, se utilizó el obturador los primeros y últimos 10 minutos del depósito.

Análisis de datos elipsométricos

Se realizó el ajuste de los datos experimentales (ψ , Δ) como se describe en la sección 3.4. Se realizó añadiendo sub-capas cada minuto del depósito. El índice de refracción de los oxinitruros se obtiene con el modelo de EMA-Bruggeman variando el factor de llenado de cada uno de los materiales (Si_3N_4 y SiO_2), ver figura 54. A partir de la propagación de errores se calculó un error de $\Delta n = \pm 0.03$, ver apéndice D.

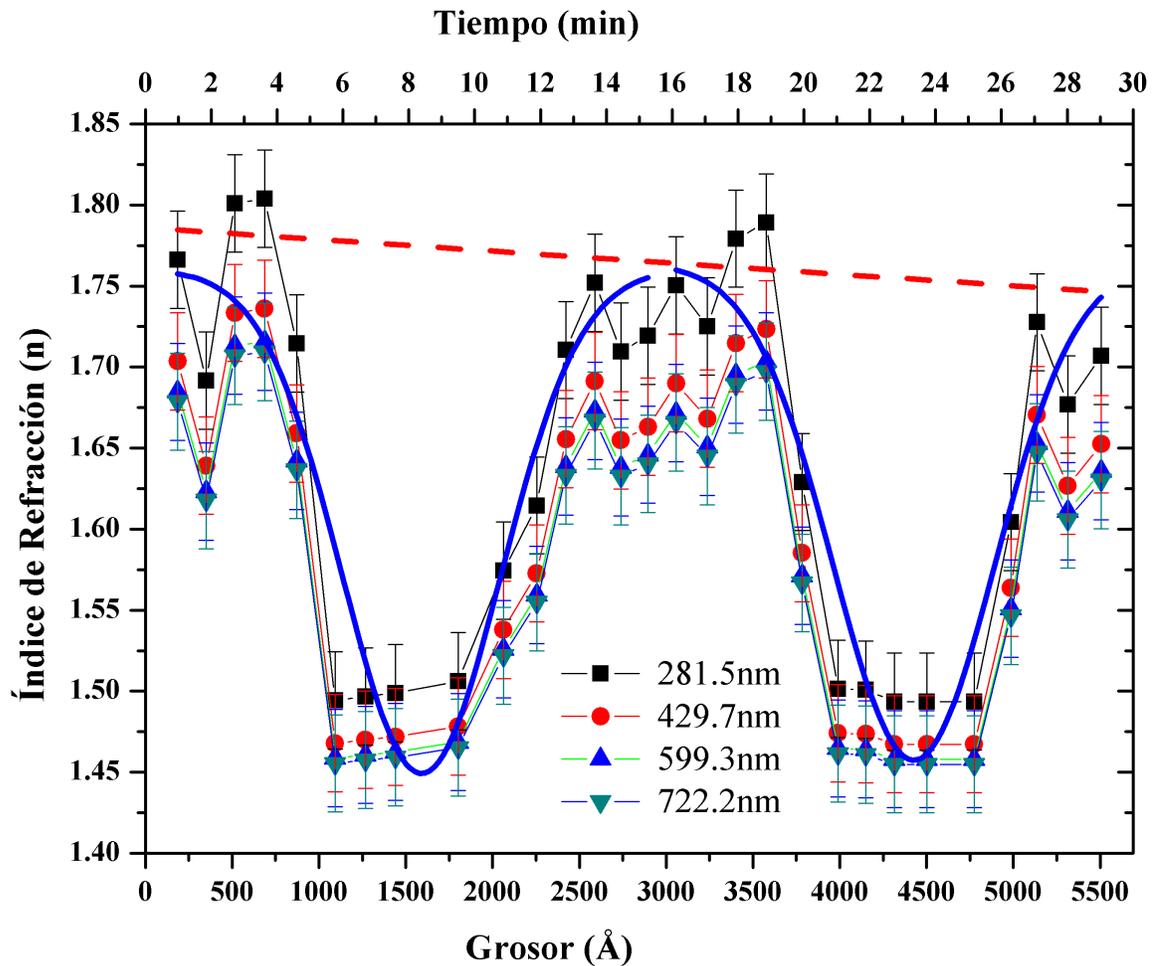


Figura 54: Resultados de índices de refracción con respecto al tiempo y grosor de la película delgada de un perfil doble Gaussiano (con obturador).

El índice de refracción (n) de la doble Gaussiana varía de 1.75 a 1.49 en la longitud de onda de 281.5 nm. El índice de refracción promedio en el primer minuto fue de $n \approx 1.75 \pm 0.03$ (en $\lambda = 281.5 \text{ nm}$). El índice de refracción en el minuto 30 fue de $n \approx 1.70 \pm 0.03$ (en $\lambda = 281.5 \text{ nm}$).

Nuevamente se comprueba que la velocidad de extracción no es la misma al introducir que al extraer los gases dentro del sistema de vacío. Esto hace que el material depositado se oxide y se obtenga un índice de refracción bajo, ver línea punteada roja en la figura 54. Esta disminución en el índice de refracción en la segunda Gaussiana, se puede ver detalladamente en la figura 54.

Análisis de datos espectrales

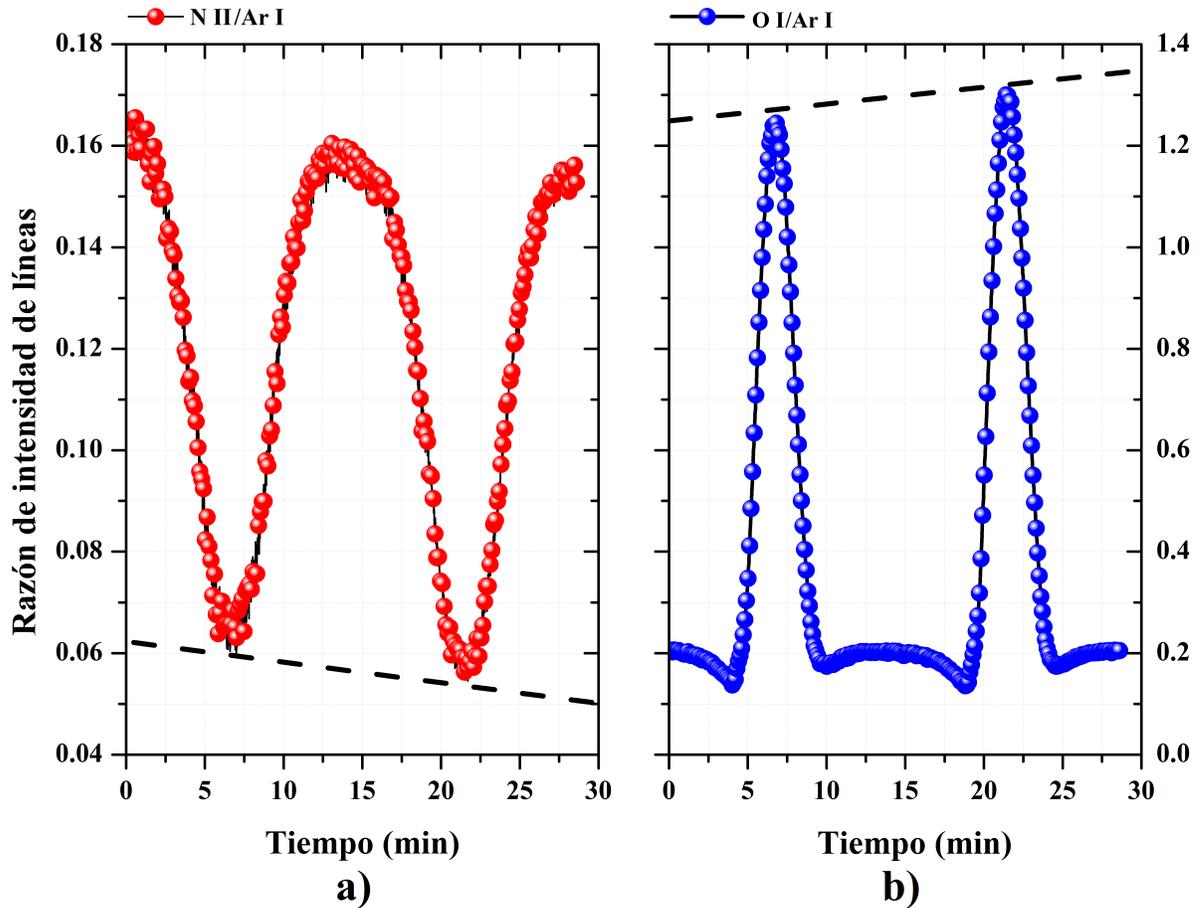


Figura 55: Resultados de razones de líneas espectrales a) $R_{N/Ar}$ y c) $R_{O/Ar}$ vs el tiempo en minutos de un perfil doble Gaussiano (con obturador).

La figura 55 muestra la razón de intensidad de líneas $R_{O/Ar}$ (figura 55.b) y $R_{N/Ar}$ (figura 55.a) con respecto al tiempo dado en minutos. El ancho a la mitad de la altura máxima (FWHM) de las gaussianas experimental (figura 55) y programada (figura 53) se ilustran en la tabla 1.

Tabla 1: Valores programados y experimentales del ancho a la mitad de la altura máxima (FWHM) de la Gaussiana para el nitrógeno y el oxígeno.

| | FWHM(min) | |
|------------|------------|--------------|
| | Programado | Experimental |
| $R_{O/Ar}$ | 2.9 | 2.3 |
| $R_{N/Ar}$ | 5.1 | 5.3 |

En la figura 55, la razón $R_{O/Ar}$ experimental (línea azul) tiene distintas amplitudes entre si. La diferencia en amplitudes tiene un incremento del 6% de la segunda con respecto a la primera. Esta razón $R_{O/Ar}$ tiene consecuencias en el índice de refracción. La alta reactividad del oxígeno hace que reaccione con el Si , creando SiO_2 .

El flujo de nitrógeno se programó con dos Gaussianas de igual amplitud, ver figura 53. El experimento resultante se muestra en la figura 55. La amplitud de la segunda la razón $R_{N/Ar}$ (línea roja) tuvo un decremento del 1% con respecto a la primera. También la línea punteada de color negro, se puede ver que en el segundo pico tiene una razón $R_{O/Ar}$ menor con respecto al primero, teniendo una diferencia porcentual del 8%.

Relación ideal y real de razones de líneas con el índice refracción.

La elipsometría nos da una evolución detallada de la película, la cual puede ser comparada con las razones de intensidad de las líneas espectrales, figura 55. Veamos la relación entre la situación ideal y el escenario real entre las tres variables: $R_{O/Ar}$, $R_{N/Ar}$ y n .

Relación ideal. Uno esperaría que al variar linealmente un parámetro, por ejemplo $R_{O/Ar}$, la película cambiaría linealmente de índice de refracción (n). Lo mismo quisiéramos con cada una de las variables. La relación ideal que deseáramos entre la razón de líneas del nitrógeno, oxígeno y el índice de refracción se muestra en la figura 56, en 3 casos distintos:

Caso1: $Flujo_O = 0\text{ccpm}$, $Flujo_N = 0$ a 1.5ccpm . La trayectoria iría del punto A al punto B. El índice de refracción pasa de $n = 2.2$ a 3 . Este último es el índice de refracción del silicio amorfo, que es un material semiconductor que tiene la parte real de $n = 3$, pero también tiene una parte imaginaria, con alta absorción ($k \gg 0$), lo cual es una desventaja en aplicaciones en el área de la óptica como filtros interferenciales, donde se necesita que $k \approx 0$

Caso2: $Flujo_N = 0 \text{ ccpm}$, $Flujo_O = 0 \text{ a } 1.5 \text{ ccpm}$. La trayectoria iría del punto B al punto C, sobre el Plano OC, del silicio amorfo a dióxido de silicio, de un semiconductor a un dieléctrico sin absorción.

Caso3: $Flujo_N = 0 \text{ a } 1.5 \text{ ccpm}$, $Flujo_O = 0 \text{ a } 1.5 \text{ ccpm}$. El lugar geométrico esperado sería del punto C al punto A. El índice de refracción debería ir desde un óxido de silicio (punto C en el plano OC), pasar por oxinitruros de silicio (SiN_xO_y) hasta llegar al nitruro de silicio (punto A del plano NC).

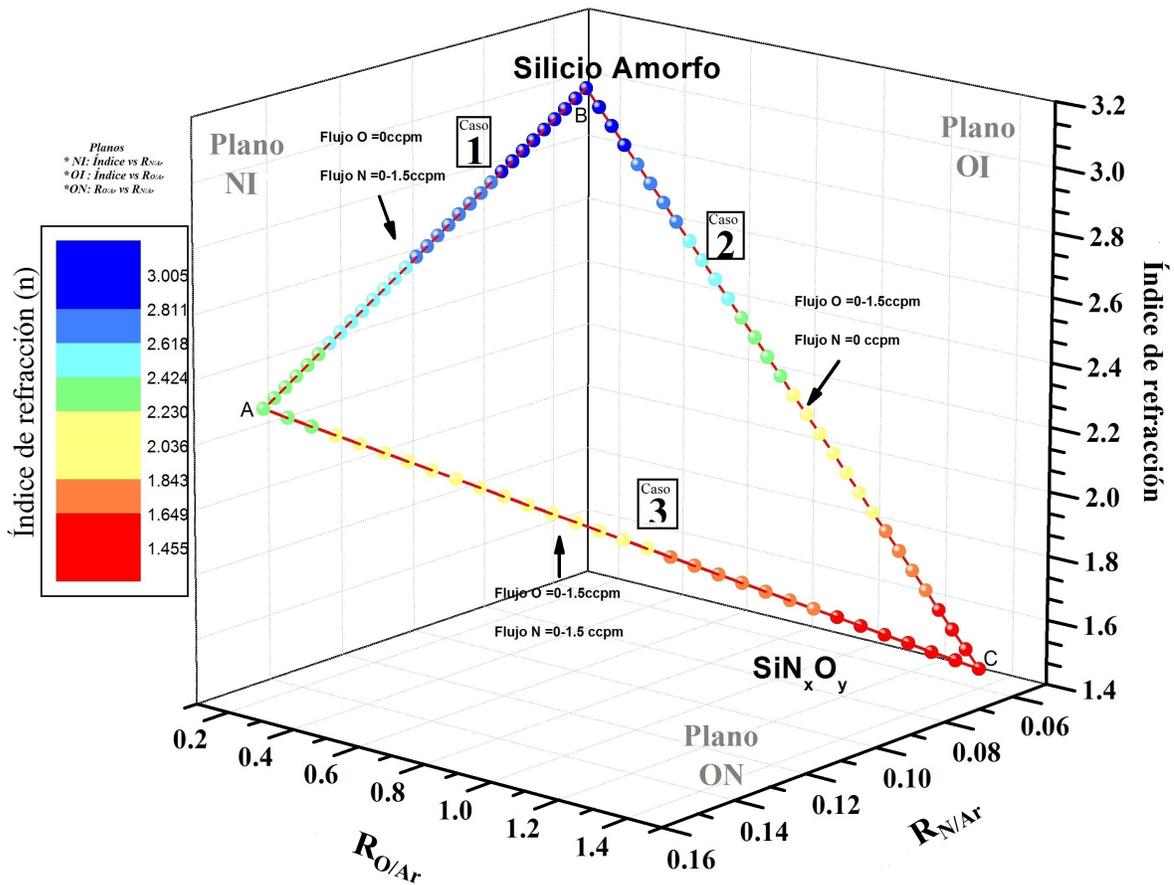


Figura 56: Relación ideal entre la razón de líneas del nitrógeno, oxígeno con el índice de refracción.

Relación ideal doble gaussiana. La figura 57 muestra la relación ideal que existe entre las razones de líneas ($R_{N/Ar}$ y $R_{O/Ar}$) y el índice de refracción (n) en el caso de una doble gaussiana, sin tener un decremento en el índice de refracción como se observó en los resultados elipsométricos de la figura 58.

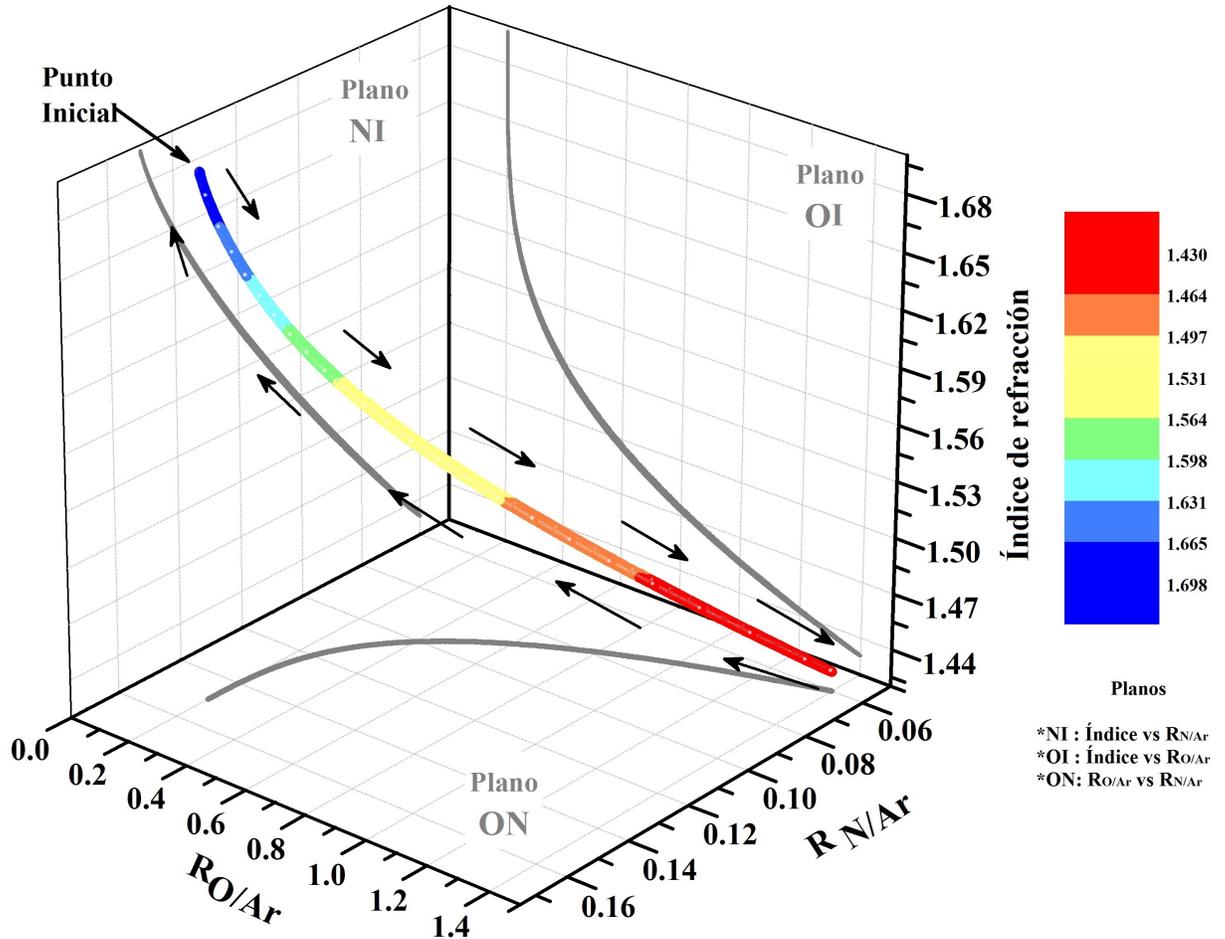


Figura 57: Relación ideal doble Gaussiana, C) índice de refracción, N) $R_{N/Ar}$ y O) $R_{O/Ar}$

De la figura se puede observar que se forma una sola curva, que empieza en un índice de refracción alto ($n \approx 1.7$) y termina en el mismo punto. En esta simulación se consideró que la velocidad de bombeo es igual de eficiente tanto en la entrada como la salida de gases que se introducen dentro de la cámara de vacío y por lo tanto lo que se obtendría idealmente sería una película delgada inhomogénea con un perfil doble Gaussiano simétrico.

Relación real. En las secciones 5.4.2 y 5.4.3, se comentaron los efectos de la reactividad del oxígeno, que es mucho mayor que la del nitrógeno. Otro aspecto importante es la velocidad de bombeo, diferente a la entrada y salida de gases dentro de la cámara. Eso hace que la curva ideal de la sección 5.4.4 no se cumpla.

La versión real que obtuvimos para nuestras condiciones de trabajo, que incluye la dependencia de $R_{O/Ar}$ con $R_{N/Ar}$ y el índice de refracción (n), se muestra en la gráfica tridimensional de la figura 58. Las trayectorias muestran la evolución del material en la medida en que se van depositando sobre el sustrato.

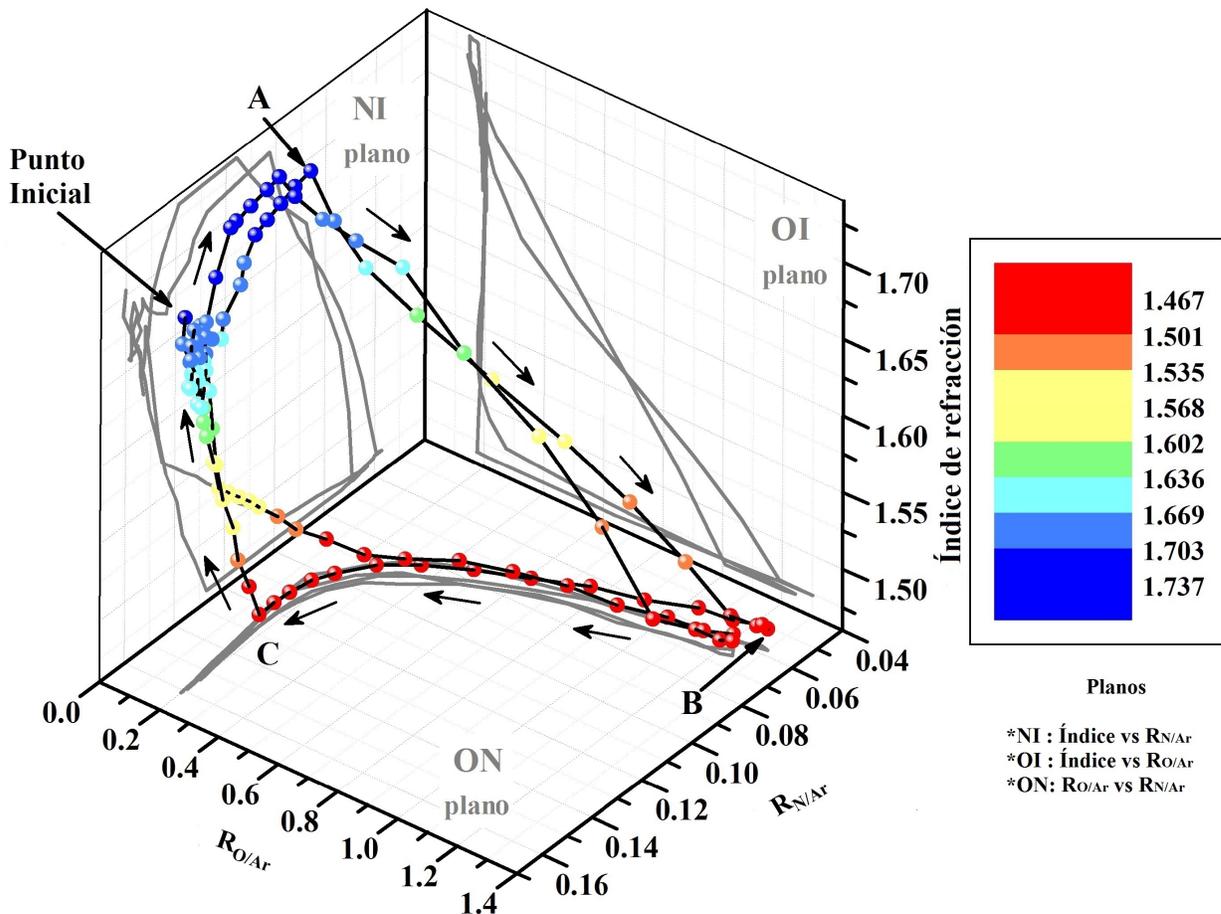


Figura 58: Resultado 3-dimensional de los índices de refracción vs razón de líneas de $R_{N/Ar}$ y $R_{O/Ar}$ de un perfil doble Gaussiano (con obturador).

Para discutir la figura 58 debemos tomar en cuenta que la separación entre dos puntos consecutivos corresponde a un lapso de 15 segundos. En esta gráfica se pueden apreciar los siguientes aspectos relevantes:

1. El punto inicial no corresponde al índice de refracción mayor del punto A. Esto se debe a que la presión parcial de nitrógeno era demasiado alta, envenenando al blanco. Por lo que al disminuir el flujo de N el blanco se limpia, haciendo que el argón erosione eficientemente al blanco de Si y logre desprenderse para desplazarse al sustrato e incrementar su tasa de depósito, y ligarse con el N , para obtener una capa con índice de refracción mayor.
2. Durante la trayectoria del punto A al punto B, al introducir oxígeno, $n \approx 1.75$ a 1.45, la película delgada tiende a oxidarse muy rápidamente, en 2 minutos.

3. La trayectoria del punto B al punto C se mantiene en el plano ON, con $n \approx 1.45$, a pesar de que se introduce nitrógeno, debido a que la reactividad del oxígeno prevalece, el silicio se oxida.
4. Sólo cuando el oxígeno tiene $Flujo_O = 0\text{ccpm}$, el flujo de nitrógeno aumenta, el silicio empieza a nitrurarse lentamente (puntos muy cercanos entre sí), pasa de $n \approx 1.45$ a 1.75 . La transición del punto C al punto A toma 4 minutos .

Al realizar dos ciclos Gaussianos, ambos siguieron casi la misma trayectoria, lo que nos da la posibilidad de usar esta técnica sin el elipsómetro *in-situ*. Nos permite relacionar el índice de refracción, con las razones de línea de $R_{N/Ar}$ y $R_{O/Ar}$ para este sistema de vacío. Lo único que debemos saber es si los gases reactivos entran o salen dentro de la cámara de vacío.

Resumen capítulo

En este capítulo, se mostraron los resultados de los procesos de calibración del espectrómetro y el punto de operación del sistema de vacío. También los resultados del crecimiento de películas delgadas con distintos perfiles: escalonado, Gaussiano y doble Gaussiano. Se estableció una relación entre las razones de líneas espectrales y el índice de refracción de la película delgada, teniendo cuidado de incluir si los gases entran o salen de la cámara de vacío.

Conclusiones

El objetivo principal de este trabajo de tesis era relacionar del diagnóstico óptico de plasmas con las propiedades físicas de las películas delgadas. Se analizó el crecimiento de películas delgadas inhomogéneas, utilizando la razón de líneas espectrales y la elipsometría *in-situ*.

En este trabajo se mostraron distintas condiciones de depósito para probar si la técnica óptica de razones de líneas espectrales se puede utilizar como una técnica complementaria a las ya establecidas.

Se presentó el depósito reactivo de oxinitruros de silicio (SiN_xO_y) sobre sustratos de $Si(100)$ (variando continuamente desde Si_3N_4 a SiO_2 y viceversa), controlando la razón de las líneas espectrales de oxígeno y nitrógeno. De los resultados de la doble Gaussiana se encontró que una pequeña variación de $\Delta R_{O/Ar} \approx 6\%$ en la razón de líneas espectrales del oxígeno da lugar a un decremento en el índice de refracción de $\Delta n \approx 3\%$, ver figura 54. Estos cambios nos permitieron observar la inestabilidad de los gases de oxígeno y nitrógeno durante el depósito.

En depósitos de películas delgadas asistidos por plasmas, la espectroscopia óptica es un excelente complemento a otras técnicas de monitoreo ya establecidos, con gran sensibilidad a las variaciones de la estequiometría de la película.

La razón de intensidad de líneas espectrales, del nitrógeno y oxígeno es una función del índice de refracción de la película depositada. Permite monitorear el crecimiento de las películas delgadas. Es posible controlar la evolución temporal de las películas delgadas, incluso si existe una mínima variación en los flujos de los gases, al estar directamente relacionada con las especies presentes dentro de la cámara de vacío.

La técnica de razón de líneas espectrales nos da la posibilidad de obtener los tiempos de extracción de cualquier gas dentro de la cámara, esto representa una ventaja ya que podemos aumentar la eficiencia del depósito lo que nos permite obtener una película delgada con un perfil definido y programarlo previamente, de tal manera que la erosión reactiva se controle indirectamente por la cantidad de flujo de N y O que se introduce en la cámara afectando directamente al índice de refracción.

Referencias bibliográficas

- Abernathy, C., Pearton, S., Ren, F., Lothian, J., Wisk, P., & Katz, A. (1993). Dry and wet etching characteristics of inn, ain and gan deposited by electron cyclotron resonance met-alorganic molecular beam epitaxy. *J. Vac. Scientia Et Technica*, 11(4):1772–1775. doi: 10.1116/1.578423.
- AVS (2004). *50 Years of the AVS (1953-2003): The science & Technology Society*. Recuperado de <http://www2.avs.org/historybook/forward.htm>.
- Azzam, R. & Bashara, N. (1988). *Ellipsometry and Polarized Light*. North Holland.
- Beiser, A. (1967). *Concepts of Modern Physics*. McGraw-Hill.
- Chen, F. (2006). *Introduction to Plasma Physics And Controlled Fusion*, volumen 1: Plasma Physics. Springer, segunda edición.
- Chen, F. & Chang, J. (2003). *Principles of plasma processing*. Springer.
- Cornett, M., George, M., Fries, B., Walde, H., Casson, L., & Pini, R. (2002). Optical emission studies for the characterization of pulsed magnetron sputtering systems. In *Society of Vacuum Coaters Proc*, 335–340.
- Dinklage, A., Klinger, T., Marx, G., & Schweikhard, L. (2005). *Plasma Physics: Confinement, Transport and Collective Effects*. Springer.
- Dirks, A., Tien, T., & Towner, M. J. (1986). Al-ti and al-ti-si thin alloy films. *J. Appl. Phys*, 59(6):2010–2014, doi: 10.1063/1.336381.
- Franco Arias, L., Pérez Taborda, J., & Riascos Landazuri, H. (2007). Diagnóstico de un plasma por sonda de langmuir. *J. Vac. Scientia Et Technica*, 13(35):439–442.
- Friedrich, H. (1990). *Theoretical Atomic Physics*. Springer.

- García, V. (2010). *Optics properties control in thin film deposition*. Tesis Doctoral, (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California. Recuperada de: <http://www.biblioteca.cicese.mx>), Baja California, México.
- Griem, H. R. (1997). *Principles of Plasma Spectroscopy*. Cambridge University Press.
- Hala, M., Viau, N., Zabeida, O., & Martinu, L. (2009). Time- and space-resolved optical emission spectroscopy study of reactive hipims discharges. *IEEE Transactions on Plasma Sciences*, 38(11):228–233. doi: 10.1109/TPS.2010.2064183.
- Hecht, E. (2002). *Optics*. Addison Wesley, cuarta edición.
- Hutchinson, I. (2002). *Principles of Plasma Diagnostics*. Cambridge University Press, segunda edición.
- Jackson, J. (1999). *Classical Electrodynamics*. Wiley, tercera edición.
- Kittel, C. (2005). *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, octava edición.
- Klein, M. & Furtak, T. (1986). *Optics*. Wiley, segunda edición.
- Knittl, Z. (1976). *Optics of thin films*. Wiley.
- Kokai, F., Takahashi, K., Shimizu, K., Yudasaka, M., & Lijima, S. (1999). Shadowgraphic and emission imaging spectroscopic studies of the laser ablation of graphite in an ar gas atmosphere. *Appl. Phys. A*, 69(7):223–227. doi: 10.1007/s003399900216.
- Levenberg, K. (1944). A method for the solution of certain non-linear problems in least squares. *Quarterly of Applied Mathematics*, 2(2):164–168.
- Machorro, R., Samano, E., Soto, G., Villa, F., & Cota Araiza, L. (2000). Modification of refractive index in silicon oxynitride films during deposition. *Materials Letters*, 45(1):47–50. doi: 10.1016/S0167-577X(00)00073-2.
- Macleod, H. (2001). *Thin-Film Optical Filters*. Institute of Physics Publishing.

- Malacara, D. (2004). *Óptica Básica*. Fondo de Cultura Económica, segunda edición.
- Malkomes, N., Pflug, A., Szyszka, B., & Vergöhl, M. (2002). *Comparison of Different Concepts for the Stabilization of Reactive Sputtering Processes*. Society of Vacuum Coaters.
- Maxwell-Garnett, J. (1904). Colours in metal glasses and in metallic films. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 203(359):385–420. doi: 10.1098/rsta.1904.0024.
- Mercury-Arc-valve (2008). *A schematic of a glass envelope mercury arc rectifier. Glass envelope rectifiers were rated up to several hundred amperes and used up to about 1000 volts. Recuperado de [http://en.wikipedia.org/wiki/Mercury arc valve](http://en.wikipedia.org/wiki/Mercury_arc_valve).*
- Mott-Smith, H. M. (1971). History of plasmas. *Nature*, 233(5316):219–220. doi: 10.1038/233219a0.
- Niklasson, G., Granqvist, C., & Hunderi, O. (1981). Effective medium models for the optical properties of inhomogeneous materials. *Applied Optics*, 20(1):26–30, doi: 10.1364/AO.20.000026.
- NIST (1901). *The National Institute of Standards and Technology. Recuperado de <http://www.nist.gov>.*
- Ocean-Optics (2001). *MR4000, Co., Inc. Recuperado de <http://www.oceanoptics.com>.*
- Palik, E. (1997). *Handbook of Optical Constants of Solids*, volumen I. Elsevier.
- Pérez Tijerina, E., Bohigas, J., & Machorro, R. (2001). Density and temperature sensitive line ratios in plasmas generated by laser ablation. *Journal of Applied Physics*, 90(7):3192–3199. doi: 10.1063/1.1397281.
- Sanginés Castro, R., Sobral, H., Sánchez Ake, C., & Villagrán Muniz, M. (2006). Two-color interferometry and fast photography measurements of dual-pulsed laser ablation on graphite targets. *Physics Letters A*, 357(4):351–354. doi: 10.1016/j.physleta.2006.04.078.
- Selwyn, G. S. (1993). *Optical Diagnostic Techniques For Plasma Processing*. The Education Committee American Vacuum Society.

Vila, M., Prieto, C., Miranzo, P., Osendi, M., & Ramírez, R. (2002). Characterization of Si_3N_4 thin films prepared by r.f. magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 151(1):67–71. doi: 10.1016/S0257–8972.

Weebb, C. & Jones, D. (2004). *Handbook of Laser Technology and Applications*, volumen I: Principles. Institute of Physics Publishing.

Woollam, J. (1997). *Guide to using WVASE 32*. Recuperado de <http://www.jawoollam.com/>. 645 M Street, Suite 102 Lincoln, NE, USA 68508.

Wooten, F. (1972). *Optical Properties of Solids*. Academic Press.

Apéndice A

Procesos radiativos

En la sección 3.4 se describe el espectrómetro de rejilla utilizado en esta tesis para el análisis de plasma. En este apéndice se describen a detalle los procesos de excitación y desexcitación de los átomos, como son la emisión y absorción espontánea, y emisión estimulada que se producen durante la emisión luz del plasma.

Emisión espontánea

Ante una excitación externa, los electrones ligados a un átomo adquieren energía. Si ésta es suficiente para hacer que el electrón pase a un nivel de mayor energía, entonces cambia de estado. Estos estados excitados no son estados estables, como lo es el estado base. Entonces el electrón cae del nivel excitado a un nivel inferior, este decaimiento puede ser espontáneo o inducirse por eventos externos, como choques o campos electromagnéticos, etc. Cuando un electrón se desexcita, es decir, cae de un nivel de alta energía E_i a otro de menor energía E_j , emite un fotón con una cierta frecuencia dada por:

$$\nu_{ij} = \frac{E_i - E_j}{h}, \quad (51)$$

donde $h = 2\pi\hbar = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ es la constante de Planck. El fotón es emitido en dirección aleatoria y con polarización arbitraria (excepto en presencia de campo magnético). El fotón lleva un momentum de $P = h/\lambda = h\nu/c$ y la partícula emisora (átomo, molécula o ion) cambia de dirección, conservando el momentum (efecto Compton). La figura A.1 muestra esquemáticamente el proceso de emisión espontánea.

Sea N_i^0 es la densidad inicial de población de electrones en el estado excitado i –ésimo del átomo. Estos electrones pueden caer a ciertos niveles de menor energía.

La probabilidad de que pase del nivel " i " al nivel " j ", se llama coeficiente de Einstein A_{ij} (unidades de s^{-1}). Esa transición dura un tiempo finito Δt . Eventualmente, el nivel se va despojando, si no hubiera nuevas excitaciones. La razón total en la cual la población del nivel " i " cambia por la emisión espontánea es descrita por la siguiente expresión:

$$\frac{dN_i}{dt} = -N_i A_{ij}. \quad (52)$$

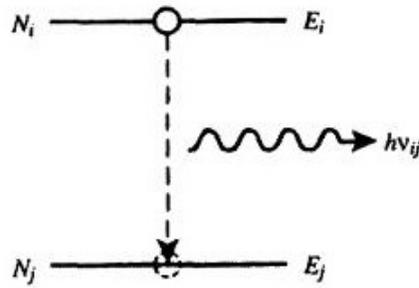


Figura A.1: Proceso de emisión espontánea para dos niveles de energía (E_i y E_j).

Integrando la ecuación 52 respecto al tiempo se obtiene: $N_i = N_i^0 e^{-A_{ij}t}$, donde N_i^0 es la densidad de población del nivel i –ésimo en el tiempo $t = 0$ (Selwyn, 1993; Weebb y Jones, 2004).

Emisión estimulada

Como ya vimos, el proceso de *emisión* se lleva a cabo cuando un átomo que se encuentra en un nivel de alta energía decae a otro de energía menor, al liberar el exceso de energía en forma de un fotón. La energía de este fotón corresponde exactamente a la diferencia de energía que separa ambos niveles. Se llama emisión estimulada sí este cambio de estado se produce por la perturbación de un campo externo, por ejemplo, la radiación de cuerpo negro, tendrá una densidad de energía $\rho(\nu)$. La figura A.2 muestra esquemáticamente este proceso.

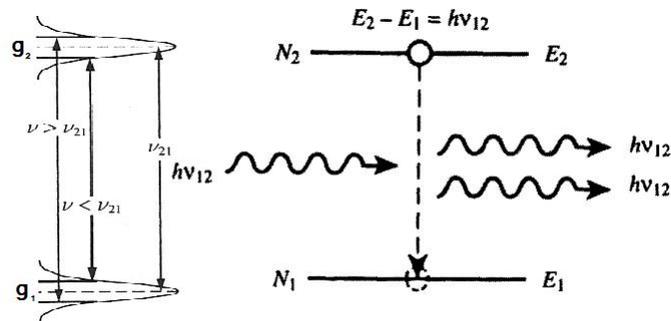


Figura A.2: Representación del proceso de la emisión estimulada entre dos niveles de energía E_1 y E_2 .

El campo externo radiado causa emisión estimulada dependiente de su densidad de energía, descrita como $\rho(\nu)$ (unidades de $Jm^{-3}s^{-1}$) y la probabilidad B_{21} de que el electrón pase del nivel 2 al nivel 1 (B_{21} es conocido como el coeficiente de Einstein para emisión estimulada). La cantidad de electrones que hacen esta transición depende de B_{21} y de $g_2(\nu_0, \nu)$ en la forma:

$$B_{21}g_2(\nu_0, \nu). \quad (53)$$

Las líneas espectrales no son δ de Dirac, es decir, tienen un perfil finito, en ocasiones múltiples líneas (efecto Zeeman). Usamos la función $g_2(\nu_0, \nu)$ para describir ese perfil de línea, que es la función de probabilidad para que el espectro emita radiación en un intervalo de frecuencias $\nu + d\nu$, donde ν_0 es la frecuencia central. La razón total de cambio de la concentración de la partícula en el nivel 2, por emisión estimulada, es:

$$\frac{dN_2}{dt} = -N_2 B_{21} \int_{-\infty}^{+\infty} g(\nu_0, \nu) \rho(\nu) d\nu. \quad (54)$$

Para evaluar la integral de la ecuación 54 se debe considerar la manera en que la densidad de energía de la radiación del cuerpo negro, usada para excitar a los átomos, está relacionada a la intensidad y frecuencia ($\rho(\nu) = \frac{I(\nu)}{c}$) (Selwyn, 1993; Weebb y Jones, 2004).

Absorción estimulada

Sea un átomo de dos niveles, 1 y 2. Inicialmente el átomo tiene el electrón en el nivel 1 de baja energía. Iluminemos ese átomo con una fuente de luz que tiene una distribución de densidad de energía radiante de la forma $\rho(\nu)$. Si la energía de los fotones ($\hbar\nu$) de nuestra fuente de luz $\rho(\nu)$ es menor que la diferencia de energía entre los niveles 1 y 2, $E_2 - E_1$, nada pasa, la interacción es elástica. Cuando los fotones de la fuente tienen una energía igual o mayor que la energía entre los niveles, entonces podría excitarse el electrón, absorber esa energía y pasar al nivel 2. La probabilidad de que esto suceda es:

$$B_{12}g_1(\nu_0, \nu), \quad (55)$$

donde B_{12} se llama coeficiente de Einstein y $g_1(\nu_0, \nu)$ describe el perfil de la línea. La figura A.3 muestra el proceso de absorción estimulada:

La razón a la cual las partículas dejan el nivel inferior es similar a la ecuación 54:

$$\frac{dN_1}{dt} = -N_1 B_{12} \int_{-\infty}^{+\infty} g_1(\nu_0, \nu) \rho(\nu) d\nu. \quad (56)$$

Donde B_{12} es el coeficiente de Einstein para la absorción estimulada. En este proceso no

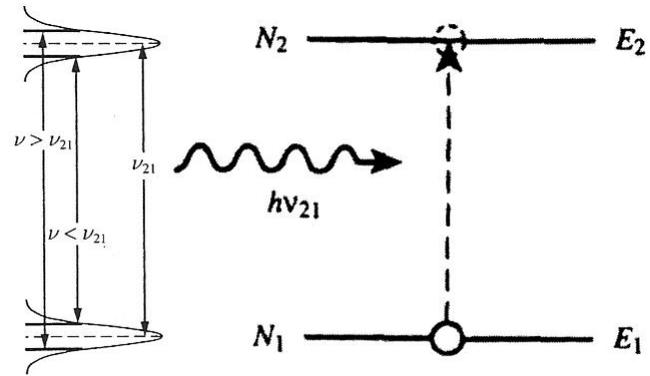


Figura A.3: Proceso de absorción estimulada para dos niveles de energía E_1 y E_2 .

puede existir absorción espontánea porque un electrón no puede ganar la energía suficiente para subir de nivel sin que se le suministre energía externa (Selwyn, 1993; Weebb y Jones, 2004).

Apéndice B

Difracción

En la sección 3.4 usamos el concepto de difracción, aquí haremos un breve resumen. Canalizando la luz del plasma a un sistema óptico que separe las longitudes de onda espacialmente, nos permite estudiar en detalle la composición espectral. La difracción es un fenómeno físico que permite descomponer la luz y se describe como una superposición de ondas, el tratamiento físico más sencillo para entender el concepto de difracción es el interferómetro de Young o de la doble rendija propuesto por Fresnel en 1816, el cual es mostrado en la figura B.1. En la figura B.1, a es la separación entre rendijas, b el ancho de cada rendija, P es un punto en el plano de observación a una distancia D .

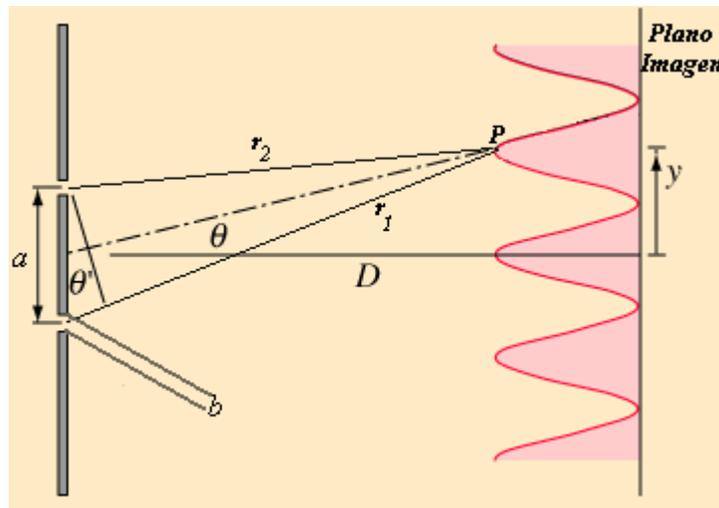


Figura B.1: Experimento de Young o de la doble rendija.

La superposición será constructiva si la diferencia de camino óptico (o DCO por sus siglas), es un múltiplo entero de la longitud de onda usada en el experimento:

$$DCO = a\theta' = m\lambda, \quad (57)$$

donde m es un número entero y representa a la m -ésima franja brillante en la pantalla de observación. La irradiancia (I) en el plano de observación puede representarse como la superposición de ondas dadas por los campos E_1 y E_2 provenientes de cada rendija:

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \delta. \quad (58)$$

La diferencia de fase de la superposición de $I_1 = E_1 E_1^*$ y $I_2 = E_2 E_2^*$ está dado por $\delta = k(r_1 - r_2)$, donde $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ es el número de onda. Cuando la diferencia fase toma valores de $\delta = 0, \pm 2\pi, \pm 4\pi \dots$ la irradiancia es máxima (como ejemplo, en la figura B.1 el punto P es un máximo) a esto se le llama interferencia constructiva (Hecht, 2002).

Las franjas de interferencia separan espacialmente los colores, ya que la función $\cos \delta$ (ec. 58) depende de la diferencia de camino óptico (ec.57), que a su vez depende de la longitud de onda (λ), pero la separación en colores es muy pobre. Para incrementar la separación de colores se usa en lugar de sólo un par de rendijas, emplear N rendijas, igualmente espaciadas por una distancia a . La figura B.2.a) muestra la geometría de un sistema de rendijas múltiples.

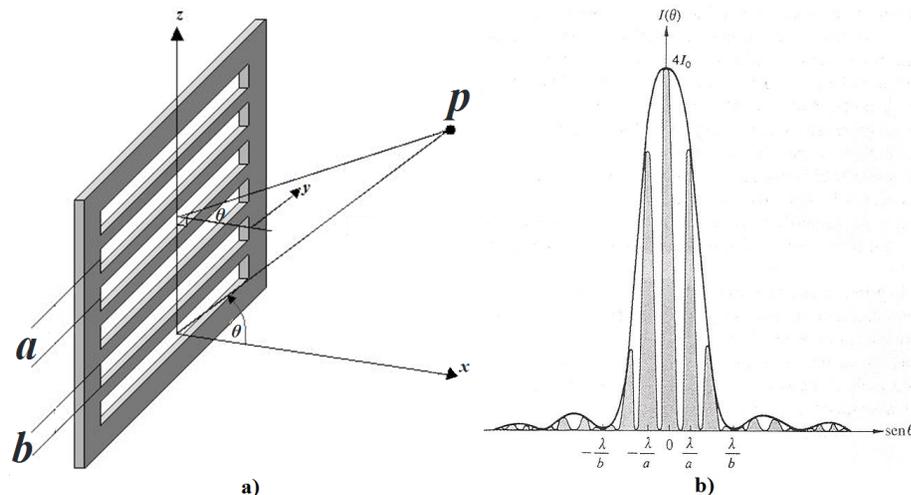


Figura B.2: a) Diagrama de rejilla de difracción, b) patrón de difracción de rendijas múltiples.

La rejilla de difracción es una extrapolación del experimento de Young, asumiendo ahora que el ancho de las rendijas ya no son infinitamente delgadas, si no que tienen una anchura finita, esto hace que en lugar de tener una función cosenoidal (ver ec. 58) tendremos superpuesta una función sinc, que depende de la anchura de b de cada rendija. La irradiancia en el plano de observación, se puede representar como:

$$I(\theta) = I_0 \left(\frac{\text{sen} \beta}{\beta} \right)^2 \left(\frac{\text{sen} N \alpha}{\text{sen} \alpha} \right)^2, \quad (59)$$

donde I_0 es la densidad de flujo en la dirección $\theta = 0$ emitida por cualquiera de las rendijas, los ángulos β y α están dados por $(kb/2) \text{sen} \theta$ y $(ka/2) \text{sen} \theta$ respectivamente.

La superposición de la contribución de cada rendija, dan un sistema de interferencia de

ondas múltiples, dado por $(\text{sen}N\alpha/\text{sen}\alpha)^2$ y modulado por una envolvente de difracción de rendija única $(\text{sen}\beta/\beta)^2$. La figura B.2.b) muestra un ejemplo de difracción de rejillas múltiples¹.

Los máximos principales se dan cuando $(\text{sen}N\alpha/\text{sen}\alpha) = N$, es decir, cuando

$$a\text{sen}\theta_m = m\lambda,$$

con $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Consecuentemente, la superposición de ondas con ayuda de una rejilla permite dispersiones grandes, $D = \partial\theta/\partial\lambda$, donde θ es el ángulo de difracción, varios ordenes de magnitud mayores que las proporcionadas por un prisma. Otro aspecto importante es la gran resolución espectral, $R = mN = \lambda/\Delta\lambda$, que podría ir de 10,000 y se ubicaría como alta resolución Hecht (2002); Klein y Furtak (1986).

¹Imagen tomada de Hecht 2002

Apéndice C

Programa que calcula la razón de líneas

El siguiente programa calcula el área tres líneas espectrales, dos líneas problema y una línea de emisión de referencia (línea de argón), obteniendo las razones de líneas (*área línea problema/ área línea referencia*), esta razón de líneas se obtiene en tiempo real, cada segundo, dando posibilidad de corregir los flujos de los gases, si llegara a existir una variación. También se obtiene toda la contribución del plasma por minuto, para poder realizar una comparación, posterior, con los datos elipsométricos.

El siguiente código de programa se realizó en Matlab R2010a, sólo se introduce ancho de líneas espectrales a estudiar (en longitudes de onda) y el nombre de los archivos a graficar, por ejemplo: 'a71*.txt', el * ayuda que el programa lea todos los archivos de la carpeta, donde se van almacenando todos los archivos de los espectros de emisión adquiridos por Ocean Optics.

```

clear all;
%Hace un cálculo de las intensidades relativas de las líneas de argón y
%nitrógeno, menos el fondo. Toma todos los archivos de la carpeta y
%gráfica la razón de estas intensidades con respecto al tiempo.
pause on;
hold all;
clc;
N1 = 10000;
conta = 1;
razon = zeros(N1,6);
delta = 2;
%se utiliza al obtener promedio de varias razones de líneas en segundos puntos= 3;
%numero de puntos entre dos minutos
%% Eligiendo rango picos de Ar y N
%definiendo rango de pico de Ar
P2x1 = 2568;% Ar I 696.54nm 10000
P2x2 = 2594;
%definiendo rango de pico de N
P1x1 = 230;% N II 399.5 1000

```

```

P1x2 = 258;
%definiendo rango de pico de O
P5x1 = 3244;% O I 777.19nm 870
P5x2 = 3269;
% Lee los archivos de un directorio raíz, para utilizar este programa es
% necesario dar el nombre del directorio y el archivo.
Nombre=input('Inserta imagen : ','s');
dirOutput = dir(fullfile(Nombre));%nombre archivo *.txt
fileNames = {dirOutput.name}; % lee todos los archivos de la carpeta
file = textread(fileNames{conta});% extrae el n-esimo espectro
indice = textread ('Indice_c4c.txt'); %Creando matriz de minutos
%tiempo = [60 120 180 240 300 360 420 480 540 600];
tseg=1;
for k1=1:N1 %Leyendo archivos en carpeta
dirOutput = dir(fullfile(Nombre));%nombre archivo *.txt
fileNames = {dirOutput.name};% lee todos los archivos de la carpeta
file = textread(fileNames{conta});% extrae el n-esimo espectro
%%%%%%%%%%%%%%
j=size(fileNames,1); %es una matriz 1x1
%% Escribiendo archivo de espectro en matriz acotada
% Matriz con pico de Ar
Ar_gdata(:,1) = file (P2x1:P2x2,1);
Ar_gdata(:,2) = file (P2x1:P2x2,2);
% Matriz con pico de N
N_gdata(:,1) = file (P1x1:P1x2,1);
N_gdata(:,2) = file (P1x1:P1x2,2);
% Matriz con pico de O2
O_gdata(:,1) = file (P5x1:P5x2,1);
O_gdata(:,2) = file (P5x1:P5x2,2);
%Matriz con Fondo
F_gdata(:,1) = min(file(:,2));%
F_gdata(:,1)= 650;
%% Suma de Intensidades
% Suma de intensidades de pico de N
Suma_N = sum( N_gdata(:,2)- F_gdata(:,1));
% Suma de intensidades de pico de Ar
Suma_Ar = sum(Ar_gdata(:,2)- F_gdata(:,1));
% Suma de intensidades de pico deO

```

```

Suma_O = sum( O_gdata(:,2)- F_gdata(:,1));
%% Obteniendo RAZON de intensidad de líneas
razon(conta,1) = conta;
razon(conta,2) = Suma_N./Suma_Ar;
razon(conta,3) = Suma_O./Suma_Ar;
%% Graficando indice de refracción vs razon de O y N
if conta > 10 tiempo = mod (razon(conta-delta,1),60) + delta;
if tiempo == delta jj=conta;
tempNit = sum(razon(jj-(delta*2):jj,2))./(delta*2+1);
tempOxi = sum(razon(jj-(delta*2):jj,3))./(delta*2+1);
razon (jj-delta,4)= indice(tseg,6);
% Tiempo en Minutos
razon (jj-delta,5)= tempNit;
% Promedio Nitrogeno/Argon
razon (jj-delta,6)= tempOxi;
% Promedio Oxigeno/Argon
% Haciendo spline entre dos puntos
pspline = razon (jj,1)./60;
if pspline > 2 x = (razon (jj-delta)-60):60:(razon (jj-delta));
xi = (razon (jj-delta)-60):60/(puntos+1):(razon (jj-delta));
yy = spline (x,indice(tseg-1:tseg,6),xi)';
medi= size (yy,1);
for zz = 1:medi
razon (xi(zz),4) = yy (zz);
tempNit = sum(razon(xi(zz)-(delta*2):xi(zz),2))./(delta*2+1);
tempOxi = sum(razon(xi(zz)-(delta*2):xi(zz),3))./(delta*2+1);
razon (xi(zz),5)= tempNit;
% Promedio Nitrogeno/Argon
razon (xi(zz),6)= tempOxi;
% Promedio Oxigeno/Argon
end;
hold all; subplot (2,2,[2,4]); grid on;
plot3 (razon(xi(:),5),razon(xi(:),6),razon(xi(:),4),'-o','LineWidth',2);
end;
hold all; subplot (2,2,[2,4]); grid on;
plot3 (razon(jj-delta,5),razon(jj-delta,6),razon(jj-delta,4),'-o','LineWidth',2);
tseg = tseg+1;
% Contador xlabel('Area Nitrogeno');

```

```

ylabel('Area Oxigeno');
xlabel('Indice');
f(jj-delta)=getframe;
end;
end;
%% Gráficas RAZON de Líneas hold all;subplot (2,2,1);
grid on; plot(razon(conta,1)./60,razon(conta,2),'-o','LineWidth',1,'Color','blue');
xlabel('Tiempo (min)');
ylabel('Area N / Area Ar');
hold all;subplot (2,2,3); grid on;
plot(razon(conta,1)./60,razon(conta,3),'*','LineWidth',1,'Color','red');
xlabel('Tiempo (min)');
ylabel('Area O / Area Ar');
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
pause(0.1);
if ( j == conta)
pause (1);
%%Leyendo archivos en carpeta dirOutput = dir(fullfile(Nombre));%nombre archivo *.txt
fileNames = {dirOutput.name}';% lee todos los archivos de la carpeta
file = textread(fileNames{conta});% extrae el n-esimo espectro
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
j1=size(fileNames,1);
if ( j1 > j) conta =conta +1;
else
break;
end;
else
conta=conta+1;
end;
end;
s = regexprep(Nombre, '*.txt', '_razon.txt', 'ignorecase');
save(s,'razon','-ascii', '-tabs' );

```

Apéndice D

Cálculo de la programación de error

Para estimar el error en la permitividad eléctrica ($\Delta\epsilon$) partimos del ajuste del modelo a los datos experimentales de ψ y Δ . El programa Woollam entrega el espesor, y según el modelo, los parámetros de la permitividad. Al usar el modelo EMA, las variables son los factores de llenado tanto de SiO_2 como de Si_3N_4 o algún otro elemento que se incluya. Además el programa Woollam proporciona los errores correspondientes a cada parámetro, $\Delta(f_a)$, $\Delta(f_b)$ derivados del ajuste Levenberg-Marquart.

El cálculo de la propagación de errores se hizo en dos etapas. En la primera, se usó el programa Maple 11, que permite hacer cálculo analítico de las expresiones. Lo usamos para despejar la permitividad efectiva que entrega EMA, ecuación 63.

La segunda etapa utiliza el paquete Matlab, para resolver numéricamente el despeje analítico dado por Maple 11.

Ecuación de brüggeman

Uno de los modelos de la aproximación del medio efectivo (EMA) es la ecuación de Bruggeman, consiste en fijar las permitividades complejas de los materiales y encontrar el porcentaje f_a , f_b y f_c de las mezclas.

$$\frac{f_a(\epsilon_a - \epsilon)}{\epsilon_a - 2\epsilon} + \frac{f_b(\epsilon_b - \epsilon)}{\epsilon_b - 2\epsilon} + \frac{f_c(\epsilon_c - \epsilon)}{\epsilon_c - 2\epsilon} = 0, \quad (60)$$

donde ϵ es la permitividad de la película delgada, ϵ_a es la permitividad del compuesto a , ϵ_b es la permitividad del compuesto b y ϵ_c es la permitividad del compuesto c . El factor de llenado está dado por f_a , f_b y f_c de los compuestos a , b y c , respectivamente.

Derivando parcialmente para f_b , f_c y ϵ , donde f_a es constante y ϵ_a , ϵ_b , ϵ_c , son las permitividades complejas de cada uno de los medios.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{diff} \left(\frac{f_a(\epsilon_a - \epsilon)}{\epsilon_a - 2\epsilon} + \frac{f_b(\epsilon_b - \epsilon)}{\epsilon_b - 2\epsilon} + \frac{f_c(\epsilon_c - \epsilon)}{\epsilon_c - 2\epsilon} = 0, f_b \right) \implies \frac{\epsilon_b - \epsilon}{\epsilon_b - 2\epsilon} = 0 \\ \text{diff} \left(\frac{f_a(\epsilon_a - \epsilon)}{\epsilon - 2\epsilon} + \frac{f_b(\epsilon_b - \epsilon)}{\epsilon_b - 2\epsilon} + \frac{f_c(\epsilon_c - \epsilon)}{\epsilon_c - 2\epsilon} = 0, f_c \right) \implies \frac{\epsilon_c - \epsilon}{\epsilon_c - 2\epsilon} = 0 \\ \text{diff} \left(\frac{f_a(\epsilon_a - \epsilon)}{\epsilon_a - 2\epsilon} + \frac{f_b(\epsilon_b - \epsilon)}{\epsilon_b - 2\epsilon} + \frac{f_c(\epsilon_c - \epsilon)}{\epsilon_c - 2\epsilon} = 0, \epsilon \right) \implies -\frac{f_a}{\epsilon_a - 2\epsilon} + \frac{2f_a(\epsilon_a - \epsilon)}{(\epsilon_a - 2\epsilon)^2} - \frac{f_b}{\epsilon_b - 2\epsilon} + \\ \frac{2f_b(\epsilon_b - \epsilon)}{(\epsilon_b - 2\epsilon)^2} - \frac{f_c}{\epsilon_c - 2\epsilon} + \frac{2f_c(\epsilon_c - \epsilon)}{(\epsilon_c - 2\epsilon)^2} = 0 \end{array} \right. \quad (61)$$

Despejando $\Delta\epsilon$ de la ecuación de brüggeman

En la siguiente ecuación se despejando $\Delta\epsilon$ de ecuación de Bruggeman 60

$$\left[\frac{f_a}{\epsilon_a - 2\epsilon} + \frac{2f_a(\epsilon_a - \epsilon)}{(\epsilon_a - 2\epsilon)^2} - \frac{f_b}{\epsilon_b - 2\epsilon} + \frac{2f_b(\epsilon_b - \epsilon)}{(\epsilon_b - 2\epsilon)^2} - \frac{f_c}{\epsilon_c - 2\epsilon} + \frac{2f_c(\epsilon_c - \epsilon)}{(\epsilon_c - 2\epsilon)^2} \right] \Delta\epsilon = 0, \quad (62)$$

se introdujo la ecuación 62 en Mapple 11, obteniendo como resultado el siguiente término:

$$\begin{aligned} \Delta\epsilon = & -[\Delta(f_b)\epsilon_b\epsilon_c - 2\Delta(f_b)\epsilon_b\epsilon - \Delta(f_b)\epsilon\epsilon_c + 2\Delta(f_b)\epsilon^2 + \Delta(f_c)\epsilon_b\epsilon_c \\ & - 2\Delta(f_c)\epsilon\epsilon_c - \Delta(f_c)\epsilon_b\epsilon + 2\Delta(f_c)\epsilon^2](-\epsilon_b + 2\epsilon)(-\epsilon_c + 2\epsilon) \\ & (-\epsilon_a + 2\epsilon)^2 / [4f_b\epsilon_a\epsilon_b\epsilon\epsilon_c^2 - 48f_a\epsilon_a\epsilon^4 + 16f_a\epsilon^3\epsilon_c^2 + 16f_a\epsilon^3\epsilon_b^2 \\ & - 16f_a\epsilon^2\epsilon_b^2\epsilon_c - 48f_a\epsilon_a\epsilon_b\epsilon^2\epsilon_c - 64f_a\epsilon_b\epsilon^4 - 16f_b\epsilon_a\epsilon_b\epsilon^2\epsilon_c \\ & + 16f_c\epsilon_b\epsilon^3\epsilon_c - f_c\epsilon_a^2\epsilon_b^2\epsilon_c - 4f_b\epsilon_b\epsilon^2\epsilon_c^2 - 4f_c\epsilon_a^2\epsilon^2\epsilon_c - 4f_c\epsilon^2\epsilon_b^2\epsilon_c \\ & - 12f_a\epsilon_a\epsilon^2\epsilon_c^2 - 64f_a\epsilon^4\epsilon_c + 64f_a\epsilon^5 + 16f_b\epsilon_a\epsilon_b\epsilon^3 + 48f_a\epsilon_a\epsilon^3\epsilon_c \\ & + 16f_b\epsilon_b\epsilon^3\epsilon_c - 16f_c\epsilon^4\epsilon_c - 16f_b\epsilon_b\epsilon^4 - 12f_a\epsilon_a\epsilon_b^2\epsilon^2 - 3f_a\epsilon_a\epsilon_b^2\epsilon_c^2 \\ & - 16f_a\epsilon_b\epsilon^2\epsilon_c^2 + 48f_a\epsilon_a\epsilon_b\epsilon^3 + 64f_a\epsilon_b\epsilon^3\epsilon_c + 12f_a\epsilon_a\epsilon_b^2\epsilon\epsilon_c \\ & - f_b\epsilon_a^2\epsilon_b\epsilon_c^2 + 4f_c\epsilon_a^2\epsilon_b\epsilon\epsilon_c + 4f_b\epsilon_a^2\epsilon_b\epsilon\epsilon_c - 4f_b\epsilon_a^2\epsilon_b\epsilon^2 + 12f_a\epsilon_a\epsilon_b\epsilon\epsilon_c^2 \\ & + 4f_c\epsilon_a\epsilon_b^2\epsilon\epsilon_c + 16f_c\epsilon_a\epsilon^3\epsilon_c + 4f_a\epsilon\epsilon_b^2\epsilon_c^2 - 16f_c\epsilon_a\epsilon_b\epsilon^2\epsilon_c]. \end{aligned} \quad (63)$$

A partir de obtener el error total de la permitividad compleja del medio resultante ($\Delta\epsilon$), se ingresaron los valores de las permitividades de SiO_2 (ϵ_{SiO_2}) y Si_3N_4 ($\epsilon_{Si_3N_4}$) para distintas longitudes de onda. Los valores se tomaron de *Handbook of Optical Constants of Solids* (Palik, 1997) y se muestran en la tabla 2.

Tabla 2: Índices de refracción del SiO_2 y el Si_3N_4 , para distintas longitudes de onda.

| Longitud de onda (λ) | Índice de refracción (Si_3N_4) | Índice de refracción (SiO_2) |
|--------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| 354.2 nm | 2.099 | 1.47512 |
| 413.3 nm | 2.066 | 1.46961 |
| 495.9 nm | 2.041 | 1.46313 |
| 619.9 nm | 2.022 | 1.45841 |
| 826.6 nm | 2.008 | 1.45248 |

Las películas delgadas realizadas presentaron absorción despreciable, $k \approx 0$. Entonces, de permitividad compleja $\varepsilon = (n + ik)^2$, queda $\varepsilon = n^2$. Esta ecuación se resolvió en Matlab R2010, para llegar al error en el índice de refracción, $\Delta n \pm 0.03$, donde n es el índice de refracción del medio efectivo.