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



Maestría en Ciencias en Nanociencias

Análisis espectroscópico de películas delgadas de TiN realizadas por la técnica de erosión iónica reactiva DC y DC pulsada

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de

Maestro en Ciencias

Presenta:

Miriam Peralta Arriola

Ensenada, Baja California, México

2019

Tesis defendida por

Miriam Peralta Arriola

y aprobada por el siguiente Comité

Dra. Noemi Abundiz Cisneros Directora de tesis

Dr. Roberto Machorro Mejía Dr. Wencel José de la Cruz Hernández Dra. Alma Georgina Navarrete Alcalá



Dr. Sergio Fuentes Moyado Coordinador del Posgrado en Nanociencias

Dra. Rufina Hernández Martínez Directora de Estudios de Posgrado Resumen de la tesis que presenta **Miriam Peralta Arriola** como requisito parcial para la obtención del grado de **Maestro** en Ciencias en **Nanociencias**.

Análisis espectroscópico de películas delgadas de TiN realizadas por la técnica de erosión iónica reactiva DC y DC pulsada

Resumen aprobado por:

Dra. Noemi Abundiz Cisneros Directora de Tesis

En este trabajo de tesis se presenta un estudio del crecimiento de películas delgadas de nitruro de titanio (TiN) por la técnica de erosión iónica reactiva con magnetrón elaboradas con DC y DC pulsada. La importancia del estudio de este material es por sus propiedades iónicas y covalentes, en especial, las películas de TiN exhiben excelentes propiedades químicas y físicas, como baja resistividad, alta dureza y resistividad térmica. La emisión del plasma, durante el proceso de crecimiento de la película, fue analizada en tiempo real por espectroscopia de emisión óptica (OES) y las películas fueron medidas por elipsometría espectroscópica in situ. Se eligieron líneas de emisión específicas para cada elemento y se analizó el comportamiento de las especies neutras y iónicas en el plasma, monitorizando los cocientes de línea para cada uno de los depósitos. Se realizaron experimentos de variación de parámetros como presión de trabajo, flujo de gas y potencia de trabajo. Por medio del análisis de espectroscopia de emisión óptica se logró distinguir la transición entre el modo metálico y envenenado. Para la fuente DC el envenenamiento del blanco ocurre con flujos de gas reactivo menores y la tasa de crecimiento es significativamente menor que para la fuente DC pulsada. Se encontraron las condiciones óptimas de depósito para cada una de las fuentes y se obtuvieron películas esteguiométricas con índices de refracción cercanos al del TiN reportado. Las películas de TiN por DC y DC pulsada presentaron alta adherencia según las pruebas de rayado realizadas. Se logró la reproducibilidad de las películas elaboradas por ambas fuentes, y se mostró que la monitorización por medio de OES permite relacionar la emisión del plasma con propiedades específicas de las películas.

Palabras clave: Espectroscopia de emisión óptica, erosión iónica, nitruro de titanio, elipsometría

Abstract of the thesis presented **Miriam Peralta Arriola** as a partial requirement to obtain the **Master** of Science degree in **Nanoscience**.

Spectroscopic analysis of TiN thin films deposited by DC and pulsed reactive magnetron sputtering

Abstract approved by:

Dra. Noemi Abundiz Cisneros Thesis director

In this work, we present a study of the growth of titanium nitride thin films (TiN) by DC and Pulsed reactive magnetron sputtering. The importance of the study of this material is due to the ionic and covalent properties that it has, in particular, TiN films exhibit excellent chemical and physical properties, such as low resistivity, high hardness and thermal resistivity. Plasma emission, during the film growth process, was analyzed in real time by optical emission spectroscopy (OES) and the films were measured by *in situ* spectroscopic ellipsometry. Specific emission lines were chosen for each element and the behavior of the neutral and ionic species in the plasma was analyzed, monitoring the line ratios for each of the deposits. Variation parameters experiments such as work pressure, gas flow and work power were performed. Through the optical emission spectroscopy it was possible to distinguish the transition between metallic and poisoned mode. For the DC source, target poisoning occurs with lower reactive gas flows and the growth rate is significantly lower than for the pulsed DC source. The optimal deposit conditions were found for each source and stoichiometric films were obtained with refractive indexes close to the reported TiN. TiN films by DC and pulsed DC showed high adhesion according to the scratch tests performed. It was possible to achieve the reproducibility of films made by both sources, and it was shown that monitoring by OES allows to relate the plasma emission with specific properties films.

Keywords: optical emission spectroscopy, magnetron sputtering, titanium nitride, ellipsometry.

A mis padres y hermana

Agradecimientos

Agradezco a mi asesora Dra. Noemi Abundiz Cisneros por su tiempo y apoyo incondicional en el desarrollo de este trabajo de tesis.

Al Dr. Roberto Machorro Mejía por permitirme formar parte de su grupo de investigación, sus valiosas enseñanzas, por transmitir siempre su entusiasmo por la ciencia y su noble divulgación.

Al Dr. Roberto Sanginés agradezco de forma especial por su disposición y ayuda excepcional, por el apoyo en resolver muchos de los problemas presentados a lo largo de este trabajo, por su motivación y conocimientos transmitidos.

Agradezco a los miembros de mi comité al Dr. Wencel de la Cruz y la Dra. Georgina Navarrete por su completa disposición y conocimientos en el desempeño de este trabajo.

Al Dr. Stephen Muhl por su valiosa ayuda y facilitarme su equipo de caracterización.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN-UNAM) por facilitarme sus instalaciones y equipo para la realización de este proyecto.

Al Centro de Investigación Científica y Educación Superior de Ensenada, por la oportunidad de realizar este posgrado.

A cada uno de los integrantes del laboratorio de Síntesis y Análisis Óptico de Materiales (SAOM-Lab), Ramón Rodríguez, Diego Mejía, Lorena Cruz, Itayeé Sierra, Julio Cruz, Juan Águila, por crear siempre un excelente ambiente de trabajo, por su calidad humana y amistad.

A Germán Morales Valenzuela, por su apoyo constante a lo largo de esta desafiante aventura.

A mis amigos y compañeros del posgrado, por los buenos momentos compartidos.

A mi familia, a mis padres por ser siempre mi mayor inspiración, ejemplo y por su confianza en mí. A mi hermana por su compañía y comprensión. A Dios, siempre mi fuerza y guía.

Tabla de Contenido

Resumen en español	ii
Resumen en inglés	iii
Dedicatoria	iv
Agradecimientos	v
Lista de figuras	vii
Lista de tablas	xi

ítulo 1 Introducción1

Сар	ítulo	2 Antecedentes	3
2	.1	Propiedades y aplicaciones de películas de nitruro de titanio (TiN)	3
2	.2	Erosión lónica reactiva con magnetrón	4
2	.3	Monitorización de emisión de plasma en erosión iónica reactiva	6
2	.4	Comparación de películas de TiN elaboras por erosión iónica reactiva DC y DC pulsada	9
Сар	ítulo	3 Marco Teórico	11
3	.1	Síntesis de películas delgadas de nitruro de titanio (TiN)	11
	3.1.	1 Erosión iónica por magnetrón	11
	3.1.	2 Erosión iónica reactiva por magnetrón	12
	3.1.	3 Erosión iónica reactiva DC	13
	3.1.	4 Erosión iónica reactiva DC pulsada	13
3	.2	Características del plasma:	15
	3.2.	1 Longitud de Debye:	16
	3.2.	2 Frecuencia del plasma	17
	3.2.	3 Procesos atómicos	17
3	.3	Técnicas de caracterización de películas delgadas	19
	3.3.	1 Espectroscopia de emisión óptica	19
	3.3.	2 Elipsometría espectroscópica	20
	3.3.	3 Espectrometría de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)	31
	3.3.	4 Prueba de Rayado	32

Capítulo 4 Justificación	.3	34	ŀ
--------------------------	----	----	---

Capítulo	9 5 Hipótesis y Objetivos	35
5.1	Hipótesis	35
5.2	Objetivos generales	35
5.3	Objetivos específicos	35

vii

Capítulo	o 6 Metodología	36
6.1	Descripción del arreglo experimental	
6.2	Preparación de películas de nitruro de titanio (TiN) por erosión iónica reactiva	
6.2	.1 Limpieza del blanco	
6.2	.2 Descripción del proceso de depósito	
6.2	.3 Búsqueda de condiciones de depósito	40
6.3	Caracterizaciones in situ	40
6.3	.1 Espectroscopia de emisión óptica	40
6.3	.2 Elipsometría	43

Capítulo 7 Resultados y Discusión4	4
7.1 Resultados <i>in situ</i> de películas de TiN por fuente DC pulsada4	14
7.1.1 Espectroscopia del plasma4	14
7.1.2 Espectroscopia del plasma con flujo variable4	14
7.1.3 Crecimiento de películas de TiN con flujo variable y caracterización elipsométrica4	18
7.1.4 Crecimiento de películas de TiN con presión variable y potencia constante5	51
7.1.5 Espectroscopia de plasma y elipsometría de películas elaboradas por dos blancos de Ti5	;3
7.1.6 Reproducibilidad de películas delgadas de TiN por fuente DC pulsada5	56
7.2 Resultados <i>in situ</i> de películas de TiN por fuente DC5	58
7.2.1 Análisis de espectroscopia del plasma con flujo variable y potencia constante5	58
7.2.2 Crecimiento de películas de TiN con flujo variable y caracterización elipsométrica6	51
7.2.3 Reproducibilidad de películas delgadas de TiN por fuente DC	52
7.3 Caracterizaciones de películas de TiN elaboradas por DC y DC pulsada6	54
7.3.1 Resultados de XPS6	54
7.3.2 Resultados de prueba de rayado6	6
Capítulo 8 Conclusiones	72

apítulo 8 Conclusiones

Literatura citada73

Lista de figuras

Figura 1 Resistividad eléctrica en función de la relación N / Ti de las películas de TiN (Arshi et al., 2012)4
Figura 2 Curva de histéresis de erosión iónica reactiva de TiO x. Control de flujo del gas reactivo respecto a presión parcial (W.D. Sproul et al., 2005)6
Figura 3 Intensidad de la línea de Aluminio y composición del recubrimiento en función del flujo de N ₂ (F. Perry et al., 1995)7
Figura 4 Comparación del índice de refracción con el cociente de las líneas de emisión de Ar I respecto a la intensidad del gas reactivo, en función de la presión de trabajo (Sanginés et al., 2018)8
Figura 5 Resistividad (a) y dureza (b) de las películas de TiN en función de la presión de trabajo (Tung-Sheng Yeh et al., 2008)9
Figura 6 Sistema de erosión iónica reactiva por magnetrón12
Figura 7 Representación esquemática del voltaje aplicado al blanco de tipo asimétrico bipolar durante la erosión iónica DC pulsada (A Belkind et al., 2005)14
Figura 8 Procesos colisionales
Figura 9 Principio de absorción y emisión atómica20
Figura 10 Esquema del funcionamiento de elipsometría. Una luz polarizada linealmente incide sobre la muestra, la interacción con la muestra conduce a diferentes amplitudes y fases para las polarizaciones p y s reflejadas, produciendo luz polarizada elípticamente (Tompkins y Hilfiker, 2016)
Figura 11 Dieléctrico en el campo eléctrico externo E. Cavidad esférica microscópica de radio L25
Figura 12 Dependencia de la frecuencia de ε1 y ε2 (Wooten,1972)31
Figura 13 Esquema del proceso de XPS (F. Watts y Wolstenholme, 2003)
Figura 14 Esquema de prueba de rayado sobre película delgada (ASTM international, 2010)
Figura 15 Cámara de vacío esférica de doble cañón, el sistema dispone de una configuración que permite realizar OES y elipsometría <i>in situ</i> 36
Figura 16 Diagrama de flujo indica los pasos previos al inicio del experimento
Figura 17 Identificación de línea espectral de argón (Ar l 696.5); monitoreada durante cada experimento 41
Figura 18 Programa "Plasmonitor" durante experimento de TiN42
Figura 19 Variación de flujo de N₂ respecto a la intensidad del cociente de líneas y voltaje (a), (b) 200 W (c), (d) 300 W (e), (f) 400 W47

Figura 20 Espectros de emisión usando un blanco de titanio y distintos flujos N ₂ en la región de aparición del nitrógeno, P: 300W
Figura 21 Porcentaje de huecos (a) y TiO ₂ (b) a diferentes flujos de N ₂ para potencias de 200W, 300W y 400W50
Figura 22 Índices de refracción (n) de películas de TiN a diferentes cantidades de flujo de N ₂ , (a) 200 W (b) 300 W (c) 400 W. La línea roja punteada indica n reportado para TiN51
Figura 23 Variación de presión de trabajo respecto a la intensidad del cociente en el crecimiento de películas de TiN52
Figura 24 Índices de refracción (n) y coeficiente de extinción (k) de películas de TiN a diferentes presiones de trabajo. La línea roja punteada indica el índice de refracción reportado para TiN53
Figura 25 (a) Blanco de Ti sobrecalentado (b) Superficie dañada del blanco de Ti54
Figura 26 Comparación del comportamiento de las especies en el plasma con flujo variable de N₂ utilizando dos blancos (a) Blanco 1 (b) Blanco 254
Figura 27 Comparación del comportamiento del voltaje del cátodo con flujo variable de N ₂ utilizando dos blancos (a) Blanco 1 (b) Blanco 255
Figura 28 Porcentaje de huecos respecto a la variación de flujo de N_2 utilizando Blanco 256
Figura 29 Intensidad del cociente de líneas para cada muestra de TiN57
Figura 30 Variación de flujo de N ₂ respecto a la intensidad del cociente de líneas
Figura 31 Variación de flujo de N ₂ respecto voltaje del cátodo (a) flujos de N ₂ bajos (b) flujos de N ₂ altos.
Figura 32 Espectros de emisión usando un blanco de titanio y distintos flujos N ₂ en la región de aparición del nitrógeno, P= 65 W60
 Figura 32 Espectros de emisión usando un blanco de titanio y distintos flujos N₂ en la región de aparición del nitrógeno, P= 65 W
 Figura 32 Espectros de emisión usando un blanco de titanio y distintos flujos N₂ en la región de aparición del nitrógeno, P= 65 W
 Figura 32 Espectros de emisión usando un blanco de titanio y distintos flujos N₂ en la región de aparición del nitrógeno, P= 65 W
 Figura 32 Espectros de emisión usando un blanco de titanio y distintos flujos N₂ en la región de aparición del nitrógeno, P= 65 W
 Figura 32 Espectros de emisión usando un blanco de titanio y distintos flujos N₂ en la región de aparición del nitrógeno, P= 65 W60 Figura 33 (a) Índice de refracción (n) y (b) coeficiente de extinción (k) de películas de TiN a diferentes cantidades de flujo de N₂, 65 W. La línea roja punteada indica n y k reportados para TiN61 Figura 34 Intensidad del cociente de líneas para cada muestra de TiN63 Figura 35 (a) Índice de refracción (n) y (b) coeficiente de extinción (k) para cada muestra de TiN. La línea roja punteada indica n y k reportados para TiN64 Figura 36 Espectro XPS de N 1s para películas delgadas de TiN elaboradas por DC (a) y DC pulsada (b)65 Figura 37 Espectro XPS de Ti 2p para películas delgadas de TiN elaboradas por DC (a) y DC pulsada (b)65

- Figura 39 Huellas del rayado de muestra 1 depositada por DC pulsada. (a) Inicio del agrietamiento de la película relacionado a la carga crítica *LC*1. (b) Detalle de grietas laterales correspondientes a la carga crítica *LC*2. (c) Grietas laterales y desprendimiento analizado por perfilómetro óptico...67
- Figura 41 Fuerzas de fricción de películas de TiN depositadas por fuente DC (a) Muestra 3 (b) Muestra 4.
- Figura 42 Huellas del rayado de muestra 3 depositada por fuente DC. (a) Inicio del agrietamiento de la película relacionado a la carga crítica *LC*1. (b) Detalle de grietas laterales correspondientes a la carga crítica *LC*2. (c) Grietas laterales y desprendimiento analizado por perfilómetro óptico...69

Figura 44 Coeficiente de fricción de películas de TiN depositadas por fuente DC Y DC pulsada.....71

Lista de tablas

Tabla 1 Líneas identificadas en el plasma de depósito de TiN, utilizando base de datos del NIST44
Tabla 2 Experimento de variación de flujo de N ₂ , P: 200 W, Pb: 4 x10 ⁻⁶ Torr, Pt: 2.5 mTorr, TD: tiempo de depósito45
Tabla 3 Experimento de variación de flujo de N ₂ , P: 300 W, Pb: 1.6 x10 ⁻⁶ Torr, Pt: 2.5 mTorr, TD: tiempo de depósito45
Tabla 4 Experimento de variación de flujo de N ₂ , P: 400 W, Pb: 2.7 x10 ⁻⁷ Torr, Pt: 2.5 mTorr, TD: tiempo de depósito
Tabla 5 Condiciones de depósito de películas de TiN con variación de flujo de N₂ a distintas potencias, Pt: 2.5 mTorr, Flujo Ar: 25 sccm, TD: tiempo de depósito
Tabla 6 Condiciones de depósito de películas de TiN con variación de presión a distintas Pb: 4.6x10 ⁻⁶ Torr, Flujo Ar: 25 sccm, P: 200 W, H= Huecos, TD: tiempo de depósito52
Tabla 7 Condiciones de depósito de películas de TiN, muestras 1, 2, 3,4 y 5, P: 200 W, Flujo Ar: 25 sccm, Grosor: 500 nm, V= Voltaje, H= Huecos, R= Rugosidad56
Tabla 8 Cocientes de líneas para muestras 1, 2,3, 4 y 557
Tabla 9 Experimento de variación de flujo de N ₂ , P = 65W, Pb: 2.7 x10 ⁻⁶ Torr, Pt: 2.3 mTorr, TD: tiempo de depósito
Tabla 10 Condiciones de depósito de películas de TiN con variación de flujo de N ₂ , Pt: 2.3 mTorr, Flujo Ar: 20 sccm, V= Voltaje, T=Tiempo, TD: tiempo de depósito61
Tabla 11 Condiciones de depósito de películas de TiN, muestras 1, 2,3 y 4, P: 65 W, Flujo Ar: 20 sccm, Grosor: 500 nm, V= Voltaje, H= Huecos, R= Rugosidad62
Tabla 12 Cocientes de línea para muestras 1, 2,3 y 462
Tabla 13 Parámetros de rayado para películas de TiN66

Capítulo 1 Introducción

La ciencia y tecnología de las películas delgadas es la base de un desarrollo sorprendente en diversas áreas científicas e industriales del mundo actual, tales como la electrónica, óptica, energías renovables, etc. El progreso de las películas delgadas radica en la demanda de dispositivos que requieren materiales adecuados a la avanzada tecnología.

Macroscópicamente es posible conseguir ciertas propiedades de materiales como dureza, color, propiedades conductoras, etc. Sin embargo, las propiedades de los materiales, son significativamente distintas cuando se analizan estructuras nanométricas. A medida que las partículas adquieren un tamaño nanométrico, la proporción de átomos en la superficie aumenta en relación con los del interior (K.Gajanan y S.N.Tijare, 2018), obteniendo comportamientos distintos. Lo mismo sucede con los sistemas bidimensionales, el espesor y estructura de la película, otorgan características únicas que permiten aplicaciones novedosas, como materiales más resistentes, celdas solares, sensores nanométricos, vidrios transparentes, superficies autolimpiables, por mencionar algunas.

Existe una gran variedad de materiales utilizados en la industria de los recubrimientos, todos ellos con características excepcionales. En este trabajo nos interesa en particular, el nitruro de titanio (TiN), que es un material estudiado extensamente, debido a que presenta características similares a los metales. Algunas de sus propiedades más sobresalientes son la alta dureza, resistencia al desgaste, alta reflectancia, baja resistividad, estabilidad química y térmica (Liang et al., 2016). Las propiedades antes mencionadas hacen al nitruro de titanio un material ideal para aplicaciones en electrónica, como barreras de difusión, recubrimientos protectores en herramientas mecánicas, dispositivos biomédicos y aplicaciones decorativas (Arshi, 2012).

Varios métodos son usados para el crecimiento de películas delgadas de nitruro de titanio. La erosión iónica reactiva por magnetrón es un proceso bien establecido que ha sido estudiado en las últimas décadas. Con erosión iónica es posible depositar películas delgadas con un espesor específico, obtener una estequiometria deseada, controlar la tasa de depósito y además permite la escalabilidad industrial.

El método comúnmente utilizado para crecer películas de TiN es la erosión iónica reactiva con corriente directa (DC), tiene la ventaja de ser económico y es eficiente cuando se desea realizar depósitos con metales o semiconductores. Sin embargo, durante el proceso de depósito, pueden ocurrir ciertos procesos físicos que afectan al crecimiento de la capa delgada, uno de ellos es el envenenamiento del blanco. Es

posible que este fenómeno afecte directamente la tasa de depósito y la estequiometría de la película delgada (en el capítulo 2 se dará una explicación a detalle del envenenamiento del blanco).

Otra forma de depósito utilizando la erosión iónica, es la fuente DC pulsada, su principal propósito es evitar la presencia de arcos que modifican las propiedades de la película. En específico, las películas de TiN depositadas por DC pulsada, cuentan con mejoras especialmente en propiedades mecánicas, ópticas y electrónicas (Kelly et al., 2003).

En la técnica de erosión iónica, durante el proceso del depósito con la fuente DC o DC pulsada, se genera un plasma, este es el principal responsable del proceso de crecimiento de la película con una estequiometria en específico. Es por ello que se han desarrollado sofisticados sistemas para monitorizar y controlar el proceso de erosión iónica, uno de ellos es la sonda de Lagmiur, que mide la densidad dentro del plasma, pero suele ser una técnica invasiva y con el tiempo afecta el crecimiento de la película delgada. Otra técnica es la espectroscopia de emisión óptica (OES, por sus siglas en inglés optical emission spectroscopy), que a diferencia de otras técnicas, se caracteriza por ser una técnica no invasiva, fácil de adaptar y establecer una relación de esta técnica con otras en tiempo real, como por ejemplo la elipsometría *in situ*.

Puesto que, la erosión iónica es una técnica que involucra muchos parámetros tales como presión, potencia, flujo de gases, frecuencia y geometría del sistema, el control de todos ellos resulta una tarea difícil. La monitorización por medio de OES ofrece una alternativa confiable para la obtención de películas con características predeterminadas, al analizar la emisión del plasma que asiste el proceso de crecimiento y encontrar una correlación con las propiedades de la película (Sanginés et al., 2018).

En este trabajo de tesis, se presenta un estudio del crecimiento de películas delgadas de nitruro de titanio por medio de erosión iónica reactiva DC y DC pulsada. Las técnicas de espectroscopia elipsométrica y espectroscopia de emisión óptica fueron utilizadas *in situ*, para la monitorización del crecimiento de la película y la emisión del plasma. Se obtuvieron las propiedades electrónicas, ópticas y estructurales de las películas con la finalidad de ser correlacionadas con el comportamiento de las especies en el plasma, adquirido por OES, considerando las dos técnicas de depósito DC y DC pulsada utilizadas y así lograr una comparación entre ambas.

2.1 Propiedades y aplicaciones de películas de nitruro de titanio (TiN)

Los recubrimientos de nitruro de titanio se utilizan en una gran variedad de aplicaciones desde varias décadas atrás. Debido a sus propiedades de alta dureza, adherencia, buena ductilidad, excelente lubricidad, alta estabilidad química, resistencia al desgaste y corrosión, este material suele ser elegido como película protectora de aceros para herramientas, mejorando la vida útil de estas, y además, agregando un color dorado que lo hace aún más atractivo. Sus propiedades tribológicas entonces, están ya bien establecidas desde mediados de los años sesenta (Zhang y Zhu, 1993). Desde estas fechas, numerosos han sido los estudios sobre películas de nitruro de titanio y las diferentes técnicas empleadas para su crecimiento.

En 1989 Posti y Nieminen estudiaron la influencia del espesor del recubrimiento de TiN en la vida útil de herramientas de corte de acero, y determinaron que existe un espesor óptimo (entre 2 y 3 µm) de las películas para obtener mejor adherencia. Posteriormente Yan Guu y colaboradores reportan en 1996 la relación del espesor de películas de nitruro de titanio con la tasa de desgaste mecánico con los coeficientes de fricción, concluyendo que la dureza de la capa aumenta conforme aumenta el espesor de película.

A pesar de la gran cantidad de literatura acumulada a través de los años, el nitruro de titanio sigue siendo en la actualidad un tema de investigación, por ejemplo en el 2018 se reporta un estudio de las propiedades nanomecánicas asociadas a la características microestructurales y cristalinas, en función del espesor de la película (Kumar et al., 2018).

Por otro lado, el nitruro de titanio presenta características similares a los metales, como la baja resistividad eléctrica, lo que permite tener aplicaciones en el área de la electrónica. Además las películas de nitruro de titanio son utilizadas frecuentemente en celdas solares y dispositivos microelectrónicos, como electrodos de compuerta, barreras de difusión, etc. (Sun et al., 2018).

Trabajos previos, reportan que la resistividad eléctrica del TiN presenta valores alrededor de 25 $\mu\Omega$ -cm, siendo este valor, más bajo que la resistividad del titanio puro (J.-E Sundgren, 1985). En el trabajo de Sundgren (J.-E Sundgren, 1985), se muestra un análisis más detallado acerca de la influencia que tiene la estequiometria en la resistividad eléctrica de las películas de TiN, en donde se determina que las resistividades más bajas se alcanzan en películas estequiométricas [N/Ti =1]. Si bien, la estequiometría de

las películas depende de las propiedades estructurales de las mismas, tales como la orientación, porosidad, rugosidad, presencia de impurezas, tamaño de grano, entre otras. Es importante mencionar que todas estas propiedades, a su vez, se relacionan con los parámetros de crecimiento de las películas. En la figura 1, se observa la dependencia de la resistividad de las películas en relación con el cambio de la estequiometria, cuando el flujo de argón varía entre 5, 20, 15 y 10 sccm, el flujo de nitrógeno se mantuvo constante en 5 sccm. Cuando la relación N/Ti = 1, se obtiene una resistividad menor, además es visible como esta relación se ve influenciada por el flujo de argón, con flujos de 10 sccm. Para este experimento, se obtienen películas estequiométricas y se llega a una resistividad mínima de 18 μ O-cm (Arshi et al., 2012).



Figura 1 Resistividad eléctrica en función de la relación N / Ti de las películas de TiN (Arshi et al., 2012).

Por lo tanto, para aplicaciones microelectrónicas es necesario el control estricto de las características y estructura de las películas de nitruro de titanio, que a su vez, se traduce en tener un dominio del proceso de crecimiento.

2.2 Erosión lónica reactiva con magnetrón

Existen varias técnicas de crecimiento para películas de nitruro de titanio, una de las más conocidas y estudiadas es la erosión iónica reactiva por magnetrón. Esta técnica es utilizada tanto en el ámbito

científico como industrial, puesto que facilita la obtención de películas estequiométricas, uniformes, de alta pureza, además de permitir altas tasas de depósito. Aunque es una técnica estudiada desde varias décadas, la erosión iónica es un proceso complejo que involucra el control de diversos parámetros, de los cuales dependerán la calidad y propiedades de las películas. Entre estos parámetros se encuentran, la potencia, el flujo de gases, la presión, la temperatura del sustrato y la distancia entre el sustrato y el blanco.

Diversos estudios se han realizado no solo con el objetivo de mejorar y comprender el proceso de erosión iónica, sino también con la finalidad de investigar la relación de los parámetros de depósito con las características de la película (Arshi, 2012).

Uno de los principales inconvenientes de la erosión iónica reactiva es el envenenamiento del blanco, por lo general este se forma al introducir gas reactivo dentro de la cámara, formando un compuesto que se adhiere a las paredes de la cámara y puede llegar a adherirse al blanco. Cuando este compuesto es un material con propiedades dieléctricas, puede formar un apantallamiento del blanco, impidiendo que los iones de argón cargados positivamente se sientan atraídos al blanco (que se encuentra cargado negativamente). Puesto que el rendimiento de erosión del compuesto formado en el blanco es menor que el rendimiento del material elemental, la tasa de depósito disminuye (I. Safi, 2000). Esto ocurre a medida que se aumenta el gas reactivo dentro de la cámara, inicialmente la presión del gas reactivo se mantiene baja, cuando el flujo comienza a aumentarse hasta alcanzar un valor particular, la presión parcial incrementa repentinamente como se observa en la figura 2 (W.D. Sproul et al., 2005), el drástico cambio en la presión indica el envenenamiento del blanco y ocurre a causa de que la absorción del gas reactivo es menor.

En el 2005 Berg y Nyberg desarrollaron un modelo que describe el fenómeno de erosión iónica reactiva, en donde se representa la superficie del blanco formado por una región de compuesto y una región del material elemental. En el transcurso del proceso surge la competencia entre la formación del compuesto y la erosión del material, teniendo un efecto de histéresis, ver figura 2. Tal fenómeno surge porque la presión no aumenta y disminuye linealmente con el suministro de gas reactivo cuando el blanco ya está envenenado, es decir, en el incremento del flujo de gas reactivo los valores de la presión parcial son distintos que en el descenso. En consecuencia, la tasa de depósito y la composición de la película también varían cuando el blanco ya se encuentra envenenado.

Es importante entonces recalcar lo mucho que influye el flujo de gas en el proceso de erosión reactiva, y la importancia del control y monitorización del proceso. Una técnica para ver las variaciones del cambio

de presión, voltaje, corriente o flujo, es la monitorización del plasma, por medio de la espectroscopía óptica de emisión.



Figura 2 Curva de histéresis de erosión iónica reactiva de TiO x. Control de flujo del gas reactivo respecto a presión parcial (W.D. Sproul et al., 2005)

2.3 Monitorización de emisión de plasma en erosión iónica reactiva

Diversos esfuerzos se han realizado con la intención de controlar el proceso de erosión iónica, existen distintos estudios de técnicas no invasivas, que permiten la colección de información del plasma que está directamente relacionado con la estequiometría de la película (F. Perry et al., 1995). Un ejemplo de ello, Schiller et al., en 1982, utilizaron la espectroscopia de emisión óptica, para observar la emisión del plasma. Con este método encontraron que la intensidad de las líneas del material disminuía cuando la presión parcial del gas reactivo aumentaba, indicando la caída de la tasa de depósito.

Trabajos posteriores, lograron relacionar los parámetros del proceso de erosión iónica como el voltaje y la corriente, con la emisión del plasma (M. Rossnagel and K. L. Saenger, 1989), además de que se comenzaba a mencionar la posibilidad de estimar la composición de los recubrimientos por medio del análisis de intensidades de líneas de las especies presentes en el plasma (K Salmenoja AS Korhonen, 1986).

Con el paso del tiempo otros estudios más específicos se llevaron a cabo, donde se muestra lo sustancial del análisis del plasma en sistemas de erosión iónica. En 1995 F. Perry et al., lograron estimar la estequiometría correcta de películas de óxido de aluminio (Al₂O₃) y nitruro de aluminio (AlN), utilizando la señal óptica de las especies presentes en el plasma para controlar el flujo del gas reactivo (figura 3). Para el caso del AlN, la estequiometría se obtiene cuando el flujo de nitrógeno es aproximadamente de 8.5 sccm, lo cual tiene una relación directa con la intensidad de líneas, en la figura 3 se relaciona con la intensidad de la línea de aluminio.



Figura 3 Intensidad de la línea de Aluminio y composición del recubrimiento en función del flujo de N₂ (F. Perry et al., 1995).

Puesto que las características del plasma establecen un vínculo con el estado de la superficie del blanco, la espectroscopia de emisión óptica es una técnica poderosa que permite un mayor control en el proceso de erosión iónica. El uso de esta técnica, además, garantiza un método más sofisticado para la monitorización de envenenamiento del blanco y una erosión eficiente del mismo, siendo una técnica no invasiva y en tiempo real durante la fase de limpieza (Hernández et al., 2017).

En realidad, en los últimos años la literatura es escasa en el tema de la monitorización óptica por medio de OES, pocos autores toman en cuenta la emisión del plasma en el crecimiento de películas delgadas. Sin embargo, algunos trabajos han demostrado lo poderosa que puede resultar esta técnica y reportan la correlación de las especies del plasma, con propiedades de películas delgadas. De esta forma se ha

mostrado el potencial de la espectroscopia de emisión óptica en el control y desarrollo a gran escala de películas delgadas (Jorge Posada et al., 2015).



Figura 4 Comparación del índice de refracción con el cociente de las líneas de emisión de Ar I respecto a la intensidad del gas reactivo, en función de la presión de trabajo (Sanginés et al., 2018)

Sanginés y colaboradores en el 2018, estudiaron el crecimiento de películas de oxinitruro de silicio por la técnica de erosión iónica reactiva por magnetrón de corriente directa. En su trabajo, correlacionan la variación del índice de refracción de las películas obtenido en tiempo real por medio de elipsometría espectroscópica *in situ*, con la emisión del plasma. En el experimento se varió la presión de trabajo, el tiempo de depósito, y se determina que la intensidad de líneas de las especies involucradas, se relacionan con el índice de refracción de la película a medida que aumenta la presión, mostrando que el índice de refracción disminuye cuando la presión aumenta. En la figura 4, se muestra la relación directa de los cocientes de línea con el índice de refracción de película. Todas las muestras presentan un mayor índice de refracción a menor presión. En el trajo se concluye además, la importancia de monitorizar simultáneamente diferentes cocientes de líneas puesto que, cada una de ellas proporciona distinta información del plasma (Sanginés et al., 2018).

2.4 Comparación de películas de TiN elaboras por erosión iónica reactiva DC y DC pulsada.

La erosión iónica DC pulsada ha demostrado desde hace varios años, ser una herramienta de gran utilidad, que permite el crecimiento de películas aislantes y reduce la presencia de arcos. Diversos autores, reportan la mejora en la calidad de las películas elaboradas por erosión iónica DC pulsada. En particular, las películas de nitruro de titanio, muestran una estructura diferente y propiedades, como la adherencia y resistencia, que Kelly y colaboradores (Kelly et al., 2005), mencionan que estas propiedades mecánicas se ven favorecidas, al usar la erosión iónica reactiva con DC pulsada.

En el trabajo de Tung Sheng Yeh (Tung-Sheng Yeh et al., 2008), y colaboradores se investigó el efecto de la presión durante el proceso de crecimiento de películas de nitruro de titanio utilizando ambas técnicas. Los resultados mostraron efectos en la orientación preferencial de la película, tasa de crecimiento y propiedades mecánicas y eléctricas de las películas. Como se indica en la figura 5, la erosión iónica pulsada resultó ser la mejor opción para obtener películas de menor resistividad, con variaciones inferiores respecto a la presión de trabajo y mayores valores de dureza.



Figura 5 Resistividad (a) y dureza (b) de las películas de TiN en función de la presión de trabajo (Tung-Sheng Yeh et al., 2008)

Para comprender mejor estos efectos, estudiar los parámetros del plasma es primordial, sin embargo, poca información se encuentra en la literatura sobre diagnóstico de plasmas, y sobre plasmas pulsados las publicaciones son aún más escasas.

Algunos de los estudios sobre erosión iónica DC pulsada mencionan la redistribución de la emisión del plasma que ocurre entre cada pulsación, es decir entre los modos "encendido" y "apagado" del plasma. Por medio de espectroscopia de emisión óptica se ha logrado investigar el comportamiento de las líneas de emisión en un plasma pulsado (J Lopez et al., 2005), como el tiempo de decaimiento en distintas líneas de emisión. Este tipo de análisis contribuye en gran medida el comprender la naturaleza de los plasmas pulsados, sin embargo, relaciones directas de parámetros del plasma con propiedades de las películas elaboradas son escasas, es por ello la importancia de estudiar las diferencias y similitudes del plasma producido por una DC y DC pulsada y comparar estas líneas de emisión con las propiedades de las películas delgadas.

En el siguiente capítulo, se describirán los conceptos más importantes relacionados con este trabajo de tesis.

En este capítulo se presentan los principales fundamentos y los aspectos más importantes para el desarrollo de este trabajo de tesis. Inicialmente se describe la técnica de erosión iónica reactiva DC y DC pulsada, las características y procesos atómicos que ocurren en el plasma. Posteriormente, se explican las técnicas de caracterización utilizadas, iniciando con las técnicas de monitorización óptica en tiempo real: la espectroscopía de emisión óptica y elipsometría espectroscópica.

3.1 Síntesis de películas delgadas de nitruro de titanio (TiN)

El titanio es un elemento de transición descubierto en 1791, es el noveno elemento más abundante en la corteza terrestre. Su estructura electrónica presenta una capa d incompleta, que facilita la formación de diferentes compuestos con muchos elementos, en particular la aleación del nitrógeno con el titanio (Restrepo E. et al., 2008). Existen varias fases de nitruro de titanio como el T i 2 N y el T i 3 N 4, sin embargo los nitruros que muestran una posición preferencial y mayor estabilidad, son los de la estructura del cloruro de sodio (NaCl). El nitruro de titanio (TiN) se caracteriza por tener un color similar al oro, resistencia al desgaste, alta dureza, conductividad eléctrica, biocompatibilidad, etc. (Pano Patsalas et al., 2015). Para la síntesis de este material, se utiliza la técnica de erosión iónica por magnetrón (sputtering en inglés), siendo una de las más implemantadas. Con este método es posible controlar el crecimiento de las películas y obtener una alta calidad de las mismas.

3.1.1 Erosión iónica por magnetrón

La técnica de erosión iónica o pulverización catódica (sputtering en inglés) es una de las técnicas más utilizadas en la industria de los recubrimientos. Esta técnica consiste en la formación de un plasma bajo la influencia de un campo eléctrico. El material que se desea erosionar (blanco), posee una polarización negativa, es decir, actúa como cátodo, y el sustrato como ánodo. Al aplicar un potencial al blanco, las especies presentes comienzan a colisionar, produciendo un efecto cascada, provocando la ionización del gas inerte dentro de la cámara, habitualmente argón. Los iones con carga positiva son acelerados hacia el blanco, bombardeando su superficie. Las partículas energéticas, por medio de una transferencia de

momento expulsan átomos del material y la película delgada comienza a formarse (Westwood, W. D., 1988). Con la incidencia de iones positivos, gran cantidad de fenómenos ocurren en las colisiones elásticas e inelásticas. En las colisiones elásticas las partículas reflejadas pueden ser iones o átomos neutros, mientras que en las colisiones inelásticas, ocurre la emisión de electrones secundarios, fotones y rayos X (Alfonso et al., 2012). La erosión del material y la emisión de electrones secundarios son los procesos esenciales en esta técnica de crecimiento. Los átomos expulsados forman la película delgada, y los electrones secundarios se encargan de mantener el plasma.

Con la finalidad de potenciar el proceso de erosión se utiliza un magnetrón. El campo magnético aplicado limita los electrones energéticos cerca del cátodo, siendo atrapados por la fuerza de Lorentz $F=qE+q(v \times E)$. La combinación del campo eléctrico y el campo magnético produce el confinamiento de los electrones en líneas de campo, que describen trayectorias helicoidales y que generan corrientes en forma de anillo en la superficie del blanco, o mejor conocido como "racetrack" (G. Bräuer, 2014). De esta manera las colisiones aumentan y se producen más iones que generan un incremento de la tasa de depósito, haciendo que el depósito con magnetrón sea eficiente (ver figura 6).



Figura 6 Sistema de erosión iónica reactiva por magnetrón.

3.1.2 Erosión iónica reactiva por magnetrón

Cuando se agrega un gas reactivo al gas inerte, es posible obtener películas compuestas como óxidos y nitruros. El gas reactivo (O₂ o N₂) agregado, comienza a reaccionar químicamente con la nube de vapor

erosionado del blanco, formando un compuesto molecular que posteriormente se deposita en el sustrato (Hardy, 2013), como se muestra en la figura 6, en donde se presenta el ejemplo de la formación de nitruro de titanio (TiN). La erosión iónica reactiva se caracteriza por su complejidad, pues la formación del material no solo ocurre en el sustrato, como sería en un caso ideal, si no que las paredes de la cámara y la superficie del blanco también se depositan, fenómeno conocido como envenenamiento del blanco (Musil et al. 2005). En la sección 2.2 se menciona a detalle las limitaciones de la erosión iónica reactiva y los modelos relevantes que se han desarrollado hasta el momento.

Existen distintas formas de introducir la energía dentro del sistema de vacío, por ejemplo RF, DC y DC pulsado, entre otros.

3.1.3 Erosión iónica reactiva DC por Magnetrón

La erosión iónica DC es la técnica más conocida y económica utilizada para el crecimiento de películas metálicas y materiales que se pueden sintetizar a partir de blancos conductores. Esta técnica es ampliamente utilizada en la industria.

Luego de introducir el gas dentro de la cámara como se menciona en las secciones anteriores, se aplica una corriente eléctrica DC al blanco, que actúa como cátodo al tener una polarización negativa. Los átomos de gas argón eléctricamente neutros se ionizan como resultado de las colisiones en el sistema y bombardean la superficie del blanco desprendiendo material de su superficie, ver sección 3.1.1 y 3.2.2. Las limitaciones principales de la erosión iónica DC es que no es posible utilizar blancos dieléctricos, es común la formación de arcos que afectan la película en crecimiento o apagan el plasma, además que el envenenamiento del blanco ocurre con mayor rapidez ocasionando bajas tasas de depósito (Hernádez et al., 2018)

3.1.4 Erosión iónica reactiva DC pulsada por Magnetrón

La erosión iónica con DC pulsada es una técnica, la cual es utilizada con frecuencia para el crecimiento de materiales dieléctricos y se caracteriza por su capacidad de disminuir la formación de arcos durante el proceso de depósito; problema que habitualmente ocurre con la erosión iónica DC cuando el blanco se

envenena y se acumulan cargas positivas en su superficie (J. Vlcek et al., 2004), haciendo que la tasa de depósito disminuya considerablemente. En la erosión iónica DC pulsada se cuenta con la presencia de más iones de gas en el flujo de plasma que mejora la adhesión de la película, y permite el control de otras propiedades importantes de la película delgada. En la sección 2.4 se mencionan las ventajas principales de la erosión iónica pulsada en el crecimiento de películas de TiN.

En esta técnica pulsada, se aplica una onda cuadrada unipolar o bipolar generalmente entre 5 y 350 kHz. Durante el pulsado, el potencial del blanco cambia periódicamente de negativo a positivo, o bien de negativo a tierra, cuando se trata del modo unipolar. La erosión del blanco ocurre con el pulso negativo (τ_{on}), el cual deberá ser lo suficientemente corto para evitar acumulaciones de carga en la superficie. Por otra parte, la fase inversa o pulso positivo (τ_{rev}), es regularmente el 10 % del pulso negativo, este deberá ser lo suficientemente largo para que la superficie logre descargarse (A Belkind et al., 2006). De tal forma, las superficies dieléctricas que se cargan durante el pulso negativo, se descargan durante la fase inversa. La suma de los dos pulsos determina la frecuencia crítica (f), ver figura 7, relacionados de la siguiente forma: f=1/ τ_{cycle} , donde τ_{cycle} será la suma de τ_{on} y τ_{rev} (A Belkind et al., 2005).



Figura 7 Representación esquemática del voltaje aplicado al blanco de tipo asimétrico bipolar durante la erosión iónica DC pulsada (A Belkind et al., 2005).

3.2 Características del plasma:

Los plasmas se han involucrado en nuestra vida diaria, desde el origen del universo producidos por la naturaleza, como los rayos o las estrellas. En la actualidad, la física del plasma es el núcleo de numerosas tecnologías en la industria, que permiten el procesamiento de materiales entre otras aplicaciones de importancia. El termino plasma se introdujo en 1928 por Irving Langmuir, quien dió inicio al desarrollo de la física del plasma.

Cuando un gas neutro se ioniza, se comporta como un medio conductor, este proceso de ionización es un fenómeno asociado con la separación de electrones de los átomos, creando así el par de partículas con carga negativa y positiva (Michael Keidar e Isak I. Beilis, 2013). La excitación y desexcitación de estos iones, generan un plasma que se compone de electrones, iones y átomos neutros. Para que pueda llamarse plasma debe de ocurrir un equilibrio, esto quiere decir, que su densidad de electrones es igual a los iones, lo que hace que un plasma en su conjunto sea eléctricamente neutro, es decir, que satisface la condición de cuasi-neutralidad. La relación que se usa para determinar la composición del plasma en equilibrio se llama ecuación de Saha y se describe de la siguiente forma:

$$\frac{n_i}{n_n} \approx 2.4 \times 10^{21} \frac{T^{\frac{3}{2}}}{n_i} e^{\frac{-U_i}{kT}}$$
(1)

En donde n_i corresponde a la densidad de iones, n_n a la densidad de átomos neutros, T es la temperatura, K la constante de Boltzman, y U_i la energía de ionización del gas.

Un plasma exhibe un comportamiento colectivo, puesto que no tiende a ajustarse a influencias externas (Chen, 1995). Esto quiere decir, que cualquier perturbación en el plasma, como el desplazamiento de los electrones con respecto a los iones, da lugar a un campo eléctrico que funciona para restaurar el plasma no perturbado. El plasma se caracteriza además por permanecer en desequilibrio, con diferentes temperaturas de las especies presentes en él. Esto implica que la energía cinética de los electrones sea mucho mayor a la de los iones (A von Keudell, 2017). Generalmente los plasmas se clasifican entre plasmas de alta y baja temperatura; en el segundo las temperaturas iónicas están cerca de la temperatura ambiente.

3.2.1 Longitud de Debye:

La neutralidad eléctrica o cuasi-neutralidad se conserva en una escala de longitud característica. Cuando ocurre la separación de estas cargas por medio de una perturbación en el plasma, se genera un campo eléctrico que restaura la neutralidad de la carga. Sin embargo, si se considera un volumen de plasma relativamente pequeño, el campo eléctrico podría no ser suficiente para restaurar la cuasi-neutralidad. Por lo tanto, tal condición puede no cumplirse a pequeña escala (Michael Keidar e Isak I. Beilis, 2013). La longitud de Debye (λ_D), describe la longitud característica en la que se puede violar la cuasi-neutralidad en un plasma. Se deriva considerando una perturbación de un plasma cuasi-neutral al adicionar una carga positiva que atrae a los electrones y causa una desviación del potencial eléctrico ($\Phi > 0$). La variación espacial de la densidad electrónica a lo largo de una coordenada x debida a $\Phi(x) > 0$ se puede describir utilizando la relación de Boltzmann:

$$n_e = n_0 e^{\frac{e\Phi(x)}{k_{BT}}}$$
(2)

Si introducimos esta expresión en la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 \Phi = \frac{\rho}{\varepsilon} = \frac{e}{\varepsilon} (n_e - n_i) \qquad n_i = n_0 \tag{3}$$

Obtenemos:

$$\epsilon_0 \frac{d^2 \Phi}{dx^2} = e n_0 \left(e^{\frac{e \Phi(x)}{k_B T}} - 1 \right) \tag{4}$$

Asumiendo que la perturbación es pequeña $\left(\frac{e\Phi}{Tk_b} \ll 1\right)$, podemos resolver la ecuación y obtener una distribución espacial de Φ como:

$$\Phi = \Phi_0 e^{\frac{|x|}{\lambda_D}} \tag{5}$$

Con la característica de la longitud de Debye (λ_D):

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_{0\ k_B}T}{n_0 e^2}\right)^{-1/2} \tag{6}$$

En donde ϵ_0 es la permitividad en el vacío, k_b es la constante de Boltzman, T es la temperatura, n_0 es la densidad electrónica y *e* es la carga del electrón (A von Keudell, 2017).

3.2.2 Frecuencia del plasma

Cuando los electrones se separan de los iones, ocurre la acumulación de carga negativa y positiva en el plasma que dará lugar a un campo eléctrico restaurador que se encargará de contrarrestar el desplazamiento inicial (A von Keudell, 2017), por medio de este comportamiento temporal del plasma es posible evaluar su respuesta a campos eléctricos alternos. Se consideran que los iones se mantienen en reposo considerando la escala de tiempo de los electrones, ya que su masa es mucho mayor, estas oscilaciones poseen una frecuencia característica (ω_p):

$$\omega_p = \left(\frac{ne^2}{\epsilon_0 m}\right)^{1/2} \tag{7}$$

Donde *n* es la densidad del plasma, ϵ_0 la permitividad en el vacío, *e* y *m* la carga y masa del electrón respectivamente. La frecuencia del plasma es una oscilación natural del plasma, que indica como los electrones (o los iones) responden a campos eléctricos alternos.

3.2.3 Procesos atómicos

En un plasma, los átomos y los iones sufren transiciones entre sus estados cuánticos a través de procesos radiativos y colisionales. Entre estos procesos, los más importantes son las transiciones radiativas

espontáneas y las transiciones ocasionadas por el impacto de los electrones (colisiones). Se pueden distinguir dos tipos de colisiones en los plasmas, elásticas e inelásticas.

En las colisiones elásticas la energía cinética total de las partículas se conserva, es decir, conservan sus cargas originales. Por otra parte, en las colisiones inelásticas la energía cinética se redistribuye, cumpliendo así, el principio de conservación de energía, es decir, el momento en colisiones inelásticas se conserva pero la energía es transferida a una o más partículas conduciendo a fenómenos de excitación, ionización, recombinación etc. (Michael Keidar e Isak I. Beilis, 2013), algunos de los procesos elementales más relevantes se especifican en la figura 8.

Procesos Colisionales	
$A^+ \star A \rightarrow A^+ \star A$	Colisión elástica entre un ion y un átomo neutro
$e \neq A \rightarrow 2e \neq A^+$	Ionización directa por impacto de electrón
$A \neq hv \rightarrow A^+ \neq e$	Fotoionización
A*+B→ e+B++A	Ionización de Penning
$A \neq B^+ \Rightarrow B \neq A^+$	Intercambio de carga
$A \neq B^* \rightarrow e \neq AB^+$	lonización asociativa
$e + A + B \rightarrow AB^-$	Recombinación de tres cuerpos
e + AB+ → A + B*	Recombinación disociativa
$e + A^+ \rightarrow hv + A$	Recombinación radiativa

Figura 8 Procesos colisionales

Gran parte del esfuerzo de la física del plasma se relaciona con las distintas técnicas de monitorización y diagnóstico del plasma, con la intención de lograr interpretar la emisión del plasma y la valiosa información que proporciona.

En particular, el diagnóstico de plasma implementado en técnicas de síntesis como la erosión iónica ha progresado, introduciendo diferentes herramientas de análisis y caracterización que estudian parámetros del plasma como la velocidad de las especies presentes, líneas de emisión, la temperatura y densidad electrónica. Algunas de las técnicas más frecuentes, son la espectroscopia de masas, sondas electrostáticas, espectroscopia de fluorescencia inducida por láser (LIF) y la espectroscopia de emisión óptica. De esta última se hablará con más a detalle a continuación puesto que es el enfoque principal de este trabajo de tesis.

3.3 Técnicas de caracterización de películas delgadas

3.3.1 Espectroscopia de emisión óptica

Naturaleza de los espectros iónicos y atómicos

Los espectros de emisión se observan cuando ocurren transiciones entre los estados cuánticos de un átomo o ion. Cuando existe un proceso colisional o radiativo se transfiere energía al átomo, donde los electrones de los estados cuánticos de baja energía se estimulan a niveles de energía más altos, causando la transición del estado fundamental a un estado excitado, como se observa en el esquema inferior (figura 9). Después de un intervalo de tiempo extremadamente corto, el electrón se relaja y vuelve al estado fundamental emitiendo un fotón, esto puede ser producido por algún proceso colisional, o proceso radiativo estimulado o espontáneo, que es igual a la diferencia de energía entre los dos orbitales en los que un electrón hizo la transición (William J. Wolfgong, 2016):

$$\lambda = \frac{hc}{(E_p - E_k)} \tag{8}$$

Donde *h* es la constante de Planck, *c* es la velocidad de la luz, *Ep* y *Ek* es el estado de energía superior e inferior, respectivamente.

Según la teoría de Bohr, cada elemento tiene posibles diferencias de energía específicas, que corresponden a una longitud de onda característica y explica la aparición de una línea espectral para cada átomo. Si bien, es posible un número considerable de transiciones (casi infinito) de transiciones para la mayoría de los elementos, ciertas transiciones tienen una mayor probabilidad de suceder, dando lugar a líneas espectrales dominantes para la mayoría de los elementos, y con frecuencia son utilizadas para identificar la presencia de elementos en particular (Wainerdi, 1971).

Cuando la energía transferida es suficiente para excitar un átomo neutro a su estado ionizado, uno de sus electrones abandona el átomo, este se convierte en un ion; cuando el ion es excitado, su espectro difiere significativamente del espectro atómico. Por lo tanto, cada elemento posee una gran colección de líneas espectrales únicas, donde su identificación es de suma importancia en la técnica de espectroscopía de emisión óptica.



Figura 9 Principio de absorción y emisión atómica

Descripción de la técnica

La espectroscopia de emisión óptica además de ser una técnica económica y práctica, a diferencia de otras técnicas de diagnóstico, se caracteriza por no perturbar la naturaleza del plasma; por lo que se considera una herramienta poderosa para la monitorización y control en tiempo real de sistemas de crecimiento de películas delgadas asistidos por plasma, como la erosión iónica.

La emisión del plasma es recolectada por medio de una fibra óptica y posteriormente separada en longitudes de onda específicas para su identificación. Esto sucede a través de un espectrómetro que posee en su interior una rejilla de difracción que se encarga de dispersar la luz. La radiación es detectada y amplificada por un sistema de adquisición fotoelectrónica tipo CCD (por sus siglas en inglés charge coupled device), que convierte la luz recibida en corriente eléctrica, creando un espectro que relaciona la intensidad de línea con su longitud de onda. La espectroscopia de emisión óptica permite obtener información cuantitativa y cualitativa del plasma y a su vez de la película sintetizada.

3.3.2 Elipsometría espectroscópica

La elipsometría es una técnica óptica que a menudo se utiliza para medir el espesor y las propiedades ópticas de películas delgadas. El aspecto sobresaliente de esta técnica es que permite mediciones en tiempo real de forma rápida y precisa, sin alterar las condiciones del sistema. La elipsometría usa luz con una polarización conocida para caracterizar la muestra de interés. Su nombre proviene del análisis de la luz elípticamente polarizada, el elipsómetro cuenta con dos brazos, del primer brazo sale luz linealmente polarizada, que incide en la muestra, después de incidir, parte de ella es transferida, absorbida y otra más reflejada, convirtiéndose en luz con polarización elíptica, como se observa en la figura 10. Tal variación de la polarización se debe a las componentes s y p del coeficiente en reflectancia de la muestra, así como al viaje que hace la luz dentro de la misma (Fujiwara, 2007).



Figura 10 Esquema del funcionamiento de elipsometría. Una luz polarizada linealmente incide sobre la muestra, la interacción con la muestra conduce a diferentes amplitudes y fases para las polarizaciones p y s reflejadas, produciendo luz polarizada elípticamente (Tompkins y Hilfiker, 2016)

Polarización de la luz

La luz es una onda electromagnética transversal que viaja a través del espacio. El campo eléctrico (E) y magnético (B), son perpendiculares entre sí y ambos son perpendiculares a la dirección de propagación (z). Los dos campos vectoriales interactúan con las cargas de la materia, sin embargo la especificación del campo eléctrico E determina el vector del campo magnético B y permite limitarnos a la manipulación del primero.

El estado de polarización de la luz que viaja a lo largo del eje z, por ejemplo, se describe superponiendo dos campos eléctricos cuyas direcciones son paralelas a los ejes x e y. En este caso, podemos expresar la onda electromagnética que viaja a lo largo del eje z como la suma vectorial de los campos eléctricos E_x y E_y :

$$E(z,t) = E_X(z,t) + E_y(z,t) = \{E_{x0}exp[i(\omega t - Kz + \delta_x)]\}\hat{x} + \{E_{y0}exp[i(\omega t - Kz + \delta_y)]\}\hat{y}$$
(9)

donde x e y son vectores unitarios. Cuando describimos los estados de polarización, no se requieren los valores absolutos de las fases iniciales (δ_x , δ_y) sólo se tiene en cuenta la diferencia de fase relativa $\delta_y - \delta_x$. Del mismo modo, solo la diferencia de fase se tiene en cuenta en elipsometría espectroscópica.

Cuando las ondas electromagnéticas están orientadas en direcciones específicas, esta luz se denomina luz polarizada. En cambio, cuando la dirección oscilante de las ondas de luz es aleatoria, sin una dirección privilegiada, la luz es no polarizada, como ocurre normalmente con la luz natural. La polarización de la luz varía entre tres diferentes estados: lineal, elíptica y circular, que se determinan según la diferencia de fase entre las ondas de luz. Cuando $\delta_y - \delta_x = 0$, no hay diferencia de fase entre E_x y E_y y la orientación del vector descrito ($E_x + E_y$) es siempre 45°, que se refiere a la polarización lineal. Cuando $\delta_y - \delta_x = \frac{\pi}{2}$ el estado de polarización es conocida como polarización circular y cuando $\delta_y - \delta_x = \frac{\pi}{4}$ la polarización es elíptica.

La luz reflejada en una superficie también se polariza, dado que los coeficientes de Fresnel son diferentes para las componentes perpendicular (s) y paralela (p) al plano de incidencia. El cambio de amplitud y fase en la reflexión comprende el cambio en la polarización de la luz. La medición de ese cambio de polarización, es el fundamento de la elipsometría (Losurdo y Hingerl, 2013).

La elipsometría mide los parámetros elipsométricos Ψ y Δ que representan la diferencia de amplitud y fase entre las ondas (p) y (s) que se reflejan desde una superficie. A partir de ellos es posible obtener de forma indirecta las constantes ópticas y espesor de la muestra analizada.

Podemos expresar la diferencia de fase de la siguiente forma:

$$\Delta = \delta_1 - \delta_2 \tag{10}$$

En donde δ_1 y δ_2 definen la diferencia de fase entre (p) y (s) antes y después de la reflexión respectivamente.

Además de un cambio de fase, la reflexión también provoca un cambio en la amplitud que se define como:

$$\tan\Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \tag{11}$$

En donde r_p y r_s representan los coeficientes de reflexión total para la onda (p) y (s), que se derivan de los coeficientes de Fresnel de reflexión (r_p y r_s) (Tompkins y Hilfiker, 2016). La ecuación fundamental de la elipsometría se define entonces como:

$$\rho = tan\Psi e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s} \tag{12}$$

Siendo ρ la relación compleja de los coeficientes de reflexión total.

Por medio de los parámetros elipsométricos Ψ y Δ es posible obtener las propiedades ópticas del material estudiado, como el índice de refracción:

$$\tilde{\mathbf{n}} = n + ik \tag{13}$$

En donde la parte real *n*, describe la razón de velocidades de la luz en el vacío respecto a la del medio en que viaja la onda. El coeficiente de extinción *k*, describe la pérdida de la energía de las ondas en el material.

Análisis de datos

El análisis de datos en elipsometría requiere un modelo teórico o matemático que debe ser establecido para lograr la interpretación física de los resultados. La intención es encontrar un conjunto único de propiedades ópticas de cada una de las muestras que nos permita reproducir los parámetros elipsométricos Ψ y Δ medidos. El elipsometro permite medir el estado de polarizacion reflejado en la muestra, esto es la orientacion y excentricidad de la elipse emergente. Pero esto, por si solo no nos permite llegar a determinar las propiedades ópticas de la muestra, necesitamos un modelo teórico tal que simule la respuesta de un material hipotético ante una onda electromagnética incidente. La comparación entre la medida y el modelo nos irá indicando si la respuesta de nuestro material hipotético se parece a la del material real, de no suceder debemos modificar el material teórico. Para realizar el análisis elipsométrico se parte de proponer un modelo, el cual debe proponer espesores y constantes ópticas que faciliten el cálculo de la respuesta elipsométrica y logren estimar las propiedades ópticas experimentales del material. De esta forma, que el software consigue ajustar las curvas experimentales con el modelo propuesto, obteniendo la mejor coincidencia entre ellos utilizando un ajuste de mínimos cuadrados (MSE). Con elipsometría, es posible el análisis de muestras con estructuras diferentes, desde una sola interfaz hasta multicapas complejas en la que cada capa deberá describirse por su espesor y constantes ópticas. Existen distintos modelos matemáticos y físicos, todos ellos dependen del tipo de material que se quiera analizar, dividiendo el análisis en 3 tipos de materiales, dieléctricos, semiconductores y conductores. Si se tienen materiales dieléctricos se usa el modelo de Cauchy, de osciladores por Tauc-Lorentz o el modelo de aproximación de medio efectivo (EMA). Si nuestro material es semiconductor es recomendable usar el modelo de osciladores por Gauss, Tauc Lorentz o Cody Lorentz. Por último, para los materiales conductores se utiliza el modelo de Lorentz o EMA, además para el caso de los conductores, si el material tiene un grosor muy grande, el elipsómetro no logra determinarlo, pero si determina sus propiedades ópticas.

Modelo de Cauchy

El modelo de Cauchy es un modelo matemático que parte de las ecuaciones de dispersión, utilizada para materiales dieléctricos, donde el índice de refracción es descrito por tres parámetros llamados coeficientes de Cauchy (A, B, C):

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$$
(14)

El parámetro A es el índice de refracción, este no debe ser menor a 1 y ni mayor a 3, y B y C se refiere a la primera y segunda dispersión. Este modelo también es posible utilizarlo con materiales que tienen un coeficiente de extinción (K) muy pequeño.

Modelo de Aproximación de Medio Efectivo (EMA)

A menudo resulta necesario el análisis de materiales formados por más de un constituyente, con capas inhomogéneas e índices de refracción variable. Para construir un modelo adecuado, es conveniente definir una función dieléctrica efectiva que represente la respuesta dieléctrica del material. El modelo de aproximación de medio efectivo (EMA), propone sustituir un material heterogéneo por uno homogéneo con un índice refracción efectivo. Las expresiones para los modelos de EMA actuales, se derivan
considerando que las ondas de luz electromagnética inciden en un material dieléctrico y provocan su polarización eléctrica como se muestra en la figura 11. De tal forma el modelo de aproximación de medio efectico es la suma de polarizabilidades de todos los componentes en el medio calculados por la expresión de Clausius-Mossotti.



Figura 11 Dieléctrico en el campo eléctrico externo E. Cavidad esférica microscópica de radio L

Para llegar a esta ecuación se toma en cuenta la relación de los efectos de campo local. Si se aplica un campo eléctrico externo (*E*) a un material dieléctrico como en la figura 11, este sufrirá una polarización que indica la formación de un momento dipolar en respuesta al campo eléctrico aplicado. La polarización dieléctrica se define por un vector *P*, cuya dirección va de la carga negativa a positiva, provocando la acumulación de cargas en la superficie del material. En consecuencia se forma una cavidad esférica de radio *r* en el dieléctrico y dentro de esta cavidad hay vacío con permitividad ε_0 . Estos campos eléctricos *E'* generados por polarización de cargas son referidos como la cavidad de campo de Lorentz (Fujiwara, 2007).

El campo de la cavidad de Lorentz E' se define como:

$$E' = \int_0^{\pi} (L^{-2})(2\pi L\sin\theta)(Ld\theta)(P\cos\theta)(\cos\theta) = \frac{4\pi P}{3}$$
(15)

Donde *P* es la polarización dieléctrica, (*Pcos* θ) representa la densidad de carga de polarización en la superficie del círculo que se muestra en la figura y (*cos* θ) representa el campo eléctrico formado en el centro de la esfera. Se supone que el campo *E*' es independiente del tamaño de *L*. El campo eléctrico local es $E_{loc} = E + E'$, que equivale a:

$$E_{loc} = E + \frac{P}{3\varepsilon_0} \tag{16}$$

Considerando N_e como el número de electrones en el dieléctrico la polarización se puede escribir como:

$$P = N_e \alpha E_{loc} \tag{17}$$

Donde α indica la polarizabilidad que representa la proporción de la polarización dieléctrica, si sustituimos en la ecuación 16 obtenemos:

$$P = \frac{N_e \alpha E}{(1 - \frac{N_e \alpha}{3\varepsilon_0})} \tag{18}$$

Si consideramos la permitividad dieléctrica, que indica la tendencia del material a polarizarse al aplicar un campo eléctrico externo:

$$\varepsilon = 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 E} = 1 + \chi \tag{19}$$

Podemos sustituir la ecuación y 18 en la ecuación 19 y obtener la relación Clausius-Mossotti:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{N_e \alpha}{3\varepsilon_0} \tag{20}$$

La ecuación 20 conecta la propiedad microscópica del material, la polarizabilidad (α), con la respuesta dieléctrica macroscópica (ϵ).

Para un material heterogéneo compuesto de elementos a y b (átomos/moléculas), cada uno presenta una polarizabilidad diferente α_a y α_b . Para esta situación es aplicable la ecuación de Lorentz-Lorenz:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = f_a \frac{\varepsilon_a - 1}{\varepsilon_a + 2} + (1 - f_a) \frac{\varepsilon_b - 1}{\varepsilon_b + 2}$$
(21)

donde las f's son las fracciones de volumen de los componentes. Si a y b no son elementos en el vacío, sino que están en material huésped con una respuesta dieléctrica ε_h , entonces se obtiene la ecuación de Maxwell-Garnet:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_h}{\varepsilon + 2\varepsilon_h} = f_a \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_h}{\varepsilon_a + 2\varepsilon_h} + (1 - f_a) \frac{\varepsilon_b - \varepsilon_h}{\varepsilon_b + 2\varepsilon_h}$$
(22)

Si *a* se considera como el material huésped, tendremos una mezcla de elementos de *b* en *a* ($\varepsilon_a = \varepsilon_h$) es decir:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_a}{\varepsilon + 2\varepsilon_a} = (1 - f_a) \frac{\varepsilon_b - \varepsilon_a}{\varepsilon_b + 2\varepsilon_a}$$
(23)

Por otra parte, Bruggeman propone $\varepsilon = \varepsilon_h$, estableciendo la aproximación de medio efectivo (EMA):

$$f_a \frac{\varepsilon_a - \varepsilon}{\varepsilon_a + 2\varepsilon} + (1 - f_a) \frac{\varepsilon_b - \varepsilon}{\varepsilon_b + 2\varepsilon} = 0$$
⁽²⁴⁾

El modelo de EMA supone que el tamaño de las inclusiones es mucho menor que la longitud de onda de la luz con la que se ilumina, en donde cada componente conserva su respuesta dieléctrica original (Losurdo e Hingerl, 2013; Fujiwara, 2007).

Modelo de Osciladores

Un modelo físico utilizado en elipsometría para el análisis de materiales absorbentes y transparentes es el modelo de osciladores, estos se basan en describir la interacción del material con las ondas electromagnéticas incidentes, por lo tanto, generalmente describe la función dieléctrica compleja. Describir el principio de este modelo físico resulta análogo al de un oscilador armónico clásico, que es uno de los sistemas más estudiados por la física.

En un modelo de oscilador armónico clásico, cuando se tiene una masa colgada a un resorte, la masa describe un movimiento oscilatorio al recibir una fuerza de impulso, cuando la fuerza coincide con la frecuencia de resonancia del sistema, ocurre la absorción de energía. En el caso de elipsometría, la luz incidente proporciona la fuerza impulsora y el material logra una vibración resonante que absorbe esta energía. El modelo de osciladores completa entonces un átomo con electrones unidos al núcleo por medio de un resorte, oscilando en un fluido viscoso. El movimiento del electrón se describe por la ecuación de movimiento:

$$m_e \frac{d^2 x}{dt^2} = -m_e \Gamma \frac{dx}{dt} - m_e \omega_0^2 x - eE_0 e^{(i\omega t)}$$
⁽²⁵⁾

Donde *m* es la masa del electrón, *e* la magnitud de la carga electrónica. El campo E_0 es el campo eléctrico local actuando en el electron como una fuerza motriz. El término $m_e \Gamma \frac{dx}{dt}$ representa el coeficiente de amortiguamiento y proporciona un mecanismo de pérdida de energía. El término $m_e \omega_0^2 x$ es la fuerza de restauración de la ley de Hooke, ω_0 es la frecuencia resonante del resorte. Mediante esta oscilación forzada, el electrón oscila a la misma frecuencia que el campo eléctrico ($e^{(i\omega t)}$). La solución a la ecuación es: Calculando la primera y segunda derivada:

$$\frac{dx}{dt} = ia\omega e^{(i\omega t)} \quad ; \frac{d^2x}{dt^2} = -a\omega e^{(i\omega t)} \tag{27}$$

Sustituyendo en la ecuación 25 obtenemos:

$$a = -\frac{eE_0}{m_e} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\Gamma\omega}$$
⁽²⁸⁾

Dado que el número de electrones por unidad de volumen es N_e , la polarización dieléctrica se presenta como:

$$P = -eN_e x(t) \tag{29}$$

Sustituyendo la ecuación 26 en 29 se llega a:

$$P = -eN_e a e^{(i\omega t)} \tag{30}$$

Considerando la permitividad expresada por la siguiente relación:

$$\varepsilon = 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 E} = 1 + \chi \tag{31}$$

Podemos sustituir la ecuación 30 en 31 y sustituir $E = E_0 e^{(i\omega t)}$ para llegar a la expresión de la función dieléctrica de un solo oscilador:

$$\varepsilon = 1 + \frac{e^2 N_e}{\varepsilon_0 m_e} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\Gamma\omega}$$
(32)

Si multiplicamos por $(\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega)$ obtenemos:

$$\varepsilon_{1} = 1 + \frac{e^{2}N_{e}}{\varepsilon_{0}m_{e}} \frac{(\omega_{0}^{2} - \omega^{2})}{(\omega_{0}^{2} - \omega^{2})^{2} + \Gamma^{2}\omega^{2}}$$
(33)

$$\varepsilon_2 = 1 + \frac{e^2 N_e}{\varepsilon_0 m_e} \frac{\Gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2}$$
(34)

Que conforma la función dieléctrica compleja $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$, en donde $\varepsilon 1$ describe cómo el campo eléctrico puede distorsionar la distribución de carga dentro de un material y el componente imaginario, $\varepsilon 2$, describe las propiedades de absorción del material.

Para más de un oscilador, la fórmula de Lorentz es una suma como:

$$\varepsilon = 1 + \sum_{j} \frac{A_j}{\left(En_{0j}^2 - En^2\right) + i\Gamma_j En}$$
⁽³⁵⁾

La energía de fotón *En* es proporcional a ω . El subíndice *j* denota el *j*-ésimo oscilador, **A** es conocida como la fuerza del oscilador. En la figura 12 es observable la dependencia de la frecuencia de ε_1 y ε_2 . Excepto para una pequeña región estrecha cerca de ω_0 , ε_1 aumenta con el aumento de la frecuancia, lo que se conoce como dispersión normal. Sin embargo hay una región cercana de ω_0 conocida como dispersión anómala.



Figura 12 Dependencia de la frecuencia de ɛ1 y ɛ2 (Wooten,1972)

Los osciladores en general describen la función dieléctrica por medio de cuatro parámetros, de los cuales, tres representan la función dieléctrica imaginaria ε_2 : energía central (frecuencia de resonancia), amplitud y ensanchamiento. El cuarto parámetro se usa para desplazar el componente real de la función dieléctrica (Wooten, 1972; H. Fujiwara, 2007; Tompkins y Hilfiker, 2016).

3.3.3 Espectrometría de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

La técnica de espectrometría de fotoeclectrones emitidos por rayos X (XPS), puede diferenciar la composición química entre la superficie y el volumen de un material y detectar estados de oxidación de elementos constituyentes.

En esta técnica, un fotón de rayos X con energía hu, incide en la muestra y expulsa un electrón de los niveles centrales del átomo con energía (E_B) (Figura 13).La energía cinética (E_k) del fotoelectrón es la

cantidad experimental medida por el espectrómetro, que dependerá de la energía fotónica de los rayos X empleados y, por lo tanto, no es una propiedad intrínseca del material. La energía de enlace de los electrones (E_B) permite identificar los elementos involucrados, se define como la diferencia entre la energía del fotón primario (hu) y la energía cinética del fotoelectrón (E_k):

$$E_B = h\upsilon - E_k - W \tag{36}$$

Donde W es la función de trabajo del analizador. Como las tres cantidades en el lado derecho de la ecuación son conocidas o medibles, es simple calcular la energía de enlace del electrón (F. Watts y Wolstenholme, 2003).



Figura 13 Esquema del proceso de XPS (F. Watts y Wolstenholme, 2003)

3.3.4 Prueba de Rayado

La prueba de rayado se utiliza ampliamente en las industrias de los recubrimientos como carburos, nitruros, óxidos etc. El evaluar la respuesta mecánica del recubrimiento permite conocer la calidad y durabilidad de las películas delgadas. La técnica consiste en estimar la fuerza de adherencia y resistencia al daño de un recubrimiento en función de una fuerza normal aplicada; esto se logra por medio de una punta de diamante de geometría definida que penetra la superficie de la muestra con una velocidad constante y una fuerza normal definida (constante o progresiva). El daño del rayado se evalúa posteriormente con un microscopio óptico o electrónico. La respuesta mecánica del material dependerá de la dureza, elasticidad, estructura y rugosidad de la superficie de la muestra, y a su vez de los parámetros de prueba como la geometría de la punta y la velocidad de la carga aplicada. Como se observa en la figura 14, la fuerza tangencial sobre la punta, es la fuerza que se opone al movimiento relativo entre el indentador en movimiento y la superficie que está siendo rayada por la punta y que es perpendicular a la fuerza normal ejercida por la misma.

Los niveles de daño que presenta la muestra se clasifican por categorías, es decir, se definen niveles progresivos específicos, asociados con las fuerzas normales aplicadas que se conoce como carga crítica (L_C) , para un mismo recubrimiento se pueden definir más de un nivel de carga crítica (L_{CN}) .

Los modos principales de la técnica son con carga constante o carga progresiva. En el primero la fuerza normal aplicada a la punta se mantiene constante durante toda la distancia del rayado; en el modo progresivo la fuerza normal aplicada a la punta incrementa linealmente a medida que se mueve por la superficie de la muestra (ASTM international, 2010)



Figura 14 Esquema de prueba de rayado sobre película delgada (ASTM international, 2010)

Capítulo 4 Justificación

La erosión iónica es una técnica muy utilizada y bien estudiada para el crecimiento de películas delgadas, que permite el control de los parámetros de crecimiento según las propiedades buscadas en la aplicación de los recubrimientos. Si bien, algunos de los principales inconvenientes de la erosión iónica DC, es el envenenamiento del blanco y la presencia de arcos. La erosión iónica DC pulsada permite el crecimiento de películas con propiedades mejoradas que evita el envenenamiento del blanco, disminuye la presencia de arcos y además acelera la tasa de crecimiento (Kelly et al., 2003).

El esfuerzo por manipular la atmosfera del proceso, y obtener películas repetibles ha llevado a diferentes investigadores al estudio del plasma con la intención de entender el proceso de formación de las películas y al mismo tiempo sus propiedades delgadas (Posada, Jubault, Bousquet, Tomasella, & Lincot, 2015; Sanginés et al., 2018). Sin embargo encontrar los parámetros ideales de crecimiento en la mayoría de las ocasiones es todavía un reto. En especial el estudio del plasma de fuentes pulsadas es mínimo ya lo reportado en la literatura.

Este trabajo de tesis se hace un estudio del crecimiento de películas de nitruro de titanio (TiN), por fuente DC y DC pulsada, analizando el plasma de emisión para cada una de las fuentes, y el comportamiento de las especies presentes en el por medio de espectroscopia de emisión óptica y elipsometría espectroscópica. La finalidad es lograr relacionar las propiedades fundamentales de las películas como lo son la estructura, propiedades ópticas y mecánicas, con las características del plasma. Con esta investigación se pretende mejorar control del proceso de erosión iónica y lograr estimar ciertas propiedades deseadas de las películas.

5.1 Hipótesis

Es posible monitorizar y controlar el crecimiento de películas de nitruro de titanio por erosión iónica reactiva DC y DC pulsada por medio de elipsometría espectroscópica y espectroscopia *in situ*.

5.2 Objetivos generales

- Controlar por medio de espectroscopia y elipsometría *in situ* el crecimiento de películas delgadas de nitruro de titanio por la técnica de erosión iónica DC y DC pulsada para garantizar su reproducibilidad
- Analizar y comparar las propiedades estructurales, mecánicas y ópticas de las películas de nitruro de titanio obtenidas por ambas técnicas.

5.3 Objetivos específicos

- Encontrar las condiciones de depósito del nitruro de titanio utilizando erosión iónica reactiva DC y erosión iónica reactiva DC pulsada.
- Lograr la reproducibilidad de las películas de nitruro de titanio por medio de la monitorización óptica *in situ.*
- Determinar las propiedades mecánicas, ópticas y estructurales de las películas de nitruro de titanio crecidas con la técnica DC y DC pulsada.
- Comparar y analizar espectros de emisión del plasma por la técnica DC y DC pulsada para relacionarlos con las propiedades de la película.

6.1 Descripción del arreglo experimental

El sistema consiste en una cámara de vacío esférica Kurt Lesker de doble cañón. La cámara cuenta con dos ventanas superiores de cuarzo que permiten adaptar el elipsómetro para la caracterización en tiempo real de las propiedades ópticas de la película de TiN. El elipsómetro se encuentra posicionado con una inclinación de 59° respecto a la normal del portasustrato. Además, el sistema de vacío cuenta con una ventana lateral de cuarzo que facilita colectar la luz de emisión del plasma. Esta luz pasa a través de una lente de cuarzo de 2″ de diámetro y con una distancia focal de 20 cm y se enfoca alineada a ~3 mm de la superficie del blanco. Se recolecta esta luz por una fibra óptica colocada ortogonalmente a la cámara frente a la ventana, y conectada a un espectrómetro. En la figura 15 se representa la configuración del sistema.



Figura 15 Cámara de vacío esférica de doble cañón, el sistema dispone de una configuración que permite realizar OES y elipsometría *in situ*

Los sustratos utilizados para los depósitos de TiN fueron obleas de silicio con orientación (1 0 0). La distancia entre el blanco y el sustrato es de aproximadamente 4 cm. El gas inerte para producir el plasma fue el argón con 99.999% de pureza y como gas reactivo se utilizó el nitrógeno de ultra alta pureza

99.999%. El flujo de argón y nitrógeno se ingresa a la cámara por medio de 2 controladores de flujo marca Aalborg de 0 a 50sccm ±3% y 0 a 10sccm±3%, para el gas de argón y nitrógeno, respectivamente. Estos controladores de flujo se conectan a una computadora con puertos especiales, donde se utiliza un programa diseñado en el laboratorio que controla la cantidad de flujo de gas a insertar dentro del sistema de vacío.

El magnetrón utilizado es marca Kurt Lesker, modelo TORUS, de forma cilíndrica ubicado a 45° con respecto al portamuestras. Cuenta con el cátodo interior polarizado negativamente de 2 " de diámetro y está conectado en serie a un sistema de enfriamiento de agua (Thermo Scientific TF-900), que evita su sobrecalentamiento. El plasma es generado por medio de una fuente de corriente directa Advanced Energy MDX-3000 de 500 W y una fuente Advanced Energy PINNACLE PLUS+ 10 kW para la erosión iónica DC pulsada.

El vacío dentro de la cámara se produce por una bomba mecánica (LEYBOLD TRIVAC D-16 B) y una bomba turbomolecular (TURBOTRONIK NT 151/361) también conectada al sistema de enfriamiento, que permiten alcanzar una presión de 4x10⁻⁶ torr aproximadamente. La presión del sistema fue determinada con un sensor de cátodo frío (Leybold PENNINGVAC PTR 237 N).

6.2 Preparación de películas de nitruro de titanio (TiN) por erosión iónica reactiva

Para iniciar con el crecimiento de películas de TiN, se coloca el blanco de titanio en el magnetrón y el sustrato de silicio en el portamuestra, como se indica en la figura 15. El sustrato se corta previamente a una medida aproximada de 2 cm x 1.5 cm, y se limpia cuidadosamente con alcohol isopropílico al 99%. Después de limpiar y colocar el sustrato en el porta-muestras es necesario colocar el portamuestra a 8 mm de altura, para que la muestra sea detectada correctamente por el elipsómetro. Posteriormente, se alinea el elipsómetro y se mide el grosor del óxido nativo sobre el sustrato. Si el MSE señala un error debajo de 4 con un grosor de óxido nativo ~2 nm, indica que todo está en orden, el sustrato está limpio y alineado correctamente. La cámara está lista para cerrarse e iniciar el vacío hasta alcanzar una presión aproximada de 4.5 μTorr, en un tiempo de 5 horas regularmente.

Cuando se llega a la presión deseada, el sistema está listo para iniciar el experimento. Antes de comenzar, es de vital importancia seguir un proceso metodológicamente para evitar cualquier tipo de error o percance que pueda dañar el equipo o el experimento. Los pasos a seguir se indican en el siguiente diagrama de flujo (figura 16).



Figura 16 Diagrama de flujo indica los pasos previos al inicio del experimento

6.2.1 Limpieza del blanco

En el proceso de crecimiento de películas por erosión iónica, el primer paso es la limpieza del blanco. Cuando un blanco se expone a la atmósfera se forma una capa de óxido sobre su superficie, además de considerar posibles contaminaciones por depósitos anteriores, es necesario realizar una limpieza del blanco previa al depósito. La cámara cuenta con un obturador manual (figura 15) que debe permanecer cubriendo a la muestra durante la fase de limpieza. Se inicia introduciendo 20 sccm de Ar a la cámara por medio de los controladores de flujo y se enciende el plasma, los iones de argón son atraídos hacía el blanco y comienzan a erosionar el material. Por medio de OES se monitoriza el espectro de emisión del argón cerca del blanco. Cuando la intensidad de la línea monitorizada de argón se estabiliza (Ar I, 696.53 nm), se asume que se han removido las impurezas, es decir que el blanco está limpio y el sistema está listo para introducir el gas reactivo (N₂) e iniciar el depósito. La monitorización temporal de las líneas espectrales, se realiza por medio del Programa Plasmonitor, diseñado en el laboratorio (SAOM-Lab), y del que se hablará con más detalle en secciones posteriores.

6.2.2 Descripción del proceso de depósito

Una vez limpio el blanco se puede dar inicio al proceso de mezcla, en este proceso se introduce el gas reactivo de nitrógeno (N₂), se monitoriza además de las líneas de emisión del gas de Ar, las líneas de emisión del nitrógeno, para iniciar este proceso de mezcla, se ajusta la presión adecuada de trabajo y se esperar a que las líneas se estabilicen nuevamente, esto se hace nuevamente con el programa Plasmonitor, una vez estabilizadas y con la presión adecuada se abre el obturador, para destapar el sustrato e iniciar el proceso de depósito de la película.

Durante el tiempo de depósito es necesario activar la adquisición de los parámetros elipsométricos (Psi y Delta) para observar las propiedades ópticas y el grosor de la película en tiempo real.

Una vez que el elipsómetro indique el espesor deseado de la película, se cierra el obturador, se detiene el elipsómetro, se saca el gas reactivo y se espera la estabilización de la línea de argón para apagar la fuente y detener el espectrómetro. Ya apagado el sistema, se saca el gas de argón. Se cierra la compuerta de la turbomolecular y la bomba mecánica para proteger ambos equipos. Se abre la válvula de escape para poder sacar la película y los demás componentes internos, los cuales se someten a un proceso de limpieza.

6.2.3 Búsqueda de condiciones de depósito

En la sección anterior se describió en detalle el proceso de depósito de cada experimento que se realiza con la técnica de erosión iónica. Para llegar a establecer las condiciones óptimas de depósito, es decir, encontrar la potencia, flujos de gases, presión de trabajo, distancia blanco-sustrato adecuada, se realiza previamente un extenso trabajo de experimentación y análisis. Este trabajo, se inició con experimentos de variación de parámetros, flujo, potencia y presión de trabajo; no solo con la finalidad de encontrar las propiedades óptimas del nitruro de titanio (TiN), si no, para comprender como se comporta la emisión del plasma, es decir, los cocientes de líneas espectrales entre Ar, N₂ y O₂ con respecto a los diferentes parámetros seleccionados (flujo de gases, potencia y presión), y de esta forma lograr correlacionarlos a las propiedades ópticas de la película. En el capítulo 7 de análisis y resultados se muestran y discuten los experimentos de variación de parámetros realizados para la fuente DC y DC pulsada.

6.3 Caracterizaciones in situ

6.3.1 Espectroscopia de emisión óptica

Se utilizó la espectroscopía de emisión óptica durante cada depósito, los espectros del plasma fueron adquiridos cerca del blanco (~3 mm) y se utilizó una lente de 2" de diámetro con 20 cm de distancia focal. La luz del plasma fue colectada por una fibra óptica de cuarzo de 200 µm, y apertura numérica de 0.22. Esta luz fue procesada por medio de un espectrómetro (Thorlabs CCS-200) con rango espectral de 200 a 1000 nm. El tiempo de integración en cada espectro varió según el experimento y la fuente utilizada (DC o DC pulsada).

Para la monitorización de las especies en el plasma y análisis de cocientes de línea se hizo una cuidadosa identificación de líneas espectrales, el objetivo fue elegir las líneas más representativas del elemento, es decir, las de mayor intensidad y que estuvieran aisladas. Las líneas de referencia se obtuvieron de la base de datos "National Institute of Standards and Technology" (NIST por sus siglas en inglés). En la figura 17 se muestra la línea de Ar I 696.5 nm monitorizada durante cada uno de los experimentos. Para una identificación correcta de líneas espectrales se utilizó un polinomio de calibración de segundo orden y como referencia se usó una fuente de luz de mercurio.



Figura 17 Identificación de línea espectral de argón (Ar I 696.5); monitoreada durante cada experimento

Se identificaron líneas espectrales para cada uno de los elementos en el plasma, para el crecimiento de nitruro de titanio se identificaron líneas de argón (Ar l 696.5 nm), nitrógeno (N₂ 380.5 nm) y titanio (Ti l 468.19 nm). La monitorización de las líneas durante cada experimento se logró con la ayuda del software "Plasmonitor" elaborado en el laboratorio de síntesis y análisis óptico de materiales. Con este programa es posible monitorizar las líneas espectrales durante cada fase del experimento.

El "Plasmonitor" nos dice la intensidad de una línea en específico, en este caso las 3 líneas de Ar, N₂, y Ti, con respecto al número de archivo, el espectrómetro graba un archivo cada determinado tiempo y el "Plasmonitor" lo analiza y lo despliega. El programa Plasmonitor se utiliza en 2 formas, una de forma *in situ* donde se localiza la posición del punto más intenso, esto se hace durante el crecimiento de la capa, se utiliza para el proceso de limpieza del blanco, esto garantiza la reproducibilidad de la película, y después la inserción del gas reactivo, aquí se determina si los gases ya se encuentran mezclados. Una vez terminado el experimento se realiza un procesamiento más riguroso de las líneas espectrales, forma ex -situ, para calcular la intensidad se obtiene una integral de la línea previamente identificada a estudiar y se cuantifica el área bajo la curva del pico de la intensidad máxima de cada línea, el estudio ex.-situ se explicará de forma más detallada más adelante.

Para el análisis espectral de líneas *in situ*, en el recuadro de la figura 18, el programa nos dice la estabilidad de la línea a través de una derivada del gas reactivo respecto al argón y del material del blanco (en nuestro

caso titanio) respecto a la línea de argón y calcula un ajuste lineal de los valores cada 25 o 75 espectros, los cuales indican si el plasma presenta alguna variación a corto y largo plazo. De esta forma el programa toma 25 puntos en el tiempo, y se hace el ajuste lineal, calculando la pendiente que forman estos puntos y es lo que se coloca en la gráfica (ej: Archivo 30-55, 31-56 etc). La gráfica se va moviendo hasta que la derivada se aproxima a cero, es decir la variación de las líneas de emisión es mínima y el plasma se vuelve constante.



Figura 18 Programa "Plasmonitor" durante experimento de TiN.

En la fase de limpieza la estabilización nos indica la remoción de impurezas, en la fase donde se introduce el gas reactivo, nos indica que se llegó a un equilibrio entre la formación de compuesto y la mezcla del gas reactivo con el gas inerte. Una vez estabilizado el plasma en el proceso de mezcla se puede dar comienzo al depósito de la película, esto se hace retirando el obturador del sustrato, como el obturador ya está depositado, el sistema detecta que el ánodo se aleja y se refleja como una variación en el plasma, haciendo que el voltaje cambie, pero a los segundos vuelve a la normalización, en la figura 18, se observa que al momento de abrir el obturador manual hay un salto en las líneas de argón, estabilizándose conforme avanza. En la figura 18 se observa cada una de las fases del experimento.

6.3.2 Elipsometría

Se utilizó un espectro-elipsómetro Woollam M-2000 con un rango espectral de 180 a 1700 nm, a un ángulo de 59 grados, montado en el sistema de erosión iónica, como se observa en la figura 15. El equipo cuenta con dos brazos, por uno de ellos se incide el haz de luz de xenón y deuterio. En el otro brazo se encuentra el colector. Para iniciar el análisis de las propiedades ópticas el elipsómetro se alineó, asegurando que la luz que incide sobre la muestra cae sobre el colector, si no cae la luz sobre el colector, esta se debe alinear manualmente sobre el brazo del colector, y después se realiza un ajuste fino con unos tornillos micrométricos, esto se hace con el software de Wollam. Una vez lista la calibración se realiza un modelo de EMA para conocer el material sintetizado, su grosor, propiedades ópticas y la contribución de los posibles materiales presentes. Para el caso de TiN, es habitual la presencia de TiO₂ y huecos por lo que el modelo se propuso con estos tres componentes (TiN, TiO₂, huecos). Cuando comienza el crecimiento de la película el modelo comienza a ajustarse a los datos experimentales como se describió en la sección 3.3.2.

7.1 Resultados in situ de películas de TiN por fuente DC pulsada

7.1.1 Espectroscopia del plasma

Se comenzó el crecimiento de películas delgadas de nitruro de titanio (TiN) por erosión iónica DC pulsada, utilizando un blanco de titanio de 2 " de diámetro por 0.250" de espesor (99.999%, Kurt Lesker). Se añadió el gas de argón (Ar) y como gas reactivo el nitrógeno (N₂). Se analizaron e identificaron las líneas del espectro de emisión del plasma más representativas de cada especie presente como N₂, N₂ ⁺, Ti, Ar, A r⁺, que se muestran en la Tabla 1, donde se especifica cada una de las líneas con su longitud de onda, estas fueron analizadas en todos los experimentos de este trabajo. Como se observa además en la tabla, las especies ionizadas se identificaron con longitudes de onda distintas a las especies neutras, esto debido a que los niveles de energía de un átomo ionizado son completamente diferentes de los del mismo átomo cuando es neutral, y por lo tanto, la longitud de onda de las líneas de emisión también lo son.

Un análisis detallado espectral del plasma se llevó a cabo al finalizar cada depósito, por medio de un conjunto de programas elaborados en casa; estos permiten determinar el comportamiento de cada línea de emisión durante cada una de las fases del experimento.

Especie	Longitud de onda (λ)
Ar	696.5
Ar ⁺	476.5
Ti	466.7
N ₂	380.5
N_2^+	391.4

 Tabla 1
 Líneas identificadas en el plasma de depósito de TiN, utilizando base de datos del NIST.

7.1.2 Espectroscopia del plasma con flujo variable

Para comprender el comportamiento de las especies en el plasma se inició con experimentos de variación de parámetros, se eligieron 3 potencias distintas y para cada una de las potencias se realizó una variación en el flujo de nitrógeno (N₂), manteniendo los demás parámetros constantes (presión de trabajo, distancia blanco-sustrato, etc). En las Tablas 2,3 y 4 se especifican las condiciones utilizadas en cada uno de los

experimentos. La frecuencia (F) y el tiempo inverso (τ_{rev}) de salida fueron 60kHz y 5µs, respectivamente en todos los experimentos. Donde Pb es la presión inicial, Pt es la presión de trabajo, P es la potencia.

Potencia = 200W				
Escalón	Flujo N₂ (sccm)	Flujo Ar (sccm)	TD (min)	Voltaje (V)
0	0	25	1	353
1	1	25	1	353
2	1.5	25	1	360
3	2	25	1	370
4	2.6	25	1	373
5	2.8	25	1	372
6	3	25	1	374
7	3.5	25	1	377
8	4	25	1	377

 Tabla 2 Experimento de variación de flujo de N₂, P: 200 W, Pb: 4 x10⁻⁶ Torr, Pt: 2.5 mTorr, TD: tiempo de depósito.

Tabla 3 Experimento de variación de flujo de N₂, P: 300 W, Pb: 1.6 x10⁻⁶ Torr, Pt: 2.5 mTorr, TD: tiempo de depósito.

Potencia = 300W				
Escalón	Flujo N₂ (sccm)	Flujo Ar (sccm)	TD (min)	Voltaje (V)
0	0	25	1	375
1	1	25	1	374
2	1.5	25	1	376
3	2	25	1	383
4	2.5	25	1	390
5	3	25	1	396
6	3.5	25	1	397
7	4	25	1	397
8	4.5	25	1	395
9	5	25	1	395
10	5.5	25	1	395
11	6	25	1	395
12	6.5	25	1	395
13	7	25	1	396
14	7.5	25	1	394

Potencia = 400W				
Escalón	Flujo N₂ (sccm)	Flujo Ar (sccm)	TD (min)	Voltaje (V)
0	0	25	1	295
1	1	25	1	285
2	1.5	25	1	285
3	2	25	1	288
4	2.5	25	1	292
5	3	25	1	296
6	3.5	25	1	300
7	4	25	1	302
8	4.5	25	1	303
9	5	25	1	303
10	5.5	25	1	302
11	6	25	1	303
12	6.5	25	1	303
13	7	25	1	303

Tabla 4 Experimento de variación de flujo de N₂, P: 400 W, Pb: 2.7 x10⁻⁷ Torr, Pt: 2.5 mTorr, TD: tiempo de depósito.

Durante cada experimento se promedió el cociente de intensidad de las líneas seleccionadas, N_2 , N_2^+ , Ar^+ y Ti respecto a Ar. La gráfica 19 muestra los cocientes de línea en relación al flujo de N_2 para cada una de las potencias, además se indica el voltaje del cátodo según la cantidad de flujo introducido.

Al realizar los experimentos sin flujo de N₂ dentro de la cámara, se observa un aumento en la potencia y la intensidad de los cocientes Ti/Ar y Ar⁺/Ar incrementan visiblemente según se observa en la figura 19a para la potencia de 200W, 19c para 300W y 19e para 400W. Esto indica que el incremento de la potencia da como resultado una mayor energía para producir mayor excitación e ionización y a su vez una mayor erosión del blanco.

En los experimentos posteriores, al ir incrementando el flujo de N₂, los cocientes de línea mostraron un decremento en los experimentos con diferentes potencias, por ejemplo, en la curva de Ti/Ar disminuye de forma pronunciada con el aumento de nitrógeno a lo largo del experimento y la curva para Ar⁺/Ar decae levemente, es decir, que el aumento del flujo de nitrógeno hace que la tasa de excitación de los átomos de argón se vuelva ligeramente más lenta. En cuanto a los cocientes de N₂/Ar y N₂⁺/Ar incrementan apenas visiblemente con el suministro de una cantidad de nitrógeno determinada.

El voltaje en las figuras 19b, 19d y 19f refleja la modificación de la impedancia con el incremento del gas reactivo, y su comportamiento coincide con los cocientes de línea, en donde se puede distinguir los dos modos característicos en la erosión iónica reactiva.

- El **modo metálico** se manifiesta en flujos de N₂ bajos.
- El **modo envenenado** se percibe con el aumento repentino del voltaje con cierta cantidad de gas reactivo, indicando la nitruración del blanco.

Para la potencia de 300 W el máximo en el voltaje se observó en 3.5 sccm de N₂ y para 400 W en 4.5 sccm, es decir, que la transición del modo metálico al modo envenado se recorre ligeramente con el aumento de la potencia, para 200 W el comportamiento del voltaje es complicado de describir. Con el envenenamiento del blanco, se sabe que la tasa de erosión disminuye, por lo que es necesario encontrar un flujo de N₂ conveniente que permita obtener TiN estequiométrico sin retardar demasiado la tasa de crecimiento.



Figura 19 Variación de flujo de N₂ respecto a la intensidad del cociente de líneas y voltaje (a), (b) 200 W (c), (d) 300 W (e), (f) 400 W.

Como se señaló anteriormente, los cocientes de línea N₂/Ar y N₂⁺/Ar se manifestaron débilmente cuando el flujo de N₂ era alto y el envenenamiento notable. Este comportamiento se percibe claramente en la figura 20, correspondiente al experimento de 300 W. Se analiza el espectro de emisión en la región donde las líneas de N₂ (380.5) y N₂⁺ (391.4) aparecen, al añadir diferentes flujos de N₂. Las líneas del gas reactivo se observan con dificultad con el flujo de 5 sccm y parecen estar ausentes con flujos menores, sin embargo los picos de Ti claramente disminuyen a medida que aumenta el gas reactivo, esto es un indicativo que el gas de N₂ está reaccionando con el Ti, formando el compuesto de TiN cerca del blanco.



Figura 20 Espectros de emisión usando un blanco de titanio y distintos flujos N₂ en la región de aparición del nitrógeno, P: 300W.

7.1.3 Crecimiento de películas de TiN con flujo variable y caracterización elipsométrica

De las gráficas de la figura 19 se eligieron tres regiones para el crecimiento de películas de TiN, es decir tres cantidades de flujo de N₂ para cada potencia (200W, 300W y 400W). Las condiciones utilizadas y la intensidad de los cocientes de línea se encuentran en la Tabla 5. Por medio de elipsometría se caracterizó

cada escalón en tiempo real, permitiéndonos conocer el espesor y las propiedades ópticas de cada capa de forma casi instantánea, sin necesidad de romper el vacío.

Potencia	= 200W							
Escalón	Flujo N2 (sccm)	TD (seg)	Voltaje (V)	Grosor (nm)	Ti/Ar	Ar⁺/Ar	N ₂ /Ar	N₂⁺/Ar
1	5.5	11	348	8	0.086	0.068	0.047	0.056
2	4.5	11	345	6.55	0.097	0.075	0.036	0.040
3	3.5	11	345	10.13	0.115	0.080	0.030	0.028
Potencia	= 300 W							
Escalón	Flujo N₂ (sccm)	TD (seg)	Voltaje (V)	Grosor (nm)	Ti/Ar	Ar⁺/Ar	N ₂ /Ar	N₂⁺/Ar
1	5.5	11	373	12	0.184	0.1140	0.046	0.05561
2	4.5	11	373	10.83	0.218	0.1256	0.040	0.04278
3	3.5	11	270	22.98	0.267	0.1435	0.002	0.0356
Potencia = 400 W								
Escalón	Flujo N₂ (sccm)	TD (seg)	Voltaje (V)	Grosor (nm)	Ti/Ar	Ar⁺/Ar	N ₂ /Ar	N₂⁺/Ar
1	5.5	17	294	31.19	0.358	0.2132	0.053	0.07098
2	4.5	11	294	15.30	0.413	0.2316	0.005	0.05174
3	3.5	12	290	16.29	0.473	0.2511	0	0.03243

Tabla 5 Condiciones de depósito de películas de TiN con variación de flujo de N₂ a distintas potencias, Pt: 2.5 mTorr, Flujo Ar: 25 sccm, TD: tiempo de depósito.

La figura 21 indica el porcentaje de huecos y TiO₂ en cada capa según el flujo de N₂, los porcentajes fueron obtenidos por medio del modelo elipsométrico de aproximación de medio afectivo (EMA) con Brugemann, descrito en la sección 3.3.2. La línea negra, verde y naranja indican los experimentos de potencia de 200 W, 300 W y 400 W, respectivamente. En los tres casos, las películas presentaron un menor porcentaje de huecos cuando el flujo de gas reactivo incrementaba, esto nos indicó que al ir incrementando el gas reactivo e ir hacia el modo envenenado, este hacía que la tasa de depósito bajara por el apantallamiento generado en el blanco, teniendo en consecuencia un crecimiento de la capa más lento, pero permitiendo que la película se empaquetara mejor al bajar la energía de los iónes, la película con potencia de 200 W y flujo de 5.5 sccm fue la menos porosa y sin presencia de óxido (figura 21b).



Figura 21 Porcentaje de huecos (a) y TiO₂ (b) a diferentes flujos de N₂ para potencias de 200W, 300W y 400W.

En la gráfica 22 se presentan los índices de refracción (n) de las diferentes capas obtenidas en los tres experimentos de potencias, la figura 22a, 22b y 22c indican la potencia de 200W, 300W y 400W, respectivamente. La línea punteada representa el TiN reportado en la literatura (Woollam J.A, 2015), estas propiedades ópticas fueron comparadas con las propiedades ópticas de los experimentos que se realizaron, se utilizó el modelo físico de osciladores de Lorentz por tener un material conductor. El comportamiento de los índices de refracción no fue consistente para cada una de las potencias según la cantidad de gas reactivo, con 200 W el índice de refracción fue similar al reportado cuando el flujo de N₂ fue de 5.5 sccm, mientras que con 300 W el índice de refracción aumentó dramáticamente en el rango del infrarrojo.

Después de esta serie de experimentos, se eligieron las condiciones óptimas de la película de TiN, con baja porosidad y oxidación, además que presentara un índice de refracción similar al reportado de TiN (Woollam J.A., 2015). Para continuar con la variación de parámetros se optó por utilizar 200 W de potencia y un flujo de Ar de 25 sccm y N₂ de 5.5 sccm.



Figura 22 Índices de refracción (n) de películas de TiN a diferentes cantidades de flujo de N₂, (a) 200 W (b) 300 W (c) 400 W. La línea roja punteada indica n reportado para TiN

7.1.4 Crecimiento de películas de TiN con presión variable y potencia constante

Con la intención de disminuir la porosidad de las películas se realizaron experimentos de variación de presión y potencia fija de 200 W, para analizar el comportamiento del plasma. En Tabla 6 se encuentran las condiciones empleadas y los porcentajes de huecos y TiO₂ de cada escalón, utilizando el modelo de EMA.

En la figura 23 se presenta el comportamiento de las especies en el plasma con la variación de presión. Los cocientes Ti / Ar, Ar⁺ / Ar, N₂⁺/ Ar disminuyeron con el aumento de presión mientras que la razón de N₂/ Ar aumentó, haciendo que las especies excitadas aumenten en el plasma cuando la presión de trabajo es más baja. Esto puede explicarse por el hecho de que al disminuir la presión, el camino libre medio de los

electrones es más grande y en consecuencia los electrones experimentan colisiones de forma menos frecuente, provocando una ionización más eficiente de Ar y N₂.

Escalón	Presión (mTorr)	Flujo N ₂ (sccm)	TD (seg)	Н (%)	TiO₂ (%)	TiN (%)
1	2.4	5.5	15	23.6	11.9	64.5
2	2.8	5.5	15	28.5	8.4	63.1
3	3.5	5.5	15	35.7	7.2	57.1
4	4	5.5	15	40.5	7.5	52

Tabla 6 Condiciones de depósito de películas de TiN con variación de presión a distintas Pb: 4.6x10⁻⁶ Torr, Flujo Ar: 25 sccm, P: 200 W, H= Huecos, TD: tiempo de depósito.



Figura 23 Variación de presión de trabajo respecto a la intensidad del cociente en el crecimiento de películas de TiN.

Este comportamiento se ve relacionado directamente con las propiedades ópticas de las películas como lo indica la figura 24, en donde la tendencia del índice de refracción se asemeja al del TiN ya reportado cuando el grado de ionización es mayor. El comportamiento se presentó de forma gradual con el incremento de la presión. La discrepancia entre las curvas, se atribuye a que la película sigue siendo porosa y con presencia de TiO₂ según lo indica la Tabla 6. La tabla también indica que el porcentaje de huecos es menor con la presión más baja. De esta forma resulta evidente que presiones bajas son favorables para el crecimiento de TiN, y que la monitorización del plasma, nos describe el comportamiento de las especies, llegando a tener una reproducibilidad y control del crecimiento de la película delgada.



Figura 24 Índices de refracción (n) y coeficiente de extinción (k) de películas de TiN a diferentes presiones de trabajo. La línea roja punteada indica el índice de refracción reportado para TiN.

7.1.5 Espectroscopia de plasma y elipsometría de películas elaboradas por dos blancos de Ti

Durante un largo proceso de experimentación en el crecimiento de películas de TiN y realizar la variación de parámetros (flujos, potencia, presiones de trabajo) se presentaron una serie de inconvenientes, entre ellos, el sobrecalentamiento del blanco ocasionado por su mal enfriamiento. En la figura 25a se muestra una fotografía del blanco de Ti luego de un experimento de variación de flujos, al no poder mantener una temperatura constante en el blanco durante el depósito, pudo ir cambiando la estequiometría de la película delgada y obtener una película delgada no homogénea y con mayor porosidad. Esto se controló al aumentar la presión del agua y bajar la temperatura del recirculador de agua, utilizado para el enfriamiento del blanco, sin embargo la superficie del blanco permaneció visiblemente dañada como se observa en la figura 25b. El zurco que se forma en la superficie del blanco al erosionarlo o el "racetrack", muestra una apariencia de cristalinidad y rugosidad. Para ver si al no tener un control de la temperatura del cañón, había dañado al blanco, se decidió realizar una serie de experimentos previamente realizados, se hizo un análisis de ambos plasmas, utilizando un blanco nuevo con la intensión de compararlos y además observar si la porosidad disminuía en las películas y mejoraban el porcentaje de TiN.



Figura 25 (a) Blanco de Ti sobrecalentado (b) Superficie dañada del blanco de Ti

En la figura 26 se muestra el comportamiento de las especies en el plasma respecto a la variación de flujo de gas reactivo y en la figura 27 se indica el voltaje del cátodo respecto a la variación de flujo. Se dejaron fijos los demás parámetros, para ambos casos se utilizó una potencia de 200 W y una presión de trabajo de 2.5 mTorr. La figura 26a y 27a indica el comportamiento para el blanco usado en los experimentos anteriores (Blanco 1) y la figura 26b y 27b para el nuevo blanco (Blanco 2).



Figura 26 Comparación del comportamiento de las especies en el plasma con flujo variable de N_2 utilizando dos blancos (a) Blanco 1 (b) Blanco 2.



Figura 27 Comparación del comportamiento del voltaje del cátodo con flujo variable de N₂ utilizando dos blancos (a) Blanco 1 (b) Blanco 2.

Al realizar el análisis de plasma, las especies indicaron la misma tendencia en ambos experimentos (blanco dañado de Ti y blanco nuevo de Ti), este comportamiento se discutió en la sección 6.1.2. La diferencia relevante fue la disminución general de las intensidades de los cocientes para el blanco nuevo. Sin embargo, se debe tener en cuenta que la intensidad de las señales depende también de la zona de observación, por lo que deducir una conclusión precisa basada en un solo experimento sería arriesgado. Un análisis adecuado incluye suficientes experimentos con observación del plasma, y en complemento aplicar alguna técnica de caracterización ex-situ a ambos blancos, como un estudio de la superficie por XPS, puesto que, como lo indican algunos trabajos (Boyd A. et al., 2013), la estequiometria del blanco puede tener una influencia significativa en las propiedades de las películas. Si bien, las películas crecidas con el nuevo blanco tuvieron un cambio notable, al caracterizarlas por la técnica de elipsometría, los huecos en la película de TiN disminuyeron al usar el blanco nuevo con el incremento de gas reactivo (figura 28), por lo que se optó por utilizar un flujo de gas de N₂ alto para los siguientes depósitos.



Figura 28 Porcentaje de huecos respecto a la variación de flujo de N₂ utilizando Blanco 2.

7.1.6 Reproducibilidad de películas delgadas de TiN por fuente DC pulsada

Se hicieron depósitos individuales de películas delgadas de nitruro de titanio utilizando las condiciones que se indican en la Tabla 7, realizando una monitorización del plasma y la película en cada depósito. El objetivo era conocer si el comportamiento de las especies en el plasma es constante cuando las condiciones de trabajo son las mismas, es decir, si existe reproducibilidad en las películas. Además, se realizó un depósito con condiciones arbitrarias, usando un flujo de gas y presión de trabajo distintos a los determinados anteriormente, para ver si existía una variación en el plasma y la película. La Tabla 8 indica la intensidad de los cocientes de línea para cada una de las especies en el plasma y de la película resultante se muestran los porcentajes de los posibles contribuyentes del material en la Tabla 7, es decir, el porcentaje de huecos y óxido de titanio, además de la rugosidad, este cálculo se hizo con el modelo de EMA.

Tabla 7 Condiciones de depósito de películas de TiN, muestras 1, 2, 3,4 y 5, P: 200 W, Flujo Ar: 25 sccm, Grosor: 500 nm, V= Voltaje, H= Huecos, R= Rugosidad.

	N ₂ (sccm)	Pb (Torr)	Pt (mTorr)	V (V)	R (nm)	H (%)	TiO2 (%)	TiN (%)
M1	7.5	4.2x10 ⁻⁶	2.5	330	0	15	0	85
M2	7.5	2x10 ⁻⁶	2.5	331	0	12	0	88
M3	7.5	4.6x10 ⁻⁶	2.5	330	0	4	0	96
M4	7.5	4.6x10 ⁻⁶	2.5	328	0	5	0	95
M5	3	4x10 ⁻⁶	5	296	44	33	40	27

	Ti/Ar	Ar⁺/Ar	N₂/Ar	N₂⁺/Ar
M1	0.0821	0.0637	0.0350	0.0644
M2	0.0925	0.0655	0.0362	0.0665
M3	0.0848	0.0631	0.0339	0.0616
M4	0.0875	0.0658	0.0377	0.0703
M5	0.1279	0.0561	0.0035	0.0243

Tabla 8 Cocientes de líneas para muestras 1, 2,3, 4 y 5

Las Muestras 1, 2, 3 y 4 fueron elaboradas con las mismas condiciones de depósito óptimas, para obtener una película TiN con las propiedades ópticas similares a las reportadas previamente. En todos los experimentos se tuvieron una tasa de crecimiento aproximada de 25 nm/min, en cuanto a la intensidad de los cocientes de líneas para cada especie, fue casi constante. Esto se refleja en la figura 29 en donde se grafica la intensidad de los cocientes respecto a cada una de las muestras, la variación de intensidad es mínima como también lo señala la Tabla 8, para las 4 primeras muestras. Cuando las condiciones cambiaron como en la Muestra 5, la película presentó un alto grado de rugosidad e impurezas, esto se evidenció drásticamente en los cocientes de línea para cada especie, como se señala en la gráfica, comprobando que con el estudio del cociente de líneas espectrales, es posible determinar y garantizar la reproducibilidad de la película.



Figura 29 Intensidad del cociente de líneas para cada muestra de TiN.

7.2 Resultados in situ de películas de TiN por fuente DC

7.2.1 Análisis de espectroscopia del plasma con flujo variable y potencia constante

Se realizó un análisis de la espectroscopia del plasma con flujo variable y potencia constante, para analizar el comportamiento de las especies en el plasma usando ahora la fuente DC, se hicieron experimentos muy similares a los descritos para la fuente pulsada en la sección anterior, por lo que en este apartado nos limitaremos a presentar los resultados más significativos. Todos los depósitos en esta sección fueron realizados con el Blanco 2 (el blanco de Ti no dañado por calentamiento).

Se inició con la variación de flujos de gas reactivo (N₂), utilizando una potencia constante de 65 W y 2.3 mTorr como presión de trabajo. En la Tabla 9 se indican las condiciones de depósito

Potencia = 65 W				
Escalón	Flujo N ₂ (sccm)	Flujo Ar (sccm)	TD (min)	Voltaje (V)
0	0	20	1	303
1	1	20	1	287
2	2	20	1	286
3	3	20	1	289
4	4	20	1	291
5	5	20	1	295
6	6	20	1	297
7	7	20	1	301
8	8	20	1	304
9	9	20	1	306

Tabla 9 Experimento de variación de flujo de N ₂ , P = 65W, Pb: 1	o: 2.7 x10 ^{-o} Torr, Pt: 2.3 mTorr, TD: tiempo de depósito
---	--



Figura 30 Variación de flujo de N2 respecto a la intensidad del cociente de líneas

En la figura 30 se observa que al variar el flujo de gas de N_2 , el plasma se comporta de forma similar en cuanto a los cocientes de línea a diferencia del plasma por DC pulsada, donde los cocientes de Ti/Ar y Ar⁺ /Ar disminuyen cuando el flujo de N_2 incrementa, sin embargo para este caso, las curvas se estabilizan en flujos menores y la intensidad del cociente de líneas permanece casi constante, indicando el envenenamiento del blanco con flujos menores, ver la figura 31a, donde se graficó el voltaje del cátodo al introducir pequeñas cantidades de N_2 .



Figura 31 Variación de flujo de N2 respecto voltaje del cátodo (a) flujos de N2 bajos (b) flujos de N2 altos.

La curva comienza su estabilización con apenas 0.8 sccm de N₂. Por otro lado, en la figura 31b correspondiente al experimento de la figura 30, muestra una tendencia poco coherente pues el voltaje no parece saturarse en algún flujo determinado. Regresando al comportamiento de las especies dentro del plasma, existe una diferencia significativa en los cocientes N₂/Ar y N₂⁺/Ar, de la fuente DC con la pulsada, puesto que, la figura 30 señala la presencia del nitrógeno desde flujos de 2 sccm , mayormente para la especie ionizada a diferencia de la fuente DC pulsada, ver figura 19 y 20, donde el nitrógeno se observó débilmente con flujos mayores de 5 sccm, esto se le podría atribuir a la alta energización de las especies cerca del blanco impidiendo que el blanco se envenene.

La figura 32 corrobora la tendencia mencionada, en la figura 20, al también señalar el espectro de emisión en la región donde las líneas de N₂ (380.5 nm) y N₂⁺ (391.4 nm) aparecen, al añadir diferentes flujos de N₂. Las líneas de emisión del gas reactivo (N₂) se observan ligeramente desde el flujo de 2 sccm, a diferencia de la fuente pulsada, donde parecían estar ausentes. Con el flujo de 5 sccm las líneas de emisión ya se encuentran definidas en la figura 32. Si bien, es notorio que las especies del blanco (Ti) no son tan intensas como en la fuente pulsada.



Figura 32 Espectros de emisión usando un blanco de titanio y distintos flujos N₂ en la región de aparición del nitrógeno, P= 65 W.
7.2.2 Crecimiento de películas de TiN con flujo variable y caracterización elipsométrica

Se eligieron tres regiones para el crecimiento de películas de TiN usando tres cantidades de flujo de N₂, las condiciones utilizadas y la intensidad de los cocientes de línea se encuentran en la Tabla 10. Se utilizó la técnica de elipsometría para caracterizaron las películas en cada escalón sin romper el vacío.

Tabla 10 Condiciones de depósito de películas de TiN con variación de flujo de N₂, Pt: 2.3 mTorr, Flujo Ar: 20 sccm, V= Voltaje, T=Tiempo, TD: tiempo de depósito.

Potencia = 65 W								
Escalón	Flujo N₂ (sccm)	TD (min)	V (V)	Grosor (nm)	Ti/Ar	Ar⁺/Ar	N ₂ /Ar	N₂⁺/Ar
1	2	1	303	9	0.0287	0.0327	0.0020	0.014
2	4	1	302	4	0.02557	0.0371	0.0168	0.0349
3	8	1	304	4	0.029	0.0427	0.0496	0.0972

Al usar el modelo de EMA la porosidad de la película se reduce al introducir flujos de nitrógeno altos, al igual que en los depósitos con la fuente pulsada. El índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k) para cada película se presentan en las figuras 33a y 33b.



Figura 33 (a) Índice de refracción (n) y (b) coeficiente de extinción (k) de películas de TiN a diferentes cantidades de flujo de N₂, 65 W. La línea roja punteada indica n y k reportados para TiN.

La línea punteada representa el índice de refracción reportado para el TiN, para conseguir el ajuste de los datos y obtener las propiedades ópticas se usó el modelo de osciladores de Lorentz. La tendencia de n y k

para las tres películas, es similar al del TiN, sin embargo la película con flujo de 2 sccm muestra mayor discrepancia, mientras que la de flujo mayor de N₂ se asemeja un poco más al TiN reportado en la literatura. Debido a esto, se optó nuevamente por elegir flujos altos de N₂ para los siguientes depósitos, obteniendo una tasa de depósito más lenta.

7.2.3 Reproducibilidad de películas delgadas de TiN por fuente DC

Al igual que para la fuente pulsada, se hicieron depósitos individuales de películas delgadas de nitruro de titanio utilizando las condiciones que se indican en la Tabla 11, se monitorizó el plasma y la película en cada depósito. Las tres primeras muestras se realizaron utilizando las mismas condiciones de trabajo, la Muestra 4 se elaboró con condiciones distintas. Las Tablas 11 y 12 indican la intensidad de los cocientes de línea para cada una de las especies, los porcentajes de huecos y óxido de titanio, además de la rugosidad, aplicando el modelo de EMA con Brugemann.

Tabla 11Condiciones de depósito de películas de TiN, muestras 1, 2,3 y 4, P: 65 W, Flujo Ar: 20 sccm, Grosor: 500nm, V= Voltaje, H= Huecos, R= Rugosidad.

	N ₂ (sccm)	Pb (Torr)	Pt	V (V)	R (nm)	H (%)	TiO₂ (%)	TiN (%)
M1	8	4.8x10 ⁻⁶	2.3	309	0	0	0	100
M2	8	2.7x10⁻ ⁶	2.3	307	0	4.6	5.8	89.6
M3	8	4.7x10 ⁻⁶	2.3	305	0	0	0	100
M4	3	4.6x10 ⁻⁶	5.2	260	33	30	0	70

Tabla 12 Cocientes de línea para muestras 1, 2,3 y 4

	Ti/Ar	Ar⁺/Ar	N₂/Ar	N₂⁺/Ar
M1	0.039	0.054	0.095	0.186
M2	0.040	0.054	0.097	0.185
M3	0.040	0.056	0.096	0.189
M4	0.028	0	0.018	0.02

Las Muestras 1, 2, 3 elaboradas con las mismas condiciones, para garantizar la reproducibilidad, presentaron una tasa de crecimiento aproximada de 2.5nm/min, drásticamente menor que tasa de

crecimiento cuando se usó la fuente pulsada. Nuevamente se logró repetir las intensidades de los cocientes de cada especie cuando las condiciones de depósito fueron las mismas como lo señala la figura 34 y la Tabla 12, algunos de los cocientes fueron completamente repetibles o presentaron una variación poco significativa, como Ti/Ar y Ar⁺ /Ar. En la muestra 4, se realizó el experimento variando drásticamente el gas de N₂, para observar si el espectro de emisión del plasma, mostraba una variación, dando como resultado un comportamiento distinto en las especies contenidas en el plasma, además que las propiedades ópticas de película presentaron un alto grado de porosidad y rugosidad, ajuste realizado aplicando el modelo de EMA con Brugemann.



Figura 34 Intensidad del cociente de líneas para cada muestra de TiN.

En la figura 35 se presentan los índices de refracción para cada muestra. La tendencia del índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k) se asemeja al del TiN reportado (Woollam J.A., 2015).

Al tener las condiciones óptimas de la película y hacer detallado del plasma, para las primeras tres muestras, se observó una alta población de especies ionizadas de N₂. Esto nos dice, que al tener las especies ionizadas dentro del plasma, en la búsqueda de materiales estequiométricos o con propiedades específicas, parece ser un indicativo más representativo en relación con las características de la película.



Figura 35 (a) Índice de refracción (n) y (b) coeficiente de extinción (k) para cada muestra de TiN. La línea roja punteada indica n y k reportados para TiN.

7.3 Caracterizaciones de películas de TiN elaboradas por DC y DC pulsada

En esta sección se caracterizaron las películas de TiN más representativas, para hacer un estudio comparativo de películas realizadas por DC y DC pulsada.

7.3.1Resultados de XPS

Se seleccionaron películas sintetizadas por DC y DC pulsada y se estudiaron por XPS. Se hizo un análisis de alta resolución de los niveles Ti 2p y N1s. En la figura 36 se muestra N1s para DC (a) y pulsada (b). Ambos espectros se deconvolucionaron en dos picos con energías de enlace en 396.3-396.5 eV que indican la presencia de TiN, los picos localizados en energías de enlace más altas 398.8-399 se asocian a TiNxOy, coincidiendo con estudios antes reportados (Jiang, Zhang, Bao, Shen, & Zhou, 2004).



Figura 36 Espectro XPS de N 1s para películas delgadas de TiN elaboradas por DC (a) y DC pulsada (b)

En la figura 37 se indica los picos de doblete del espectro Ti 2p que corresponden a Ti 2p3/2 y Ti p1/2 para DC (a) y DC pulsada (b). La deconvolución de Tip3/2 mostró un pico localizado en 455.5 eV para ambos espectros (figura 37a, b), que indica la presencia de TiN. Los picos ubicados en 457.9 eV (figura 37a) y 458 eV (figura 37b) se relaciona con la oxidación del titanio (TiO2, TiNxOy) y confirman lo señalado por N 1s. El Ti 2p1/2 presenta un conjunto de picos de 461 eV para TiN, la incorporación de oxígeno se observa en la posición de 463.5 eV. Coincidiendo en los mismo valores las película sintetizada por DC (figura 37a) y por DC pulsada (figura 37b), esto indica la similitud en la estequiometria de ambas películas. Los recubrimientos elaborados por DC y DC pulsada indican una combinación de TiN y TiNxOy.



Figura 37 Espectro XPS de Ti 2p para películas delgadas de TiN elaboradas por DC (a) y DC pulsada (b)

7.3.2 Resultados de prueba de rayado

Se realizaron pruebas de rayado a cuatro muestras para conocer su adherencia, dos de ellas elaboradas por erosión iónica DC (muestra 1 y muestra 3), y dos por DC pulsada (muestra 1 y muestra 5). Las condiciones de depósito de las películas se especifican en la sección 6.1.6 y 6.2.3, se eligieron las condiciones ideales de crecimiento y condiciones distintas a ellas, con la intención de comparar la respuesta mecánica del recubrimiento. En la Tabla 13 se especifica los parámetros utilizados en la prueba. Se usó un equipo de pruebas mecánicas Nanovea para realizar el rayado con carga progresiva y posteriormente el daño en la película se evaluó por un microscopio óptico incluido en el equipo y un perfilómetro óptico NewView Zygo. Estas pruebas se realizaron en el Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM, con la ayuda del Dr. Stephen Muhl

Tabla 13 Parámetros de rayado para películas de TiN

Carga inicial (N)	Carga final (N)	L (mm)	Velocidad (mm/min)	Indentador
0.200	35	5	1.25	Esférico, radio: 200 μm

Para cada una de las películas, se realizó la prueba de rayado aplicando una carga progresiva que comenzó aumentando hasta llegar a 35 N. Las figuras 38, 39 y 40 corresponden a las muestras elaboradas por erosión iónica con DC pulsada. En la figura 38 se indica la fuerza normal y la fuerza de fricción respecto a la longitud del rayado. La figura 38a hace referencia a la muestra 1, y la figura 38b a la muestra 5 (película con condiciones no óptimas para TiN). La fuerza de fricción medida en sentido tangencial a la dirección del rayado, señala la falla de la película.



Figura 38 Fuerzas de fricción de películas de TiN depositadas por fuente DC pulsada (a) Muestra 1 (b) Muestra 5.

La curva de fuerza de fricción suave y constante indica una alta resistencia al rayado y una alta resistencia adhesiva. Para el caso de la muestra 1, la primera falla se observa cuando la carga normal aplicada es de aproximadamente 14 N. La figura 39a confirma esta primera falla cohesiva que indica el inicio del agrietamiento y que por lo tanto se asocia al nivel de carga crítica L_{C1}. Al final del rayado, cuando la carga aplicada superó los 25 N la muestra presentó fallas que corresponden al nivel de carga crítica L_{C2}, en donde se observa con claridad la deformación de la muestra y el desprendimiento superficial de la película en los extremos del canal ocasionado por el indentador, como se observa en la figura 39b y 39c. Sin embargo, la película permaneció adherida al sustrato durante todo el rayado, soportando la carga máxima de 35 N, lo que indica la alta adherencia de la película.



Figura 39 Huellas del rayado de muestra 1 depositada por DC pulsada. (a) Inicio del agrietamiento de la película relacionado a la carga crítica L_{C1} . (b) Detalle de grietas laterales correspondientes a la carga crítica L_{C2} . (c) Grietas laterales y desprendimiento analizado por perfilómetro óptico.

La muestra 5, presenta un comportamiento interesante puesto que a pesar de presentar un alto grado de rugosidad, los daños presentados en la película fueron mínimos. Durante todo el rayado la película permaneció adherida al sustrato y la falla a la carga crítica L_{C2} apenas es notoria al final del rayado, cuando la carga aplicada se acercaba a los 35 N. Esto se aprecia en la curva de la fuerza de fricción de la figura 38b y en la respectiva imagen tomada en la sección final del rayado (40b). Si bien, la alta rugosidad de la película es evidente como lo muestra la imagen obtenida por el perfilómetro óptico en la figura 40c. Los resultados muestran que la adherencia de las películas no se ve afectada por la rugosidad de la muestra. Revisando

algunos trabajos relacionados (Lee I. et al., 2013), es probable que la punta del indentador esté acumulando residuos del desgaste y se comporte como un deslizamiento de tercer cuerpo, en donde el material desprendido de la superficie rugosa se transfiera a la punta o recircule entre la punta y la superficie e influya en la fricción del rayado, retardando el deterioro del material.



Figura 40 Huellas del rayado de muestra 5 depositada por DC pulsada. (a) Inicio del agrietamiento de la película relacionado a la carga crítica L_{C1} . (b) Detalle de grietas laterales correspondientes a la carga crítica L_{C2} . (c) Aspecto de la huella residual analizado por perfilómetro óptico.

Las pruebas en las películas elaboradas por erosión iónica con DC, se analizaron utilizando los mismos parámetros. Los fenómenos observados también mostraron que ambas muestras tienen una tendencia muy similar a las elaboras por la técnica pulsada. La película crecida en las mejores condiciones (muestra 3), presentó desprendimiento de material y fracturas correspondientes a la carga crítica L_{C2} cuando se aplican cargas mayores a 25 N, como lo muestra la gráfica 41a y las imágenes capturadas del rayado que se observan en la figura 42b y 42c. A diferencia de la muestra crecida por la fuente pulsada, se presentaron fallas significativas cuando se aplicaron cargas mayores.



Figura 41 Fuerzas de fricción de películas de TiN depositadas por fuente DC (a) Muestra 3 (b) Muestra 4.



Figura 42 Huellas del rayado de muestra 3 depositada por fuente DC. (a) Inicio del agrietamiento de la película relacionado a la carga crítica L_{C1} . (b) Detalle de grietas laterales correspondientes a la carga crítica L_{C2} . (c) Grietas laterales y desprendimiento analizado por perfilómetro óptico.

Para la película porosa, la muestra 4, se obtuvo un comportamiento como el ya descrito para la muestra 5, la fuerza de fricción de mantuvo constante, indicando la alta adherencia del recubrimiento (figura 41b), y el desprendimiento de la superficie rugosa intervino en la fricción del rayado. En la figura 43b se observa el canal o surco que dejó la punta sobre la superficie, la película estuvo adherida al sustrato durante toda la prueba.



Figura 43 Huellas del rayado de muestra 4 depositada por fuente DC. (a) Inicio del agrietamiento de la película relacionado a la carga crítica L_{C1} . (b) Detalle de grietas laterales correspondientes a la carga crítica L_{C2} . (c) Aspecto de la huella residual analizado por perfilómetro óptico.

Por otra parte, el coeficiente de fricción confirmó el comportamiento señalado por las figuras, los niveles más bajos están relacionados con las películas rugosas. Las películas no rugosas comienzan a dañarse a diferentes distancias de deslizamiento, y en la cargas mayores se observan pequeñas oscilaciones que indican el agrietamiento y desprendimiento del material (figura 44).Se puede considerar que todas las muestras analizadas presentaron fallas no catastróficas a la carga crítica, teniendo una alta adherencia para cada una de ellas.



Figura 44 Coeficiente de fricción de películas de TiN depositadas por fuente DC Y DC pulsada

Capítulo 8 Conclusiones

Se elaboraron películas delgadas de nitruro de titanio por la técnica de erosión iónica reactiva DC y DC pulsada y se logró controlar su crecimiento por medio de espectroscopía y elipsometría *in situ*.

Se logró la reproducibilidad de las películas sintetizadas por DC y DC pulsada, y se mostró que la monitorización por medio de OES es una técnica conveniente para lograrlo. Se encontraron las condiciones de depósito del nitruro de titanio y se compararon las propiedades estructurales, mecánicas y ópticas de las películas de nitruro de titanio obtenidas por ambas técnicas.

La emisión óptica de las especies presentes en los depósitos de TiN se capturó utilizando OES para la fuente DC y DC pulsada. Se logró monitorizar con éxito el comportamiento de las especies neutras y iónicas en experimentos de variación de parámetros y entender lo que sucede con cada una de ellas.

Por medio de los cocientes de líneas se lograron distinguir los dos modos característicos en la erosión iónica reactiva, el envenenamiento del blanco en la fuente DC ocurre con flujos mucho menores que para la fuente DC pulsada, y la tasa de crecimiento es notablemente menor. Los espectros de emisión óptica para el TiN por fuente DC y DC pulsada son distintos, la intensidad de las líneas es mayor para la fuente pulsada.

Las especies ionizadas en el plasma son más sensibles a la variación de parámetros y en consecuencia a las propiedades de las películas.

Las películas depositas por DC y DC pulsada resultaron tener una adherencia sumamente alta que no se vio afectada por la rugosidad de la película.

Este trabajo es el inicio del análisis espectral en la erosión iónica con DC pulsada, por lo que falta mucho por conocer y experimentar. Como el estudio del comportamiento de las especies en el plasma con diferentes frecuencias, ciclos de trabajo y potencias más altas. Además de un análisis más detallado en el que se incluyan mayor cantidad de líneas de emisión.

- Alfonso, E., Olaya, J., & Cubillos, G. (2012). Thin Film Growth Through Sputtering Technique and Its Applications. In Crystallization Science and Technology. https://doi.org/10.5772/35844
- Arshi, N., Lu, J., Joo, Y. K., Lee, C. G., Yoon, J. H., & Ahmed, F. (2012). Study on structural, morphological and electrical properties of sputtered titanium nitride films under different argon gas flow. Materials Chemistry and Physics, 134(2–3), 839–844. https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2012.03.078
- Belkind, A., Freilich, A., Lopez, J., Zhao, Z., Zhu, W., & Becker, K. (2005). Characterization of pulsed dc magnetron sputtering plasmas. New Journal of Physics. https://doi.org/10.1088/1367-2630/7/1/090
- Belkind, A., Zhu, W., Lopez, J., & Becker, K. (2006). Time-resolved optical emission spectroscopy during pulsed dc magnetron sputter deposition of Ti and TiO2 thin films. Plasma Sources Science and Technology. https://doi.org/10.1088/0963-0252/15/2/S03
- Berg, S., & Nyberg, T. (2005). Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes. Thin Solid Films, 476(2), 215–230. https://doi.org/10.1016/J.TSF.2004.10.051
- Bräuer, G. (2014). Magnetron Sputtering. Comprehensive Materials Processing, 57–73. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096532-1.00403-9
- Guu, Y. Y., Lin, J. F., & Ai, C.-F. (1996). The tribological characteristics of titanium nitride coatings. Part I. Coating thickness effects. Wear, 194(1–2), 12–21. https://doi.org/10.1016/0043-1648(95)06630-6
- Hernandez Utrera, O., Abundiz-Cisneros, N., Sanginés, R., Diliegros-Godines, C. J., & Machorro, R. (2018). Cleaning level of the target before deposition by reactive direct current magnetron sputtering. Thin Solid Films. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.11.035
- Jiang, N., Zhang, H. J., Bao, S. N., Shen, Y. G., & Zhou, Z. F. (2004). XPS study for reactively sputtered titanium nitride thin films deposited under different substrate bias. Physica B: Condensed Matter, 352(1–4), 118–126. https://doi.org/10.1016/J.PHYSB.2004.07.001
- Keidar, M., & Beilis, I. I. (2013). Plasma Engineering. In Plasma Engineering. https://doi.org/10.1016/C2010-0-67266-X
- Keidar, M., Beilis, I. I., Keidar, M., & Beilis, I. I. (2013). Plasma Concepts. Plasma Engineering, 1–81. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385977-8.00001-9
- Kelly, P. J., Beevers, C. F., Henderson, P. S., Arnell, R. D., Bradley, J. W., & Bäcker, H. (2003). A comparison of the properties of titanium-based films produced by pulsed and continuous DC magnetron sputtering. Surface and Coatings Technology. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00356-6

- Kelly, P. J., vom Braucke, T., Liu, Z., Arnell, R. D., & Doyle, E. D. (2007). Pulsed DC titanium nitride coatings for improved tribological performance and tool life. Surface and Coatings Technology, 202(4–7), 774– 780. https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2007.07.047
- Kumar, D. D., Kumar, N., Kalaiselvam, S., Thangappan, R., & Jayavel, R. (2018). Film thickness effect and substrate dependent tribo-mechanical characteristics of titanium nitride films. Surfaces and Interfaces, 12, 78–85. https://doi.org/10.1016/J.SURFIN.2018.05.002
- Liang, H., Xu, J., Zhou, D., Sun, X., Chu, S., & Bai, Y. (2016). Thickness dependent microstructural and electrical properties of TiN thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering. Ceramics International, 42(2), 2642–2647. https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2015.10.070
- Lopez, J., Zhu, W., Freilich, A., Belkind, A., & Becker, K. (2005). Time-resolved optical emission spectroscopy of pulsed DC magnetron sputtering plasmas. Journal of Physics D: Applied Physics. https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/11/018
- Musil, J., Leština, J., Vlček, J., & Tölg, T. (2002). Pulsed dc magnetron discharge for high-rate sputtering of thin films. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 19(2), 420–424. https://doi.org/10.1116/1.1339018
- NIST (1901). The national institute of standards and technology. Recuperada de http://www.nist.gov. is an agency of the U.S. Department of Commerce.
- Patsalas, P., Kalfagiannis, N., & Kassavetis, S. (2015). Optical properties and plasmonic performance of titanium nitride. Materials. https://doi.org/10.3390/ma8063128
- Perry, F., Stauder, B., Henrion, G., & Pigeat, P. (1995). Plasma diagnostics for the control of reactive magnetron deposition process. Surface and Coatings Technology. https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)08334-0
- Posada, J., Jubault, M., Bousquet, A., Tomasella, E., & Lincot, D. (2015). In-situ optical emission spectroscopy for a better control of hybrid sputtering/evaporation process for the deposition of Cu(In,Ga)Se2layers. Thin Solid Films. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.09.072
- Posti, E., & Nieminen, I. (1989). Influence of coating thickness on the life of TiN-coated high speed steel cutting tools. Wear, 129(2), 273–283. https://doi.org/10.1016/0043-1648(89)90264-0
- Restrepo Parra, E., Arango Arango, P. J., & Casanova Trujillo, S. (2009). Algunos conceptos sobre nitruro de titanio y el carburo de titanio. Dyna.
- Safi, I. (2000). Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review. Surface and Coatings Technology. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00566-1
- Salmenoja, K., & Korhonen, A. (1986). The use of optical emission spectroscopy for process control in triode ion plating with ZrN. Vacuum, 36(1–3), 33–35. https://doi.org/10.1016/0042-207X(86)90265-4

- Sanginés, R., Abundiz-Cisneros, N., Hernández Utrera, O., Diliegros-Godines, C., & Machorro-Mejia, R. (2018). Plasma emission spectroscopy and its relation to the refractive index of silicon nitride thin films deposited by reactive magnetron sputtering. Journal of Physics D: Applied Physics. https://doi.org/10.1088/1361-6463/aaa8d4
- Schiller, S., Heisig, U., Steinfelder, K., Strümpfel, J., Voigt, R., Fendler, R., & Teschner, G. (1982). On the investigation of d.c. plasmatron discharges by optical emission spectrometry. Thin Solid Films, 96(3), 235–240. https://doi.org/10.1016/0040-6090(82)90247-4
- Sproul, W. D., Christie, D. J., & Carter, D. C. (2005). Control of reactive sputtering processes. Thin Solid Films. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.05.022
- Sundgren, J.-E. (1985). Structure and properties of TiN coatings. Thin Solid Films, 128(1–2), 21–44. https://doi.org/10.1016/0040-6090(85)90333-5
- Vlček, J., Pajdarová, A. D., & Musil, J. (2004). Pulsed dc magnetron discharges and their utilization in plasma surface engineering. Contributions to Plasma Physics, 44(5–6), 426–436. https://doi.org/10.1002/ctpp.200410083
- Von Keudell, A., & Schulz-Von Der Gathen, V. (2017). Foundations of low-temperature plasma physics An introduction. Plasma Sources Science and Technology. https://doi.org/10.1088/1361-6595/aa8d4c
- Westwood, W. D. (1988). Sputter Deposition Processes. MRS Bulletin. https://doi.org/10.1557/S0883769400063697

Woollam J.A. (2015). Titanium nitride 1. Recuperado de CompleteEASE.

- Yeh, T.-S., Wu, J.-M., & Hu, L.-J. (2008). The properties of TiN thin films deposited by pulsed direct current magnetron sputtering. Thin Solid Films, 516(21), 7294–7298. https://doi.org/10.1016/J.TSF.2008.01.001
- Zhang, S., & Zhu, W. (1993). TiN coating of tool steels: a review. Journal of Materials Processing Tech. https://doi.org/10.1016/0924-0136(93)90016-Y