

La investigación reportada en esta tesis es parte de los programas de investigación del CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California).

La investigación fue financiada por el CONAHCYT (Consejo Nacional de Humanidades Ciencias y Tecnologías).

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México). El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo o titular de los Derechos Autor.

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



**Doctorado en Ciencias
en Nanociencias**

**Análisis y control de películas delgadas con índice de
refracción variable sintetizadas por pulverización catódica
reactiva**

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

Ramón Rodríguez López

Ensenada, Baja California, México
2023

Tesis defendida por

Ramón Rodríguez López

y aprobada por el siguiente Comité

Dra. Noemi Abundiz Cisneros
Codirectora de Tesis

Dr. Roberto Sanginés De Castro
Codirector de Tesis

Dr. Eduardo Gerardo Pérez Tijerina

Dr. Víctor Ruiz Cortés

Dr. Roberto Machorro Mejía



Dra. Catalina López Bastidas
Coordinadora del Posgrado en Nanociencias

Dra. Ana Denise Re Araujo
Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **Ramón Rodríguez López** como requisito parcial para la obtención del grado de Doctor en Ciencias en Nanociencias.

Análisis y control de películas delgadas con índice de refracción variable sintetizadas por pulverización catódica reactiva

Resumen aprobado por:

Dra. Noemi Abundiz Cisneros
Codirectora de Tesis

Dr. Roberto Sanginés De Castro
Codirector de Tesis

Este trabajo se centra en el análisis, diseño y síntesis de filtros ópticos inhomogéneos sintetizados por la técnica de pulverización catódica reactiva. Estos filtros comúnmente se caracterizan estructuralmente por una variación gradual del índice de refracción en la dirección de crecimiento del filtro. Su fabricación requiere un alto grado de control durante el proceso de síntesis, debido a que el perfil de índice de refracción, en ocasiones, puede ser complejo. Un sistema de monitorización y retroalimentación adecuado permite incrementar la reproducibilidad y mejorar la respuesta espectral de estos filtros. El presente estudio se basa en la caracterización de un sistema de pulverización catódica reactiva mediante espectroscopia de emisión óptica (OES) asistida por elipsometría espectroscópica. La técnica de OES utiliza las líneas espectrales del plasma para correlacionarlas con las propiedades de las películas sintetizadas (índice de refracción y tasa de depósito), y la evolución del proceso de erosión bajo diferentes condiciones experimentales, tales como: potencia, presión de operación, distancia blanco-sustrato y relación de flujo de gases. Dentro de este trabajo, se demuestra la posibilidad de utilizar OES para monitorizar el índice de refracción de películas inhomogéneas, como una técnica alternativa, versátil y con la sensibilidad suficiente para seguir el proceso de fabricación *in situ*.

Palabras clave: pulverización catódica reactiva, espectroscopía óptica de emisión, filtros inhomogéneos, espectroscopía elipsométrica.

Abstract of the thesis presented by **Ramón Rodríguez López** as a partial requirement to obtain the Doctor of Science degree in Nanoscience.

Analysis and control of thin films with variable refractive index synthesized by reactive sputtering

Abstract approved by:

Dra. Noemi Abundiz Cisneros

Thesis Codirector

Dr. Roberto Sanginés De Castro

Thesis Codirector

This work focuses on the analysis, synthesis and design of inhomogeneous optical filters synthesized by the reactive sputtering technique. These filters are often structurally characterized by gradual refractive index variation along the thickness direction. Since the refractive index profile can sometimes be complex, their fabrication requires a high degree of control during the synthesis process. The reproducibility and spectral response of these filters is improved by an appropriate monitoring and feedback system. The present study is based on the characterization of a reactive sputtering system using optical emission spectroscopy (OES) assisted by spectroscopic ellipsometry. The OES technique uses the plasma spectral emission lines to correlate them with the synthesized thin film properties (refractive index and deposition rate), and the sputtering process evolution under different experimental conditions, such as discharge power, working pressure, target-substrate distance, and gas flow ratio. Throughout this work it is demonstrated the possibility of using OES to monitor the refractive index of inhomogeneous films as an alternative, versatile technique with sufficient sensitivity to follow the manufacturing process in situ.

Keywords: reactive sputtering, optical emission spectroscopy, inhomogeneous filters, spectroscopic ellipsometry

Dedicatoria

Quiero dedicar este trabajo a mi padre, madre y hermana, que siempre me han apoyado en todo ámbito durante mi carrera, brindándome parte de su tiempo y amor, dándome consejos y ánimos para salir adelante.

A todos mis amigos, profesores y compañeros del laboratorio, a Noemi, Roberto, Machorro, Juan y Estrella por ser las bases de nuestro equipo, siempre enfocados en obtener los mejores resultados, y promover un excelente ambiente laboral. También a Lorena, Angélica, Emmanuel, Diego y Kevin por su amistad, siempre dispuestos a trabajar juntos y ayudarnos sinceramente, compartiendo conocimiento, alegrías, consejos, inquietudes y buenos momentos. En general a todo el "SAOM-Lab", que fueron y serán una familia que me recibieron con las puertas abiertas para trabajar con ellos.

A mis amigos, Jorge, Miguel, Mike y Oscar por esas charlas y juegos, siempre contando con su amistad.

En especial a mi esposa Graciela, que siempre estuvo a mi lado, motivándome cuando lo necesitaba, cuidándome cuando enfermaba, compartiendo juntos los buenos y malos momentos. Por su amor y paciencia que nos permite seguir juntos como un gran equipo.

Finalmente, a México y su gente, sin ellos no hubiera sido posible realizar este proyecto y les retribuiré con creces ese esfuerzo.

Agradecimientos

Este trabajo fue realizado gracias al apoyo de las instituciones que financiaron la investigación, especialmente al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California (CICESE), al Consejo Nacional de Humanidades Ciencias y Tecnologías (CONAHCyT), al proyecto cátedras CONAHCyT (1081; CB-2015-254494, CB-2015-255156), al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México (CNYN-UNAM) y al proyecto PAPIIT (IG101220).

Se agradece al personal que labora dentro de las instituciones para mantenerlas siempre en óptimas condiciones. A Laura A. Rosales Vásquez por su apoyo constante en toda la logística y trámites de parte del posgrado, a Enrique Medina por su apoyo en el taller mecánico del CNYN, a Aldo Rodríguez y Juan Peralta por su soporte técnico en sistemas. A Norma Alicia Fuentes por su apoyo durante los procesos de reinscripciones y dudas de los procesos, a Ruth Eaton por su atención para resolver dudas y agilizar todos los procesos de la beca y a Elizabeth Avilés por su apoyo en la revisión de tesis.

Al laboratorio de investigación de “Síntesis y Análisis Óptico de Materiales” (SAOM-Lab) por permitirme formar parte de su grupo, poniendo a mi disponibilidad sus instalaciones, conocimiento, tiempo y aportaciones para construir este proyecto. A Juan Águila por su apoyo y también por su gran iniciativa para afrontar nuevos retos y soluciones en el laboratorio.

También agradezco a mi comité de tesis el cuál siempre estuvieron abiertos para aportar y orientar este trabajo de investigación. A mis tutores Noemi Abundiz Cisneros y Roberto Sanginés de Castro por formarme profesionalmente con su constante guía, paciencia, motivación, disponibilidad para afrontar los retos de este trabajo, siendo un ejemplo de excelentes investigadores, pero también de seres humanos. A Víctor Ruiz Cortés y Eduardo G. Pérez Tijerina por estar siempre atentos y dispuestos a contribuir dentro de este trabajo con nuevas ideas y percepciones.

Al jefe del laboratorio Roberto Machorro Mejía por guiarme en conjunto con todo el equipo del laboratorio para alcanzar las metas propuestas. Como una figura sabia, abierta, y siempre actuando de manera desinteresada por el bien de todos, dentro y fuera del laboratorio. Promoviendo la ciencia y retribuyendo nuestros conocimientos a las siguientes generaciones.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	ix
Lista de tablas	xiv
Capítulo 1. Introducción.....	1
Capítulo 2. Marco teórico y antecedentes.....	5
2.1 Filtros ópticos	5
2.2 Propagación de ondas en películas delgadas.....	5
2.3 Coeficientes de Fresnel	6
2.4 Filtros ópticos con multicapas discretas	9
2.4.1 Método matricial.....	9
2.5 Filtros ópticos inhomogéneos	13
2.5.1 Filtros <i>rugate</i>	13
2.5.2 Apodización y perfil senoidal de Southwell	14
2.6 Pulverización catódica (“sputtering”)	16
2.6.1 Pulverización catódica reactiva (“Reactive sputtering”).....	17
2.6.1.1 Oxinitruros.....	20
2.6.1.2 Presión de trabajo y el estrés de las películas depositadas	22
2.7 Síntesis de filtros inhomogéneos (antecedentes).....	24
2.7.1 Sistema de monitorización por reflectancia	24
2.7.2 Sistema de monitorización por transmitancia	25
2.7.3 Otras caracterizaciones ópticas.....	25
2.7.3.1 Elipsometría <i>in situ</i>	26
2.7.3.2 Espectroscopía óptica de emisión (OES)	27
Capítulo 3. Hipótesis	30
3.1 Objetivos	30
3.1.1 Objetivo general.....	30

3.1.2	Objetivos específicos.....	30
Capítulo 4.	Metodología.....	31
4.1	Descripción de la cámara de síntesis y del sistema de monitorización	31
4.2	Preparación de sustratos	33
4.3	Metodología experimental.....	33
4.3.1	Caracterizaciones <i>in situ</i>	34
4.3.1.1	Espectroscopía óptica del plasma	34
4.3.1.2	Elipsometría espectroscópica.....	37
4.4	Caracterización del sistema de sputtering	38
4.4.1	Caracterización del proceso para la formación de nitruro de silicio.....	38
4.4.1.1	Caracterización de las películas de nitruro de silicio.....	39
4.4.2	Caracterización del proceso para la formación de dióxido de silicio	40
4.4.2.1	Flujo de O ₂ máximo de trabajo para los oxinitruros de silicio.....	41
4.4.3	Caracterización del proceso para la formación de oxinitruros de silicio	41
4.4.3.1	Experimentos con fase de estabilidad.....	41
4.4.3.2	Experimentos sin fase de estabilidad (en continuo)	43
4.4.3.3	Análisis de las propiedades ópticas en función del tiempo	44
4.4.3.4	Experimentos de la presión de trabajo para los oxinitruros de silicio	45
4.4.4	Calibración del sistema de monitorización	46
4.4.4.1	Análisis de componentes principales (PCA)	46
4.4.5	Síntesis de películas inhomogéneas.....	46
4.4.5.1	Caracterización del error sistemático del flujómetro de oxígeno.....	46
4.4.5.2	Síntesis del filtro inhomogéneo.....	47
Capítulo 5.	Resultados y discusión	49
5.1	Curvas de caracterización para el nitruro de silicio	49
5.1.1	Depósitos individuales del nitruro de silicio	54
5.2	Curvas de caracterización del dióxido de silicio	58
5.2.1	Caracterización de las películas con flujo de O ₂ máximo para los oxinitruros de silicio ..	64
5.3	Curvas de caracterización de oxinitruros de silicio	65
5.3.1	Síntesis de oxinitruros de silicio con fase de estabilización	65
5.3.1.1	Parámetros eléctricos de las curvas de oxinitruros de silicio.....	65
5.3.1.2	Análisis de las propiedades ópticas de los oxinitruros de silicio	68

5.3.1.3	Análisis de las líneas de emisión para el oxinitruro de silicio.....	70
5.3.1.4	Análisis de componentes principales (PCA)	74
5.3.2	Síntesis de oxinitruros de silicio en continuo (sin fase de estabilización).....	76
5.3.2.1	Parámetros eléctricos de las curvas de oxinitruros de silicio en continuo	76
5.3.2.2	Propiedades ópticas del oxinitruro de silicio en función del tiempo	78
5.3.2.3	Análisis del efecto en los parámetros eléctricos para la síntesis de oxinitruros de silicio en continuo	80
5.3.2.4	Análisis de las líneas de emisión para el depósito de nitruro de silicio en continuo a diferentes potencias.....	82
5.3.3	Efecto de la presión de trabajo en los oxinitruros de silicio.	86
5.4	Síntesis de filtros inhomogéneos	88
5.4.1	Caracterización del flujómetro de oxígeno	89
5.4.2	Síntesis del filtro inhomogéneo y el efecto de la presión de trabajo.....	90
5.4.2.1	Problemas encontrados durante la síntesis del filtro rugate	90
5.4.3	Posibles causas del error de los valores experimentales vs los teóricos	94
5.4.4	Monitorización usando las líneas de emisión	97
Capítulo 6.	Conclusiones	102
6.1	Investigación a futuro.....	103
Literatura citada	104
Anexos.....	110

Lista de figuras

Figura	Página
1. Ejemplo de un filtro óptico compuesto por multicapas discretas (A) y otro por una película inhomogénea (B), donde los colores representan índices de refracción diferentes.	2
2. Perfil de índice de refracción de un filtro rugate y su transmitancia. Modificado de (Dobrowolski y Lowe, 1978).	3
3. Reflectancia y transmitancia con E perpendicular al plano de incidencia. Con E_0 como el campo eléctrico incidente, E_1 como el campo eléctrico reflejado y E_2 como el campo eléctrico transmitido, H es el campo magnético (Rodríguez-López, 2018).	7
4. Reflectancia y transmitancia con E paralelo al plano de incidencia. Con E_0 como el campo eléctrico incidente, E_1 como el campo eléctrico reflejado y E_2 como el campo eléctrico transmitido (Rodríguez-López, 2018).	8
5. Luz incidente en un sistema de multicapas.	9
6. Diagrama de campos a través de una multicapa, donde R y L (right y left, en inglés) indican la dirección de propagación, los subíndices A y B señalan la posición del campo eléctrico en la capa (after y before, en inglés) y los subíndices se refirieren al número de capa.	10
7. a) Perfil de índice de refracción de un filtro supresor con 100.5 ciclos, $na = 2$ y $np = 0.1$ (el sustrato está colocado a la izquierda). b) Respuesta en reflectancia del filtro rugate sin capas de acoplamiento. Modificado de Southwell (1989).	15
8. a) Perfil de índice de refracción considerando el acoplamiento al sustrato y el medio, b) Reflectancia del filtro rugate con acoplamiento. Modificado de Southwell (1989).	15
9. Modelo del proceso de sputtering reactivo. Modificado de Berg (2005).	18
10. Tasa de erosión en función del flujo de gas reactivo a diferentes corrientes. Modificado de Berg (2005).	19
11. Voltaje en función del flujo de oxígeno para la formación de alúmina, donde las flechas indican la inserción y la remoción del flujo de O_2 . Modificado de Schulte (1998).	20
12. Variación del índice de refracción en función del porcentaje de gases reactivos (O_2/N_2). Modificado de (Lange et al., 2006).	21
13. Tipos de estrés presentados en la síntesis de películas delgadas.	23
14. Estrés de la película de nitruro de silicio en función de la relación de flujo de gases para diferentes presiones de trabajo. Figura modificada de Mescher et al.(1997).	24
15. (A) Reflectancia en función de la longitud de onda y (B) respuesta espectral del filtro rugate. Modificado de (Yoda et al., 2006)	24

16. índice de refracción en función del grosor (Wilbrandt et al., 2007)).	25
17. índice de refracción en función del grosor (Abundiz-Cisneros et al., 2013).	27
18. Efecto de la variación de la presión en el índice de refracción y la intensidad del cociente entre Ar I, N_2^+ y N_2 . Modificado de Sanginés et al. (2018).	28
19. Vista frontal del sistema de pulverización catódica.	32
20. Vista lateral del sistema de pulverización catódica.	32
21. Comparación gráfica entre el método gaussiano y el integral para la línea de Ar I.	35
22. Espectro típico capturado por el espectrómetro UV en presencia de Ar y N_2 .	36
23. Espectro típico capturado por el espectrómetro VIS en presencia de Ar y N_2 .	37
24. Diagrama de la metodología utilizada para los experimentos 70C1, 70C2 y 70C3.	42
25. Diagrama de la metodología utilizada para los experimentos sin fase de estabilización.	43
26. Voltaje en función de la razón de flujos para las potencias de 50, 60, 70 y 80 W.	49
27. Intensidad de las líneas de emisión de Ar I y Ar II en función de la relación de flujo de gases para diferentes potencias.	51
28. Intensidad de las líneas de emisión de Si I y N_2^+ en función de la relación de gases y diferentes potencias de 50 W, 60 W, 70W, 80 W.	52
29. Curva de caracterización para el nitruro de silicio con diferentes potencias. La corriente y el cociente de las líneas de emisión N_2^+ (391.1 nm)/Si I(251.6 nm) están en función de la relación de flujo de gases a una presión de trabajo constante de 2.5 mTorr.	53
30. Ajuste de los parámetros elipsométricos Psi y Delta para la muestra 70A40 de nitruro de silicio. Las líneas solidas son los datos experimentales y las líneas punteadas son los parámetros ajustados con el modelo de Tauc-Lorentz.	55
31. Intensidad del cociente de emisión (N_2^+ /Si I) (símbolos negros) y tasa de depósito (símbolos azules) como función de la razón de flujo de gases. Cada punto está etiquetado con su índice de refracción correspondiente a 600nm con valores similares a la referencia $n_{600nm} = 2.02$ (Palik, 1998).	56
32. Índice de refracción y coeficiente de extinción en función de la longitud de onda para las películas individuales.	58
33. Curva de caracterización de los parámetros eléctricos para el dióxido de silicio. La potencia utilizada fue de 70 W a una presión de trabajo constante de 2.5mTorr.	59
34. a) Cociente de intensidades en función de la relación de flujo de gases. a) representa al cociente (O I (777.1 nm)/Si I(251.4 nm), b) O I (777.1 nm)/Ar II(460.9 nm), c) Si I(251.4 nm)/Ar I (826.4 nm) y d) Ar II(460.9nm)/Ar I (826.4 nm).	60

35. Curva de caracterización de los parámetros eléctricos (voltaje y corriente) en función de la relación de flujo de gases (O_2 : Ar) para el dióxido de silicio en la zona de trabajo (70W, 2.5 mTorr).....	61
36. Intensidad de las líneas de emisión de a) Si I y b) O I en función de la relación de gases para una potencia de 70W.....	62
37. Cociente de intensidades en función de la relación de flujo de gases. a) cociente (O I (777.1 nm)/Ar I(826.4 nm), b) O I (777.1 nm)/Si I(251.4 nm) y c) Ar II (490.6 nm)/Ar I 826.4 nm).....	63
38. Curva de caracterización para el dióxido de silicio, la corriente y el cociente de intensidades de las líneas de emisión (OI 777.1 nm/ Si I 251.4 nm) están en función de la relación de flujo de gases a una presión de trabajo constante de 2.5 mTorr y una potencia de 70 W.....	64
39. Parámetros eléctricos de la curva de caracterización para nitruro de silicio del experimento 70C1 para un ciclo. El sentido de las flechas señala el incremento o decremento del gas de oxígeno dentro del sistema.	67
40. Parámetros eléctricos de la curva de calibración para el experimento 70C3 para primer ciclo a) y c), y segundo ciclo b) y d). El incremento (líneas punteadas rojas) señala el aumento de oxígeno durante el experimento, en su contraparte el decremento (líneas punteadas negras) señala la disminución flujo de oxígeno.....	68
41. a) Cambio del índice de refracción y b) de la tasa de depósito, ambos en función del cociente de flujo de gases suministrado. Las flechas están relacionadas con el incremento o decremento del gas de oxígeno durante el experimento.	69
42. a) Índice de refracción y b) tasa de depósito como función del cociente (O I (777.1 nm)/Si I I(251.4 nm). En c) se muestra el cociente de intensidades en función de la relación de flujo de gases. Las flechas están relacionadas con el incremento o decremento del gas de oxígeno dentro del sistema.	71
43. b) Tasa de depósito como función del cociente ArII 460.9 nm/Ar I 826.4 para un ciclo y b) para dos ciclos. c) Índice de refracción vs el cociente ArII 460.9 nm/Ar I 826.4 nm, y d) durante el segundo ciclo. Las flechas están relacionadas con el incremento o decremento del gas de oxígeno durante el experimento.	72
44. a) Índice de refracción y b) tasa de depósito como función del cociente (N_2^+ (391.1 nm)/Si I I(251.4 nm). En c) se muestra el cociente de intensidades en función de la relación de flujo de gases.	73
45. Varianza explicada de las componentes principales para la mitad del primer ciclo a) y el resto de los ciclos b).....	74
46. Índice de refracción como función de las componentes principales 1 y 2 para a) el primer decremento del ciclo y b) el resto de los ciclos.	75
47. Parámetros eléctricos para los oxinitruros de silicio en depósitos continuos para el experimento 70C4 para a) el decremento de O_2 e b) incremento de O_2	78

48. Cambio del índice de refracción y el grosor en función del tiempo para el experimento 70C4 para un escalón de 2 minutos. Se pasa de un índice de refracción en 600 nm de 1.81 a 1.88.....	80
49. Efecto de la potencia en a) la corriente y b) el voltaje de los oxinitruros de silicio depositados de manera continua.....	81
50. Índice de refracción a) y b) tasa de depósito como función del flujo de gases a diferentes potencias de trabajo.....	81
51. Cociente de intensidades entre el OI y el Si I como función de la corriente y el flujo de gases a distintas potencias de 80, 70, 60 y 50 W.	83
52. Índice de refracción como función del Cociente de intensidades entre el N_2^+ y el Si I, y el flujo de gases.	84
53. Cociente de intensidades entre el Ar II y el Ar I como función de la corriente y el flujo de gases, la tasa de depósito está representado en una escala de colores.	85
54. Parámetros eléctricos a) corriente y b) voltaje para diferentes presiones de trabajo usando dos blancos de silicio en diferentes condiciones, a una potencia constante de 70 W.	86
55. Curva de calibración para el oxinitruro de silicio a diferentes presiones de trabajo: 2.5, 3.5, 4.5 y 5 mTorr.....	88
56. Cambio del flujo de oxígeno en función del tiempo con incrementos de 0.02 sccm.....	89
57. Transmitancia de un filtro inhomogéneo para una presión de trabajo de 4.5 mTorr.	91
58. imágenes de películas depositadas bajo diferentes presiones de trabajo: a) 3.5 mTorr, b) 4.5 mTorr y c) 5 mTorr.....	92
59. Perfil de índice de refracción senoidal de 20 ciclos en función del número de rebanadas para el filtro rugate.	93
60. Respuesta en términos de transmitancia del filtro previamente descrito. En ella se encuentra la respuesta experimental en líneas punteadas, la calculada teóricamente en azul y la experimental con corrección en naranja.....	94
61. línea naranja).....	95
62. Perfil de índice de refracción senoidal de 18 ciclos en función del número de rebanadas para el filtro rugate.	95
63. Respuesta en términos de transmitancia del filtro rugate de 18 ciclos. En ella se encuentra la respuesta experimental en líneas punteadas y la calculada teóricamente en verde.	96
64. Calculo de la pendiente durante la síntesis del filtro rugate para la línea de Ar I. Los puntos azules es la pendiente calculada cada 15 datos y los negros cada 40 datos. Los datos azules más intensos son datos solapados entre ellos.	97

65. Análisis de componentes principales para la curva de calibración de 5 mTorr. En a) se presenta el índice de refracción en función de las componentes principales 1 y 2 y b) la varianza explicada de cada componente..... 99
66. a) Índice de refracción estimado por el polinomio de tercer grado de la componente principal 1, b) acercamiento en los índices de refracción estimados y c) índice de refracción en función de la componente principal 1 junto con el polinomio de tercer grado calculado. 100
67. Análisis del promedio de la intensidad capturada del espectro para 3, 5 y 7 y 11 datos antes y después de cada valor..... 120

Lista de tablas

Tabla	Página
1. Detalles espectroscópicos de las líneas de emisión monitorizadas. Se describen las configuraciones de los niveles de energía y sus energías correspondientes. En el caso de las transiciones moleculares de nitrógeno, se presentan los estados vibracionales iniciales y finales ν' y ν'' respectivamente.	36
2. Detalle de los parámetros experimentales para cada potencia. El flujo de argón (10 sccm) y la presión de trabajo (2.5 mTorr) fueron constantes en todos los experimentos. El flujo de nitrógeno se insertó por pasos hasta alcanzar una relación 1:1, para después disminuir el flujo hasta llegar a cero.	39
3. Condiciones para el crecimiento de películas individuales. Los parámetros de depósito fueron seleccionados de las curvas de caracterización. Cada muestra está caracterizada por un sistema de 5 caracteres, los dos primeros caracteres representan la potencia utilizada, la letra está relacionada la serie de experimentos realizados y los últimos dos la relación de flujos insertada. La presión de trabajo fue constante para todos los depósitos (2.5 mTorr).	39
4. Parámetros experimentales de las curvas de caracterización del dióxido de silicio. El flujo de argón (10 sccm) y la presión de trabajo (2.5 mTorr) fueron constantes durante los experimentos. El número de pasos determina la cantidad de datos obtenidos a partir de diferentes condiciones de razones de flujo de gases.	40
5. Parámetros de depósito para las películas de oxinitruros de silicio. El flujo de argón (10 sccm), N_2 (4 sccm), potencia (70W) y la presión de trabajo fueron constantes durante los experimentos.	41
6. Condiciones experimentales para las curvas de caracterización de los oxinitruros de silicio esperando la estabilización del plasma. La presión de trabajo (2.5 mTorr), el tiempo de depósito (3min) y el flujo de argón (20 sccm) y nitrógeno (8 sccm) fueron constantes durante todos los experimentos. El número de pasos determina la cantidad de datos obtenidos a partir de diferentes condiciones de razones de flujo de gases.	42
7. Parámetros de depósito para las curvas de calibración de oxinitruros de silicio. La presión de trabajo (2.5 mTorr), el flujo de argón (20 sccm) y nitrógeno (8 sccm) fueron constantes durante todos los experimentos. El número de pasos determina la cantidad de datos obtenidos a partir de diferentes condiciones de razones de flujo de gases.	44
8. Cálculo del camino libre medio para las diferentes presiones de trabajo.	45
9. Propiedades ópticas (índice de refracción y coeficiente de extinción a 600 nm) de las películas individuales. sigue el mismo código de 5 letras para las muestras, las dos primeras son la potencia, la letra está relacionada con la serie de experimentos y los últimos dos caracteres son la razón de flujos de gases utilizada. La referencia de Palik (1998) para el nitruro de silicio es $n_{600nm}=2.02$	56

10. Propiedades ópticas y tasa de depósito de las películas individuales de dióxido de silicio. El flujo de Ar (10 sccm), N ₂ (4 sccm), potencia (70 W) y la presión de trabajo (2.5 mTorr) fueron constantes en todos los experimentos.....	64
11. Resultados de la curva de caracterización para el experimento 70C1 con una potencia de 70 W y una presión de trabajo de 2.5 mTorr para un ciclo. El flujo de argón (20 sccm) y nitrógeno (8 sccm) se mantuvieron constantes durante todo el experimento. Las propiedades ópticas fueron caracterizadas con un MSE menor a 15 para todos los datos.	66
12. Resultados del análisis de componentes principales para la primera mitad del inicio del ciclo y del resto de los ciclos. Los resultados mostrados corresponden a los coeficientes de las dos primeras componentes principales (PC), PC1 y PC2.....	75
13. Resultados de la curva de caracterización para el experimento 70C4 con una potencia de 70 W y una presión de trabajo de 2.5 mTorr. Los ajustes de los parámetros elipsométricos tienen valores de MSE menores a 15.....	77
14. Índice de refracción y el grosor en función del tiempo para el experimento 70C4, pasando de $n_{600nm}=1.81$ a 1.86. En todos los ajustes elipsométricos el MSE fue menor a 10. En esta comparación no se consideró la rugosidad dentro del modelo óptico.....	79
15. Resultados del cálculo de los coeficientes para las componentes principales 1 y 2. El cociente OI/N ₂ repetido hace referencia a dos líneas de nitrógeno molecular neutro: 315.9 nm y 380.5 nm respectivamente (ver Tabla 1).....	98
16. Resultados de dos ciclos para el experimento 70C2 de oxinitruros de silicio. La potencia fue de 70W a una presión de trabajo de 2.5 mTorr. En cada escalón se cerró y abrió el obturador.	110
17. Resultados de la curva de caracterización para el experimento 70C3. La potencia fue de 70W a una presión de trabajo de 2.5 mTorr. En cada escalón se cerró y abrió el obturador.	111
18. Resultados de la curva de caracterización para el experimento 50C1. La potencia fue de 50W a una presión de trabajo de 2.5 mTorr, el cambio de flujo de gas reactivo fue continuo.	112
19. Resultados de la curva de caracterización para el experimento 60C1. La potencia fue de 60W a una presión de trabajo de 2.5 mTorr, el cambio de flujo de gas reactivo fue continuo.	113
20. Resultados de la curva de caracterización para el experimento 80C1. La potencia fue de 80W a una presión de trabajo de 2.5 mTorr, el cambio de flujo de gas reactivo fue continuo.	115
21. Análisis del promedio, desviación y error estándar de la media de los datos espectroscópicos para la línea de Si I (251.4 nm). Las unidades son arbitrarias.	119

Capítulo 1. Introducción

Las tecnologías que involucran el uso de películas delgadas tienen un gran impacto en diversas áreas como la electrónica, la óptica, la biología, la ingeniería aeroespacial, por mencionar algunas de ellas (Seshan, 2002). Normalmente, las películas delgadas pueden incorporarse en diferentes superficies para crear nuevas tecnologías con diferentes propiedades. Algunas de las aplicaciones son en la industria, como protectores anticorrosivos o resistentes al impacto, en la electrónica son utilizadas para la optimización y creación de capacitores, transistores y contactos eléctricos, mientras que en la óptica, son útiles para la construcción de filtros ópticos (Alfonso et al., 2012; Seshan, 2002)

Existen diferentes tipos de filtros ópticos, con aplicaciones como filtros antirreflejantes (comúnmente encontrados en los anteojos), filtros *pasa-banda* (transmisores de ciertas longitudes de onda), o filtros supresores (reflectores de ciertas longitudes de onda). Éstos son algunos ejemplos creados a partir de apilamientos de multicapas delgadas cuyo diseño y construcción suele ser complicado, siendo así una rama completa de estudio en la óptica.

De acuerdo con Grand View Research (2022) el mercado de los recubrimientos con aplicaciones ópticas fue valuado en 2021 en 17 mil de millones de dólares y se espera que tenga una tasa de crecimiento compuesto anual de 9.2% del 2022-2033, por lo que la investigación y desarrollo en esta área es persistente.

La construcción de los filtros ópticos parte del conocimiento de las propiedades ópticas de los materiales utilizados, y dependiendo del diseño, las ondas incidentes interferirán constructiva o destructivamente, según su aplicación. Este fenómeno implica considerar factores como: diferencia de fases, diferencia de caminos ópticos, índice de refracción, coeficiente de extinción, amplitudes, polarización, medio de propagación, ángulo de incidencia, entre otros (Hecht, 2002).

La fabricación de filtros ópticos puede realizarse a partir de películas homogéneas discretas (en forma de multicapas) o por películas inhomogéneas. En estas últimas se modifica el índice de refracción de forma continua en una dirección (comúnmente la de su crecimiento), lo que da como resultado un efecto similar o suelen presentar una mayor eficiencia al de filtros hechos con capas discretas (Kumar et al., 2018). En la Figura 1 se muestra gráficamente un apilamiento por multicapas (A) y una película inhomogénea (B).

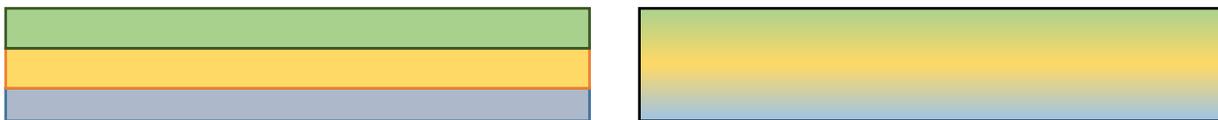


Figura 1 Ejemplo de un filtro óptico compuesto por multicapas discretas (A) y otro por una película inhomogénea (B), donde los colores representan índices de refracción diferentes.

Los filtros ópticos en forma de multicapas están compuestos por distintos materiales con un índice de refracción propio, colocadas en capas delgadas hasta conformar el filtro óptico. La producción de este tipo de filtros en multicapas es comúnmente seleccionado por la industria, debido a su relativa facilidad de control y reproducibilidad, aunque están limitados a los índices de refracción existentes de cada material (Kumar et al., 2018). Por otra parte, las películas inhomogéneas están descritas idealmente por un índice de refracción que varía de forma continua, requiriendo de la creación o modificación de nuevos materiales estructurados (Bovard, 1993).

Un ejemplo de filtro inhomogéneo son los llamados “*rugate*”, que exhiben una variación regular del índice de refracción (en la dirección de crecimiento de la película) (Johnson y Crane, 1993) y serán tema de estudio en este trabajo. Este tipo de filtros tienen varias virtudes como: la reducción de armónicos (generado por la reflexión entre las multicapas del filtro debido al cambio súbito del índice de refracción), la reducción de dispersión, la mejora propiedades mecánicas como adherencia y cohesión, entre otras (Johnson y Crane, 1993; Kumar et al., 2018; Macleod, 2018). Sin embargo, un inconveniente es la síntesis del perfil de índice de refracción requerido, que en ocasiones resulta complejo (Kumar et al., 2018).

La dificultad para la fabricación de filtros inhomogéneos provoca que sus precios en el mercado sean elevados, sin embargo, existen ciertas aplicaciones en las que el uso de multicapas no es factible. En estos casos, los filtros *rugate* permiten la creación de filtros ópticos especializados discretos y optimizados en distintas regiones del espectro electromagnético, según sean requeridos. Son utilizados frecuentemente en visores de pantallas, microscopía de fluorescencia, protecciones contra láseres, espectroscopía Raman, mejoramiento de imágenes, separación y corrección de colores, miras térmicas, filtros supresores, etcétera (O. Filters, 2019).

Los primeros desarrollos teóricos en filtros *rugate* fueron reportados por Delano (1966). En su trabajo propone la posibilidad de calcular el perfil de índice de refracción en función del espesor a partir de la reflectancia o transmitancia deseada con ayuda de la transformada de Fourier (Dobrowolski y Lowe, 1978).

El término *rugate* se ha adoptado para denominar a cualquier sistema de capas en el cual se induce deliberadamente una inhomogeneidad, ya sea o no de tipo cíclica (Macleod, 2018).

En la Figura 2 a), se presenta un ejemplo de filtro *rugate*, donde se muestra el perfil del índice de refracción en función del grosor óptico (producto del índice de refracción por el grosor físico y el coseno del ángulo de incidencia) para obtener como respuesta una transmitancia espectral (Figura 2 b). En este caso funciona como un filtro supresor, es decir, con alta reflectancia en un cierto rango del espectro electromagnético (conocidos como “*notch filters*” en inglés) (Bovard, 1988), los cuales exhiben una propiedad similar a los filtros de un cuarto de onda, pero sin las bandas de reflexión de órdenes superiores.

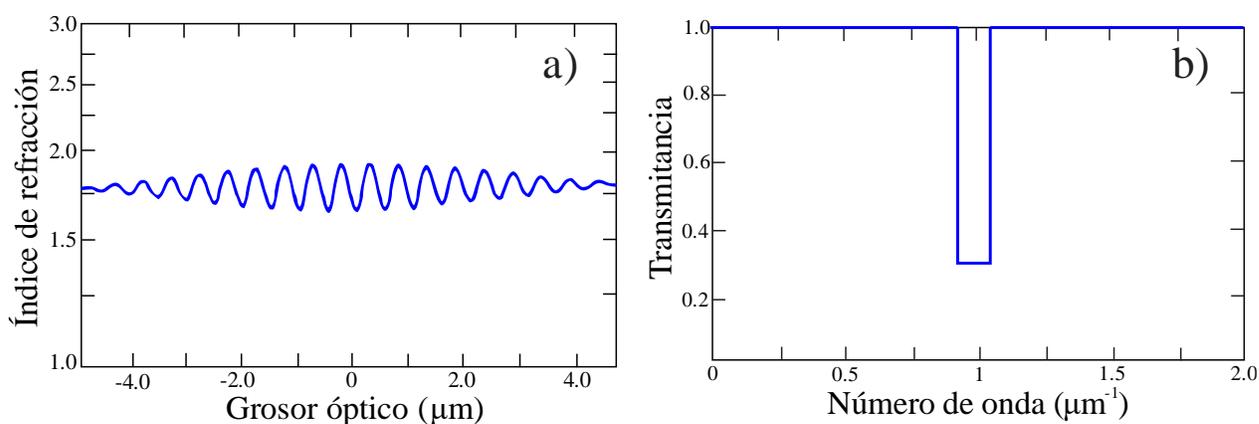


Figura 2 Perfil de índice de refracción de un filtro rugate y su transmitancia. Modificado de (Dobrowolski y Lowe, 1978).

Existen múltiples técnicas para llevar a cabo la síntesis de filtros inhomogéneos (el nombre de los métodos de síntesis será acompañado por sus siglas en inglés): depósito de capas atómicas (ALD), depósito por descomposición química de vapores (del inglés “chemical vapor deposition”), simple o asistido por plasma (PECVD); depósitos de multicapas de polielectrolitos (PEMs) y erosión iónica o pulverización catódica que proviene del inglés “sputtering”, término que será utilizado de aquí en adelante (en sus diferentes variantes: corriente continua-DC, corriente alterna-AC, radio frecuencia-RF, reactiva, asistida por magnetrón, por mencionar algunas) (Ehlers & Ristau, 2013; Li et al., 2014; Martinu & Poitras, 2000; Nolte et al., 2007)

La técnica de pulverización catódica en sus diferentes modalidades es utilizada en la industria para la producción de este tipo de filtros ópticos debido a su costo-beneficio, relativa sencillez, alta tasa de depósito, y uniformidad. Aunque el control en tiempo real de las propiedades ópticas de las películas resulta ser un problema que se vuelve más complejo cuando se trata de un filtro inhomogéneo con un

índice de refracción variable. Para mejorar la reproducibilidad del proceso, se requiere del uso de sistemas de monitorización, los cuales utilizan diferentes parámetros del sistema para promover el control del proceso.

Para cambiar las propiedades ópticas del material se controlan las condiciones de síntesis de flujo de gases, presión de trabajo, distancia blanco-sustrato, potencia, corriente y voltaje (Depla et al., 2010). Además, en los sistemas de sputtering es posible realizar caracterizaciones *in situ*, no invasivas, para la monitorización y control del crecimiento de películas delgadas (Bartzsch et al., 2004). Existen diferentes técnicas *in situ* para la caracterización de las películas delgadas dentro de sistemas de sputtering, obteniendo sus propiedades ópticas (índice de refracción, coeficiente de extinción, banda prohibida, entre otras) y el grosor. Los osciladores de cristal de cuarzo, monitores de resistencia y los sistemas de caracterización óptica son los más comúnmente utilizados (Wasa y Hayakawa, 1992). Dentro de estos últimos, la elipsometría espectroscópica es una técnica no invasiva y precisa; que además de caracterizar las propiedades ópticas del material, permite conocer el espesor de la película (Abundiz-Cisneros et al., 2013).

Una vez terminado el depósito, existen técnicas de caracterización *ex situ*, que permiten conocer diversas propiedades de películas delgadas, una de ellas es la espectrofotometría que mide la transmitancia, reflectancia y absorbancia de las películas delgadas como función de la longitud de onda. Con el arreglo correcto es posible conocer el grosor y algunas propiedades ópticas como la banda prohibida, obtenida a través de la absorbancia (en inglés, *band gap*) (Blakemore, 2000).

Actualmente, es complicado reproducir y monitorizar en tiempo real la síntesis de filtros *rugate*. Se ha intentado observar el proceso utilizando la espectroscopía por transmitancia *in situ* en conjunto con un monitor de cuarzo para estimar el índice de refracción como lo reporta (Wilbrandt et al., 2007) aunque durante depósitos prolongados el monitor de cuarzo pierde sensibilidad por los cambios en la temperatura y por la cantidad de material depositado.

En este trabajo se diseñó y construyó un sistema para controlar y monitorizar el crecimiento *in situ* de un filtro *rugate* implementando la espectroscopia óptica de plasmas. Se correlacionaron las líneas de emisión del plasma con las propiedades ópticas de la película para ofrecer un método de control y análisis en tiempo real. La finalidad de este proyecto es mejorar la calidad y reproducibilidad de los diseños de filtros *rugate*.

Capítulo 2. Marco teórico y antecedentes

2.1 Filtros ópticos

Actualmente, en el mercado existe una gran variedad de filtros ópticos con diferentes aplicaciones creados a partir de películas delgadas, los esfuerzos se centran en la optimización, innovación, creación o métodos de fabricación para obtener los filtros ópticos deseados.

La teoría desarrollada en cuanto el diseño teórico de distintos filtros ópticos es muy basta y se basa en la interferencia de las ondas electromagnéticas. Las ondas pueden interferir constructiva o destructivamente, donde estos fenómenos son el resultado de: la diferencia de fases, diferencia de caminos ópticos, amplitud, polarización, medio de propagación, longitudes de onda, entre otros (Hecht, 2002).

Cada tipo de filtro se enfoca en optimizar la interacción de la luz con las películas delgadas, buscando que cumplan ciertas condiciones físicas, dando como resultado filtros antirreflejantes, pasa-banda, divisores de haz, reflectores de ondas múltiples, filtros rugate, etcétera (Macleod, 2018).

Para adentrarnos en el diseño de los filtros ópticos, es necesario estudiar cómo se propaga la luz en un medio continuo. Especialmente en su aplicación para la construcción de un filtro óptico inhomogéneo compuesto por películas dieléctricas.

2.2 Propagación de ondas en películas delgadas

Para la creación de un filtro óptico es fundamental conocer la función que éste desempeñará y a partir de esto, seleccionar el material o materiales que permitan obtener la respuesta óptica deseada.

Las propiedades físicas del medio determinan la manera en que se propaga la luz y existen diferentes maneras clasificar a los materiales. En este trabajo se clasificarán de 3 tipos, los conductores, semiconductores y aislantes (dieléctricos). Los medios que cuentan con un alto coeficiente de extinción (k), son absorbentes y en estos se encuentran los materiales con carácter metálico (conductores). En su contraparte los materiales para los cuales el coeficiente de extinción es $k \approx 0$, se denominan dieléctricos

(aislantes) y no existe la absorción de la luz. También existe un punto intermedio los llamados semiconductores. Estos materiales poseen una brecha prohibida y al absorber energía de la magnitud de la brecha prohibida, es posible excitar los electrones de la banda de valencia y promoverlos a la banda de conducción, pasando de ser un material dieléctrico a uno conductor (Askeland et al., 2012). Para el estudio de la interacción de la luz en un material es necesario plantear un sistema que nos permita obtener la información que se está buscando.

El enfoque de este trabajo está dirigido a la creación de un filtro óptico utilizando materiales dieléctricos y describiremos brevemente la interacción de la luz con estos materiales. Comenzaremos con el caso de un haz de luz que viaja a través de dos medios dieléctricos homogéneos, considerando que la conductividad es cero y no existen pérdidas de energía.

2.3 Coeficientes de Fresnel

Cuando el campo eléctrico es perpendicular (\perp) al plano de incidencia y con dirección oblicua en un medio con un índice de refracción menor (n_1) al del segundo medio (n_2) (Figura 3), es posible calcular los coeficientes de Fresnel a incidencia oblicua de reflexión y transmisión ($r_{\perp 01}$ y $t_{\perp 01}$, respectivamente) (Heald & Marion, 2012):

$$r_{\perp 01} = \frac{E_1}{E_0} = \frac{\cos(\theta_0) - \left(\frac{n_2}{n_1}\right) \cos(\theta_2)}{\cos(\theta_0) + \left(\frac{n_2}{n_1}\right) \cos(\theta_2)}, \quad (1)$$

$$t_{\perp 01} = \frac{E_2}{E_0} = \frac{2 \cos(\theta_0)}{\cos(\theta_0) + \left(\frac{n_2}{n_1}\right) \cos(\theta_2)}, \quad (2)$$

con θ_0 como el ángulo de incidencia respecto a la normal y θ_2 el ángulo de la luz refractada respecto a la normal (regidos por la ley de Snell). Donde el campo eléctrico incidente es E_0 , el campo eléctrico reflejado es E_1 y E_2 es el campo eléctrico transmitido.

La reflectancia (R_{\perp}) es el cociente de la irradiancia respecto al incidente a la incidente y como el haz de luz se encuentra en el mismo medio, se puede definir como el cuadrado de $r_{\perp 01}$, mientras que la transmitancia (T_{\perp}) es la irradiancia transmitida respecto al incidente, aunque en este caso debe de existir un cociente de los índices de refracción de los medios y sus respectivos ángulos $\left(\frac{n_2 \cos(\theta_2)}{n_1 \cos(\theta_0)}\right)$, debido a que la velocidad a la cual la energía es transportada dentro y fuera de la interfaz es diferente. Por lo tanto, la reflectancia y

transmitancia vienen representadas por las siguientes ecuaciones, recordando la ley de Snell ($\frac{\sin\theta_0}{\sin\theta_2} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{\sin\theta_1}{\sin\theta_2}$):

$$R_{\perp} = r_{\perp 01}^2 = \left[\frac{\cos\theta_0 - (n_2/n_1)\cos\theta_2}{\cos\theta_0 + (n_2/n_1)\cos\theta_2} \right]^2 = \frac{\sin^2(\theta_2 - \theta_0)}{\sin^2(\theta_2 + \theta_0)} \quad (3)$$

$$T_{\perp} = \frac{n_2 \cos(\theta_2)}{n_1 \cos(\theta_0)} t_{\perp 01}^2 = 4 \frac{n_2 \sin\theta_0 \cos\theta_2 \cos^2(\theta_0) \sin^2(\theta_2)}{n_1 \cos\theta_0 \sin^2(\theta_2 + \theta_0)} = \frac{\sin 2\theta_0 \sin 2\theta_2}{\sin^2(\theta_2 + \theta_0)} \quad (4)$$

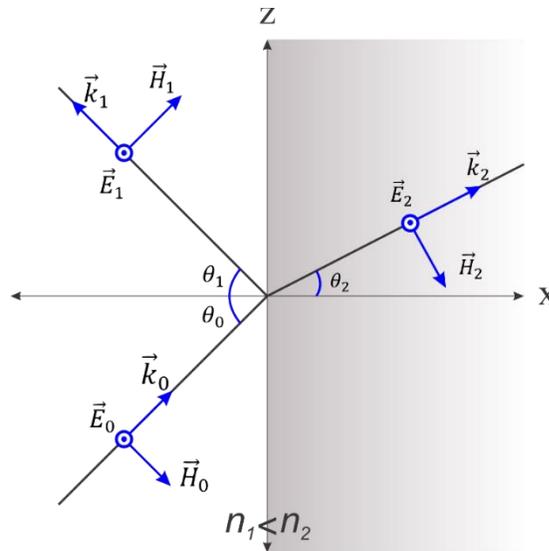


Figura 3 Reflectancia y transmitancia con \vec{E} perpendicular al plano de incidencia. Con \vec{E}_0 como el campo eléctrico incidente, \vec{E}_1 como el campo eléctrico reflejado y \vec{E}_2 como el campo eléctrico transmitido, \vec{H} es el campo magnético (Rodríguez-López, 2018).

Cuando el campo \vec{E} es paralelo (\parallel) al plano de incidencia (ver Figura 4) los coeficientes de Fresnel son:

$$r_{\parallel 01} = \frac{E_1}{E_0} = \frac{(\cos(\theta_0) - \frac{n_1}{n_2})\cos(\theta_2)}{\cos(\theta_0) + \frac{n_1}{n_2}\cos(\theta_2)} \quad (5)$$

$$t_{\parallel 01} = \frac{E_2}{E_0} = \frac{2\cos(\theta_0)}{\cos(\theta_2) + \frac{n_2}{n_1}\cos(\theta_1)} \quad (6)$$

en consecuencia, la reflectancia y la transmitancia es:

$$R_{\parallel} = r_{\parallel 01}^2 = \left[\frac{\cos\theta_0 - (n_1/n_2)\cos\theta_2}{\cos\theta_0 + (n_1/n_2)\cos\theta_2} \right]^2 = \frac{\tan^2(\theta_2 - \theta_0)}{\tan^2(\theta_2 + \theta_0)} \quad (7)$$

$$T_{\parallel} = \frac{n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_0} t_{\parallel 01}^2 = \frac{\sin 2\theta_0 \sin 2\theta_2}{\sin^2(\theta_0 + \theta_2) \cos^2(\theta_0 - \theta_2)}, \quad (8)$$

Como no puede haber pérdida de energía en la interfase, la conservación de energía lleva a que $R + T = 1$.

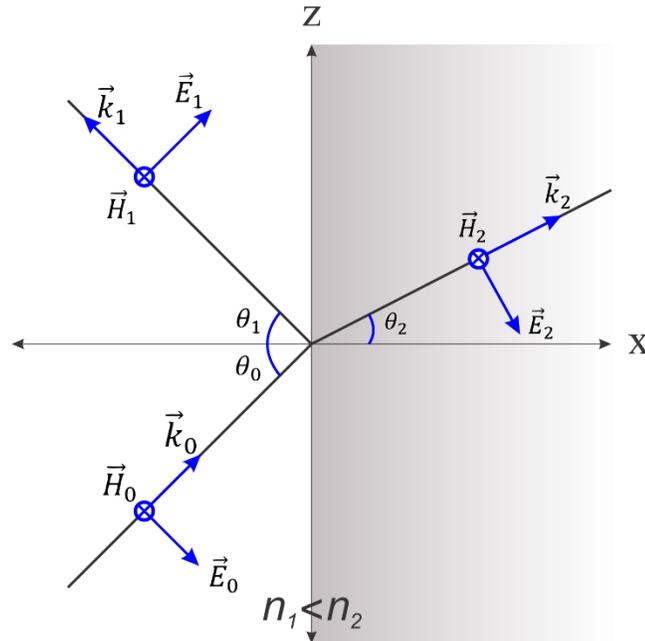


Figura 4 Reflectancia y transmitancia con \vec{E} paralelo al plano de incidencia. Con \vec{E}_0 como el campo eléctrico incidente, \vec{E}_1 como el campo eléctrico reflejado y \vec{E}_2 como el campo eléctrico transmitido (Rodríguez-López, 2018).

En cambio, si la luz incide en un material conductor la constante dieléctrica compleja deja de ser cero, y por lo tanto, es un índice de refracción complejo. Simplificando el tratamiento con una incidencia normal ($\theta_0 = 0$) desde un medio dieléctrico a uno conductor tenemos:

$$R = \left(\frac{\hat{n}_2 - n_1}{\hat{n}_2 + n_1} \right)^2, \quad (9)$$

$$T = \frac{4n_1\hat{n}_2}{(\hat{n}_2 + n_1)^2}, \quad (10)$$

$$\hat{n}_2 = \sqrt{\epsilon_2 + i \frac{4\pi\sigma_2}{\omega}}; \quad (11)$$

con ϵ_2 como constante dieléctrica, σ_2 conductividad y ω como la frecuencia (Marion & Heald, 1995). Aquí se aplica el mismo principio de propagación de ondas y se considera la absorbancia del medio. Si el grosor

del medio es mayor o igual a la profundidad de piel del material, no existirá un haz de luz transmitido y solo se obtendrán los efectos de absorción y reflexión.

2.4 Filtros ópticos con multicapas discretas

El cálculo de transmitancia y reflectancia para dos medios dieléctricos es una tarea sencilla, sin embargo, la mayoría de los filtros ópticos requiere de un apilamiento de multicapas compuesto de diferentes materiales.

La complejidad se debe a que la luz se propaga por cada uno de los medios y se generan los fenómenos de reflexión-transmisión en cada una de ellas (Figura 5). Resolver este ejercicio de manera geométrica se complica en función del número de capas. Existen múltiples métodos y herramientas que permiten realizar estos cálculos, como lo es el método matricial, el cual posee múltiples ventajas (Macleod, 2018) y se explica en la siguiente sección.

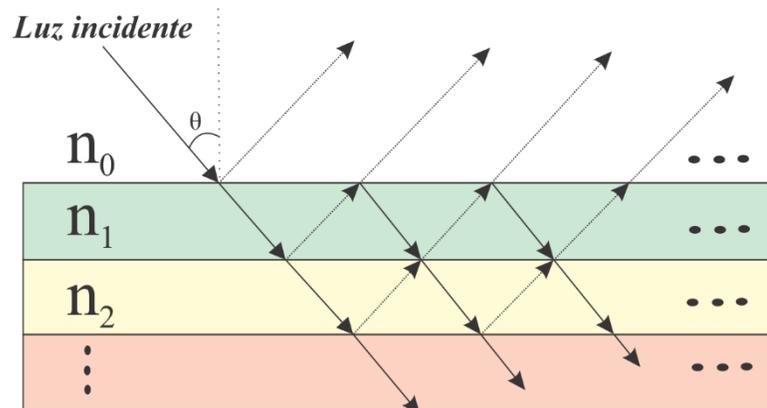


Figura 5 Luz incidente en un sistema de multicapas.

2.4.1 Método matricial

El método matricial parte de una onda electromagnética plana que incide en una multicapa, aborda el problema desde la perspectiva de los campos eléctrico y magnético, retomando las ecuaciones de Maxwell y resolviéndolas con las condiciones de frontera para una interfaz plana sin dispersión. Sabemos que la componente tangencial del campo eléctrico es continua a través de ella y después, el campo se propaga a través de la película hasta llegar a la siguiente interfaz como se ve en la (Figura 6)(Katsidis & Siapkas, 2002; Knittl & Liddell, 1976).

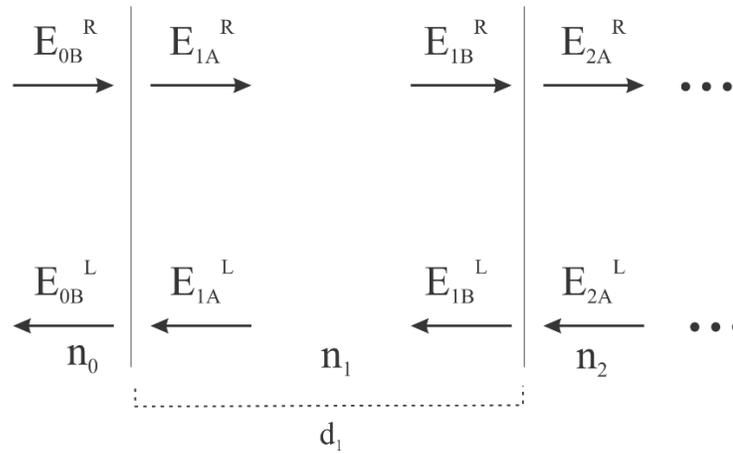


Figura 6 Diagrama de campos a través de una multicapa, donde R y L (right y left, en inglés) indican la dirección de propagación, los subíndices A y B señalan la posición del campo eléctrico en la capa (after y before, en inglés) y los subíndices se refirieren al número de capa.

El planteamiento matricial para la transmisión de la primera capa, justo en la frontera es:

$$\begin{bmatrix} E_{0B}^R \\ E_{0B}^L \end{bmatrix} = D_{01} \begin{bmatrix} E_{1A}^R \\ E_{1A}^L \end{bmatrix}, \quad (12)$$

con D_{01} como la matriz de transmisión en la frontera que relacionan los campos incidentes, reflejados y transmitidos. Es importante notar que el campo E_{1A}^L proviene de la reflexión de la siguiente capa, y en caso de ser la última capa, su valor es cero.

Recordando los coeficientes de Fresnel de transmisión (t) y reflexión (r), podemos plantear el siguiente sistema de ecuaciones:

$$E_{1A}^R = t_{01} E_{0B}^R + r_{10} E_{1A}^L, \quad (13)$$

$$E_{0B}^L = r_{01} E_{0B}^R + t_{10} E_{1A}^L, \quad (14)$$

y expresándolo de forma matricial se obtiene:

$$\begin{bmatrix} E_{1A}^R \\ E_{0B}^L \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} t_{01} & r_{10} \\ r_{01} & t_{10} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{0B}^R \\ E_{1A}^L \end{bmatrix}. \quad (15)$$

Reordenando el sistema de tal modo que podamos relacionar los campos presentes en la primera interfaz con la siguiente se deduce que:

$$\begin{bmatrix} E_{0B}^R \\ E_{0B}^L \end{bmatrix} = \frac{1}{t_{01}} \begin{bmatrix} 1 & -r_{10} \\ r_{01} & t_{01}t_{10} - r_{10}r_{01} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{1A}^R \\ E_{1A}^L \end{bmatrix}, \quad (16)$$

dado que $r_{01} = -r_{10}$ y que $t_{01}t_{10} - r_{10}r_{01}$ se simplifica a 1, la matriz se reduce a:

$$\begin{bmatrix} E_{0B}^R \\ E_{0B}^L \end{bmatrix} = \frac{1}{t_{01}} \begin{bmatrix} 1 & r_{01} \\ r_{01} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{1A}^R \\ E_{1A}^L \end{bmatrix}, \quad (17)$$

y concluimos que:

$$D_{01} = \frac{1}{t_{01}} \begin{bmatrix} 1 & r_{01} \\ r_{01} & 1 \end{bmatrix}. \quad (18)$$

Con esta matriz podemos expresar la transmisión del campo eléctrico en cualquiera de las interfaces, y puede utilizarse tanto para la incidencia al plano de forma paralela como normal (también llamada como matriz dinámica) (Katsidis y Siapkias, 2002)

Una vez que el campo es transmitido, éste debe propagarse por el medio, al igual que el campo que proviene de la reflexión causada por la siguiente capa (ver Figura 6). La relación que existe entre los campos puede definirse como una matriz que conecte a estos campos (P_1):

$$\begin{bmatrix} E_{1A}^R \\ E_{1A}^L \end{bmatrix} = P_1 \begin{bmatrix} E_{1B}^R \\ E_{1B}^L \end{bmatrix}. \quad (19)$$

Relacionando el campo eléctrico E_{1B}^R en función de x y notando que este campo ha viajado una cierta distancia y considerando el cambio de fase debido al grosor:

$$\delta_1 = \frac{2\pi n_1 d_1 \cos \theta}{\lambda}. \quad (20)$$

Donde λ es la longitud de onda, n_1 es el índice de refracción del medio, θ el ángulo de propagación y d_1 el grosor.

Planteando que δ_1 es el cambio de fase que sufre el campo eléctrico al propagarse se tiene que:

$$E_{1B}^R(x) = E_{1A}^R(x + \delta_1). \quad (21)$$

Como E_{1A}^R es una onda plana viajera, con dirección de propagación hacia la derecha tenemos:

$$E_{1A}^R(x) = E_0 e^{i(\omega t - kx)}. \quad (22)$$

Donde E_0 es la magnitud del campo eléctrico (puede ser compleja), ω es la frecuencia, t es el tiempo y k es el vector de propagación. Por lo tanto:

$$E_{1A}^R(x + \delta_1) = E_0 e^{i(\omega t - k(x + \delta_1))} = E_0 e^{i(\omega t - kx)} e^{-i(k\delta_1)} = E_{1A}^R(x) e^{-i(k\delta_1)}. \quad (23)$$

Sustituyendo la ecuación (23) en (21) se obtiene la relación del campo eléctrico cuando viaja:

$$E_{1A}^R(x) = E_{1B}^R(x) e^{i(k\delta_1)}, \quad (24)$$

y resolviendo de forma similar para el campo eléctrico viajando hacia la izquierda, se plantea que:

$$\begin{bmatrix} E_{1A}^R \\ E_{1A}^L \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{ik\delta_1} & 0 \\ 0 & e^{-ik\delta_1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{1B}^R \\ E_{1B}^L \end{bmatrix}, \quad (25)$$

por lo tanto:

$$P_1 = \begin{bmatrix} e^{ik\delta_1} & 0 \\ 0 & e^{-ik\delta_1} \end{bmatrix}. \quad (26)$$

Donde P_1 es la matriz de propagación o matriz de fase (Katsidis & Siapkis, 2002; Knittl & Liddell, 1976). El uso de la matriz de transferencia en conjunto con la matriz de propagación permite calcular la transmisión y reflexión del campo eléctrico independientemente de las reflexiones internas, obteniendo la matriz de transferencia M :

$$\begin{bmatrix} E_{0B}^R \\ E_{0B}^L \end{bmatrix} = \underbrace{D_{01} P_1 D_{12}}_M \dots \begin{bmatrix} E_{iA}^R \\ E_{iA}^L \end{bmatrix}. \quad (27)$$

Donde E_{iA}^R y E_{iA}^L representan la i -ésima capa del apilamiento.

Este método es comúnmente utilizado para el diseño y cálculo de la respuesta espectral de filtros ópticos construidos por multicapas (Macleod, 2018). Para calcular la transmitancia y reflectancia solo es necesario multiplicar las matrices que representan a cada capa, siendo un método que ahorra tiempo de cálculo en

comparación con el geométrico. También es posible aplicar el sistema matricial para el cálculo de filtros inhomogéneos, aunque es necesario comprender las características que los distinguen.

2.5 Filtros ópticos inhomogéneos

A diferencia de los filtros compuestos por multicapas, un filtro inhomogéneo se distingue por tener una variación continua del índice de refracción en alguna de sus direcciones. En términos de diseño es un área en continua exploración y existen diferentes tecnologías que aprovechan ésta propiedad para generar filtros ópticos especializados, donde se encuentran los filtros rugate (Janicki et al., 2005; Sprague et al., 2004; Weber et al., 2008).

2.5.1 Filtros *rugate*

Delano, (1966), Dobrowolski (1978) y Sossi, (1977) proponen el diseño de un filtro óptico a partir de la transmitancia (o reflectancia), en función de la frecuencia para películas dieléctricas inhomogéneas no absorbentes. Es posible aproximar un filtro inhomogéneo como un sistema de multicapas, donde el grosor puede considerarse infinitesimal. Sossi (1977) plantea la relación entre la transmitancia y el perfil del índice de refracción en función del número de onda k :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dn}{dx} \frac{1}{2n} e^{ikx} dx = Q(k) e^{i\phi(k)} = f(k), \quad (28)$$

dónde $k = 2\pi/\lambda$ y λ es la longitud de onda, $Q(k)$ es una función par de la transmitancia deseada T . Para asegurar que el perfil del índice de refracción $n(x)$ sea real, la función asociada al factor de fase $\phi(k)$ debe ser impar. Es importante notar que la función $\phi(k)$ no se refiere al cambio de fase debido a la reflexión de la radiación incidente en la superficie de la película, sino como un cambio fase planteado para la distribución de la energía en todo el filtro, la cual matemáticamente debe mantener un valor real. La variable x representa dos veces el camino óptico:

$$x = 2 \int_0^z n(u) du, \quad (29)$$

con z como la coordenada geométrica medida desde el centro del sistema, u como el espesor físico y n el índice de refracción. Para representar el perfil de índice de refracción de una capa inhomogénea no absorbente y no dispersiva de extensión infinita, se aplica la transformada de Fourier a la ecuación (28) y se integra con respecto a x para obtener:

$$n(x) = e^{\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{Q(k)}{k} \sin(\phi(k) - kx) dk}. \quad (30)$$

La definición exacta de la función $Q(k)$ es complicada, pero suele verse como un ajuste “fino” y depende de la complejidad del filtro. Por ello existen diferentes aproximaciones descritas por diversos autores, como la presentada por Sossi (1977):

$$Q(k) = \left\{ \frac{1}{2} \left[\frac{1}{T(k)} - T(k) \right] \right\}^{1/2}, \quad (31)$$

donde $T(k)$ es la transmitancia en función del número de onda k . La ventaja de esta aproximación es la conexión de una función de diseño (índice de refracción en función del espesor) con una función de desempeño (transmitancia o reflectancia).

2.5.2 Apodización y perfil senoidal de Southwell

Por otra parte, Southwell (1989) desarrolla un tipo de filtro inhomogéneo usando funciones analíticas y describe un perfil del índice de refracción sinusoidal para un filtro *rugate* optimizado para obtener una reflectancia deseada, la expresión utilizada es:

$$n = n_a + \frac{1}{2} n_p \sin\left(\frac{4\pi n_a d}{\lambda}\right), \quad (32)$$

donde d corresponde a la profundidad de la capa, λ la longitud de onda, n_a el índice de refracción promedio y n_p la variación del índice máximo a mínimo. En la Figura 7 (a) se presenta la variación del perfil de índice de refracción y en la Figura 7-(b) se muestra su respuesta espectral en términos de la reflectancia; en donde además de lograr el efecto supresor, también se obtiene una reflectancia considerable en las longitudes de onda adyacentes. Este efecto se debe a la interferencia entre los haces de luz reflejados por la superficie de la película y el sustrato.

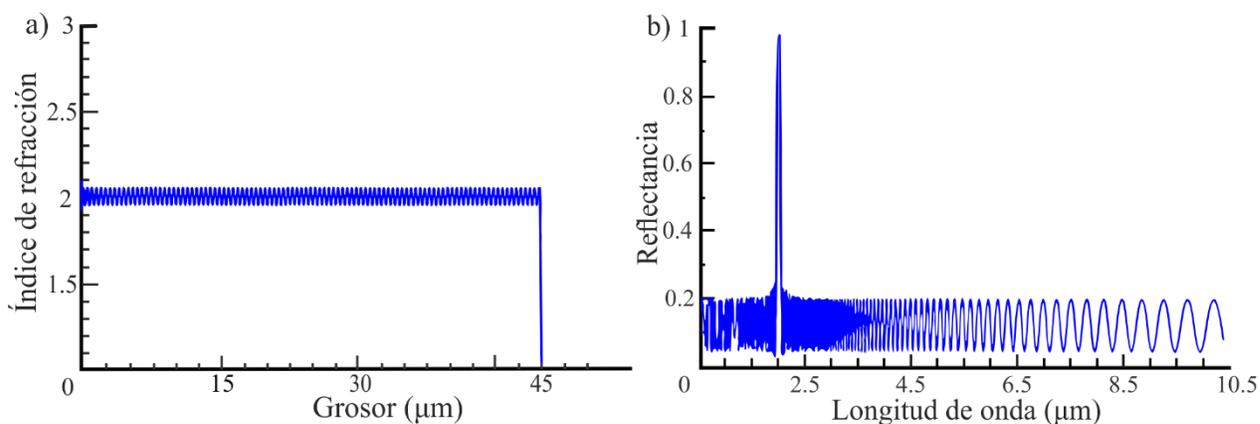


Figura 7 a) Perfil de índice de refracción de un filtro supresor con 100.5 ciclos, $n_a = 2$ y $n_p = 0.1$ (el sustrato está colocado a la izquierda). b) Respuesta en reflectancia del filtro rugate sin capas de acoplamiento. Modificado de Southwell (1989).

Para mejorar el desempeño del filtro óptico es necesario sobreponer un perfil sinusoidal apodizado tipo *rugate* ó un polinomio de quinto grado en la región de acoplamiento que conecte el índice de refracción del sustrato y del medio (Southwell y Hall, 1989).

En la Figura 8-a, el acoplamiento del índice de refracción con el sustrato y el medio es de forma gradual. La Figura 8-b es la reflectancia del filtro *rugate* descrito anteriormente con una respuesta atenuada en las zonas adyacentes a la reflectancia principal.

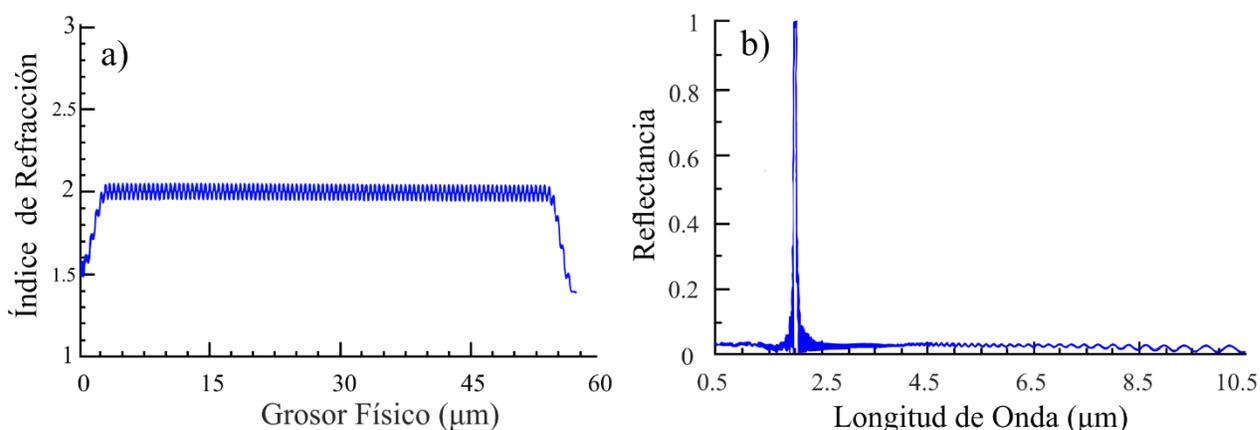


Figura 8 a) Perfil de índice de refracción considerando el acoplamiento al sustrato y el medio, b) Reflectancia del filtro rugate con acoplamiento. Modificado de Southwell (1989).

Los filtros *rugate* se optimizan constantemente, enfocados en obtener una mejor respuesta espectral, existiendo apodizaciones por gaussiana (Southwell y Hall, 1989), semi-apodización gaussiana (Southwell,

1989), incluso cambiar a estructuras agujas (“*needle*” en inglés ,con dos índices, alto y bajo) o índices múltiples, etcétera (Dobrowolski y Lowe, 1978; Macleod, 2018) .

Además del diseño teórico, la recreación experimental de estos filtros es una tarea más compleja que la de un sistema por multicapas homogéneas, requiriendo de un mayor control y precisión en la síntesis. Es por ello que la técnica de pulverización catódica reactiva (en inglés, *reactive sputtering*) tiene la versatilidad de generar diferentes especies de oxinitruros a partir de blancos metálicos con el uso de gases reactivos, (Berg y Nyberg, 2005). Además, que esta técnica permite la implementación de diferentes técnicas de caracterización *in situ*.

2.6 Pulverización catódica (“sputtering”)

El término “sputtering” se refiere a la eyección de átomos debido al bombardeo de un sólido o líquido por partículas energéticas, comúnmente iones (Depla et al., 2010). Las partículas en la superficie del material son eyectadas debido a la colisión de partículas energéticas de forma elástica e inelástica (Alfonso et al., 2012). Los átomos expulsados tienen una energía cinética del orden o mayor que las energías de enlace y por lo tanto afecta la cinética de crecimiento de las películas, así como su microestructura (Depla et al., 2010).

Existen diferentes variantes en la técnica de sputtering y cada una de ellas es adecuada para ciertas situaciones. El tipo de fuente de poder (DC, RF, DC pulsada, HIPIMS, por mencionar algunas) dictamina los tipos de materiales que pueden ser erosionados (Bräuer et al., 2010), además es posible utilizar un magnetrón (balanceado o desbalanceado) para confinar los electrones cerca de la superficie del cátodo e incrementar la probabilidad de ionización, obteniendo una mayor tasa de erosión y uso de menores presiones de trabajo (Bräuer et al., 2010; Shanker, 2019). Otra modalidad es la inserción de un gas reactivo al proceso de sputtering, permitiendo cambiar la composición química del material mientras se deposita y cambiando a la vez el índice de refracción (Alfonso et al., 2012). Aunque esta técnica fue reportada en 1852 por Grove, se sigue estudiando y es descrita por distintos autores (Depla et al., 2010; Ohring, 2002; Rancourt, 1996; Seshan, 2002; Sree Harsha, 2006b).

El sistema de sputtering DC convencional consta de un arreglo de placas paralelas dentro de una cámara de vacío, el cual es evacuado previamente (7.5×10^{-6} Torr o menor). Se inserta un gas inerte pesado (normalmente argón) a una presión de trabajo del orden de 10^{-3} Torr. Posteriormente se aplica una

diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo con la suficiente energía para ionizar los átomos de argón, los cuales impactan en el blanco y generan electrones secundarios que a la vez ionizan más átomos de Ar, generando un proceso en cascada y un plasma. Los iones de argón son atraídos hacia el cátodo y estos colisionan con su superficie (Depla et al., 2010; Sree Harsha, 2006a); en trabajos previos se describe a detalle la técnica de sputtering, ver trabajo de maestría de Rodríguez-López (2018). Otra forma de crecer películas delgadas es la inserción de un gas reactivo, que modifica el proceso de erosión, debido a que ahora se mezclan procesos físico-químicos, dando lugar a la técnica de sputtering reactivo con magnetrón.

2.6.1 Pulverización catódica reactiva (“Reactive sputtering”)

La técnica de sputtering reactivo es utilizada para la creación de una gran variedad de películas delgadas especialmente, óxidos, nitruros, fluoruros, arseniuros y carburos (Mientus y Ellmer, 1999; Safi, 2000). Es posible utilizar diferentes fuentes de poder y emplear diferentes gases reactivos (N_2 , H_2 , O_2 , N_2O , CH_4 , entre otros) o combinación de más de uno para crear materiales con diferentes composiciones químicas y estequiometrías, además cuenta con relativas altas tasas de depósito, fácil mantenimiento y el costo-beneficio lo hace rentable para el escalamiento a nivel industrial (Chapin & R. Condon, 1979; Safi, 2000). Los parámetros experimentales no son iguales para la formación de todos los compuestos, estos varían de acuerdo con la naturaleza del blanco y de su interacción con la atmósfera reactiva.

Los mecanismos de reacción entre el material erosionado y el gas reactivo pueden causar problemas de estabilidad en el proceso de erosión catódica. Uno de los problemas es la formación del compuesto en la superficie del blanco, proceso denominado como envenenamiento del blanco (Berg y Nyberg, 2005).

Normalmente el rendimiento de sputtering del blanco metálico es mayor que el del compuesto. Esto se refleja en la disminución de la tasa de erosión conforme el gas reactivo incrementa. Además, la relación entre la composición de la película y el suministro de gas reactivo no es lineal (Berg y Nyberg, 2005). Uno de los efectos del gas reactivo es la generación de un efecto de histéresis creado por el suministro y extracción del gas reactivo, evidenciando que los procesos de envenenamiento y limpieza del blanco no son iguales (Särhammar et al., 2013).

Para entender el proceso de sputtering reactivo, Berg (2005) propone un modelo manteniendo el número de variables al mínimo y considerando el área del blanco y del sustrato (área de colección), una densidad de corriente J (Ampere/unidad de área) uniforme en la superficie del blanco, la formación de compuesto

por una monocapa por medio de quimisorción, una presión parcial y velocidad de bombeo constantes. Como se observa en la Figura 9, el flujo de gas reactivo Q_{tot} es consumido principalmente por la formación de compuesto en el área del blanco (A_t), en la formación de compuesto en el sustrato y es evacuado por el sistema de bombeo, donde θ_t y θ_c son la fracción del área donde se forma el compuesto en el blanco y el sustrato, respectivamente.

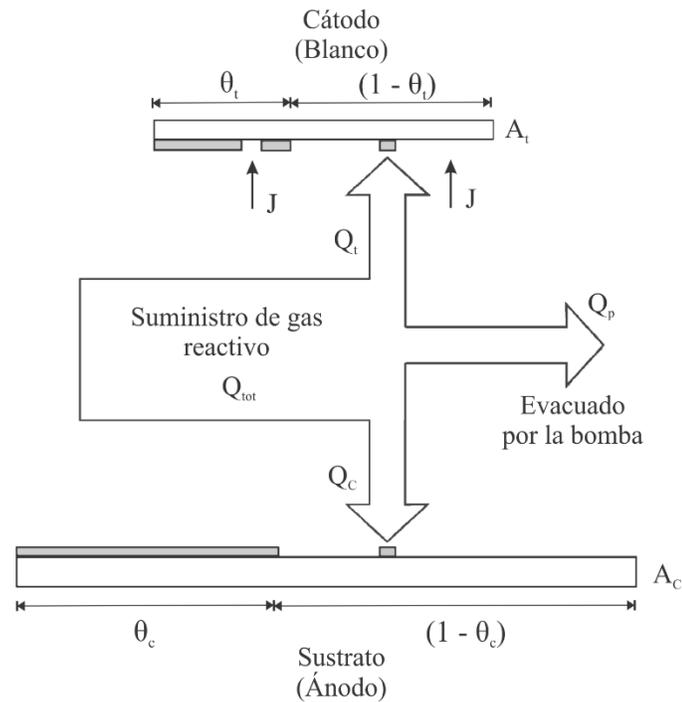


Figura 9 Modelo del proceso de sputtering reactivo. Modificado de Berg (2005).

El proceso de envenenamiento del blanco, por sí solo, es un tema que se sigue estudiando, en el cual se han propuesto diferentes modelos acerca de la manera en que se lleva a cabo. Cruz et al. (2019) plantea un envenenamiento que comienza en los bordes exteriores del surco del blanco (en inglés, *racetrack*) y avanza hacia el centro. Este evento involucra diferentes mecanismos como quimisorción, erosión del blanco y del compuesto, implantación, entre otros (Berg y Nyberg, 2005; Depla y De Gryse, 2004b; Särhammar et al., 2013). Los parámetros de síntesis dictaminan cuales procesos son más beneficiados que otros, aunque el objetivo principal es obtener una alta tasa de depósito del compuesto deseado. Encontrar las condiciones óptimas es una tarea que siempre se debe realizar, controlando la presión de trabajo, flujos de gases, potencia-corriente-voltaje, distancia blanco-sustrato y temperatura del sustrato, estos parámetros cambian para cada material (Depla et al., 2010; Seshan, 2002).

Es importante conocer la naturaleza del compuesto que deseamos depositar y a su vez conocer las propiedades del blanco y su interacción con los gases reactivos. Por ejemplo, la presión es un parámetro importante para los materiales que poseen una baja afinidad hacia los gases reactivos. A bajas presiones se ha reportado que el proceso de implantación de iones en el blanco provoca que la histéresis sea más pronunciada, y a altas presiones esta puede ser minimizada (Särhammar et al., 2013), aunque tener una presión muy elevada en algunas ocasiones, no promueve la formación de la película deseada. En su contraparte para materiales afines al gas reactivo, el efecto predominante es la quimisorción y el efecto de histéresis no puede ser disminuido (Depla y De Gryse, 2004c; Särhammar et al., 2013).

Al incrementar el flujo de gas reactivo se pueden diferenciar diferentes regiones de erosión en función del mecanismo de competencia de envenenamiento y limpieza del blanco. Analizando este proceso desde la tasa de erosión, la región del modo elemental o metálico se caracteriza por una alta tasa de depósito y en ella predomina la erosión de la especie del blanco debido a la baja presencia de gas reactivo (Berg y Nyberg, 2005). Al pasar una zona de transición, la tasa de erosión disminuye sustancialmente debido al envenenamiento del blanco, donde el mecanismo de formación del compuesto (normalmente un dieléctrico) entra en competencia, esta región se denomina modo reactivo (Figura 10).

Es importante considerar la influencia de los parámetros de depósitos. Por una parte, a mayor corriente mayor la tasa de erosión, lo cual se debe al aumento en la cantidad de iones hacia el cátodo (Berg & Nyberg, 2005; Depla et al., 2010). En consecuencia, provoca que la transición al modo reactivo requiera una mayor cantidad de gas reactivo como se observa en la Figura 10.

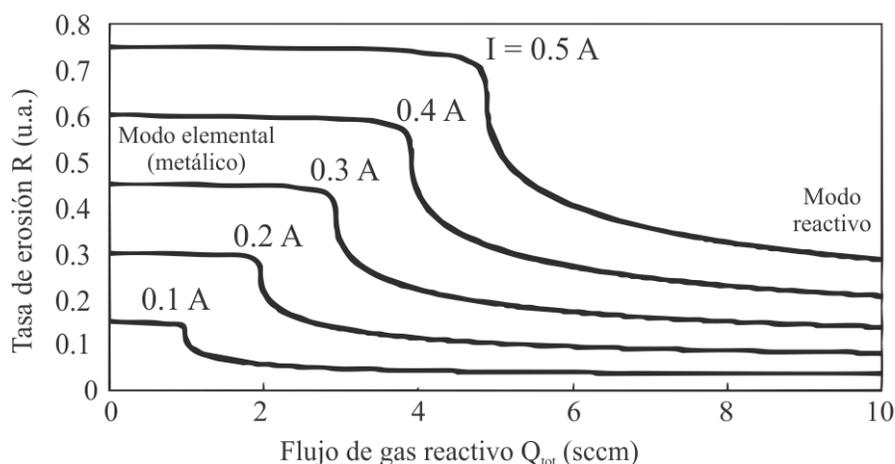


Figura 10 Tasa de erosión en función del flujo de gas reactivo a diferentes corrientes. Modificado de Berg (2005).

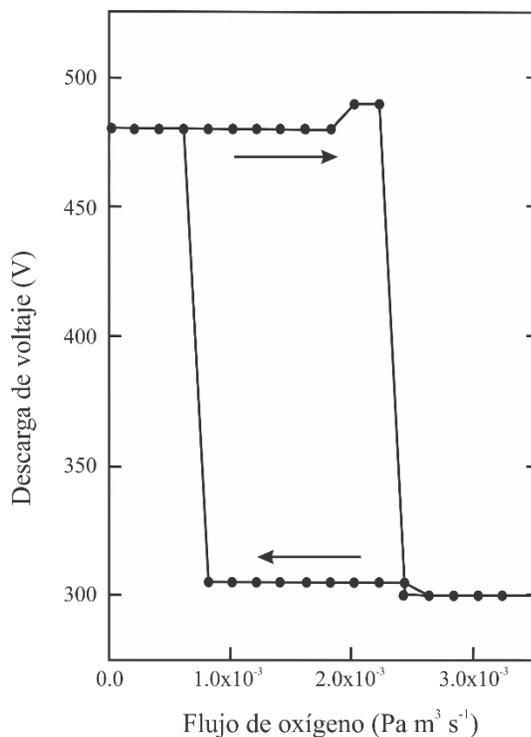


Figura 11 Voltaje en función del flujo de oxígeno para la formación de alúmina, donde las flechas indican la inserción y la remoción del flujo de O_2 . Modificado de Schulte (1998).

En un experimento a potencia constante, el voltaje disminuye conforme se incrementa el flujo de gas reactivo en la composición de materiales dieléctricos (Schulte y Sobe, 1998). Este efecto es debido a la acumulación de carga generada por el compuesto formado en la superficie del blanco y en un experimento de este tipo se observa como el mecanismo de remoción del compuesto en la superficie del blanco es menos eficiente, ver Figura 11. La introducción de más de un gas reactivo genera más variables en el proceso volviéndolo más complejo. Involucrando la presencia de nuevos mecanismos debido a la interacción de los gases reactivos con el blanco, el sustrato, el plasma, etcétera. Estudiar la evolución del proceso, permite la síntesis de un material con distintas estequiometrías, una cualidad buscada en la creación de películas con un gradiente de índice de refracción (películas inhomogéneas) utilizando oxinitruros metálicos (Bartzsch et al., 2004).

2.6.1.1 Oxinitruros

Existen diferentes artículos enfocados en el depósito de diferentes compuestos oxi-nitrurados, comúnmente para la síntesis de un filtro *rugate* se selecciona un material cuya diferencia de índice de

refracción entre su especie oxidada y nitrurada sea lo más grande posible, como lo es el caso del compuesto de oxinitruro de silicio. El trabajo de Lange et al. (2006) reporta la síntesis de un filtro *rugate* con la técnica de sputtering reactivo con fuente pulsada. Los resultados muestran la curva típica que relaciona la mezcla de los flujos de gases (inerte y reactivos) con el índice de refracción, logrando la formación de oxinitruros de silicio (SiO_xN_y) con diferentes estequiometrías e índices de refracción, que van desde $n_{500\text{nm}} = 1.46$ hasta $n_{500\text{nm}} = 1.99$, de la especie oxidada y nitrurada respectivamente, donde el mayor cambio del índice de refracción se presenta a menores cantidades de oxígeno, ver la Figura 12.

Observando las propiedades termodinámicas de las diferentes especies, notamos que el dióxido de silicio tiene un calor de formación estándar menor en comparación a la especie nitrurada ($-901.55 \text{ kJmol}^{-1}$ (Richet et al., 1982) y $-760 \pm 12 \text{ kJmol}^{-1}$ (Tomaszkiewicz, 2001), respectivamente). Adicionalmente, la energía de enlace para el O_2 (498.4 kJmol^{-1}) es mucho menor que la energía del N_2 (944.8 kJmol^{-1}), favoreciendo la disociación de la molécula de oxígeno. La electronegatividad del oxígeno es mayor que la del nitrógeno, además de que la energía de enlace oxígeno-silicio (799.6 kJmol^{-1}) es mayor que la del nitrógeno-silicio (437.1 kJmol^{-1}) (Šimurka et al., 2018). Estos datos indican que la reacción entre el oxígeno y el silicio se ve favorecida, lo que resulta en una dependencia no lineal.

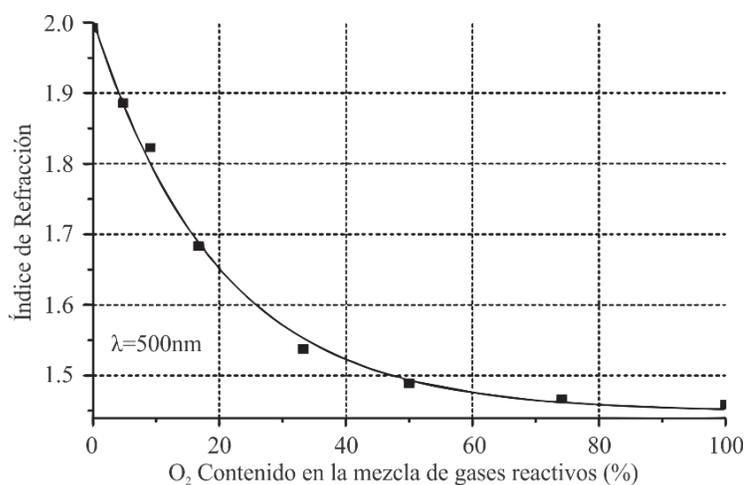


Figura 12 Variación del índice de refracción en función del porcentaje de gases reactivos (O_2/N_2). Modificado de (Lange et al., 2006).

Además, la tasa de depósito también cambia dependiendo de la razón de flujos de los gases reactivos. Los resultados de Lange sugieren utilizar un flujo constante de uno de los gases reactivos (N_2) e insertar el gas con mayor afinidad reactiva para mantener un mejor control durante depósito, beneficiando la estabilidad del proceso.

En el trabajo de Šimurka et al. (2018), se encuentra una relación con respecto a la presión de trabajo y la potencia con las propiedades ópticas y mecánicas de los oxinitruros. Una mayor potencia beneficia la compactación de la película obteniendo una mayor densidad e índice de refracción, y dependiendo de la presión de trabajo utilizada la densidad en la película se ve afectada y en consecuencia el índice de refracción también. Es importante determinar la presión de trabajo para obtener un buen índice de refracción, además de evitar la delaminación del recubrimiento por efecto del estrés en éste.

2.6.1.2 Presión de trabajo y el estrés de las películas depositadas

La fuerza por unidad de superficie necesaria para producir la deformación se denomina estrés (*Est*). El estrés de la película es calculado midiendo el cambio en el radio de curvatura del sustrato una vez depositada la película. Para realizar esta caracterización se pueden utilizar distintos equipos como por ejemplo: un sistema de dos láseres (FLX 2320-S), por un sistema de cantiléver (Dektak XT), entre otros. Virtualmente todos los recubrimientos depositados por erosión iónica reactiva se encuentran en un estado de estrés. El estrés total que sufre una película es la suma de los tres tipos de estrés: extrínseco, intrínseco y térmico (Perry, 2004), como se muestra en la ecuación (33).

$$Est_{total} = Est_{extrínseco} + Est_{intrínseco} + Est_{térmico}. \quad (33)$$

El estrés extrínseco es inducido por la interacción de la película después de su fabricación con el medio que la rodea, por ejemplo, la absorción de vapor de agua en los poros, reacciones químicas con el medio expuesto o interacción mecánica con otras superficies por mencionar algunos (Perry, 2004; Thornton, 1989).

El estrés intrínseco se produce durante la síntesis de la película. La magnitud de este estrés está relacionada con la microestructura de la película. Es influenciada por la energía cinética de los átomos que se condensan en el sustrato o de otras especies energéticas que inciden en la superficie durante el crecimiento de la película. Normalmente es la componente de la tensión total medida que no puede atribuirse al estrés termal (Thornton, 1989).

El estrés térmico es generado por la diferencia en los coeficientes de expansión entre el sustrato y la película depositada. Por ejemplo, si una película es depositada a alta temperatura en un sustrato con un coeficiente de expansión más bajo, el estrés producido por enfriamiento a temperatura ambiente se dice

que está en tensión (contráctil). Por otra parte un estrés de compresión (expansivo) formará una superficie del recubrimiento convexa (Wilcock, 1967), como se observa en la Figura 13.

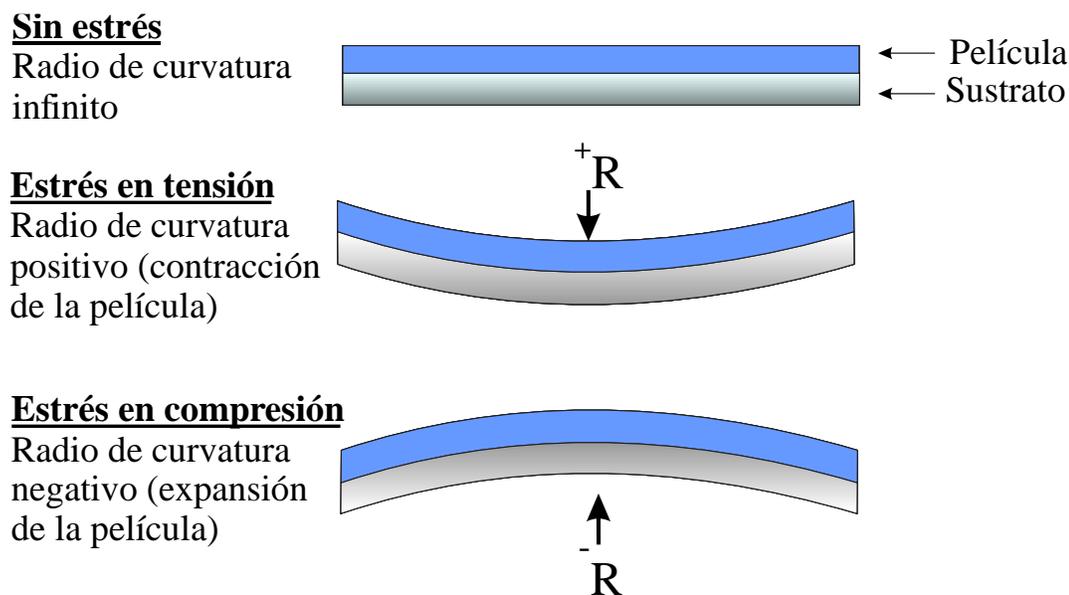


Figura 13 Tipos de estrés presentados en la síntesis de películas delgadas.

El estrés intrínseco se ve afectado por las condiciones de depósito en la técnica de erosión iónica reactiva. La presión de trabajo tiene una influencia en el estado de estrés de las películas depositadas como lo muestran los resultados de Mescher et al. (1997). Elevar la presión de trabajo para las películas de nitruro de silicio disminuye el estrés de compresión debido a la disminución del camino libre medio (ver Figura 14), lo que implica una mayor probabilidad de colisión de las partículas eyectadas, disminuyendo su energía cinética antes de arribar al sustrato de acuerdo al modelo de "Penning" (Thornton, 1989).

Esta información es importante en el diseño experimental para la síntesis de filtros *rugate*. Para la técnica de sputtering DC y RF, una presión de trabajo baja beneficia la compactación de la película, aunque si es demasiado baja el estrés por compresión puede provocar la delaminación del recubrimiento, especialmente para películas con grosores del orden de micras. Por otro lado, utilizar presiones de trabajo muy elevadas genera una película de menor densidad y en consecuencia el índice de refracción disminuye. Es importante localizar una presión de trabajo adecuada para tener unas buenas propiedades ópticas y un bajo estrés en la película.

El impacto de las variables de depósito en los filtros ópticos como: la potencia, relación de flujo de gases y presión de trabajo, requieren de una monitorización constante. Esto es debido a que el proceso

normalmente requiere de tiempos prolongados de síntesis (del orden de horas) donde se busca optimizar el desempeño óptico acompañado de una alta reproducibilidad.

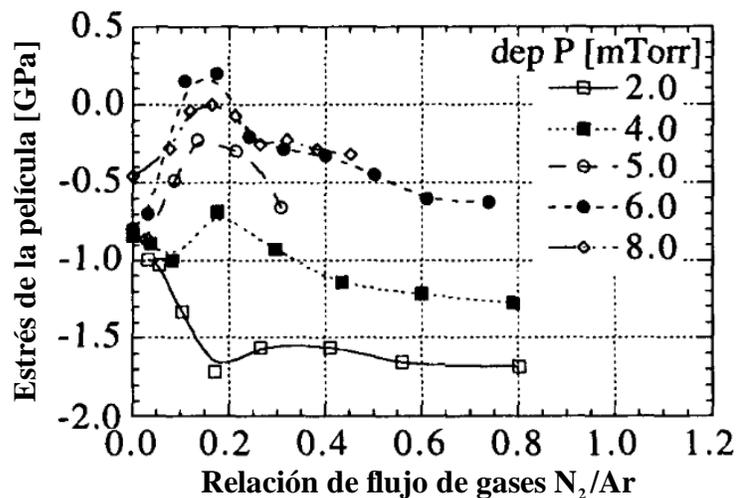


Figura 14 Estrés de la película de nitruro de silicio en función de la relación de flujo de gases para diferentes presiones de trabajo. Figura modificada de Mescher et al.(1997).

2.7 Síntesis de filtros inhomogéneos (antecedentes)

2.7.1 Sistema de monitorización por reflectancia

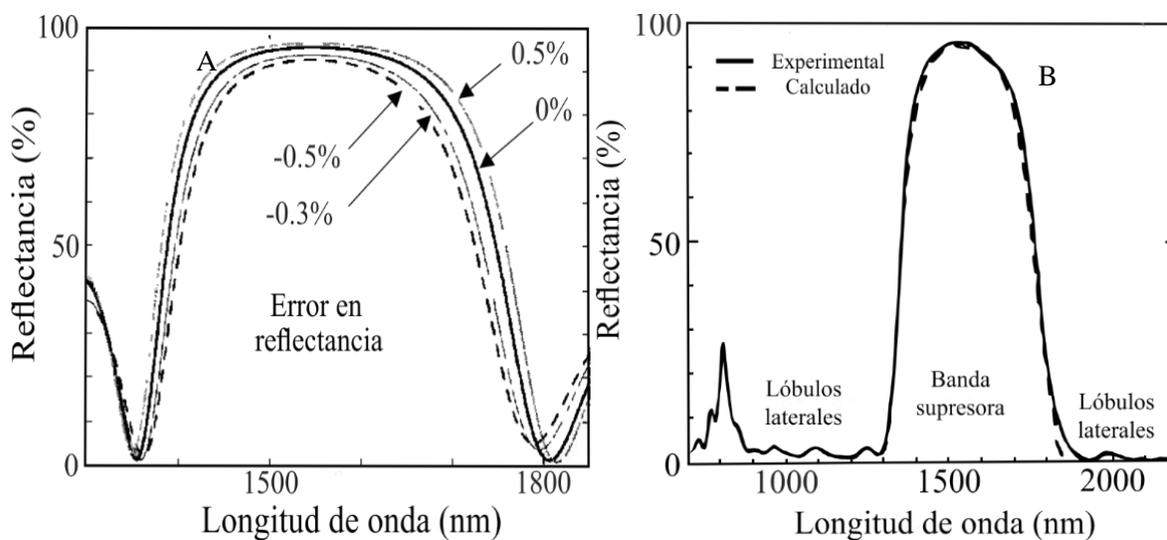


Figura 15 (A) Reflectancia en función de la longitud de onda y (B) respuesta espectral del filtro rugate. Modificado de (Yoda et al., 2006)

Se han publicado estudios que proponen metodologías-sistemas para la síntesis y control de los filtros inhomogéneos. Yoda et al. (2006) reporta un sistema de monitorización para estimar el grosor *in situ* de la película depositada de óxido de silicio hidrogenado utilizando sputtering de radiofrecuencia. Se utiliza el cambio en la reflectancia de la película depositada a una longitud de onda de 1532 nm para estimar el grosor en tiempo real. Sus resultados tienen un buen desempeño para filtros con aplicaciones en el infrarrojo cercano, con un error de $\pm 0.5\%$ en la tasa de depósito, aunque para filtros *rugate* más complejos y en diferentes longitudes de onda este error se incrementa notablemente (Figura 15).

2.7.2 Sistema de monitorización por transmitancia

En el trabajo de Wilbrandt et al. (2007), utilizan la transmitancia *in situ* y un cristal de cuarzo giratorio para medir la tasa de depósito y relacionarla con el índice de refracción de cada material. La monitorización es realizada en un sistema de co-evaporación para sintetizar el filtro inhomogéneo de capas discretas, donde los materiales utilizados tenían un índice de refracción alto y otro bajo, Nb_2O_5 ($n_{500}=2.25$) y SiO_2 ($n_{500}=1.52$). Los resultados experimentales se aproximan con los simulados, aunque este sistema está restringido a materiales con una gran diferencia de índices de refracción y no se aplica a cualquier tipo de material. Un inconveniente del monitor de cuarzo es la pérdida de sensibilidad durante depósitos prolongados y cambios en la temperatura (Figura 16).

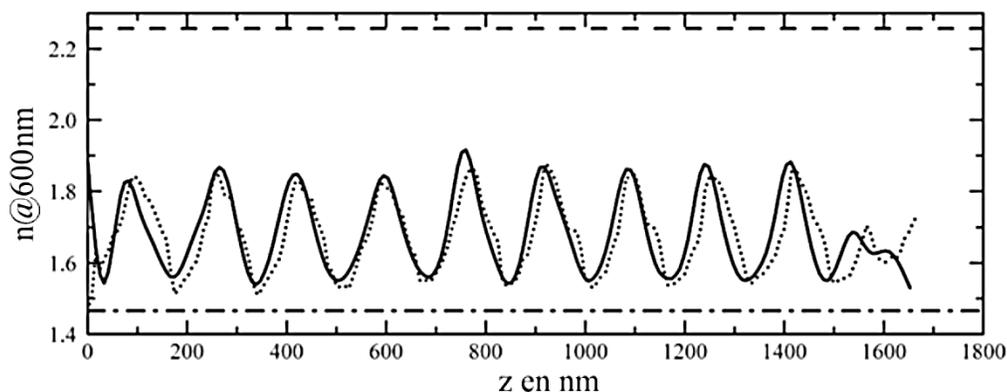


Figura 16 Índice de refracción en función del grosor (Wilbrandt et al., 2007)).

2.7.3 Otras caracterizaciones ópticas

Las técnicas de caracterización son una herramienta vital para la investigación, gracias a ellas es posible conocer las propiedades de los materiales y comprender la evolución de un sistema. Cuando se estudia el

comportamiento de un sistema es importante evitar perturbarlo en la medida de lo posible, con la finalidad de extraer datos precisos. Comprender el proceso de síntesis permite modificar los parámetros experimentales para obtener los resultados deseados e identificar errores durante el proceso de manufactura.

La clave del proceso de sputtering yace en el transporte de material de una superficie (cátodo) al sustrato (ánodo), embebiendo estos fenómenos transferencia en el plasma (Britun & Hnilica, 2020). Existen varias técnicas enfocadas en la síntesis de películas delgadas por sputtering. Con ellas es posible obtener información de las características del plasma (temperatura, densidad, impedancia, velocidad de distribución, emisión característica, etc.) y de las películas depositadas (mecánicas, ópticas, morfológicas, químicas, etc.). Dentro de las caracterizaciones utilizadas, las ópticas se distinguen por no perturbar el sistema, siendo factible su empleo de forma *in situ* para el plasma y para la película sintetizada. Como hemos mencionado en la sección anterior, la monitorización de la síntesis de películas depositadas es factible por transmitancia y la reflectancia, teniendo sus virtudes y limitaciones cada una de ellas.

El desarrollo de nuevos sistemas para monitorizar el proceso de síntesis de películas delgadas por sputtering sigue siendo un tema de investigación, donde es factible investigar el potencial de otras técnicas ópticas para caracterizar el plasma y la síntesis de películas delgadas como la elipsometría espectroscópica y la espectroscopia óptica de emisión.

2.7.3.1 Elipsometría *in situ*

De acuerdo con resultados previos (Abundiz-Cisneros et al., 2013) es posible utilizar la elipsometría espectroscópica *in situ* para caracterizar películas inhomogéneas de SiO_2 y Si_3N_4 en un sistema de pulverización catódica DC reactiva. En el tratamiento de los resultados, se utiliza el modelo de aproximación de medio efectivo (EMA, por sus siglas en inglés) para ajustar los parámetros elipsométricos (Ψ (psi) y Δ (delta)). Este modelo es adecuado para películas que con diferentes estequiometrias y permite aproximar las propiedades ópticas de la película como una mezcla de materiales que representan una fracción del volumen total, calculando el índice de refracción efectivo y el grosor. En el trabajo de tesis de Rodríguez-López (2018) se describe la técnica de elipsometría, así como los diferentes modelos ópticos y su aplicación.

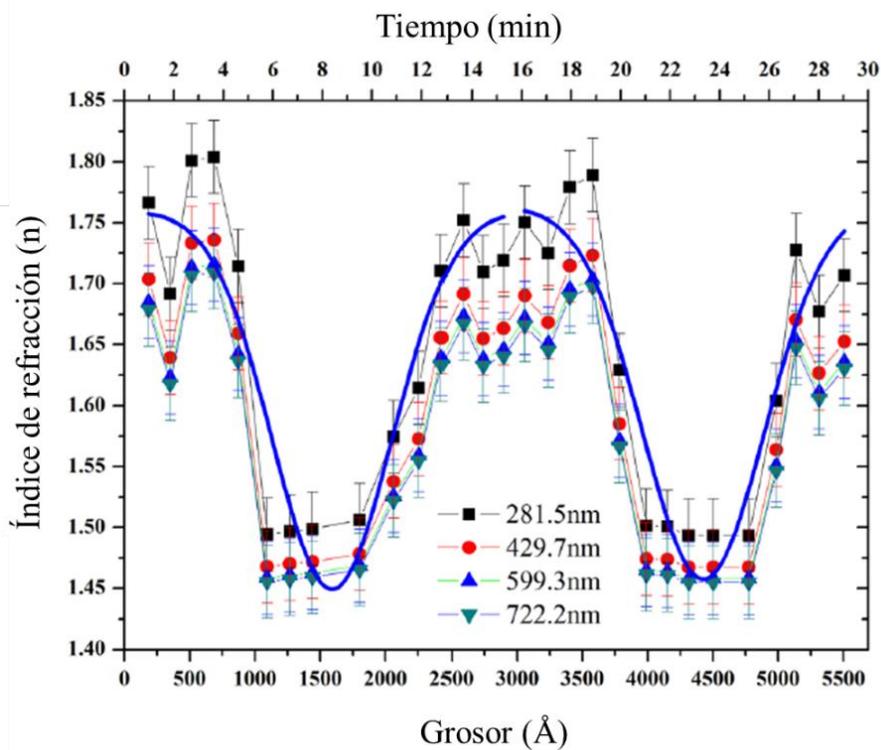


Figura 17 Índice de refracción en función del grosor (Abundiz-Cisneros et al., 2013).

En la

Figura 17 el índice de refracción es graficado en función del crecimiento de la película, obteniendo un comportamiento parecido a un perfil sinusoidal, sin embargo, los análisis de los datos se realizan una vez terminado el experimento. Es una excelente forma para estudiar los cambios en función del tiempo de las propiedades ópticas, la tasa de depósito y relacionarlas con las condiciones de síntesis.

Por lo descrito anteriormente, la elipsometría espectroscópica será utilizada en el desarrollo de este trabajo para caracterizar las propiedades ópticas de las películas depositadas.

2.7.3.2 Espectroscopía óptica de emisión (OES)

En la tesis de doctorado de Abundiz Cisneros (2013) se utilizó la espectroscopía óptica de plasmas para caracterizar el crecimiento de películas inhomogéneas. Se encontró que las líneas espectrales eran

sensibles a los cambios en las condiciones experimentales, además de la existencia de posible relación con las propiedades ópticas de la película.

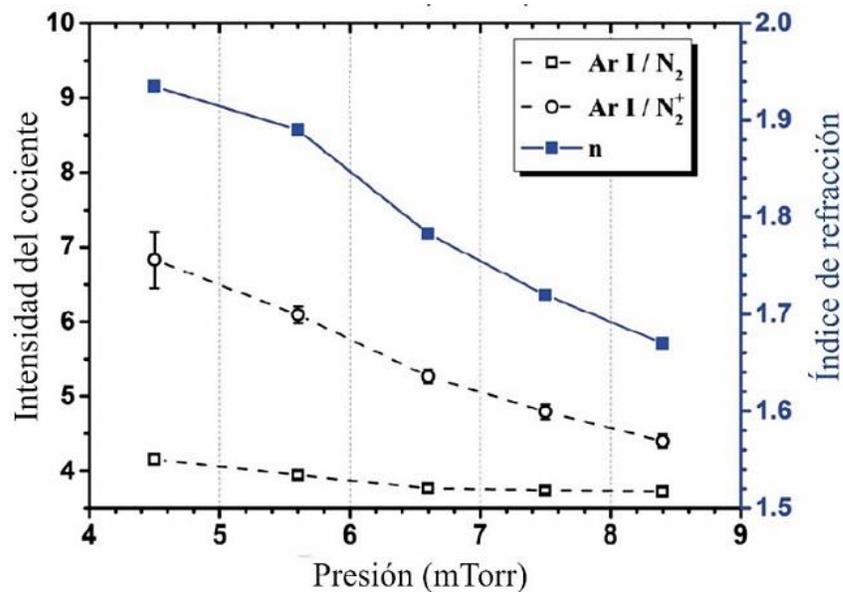


Figura 18 Efecto de la variación de la presión en el índice de refracción y la intensidad del cociente entre Ar I, N₂⁺ y N₂. Modificado de Sanginés et al. (2018).

Más tarde, los resultados de pulverización catódica reactiva de Sanginés (2018), confirmaron que la razón de líneas de emisión del gas reactivo e inerte se relaciona con el índice de refracción de las películas depositadas de nitruro de silicio, y a su vez con las condiciones de depósito. Uno de los resultados de este trabajo se presenta en la Figura 18, donde el índice de refracción está en función de la presión de trabajo y se refleja una conexión con la razón de las líneas espectrales.

Por otro lado, los resultados del trabajo de tesis de Rodríguez-López (2018) para la síntesis nitruro de silicio, confirmaron que el valor del cociente de las líneas espectrales con un valor promedio de 0.277 se correlaciona directamente con el índice refracción ($n_{500nm}=1.9$) para el nitruro de silicio. Logrando una reproducibilidad mayor al 90%. Es decir, lograr condiciones del plasma similares promueve que las propiedades ópticas y la tasa de depósito sean similares.

La patente de Chapin (Chapin & R. Condon, 1979), propone el uso de la espectroscopia del plasma y relaciona la intensidad de las líneas de emisión con la tasa de depósito (a mayor intensidad, mayor tasa de depósito). El cambio en la intensidad del plasma es consecuencia del proceso de envenenamiento por el gas reactivo suministrado y a su vez de la formación de un compuesto con diferentes tasas de depósito.

Este sistema está particularmente adaptado para la formación de óxido de indio y estaño (ITO). También menciona el uso del voltaje para diferenciar condiciones experimentales durante la síntesis, aunque no puede utilizarse en materiales cuyos compuestos tengan voltajes similares, por ejemplo, la síntesis de compuestos oxinitrurados.

Con estos antecedentes vemos el potencial de implementar la elipsometría espectroscópica y la espectroscopia de emisión óptica para desarrollar un sistema de monitorización *in situ* del depósito de películas inhomogéneas, planteando la siguiente hipótesis.

Capítulo 3. Hipótesis

Es posible monitorizar la síntesis de películas con índice de refracción variable y sus propiedades ópticas por medio de espectroscopía óptica de emisión del plasma, y obtener un filtro con la respuesta espectral esperada.

3.1 Objetivos

3.1.1 Objetivo general

Sintetizar filtros inhomogéneos *rugate* por pulverización catódica reactiva, monitorizados por espectroscopía óptica de emisión del plasma.

3.1.2 Objetivos específicos

- Diseñar teóricamente el filtro inhomogéneo tipo *rugate* en lenguaje Python.
- Diseñar e implementar el sistema de colección de luz emitida por el plasma.
- Realizar una calibración del sistema espectroscópico de tal manera que las líneas de emisión del plasma se correlacionen con las propiedades ópticas de la película para monitorizarlas *in situ*. La calibración se realizará con apoyo de la elipsometría espectroscópica.
- Sintetizar el filtro inhomogéneo monitorizando las líneas de emisión.
- Realizar la caracterización del desempeño óptico.

Capítulo 4. Metodología

4.1 Descripción de la cámara de síntesis y del sistema de monitorización

El sistema está compuesto por una cámara esférica de acero inoxidable (Kurt J Lesker 18" O.D.) con un cañón con magnetrón (Kurt J Lesker Torus) para blancos de un diámetro de 2" ubicado perpendicularmente respecto al sustrato. La cámara es evacuada mediante una bomba mecánica (Leybold TRIVAC D-16 B) que respalda a una bomba turbo molecular (TURBOTRONIK NT 151/361). Un recirculador de agua (Thermo Scientific TF-900) es utilizado para enfriar la bomba turbo molecular y el cañón. Para todos los experimentos la presión base fue menor a 4.5×10^{-6} Torr, la cual es medida por medio de un sensor de vacío de cátodo frío (Leybold PENNINGVAC PTR 237 N).

Las propiedades ópticas y el espesor de las películas sintetizadas son analizadas in situ por un sistema de elipsometría (Woollam, MD2000,) montado a un ángulo de 60° aproximadamente respecto a la normal del sustrato, apuntado hacia el centro del portamuestra (Figura 19), con un rango espectral de 192.1 nm-1688.4 nm. El sistema de colección de luz de nuestro espectrómetro fue diseñado en Solid Works CAD 3D 2018 y fabricado en el taller mecánico del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM (Figura 20), y consiste en lo siguiente: a través de la ventana de cuarzo de en una brida de $2 \frac{3}{4}$ " se alineó la fibra óptica y una lente biconvexa ($f = 10$ cm) para capturar la luz que emana el plasma de sputtering en una región cercana a 1.2 cm del centro de la superficie del blanco (Figura 20). Un sistema de fibras ópticas de cuarzo bifurcadas y alineadas horizontalmente respecto a la columna del plasma dirigen la luz capturada hacia las entradas del espectrómetro dual Avantes, AvaSpec (ULS3648-2-USB2) que cuenta con 2 sensores, uno con un rango de 193 a 466 nm y otro de 386 a 933 nm.

El suministro de los gases de trabajo es realizado por controladores de flujo máscicos Aalborg, GFC17, con un rango de 0-50 sccm $\pm 1.5\%$ para el Ar (pureza 99.999%), de 0-10 sccm $\pm 1.5\%$ para el nitrógeno (pureza 99.999%) y 0-10 sccm $\pm 1.5\%$ para el oxígeno (pureza 99.999%). Se utilizó una fuente DC Advanced Energy MDX-500 para generar el plasma.

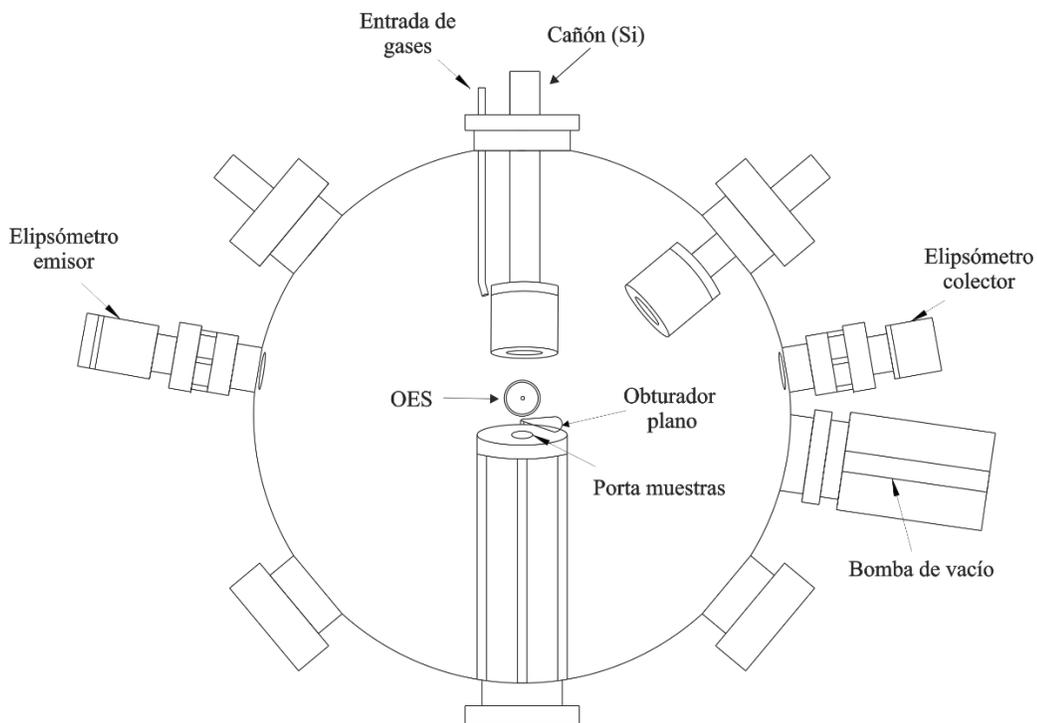


Figura 19 Vista frontal del sistema de pulverización catódica.

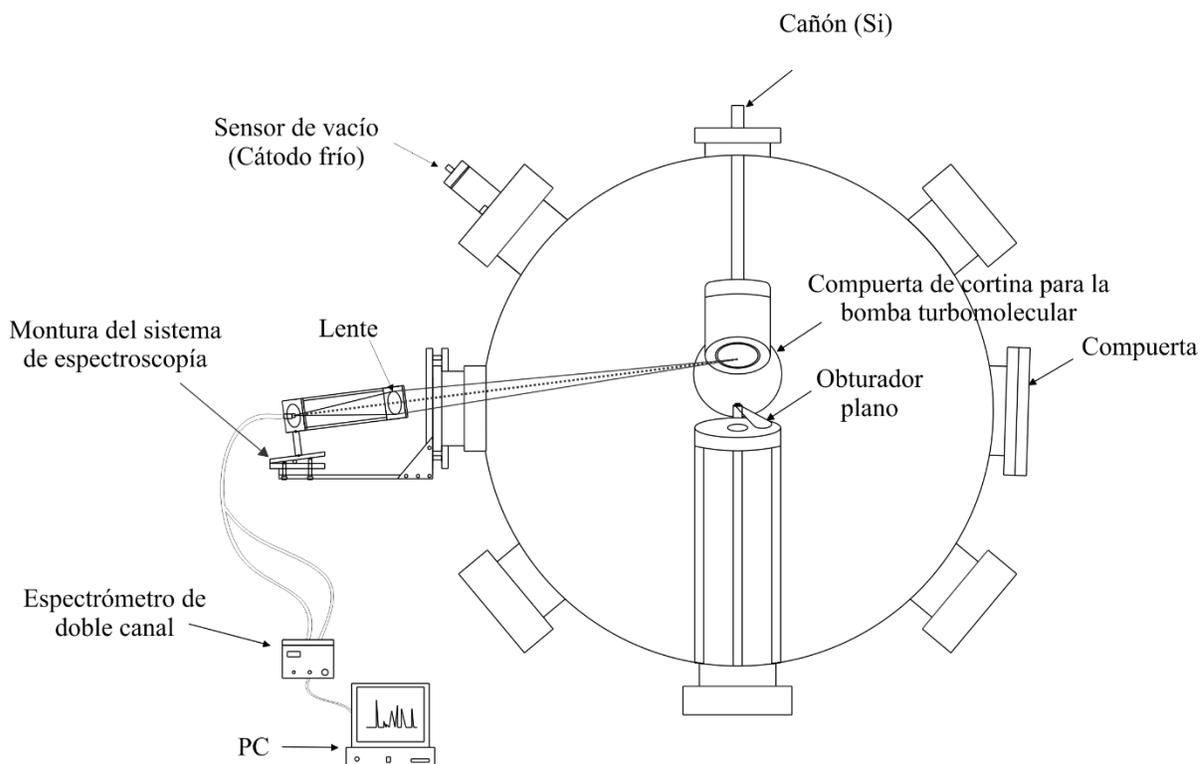


Figura 20 Vista lateral del sistema de pulverización catódica

4.2 Preparación de sustratos

Para el depósito de los recubrimientos se utilizaron sustratos de vidrio (1 mm x 1 cm x 1.5 cm), lavados previamente en baño ultrasónico en tres fases: micro-jabón (Micro-90), seguido de acetona industrial y por último alcohol isopropílico al 99% (cada fase duró 4 minutos). Se almacenaron los sustratos en un frasco con alcohol isopropílico, y previo al depósito se secaron con paños para componentes ópticas. También se utilizaron sustratos de silicio cortados (1 cm x 1.5 cm, tipo P con orientación <100>).

Algunos sustratos de vidrio se esmerilaron para poder realizar la caracterización por elipsometría in situ, la intención es evitar la transmisión de la luz a la platina y la contribución de ésta por reflexión durante la medición de la película delgada. El proceso de esmerilado se realizó en la mitad del sustrato siguiendo las instrucciones del fabricante (Armour Etch). Éste consiste en utilizar la crema esmeriladora con ayuda de un pincel y dejarlo actuar por 3 minutos, después se enjuaga el vidrio con agua para retirar la crema. Se repitió este proceso hasta obtener una superficie esmerilada homogénea capaz de dispersar la luz.

4.3 Metodología experimental

Se probaron blancos puros de silicio sin dopar, pero no fue posible encender el plasma debido a su baja conductividad. Se optó por utilizar en todos los experimentos un blanco de silicio dopado de 2" (tipo N dopado con fósforo, Kurt J Lesker 99.999%) el cual contaba con la conductividad necesaria para encender el plasma. Al iniciar el depósito con el obturador cerrado, se realizó una fase de limpieza siguiendo la rutina establecida por el grupo de trabajo (Hernandez Utrera et al., 2018). Ésta consiste en la monitorización de las líneas espectrales del plasma para observar su evolución en el tiempo, utilizando el sistema descrito en el trabajo de (Rodríguez-López, 2018). Se espera la estabilización de las líneas aisladas (no se superponen con otras líneas de emisión, e.g. Ar I 696.53 nm y Ar I 826.4) y se relaciona con la limpieza del blanco. Posteriormente se realizó la rutina experimental planteada para cada caso.

Durante todos los experimentos se recolectó la información en tiempo real de la presión, líneas espectrales, y parámetros eléctricos. Las líneas espectrales fueron capturadas con un espectrómetro dual Avantes, AvaSpec (ULS3648-2-USB2) con tiempos de integración de 150, 200 y 300 ms, promediando 5 espectros. Se seleccionó el tiempo de integración adecuado para no saturar el espectro, teniendo como referencia la línea de mayor intensidad a estudiar (Ar I 826.4 nm). La distancia blanco-sustrato se fijó a aproximadamente 5 cm. Mientras que los demás parámetros (eléctricos y presión) fueron recolectados

por un sistema desarrollado en el laboratorio y controlados en una interfaz gráfica creada con Lab-VIEW 2020 (SSP). Al finalizar el experimento se midieron las propiedades ópticas de la película depositada por elipsometría espectroscópica usando un elipsómetro (Woolam M-2000).

4.3.1 Caracterizaciones *in situ*

Como se mencionó en la sección 2.7.3, las técnicas de caracterización nos permiten conocer las propiedades de las películas delgadas y correlacionarlas con el proceso de síntesis. Las películas sintetizadas se pueden caracterizar una vez terminado el experimento, fuera del sistema donde fueron crecidas (técnicas *ex situ*). En ocasiones esto involucra la interacción de la película con el medio ambiente y cuya reacción con éste puede alterar sus propiedades. También es posible caracterizar las películas delgadas durante el experimento, sin la necesidad de mover la muestra del sistema de síntesis “técnicas *in situ*”.

En la técnica de sputtering es posible montar sistemas de caracterización para obtener diversas propiedades de la película como características ópticas, composición química y el espesor, también es posible observar la evolución del plasma de forma *in situ*, es decir, sin perturbar el proceso y la película. Con la correcta configuración es posible realizar la elipsometría espectroscópica, la espectrofotometría, espectroscopia óptica de emisión, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS en inglés), etcétera. La espectroscopia óptica del plasma, permite observar la evolución del proceso a través de las líneas espectrales, las cuales pueden ser relacionadas con otras propiedades de la película como lo es el índice de refracción (Sanginés et al., 2018).

4.3.1.1 Espectroscopía óptica del plasma

La captura de los datos espectroscópicos se realizó durante todos los experimentos con ayuda del espectrómetro dual Avantes, AvaSpec (ULS3648-2-USB2). Se seleccionaron diferentes líneas de emisión para ser analizadas. Los criterios de selección para las líneas candidatas son principalmente dos:

- Líneas aisladas de otras transiciones (sin solapamiento con otras especies).
- Intensidad de emisión aceptable con una relación señal-ruido mayor a 3 (Sanginés et al., 2018).

Para observar la evolución de las líneas de emisión, es necesario obtener información respecto a sus características y su variación en función de los parámetros de depósito. Las líneas de emisión tienen una forma característica debido a factores como el ensanchamiento Doppler, el ensanchamiento natural (causado por el principio de incertidumbre), el ensanchamiento por presión (por las colisiones entre átomos o moléculas que reducen el tiempo de vida de los estados superiores, incrementando la incertidumbre en la energía), el ensanchamiento del equipo, entre otros (*Modern Spectroscopy, 4th Edition | Wiley, s/f; Peach, 1981*).

Comúnmente la forma de la línea espectral puede ser descrita por una función de Lorentz, de Gauss, o de Voigt (una convolución de las dos anteriores). La mejor manera de caracterizar los cambios de las líneas de emisión es mediante el estudio de su área, y esta puede realizarse de dos maneras. Un método donde se ajusta una función matemática (en nuestro caso una gaussiana) y por el método integral del área bajo la curva, ambos mediante un programa desarrollado en lenguaje Python. Obtener el área ajustando una curva gaussiana que asemeje en forma la línea de emisión objetivo tiene una mejor representación física como se ha mencionado, aunque este requiere de un tiempo de análisis largo y se realiza una vez terminado el experimento. En cambio, el método integral es rápido, y consiste en integrar las secciones de interés del espectro delimitadas por las longitudes de onda (superior e inferior) como límite y puede ser ejecutado en tiempo real.

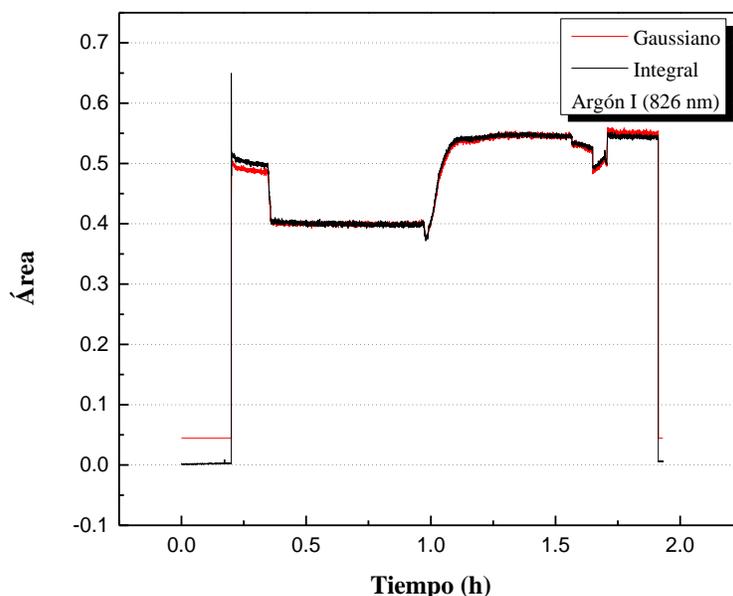


Figura 21 Comparación gráfica entre el método gaussiano y el integral para la línea de Ar I.

Para estudiar la diferencia entre ambos métodos se compararon los resultados entre sí de un mismo experimento, teniendo una diferencia menor al 10% entre las áreas, como se muestra en la Figura 21. Ambos métodos son consistentes entre sí, y el área calculada las líneas espectrales evolucionan de manera similar. Para los análisis posteriores se utilizó el método gaussiano, debido a que tiene una mejor relación física con las líneas espectrales; sin embargo, para el desarrollo del sistema de monitorización en tiempo real es más eficiente el método de la integral, debido a que requiere menor tiempo de cálculo e incrementa la velocidad de respuesta del sistema de control y monitorización.

Tabla 1 Detalles espectroscópicos de las líneas de emisión monitorizadas. Se describen las configuraciones de los niveles de energía y sus energías correspondientes. En el caso de las transiciones moleculares de nitrógeno, se presentan los estados vibracionales iniciales y finales v' y v'' respectivamente.

Especie	Sistema de transición	Nivel superior	Nivel inferior	Longitud de onda emitida (nm)
Si I	$3s^2 3p 4s \rightarrow 3s^2 3p^2$	4.93 eV	0 eV	251.4
Ar I	$3s^2 3p^4 (^1D) 4p \rightarrow 3s^2 3p^4 (^1D) 4s$	13.3 eV	11.72 eV	826.4
Ar II	$3s^2 3p^4 (^1D) 4p \rightarrow 3s^2 3p^4 (^1D) 4s$	21.14 eV	18.45 eV	460.9
O I	$2s^2 2p^3 (^4s^o) 3s \rightarrow 2s^2 2p^3 (^4s^o) 3p$	10.74 eV	9.14 eV	777.1
N ₂	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$	$v'=1$	$v''=0$	315.9
N ₂	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$	$v'=0$	$v''=2$	380.5
N ₂ ⁺	$B^2\Sigma_u^+ \rightarrow x^2\Sigma_g^+$	$v'=0$	$v''=0$	391.1

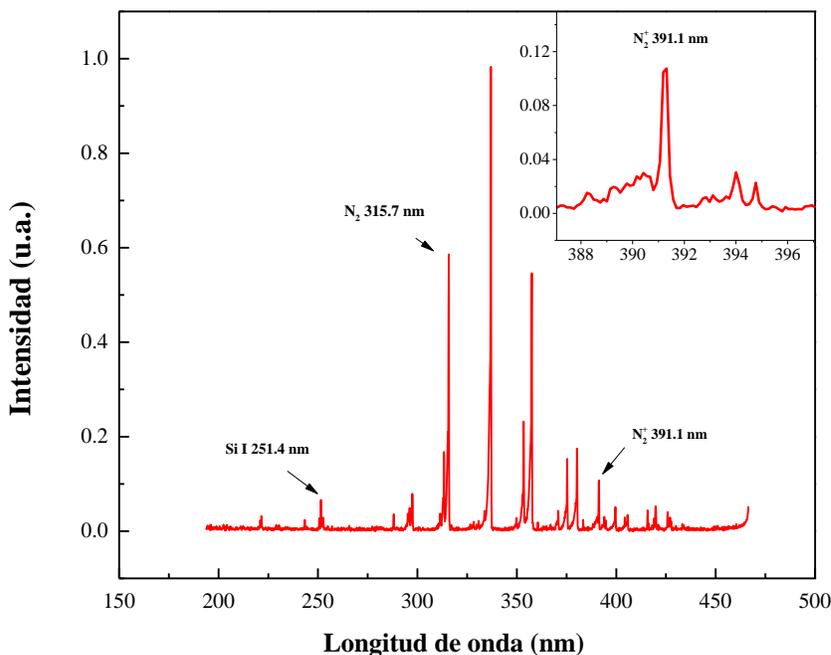


Figura 22 Espectro típico capturado por el espectrómetro UV en presencia de Ar y N₂.

En las Figura 22 y Figura 23 se presentan los espectros típicos capturados por el sistema de espectroscopia, en donde vienen señaladas las especies analizadas: Si I (251.4 nm) para observar la especie proveniente del blanco, Ar II (460.9 nm), Ar I (826.4 nm), N₂ (315.9 nm), N₂⁺ (391.1 nm), O I (777.1 nm). En la Tabla 1 se muestran las especies analizadas junto con sus sistemas de transición y niveles de energía.

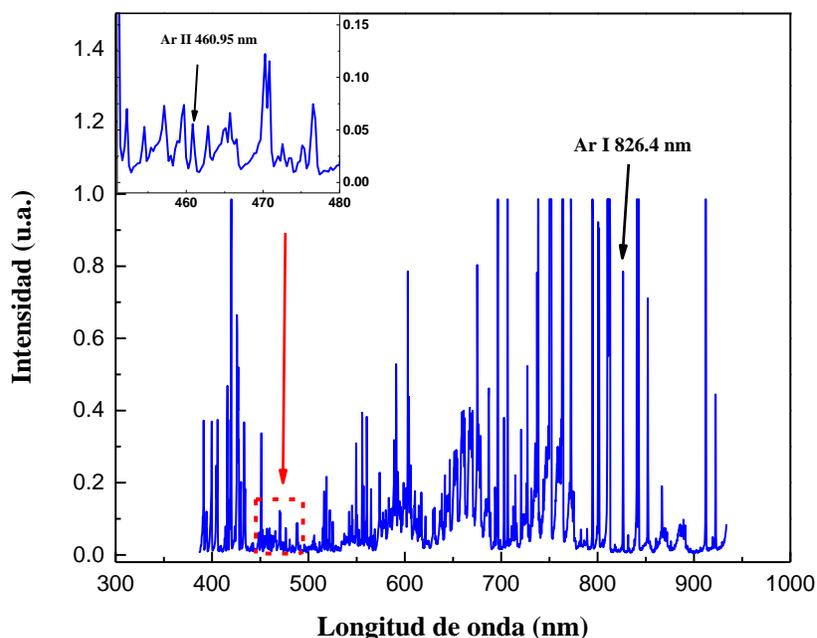


Figura 23 Espectro típico capturado por el espectrómetro VIS en presencia de Ar y N₂

4.3.1.2 Elipsometría espectroscópica

Previo al inicio del depósito, se caracterizaron las propiedades ópticas el sustrato de vidrio, con el software “CompleteEASE” de J.A. Woollam Co. Los parámetros elipsométricos Ψ (psi) y Δ (delta) fueron obtenidos en un rango de 192.1 nm - 1688.4 nm a un ángulo de incidencia de 60° respecto del sustrato. Distintos modelos fueron utilizados para ajustar los parámetros psi-delta con los datos experimentales. Se utilizó el modelo de Cauchy para emular la dispersión del índice de refracción en función de la longitud de onda para el sustrato de vidrio. Se colocó una cinta adhesiva opaca en la parte inferior del sustrato limpio, la intención es dispersar la luz y evitar la contribución de la segunda cara del vidrio y de la platina en los parámetros elipsométricos. Distintos modelos de osciladores se ajustaron para calcular las propiedades ópticas (en función de la longitud de onda) y grosor de los nitruros y oxinitruros de silicio (Gauss, Tauc-Lorentz y Cody-Lorentz) (Fujiwara & Collins, 2018).

4.4 Caracterización del sistema de sputtering

4.4.1 Caracterización del proceso para la formación de nitruro de silicio

Es necesario conocer las condiciones para la creación de la especie nitrurada y de la especie oxidada, previo a la creación de la especie oxiniturada. El principal parámetro que modifica la estequiometría de la película es la relación de flujo de gases reactivos. Es necesario obtener una curva de índice de refracción en función de la relación de gases reactivos, como lo reporta Lange et al. (2006) (Figura 12), para relacionar las líneas de emisión y crear el sistema de calibración en conjunto con la evolución de los demás parámetros del sistema (presión y voltaje-corriente).

La síntesis óptima de la especie nitrurada es de suma importancia, debido a que es la especie más compleja de lograr con una buena tasa de depósito y propiedades ópticas. El motivo de su complejidad es la baja afinidad del nitrógeno con el silicio en comparación con el oxígeno (ver sección 2.6.1.1). Es importante la búsqueda de las mejores condiciones de depósito del Si_3N_4 (índice de refracción y alta tasa de depósito), debido a que este representará el punto donde habrá ausencia de oxígeno en nuestra curva de calibración (curva que contendrá el cambio del índice de refracción en función de la relación de flujos de gases reactivos) y se alcanzará el índice de refracción más alto.

Se realizaron una serie de experimentos a diversas potencias de la fuente (potencia constante) utilizando diferentes relaciones de gases ($\text{N}_2:\text{Ar}$) con la finalidad de observar los cambios en el plasma y los parámetros eléctricos para relacionarlos con el envenenamiento del blanco; esto para comprender y controlar mejor proceso de depósito. Es necesario estudiar la nitruración por sí sola para el análisis de los mecanismos de competencia en la formación de oxinitruros de silicio con diferentes estequiometrías, donde el blanco será expuesto a un gas de trabajo (Ar) y dos gases reactivos (N_2 y O_2).

Cada serie de experimentos se hizo de forma continua (sin apagar el plasma), sin obturador y con un sustrato de vidrio, como testigo. Se comenzó con una atmósfera pura de Ar (10 sccm) y se realizó una fase de limpieza siguiendo nuestro protocolo establecido por Hernandez Utrera et al. (2018) como primer criterio monitorizando la estabilidad de la línea de emisión de Ar I (826.4 nm). Además, se monitorizó el cambio en los parámetros eléctricos (corriente y voltaje) para confirmar la estabilidad del plasma, el criterio consiste en monitorizar un voltaje hasta no observar cambios durante dos minutos. Se consideraron ambos criterios y se tomó un tiempo de colección datos de un minuto y se promedió.

Una vez completada la fase de limpieza, se suministró el flujo de nitrógeno por pasos y durante cada paso se recolectaron los datos siguiendo el protocolo de estabilidad establecido anteriormente hasta alcanzar una relación 1:1 argón-nitrógeno, para después disminuir el flujo del gas reactivo por pasos hasta retirarlo por completo, siguiendo los parámetros de la Tabla 2 . La compuerta de la bomba turbo molecular se ajusta para mantener la presión de trabajo constante (2.5 mTorr) en cada etapa del experimento. Bajo estas diferentes condiciones se obtuvieron las respectivas curvas de caracterización para su análisis.

Tabla 2 Detalle de los parámetros experimentales para cada potencia. El flujo de argón (10 sccm) y la presión de trabajo (2.5 mTorr) fueron constantes en todos los experimentos. El flujo de nitrógeno se insertó por pasos hasta alcanzar una relación 1:1, para después disminuir el flujo hasta llegar a cero.

Potencia (W)	Presión de trabajo (mTorr)	Número de pasos
50	2.5	20
60		25
70		29
80		27

4.4.1.1 Caracterización de las películas de nitruro de silicio

Se procedió a realizar experimentos individuales para condiciones particulares del sistema (potencia y relación de flujo de gases) seleccionando diferentes condiciones de las curvas de caracterización obtenidas previamente. La finalidad es caracterizar su tasa de depósito y las propiedades ópticas en función de los parámetros de depósito.

Tabla 3 Condiciones para el crecimiento de películas individuales. Los parámetros de depósito fueron seleccionados de las curvas de caracterización. Cada muestra está caracterizada por un sistema de 5 caracteres, los dos primeros caracteres representan la potencia utilizada, la letra está relacionada la serie de experimentos realizados y los últimos dos la relación de flujos insertada. La presión de trabajo fue constante para todos los depósitos (2.5 mTorr).

Muestra	Potencia (W)	Relación de flujos N ₂ :Ar	Presión de trabajo (mTorr)	Tiempo de depósito (min)
50A35	50	0.35	2.5	5
50A40	50	0.40	2.5	5
50A45	50	0.45	2.5	5
50A50	50	0.50	2.5	5
50A70	50	0.70	2.5	5
70A40	70	0.40	2.5	5
70A45	70	0.45	2.5	5
70A50	70	0.50	2.5	5
70A70	70	0.70	2.5	5

Se utilizó un obturador plano para cubrir el sustrato de vidrio durante el proceso de limpieza del blanco. Se insertó la cantidad de gas reactivo hasta alcanzar la razón de flujo de gases seleccionada y se ajustó la presión de trabajo. Una vez cumplido el protocolo de estabilidad se procedió a abrir el obturador para realizar el depósito. Los parámetros experimentales están descritos en la Tabla 3.

4.4.2 Caracterización del proceso para la formación de dióxido de silicio

El procedimiento se realizó de manera similar al estudio de la película de nitruro de silicio. La finalidad es identificar la relación de flujo de gases donde ocurre la transición entre el modo no-reactivo y el modo reactivo, así como el impacto que este tiene en los parámetros eléctricos del sistema. Se tomaron las mejores condiciones de potencia y presión de trabajo del nitruro de silicio para realizar las curvas de caracterización como se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4 Parámetros experimentales de las curvas de caracterización del dióxido de silicio. El flujo de argón (10 sccm) y la presión de trabajo (2.5 mTorr) fueron constantes durante los experimentos. El número de pasos determina la cantidad de datos obtenidos a partir de diferentes condiciones de razones de flujo de gases.

Potencia (W)	Presión de trabajo (mTorr)	Número de pasos	Razón de flujos (O ₂ :Ar)
70	2.5	27	0 - 0.90
70	2.5	12	0 - 0.24

Para beneficiar la estabilidad del depósito en la creación de oxinitruros de silicio es necesario evitar la saturación de oxígeno en el proceso de envenenamiento del blanco. Debido a la alta reactividad entre el oxígeno y el silicio, es necesario delimitar el rango de trabajo para el flujómetro de oxígeno.

El depósito de películas delgadas de dióxido de silicio puro no es viable en la síntesis de las películas inhomogéneas. Realizarlas implicaría extraer completamente el gas de nitrógeno del sistema complicando el control, la estabilidad y la reproducibilidad de los depósitos. La caracterización completa de películas de dióxido de silicio puro excede el alcance de esta tesis.

Se realizaron depósitos de oxinitruros con distintos flujos de oxígeno, con la finalidad de localizar el flujo máximo de éste para la síntesis, como se describe en la siguiente sección.

4.4.2.1 Flujo de O₂ máximo de trabajo para los oxinitruros de silicio

Se seleccionaron diferentes parámetros de la región de transición, previo al modo reactivo del dióxido de silicio, para realizar los depósitos individuales de acuerdo con la Tabla 5. Se caracterizaron sus propiedades ópticas y su tasa de depósito para determinar el límite superior de trabajo para el flujómetro de oxígeno. Esta condición determina nuestro índice de refracción más bajo dentro de nuestra curva de índices de refracción para los oxinitruros de silicio. Es importante determinar un flujo de oxígeno que permita tener un proceso estable y además modular el índice de refracción de los SiO_xN_y evitando envenenar en exceso el blanco.

Tabla 5 Parámetros de depósito para las películas de oxinitruros de silicio. El flujo de argón (10 sccm), N₂ (4 sccm), potencia (70W) y la presión de trabajo fueron constantes durante los experimentos.

Muestra	Potencia (W)	Relación de flujos O ₂ :Ar	Presión de trabajo (mTorr)	Tiempo de depósito (min)
70B14	70	0.14	2.5	5
70B16	70	0.16	2.5	5

4.4.3 Caracterización del proceso para la formación de oxinitruros de silicio

4.4.3.1 Experimentos con fase de estabilidad

Se realizaron experimentos utilizando los parámetros óptimos del nitruro de silicio como se mencionó en la sección 4.4.1 (70 W, 2.5 mTorr y Ar:N₂ = 0.4) y se suministraron diferentes razones de flujos (O₂/ N₂) completando 1 y 2 ciclos, decrementando e incrementando el flujo de oxígeno. En la práctica los filtros inhomogéneos tienen un perfil de acoplamiento con el índice de refracción del sustrato, por lo tanto, las curvas de calibración comenzaron con la condición correspondiente al mayor flujo de oxígeno en el sistema. Debido a que los experimentos fueron mayores a 2 h no fue posible colocar una cinta opaca en el sustrato pues ésta se derretía por el incremento de la temperatura, en su lugar se utilizó un sustrato de vidrio esmerilado como se indica en la sección 4.2 para realizar elipsometría espectroscópica *in situ* y caracterizar las propiedades ópticas. Además, se monitorizaron las líneas de emisión y los parámetros eléctricos, de acuerdo con la Tabla 6. En la primera serie de experimentos, para cada condición de depósito de relación de flujo de gases, se esperó la estabilización del plasma. En la Figura 24 se muestra el esquema del experimento realizado.

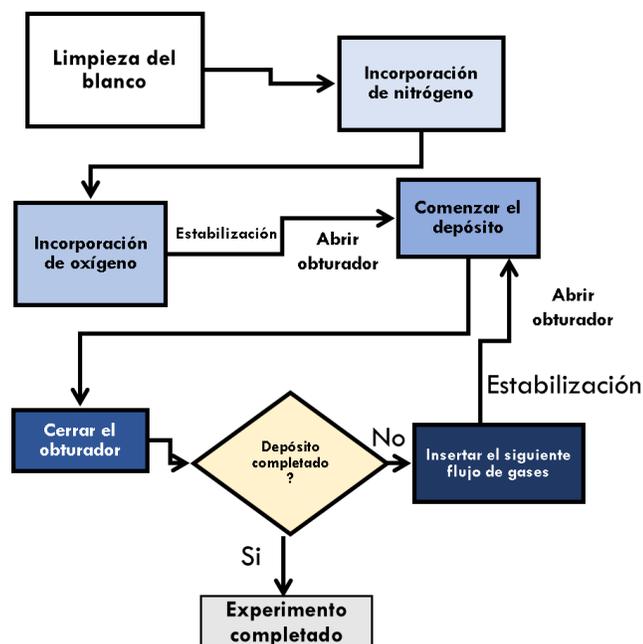


Figura 24 Diagrama de la metodología utilizada para los experimentos 70C1, 70C2 y 70C3.

Después de la fase de limpieza del blanco, se introdujo el flujo de nitrógeno óptimo para la formación de nitruro de silicio. Una vez llegada a la estabilidad del plasma se insertó el flujo de oxígeno para generar los oxinitruros. Después de la estabilización de los parámetros de corriente-voltaje y las líneas de emisión, se procedió a abrir el obturador para realizar el depósito y al finalizarlo se cerró el obturador. Se cambió a la siguiente condición de depósito y se esperó nuevamente la fase estabilización del plasma hasta completar el experimento, la presión de trabajo se ajustó de forma manual abriendo y cerrando el ducto de la bomba turbo-molecular, según se requiera, para mantener constante la presión de trabajo durante la experimentación, los parámetros son presentados en la Tabla 6.

Tabla 6 Condiciones experimentales para las curvas de caracterización de los oxinitruros de silicio esperando la estabilización del plasma. La presión de trabajo (2.5 mTorr), el tiempo de depósito (3min) y el flujo de argón (20 sccm) y nitrógeno (8 sccm) fueron constantes durante todos los experimentos. El número de pasos determina la cantidad de datos obtenidos a partir de diferentes condiciones de razones de flujo de gases.

Experimento	Potencia (W)	Número de pasos	Ciclos	Razón de flujos (O ₂ / N ₂)
70C1	70	25	1	0.35 – 0
70C2	70	29	2	0.35 – 0
70C3	70	29	2	0.35 – 0

La finalidad es observar cómo influyen los cambios del plasma una vez estable en las propiedades de las películas depositadas, como función de los diversos parámetros, así como determinar las condiciones de depósito para cada índice de refracción. Esta información es utilizada para el análisis y calibración del sistema de monitorización de oxinitruros de silicio (SiO_xN_y).

4.4.3.2 Experimentos sin fase de estabilidad (en continuo)

La segunda serie de experimentos constó de realizar curvas de calibración de forma similar a las curvas anteriores. Aunque una vez terminada la fase de limpieza y estabilización de los gases reactivos, se abrió el obturador para realizar el depósito sin esperar la estabilización del plasma ni cerrar el obturador para cada cambio de flujos de gases, se realizó un solo depósito de manera continua (Figura 25). El propósito fue simular el depósito de un filtro inhomogéneo. En este experimento se realizaron dos ciclos de entrada y salida de gas reactivo de oxígeno y se cambiaron de condiciones cada 2 min, de acuerdo con la Tabla 7. Adicionalmente, se utilizaron diferentes potencias para observar su efecto durante el depósito. El análisis de los parámetros elipsométricos se realizaron una vez concluidos los experimentos, de igual manera que los análisis de las líneas espectrales.

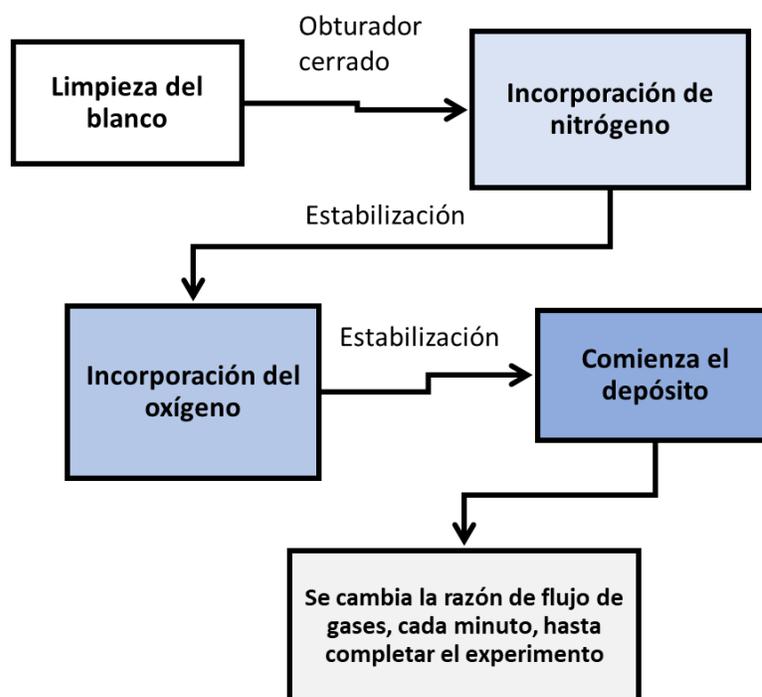


Figura 25 Diagrama de la metodología utilizada para los experimentos sin fase de estabilización.

Tabla 7 Parámetros de depósito para las curvas de calibración de oxinitruros de silicio. La presión de trabajo (2.5 mTorr), el flujo de argón (20 sccm) y nitrógeno (8 sccm) fueron constantes durante todos los experimentos. El número de pasos determina la cantidad de datos obtenidos a partir de diferentes condiciones de razones de flujo de gases.

Experimento	Potencia (W)	Número de pasos	Ciclos	Razón de flujos (O ₂ / N ₂)
80C1	80	57	2	0.35– 0.016
70C4	70	55	2	0.35 – 0 .012
60C1	60	57	2	0.35 – 0 .000
50C1	50	57	2	0.35 – 0.016

La razón de flujos no se llevó a cero en los experimentos debido a que el flujómetro no funciona de manera correcta al llegar a este valor. La válvula se cierra por completo para valores inferiores a 0.13 sccm y su tiempo de repuesta para volver a insertar el flujo tiene una variación de entre 5 a 15 segundos. Se optó por usar el flujo mínimo donde el controlador de oxígeno tuviera una respuesta rápida, siendo el rango de 0.2 a 2.8 sccm el más adecuado. Más adelante se estudia el error sistemático del controlador másico de oxígeno.

4.4.3.3 Análisis de las propiedades ópticas en función del tiempo

Una vez caracterizadas las propiedades ópticas, es importante determinar la estabilidad del proceso de síntesis en función del tiempo para determinar el grosor adecuado para la construcción del filtro inhomogéneo.

Con ayuda del elipsómetro es posible seguir el experimento en función del tiempo y caracterizar las propiedades ópticas de la película. Este análisis se realizó una vez terminado el experimento. Se analizó una curva en continuo para observar el cambio del índice de refracción y la tasa de depósito en función del tiempo entre dos condiciones de depósito. Para determinar las propiedades ópticas se usó el error de mínimos cuadrados (MSE) para calcular la calidad del ajuste entre modelos ópticos utilizados (Cauchy, Gaussian y Tauc-Lorentz) y los parámetros experimentales, utilizando la ecuación:

$$MSE = \sqrt{\frac{1}{3n - m} \sum_{i=1}^n [(N_{E_i} - N_{G_i})^2 + (C_{E_i} - C_{G_i})^2 + (S_{E_i} - S_{G_i})^2]} \times 1000, \quad (34)$$

Donde “ n ” es el número de longitudes de onda, “ m ” es el número de parámetros de ajuste, $N = \text{Cos}(2\Psi)$, $C = \text{Sin}(2\Psi)\text{Cos}(\Delta)$, $S = \text{Sin}(2\Psi)\text{Sin}(\Delta)$, siendo “ Ψ ” la magnitud y “ Δ ” la fase de la elipse (J. A. Woollam Co, 2011). Valores de MSE menores a 10 son referentes de buena caracterización en películas delgadas, aunque si el espesor de la película es del orden de varios cientos de nanómetros valores menores a 25 son aceptables. La incertidumbre de la caracterización está en función del MSE y con valores menores a 10 es posible calcular las propiedades ópticas con una precisión de +/- 0.001-0.005, es decir con un error de ~0.3% (Guo et al., 1996; J. A. Woollam Co, 2011).

4.4.3.4 Experimentos de la presión de trabajo para los oxinitruros de silicio

Se estudió el efecto de la presión de trabajo realizando curvas para oxinitruros de silicio a diferentes presiones: 2.5 mTorr, 3.5 mTorr, 4.5 mTorr y 5 mTorr. Este rango de presión de trabajo fue seleccionado contemplando el camino libre medio de las partículas ver (Tabla 8). El camino libre medio para el gas de argón es calculado usando la fórmula:

$$\lambda = \frac{RT}{\sqrt{2}\pi d^2 N_A P} \quad (35)$$

Donde R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura (298.15 K), P es la presión de trabajo, N_A es el número de Avogadro argón y d es el radio atómico del argón (1.88 Å (Royal Society of Chemistry, 2014)).

Tabla 8. Cálculo del camino libre medio para las diferentes presiones de trabajo.

Presión de trabajo (mTorr)	Camino libre medio (cm)
2.5	7.86
3.5	5.61
4.5	4.37
5.0	3.93

Si el camino libre medio es mayor a la distancia de trabajo la probabilidad de que las partículas tengan una colisión antes de llegar al sustrato es cercana a cero. Debido a esto, las partículas arribarían al sustrato con una mayor energía cinética, pudiendo generar un efecto de erosión en el recubrimiento. Por otra parte, incrementar la presión de trabajo promueve el efecto de envenenamiento del blanco, incrementa la tasa

de depósito y disminuye la energía de arribo de las partículas al sustrato, especialmente cuando el camino libre medio es menor que la distancia blanco-sustrato.

Es indispensable utilizar una presión de trabajo adecuada, la cual reduzca el estrés de la película para evitar su delaminación, sin embargo, no es posible utilizar presiones demasiado elevadas debido a que el proceso de envenenamiento del blanco comenzaría con flujos muy pequeños de oxígeno y la cantidad de pasos para variar el índice de refracción disminuiría. Además, el efecto de calentamiento del sustrato también sería incrementado. Con estos datos se realizaron las curvas de calibración que vincularon el cociente de las líneas de emisión con los parámetros de depósito (potencia, razón de flujo de gases y presión de trabajo), las propiedades de las películas delgadas (propiedades ópticas y la tasa de depósito).

4.4.4 Calibración del sistema de monitorización

4.4.4.1 Análisis de componentes principales (PCA)

Con la información de las curvas de calibración para los oxinitruros de silicio se realizó un análisis de componentes principales (PCA). Este es un método de reducción de dimensionalidad que consiste en extraer la mayor variabilidad explicada de un sistema en un conjunto de nuevo de variables llamadas componentes principales, que son una combinación lineal de las variables originales (en este caso las líneas espectrales, parámetros experimentales y el índice de refracción de la película). Consulte más detalles de este análisis estadístico en el Anexo B.1. Se establecieron los criterios para la monitorización en tiempo real utilizando la conexión de las componentes principales con los cambios en las líneas de emisión durante el proceso de síntesis y el índice de refracción.

4.4.5 Síntesis de películas inhomogéneas

4.4.5.1 Caracterización del error sistemático del flujómetro de oxígeno

Durante la síntesis de los filtros inhomogéneos, la variable que tiene un mayor impacto en las propiedades ópticas de la película resultante es la relación de flujo de gases reactivos, en este caso la variación del flujo

de oxígeno. Se debe caracterizar el flujómetro másico de nuestro sistema y localizar el incremento mínimo aceptable de la válvula electrónica para dictar los diferentes índices de refracción de nuestros oxinitruros de silicio. Este parámetro es importante para el diseño teórico del filtro inhomogéneo.

Para determinar este valor se realizaron cuatro corridas experimentales incrementando el flujo de oxígeno por escalones desde 0 hasta el rango máximo de la región de trabajo. Se utilizó el cambio registrado por el sensor de vacío para localizar el valor mínimo de encendido y apagado. Finalmente, se calculó la desviación estándar de las mediciones para ver su variación.

4.4.5.2 Síntesis del filtro inhomogéneo

Se diseñó el perfil de índice de refracción de forma teórica utilizando un programa desarrollado en el laboratorio en lenguaje Python. Se eligió un perfil senoidal de un filtro tipo cuña (“notch filer”, en inglés) para comprobar su funcionamiento. Se seleccionaron los parámetros tales como el número de ciclos, el rango de trabajo del índice de refracción (mínimo y máximo), de acuerdo con la ec. (32). También se seleccionó el número de rebanadas con las cuales va a ser discretizado el filtro teórico y el grosor correspondiente por rebanada. Una vez obtenido el perfil de índice de refracción en función del grosor físico. Se utilizaron las curvas de calibración generadas para calcular el perfil de flujo de gas reactivo de oxígeno que reproduzca el índice de refracción y el grosor deseado.

Se realizaron consideraciones durante la creación del archivo de construcción contemplando el tiempo de respuesta del sistema, dónde solo es posible cambiar el flujo de oxígeno cada segundo. Contrario a lo que idealmente requieren las rebanadas en los cálculos, necesitando décimas o centésimas de segundo. En consecuencia, se programó una rutina en Python para redondear el valor al segundo más cercano por capa y, además, en caso de que los valores del índice de refracción por rebanada sean los mismos de forma consecutiva, estas son compactadas y el tiempo total es sumando para minimizar la ejecución del redondeo. La finalidad es disminuir este error que puede ser representativo para filtros con espesores del orden de micrómetros y tiempos de depósito de horas.

Durante la síntesis, se siguió el mismo protocolo para la limpieza del blanco y estabilización de los gases reactivos descrito en los experimentos de calibración. Se cargo el archivo de construcción donde se contienen los cambios de los valores del flujómetro de oxígeno en función del tiempo para la construcción automática del filtro. Se controló la presión de trabajo de forma manual estrangulando la compuerta de

la bomba turbomolecular durante todo el experimento. Los parámetros eléctricos y las líneas de emisión durante la construcción del filtro para realizar su análisis posterior.

El filtro sintetizado se caracterizó por espectrofotometría de transmisión para observar su desempeño óptico y se comparó el resultado con la respuesta espectral teóricamente calculada. También se observó la calidad de la película en un microscopio óptico para corroborar su homogeneidad.

Los análisis de las líneas espectrales tuvieron la finalidad de comprobar su funcionamiento para predecir el índice de refracción durante su síntesis.

Capítulo 5. Resultados y discusión

5.1 Curvas de caracterización para el nitruro de silicio

En este apartado veremos las diferentes dependencias que existen entre los distintos parámetros de depósito, a este tipo de curvas las llamaremos “curvas de caracterización”. Dichas curvas grafican el comportamiento del sistema en función de la modificación de la relación de flujo de gases bajo diferentes condiciones experimentales (de potencia y presión). Estas curvas permiten analizar y correlacionar el proceso de envenenamiento del blanco, el plasma y las propiedades de las películas sintetizadas.

Las curvas de caracterización se realizaron variando la razón de gases para diferentes potencias (50W, 60W, 70W y 80W) de acuerdo con los parámetros de la Tabla 2. La evolución del voltaje de descarga en función de la razón de flujo de gases se presenta en la Figura 26, donde se observa una disminución del voltaje al incrementar el flujo de nitrógeno. Sin embargo, existe un cambio en esta tendencia al continuar con el incremento del gas reactivo, el voltaje sube levemente y decae con una tendencia negativa, este fenómeno se presentó en todos los experimentos. En comparación con el proceso de envenenamiento de su especie oxidada (Jun et al., 2005) la transición del modo no reactivo y el modo reactivo no es abrupta.

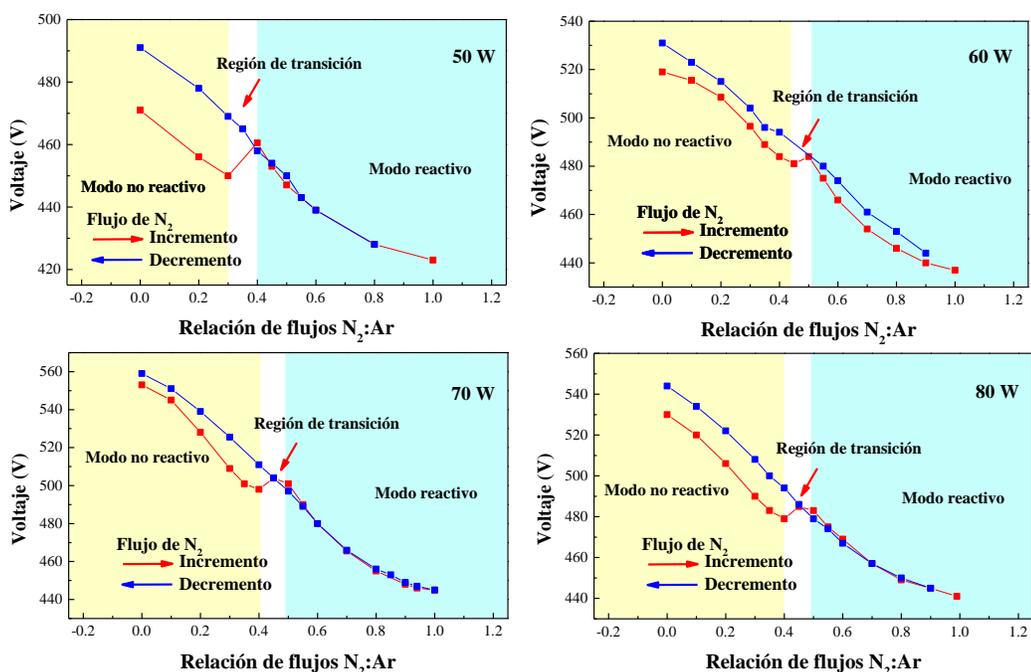


Figura 26 Voltaje en función de la razón de flujos para las potencias de 50, 60, 70 y 80 W.

Este comportamiento es debido a la presencia de diferentes mecanismos durante el envenenamiento del blanco, los cuales involucran una diferente interacción entre el material del blanco (Si) y el gas reactivo (N_2). La baja afinidad del silicio por el nitrógeno y una baja presión de trabajo provoca un efecto de quimisorción del gas reactivo, y además se promueve el mecanismo de implantación de iones del gas reactivo (Särhammar et al., 2013). Este fenómeno se minimiza incrementando la presión de trabajo, aunque este cambio no beneficia a las propiedades ópticas de la película, como lo reporta Šimurka et al. (2018), donde una presión alta de trabajo está ligada a una película de baja densidad para los oxinitruros de silicio.

Por otra parte, el comportamiento en el sentido de decrementar el flujo del gas reactivo (Figura 26, curvas azules), se observa una tendencia diferente comparada con el proceso de incrementar el gas reactivo (Figura 26, curvas rojas). En la curva de decremento del gas reactivo, la zona de transición previamente descrita se ve disminuida y posee una tendencia gradual sin cambios abruptos, debido a que la remoción del gas reactivo está ligado a un proceso de limpieza del blanco.

Al analizar el proceso de extracción de gas reactivo, se debe considerar que partimos de una condición donde el blanco se encuentra en la zona del modo reactivo y el nitruro de silicio está formado mayoritariamente en el surco del blanco, donde el mecanismo de quimisorción es dominante (Depla & De Gryse, 2004a). Esto disminuye el efecto de la implantación directa en el blanco de silicio, donde el proceso con mayor promoción es la remoción del compuesto del blanco. Este comportamiento debe ser analizado en un futuro trabajo, para poder entender el impacto que tiene en la evolución del sistema, donde es posible encontrar una presión de trabajo umbral para la reducción del proceso de implantación de iones, además de contemplar los efectos de calentamiento en el sustrato y en el blanco.

La potencia de 50W (Figura 26) tuvo un cambio mayor cuando se llegó a una razón de flujo de gases de 0.4 en la zona de transición, esto se debe a la baja corriente de descarga. Cuando se varía la potencia, el parámetro eléctrico que sufre el mayor cambio es la corriente, debido a que está relacionada con la producción de iones utilizados para bombardear la superficie del blanco, mientras que el voltaje relacionado con la energía con la que arriban las partículas tiene una menor variación. Por consiguiente, tener una baja tasa de erosión provoca que la remoción de los iones de nitrógeno implantados sea más lenta.

En la Figura 27 se muestra de manera representativa la evolución de las líneas de emisión de las especies analizadas en función de la relación de flujo de gases. La evolución de la línea de Ar I (826.4 nm) (Figura 27

a)) mostró un decremento al insertar el gas reactivo en el sistema, después de una zona de transición de 0.4-0.6 ($N_2:Ar$) con un ligero incremento en la tendencia, para después continuar disminuyendo la intensidad.

Al incrementar la cantidad de gas reactivo, los iones y electrones ahora tienen dos especies objetivo para colisionar y generar el proceso de excitación y/o ionización, provocando una menor emisión de la línea de Ar I. Por otro lado, la potencia de 50 W presentó una tendencia diferente, con un comportamiento constante y con una alta emisión al inicio, es decir, ésta podría ser la potencia umbral donde, con bajas corrientes de descarga y con alta energía, causa un cambio en la tendencia de los procesos colisionales. Se corrobora este comportamiento en la región de transición previamente delimitada con los parámetros eléctricos.

La línea de Ar II (460.9 nm) presentada en la Figura 27 b), tuvo una intensidad menor respecto a la especie neutra (Ar I 826.4 nm) y tuvo barras de error mayores debido a la relativa baja relación señal a ruido de los espectros. También vemos que la línea de argón ionizado en las potencias de 50-60 W están agrupadas con intensidades menores a 0.03, mientras que las potencias de 70-80 W también están agrupadas y con una intensidad mayor. Se demuestra que existe un régimen de potencia donde la emisión de Ar II se ve beneficiada debido al incremento en la corriente de descarga.

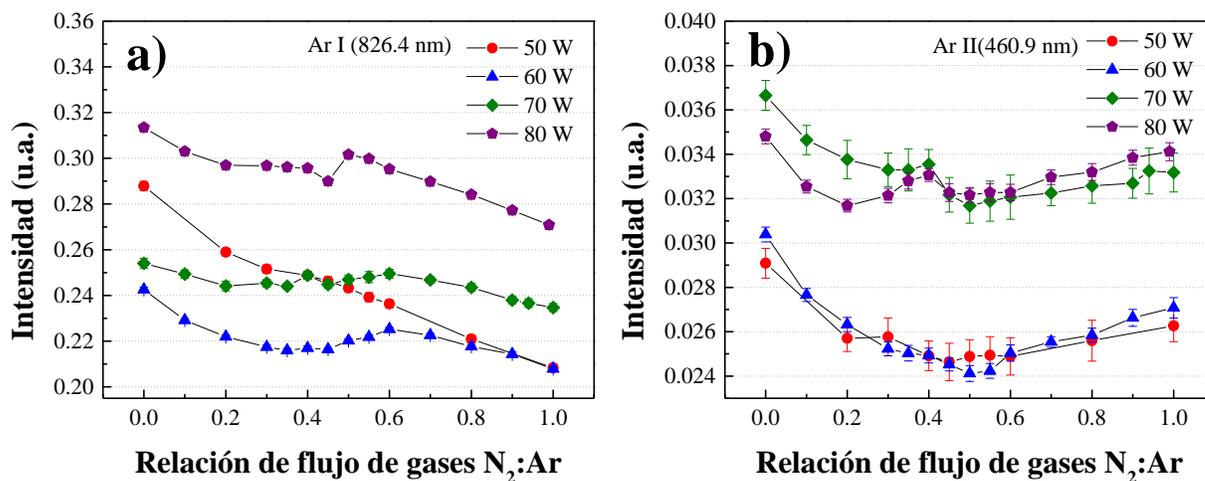


Figura 27 Intensidad de las líneas de emisión de Ar I y Ar II en función de la relación de flujo de gases para diferentes potencias.

En la Figura 28 se observa la línea de Si I relacionada con la erosión y envenenamiento del blanco (Cruz et al., 2019), disminuyó su intensidad en función de la relación de flujo de gases. Este comportamiento es debido al efecto de envenenamiento del blanco el cual disminuye la cantidad de silicio erosionado en el blanco debido a la formación del compuesto dieléctrico en la superficie del blanco (Berg & Nyberg, 2005), aunque siempre fue visible durante todo el proceso. Adicionalmente se observa un ligero cambio en la línea de Si I justo en la zona de transición en la relación de flujo de gases a aproximadamente 0.4 previamente descrita.

Por otra parte, la emisión de las líneas del gas molecular reactivo N_2 tienden a incrementar en función de la razón de flujo de gases y la potencia, debido al incremento en la abundancia de nitrógeno en el sistema. Dos mecanismos están involucrados en el procesos de ionización del nitrógeno: ionización por impacto electrónico ($e^- + N_2 \rightarrow 2e + N_2^+$) y por transferencia de carga por colisión ($Ar^{r+} + N_2 \rightarrow Ar + N_2^+$) (Bultinck et al., 2009). Utilizar una baja presión de trabajo beneficia al primer proceso, promoviendo la ionización del gas reactivo, mientras que para una presión alta se promovería el mecanismo de transferencia de carga. La emisión de nitrógeno atómico relacionado a la disociación de la molécula de nitrógeno no fue monitorizada debido al solapamiento con otras líneas espectrales. Además, una alta ionización y disociación de la molécula de N_2 beneficia a la formación del compuesto, en este caso nitruro de silicio (Signore et al., 2012).

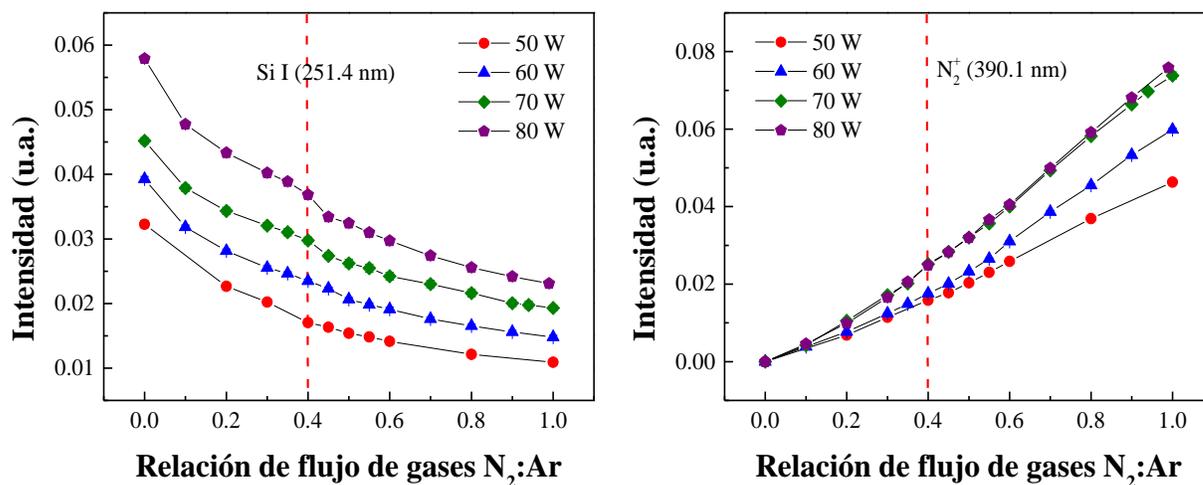


Figura 28 Intensidad de las líneas de emisión de Si I y N_2^+ en función de la relación de gases y diferentes potencias de 50 W, 60 W, 70W, 80 W.

En la Figura 29 se presentan las curvas de caracterización para diferentes potencias en 3 ejes. En el eje Z se encuentra el cociente de la línea de nitrógeno ionizado y silicio neutro ($N_2^+/Si I$), en el eje las abscisas (X) la relación de flujo de gases ($N_2:Ar$) y en el de las ordenadas (Y) la corriente de descarga. La corriente de descarga se incrementa en función del gas reactivo (N_2) mientras que el voltaje disminuye; también es posible observar las tres regiones (modo no reactivo, región de transición y modo reactivo). El incremento en la corriente de descarga está relacionado con el envenenamiento del blanco, el “efecto del plasma” (cambio en el voltaje debido al cambio en la presión parcial entre gas reactivo y el gas de trabajo), la implantación de iones (Depla et al., 2002) y además de que el nitruro de silicio tiene un coeficiente de emisión de electrones secundarios más alto comparado al silicio puro (Patra & Rao, 2002).

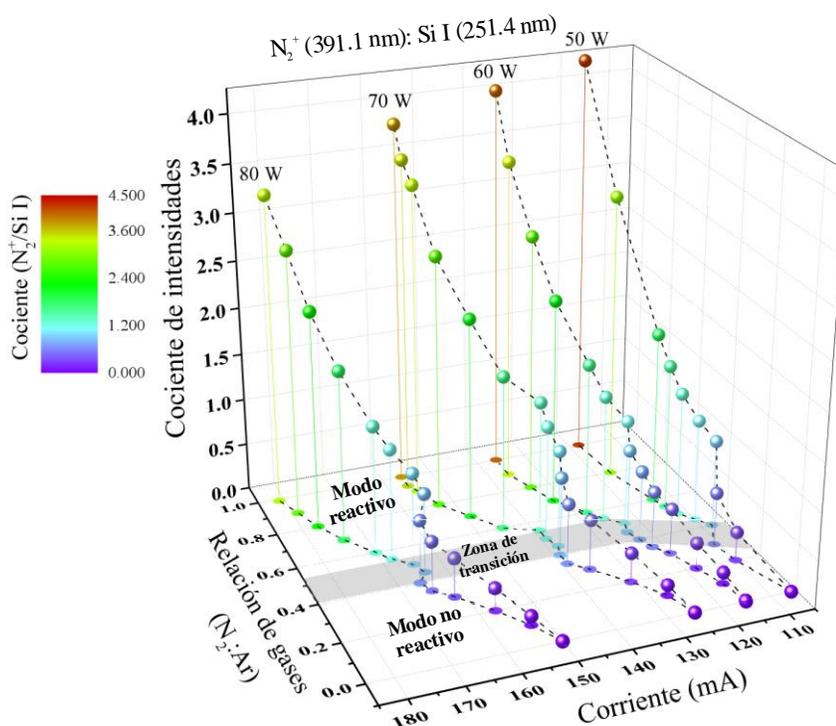


Figura 29 Curva de caracterización para el nitrado de silicio con diferentes potencias. La corriente y el cociente de las líneas de emisión N_2^+ (391.1 nm)/Si I (251.6 nm) están en función de la relación de flujo de gases a una presión de trabajo constante de 2.5 mTorr.

El incremento de la potencia provoca una disminución del cociente de las líneas de emisión de $N_2^+/Si I$ (Figura 29). Este cambio está relacionado con el incremento de la corriente y con la cantidad de iones disponibles para erosionar la superficie del blanco, produciendo una mayor eyección de partículas de silicio, lo cual se relaciona con una mayor emisión de la línea de la especie del blanco (Cruz et al., 2019) y,

por ende, una disminución del cociente. Por el contrario, la emisión del nitrógeno ionizado tuvo un incremento menor con la potencia en comparación al comportamiento del silicio, y como el incremento en la emisión del Si I se relaciona con la erosión del material del blanco, existe más silicio erosionado disponible para reaccionar con el nitrógeno.

A partir de esta discusión, se deben seleccionar diferentes condiciones experimentales para encontrar los parámetros óptimos (alta tasa de depósito con un índice de refracción parecido al del material en bulto de Si_3N_4) en las curvas de caracterización. Con esta intención es necesario conocer las propiedades ópticas y la tasa de depósito sintetizadas en las regiones previamente descritas. Además, sabemos de antemano que el depósito de películas delgadas en la región identificada como “no reactiva”, tendrán una gran cantidad de silicio amorfo sin enlazar, y un alto coeficiente de absorción. Esta información acota la experimentación de los depósitos individuales en la zona de transición y en el modo reactivo.

5.1.1 Depósitos individuales del nitruro de silicio

A partir de las curvas de caracterización de la sección anterior, se seleccionaron los parámetros para la síntesis de las películas individuales de acuerdo con la Tabla 3, ubicadas en la zona de transición con una razón de flujos N_2^+/Si entre (0.4 y 0.5) y otras en la región del modo reactivo para estudiar las propiedades ópticas de la película. Estas capas se utilizan para hacer un barrido controlado del índice de refracción en términos del flujo de gas reactivo. Las películas individuales sintetizadas son identificadas utilizando un código de 5 letras. Las dos primeras son la potencia de trabajo programada, la letra está relacionada con la serie de experimentos y los últimos dos caracteres son la razón de flujos de gases utilizada.

El índice de refracción y coeficiente de extinción fueron caracterizados por elipsometría espectroscópica. Los parámetros Ψ (psi) y Δ (delta) se ajustaron utilizando el modelo de Cauchy, osciladores de Tauc-Lorentz y Cody-Lorentz (Fujiwara & Collins, 2018) hasta alcanzar un error cuadrático medio (MSE en inglés) menor a 10. En la Figura 30 se presenta un típico ajuste de los parámetros elipsométricos realizados para la muestra 70A40, donde las líneas sólidas son los datos experimentales y las líneas punteadas los parámetros Ψ y Δ generados por el modelo de Tauc-Lorentz.

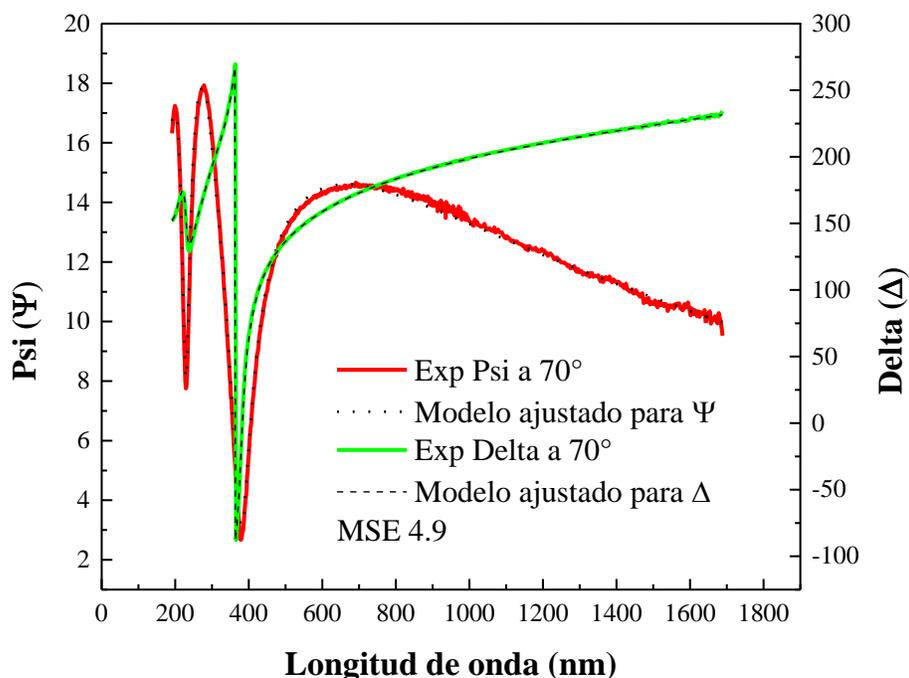


Figura 30 Ajuste de los parámetros elipsométricos Psi y Delta para la muestra 70A40 de nitruro de silicio. Las líneas solidas son los datos experimentales y las líneas punteadas son los parámetros ajustados con el modelo de Tauc-Lorentz.

Tal como se define el valor del MSE en la ec. (34), un valor menor de MSE se relaciona con mejor ajuste de las propiedades de la capa para que empaten a los parámetros experimentales. En la Tabla 9 se comparan las propiedades de la capa con las reportadas en el libro de Pallik, que para la longitud de onda de 600nm corresponden a un índice de 2.02 y un coeficiente de extinción de cero. No fue posible caracterizar los coeficientes de extinción menores a 0.01, pues estos valores se encuentran en el límite de la incertidumbre de la caracterización como se mencionó anteriormente, aunque son referentes de una película con una baja absorción.

El cociente de intensidades N_2^+/Si I como función de la razón de flujos se presenta en la Figura 31. El comportamiento del cociente de intensidades concuerda con los experimentos previos de caracterización, donde el incremento del cociente de intensidades y la disminución de la tasa de depósito están relacionados con los fenómenos previamente descritos en la sección 5.1.

Tabla 9 Propiedades ópticas (índice de refracción y coeficiente de extinción a 600 nm) de las películas individuales. sigue el mismo código de 5 letras para las muestras, las dos primeras son la potencia, la letra está relacionada con la serie de experimentos y los últimos dos caracteres son la razón de flujos de gases utilizada. La referencia de Palik (1998) para el nitruro de silicio es $n_{600\text{nm}}=2.02$.

Muestra	Índice de refracción ($n_{600\text{nm}}$)	Coefficiente de extinción ($k_{600\text{nm}}$)	MSE (Ψ, Δ)	Voltaje (V)	Presión de trabajo (mTorr)	Tasa de depósito \pm error (nm/min)
50A35	1.99	<0.01	2.8	443	2.5	15.5 \pm 0.01
50A40	1.99	<0.01	2.6	441	2.5	15.4 \pm 0.01
50A45	1.99	<0.01	2.1	434	2.5	14.2 \pm 0.01
50A50	1.96	<0.01	2.1	416	2.5	12.7 \pm 0.01
50A70	1.94	<0.01	1.7	404	2.5	10.9 \pm 0.02
70A40	2.04	<0.01	4.9	432	2.5	20.3 \pm 0.05
70A45	2.01	<0.01	3.0	431	2.5	18.3 \pm 0.01
70A50	1.98	<0.01	2.8	409	2.5	16.4 \pm 0.01
70A70	1.98	<0.01	2.2	417	2.5	15.5 \pm 0.01

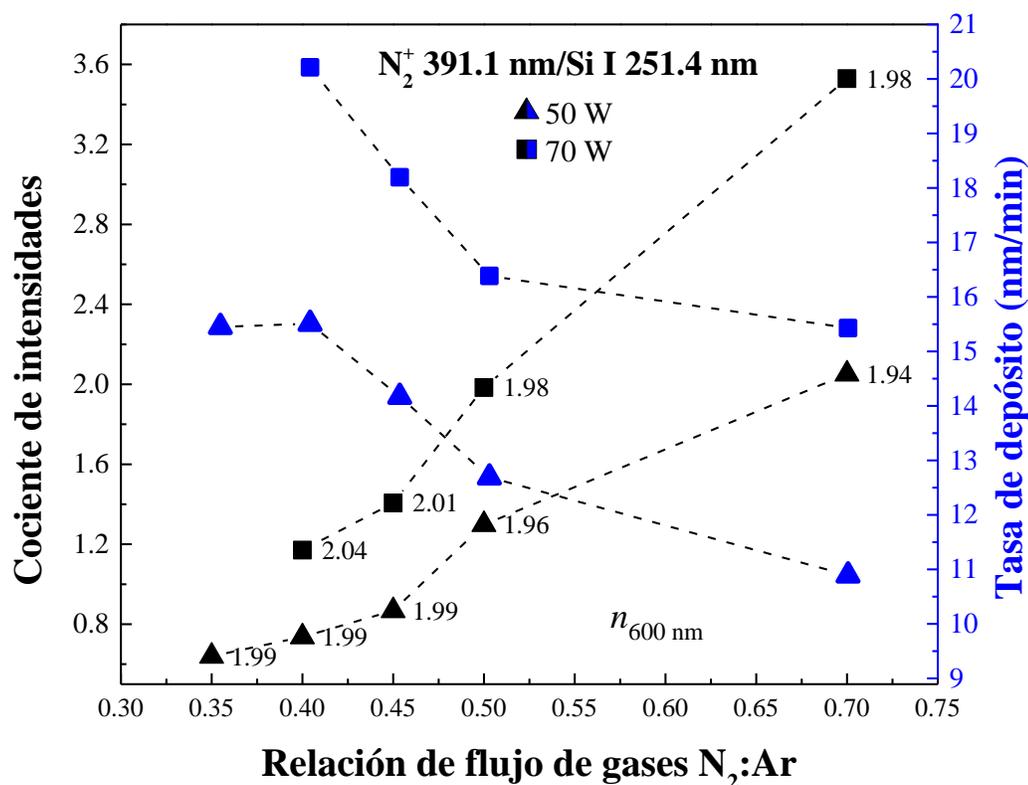


Figura 31 Intensidad del cociente de emisión ($N_2+/Si I$) (símbolos negros) y tasa de depósito (símbolos azules) como función de la razón de flujo de gases. Cada punto está etiquetado con su índice de refracción correspondiente a 600nm con valores similares a la referencia $n_{600\text{nm}} = 2.02$ (Palik, 1998).

Se establece que utilizar potencias más altas incrementa el índice de refracción, mientras que para cada potencia utilizada los índices de refracción más altos se encuentran en la zona de transición, donde la muestra con mejores propiedades ópticas fue la 70A40 a 70W. En su contraparte, las películas depositadas con los parámetros de la región del modo reactivo tuvieron índices de refracción menores y cociente de intensidades mayores. Este último resultado es debido al efecto del envenenamiento del blanco (relacionado con una baja emisión de la línea de silicio neutro), el cual está relacionado con la cantidad de material erosionado del blanco debido al incremento de la formación del compuesto en el surco del blanco. Además, se obtiene un voltaje menor disminuyendo la energía cinética de las partículas que bombardean el blanco y a su vez de los átomos eyectados, reduciendo la tasa de depósito y generando una película menos densa. La composición de la película se puede aproximar analizándola con un índice de refracción efectivo, usando los posibles materiales que se pueden obtener durante la síntesis, el nitruro de silicio, el silicio amorfo, dióxido de silicio y huecos (vacío). Por lo tanto, una caída del índice de refracción se atribuye a una mayor cantidad de los materiales con menor índice de refracción (dióxido de silicio y vacío).

El voltaje puede ser utilizado como un parámetro de referencia para identificar la región donde se está llevando el depósito, es decir, si estamos en el modo reactivo, no reactivo o en la zona de transición. Sin embargo, para los parámetros de la misma región, su sensibilidad no es suficiente para diferenciar las variaciones en las condiciones del depósito y por lo tanto el crecimiento de las películas. Por otro lado, el cociente de las líneas de intensidad muestra una mayor sensibilidad a los cambios en el sistema. Es necesario tener una monitorización de ambos parámetros para incrementar la reproducibilidad de la película con las características ópticas deseadas.

En la Figura 32 se muestra el índice de refracción y el coeficiente de extinción como función de la longitud de onda de algunos experimentos de manera representativa, además de la referencia utilizada (Palik, 1998). Como se describió anteriormente, la muestra con mejores propiedades ópticas y tasa de depósito fue la 70A40, Figura 32 a). Utilizar potencias más altas promueve que los átomos se dirijan al sustrato con una menor probabilidad de que estos sean dispersados, llegando con mayor energía, mejorando la densidad de empaquetamiento, las propiedades ópticas y la tasa de depósito (Zhang et al., 2010).

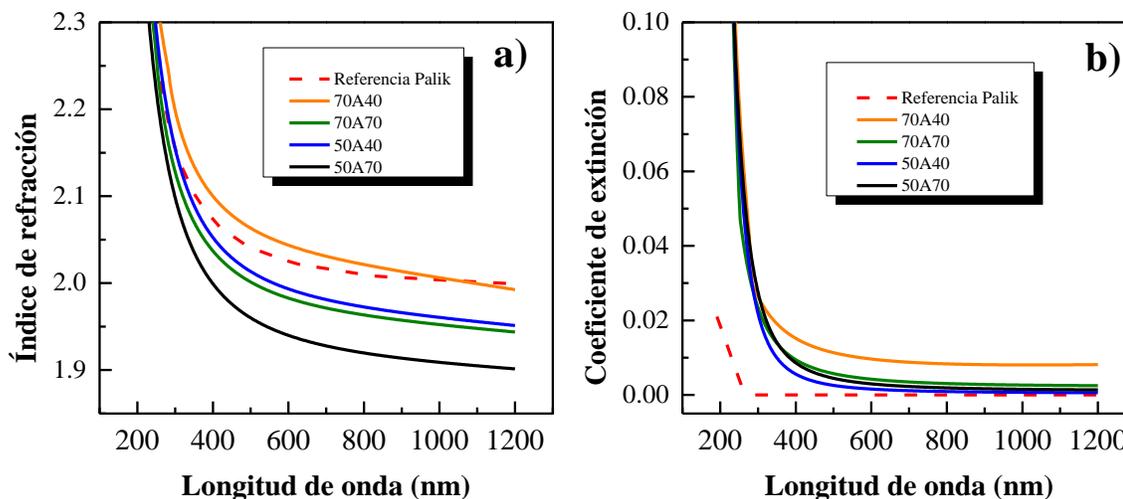


Figura 32 Índice de refracción y coeficiente de extinción en función de la longitud de onda para las películas individuales.

Es importante notar que incrementar la potencia demasiado no es conveniente, debido a la limitación del sistema de enfriamiento, y hacerlo implicaría el sobrecalentamiento del cañón y del blanco. Además, en la Figura 32-b) se muestra que el coeficiente de extinción también incrementa en función de la potencia, como resultado del número de átomos de silicio sin enlazar con el nitrógeno, haciendo que la película sea ligeramente más absorbente. En este caso la intención es utilizar la película para la creación de filtros ópticos con películas dieléctricas, por lo que el coeficiente de extinción se trata de minimizar.

Los resultados de esta sección fueron publicados en la revista "Thin Solid Films" (Rodríguez-López et al., 2022).

5.2 Curvas de caracterización del dióxido de silicio

En la Figura 33 se presenta la curva de caracterización de los parámetros eléctricos (corriente y voltaje) en función de la relación de flujo de gases para el dióxido de silicio de acuerdo con los parámetros de la Tabla 4 de la sección 0. Se identificaron las tres regiones de envenenamiento del blanco: modo no reactivo, zona de transición y modo reactivo. La región de modo no reactivo se presenta dos comportamientos: inicialmente un incremento del voltaje hasta llegar a un flujo en el cual ocurre incremento abrupto para después incrementar constantemente y descender abruptamente en la zona de transición. Este cambio que llamaremos "transición metálica" no se encuentra reportado en la literatura. El modo reactivo inicia

a un valor de $O_2/Ar=0.4$, después de la caída abrupta del voltaje y manteniendo un valor casi constante como respuesta al fenómeno del envenenamiento de la superficie del blanco (Cruz et al., 2019).

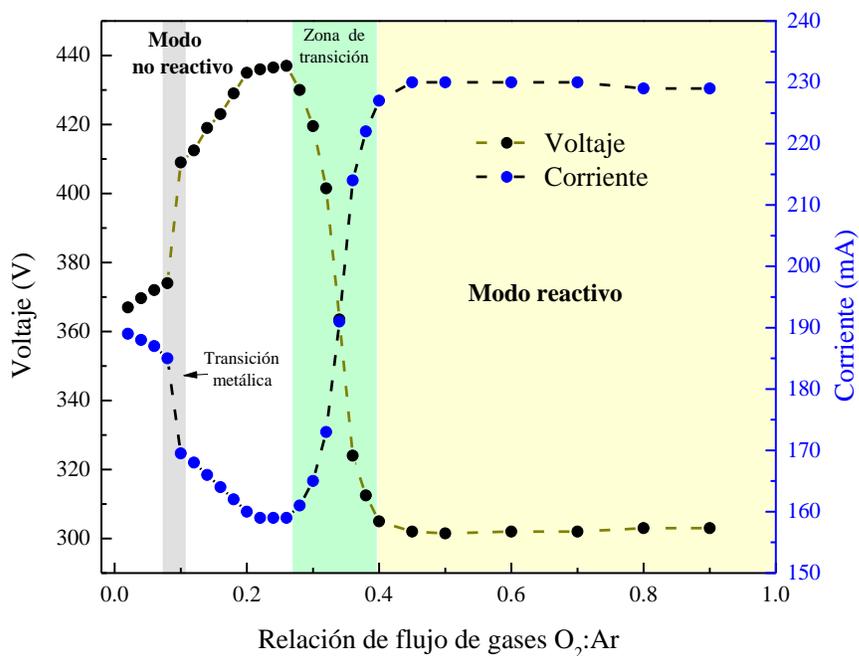


Figura 33 Curva de caracterización de los parámetros eléctricos para el dióxido de silicio. La potencia utilizada fue de 70 W a una presión de trabajo constante de 2.5mTorr.

En la Figura 34 se presentan los cambios de los diferentes cocientes de las líneas de emisión en función de la relación del flujo de gases $O_2:Ar$. En la Figura 34 a), c) y d) es posible notar la zona de transición y los modos reactivo y no reactivo, ya descritos en las figuras anteriores. Los cocientes que tienen la especie reactiva de oxígeno incrementan en función de la relación de flujo de gases, debido a la abundancia del oxígeno en el sistema, aunque como podemos observar, no lo hacen en la misma proporción. En ambos casos se obtienen mayores valores del cociente de líneas en el modo reactivo, donde existe un exceso de oxígeno en el sistema y el blanco ya se encuentra envenenado. Es posible que los puntos previos a la transición metálica sean producto del consumo del gas reactivo en la formación de compuesto en toda la superficie del sistema. Una vez concluida esta fase, comienzan los mecanismos de competencia de formación del compuesto, implantación de iones y la erosión de compuesto en la superficie del blanco. Donde los últimos dos tienen una mayor presencia teniendo un blanco con diferentes propiedades eléctricas, con características de un material más conductor.

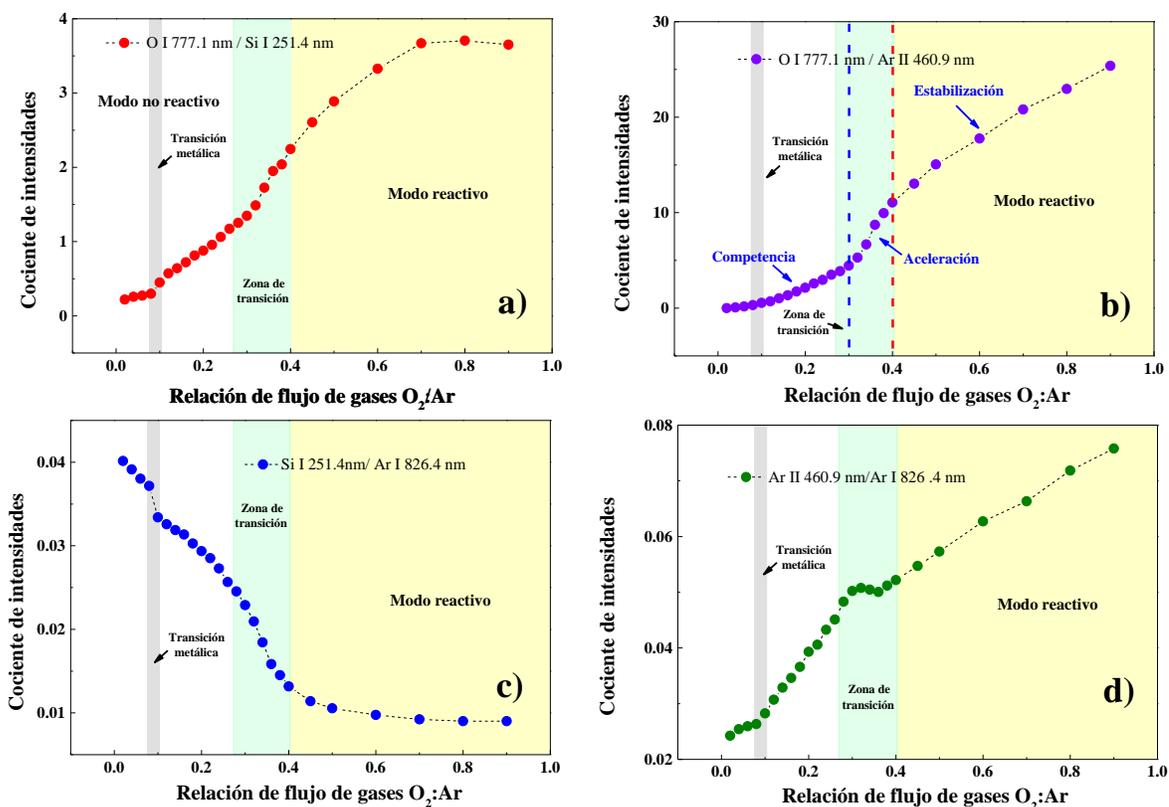


Figura 34 a) Cociente de intensidades en función de la relación de flujo de gases. a) representa al cociente (O I (777.1 nm)/Si I (251.4 nm)), b) O I (777.1 nm)/Ar II (460.9 nm), c) Si I (251.4 nm)/Ar I (826.4 nm) y d) Ar II (460.9 nm)/Ar I (826.4 nm).

La Figura 34 b), describe una curva típica de tipo "S" (sigmoide) (Kucharavy & De Guio, 2011), relacionada con los mecanismos de competencia entre la formación del compuesto y la erosión del mismo desde la superficie del blanco. Tres fases se identifican, el estado de competencia, seguido de la fase de aceleración donde la formación del compuesto se ve beneficiado, para después pasar a una etapa de estabilización.

Para sintetizar los oxinitruros de silicio es necesario trabajar en la región previa a la transición al modo reactivo del dióxido de silicio. Es bien sabido que las tasas de depósito para ésta especie en el modo metálico son más elevadas en comparación con el modo reactivo, como consecuencia de la alta afinidad entre el silicio y el oxígeno, su fuerte energía enlace de $799.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Šimurka et al., 2018), así como del bajo envenenamiento de la superficie del blanco (Cruz et al., 2019).

En la Figura 35 se muestra un acercamiento en la región del modo no reactivo y la zona de transición metálica previamente observada en la Figura 33. Esta región está caracterizada por un incremento súbito del voltaje y en consecuencia del decaimiento de la corriente. Es posible que el incremento del voltaje en

la región del modo no reactivo se relacione con varios eventos como se ha discutido anteriormente. Debido a la alta reactividad de la especie, ésta será consumida en la formación de compuesto en toda la superficie del sistema además del blanco (cátodo) y posibles fenómenos de implantación, cambiando las propiedades eléctricas del ánodo beneficiando la diferencia de potencial entre ellos.

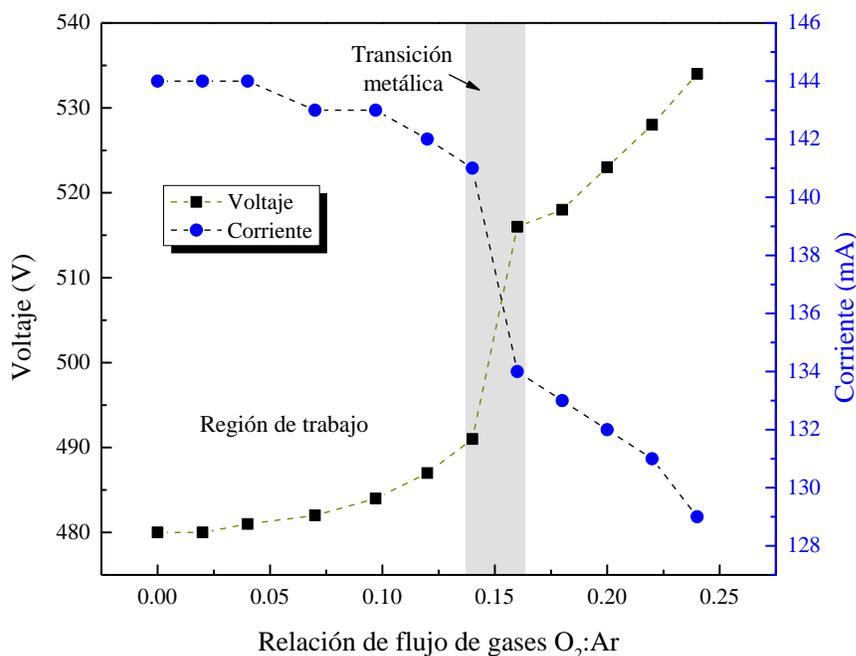


Figura 35 Curva de caracterización de los parámetros eléctricos (voltaje y corriente) en función de la relación de flujo de gases (O₂: Ar) para el dióxido de silicio en la zona de trabajo (70W, 2.5 mTorr).

En la Figura 36 se presentan las líneas de emisión de OI (777.1 nm) y Si I (251.4 nm). La línea de oxígeno neutro (OI) no pudo ser observada con suficiente intensidad para valores de relación de flujo de gases menores a 0.05 (Figura 36-a). Observando la Figura 36-b, la disminución de la línea de silicio a causa del envenenamiento del blanco y es posible identificar la zona de transición con ese ligero cambio en la tendencia.

En la Figura 37- a) se presenta el cociente O I (777.1 nm)/Ar I(826.4 nm), el cual incrementa constantemente al incrementar el flujo de oxígeno al sistema. Este comportamiento es debido a la incorporación del gas reactivo O₂, por lo que los electrones ahora tienen otra especie para llevar a cabo

los procesos colisionales, el cambio en la zona de transición es notable por un leve cambio en la tendencia como se muestra en la zona gris.

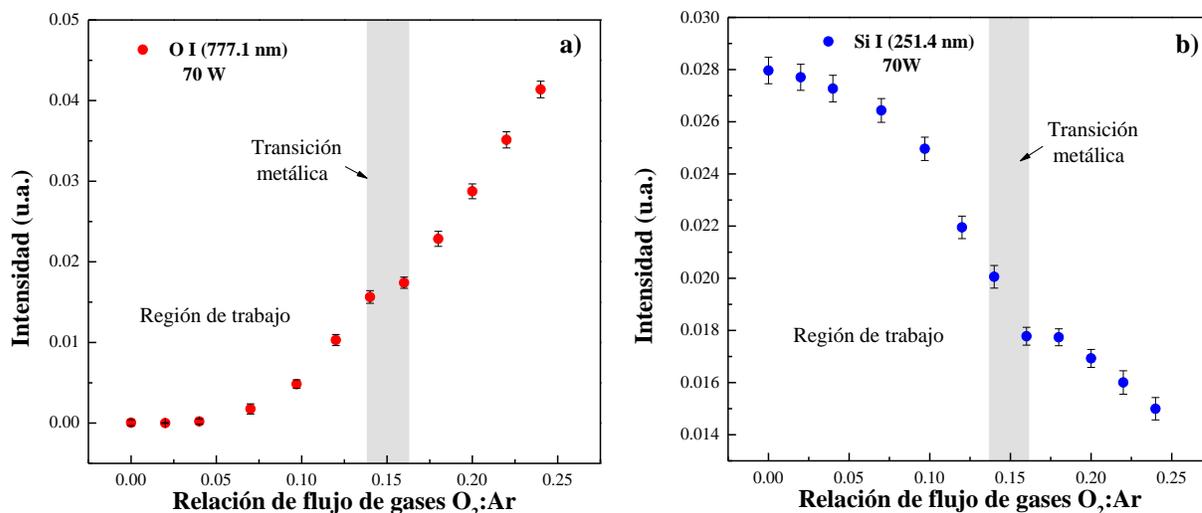


Figura 36 Intensidad de las líneas de emisión de a) Si I y b) O I en función de la relación de gases para una potencia de 70W.

En Figura 37- b tenemos el cociente $O I (777.1 \text{ nm})/Si I (251.4 \text{ nm})$, se observa un comportamiento similar al anterior, debido a la disminución de la emisión de silicio causado por el efecto del envenenamiento del blanco. En la Figura 37 -c se nota que la reducción de los iones de Ar es mayor comparada con la especie neutra; indicativo de la reducción de la corriente de descarga observada en la Figura 35.

En la Figura 38, se presentan la curva de caracterización para el dióxido de silicio en 3 dimensiones. En el eje vertical se encuentran los valores de las líneas de emisión ($O I 777.1 \text{ nm}/ Si I 251.4 \text{ nm}$) y en las ordenadas la corriente de descarga, ambas en función de la relación de flujo de gases para una potencia de 70W dentro de la región de trabajo. Aunque el decremento de la corriente en la zona no reactiva (modo metálico) previo a la región de transición, concuerda con lo reportado en la literatura (Cruz et al., 2019; Kojima et al., 2012). La "transición metálica" (zona de color gris) no ha sido reportada y pudo ser observada debido a los pequeños flujos de gas reactivo utilizados, además de la baja presión de trabajo utilizada. Es necesario realizar más experimentos en el futuro para explicar este comportamiento.

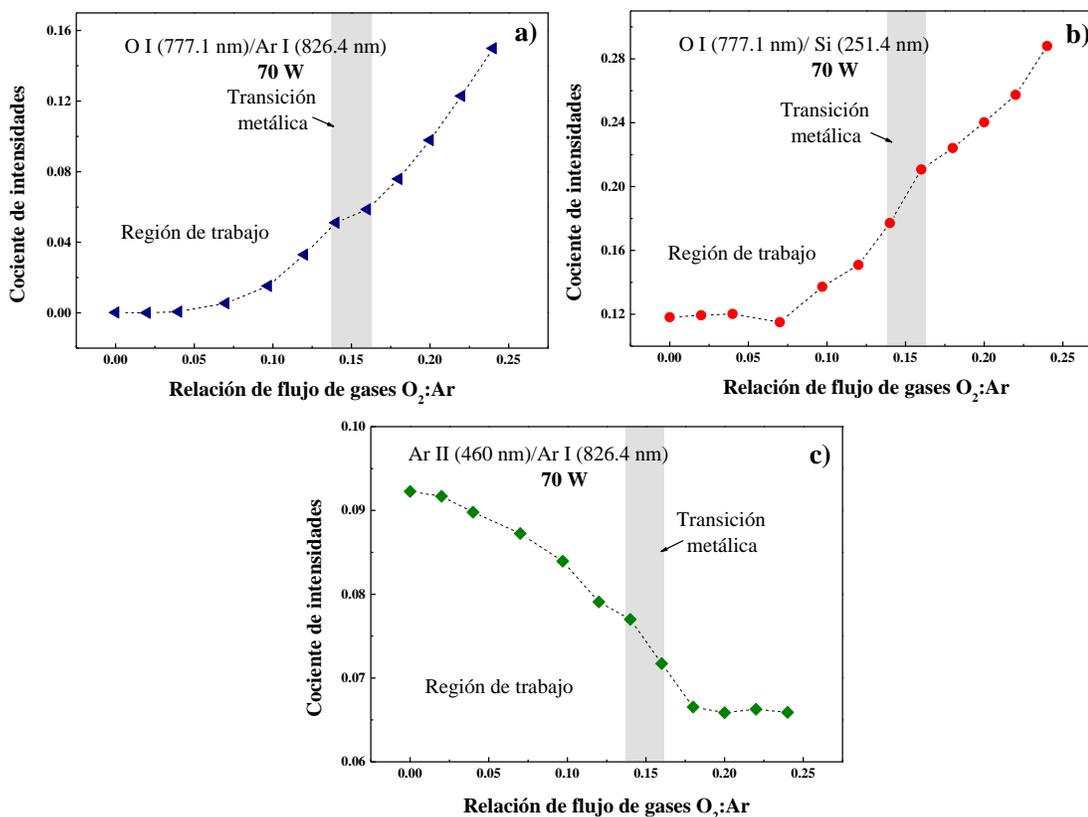


Figura 37 Cociente de intensidades en función de la relación de flujo de gases. a) cociente (O I (777.1 nm)/Ar I(826.4 nm), b) O I (777.1 nm)/Si I(251.4 nm) y c) Ar II (490.6 nm)/Ar I 826.4 nm).

El cociente de las líneas de O I/ Si I está relacionada con el envenenamiento del blanco (ver Figura 38), donde la intensidad de la línea de silicio disminuyó en mayor proporción al pasar la zona de transición metálica comparada con la de oxígeno como se mostró en la Figura 36.

Para beneficiar la estabilidad del proceso de síntesis para los oxinitruros de silicio, se determinó la región de trabajo del oxígeno con valores de $O_2:Ar$ menores a la región de la transición metálica (0.16), donde se asume que el oxígeno es en su mayoría consumido para la formación del compuesto en el ánodo (superficie de la cámara y sustrato), y cátodo formando el compuesto en la superficie del blanco el cual es erosionado rápidamente. El comportamiento es diferente en comparación con la especie nitrurada (Figura 29), pues en los óxidos la corriente de descarga tiende a disminuir, este efecto se retomará en el análisis de los oxinitruros de silicio.

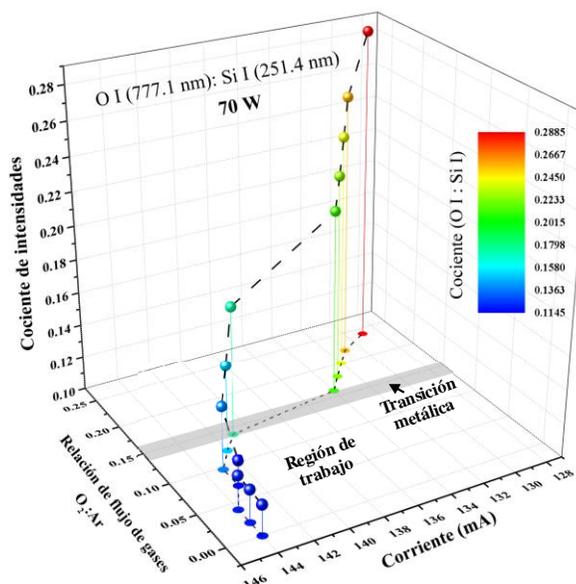


Figura 38 Curva de caracterización para el dióxido de silicio, la corriente y el cociente de intensidades de las líneas de emisión (OI 777.1 nm/ Si I 251.4 nm) están en función de la relación de flujo de gases a una presión de trabajo constante de 2.5 mTorr y una potencia de 70 W.

5.2.1 Caracterización de las películas con flujo de O₂ máximo para los oxinitruros de silicio

Se realizaron depósitos individuales, más fáciles de caracterizar -ópticamente, de oxinitruros de silicio utilizando las mejores condiciones de depósito del nitruro de silicio (Ar=10 sccm, N₂= 4 sccm, Potencia= 70W y presión de 2.5 mTorr) de acuerdo con la Tabla 5, los resultados se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10 Propiedades ópticas y tasa de depósito de las películas individuales de dióxido de silicio. El flujo de Ar (10 sccm), N₂ (4 sccm), potencia (70 W) y la presión de trabajo (2.5 mTorr) fueron constantes en todos los experimentos.

Experimento	Flujo de O ₂ (sccm)	Índice de refracción (600nm)	Coefficiente de extinción (600nm)	Tasa de depósito (nm/min)	Voltaje (V)	Corriente (mA)
70B14	1.4	1.51	0.0	20.3	433	159
70B16	1.6	1.51	0.0	18.7	427	162

Se determinó que el índice de refracción en ambos puntos de la región de transición para el dióxido de silicio presentó el mismo valor, aunque la tasa de depósito para la muestra 70B14 fue mayor. Por lo tanto,

se escogió este parámetro como el límite máximo para la síntesis y caracterización de los oxinitruros de silicio.

5.3 Curvas de caracterización de oxinitruros de silicio

5.3.1 Síntesis de oxinitruros de silicio con fase de estabilización

5.3.1.1 Parámetros eléctricos de las curvas de oxinitruros de silicio

Las curvas de caracterización para las películas oxi-nitruradas se realizaron variando la razón de flujo de gases esperando la estabilización del plasma previo a cada depósito para 70W, de acuerdo con los parámetros de la Tabla 6. En la Tabla 11 se muestran de manera representativa los resultados del experimento 70C1 para un ciclo de decremento e incremento del flujo de oxígeno.

Las propiedades ópticas y tasas de depósito fueron caracterizadas para cada razón de flujos, utilizando el modelo de osciladores de Tauc-Lorentz, Cauchy y aproximación de medio efectivo, manteniendo un MSE menor a 15. Los datos de los demás experimentos para dos ciclos (70C2 y 70C3) se encuentran en detalle en la sección A de anexos.

En la Figura 39 se representa gráficamente los parámetros eléctricos del experimento de la Tabla 11. Se puede notar un cambio en la corriente de descarga en función de la proporción del gas de oxígeno, sin embargo, su comportamiento difiere con la curva de caracterización para el dióxido de silicio, en este caso la corriente incrementa en función del oxígeno.

Para explicar este comportamiento es importante recordar que previo a la síntesis de los oxinitruros de silicio, el blanco parte de un estado envenenado por nitrógeno, teniendo la formación de nitruro de silicio en la superficie del blanco y en este caso el oxígeno tendrá que interactuar con dicho compuesto para contribuir con el envenenamiento del blanco en la formación de oxinitruros de silicio.

Tabla 11 Resultados de la curva de caracterización para el experimento 70C1 con una potencia de 70 W y una presión de trabajo de 2.5 mTorr para un ciclo. El flujo de argón (20 sccm) y nitrógeno (8 sccm) se mantuvieron constantes durante todo el experimento. Las propiedades ópticas fueron caracterizadas con un MSE menor a 15 para todos los datos.

Experimento	Proceso dominante	Índice de refracción	Coefficiente de extinción	Voltaje	Corriente	Tasa de depósito	Razón de flujos
		($n_{600\text{nm}}$)	($k_{600\text{nm}}$)	(V)	(mA)	(nm/min)	(O_2/N_2)
70C1	Nitruración	1.51	0.00	386	181	22.0	0.350
		1.51	0.00	392	178	22.3	0.312
		1.52	0.00	396	176	22.0	0.275
		1.54	0.00	399	175	20.8	0.237
		1.56	0.00	401	174	19.9	0.200
		1.60	0.00	402	173	18.3	0.162
		1.65	0.00	403	173	17.3	0.125
		1.71	0.00	403	173	16.8	0.100
		1.79	0.00	403	173	16.9	0.075
		1.91	0.00	403	173	15.5	0.050
		1.97	0.00	403	173	15.5	0.037
		2.03	<0.01	403	173	15.7	0.025
		2.05	<0.01	403	173	15.9	0.000
		2.02	<0.01	402	173	15.6	0.025
	1.97	0.00	402	173	15.5	0.0375	
	1.90	0.00	403	173	16.5	0.050	
	1.79	0.00	403	173	16.7	0.075	
	1.72	0.00	403	173	17.3	0.100	
	1.66	0.00	403	173	17.7	0.125	
	1.60	0.00	402	174	19.0	0.162	
	1.56	0.00	401	174	20.2	0.200	
	1.54	0.00	399	175	20.4	0.237	
	1.52	<0.01	398	175	21.1	0.275	
	1.51	0.00	395	176	21.6	0.312	
	1.50	0.00	392	178	22.2	0.350	

Al tomar en cuenta que el coeficiente de emisión de electrones secundarios de la especie oxidada (SiO_2) es mayor que el coeficiente de emisión de la especie nitrurada (Si_3N_4), los parámetros con mayor flujo de oxígeno formaran oxinitruros de silicio ricos en oxígeno con una mayor emisión de electrones secundarios, dando como resultado un incremento en la corriente de descarga.

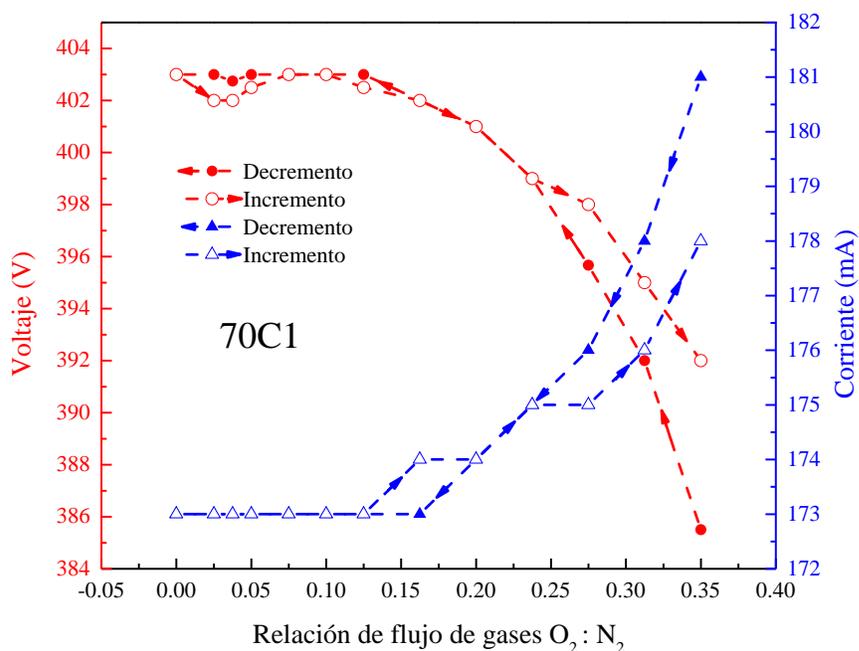


Figura 39 Parámetros eléctricos de la curva de caracterización para nitruro de silicio del experimento 70C1 para un ciclo. El sentido de las flechas señala el incremento o decremento del gas de oxígeno dentro del sistema.

En la Figura 39 se observa que los valores iniciales del voltaje y la corriente no son los mismos que al terminar el ciclo, además de que los caminos de incremento y decremento son diferentes, obteniendo dos valores para una misma condición de parámetros. Durante la formación del compuesto de oxinitruro de silicio, este depende de la dirección del camino de la relación de flujo de gases donde nos encontramos beneficiando el proceso de nitruración (decremento) u oxidación (incremento), teniendo diferentes estequiometrías.

En la Figura 40 se observan los cambios de los parámetros eléctricos durante uno y dos ciclos del experimento 70C3. Comparando los resultados del voltaje (Figura 40 a) y b)) y la corriente (Figura 40 c) y d) podemos notar que después del primer ciclo el proceso de oxi-nitruración se comporta de manera más consistente. Este cambio puede deberse a distintos factores como la formación de compuesto en la superficie de la cámara y el blanco, cambios en el plasma, y el cambio en la temperatura del sustrato y por tanto del sistema.

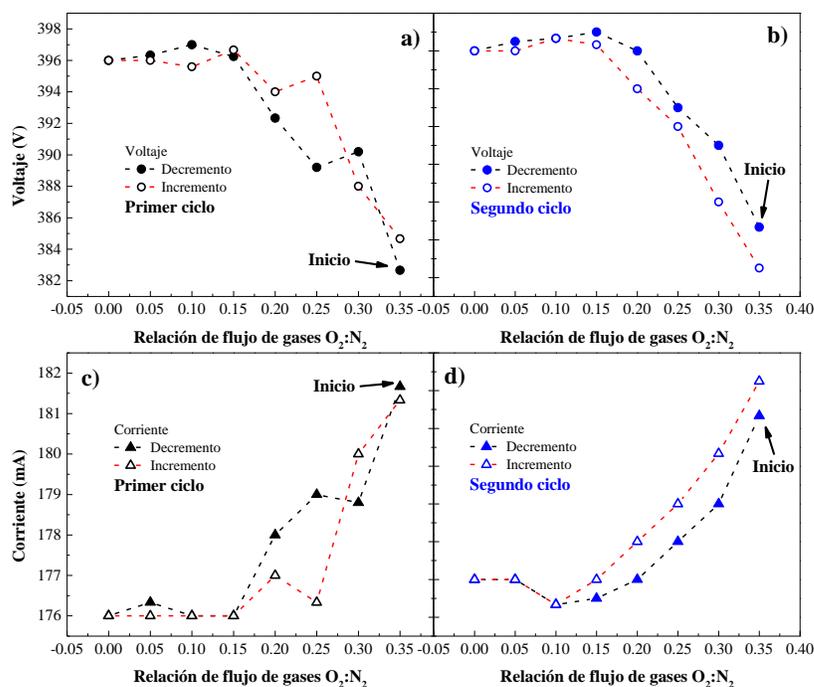


Figura 40 Parámetros eléctricos de la curva de calibración para el experimento 70C3 para primer ciclo a) y c), y segundo ciclo b) y d). El incremento (líneas punteadas rojas) señala el aumento de oxígeno durante el experimento, en su contraparte el decremento (líneas punteadas negras) señala la disminución flujo de oxígeno.

5.3.1.2 Análisis de las propiedades ópticas de los oxinitruros de silicio

En la Figura 41 a), se presenta el índice de refracción en función de la relación de flujos insertado en el sistema para el experimento 70C3. Se observa que el índice de refracción decae cuando incrementa la relación de oxígeno respecto a los otros gases obteniendo un rango de índices de refracción de 1.48 hasta 2.04 en 600 nm, comportamiento similar a lo reportado por Lange et al. (2006). El coeficiente de extinción fue menor a la sensibilidad del elipsómetro con valores menores a 0.01 como se muestra en la Tabla 17 en la sección de anexos.

En la Figura 41 b) se muestra el cambio en la tasa de depósito como función de la relación de flujo de gases. En este caso la tasa de depósito de los oxinitruros de silicio incrementa en función de la cantidad de oxígeno en el sistema, indicando que mayores tasas de depósito producen índices de refracción menores. Este efecto es debido a la naturaleza del gas reactivo de oxígeno el cual es más afín al silicio, y de acuerdo con la Figura 40, la relación de flujos de gases con más oxígeno cuenta con mayores corrientes

de descarga. Como se ha descrito anteriormente, la corriente está estrechamente relacionada con la erosión del blanco y generando más material disponible para formar el compuesto en el sustrato.

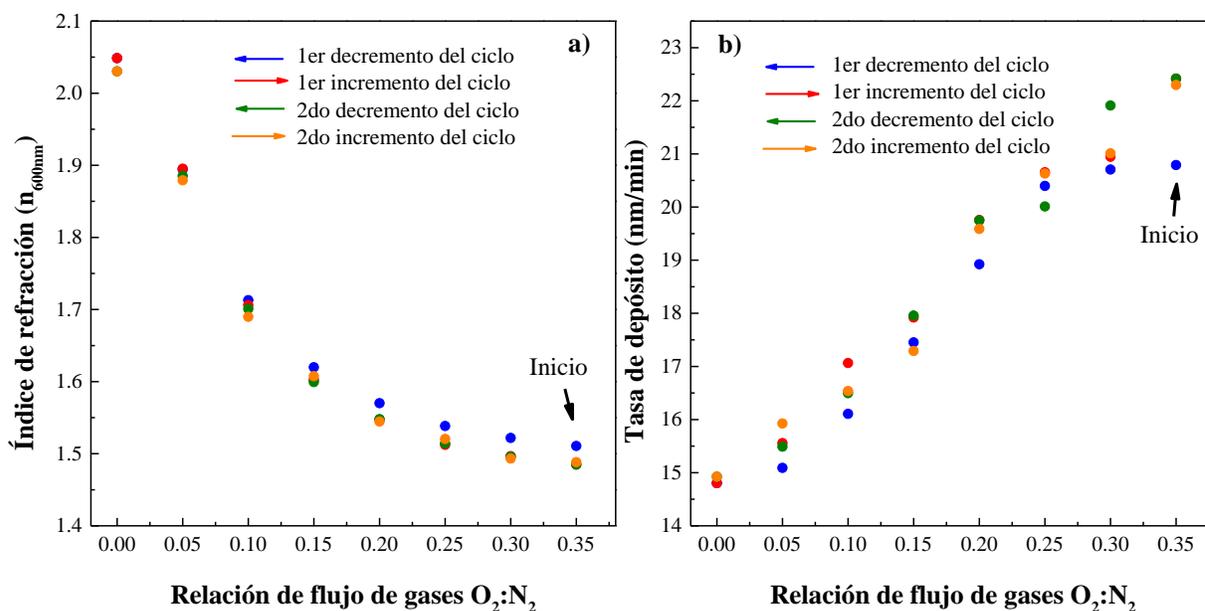


Figura 41 a) Cambio del índice de refracción y b) de la tasa de depósito, ambos en función del cociente de flujo de gases suministrado. Las flechas están relacionadas con el incremento o decremento del gas de oxígeno durante el experimento.

En la Figura 41 a) y b) se indica que el efecto de incrementar y decrementar la relación de gases reactivos hace que el índice de refracción y de la tasa de depósito tengan un comportamiento diferente. En el caso del índice de refracción sigue una tendencia hacia la baja después del primer decremento de oxígeno y, después de concluir el primer ciclo, su comportamiento es más consistente. Por otro lado, la variación tasa de depósito tiene una mayor dispersión y notamos en general un incremento de la tasa de erosión en función de la inclusión de oxígeno al sistema.

Estos resultados indican que bajo las mismas condiciones de depósito se obtienen diferentes índices de refracción y tasas de depósito, especialmente después de completar el primer decremento, por ejemplo, para una relación de flujo de gases de 0.35 se pueden obtener índices de refracción de 1.51 y 1.49. Aunque en los ciclos posteriores, el índice de refracción tiene una menor variabilidad siendo factible hacer un análisis estadístico de promedio y desviación estándar para programar la relación de flujo de gases correspondientes a cada índice de refracción.

No es posible utilizar como referencia los parámetros eléctricos previamente descritos en la sección 5.3.1.1 para diferenciar el proceso para relaciones de $O_2:N_2$ menores a 0.04, y procedemos a analizar las líneas de emisión del plasma durante el depósito.

5.3.1.3 Análisis de las líneas de emisión para el oxinitruro de silicio

El análisis de las líneas de emisión se realizó al final de cada experimento, debido a los cambios sutiles utilizados en los flujos de los gases reactivos se utilizaron 5 datos para obtener un espectro. Posteriormente se calculó el promedio y la desviación estándar. Esta consideración hace que las barras de error de las líneas de emisión se disminuyan. El análisis y determinación de este número de datos se encuentra descrito en el Anexo B, utilizando línea con menor intensidad analizada (Si I).

En la Figura 42 a) y b) se presentan el índice de refracción y la tasa de depósito en función del cociente de las líneas de emisión O I/Si I respectivamente. El comportamiento de estas figuras es muy parecido al cambio en función del flujo de gas reactivo. Su tendencia se relaciona con el incremento de la línea de emisión de oxígeno en función de la relación de flujos casi de forma lineal, Figura 42 c). Este comportamiento se debe al incremento del gas de oxígeno en el sistema, y por ende, a la promoción de la ionización y disociación de la molécula de oxígeno, además, la intensidad de la línea de silicio disminuye debido al envenenamiento del blanco por esta especie.

En la Figura 43 se presenta de manera similar el cociente de las líneas de Ar II 460.9 nm/Ar I 826.4 nm vs el índice de refracción y la tasa de erosión. En este caso tanto el índice de refracción como la tasa de depósito muestran una histéresis durante el primer ciclo (Figura 43 a) y c)), mientras que para el segundo ciclo este efecto disminuye (Figura 43 b) y d)). Este efecto es útil para las diferentes tasas de depósito e índices de refracción en el primer ciclo, distinguiendo claramente un cambio en el proceso de nitruración y oxidación.

La histéresis se manifiesta junto al argón ionizado, el cual durante el primer ciclo tiene una intensidad relativamente mayor en la primera fase de nitruración respecto a la oxidación, lo cual está relacionado con la corriente relativamente alta durante el primer ciclo como se mostró en la Figura 40. Posteriormente, en el segundo ciclo, la histéresis disminuye y en este caso la corriente en el proceso de oxidación es mayor. Este cambio se puede atribuir a la formación del compuesto en la superficie del sistema y del

envenenamiento del blanco durante el primer ciclo de manera similar que el comportamiento de la corriente y voltaje.

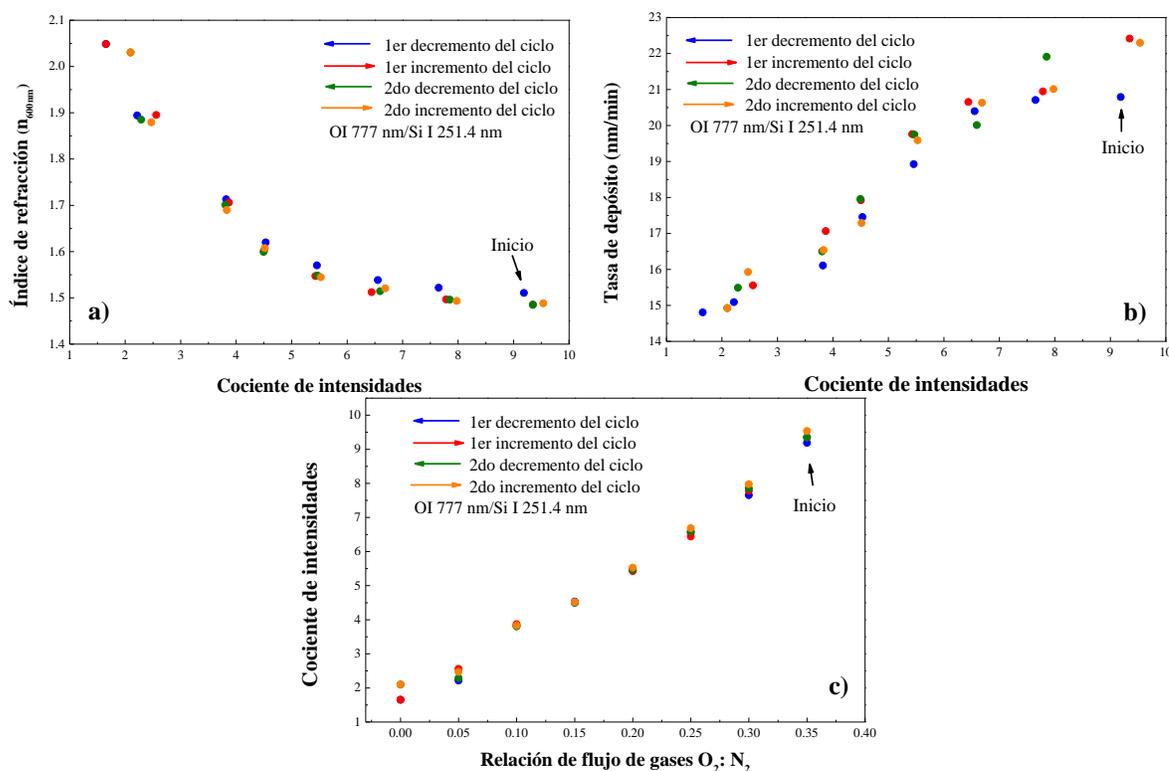


Figura 42 a) Índice de refracción y b) tasa de depósito como función del cociente (O I (777.1 nm)/Si I (251.4 nm)). En c) se muestra el cociente de intensidades en función de la relación de flujo de gases. Las flechas están relacionadas con el incremento o decremento del gas de oxígeno dentro del sistema.

En la Figura 44 a) y b) se presentan las propiedades ópticas (n) y la tasa de depósito en función del cociente de la línea de nitrógeno ionizado y el silicio neutro ($\text{N}_2^+/\text{Si I}$). En ella se muestra que en la fase de nitruración del primer ciclo la intensidad del nitrógeno es más alta en comparación con el segundo ciclo y al igual que el argón ionizado su comportamiento es consistente después del primer ciclo.

Recordemos que el flujo de nitrógeno fue constante durante todo el experimento; sin embargo, la intensidad de la emisión molecular de N_2 fue mayor al extraer el oxígeno del sistema. Aunque la energía de ionización y disociación de estas especies reactivas se relacionan con su incorporación en el compuesto y la intensidad de su emisión (como se vio en la sección 2.6.1.1), y que molécula de oxígeno requiere de una menor energía en ambos casos en comparación del nitrógeno. La probabilidad de que ocurran estos procesos de ionización y disociación se ve afectado por la abundancia de las especies presentes en el sistema que funcionan como objetivos durante los procesos colisionales.

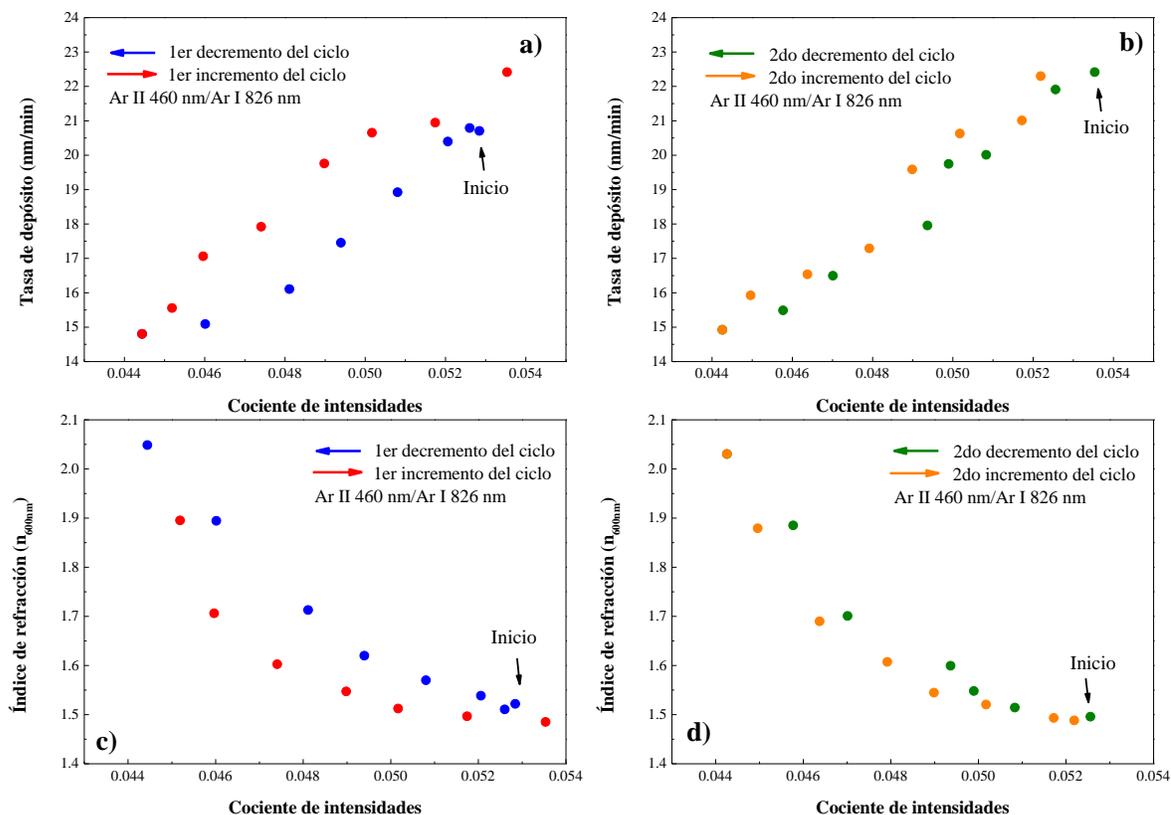


Figura 43 a) Tasa de depósito como función del cociente ArII 460.9 nm/Ar I 826.4 para un ciclo y b) para dos ciclos. c) Índice de refracción vs el cociente ArII 460.9 nm/Ar I 826.4 nm, y d) durante el segundo ciclo. Las flechas están relacionadas con el incremento o decremento del gas de oxígeno durante el experimento.

En la Figura 43 c) notamos que para una misma condición experimental obtenemos diferentes valores para las líneas de emisión, esto representa un cambio durante el depósito que es posible seguir para la monitorización.

Es conveniente tratar la nitruración del primer ciclo como un efecto en el cual el sistema está pasando por una fase de estabilización. Detallando el desarrollo experimental, en un principio partimos de un sistema con solo nitrógeno como gas reactivo y posteriormente formamos el oxinitruro insertando el gas de oxígeno para alcanzar el índice de refracción más bajo al iniciar el primer ciclo. Una vez terminado un ciclo, la temperatura del sistema se ha elevado y estabilizado, ya se han formado las diferentes estequiometrias de los oxinitruros de silicio en la superficie del blanco, y también se ha recubierto el sustrato con el mismo material, beneficiando la estabilidad del proceso.

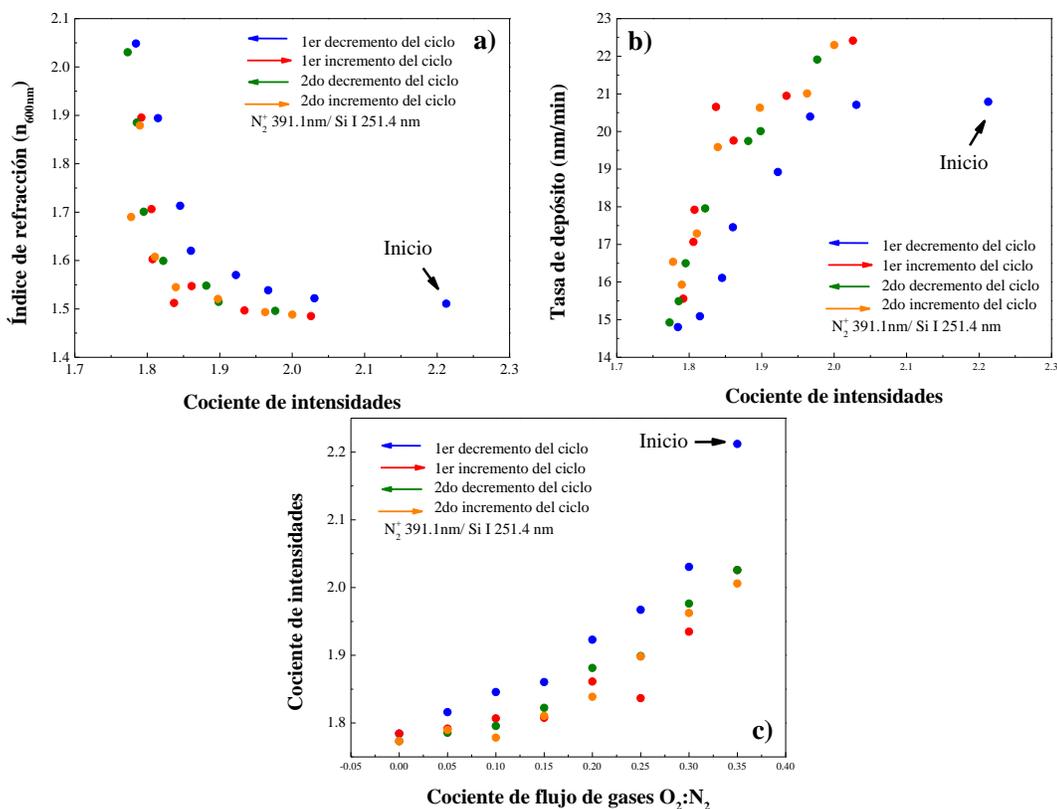


Figura 44 a) Índice de refracción y b) tasa de depósito como función del cociente (N_2^+ (391.1 nm)/Si I (251.4 nm)). En c) se muestra el cociente de intensidades en función de la relación de flujo de gases.

Dentro de las alternativas para mejorar el control del proceso se puede completar medio ciclo con el obturador cerrado para lograr una condición de estabilización, aunque esto implicaría perder tiempo, material y energía. Una segunda opción es tratar esta fase de forma diferente en el proceso de monitorización y optimizar el sistema. También es posible utilizar una capa de acoplamiento lo suficientemente grande para estabilizar el proceso.

Como se ha discutido, no es posible basarse en la monitorización de una sola variable para producir los resultados deseados, por el contrario, se deben analizar varios parámetros al mismo tiempo para poder estimar las variables de interés (el índice de refracción y la tasa de depósito).

Las herramientas estadísticas permiten evaluar las variables de entrada (las líneas de emisión) y relacionarlas con las de salida. Utilizando el análisis de componentes principales (PCA) para reducir la dimensionalidad de las variables en un conjunto más pequeño que represente la variabilidad del proceso.

5.3.1.4 Análisis de componentes principales (PCA)

En las secciones anteriores hemos demostrado que el proceso de síntesis de oxinitruros de silicio involucra la evolución de varios parámetros, y aunque se programen las mismas condiciones de depósito (potencia, presión de trabajo, relación de flujo de gases y distancia cátodo-sustrato) las propiedades ópticas y la tasa de depósito pueden variar levemente. En este caso es necesario optimizar el control del depósito de nuestras películas para producir filtros inhomogéneos de alta calidad.

Analizar los cocientes de las líneas de emisión por PCA, extrae la variabilidad de un sistema en un conjunto de baja dimensionalidad a partir de las variables originales. Este pequeño conjunto, llamado Componentes Principales, permite representar colectivamente la mayor parte de la variabilidad del sistema (James et al., 2013). Las componentes principales están constituidas por una combinación lineal de las variables originales del sistema; en nuestro caso, los cocientes de las líneas de emisión. Para más detalle acerca de esta técnica estadística consulte el Anexo B.

Se seleccionaron los cocientes que representaban la mayor varianza explicada del sistema observando la matriz de correlación, donde los cocientes que tuvieran la misma tendencia con una variable se descartaban, siendo los siguientes: $N_2^+ / Si I$, $O I / Si I$, $Ar I / Si I$, $Ar II / Si I$ y $Ar II / Ar I$. Se hizo el análisis de la mitad del primer ciclo y después de los demás ciclos usando los datos de los experimentos 70C2 y 70C3. La varianza explicada de las componentes principales calculadas se muestra en la Figura 45.

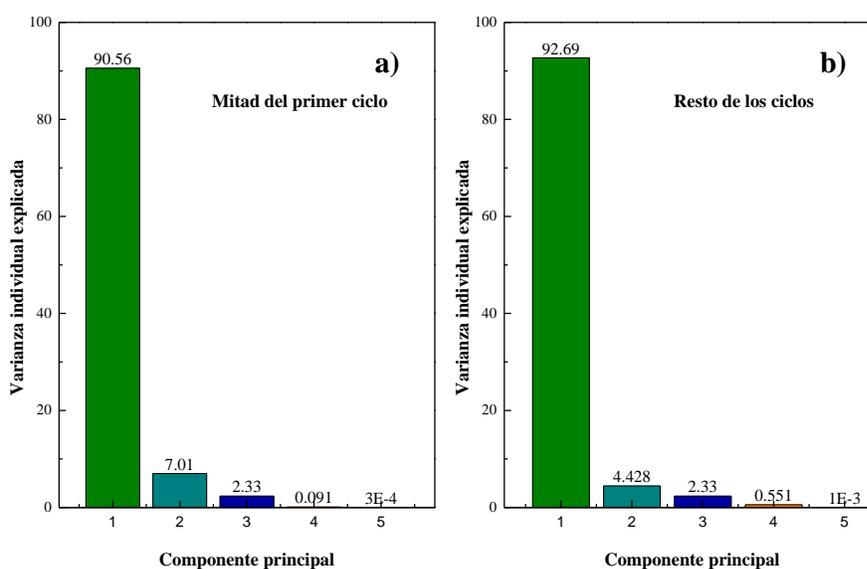


Figura 45 Varianza explicada de las componentes principales para la mitad del primer ciclo a) y el resto de los ciclos b).

De acuerdo con los resultados de la Figura 45 las dos primeras componentes representan más del 95 % de la variabilidad del sistema. Los coeficientes obtenidos de nuestro análisis para construir las componentes principales se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12 Resultados del análisis de componentes principales para la primera mitad del inicio del ciclo y del resto de los ciclos. Los resultados mostrados corresponden a los coeficientes de las dos primeras componentes principales (PC), PC1 y PC2.

Cociente	Primer medio ciclo		Resto de los ciclos	
	PC1	PC2	PC1	PC2
$N_2^+ / Si I$	0.4463	0.2541	0.4422	0.3320
$O I / Si I$	0.4651	-0.2075	0.4562	-0.2156
$Ar I / Si I$	0.4195	0.7139	0.4320	0.6840
$Ar II / Si I$	0.4663	-0.1076	0.4601	-0.1819
$Ar II / Ar I$	0.4370	0.6091	0.4449	-0.5849

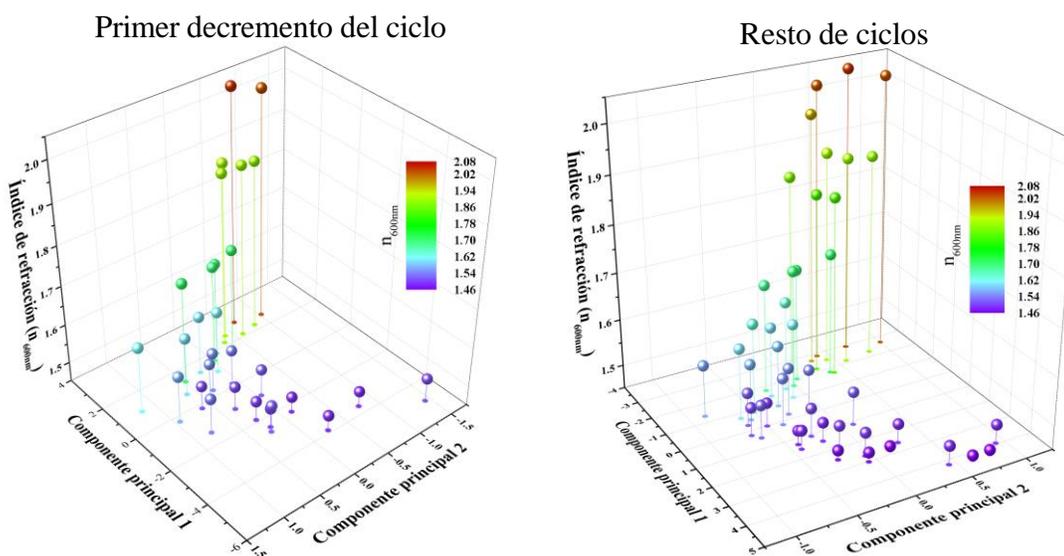


Figura 46 Índice de refracción como función de las componentes principales 1 y 2 para a) el primer decremento del ciclo y b) el resto de los ciclos.

La expresión para calcular la primera componente principal es:

$$PC1 = 0.4463 \frac{N_2^+}{SiI} + 0.4651 \frac{OI}{SiI} + 0.4195 \frac{ArI}{SiI} + 0.4663 \frac{ArII}{SiI} + 0.437 \frac{ArII}{ArI} \quad (36)$$

En la Figura 46 a) y b) se presenta el cambio del índice de refracción en función de las componentes principales 1 y 2. Es posible notar la agrupación de los valores de índice de refracción tanto para la primera mitad del ciclo, como para el resto de los ciclos. Es posible utilizar sólo la primera componente principal (PC1) como referencia de variabilidad del sistema, aunque para cambios más finos es conveniente incluir la componente principal 2 (PC2).

5.3.2 Síntesis de oxinitruros de silicio en continuo (sin fase de estabilización)

5.3.2.1 Parámetros eléctricos de las curvas de oxinitruros de silicio en continuo

Las siguientes curvas de caracterización se realizaron variando la razón de gases sin esperar la estabilización del plasma durante todo el experimento. De esta manera es posible observar los cambios en el proceso de depósito simulando el crecimiento de un filtro inhomogéneo en la práctica. Se utilizaron diferentes potencias de acuerdo con los parámetros descritos en la Tabla 7 (ver sección 4.4.3.2). Los resultados del experimento 70C4 se presentan en la Tabla 13, los resultados del resto de los experimentos se pueden consultar en el A de anexos.

Los resultados de este experimento en comparación a su semejante con fase de estabilización a 70 W (Figura 40), difieren en los valores de los parámetros eléctricos de corriente de descarga y de voltaje para la misma condición de trabajo como se observa en la Figura 47 a) y b). Observando una diferencia en el punto de inicio de 23 V del primer ciclo. Teniendo leves diferencias en los índices de refracción con una variación de ± 0.01 entre los resultados de las Tabla 11 y Tabla 13.

Es importante recordar que los experimentos fueron realizados de manera consecutiva y que en experimentos anteriores se han encontrado variaciones de hasta 60 V entre un blanco nuevo y un blanco con menos de la mitad de vida útil. Este efecto es debido al cambio en la profundidad del surco ("racetrack") del blanco incrementando el área efectiva para la erosión de su superficie. Corroborando que utilizar solamente los parámetros eléctricos como referencia no es suficiente para monitorizar y describir el comportamiento del sistema.

Tabla 13 Resultados de la curva de caracterización para el experimento 70C4 con una potencia de 70 W y una presión de trabajo de 2.5 mTorr. Los ajustes de los parámetros elipsométricos tienen valores de MSE menores a 15.

Experimento	Proceso	Índice de refracción	Coefficiente de extinción	Voltaje	Corriente	Tasa de depósito	Razón de flujos
		($n_{600\text{nm}}$)	($k_{600\text{nm}}$)	(V)	(mA)	(nm/min)	(O_2/N_2)
70C4	<u>Nitruración</u>	1.50	0.00	363	192	22.0	0.350
		1.51	0.00	367	190	22.2	0.337
		1.51	0.00	369	189	21.5	0.325
		1.51	0.00	370	188	21.6	0.312
		1.52	0.00	372	187	22.0	0.300
		1.52	0.00	373	186	21.4	0.287
		1.52	0.00	375	186	21.4	0.275
		1.53	0.00	377	185	20.6	0.262
		1.53	0.00	378	184	20.6	0.250
		1.54	0.00	379	184	20.3	0.237
		1.55	0.00	379	184	19.2	0.225
		1.56	<0.01	379	184	20.1	0.212
		1.56	>0.01	380	183	19.1	0.200
		1.57	>0.01	380	183	19.2	0.187
		1.58	>0.01	381	183	18.9	0.175
		1.59	>0.01	381	182	18.2	0.162
		1.61	>0.01	382	182	18.0	0.150
		1.62	>0.01	382	182	17.4	0.137
		1.64	>0.01	381	182	17.7	0.125
		1.66	>0.01	382	182	16.3	0.112
	1.68	0.00	382	182	16.5	0.105	
	1.72	>0.01	383	182	16.5	0.087	
	1.77	>0.01	383	182	15.9	0.075	
	1.81	>0.01	383	182	15.3	0.062	
	1.88	0.00	382	182	15.1	0.050	
	1.94	0.00	383	182	15.1	0.037	
	2.00	0.00	385	181	14.6	0.025	
	2.01	0.00	386	180	13.9	0.012	
	2.02	0.00	387	180	14.5	0.025	
	1.97	>0.01	385	182	15.1	0.037	
	1.89	>0.01	384	182	15.0	0.050	
	1.80	0.00	383	182	16.6	0.065	
	1.76	>0.01	383	182	16.0	0.075	
	1.70	>0.01	383	182	16.6	0.087	
1.68	>0.01	383	182	16.7	0.097		
1.65	>0.01	382	182	17.4	0.112		
1.61	>0.01	382	182	17.4	0.125		
1.60	>0.01	382	183	17.7	0.137		
1.58	>0.01	381	183	18.6	0.150		
1.57	>0.01	380	183	18.3	0.162		

1.55	>0.01	380	183	19.2	0.175
1.54	>0.01	380	183	19.7	0.187
1.53	>0.01	380	183	19.6	0.200
1.52	>0.01	379	184	20.1	0.212
1.51	0.01	378	184	20.3	0.225
1.50	0.01	378	184	20.9	0.237
1.50	0.01	378	185	20.5	0.250
1.48	0.01	377	185	21.3	0.262
1.48	>0.01	376	185	21.4	0.275
1.47	>0.01	376	186	21.4	0.287
1.47	0.01	375	186	21.9	0.300
1.46	>0.01	375	186	21.5	0.312
1.46	>0.01	374	187	22.7	0.325
1.45	0.00	372	187	22.5	0.337
1.45	0.00	372	187	23.2	0.350

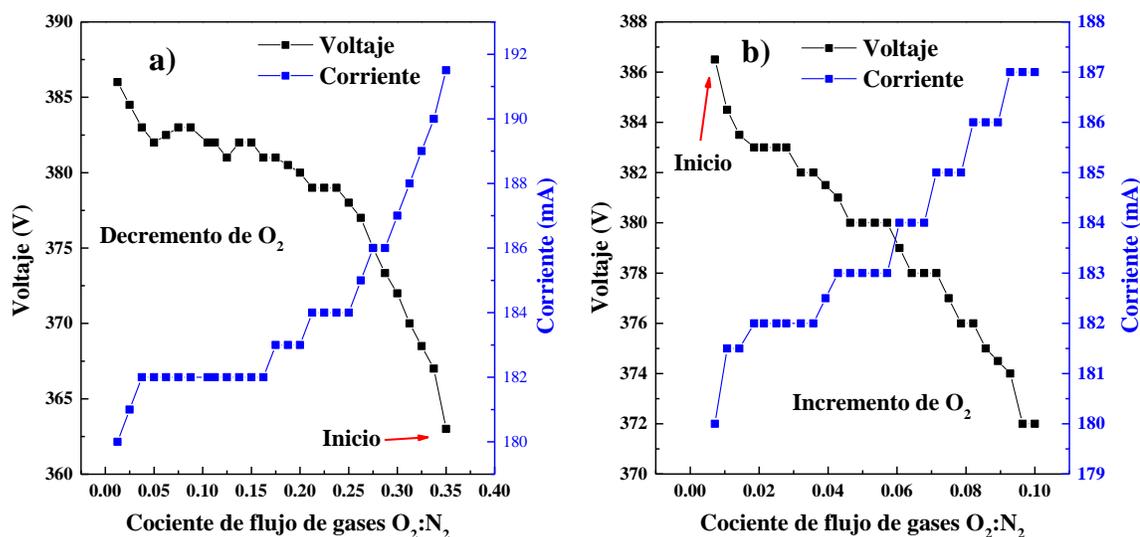


Figura 47 Parámetros eléctricos para los oxinitruros de silicio en depósitos continuos para el experimento 70C4 para a) el decremento de O_2 e b) incremento de O_2 .

5.3.2.2 Propiedades ópticas del oxinitruro de silicio en función del tiempo

El cambio del índice de refracción fue posible seguirlo de acuerdo con la metodología descrita en el apartado 4.4.3.3. El elipsómetro puede capturar los parámetros ψ cada 2.5 segundos aproximadamente, así fue posible analizar las propiedades ópticas y la tasa de depósito en función del tiempo para un experimento. De manera representativa, se seleccionó un punto intermedio de la curva de calibración de índice de refracción en función de la relación de flujo de gases del experimento 70C4. Se

analizó la película sintetizada a una razón de flujo de gases de 0.0625 con un índice de refracción de 1.81 y su capa siguiente con una relación de flujo de gases de 0.05 con un índice de refracción de 1.86. Los resultados se presentan en la Tabla 14.

Tabla 14 Índice de refracción y el grosor en función del tiempo para el experimento 70C4, pasando de $n_{600nm}=1.81$ a 1.86. En todos los ajustes elipsométricos el MSE fue menor a 10. En esta comparación no se consideró la rugosidad dentro del modelo óptico.

Tiempo (s)	Grosor (nm)	Índice de refracción	Coefficiente de extinción
12.06	2.7	1.81	0.0
21.78	4.9	1.84	0.0
31.44	7.4	1.85	0.0
43.50	10.5	1.85	0.0
82.26	20.9	1.86	0.0
118.56	31.1	1.87	0.0

Durante los primeros segundos del depósito se obtiene un grosor de unos cuantos nanómetros y durante este periodo el valor del grosor está en la misma magnitud de la rugosidad. La rugosidad no fue contemplada dentro del modelo óptico, debido a que la película está depositada en forma de islas, y la luz se ve afectada por efectos de dispersión, dando valores sin sentido físico con índices de refracción mayores a 1.86. Al avanzar en el tiempo este efecto se minimiza y es posible caracterizar mejor las propiedades ópticas de la película depositada debido a que las islas coalescen mojando la película y beneficiando su homogeneidad.

En la Figura 48 se presentan los datos de la Tabla 14 y vemos que el cambio en el grosor se modifica de forma lineal en función del tiempo como se reporta en la literatura, mientras que el índice de refracción aumenta de forma asintótica a un valor de 1.86. Con esta información se establece que el grosor mínimo de la rebanada útil para la síntesis de un filtro inhomogéneo debe seleccionarse un grosor dentro de la región asintótica del índice de refracción a partir de los 10 nm, no obstante, se determinó que un espesor de 14 nm por rebanada es mejor por estar siempre en la zona de “mojado” homogéneo considerando posibles incertidumbres en la tasa de depósito. Es importante usar estos valores para que coincidan las propiedades de las películas depositadas con las obtenidas en nuestras curvas de caracterización.

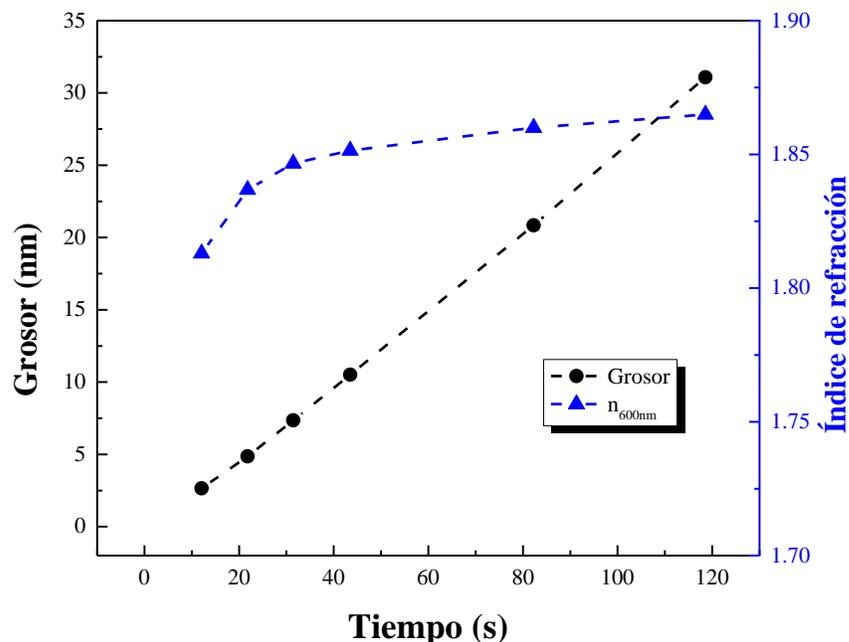


Figura 48 Cambio del índice de refracción y el grosor en función del tiempo para el experimento 70C4 para un escalón de 2 minutos. Se pasa de un índice de refracción en 600 nm de 1.81 a 1.86.

5.3.2.3 Análisis del efecto en los parámetros eléctricos para la síntesis de oxinitruros de silicio en continuo

Es importante estudiar la influencia de los parámetros eléctricos en la síntesis de los oxinitruros de silicio, debido a su impacto en la tasa de depósito, propiedades ópticas y estrés de la película depositada. Se realizaron los experimentos a diferentes potencias de trabajo: 50, 60, 70 y 80 W de acuerdo con los parámetros de la Tabla 7, y los resultados se presentan en la Figura 49. La corriente de descarga y el voltaje se modifican para entregar la potencia programada y vemos que se incrementan en función de ésta, aunque la corriente presenta un mayor cambio de una potencia a otra. Este cambio en la corriente se relaciona con la generación de electrones secundarios disponibles para producir iones útiles para el proceso de erosión e incrementando la tasa de depósito.

Al incrementar y decrementar la cantidad de oxígeno en el sistema, se observa la misma tendencia presentada previamente en la sección 5.3.1.2.: el voltaje disminuye e incrementa la corriente debido al efecto de envenenamiento de la superficie del blanco. En particular, en la potencia de 50 W se observa un incremento en el voltaje para razones de flujo menores a 0.20 (Figura 49 b). Este efecto es debido a la baja

potencia de trabajo, donde el mecanismo de envenenamiento se ve beneficiado con respecto al de erosión debido a que se cuenta con una corriente de descarga mucho menor en comparación con las otras potencias utilizadas.

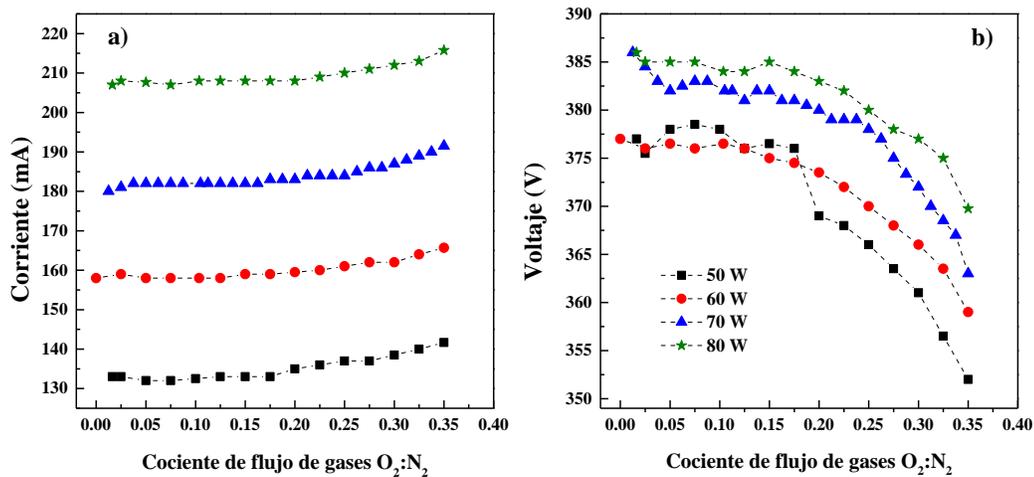


Figura 49 Efecto de la potencia en a) la corriente y b) el voltaje de los oxinitruros de silicio depositados de manera continua.

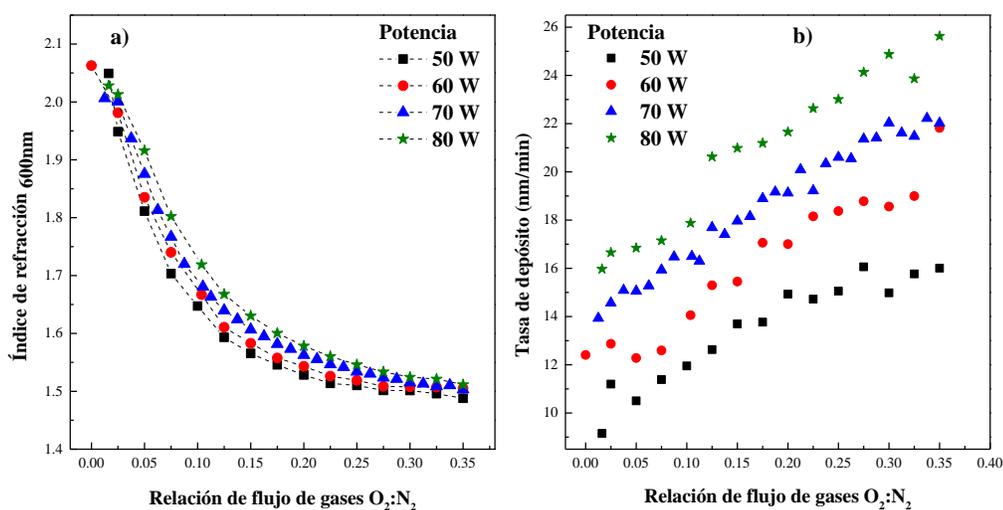


Figura 50 Índice de refracción a) y b) tasa de depósito como función del flujo de gases a diferentes potencias de trabajo.

El índice de refracción y la tasa de depósito se muestran en la Figura 50. En ella se observa un incremento del índice de refracción en función de la potencia. Es bien sabido que incrementar la potencia promueve el arribo de los átomos hacia el sustrato con un ligero incremento en el voltaje e incrementando la energía de arribo de los iones al blanco y a su vez de los átomos eyectados mejorando la densidad de empaquetamiento de la película incrementando el índice de refracción Figura 50 a) y la tasa de depósito Figura 50 b) (Signore et al., 2012). La tasa de depósito tiene una mayor dispersión en los datos, debido a; envenenamiento del blanco, provocando en arcos con erosión de una gran cantidad de material, además de modificar la rugosidad de la superficie entre las capas.

5.3.2.4 Análisis de las líneas de emisión para el depósito de nitruro de silicio en continuo a diferentes potencias

El análisis de las líneas espectrales se llevó a cabo de manera posterior al desarrollo del experimento, y en este caso notamos los cambios presentados para las diferentes potencias. En la Figura 51 se muestra la relación entre las siguientes variables: la corriente de descarga, el flujo de gases y el cociente entre la línea de oxígeno y de silicio neutros. Al incrementar la potencia de trabajo el cociente de intensidades disminuye, como ya se comentó en la sección anterior. El incremento de la corriente de descarga está ligado con la emisión del silicio neutro durante el proceso de erosión. Esto provoca que el denominador sea mayor en comparación con la emisión de oxígeno. Así podríamos relacionar este cociente con el efecto de envenenamiento del blanco y de la interacción de la especie reactiva para la formación del compuesto.

Contar con un cociente de intensidades mayor para una potencia de 50 W en comparación con una de 80 W a un mismo flujo nos indica que el blanco se encuentra en un estado de envenenamiento diferente, donde el primero cuenta con una abundancia mayor de gas reactivo beneficiando el proceso de formación del compuesto en la superficie del blanco.

Es importante notar que, a pesar del cambio en la potencia de trabajo, la tendencia de la evolución de las líneas de emisión del plasma es consistente. De esta forma se vuelve factible realizar una interpolación para las condiciones intermedias.

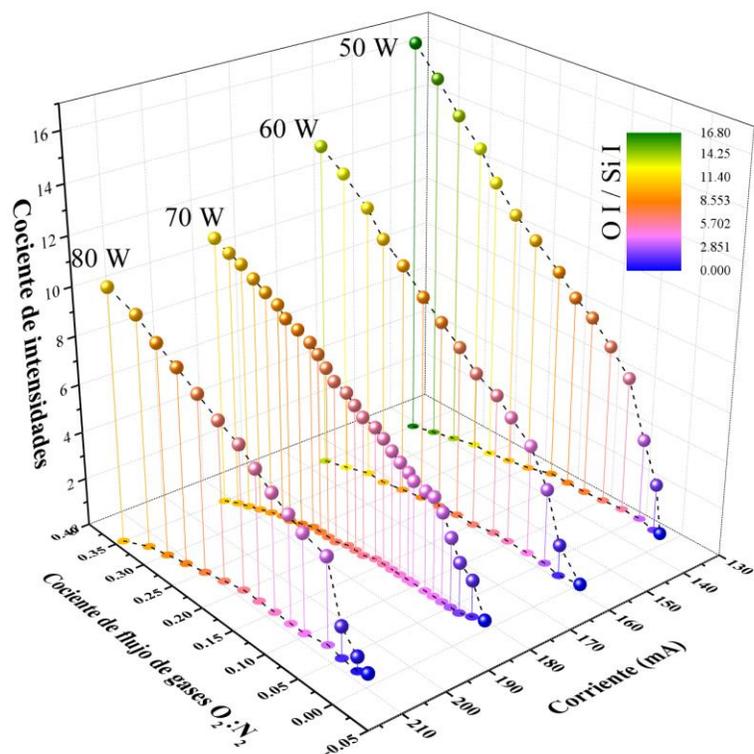


Figura 51 Cociente de intensidades entre el O I y el Si I como función de la corriente y el flujo de gases a distintas potencias de 80, 70, 60 y 50 W.

En la Figura 52 se presenta el índice de refracción como función del cociente del nitrógeno ionizado con silicio neutro y del flujo de gases. En ella se observa que independientemente de la potencia utilizada es posible alcanzar valores de índice de refracción de 2.1 hasta 1.48 en 600 nm. Se calculó la pendiente utilizando un ajuste lineal entre la intensidad del cociente y la razón de flujo de gases, se adjuntó su valor en color verde (ver Figura 52). Se encontraron diferentes pendientes 3.74, 3.43, 1.44 y 1.28 para 50 W, 60 W, 70 W y 80 W (letras en color verde), respectivamente. Este cambio en la pendiente está relacionado con el efecto de envenenamiento del blanco, el cual es beneficiado cuando se utilizan potencias bajas.

Las especies reactivas del nitrógeno molecular tienen una mayor emisión con potencias de trabajo menores. Tener una baja potencia promueve el envenenamiento del blanco y forman el compuesto a flujos menores de gas. Esto resulta en una mayor abundancia de especies reactivas disponibles para ionizarse. Durante la experimentación se observó que llevar el controlador de flujos del oxígeno a valores de cero provocaba un desfase en el tiempo de respuesta para volver a insertar el flujo programado. Por lo que para las potencias de 70 y 80 W no se llegó a un flujo de oxígeno de cero. En consecuencia, el índice de

refracción se redujo ligeramente respecto a 60 y 50 W y debido a la alta afinidad de esta especie a formar el compuesto oxidado.

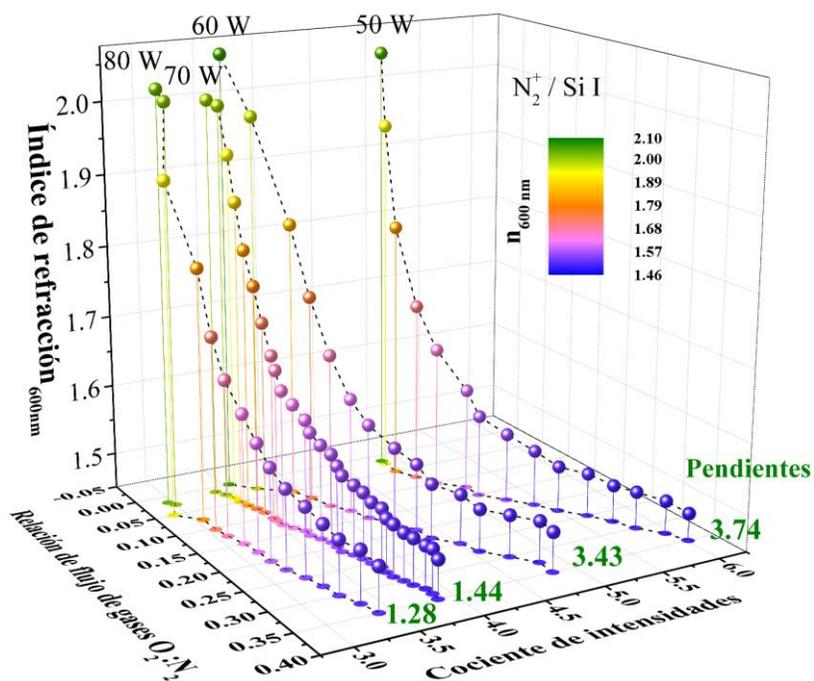


Figura 52 Índice de refracción como función del Cociente de intensidades entre el N_2^+ y el Si I, y el flujo de gases.

En la Figura 53 se presenta el cociente de las líneas de argón ionizado respecto al argón neutro como función de la corriente de descarga y el cociente de flujo de gases. En ella se observa un incremento en el cociente de las líneas de emisión a mayores potencias debido a que estas poseen una mayor corriente, la cual está relacionada con los electrones secundarios los cuales son utilizados para ionizar a las especies en este caso el gas de trabajo. En las potencias de 70 y 80 W se cuenta con una mayor cantidad de argón ionizado respecto al neutro. Este cociente se correlaciona con el proceso de erosión, teniendo como resultado mayores tasas de depósito en comparación con las potencias de 60 y 50 W.

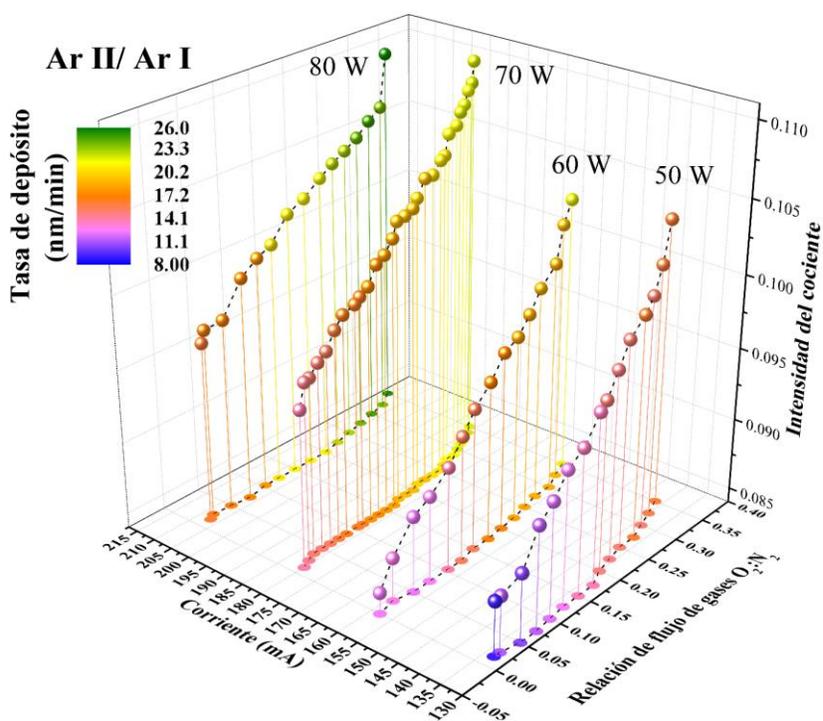


Figura 53 Cociente de intensidades entre el Ar II y el Ar I como función de la corriente y el flujo de gases, la tasa de depósito está representado en una escala de colores.

El impacto que tiene la potencia de trabajo en la síntesis de los oxinitruros de silicio es mayor en la tasa de depósito con respecto al índice de refracción. Es importante utilizar una potencia que tenga una alta tasa de depósito y que además el índice de refracción tenga un buen comportamiento. No es factible utilizar potencias bajas pues, si comparamos las potencias de 50 y 80 W la diferencia en la tasa de depósito es de hasta un 60% más lento en la primera, lo cual provocaría largos tiempos de depósito para los filtros inhomogéneos que por lo regular tienen espesores del orden de algunos micrómetros. Por otra parte, utilizar potencias demasiado elevadas provocaría un mayor efecto de calentamiento del sustrato, debido a que las partículas llegan al sustrato con una mayor energía y en mayor cantidad. Especialmente para películas gruesas, se puede provocar un incremento en el estrés en el recubrimiento generando su delaminación.

5.3.3 Efecto de la presión de trabajo en los oxinitruros de silicio.

Se realizaron curvas de calibración, a) corriente de la fuente DC y b) voltaje en función de la razón de flujo de gases a diferentes presiones de trabajo, a una potencia constante de 70 W (Figura 54). Primero se caracterizó la mejor condición para la especie nitrurada siguiendo la metodología descrita previamente para el nitruro de silicio (ver sección 5.1). Los resultados demuestran que existe más de una condición para obtener el nitruro de silicio, sin embargo, a mayor presión de trabajo se necesita de una menor cantidad de gas reactivo de nitrógeno para llegar a la zona de transición. Una vez encontrada la zona de transición, se seleccionó una condición de N_2 dentro de esa zona, encontrándose que la película obtuvo un índice de refracción aproximado de 2.01 en 600 nm, seleccionando el flujo del gas de nitrógeno como constante para el experimento. Una vez encontrado este flujo de gas reactivo, se mantuvo constante para el resto del experimento de calibración. Para modular el índice de refracción, se insertaron diferentes flujos de oxígeno comenzando desde el flujo máximo de este. Se repitió este protocolo utilizando las presiones de trabajo presentadas en la Tabla 8. Los resultados de los parámetros eléctricos de corriente y voltaje se muestran en la Figura 54.

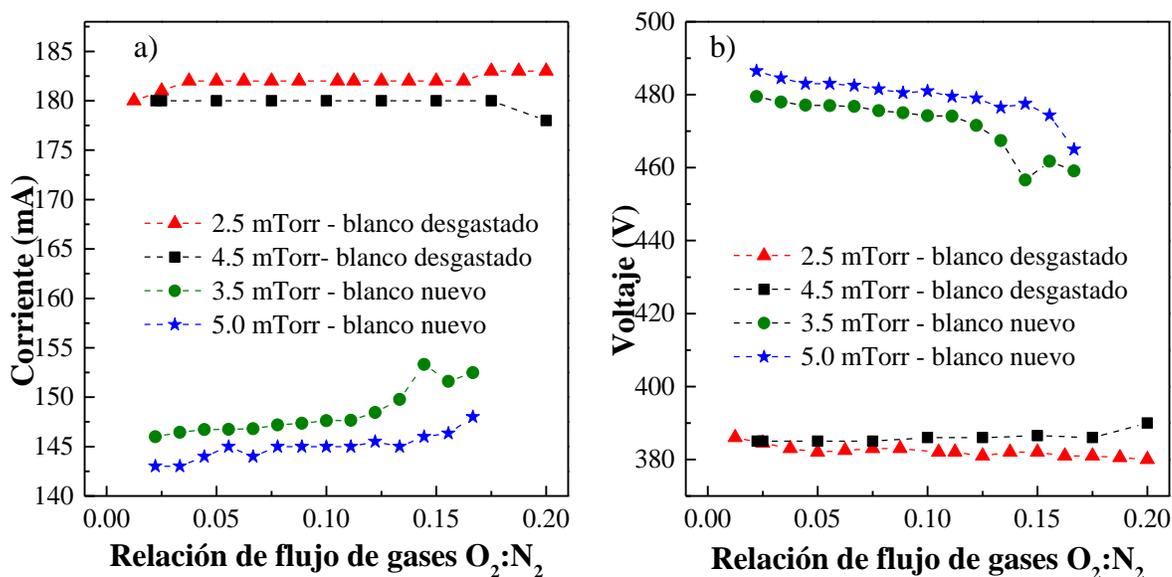


Figura 54 Parámetros eléctricos a) corriente y b) voltaje para diferentes presiones de trabajo usando dos blancos de silicio en diferentes condiciones, a una potencia constante de 70 W.

También, en la Figura 54, se comprueba cómo el desgaste del blanco (dimensiones del surco) afectan directamente tanto la corriente de descarga como el voltaje. Cada una de estas curvas tiene diferentes parámetros de relación de flujo de gases argón/nitrógeno para la especie nitrurada, debido al efecto de la

presión en el mecanismo de envenenamiento del blanco. El término “blanco desgastado” hace referencia a un surco (“racetrack”) con una profundidad mayor a la mitad del grosor del blanco, mientras que el blanco “nuevo” se refiere a un desgaste inferior a la mitad de su grosor. Adicionalmente, podemos notar que independientemente de las condiciones en las que se encuentre el blanco, incrementar la presión tiene como efecto un decremento de la corriente de descarga y por consiguiente un incremento en la diferencia de potencial.

Elevar la presión de trabajo incrementa la cantidad de partículas tanto del gas de trabajo como de los gases reactivos, promoviendo la formación del compuesto en el blanco y en el ánodo (sustrato y paredes de la cámara), necesitando menores cantidades del gas reactivo para envenenar el blanco. Haciendo que disminuya el efecto de implantación de iones promoviendo el mecanismo de quimisorción en la superficie del blanco, y reduciendo el ancho del surco del blanco, disminuyendo el área efectiva de erosión (Strijckmans et al., 2018), y por consiguiente la corriente de descarga es menor. Esto puede provocar que el efecto de la histéresis disminuya como lo demostró Särhammar et al. (2013), aunque este comportamiento dependerá del material que se esté erosionando, del rendimiento de sputtering entre el blanco-compuesto, y el coeficiente de afinidad del blanco por la especie reactiva (el llamado “sticky coefficient” en la literatura). Con estos resultados se corrobora una vez más que utilizar los parámetros eléctricos como un punto de referencia no da información suficiente para seguir el proceso de depósito.

Los resultados del comportamiento del índice de refracción se muestran en la Figura 55. En ella podemos notar que, al incrementar la presión de trabajo, el índice de refracción disminuye debido a los efectos colisionales del plasma hasta 4.5 mTorr. Esto se debe a que las partículas llegan con una menor energía a al sustrato, y que la película sea menos compacta. Sin embargo, la presión de 5 mTorr presenta un comportamiento diferente, con una tendencia más lineal y un índice de refracción más alto. Es decir, a partir de esta presión de trabajo, los efectos colisiones tienen un mayor impacto en la formación de la película. La abundancia de partículas en el sistema no solo se relaciona con su arribo al sustrato con una menor energía cinética, sino que además contribuyen en los efectos de calentamiento tanto del blanco, como del sustrato favoreciendo la movilidad de éstas en la superficie del sustrato y contribuyendo a la compactación de la película, y la formación del oxinitruro de silicio.

No se debe incrementar demasiado la presión de trabajo debido a su influencia en el envenenamiento del blanco. Como se ha observado hasta el momento, incrementar presión de trabajo modifica la zona de transición a relaciones de flujo de gases menores. Por lo tanto, se necesitan menores

flujos de gas reactivo para formar el compuesto en la superficie del blanco y se limitaría el rango de trabajo para el flujómetro de oxígeno.

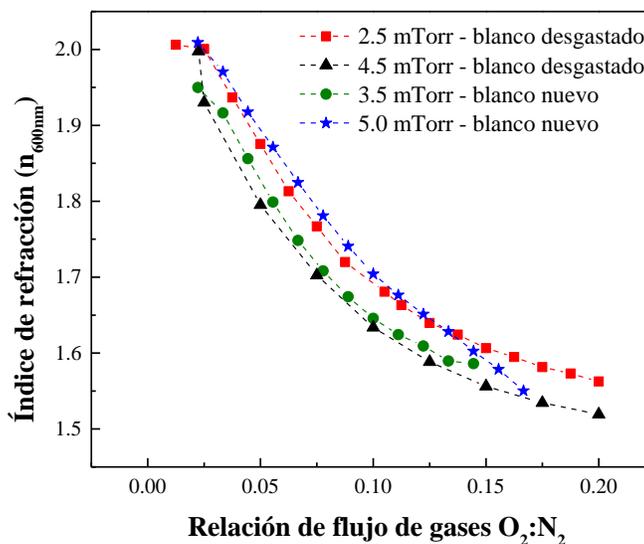


Figura 55 Curva de calibración para el oxinitruro de silicio a diferentes presiones de trabajo: 2.5, 3.5, 4.5 y 5 mTorr.

Estas curvas de calibración son utilizadas para programar la síntesis de los filtros inhomogéneos. Adicionalmente se observó la calidad de las películas depositadas y se comparó la respuesta espectral experimental respecto a la teóricamente calculada.

5.4 Síntesis de filtros inhomogéneos

Para sintetizar los filtros inhomogéneos se utilizó la información generada hasta este punto del trabajo. Se conoce la relación que existe entre las variables del sistema: índice de refracción, relación de flujo de gases, potencia, tasa de depósito, corriente-voltaje, distancia de trabajo y las líneas de emisión.

Es necesario programar un perfil de flujo automático tal que replique el índice de refracción deseado en función del grosor físico. Las curvas de calibración de índice de refracción y tasa de depósito en función de la relación de flujo de gases son útiles para este objetivo. Debido a la variación gradual del índice de refracción, se realiza una interpolación de las propiedades ópticas en función de la relación de flujo de gases. Sin embargo, la variación del índice de refracción no puede ser infinitesimal, debido a que se encuentra

limitado por la precisión del flujómetro de O_2 , por lo que es necesario caracterizar con detalle su desempeño.

5.4.1 Caracterización del flujómetro de oxígeno

Se siguió la metodología de la sección 4.4.5.1 para localizar el incremento mínimo de flujo de gas de oxígeno que se puede alcanzar con nuestro sistema y determinar el número de pasos útiles para obtener variaciones del índice de refracción. Los resultados se muestran en la Figura 56, en ella podemos observar que se cuenta con un comportamiento lineal en la mayor parte de los pasos (Figura 56 a)). Una observación interesante fue que el valor mínimo para la activación del flujómetro de oxígeno fue de 0.17 sccm; mismo valor necesario para cerrar la electroválvula. También se debe considerar que existen dos regiones donde ocurren dos cambios abruptos (Figura 56 b) y c)) en 0.44-0.5 y 0.4 - 0.44 sccm respectivamente.

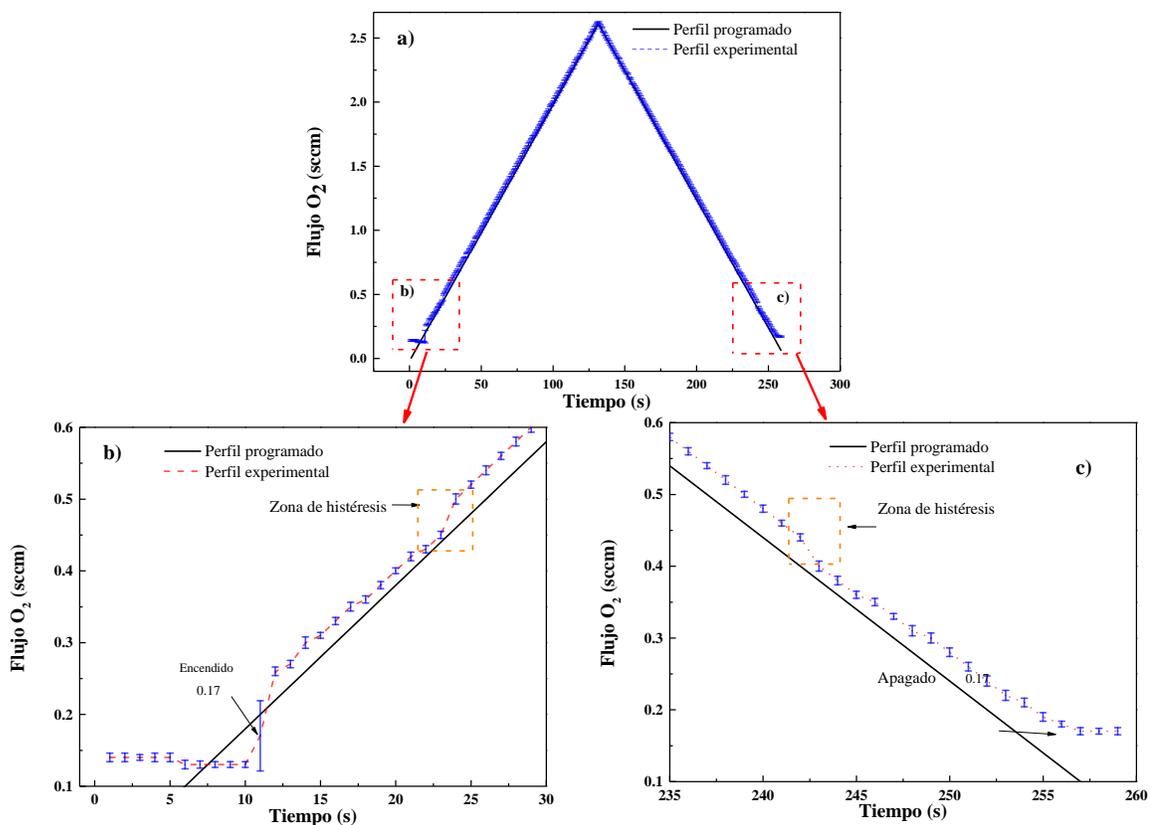


Figura 56 Cambio del flujo de oxígeno en función del tiempo con incrementos de 0.02 sccm.

Este comportamiento fue constante en todos los experimentos, lo cual es importante al momento de programar la inserción de flujos de gases, puesto que, el flujo experimental dentro de esta región cambia respecto al programado dependiendo del sentido del cambio del flujo de oxígeno. El objetivo es programar el flujo de gases tal que reproduzca el perfil de índice de refracción deseado contemplando estas consideraciones.

También se determinó que es posible realizar pasos con de 0.02 sccm, pues como se observa Figura 56 b) y C) las barras de error no se superponen. Esta observación concuerda con los valores descritos por el proveedor con una precisión del 1.5%.

5.4.2 Síntesis del filtro inhomogéneo y el efecto de la presión de trabajo.

Se hicieron los depósitos de los 4 filtros tipo rugate para evaluar su comportamiento utilizando las diferentes curvas de calibración descritas a diferentes presiones de trabajo siguiendo la metodología de la sección 4.4.5. Los parámetros utilizados para la construcción del filtro rugate senoidal discretizado son: el número de ciclos, número de rebanadas, el espesor por rebanada, y el índice de refracción inferior y superior. Las curvas de calibración del índice de refracción y tasa de depósito permiten generar el perfil de flujo de gases que reproducen dichos parámetros.

5.4.2.1 Problemas encontrados durante la síntesis del filtro rugate

A pesar de que la presión de trabajo de 2.5 mTorr dio buenos resultados para el desarrollo de las curvas de calibración (en términos de adhesión al sustrato), no fue posible sintetizar el filtro rugate debido a que la película sufrió un proceso de delaminación después de 2 h de depósito. Una posible explicación yace en la magnitud del camino libre medio, pues este es mayor que la distancia blanco-sustrato, por lo que las partículas llegaban con alta energía cinética, lo cual pudo haber incrementado el estrés de la película como se vio en la sección 2.6.1.2.

Se procedió entonces a elevar la presión de trabajo a 4.5 mTorr, de tal forma que el camino libre medio fuera ligeramente menor que la distancia blanco-sustrato, como se vio en la sección 4.4.3.4. En esta ocasión el filtro diseñado fue un perfil senoidal-gaussiano y apodizado. A esta presión de trabajo la película

inhomogénea no se desprendió del sustrato, sin embargo, su respuesta espectral no fue la esperada como se observa en la Figura 57.

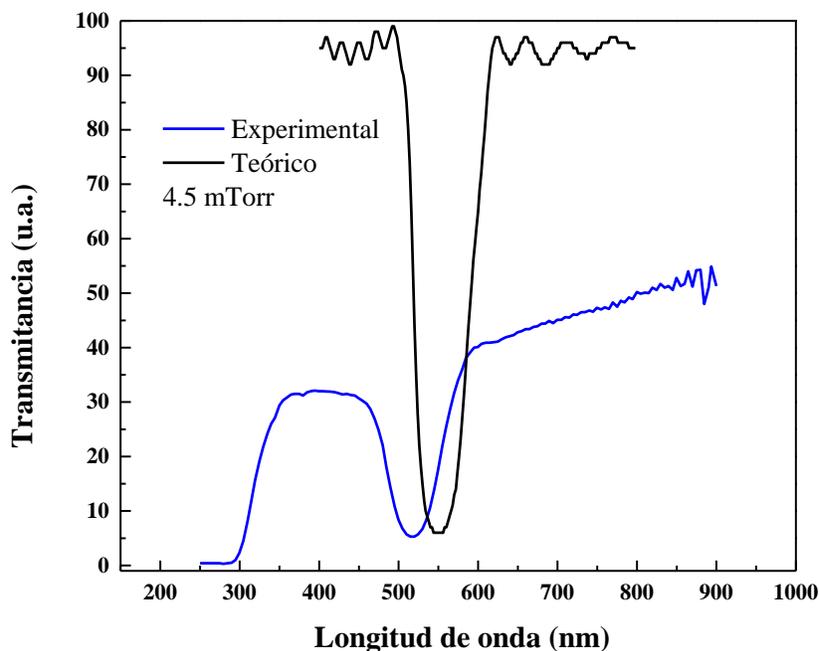


Figura 57 Transmitancia de un filtro inhomogéneo para una presión de trabajo de 4.5 mTorr.

Dos problemas surgieron en este filtro rugate. El primero es la baja transmitancia debido a que las películas resultaron rugosas (Figura 58), dispersando la luz en todas direcciones, y reduciendo la cantidad de luz transmitida. El segundo se refiere al pico central obtenido respecto de la respuesta esperada, pues se observa un corrimiento hacia longitudes de onda menores.

Para solucionar el problema de la baja transmitancia, se observaron diferentes depósitos en el microscopio óptico con diferentes presiones de trabajo. Se observó la homogeneidad de la película y las imágenes se muestran en la Figura 58.

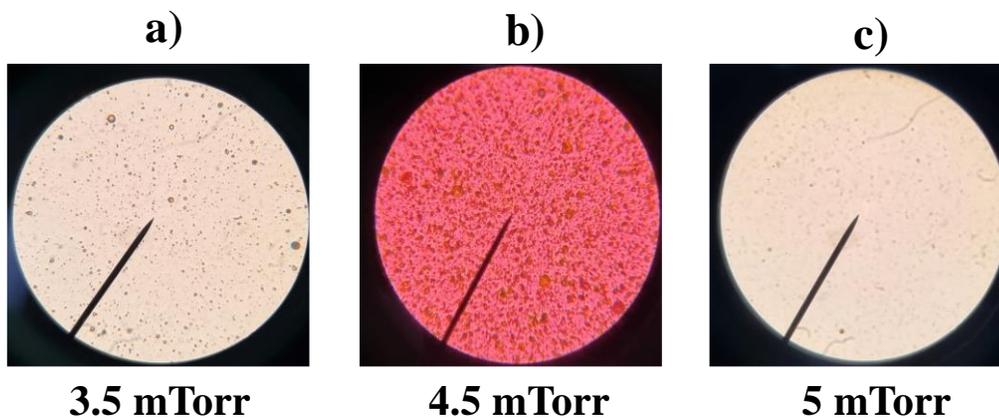


Figura 58 imágenes de películas depositadas bajo diferentes presiones de trabajo: a) 3.5 mTorr, b) 4.5 mTorr y c) 5 mTorr.

En la Figura 58 a), se muestra el depósito de una curva de calibración por 14 min, y se observa que la película no es homogénea, presentando cráteres distribuidos en toda su superficie. En la Figura 58 b), se presenta la imagen del filtro rugate de la Figura 57 depositado durante 4 h, observando el mismo efecto, aunque en esta ocasión debido al prolongado tiempo de depósito, se acumularon estos defectos, esto provocó una mayor caída en la transmitancia esperada debido a los efectos de dispersión provocados en por los defectos.

Estas anomalías pueden deberse a que las partículas que arriban al sustrato aún cuentan con un exceso de energía cinética, hecho relacionado de nueva cuenta con el camino libre medio obtenido por la presión de trabajo utilizada. Aunque la probabilidad de que las partículas arriben al sustrato sin una colisión es menor debido a la reducción del camino libre medio, las partículas aún poseen la energía cinética suficiente para erosionar la película depositada formando cráteres, como se muestra en las imágenes de la Figura 58 a) y b).

Finalmente, la Figura 58 c) es un depósito de una curva de calibración a una presión de 5 mTorr, en ella podemos ver que no existen defectos mostrando una superficie homogénea y lisa. Esto se debe a que el camino libre medio es aproximadamente de 3.97 cm (más corto que la distancia de trabajo, 5 cm), donde la probabilidad de colisión de las partículas antes de llegar al sustrato es más alta reduciendo su energía cinética y evitando la formación de estas irregularidades.

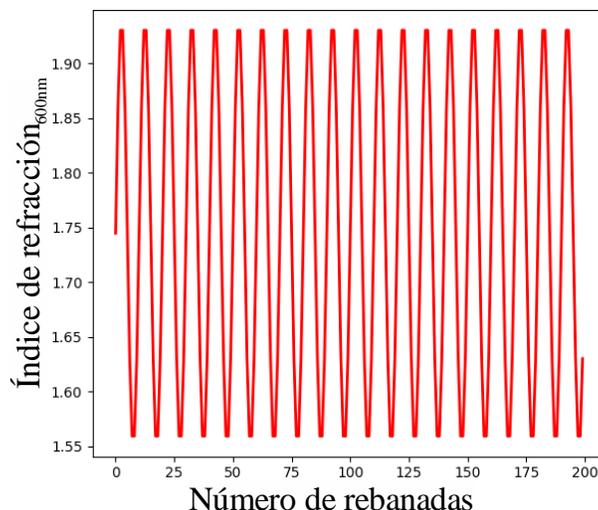


Figura 59 Perfil de índice de refracción senoidal de 20 ciclos en función del número de rebanadas para el filtro rugate.

No es factible incrementar demasiado la presión, debido a que esto provocaría que los mecanismos de envenenamiento del blanco ocurriesen a menores razones de flujo de gas reactivo y reduciría el rango de trabajo de los flujómetros, especialmente para el flujómetro de oxígeno. Además, también se generarían problemas de calentamiento del sustrato, así como de reproducibilidad. En conclusión, la condición de 5 mTorr es la adecuada para el depósito de un filtro inhomogéneo.

El siguiente diseño rugate es un filtro de muesca “notch” del tipo senoidal con un índice de refracción superior de 1.94 e inferior de 1.55, de 20 ciclos discretizado en 200 rebanadas, y cada rebanada es de 14 nm de espesor (Figura 59). Considerando la curva de calibración, el tiempo de depósito fue de 3.039 horas.

Una vez construido el filtro se realizó nuevamente la espectrofotometría para obtener la respuesta espectral en términos de transmitancia como se observa en la Figura 60.

Se puede observar que haciendo el depósito a una presión de 5 mTorr, el problema de la baja transmitancia se solucionó, obteniendo la respuesta esperada del filtro homogéneo. Sin embargo, el corrimiento del pico central de respuesta respecto al calculado teóricamente aún persiste.

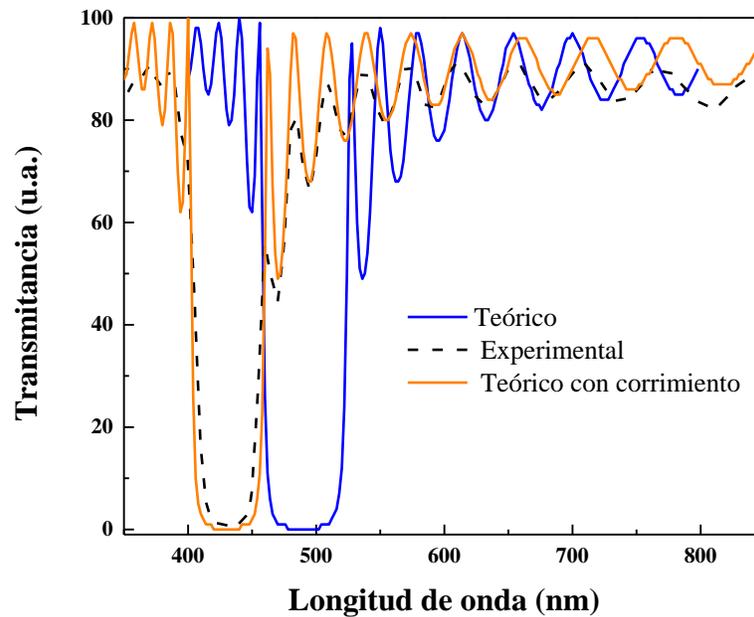


Figura 60 Respuesta en términos de transmittancia del filtro previamente descrito. En ella se encuentra la respuesta experimental en líneas punteadas, la calculada teóricamente en azul y la experimental con corrección en naranja.

5.4.3 Posibles causas del error de los valores experimentales vs los teóricos

Las posibles discrepancias entre los valores experimentados y los calculados teóricamente pueden ser los siguientes:

- Las capas no son sólidas.
- Existencia de una interfaz compartida entre capas.
- Filtro experimentalmente más delgado o grueso comparado con el espesor teórico.
- Errores en la tasa de depósito.
- Errores en el índice de refracción.

El número de capas es constante (200 capas), programadas previamente (no pueden existir capas adicionales o menores). Si suponemos que el índice de refracción de cada capa es el adecuado, entonces

el error más probable se encuentra en el grosor de cada capa. Haciendo las simulaciones y reduciendo el grosor por capa en un 12.15 % la respuesta espectral medida coincide con la calculada. Es decir, el filtro fabricado era más delgado y por lo tanto la respuesta espectral tendría un corrimiento hacia la izquierda (Figura 61 línea naranja).

Sin embargo, este error en la tasa depósito de forma homogénea en todo el filtro por capa implicaría que las capas experimentales no tienen el grosor de 14 nm teóricos, sino uno menor. El problema yace en la naturaleza de la técnica misma: obtener capas sólidas sin irregularidades en su superficie no es posible. La existencia de una rugosidad de 1-3 nm es común, y aunque se programan las condiciones experimentales para obtener capas de 14 nm, tendríamos películas con una interfaz compartida entre capa y capa.

Entonces se contempló experimentalmente la presencia de un índice de refracción efectivo de una interfaz de 1.5 nm, para tener una mejor aproximación con los valores reales.

Considerando todo lo anterior, se añadieron las siguientes modificaciones en los modelos teóricos:

- Correspondencia entre el espesor por capa programado y el fabricado.
- Interfaz compartida entre capa y capa con un índice de refracción efectivo.

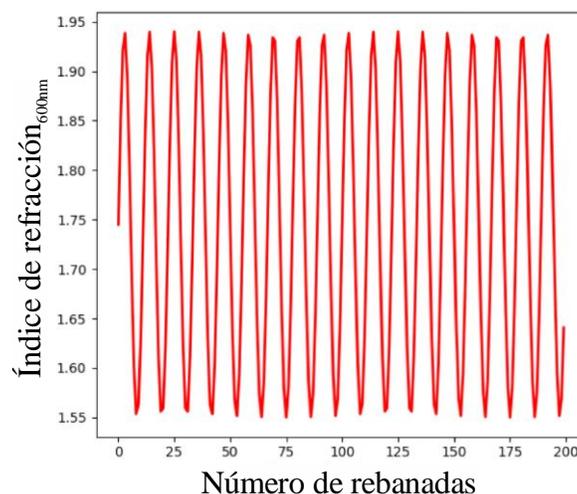


Figura 62 Perfil de índice de refracción senoidal de 18 ciclos en función del número de rebanadas para el filtro rugate.

Se programó el depósito de un filtro rugate senoidal con una diferencia en el número de ciclos para comprobar si las aproximaciones teóricas y las producidas experimentalmente empataban. En la Figura 62 se muestra el perfil de índice de refracción del siguiente filtro senoidal. Las nuevas condiciones experimentales programadas son: índice de refracción máximo de 1.94 y mínimo de 1.55, 18 ciclos, 200 capas, y grosor por capa 14 nm. El tiempo total de depósito fue de 3.037 horas.

La respuesta en términos de transmitancia del nuevo filtro rugate se muestra en la Figura 63. En ella se comprueba que las consideraciones hechas en el modelo teórico concuerdan con la transmitancia experimental tanto en la región de la zona experimental como en las oscilaciones laterales. La discrepancia en las longitudes de onda menores se debe a que en el modelo teórico no se ha considerado la dispersión del índice de refracción en función de la longitud de onda, es decir, para longitudes de onda menores a 400 nm el índice de refracción de los oxinitruros de silicio incrementa.

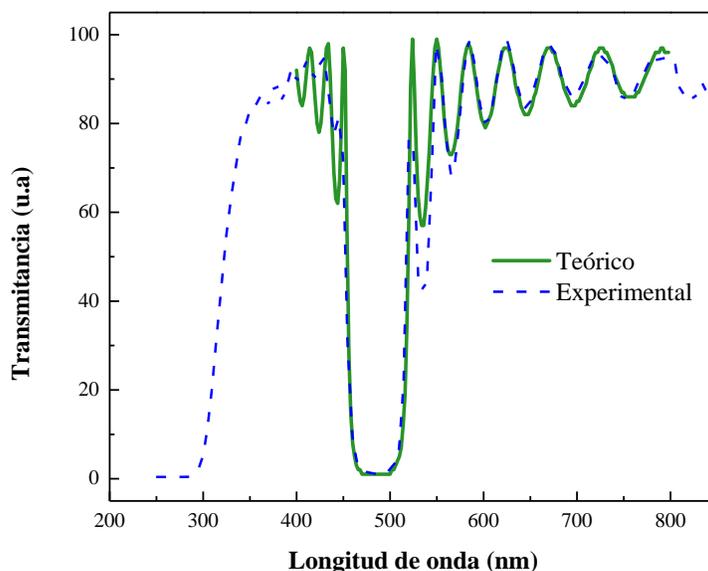


Figura 63 Respuesta en términos de transmitancia del filtro rugate de 18 ciclos. En ella se encuentra la respuesta experimental en líneas punteadas y la calculada teóricamente en verde.

Se concluye que es posible sintetizar los filtros inhomogéneos tipo rugate con el sistema de pulverización catódica reactiva, obteniendo respuestas ópticas de acuerdo con el diseño teórico retroalimentado con la experimentación.

5.4.4 Monitorización usando las líneas de emisión

Durante la síntesis de los filtros rugate, se capturaron las líneas de emisión de acuerdo con la metodología presentada en la sección 4.3., el tiempo de integración fue de 300 ms promediando cinco espectros. Se realizaron los análisis correspondientes para comprobar si es posible predecir el índice de refracción durante su producción.

Primero se observaron los cambios relacionados con la estabilidad del plasma utilizando el cálculo de la pendiente como lo reporta Hernandez Utrera et al (2018) obteniendo los resultados de la Figura 64.

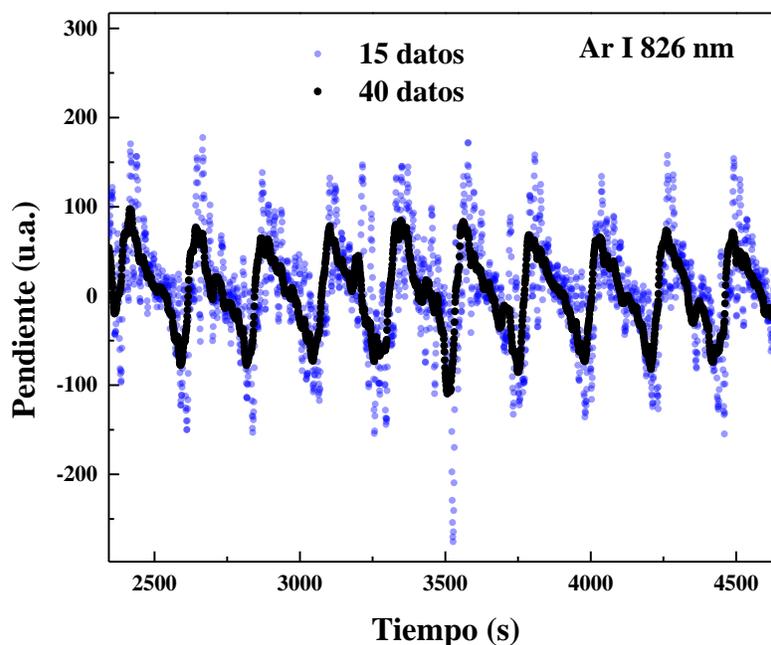


Figura 64 Calculo de la pendiente durante la síntesis del filtro rugate para la línea de Ar I. Los puntos azules es la pendiente calculada cada 15 datos y los negros cada 40 datos. Los datos azules más intensos son datos solapados entre ellos.

La figura 64 muestra la evolución temporal de la pendiente en la medida que se está creciendo la película inhomogénea. Pueden apreciarse cambios periódicos, ya que el filtro tiene índice de refracción periódico con el espesor físico de la capa. La pendiente cambia debido a que el ambiente cambia, en un momento domina el oxígeno y en otro el nitrógeno.

El valor de la pendiente es capaz de seguir los cambios en el plasma durante la síntesis del filtro inhomogéneo, siendo susceptible a los cambios hechos por el flujómetro de oxígeno. Aunque, para calcular la pendiente se necesita un conjunto de datos (una ventana de tiempo). Si usamos una ventana muy corta la dispersión de la información es muy grande como se nota en los puntos azules. Por otra parte, si se incrementa esta ventana de tiempo (40 datos) la variabilidad disminuye, aunque perdemos resolución temporal. La razón es el retraso de respuesta debido a la ventana de tiempo que puede implicar incluso el depósito de una rebanada. Por lo tanto, no es factible utilizar este método para seguir el crecimiento in situ de este tipo de filtros.

Se realizó el análisis de componentes principales para las condiciones de 5 mTorr utilizando los mismos cocientes que para la presión de 2.5 mTorr (ver sección 5.3.1.4). Sin embargo, los resultados de la matriz de correlación y la varianza de las componentes principales eran diferentes. Además, al graficar el índice de refracción en función de las componentes principales, se observó una pobre clasificación entre las mismas. Por lo tanto, se utilizaron más cocientes de líneas de emisión para el cálculo de PCA tratando de obtener la mayor información del sistema. En la Tabla 15 se muestran los coeficientes del análisis de componentes principales para las diferentes líneas de emisión.

Tabla 15 Resultados del cálculo de los coeficientes para las componentes principales 1 y 2. El cociente OI/N₂ repetido hace referencia a dos líneas de nitrógeno molecular neutro: 315.9 nm y 380.5 nm respectivamente (ver Tabla 1).

Cociente	PC1	PC2
N ₂ ⁺ / Si I	0.36599	0.13137
O I/Si I	0.37231	0.19196
Ar I/Si I	0.12741	0.54089
Ar II/Si I	0.34539	-0.08146
Ar II/Ar I	0.22765	-0.50875
OI/Ar I	0.37898	-0.13469
OI/Ar II	0.28121	0.39949
OI/N ₂ ⁺	0.25884	0.28496
OI/N ₂	0.35253	-0.26210
OI/N ₂	0.35512	-0.24545

En la Figura 65 se muestran los resultados de la varianza explicada y del índice de refracción en función de las componentes principales 1 y 2. La varianza explicada (Figura 65 b)) es diferente comparada con la presentada con los resultados a 2.5 mTorr de la sección 5.3.1.4, teniendo un comportamiento diferente del sistema. La componente principal 1 tiene en esta ocasión aproximadamente el 65 % de la varianza

explicada y ahora la componente principal 2 cuenta con un 25%. Este cambio se relaciona con las modificaciones de los parámetros experimentales debido a la presión de trabajo utilizada.

Esto involucra un cambio en el camino libre medio, y la mayor probabilidad de colisiones de las partículas antes de arribar al sustrato, además del cambio en los mecanismos de envenenamiento de la superficie del blanco. Es decir, para cada curva de calibración es necesario realizar su respectivo PCA, especialmente cuando se modifica la presión de trabajo. El mecanismo de transporte de partículas del blanco al sustrato no está del todo explicado por la espectroscopía del plasma, por lo que algunas variaciones o incertidumbres no se caracterizan por las variables observadas, en este caso las líneas de emisión, cerca de la superficie del blanco.

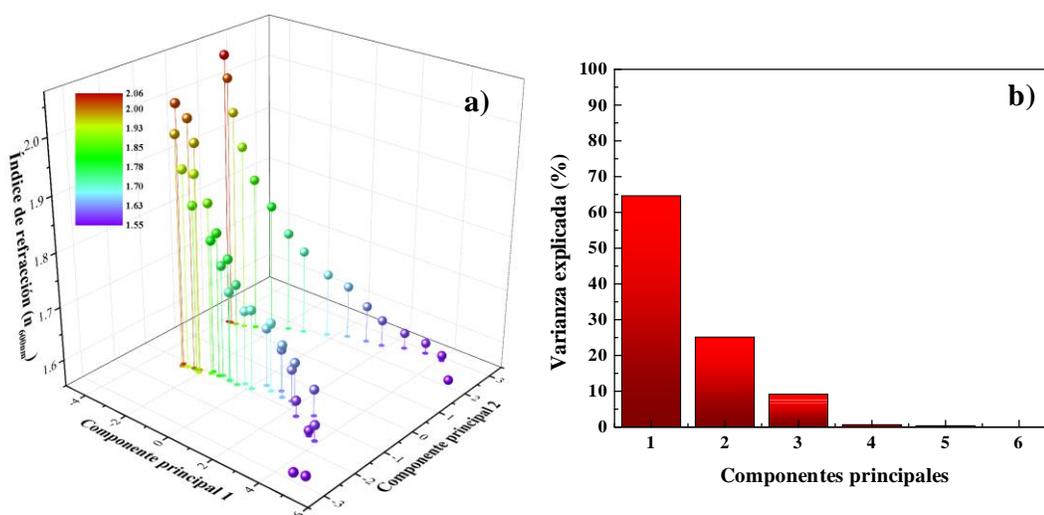


Figura 65 Análisis de componentes principales para la curva de calibración de 5 mTorr. En a) se presenta el índice de refracción en función de las componentes principales 1 y 2 y b) la varianza explicada de cada componente.

Los resultados del índice de refracción en función de las componentes principales (Figura 65 a)), indican dos tendencias diferentes para las curvas de calibración. Las curvas que se encuentran juntas son experimentos con las mismas condiciones, mientras que la curva que se encuentra separada se optó por incrementar la cantidad de flujo de gas de oxígeno con la intención de reducir el índice de refracción. Este cambio modificó el comportamiento del sistema, y se reflejó en las líneas de emisión debido a la alteración de las condiciones del blanco debido a su mayor envenenamiento por oxígeno.

Como se ha descrito en este trabajo ambos mecanismos de nitruración y oxidación se encuentran en competencia, donde este último se ve favorecido debido a la alta afinidad del silicio por el oxígeno. Es importante estandarizar el rango de flujo de trabajo y en caso de incorporar un rango diferente se debe de realizar un ajuste en las curvas de calibración y análisis de componentes principales para obtener mejores resultados.

Se calculó la predicción del índice de refracción como se observa en la Figura 66 c) utilizando un polinomio de tercer grado ($y = -2.284E^{-4}x^3 + 0.008x^2 - 0.062x + 1.694$) empleando la componente principal 1 de la Figura 66 b) con una $R^2 = 0.91$, la cual tiene la mayor varianza explicada del sistema. Los resultados muestran que es posible estimar el índice de refracción con ayuda de los cocientes de las líneas de emisión describiendo aproximadamente el perfil senoidal generado teóricamente. Se observa un mejor comportamiento en la predicción de índices de refracción menores, mientras que para índices mayores la distribución del error se incrementa como se observa en la Figura 66 a) y b), dando incluso valores superiores al índice de refracción alcanzable por el material.

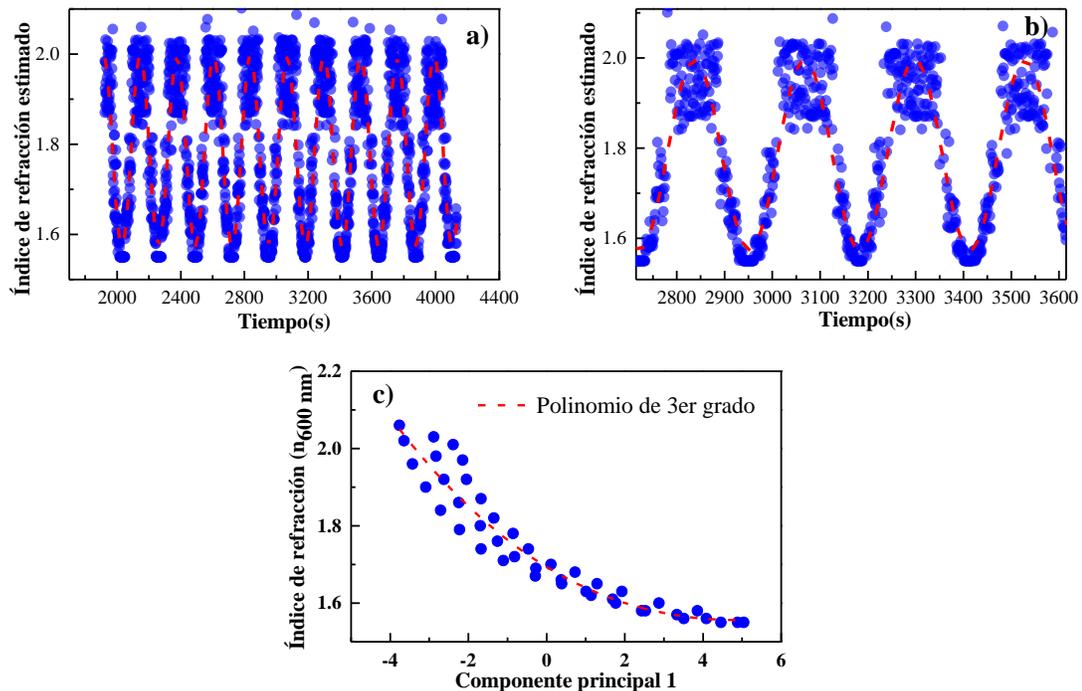


Figura 66 a) Índice de refracción estimado por el polinomio de tercer grado de la componente principal 1, b) acercamiento en los índices de refracción estimados y c) índice de refracción en función de la componente principal 1 junto con el polinomio de tercer grado calculado.

Para minimizar estos errores es posible utilizar una segunda componente principal para contar con aproximadamente el 90 % de la variabilidad del sistema. Esta componente permite mejorar el desempeño de monitorización, aunque para poder obtener una buena aproximación que relacione las tres variables (PC1, PC2 e índice de refracción) es necesario contar con más datos para que la muestra sea matemáticamente representativa, al menos 5 experimentos de curvas de calibración serían necesarios. Es bien sabido que, entre mayor sea la cantidad de datos utilizados en un análisis de componentes principales, el método dará una mejor abstracción de la variabilidad del sistema y las predicciones realizadas serán más precisas.

De acuerdo con estos resultados, se comprueba que es factible utilizar las líneas de emisión como variables a monitorizar, y predecir el índice de refracción durante el crecimiento de los filtros inhomogéneos. Se comprueba la hipótesis como verdadera, confirmando que un plasma con características similares dará como resultados películas con las propiedades ópticas y tasas de depósito similares. Se conocen así las limitaciones y la metodología para caracterizar el sistema de pulverización catódica reactiva asistida con magnetron con el cual es posible sintetizar filtros tipos rugate discretizados.

Capítulo 6. Conclusiones

Se comprobó la hipótesis de esta tesis como verdadera: Es factible usar las líneas de emisión para monitorizar el proceso del sistema y predecir la evolución del depósito en tiempo real utilizando el análisis de componentes principales.

Se creó un sistema colector de la luz emanada del plasma de sputtering, acoplado a una de las ventanas del sistema con la capacidad de capturar las líneas de emisión, teniendo la versatilidad de poder enfocararlo en un punto de la columna del plasma.

Creamos un protocolo para caracterizar el sistema pulverización catódica reactiva en corriente directa. Se estudiaron la evolución de los diferentes parámetros de depósito (corriente, voltaje, potencia, flujo de gases y presión de trabajo) y las líneas de emisión. Además de realizar diferentes curvas de calibración, lo cual permitió encontrar las condiciones ideales para la síntesis del material deseado y diferenciar condiciones del plasma donde los parámetros eléctricos son similares.

Se identificó la influencia de cada parámetro de depósito. Dónde la presión de trabajo tiene un mayor impacto en la formación del oxinitruro de silicio, afectando tanto los mecanismos de envenenamiento, como estrés de la película y el comportamiento de la curva de calibración.

La siguiente variable para considerar es la relación de flujo de gases, esta modifica directamente el índice de refracción del oxinitruro de silicio y se obtiene su correspondiente tasa de depósito. También establece el rango máximo de trabajo para no sobre envenenar el blanco. El objetivo es disminuir la aparición de arcos de descarga durante la síntesis y beneficiar la estabilidad del proceso.

La potencia de trabajo demostró ser una variable que puede modificarse para alterar la tasa de depósito y el índice de refracción. Debido a que no altera en gran medida la curva de calibración, y esta sólo desplaza los valores tanto de índice de refracción como de la tasa de depósito en el eje de las ordenadas.

Pudo apreciarse un corrimiento de la respuesta espectral. Postulamos varias hipótesis que lo pretenden explicar, pero por el momento no podemos dar una versión definitiva o concluyente.

Se logró depositar diferentes filtros inhomogéneos tipo rugate utilizando el protocolo de este trabajo, esto abre la oportunidad de crear nuevos diseños y filtros que se adecuen a las necesidades del usuario.

6.1 Investigación a futuro

Existe una gran margen de investigación y mejora, algunas de ellas son:

- Implementar la retroalimentación al sistema utilizando las líneas de emisión durante la síntesis del filtro inhomogéneo in situ.
- Hacer un sistema de retroalimentación de lazo cerrado, capaz de tomar decisiones respecto al valor de predicción, considerando los valores experimentales medidos en ese momento. Evaluar la precisión de la predicción, si se analizan en tiempo real, en función del número de líneas de emisión, por ejemplo, transiciones de la misma especie con diferentes niveles de energía.
- Estudiar la capacidad de modificar una variable adicional como la potencia de trabajo, la cual se demostró que, a mayor potencia, mayor el índice de refracción. Desplazando la curva de calibración en el eje de las ordenadas, sin alterar en gran medida el comportamiento de la curva.
- Investigar los límites del sistema para la síntesis del grosor mínimo por rebanada, y evaluar el costo-beneficio que conlleva su modificación en la respuesta del filtro final.
- Utilizar otros materiales para la síntesis de películas inhomogéneas.
- Utilizar diferentes fuentes como la DC-pulsada y la de radiofrecuencia en conjunto con las líneas de emisión para la síntesis de estos filtros, evaluando sus posibles ventajas y desventajas.
- Estudiar el efecto de la distancia de trabajo blanco-sustrato en la homogeneidad del filtro depositado.
- Validar alguna de las hipótesis sobre la mezcla en las interfaces entre dos capas consecutivas como explicación al corrimiento de la respuesta espectral experimental vs la calculada. Esto requiere de realizar los experimentos y caracterizaciones adecuados.

Literatura citada

- Abdi, H., & Williams, L. J. (2010). Principal component analysis. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*, 2(4), 433–459. <https://doi.org/10.1002/wics.101>
- Abundiz-Cisneros, N., Perez-Garcia, A., Gomez-Muñoz, M., & Machorro, R. (2013). Optical spectroscopy and spectroscopic ellipsometry as a monitor for thin film growth by dc magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, 113(13), 80112N. <https://doi.org/10.1063/1.4798601>
- Abundiz Cisneros., N. (2013). *Diagnóstico óptico de plasmas aplicado al depósito de películas delgadas* Tesis de Doctorado en Ciencias. [Centro de Investigación Científica y Educación Superior de Ensenada]. <http://files/142/TesisDoctoll.pdf>
- Alfonso, E., Olaya, J., Cubillos, G., Edgar Alfonso, J. O. and G. C., Alfonso, E., Olaya, J., & Cubillos, G. (2012). Thin film growth through sputtering technique and its applications. En *Crystallization - Science and Technology* (Vol. 23, Número 7, pp. 397–432). InTech. [https://doi.org/10.1002/1521-396X\(199710\)163:2<R11::AID-PSSA999911>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/1521-396X(199710)163:2<R11::AID-PSSA999911>3.0.CO;2-3)
- Amat, J. R. (2020). *PCA with Python*. <https://www.cienciadedatos.net/documentos/py19-pca-python.html>
- Bartzsch, H., Lange, S., Frach, P., & Goedicke, K. (2004). Graded refractive index layer systems for antireflective coatings and rugate filters deposited by reactive pulse magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 180–181, 616–620. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.10.105>
- 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>
- Blakemore, P. (2000). Spectrophotometry and spectrofluorimetry: a practical approach. En M. G. Gore (Ed.), *Biochemical Education* (Vol. 15, Número 325). Oxford University Press. [https://doi.org/10.1016/0307-4412\(87\)90059-8](https://doi.org/10.1016/0307-4412(87)90059-8)
- Bovard, B. G. (1988). Derivation of a matrix describing a rugate dielectric thin film. *Applied Optics*, 27(10), 1998–2005. <https://doi.org/10.1364/AO.27.001998>
- Bovard, B. G. (1993). Rugate filter theory: an overview. *Applied Optics*, 32(28), 5427. <https://doi.org/10.1364/ao.32.005427>
- Bräuer, G., Szyszka, B., Vergöhl, M., & Bandorf, R. (2010). Magnetron sputtering – Milestones of 30 years. *Vacuum*, 84(12), 1354–1359. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2009.12.014>
- Britun, N., & Hnilica, J. (2020). Optical spectroscopy for sputtering process characterization. *Journal of Applied Physics*, 127(21). <https://doi.org/10.1063/5.0006586>
- Bultinck, E., Mahieu, S., Depla, D., & Bogaerts, A. (2009). Reactive sputter deposition of TiNx films, simulated with a particle-in-cell/Monte Carlo collisions model. *New Journal of Physics*, 11, 023039. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/11/2/023039>
- Chapin, J., & R. Condon, C. (1979). *Feedback control for vacuum deposition apparatus* (Patent Núm. 4,166,784).

- Cruz, J., Sanginés, R., Abundiz-Cisneros, N., Aguila-Munoz, J., Muhl, S., & Machorro-Mejia, R. (2019). Modeling the thickness distribution of silicon oxide thin films grown by reactive magnetron sputtering. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 52(49), 495201. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab3e9e>
- Delano, E. (1966). *Fourier methods of synthesis for optical multilayer filters*. Rochester, New York.
- Depla, D., Colpaert, A., Eufinger, K., Segers, A., Haemers, J., & De Gryse, R. (2002). Target voltage behaviour during DC sputtering of silicon in an argon/nitrogen mixture. *Vacuum*, 66(1), 9–17. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(01\)00415-8](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(01)00415-8)
- Depla, D., & De Gryse, R. (2004a). Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part I: The influence of ion implantation. *Surface and Coatings Technology*, 183(2–3), 184–189. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.10.006>
- Depla, D., & De Gryse, R. (2004b). Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part II: The influence of chemisorption and gettering. *Surface and Coatings Technology*, 183(2–3), 190–195. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.10.007>
- Depla, D., & De Gryse, R. (2004c). Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part III: The prediction of the critical reactive gas mole fraction. *Surface and Coatings Technology*, 183(2–3), 196–203. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.10.008>
- Depla, D., Mahieu, S., & Greene, J. E. (2010). Sputter deposition processes. En *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)* (pp. 253–296). Elsevier. http://files/213/DEPLA_sputtering_depositionrocess.pdf
- Dobrowolski, J. A., & Lowe, D. (1978). Optical thin film synthesis program based on the use of Fourier transforms. *Applied Optics*, 17(19), 3039. <https://doi.org/10.1364/ao.17.003039>
- Ehlers, H., & Ristau, D. (2013). Production strategies for high-precision optical coatings. En *Optical Thin Films and Coatings: From Materials to Applications* (pp. 94–130). Elsevier. <https://doi.org/10.1533/9780857097316.1.94>
- Filters, O. (2019). *Color Imaging | omegafilters*. <https://www.omegafilters.com/applications/color-imaging>
- Fujiwara, H., & Collins, R. W. (2018). Spectroscopic Ellipsometry for Photovoltaics Volume 1: Fundamental Principles and Solar Cell Characterization. En H. Fujiwara & R. W. Collins (Eds.), *Spectroscopic Ellipsometry for Photovoltaics* (Vol. 1). Springer, Cham. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-75377-5>
- Guo, S., Gustafsson, G., Hagel, O. J., & Arwin, H. (1996). Determination of refractive index and thickness of thick transparent films by variable-angle spectroscopic ellipsometry: application to benzocyclobutene films. *Applied Optics*, 35(10), 1693. <https://doi.org/10.1364/ao.35.001693>
- Heald, M. A., & Marion, J. B. (2012). *Classical Electromagnetic Radiation* (Edición: 3). Dover Pubns. <http://files/297/Heald and Marion - 2012 - Classical Electromagnetic Radiation.pdf>
- Hecht, E. (2002). *Optics*. Addison-Wesley. <https://books.google.com.mx/books?id=7aG6QgAACAAJ>
- Hernandez Utrera, O., Abundiz-Cisneros, N., Sanginés, R., Diliegros-Godines, C. J. J., & Machorro, R. (2018).

Cleaning level of the target before deposition by reactive direct current magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 646(November 2017), 98–104. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.11.035>

James, G., Witten, D., Hastie, T., & Tibshirani, R. (2013). An Introduction to Statistical Learning with Applications in R. En *Robust SRAM Designs and Analysis*. Springer Texts in Statistics. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-7138-7>

Janicki, V., Lappschies, M., Görtz, B., Ristau, D., Schallenberg, U., Stenzel, O., & Kaiser, N. (2005). Comparison of gradient index and classical designs of a narrow band notch filter. *Advances in Optical Thin Films II*, 5963(2005), 596310. <https://doi.org/10.1117/12.624640>

Johnson, W. E., & Crane, R. L. (1993). <title>Introduction to rugate filter technology</title>. *Inhomogeneous and Quasi-Inhomogeneous Optical Coatings*, 2046(May), 88–108. <https://doi.org/10.1117/12.163554>

Jun, S. I., McKnight, T. E., Melechko, A. V., Simpson, M. L., & Rack, P. D. (2005). Characterisation of reactively sputtered silicon oxide for thin-film transistor fabrication. *Electronics Letters*, 41(14), 822–823. <https://doi.org/10.1049/el:20051045>

Katsidis, C. C., & Siapkias, D. I. (2002). General transfer-matrix method for optical multilayer systems with coherent, partially coherent, and incoherent interference. *Applied Optics*, 41(19), 3978–3987.

Knittl, Z., & Liddell, H. (1976). Optics of thin films. En *Wiley Publication* (1st ed., Vol. 23, Número 10). John Wiley and Sons. <https://doi.org/10.1007/s13398-014-0173-7.2>

Kojima, H., Saito, N., & Takai, O. (2012). High-Rate Reactive Deposition of SiO₂ Films Using a New DC Rotary Sputtering Cathode. *Journal of The Surface Finishing Society of Japan*, 63(3), 179. <https://doi.org/10.4139/sfj.63.179>

Kucharavy, D., & De Guio, R. (2011). Application of S-shaped curves. *Procedia Engineering*, 9, 559–572. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.03.142>

Kumar, V. S. R. S. P., Sunita, P., Kumar, M., Kumari, N., Karar, V., & Sharma, A. L. (2018). Design of multiple stop band optical filter using refractive index modulation. *Journal of Optics*, 47(1), 35–39. <https://doi.org/10.1007/s12596-017-0430-1>

Lange, S., Bartzsch, H., Frach, P., & Goedicke, K. (2006). Pulse magnetron sputtering in a reactive gas mixture of variable composition to manufacture multilayer and gradient optical coatings. *Thin Solid Films*, 502(1–2), 29–33. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.07.229>

Li, Y., Shen, W., Hao, X., Lang, T., Jin, S., Liu, X., Yanghui Li Weidong Shen, X. H. T. L. S. J., & Liu, X. (2014). Rugate notch filter fabricated by atomic layer deposition. *Applied Optics*, 53(4), A270. <https://doi.org/10.1364/ao.53.00a270>

Macleod, H. A. (2018). Thin-Film Optical Filters. En F. Boca Raton (Ed.), *Optics Technology* (Fifth). Taylor & Francis.

Marion, J. B., & Heald, M. A. (1995). *Classical Electromagnetic Radiation* (3th ed.). Dover Publications. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-472257-6.50016-1>

Martinu, L., & Poitras, D. (2000). Plasma deposition of optical films and coatings: A review. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 18(6), 2619–2645.

<https://doi.org/10.1116/1.1314395>

- Mescher, M. J., Reed, M. L., & Schlesinger, T. E. (1997). Stress Control in Sputtered Silicon Nitride Films. *Materials Research Society Symposium - Proceedings*, 472, 239–244. <https://doi.org/10.1557/proc-472-239>
- Mientus, R., & Ellmer, K. (1999). Reactive DC magnetron sputtering of elemental targets in Ar/N₂ mixtures: relation between the discharge characteristics and the heat of formation of the corresponding nitrides. *Surface and Coatings Technology*, 116–119, 1093–1101. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00124-3](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00124-3)
- Modern Spectroscopy, 4th Edition | Wiley.* (s/f). Recuperado el 9 de junio de 2023, de <https://www.wiley.com/en-ae/Modern+Spectroscopy%2C+4th+Edition-p-9781118681602>
- Nolte, A. J., Rubner, M. F., & Cohen, R. E. (2007). Creating Effective Refractive Index Gradients within Polyelectrolyte Multilayer Films: Molecularly Assembled Rugate Filters. *Langmuir*, 20(8), 3304–3310. <https://doi.org/10.1021/la0363229>
- Ohring, M. (2002). Thin-Film Evaporation Processes. *Materials Science of Thin Films*, 95–144. <https://doi.org/10.1016/b978-012524975-1/50006-9>
- Palik, E. D. (1998). Handbook of Optical Constants of Solids. En *Academic Press* (Vol. 1, Número v. 3). Academic Press. <https://doi.org/10.1080/716099804a>
- Patra, S. K., & Rao, G. M. (2002). Studies on structural and electrical properties of silicon nitride films deposited by unbalanced magnetron sputter deposition. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 90(1–2), 90–98. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(01\)00916-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(01)00916-3)
- Peach, G. (1981). Theory of the pressure broadening and shift of spectral lines. *Advances in Physics*, 30(3), 367–474. <https://doi.org/10.1080/00018738100101467>
- Perry, J. L. (2004). *Effects of Sputter Deposition Parameters on Stress in Tantalum Films with Applications to Chemical Mechanical Planarization of Copper By Effects of Sputter Deposition Parameters on Stress in Tantalum Films with Applications to Chemical Mechanical Planariz.* Rochester Institute of Technology.
- Rancourt, J. D. (1996). *Optical Thin Films User Handbook.* SPIE Optical Engineering Press.
- Research, G. V. (2022). *Optical Coating Market Size & Share Report, 2030.* 978-1-68038-740-7. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/optical-coatings-industry>
- Richet, P., Bottinga, Y., Denielou, L., Petitet, J. P., & Tequi, C. (1982). Thermodynamic properties of quartz, cristobalite and amorphous SiO₂: drop calorimetry measurements between 1000 and 1800 K and a review from 0 to 2000 K. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(12), 2639–2658. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90383-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90383-0)
- Rodríguez-López, R. (2018). *Diseño y desarrollo de filtros ópticos por erosión iónica con doble cañón.* Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California.
- Rodríguez-López, R., Soto-Valle, G., Sanginés, R., Abundiz-Cisneros, N., Águila-Muñoz, J., Cruz, J., & Machorro-Mejía, R. (2022). Study of deposition parameters of reactive-sputtered Si₃N₄ thin films by

- optical emission spectroscopy. *Thin Solid Films*, 754(June 2021). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139313>
- Royal Society of Chemistry. (2014). *Argon- Element information, properties and uses | Periodic Table*. Periodic Table. <https://www.rsc.org/periodic-table/element/18/argon>
- Safi, I. (2000). Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: A review. *Surface and Coatings Technology*, 127(2–3), 203–218.
- 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*, 51(9), 095203. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aaa8d4>
- Särhammar, E., Strijckmans, K., Nyberg, T., Van Steenberge, S., Berg, S., & Depla, D. (2013). A study of the process pressure influence in reactive sputtering aiming at hysteresis elimination. *Surface and Coatings Technology*, 232, 357–361. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.05.035>
- Schulte, J., & Sobe, G. (1998). Magnetron sputtering of aluminium using oxygen or nitrogen as reactive gas. *Thin Solid Films*, 324(1–2), 19–24. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)01197-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)01197-8)
- Seshan, K. (2002). *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques - Principles, Methods, Equipment and Applications (2nd Edition)*. En K. Seshan (Ed.), *Chapter 8 Sputtering and Sputter Deposition* (2nd ed). Noyes Publications. <https://doi.org/10.1002/ange.19891010662>
- Shanker, G., Prathap, P., Srivatsa, K. M. K., & Singh, P. (2019). Effect of balanced and unbalanced magnetron sputtering processes on the properties of SnO₂ thin films. *Current Applied Physics*, 19(6), 697–703. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2019.03.016>
- Signore, M. A., Sytchkova, A., Dimaio, D., Cappello, A., & Rizzo, A. (2012). Deposition of silicon nitride thin films by RF magnetron sputtering: a material and growth process study. *Optical Materials*, 34(4), 632–638. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.09.012>
- Šimurka, L., Čtvrtlík, R., Roch, T., Turutoğlu, T., Erkan, S., Tomaščík, J., & Bange, K. (2018). Effect of deposition conditions on physical properties of sputtered silicon oxynitride thin films on float glass. *International Journal of Applied Glass Science*, 9(3), 403–412. <https://doi.org/10.1111/ijag.12346>
- Sossi, L. (1977). On the theory of the synthesis of multilayer dielectric light filters. En *On the theory of the synthesis of multilayer dielectric light filters Transl. into ENGLISH from Izv. Akad. Nauk Est. SSR, Fiz. Mat. (USSR)*, v. 25, no. 2, 1976 p 171-176: Vol. 1.
- Southwell, W. H. (1989). Using apodization functions to reduce sidelobes in rugate filters. *Applied Optics*, 28(23), 5091. <https://doi.org/10.1364/ao.28.005091>
- Southwell, W. H., & Hall, R. L. (1989). Rugate filter sidelobe suppression using quintic and rugated quintic matching layers. *Applied optics*, 28(14), 2949–2951. <https://doi.org/10.1364/AO.28.002949>
- Sprague, R. W., Shnapir, B., & Minott, G. L. (2004). Rugate notch filters find use in laser-based applications. *Laser Focus World*, 40(9), 107–111.
- Sree Harsha, K. S. (2006a). Gas Flow in Thin Film Processing Systems. *Principles of Vapor Deposition of Thin Films*, 453–533. <https://doi.org/10.1016/b978-008044699-8/50006-1>

- Sree Harsha, K. S. (2006b). Principles of Vapor Deposition of Thin Films. En *Principles of Vapor Deposition of Thin Films*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044699-8.X5000-1>
- Strijckmans, K., Schelfhout, R., & Depla, D. (2018). Tutorial: Hysteresis during the reactive magnetron sputtering process. *Journal of Applied Physics*, *124*(24). <https://doi.org/10.1063/1.5042084>
- Thornton, J. A. (1989). Stress-related effects in thin films. *Thin Solid Films*, *171*, 5–31. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0040-6090\(89\)90030-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0040-6090(89)90030-8)
- Tomaszkiewicz, I. (2001). Thermodynamics of silicon nitride. Standard molar enthalpy of formation of amorphous Si₃N₄ at 298.15 K. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *65*(2), 425–433. <https://doi.org/10.1023/A:1012472801483>
- Wasa, K., & Hayakawa, S. (1992). Handbook of sputter deposition technology: principles, technology, and applications. En *Materials science and process technology series CN - TS695 .W37 1992*. Noyes Publications.
<http://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=nWy7wLeyxcUC&oi=fnd&pg=PA1&dq=Handbook+of+Sputter+Deposition+Technology&ots=SPlzMlzBol&sig=OP8Kz hoeXQoHIXZPJQRhJdxER1o>
- Weber, J., Bartzsch, H., & Frach, P. (2008). Sputter deposition of silicon oxynitride gradient and multilayer coatings. *Applied Optics*, *47*(13), C288. <https://doi.org/10.1364/AO.47.00C288>
- Wilbrandt, S., Stenzel, O., & Kaiser, N. (2007). Experimental determination of the refractive index profile of rugate filters based on in situ measurements of transmission spectra. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *40*(5), 1435–1441. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/5/019>
- Wilcock, J. D. (1967). *Stress in Thin Films*. University of London.
- Woollam, J. A. (2011). CompleteEASE data analysis manual. *JA Woollam Co. Inc, New England. United States of America*.
- Yoda, H., Tanaka, D., Hanaizumi, O., Kogami, Y., & Shiraishi, K. (2006). Rugate filters fabricated by a radio frequency magnetron sputtering system by use of an optical in situ monitoring technique. *Applied Optics*, *45*(1), 184–190. <https://doi.org/10.1364/AO.45.000184>
- Zhang, X.-F. F., Wen, P.-G. G., & Yan, Y. (2010). Silicon nitride thin films deposited by DC pulse reactive magnetron sputtering. En J. Chu & Z. Wang (Eds.), *Seventh International Conference on Thin Film Physics and Applications* (Vol. 7995, Número February 2011, p. 79951M). <https://doi.org/10.1117/12.888164>

Anexos

Anexo A. Resultados de las curvas de calibración de los oxinitruros de silicio

A.1 Experimentos con fase de estabilización

Datos para los experimentos de oxinitruro de silicio con una potencia de 70 W y una presión de trabajo de 2.5 mTorr para dos ciclos, utilizando el obturador. Las propiedades ópticas fueron caracterizadas con un MSE menor a 15 para todos los datos.

Tabla 16 Resultados de dos ciclos para el experimento 70C2 de oxinitruros de silicio. La potencia fue de 70W a una presión de trabajo de 2.5 mTorr. En cada escalón se cerró y abrió el obturador.

Experimento	Índice de refracción ($n_{600\text{nm}}$)	Coefficiente de extinción ($k_{600\text{nm}}$)	Voltaje (V)	Corriente (mA)	Tasa de depósito (nm/min)	Razón de flujos (O_2/N_2)
70C2	1.50	0.00	387	180	20.0	0.35
	1.51	0.00	393	177	22.1	0.30
	1.53	0.00	397	176	21.4	0.25
	1.56	0.00	399	175	19.7	0.20
	1.61	0.00	400	174	18.3	0.15
	1.70	0.00	402	173	17.0	0.10
	1.88	<0.01	401	174	15.7	0.05
	2.03	<0.01	400	174	15.7	0.00
	1.87	<0.01	400	174	16.7	0.05
	1.68	0.00	400	174	18.1	0.10
	1.58	0.00	399	174	18.9	0.15
	1.52	0.00	399	175	21.1	0.20
	1.48	0.00	397	176	21.9	0.25
	1.47	0.00	393	177	23.9	0.30
	1.46	0.00	388	180	23.2	0.35
	1.47	0.00	392	178	22.8	0.30
	1.49	0.00	397	176	22.0	0.25
	1.52	0.00	398	175	19.9	0.20
	1.57	0.00	400	174	19.5	0.15
	1.64	0.00	400	174	18.1	0.10
	1.83	0.00	399	175	16.8	0.05
	1.98	<0.01	399	175	16.0	0.00
	1.83	<0.01	399	175	17.3	0.05
	1.64	<0.01	399	175	18.2	0.10
	1.56	0.00	400	174	19.3	0.15
	1.50	0.00	398	175	21.1	0.20
1.49	0.00	394	177	22.4	0.25	
1.46	0.00	391	178	22.9	0.30	
1.46	0.00	387	180	23.4	0.35	

Tabla 17 Resultados de la curva de caracterización para el experimento 70C3. La potencia fue de 70W a una presión de trabajo de 2.5 mTorr. En cada escalón se cerró y abrió el obturador.

Experimento	Índice de refracción ($n_{600\text{nm}}$)	Coefficiente de extinción ($k_{600\text{nm}}$)	Voltaje (V)	Corriente (mA)	Tasa de depósito (nm/min)	Razón de flujos (O_2/N_2)
70C3	1.51	0.00	383	182	20.8	0.35
	1.52	0.00	390	179	20.7	0.30
	1.54	0.00	389	179	20.4	0.25
	1.57	0.00	392	178	18.9	0.20
	1.62	0.00	396	176	17.5	0.15
	1.71	0.00	397	176	16.1	0.10
	1.89	0.00	396	176	15.1	0.05
	2.05	<0.01	396	176	14.8	0.00
	1.90	<0.01	396	176	15.6	0.05
	1.71	0.00	396	176	17.1	0.10
	1.60	0.00	397	176	17.9	0.15
	1.55	0.00	394	177	19.8	0.20
	1.51	0.00	395	176	20.7	0.25
	1.50	0.00	388	180	20.9	0.30
	1.49	0.00	385	181	22.4	0.35
	1.50	0.00	389	179	21.9	0.30
	1.51	0.00	391	178	20.0	0.25
	1.55	0.00	394	177	19.7	0.20
	1.60	<0.01	395	177	18.0	0.15
	1.70	<0.01	395	176	16.5	0.10
	1.89	0.00	395	177	15.5	0.05
	2.03	0.00	394	177	14.9	0.00
	1.88	0.00	394	177	15.9	0.05
	1.69	0.00	395	176	16.5	0.10
	1.61	0.00	394	177	17.3	0.15
	1.54	<0.01	392	178	19.6	0.20
	1.52	0.00	390	179	20.6	0.25
	1.49	0.00	386	180	21.0	0.30
	1.49	0.00	383	182	22.3	0.35

A.2 Experimentos sin fase de estabilización (en continuo)

Resultados de los experimentos sin fase de estabilización para los oxinitruros de silicio con una presión de trabajo constante de 2.5 mTorr a 50, 60 y 80W. Las propiedades ópticas fueron caracterizadas con un MSE menor a 15 para todos los datos.

Tabla 18 Resultados de la curva de caracterización para el experimento 50C1. La potencia fue de 50W a una presión de trabajo de 2.5 mTorr, el cambio de flujo de gas reactivo fue continuo.

Experimento	Índice de refracción ($n_{600\text{nm}}$)	Coefficiente de extinción ($k_{600\text{nm}}$)	Voltaje (V)	Corriente (mA)	Tasa de depósito (nm/min)	Razón de flujos (O_2/N_2)
50C1	1.49	0.00	352	142	16.01	0.350
	1.50	0.00	357	140	15.77	0.325
	1.50	0.00	361	139	14.99	0.300
	1.50	0.00	364	137	16.06	0.275
	1.51	0.00	366	137	15.06	0.250
	1.51	0.00	368	136	14.73	0.225
	1.53	0.00	369	135	14.93	0.200
	1.55	0.00	376	133	13.77	0.175
	1.57	0.00	377	133	13.70	0.150
	1.59	0.00	376	133	12.63	0.125
	1.65	0.00	378	133	11.95	0.100
	1.70	0.00	379	132	11.39	0.075
	1.81	<0.01	378	132	10.51	0.050
	1.95	0.00	376	133	11.20	0.025
	2.05	0.00	377	133	9.16	0.016
	2.01	0.00	377	133	9.69	0.025
	1.83	0.00	377	133	10.48	0.050
	1.71	0.00	376	133	11.31	0.075
	1.64	<0.01	376	133	12.12	0.096
	1.59	<0.01	375	134	12.62	0.125
	1.56	<0.01	373	134	13.81	0.150
	1.54	<0.01	373	134	13.90	0.175
	1.52	<0.01	372	135	14.31	0.200
	1.52	0.00	370	135	14.88	0.225
	1.50	<0.01	370	135	15.50	0.250
	1.50	<0.01	368	136	16.14	0.275
	1.49	<0.01	366	137	15.76	0.300
	1.48	<0.01	365	137	16.26	0.325
	1.48	0.00	362	138	16.17	0.350
	1.48	0.01	365	137	16.29	0.325
1.49	<0.01	367	136	15.87	0.300	
1.50	0.00	369	135	15.63	0.275	
1.49	<0.01	372	135	15.16	0.250	

1.50	<0.01	374	134	14.95	0.225
1.51	<0.01	375	134	14.52	0.200
1.52	<0.01	376	133	14.02	0.175
1.54	<0.01	377	133	13.47	0.150
1.57	0.00	377	132	13.36	0.125
1.60	<0.01	377	133	12.06	0.100
1.68	<0.01	377	132	11.74	0.075
1.79	0.00	377	132	10.72	0.050
1.92	0.01	378	132	10.43	0.025
2.01	<0.01	378	132	9.91	0.015
1.94	<0.01	378	132	10.45	0.025
1.83	<0.01	378	132	10.62	0.050
1.71	0.00	378	132	11.18	0.075
1.63	<0.01	377	132	11.94	0.100
1.58	0.00	376	133	12.70	0.125
1.55	<0.01	374	134	13.47	0.150
1.52	<0.01	374	134	14.27	0.175
1.50	<0.01	373	134	14.33	0.200
1.51	0.00	371	135	15.20	0.225
1.48	0.00	370	135	15.93	0.250
1.48	0.00	368	136	15.69	0.275
1.48	0.00	366	137	16.21	0.300
1.47	0.00	363	138	16.10	0.325
1.47	0.00	361	139	16.69	0.350

Tabla 19 Resultados de la curva de caracterización para el experimento 60C1. La potencia fue de 60W a una presión de trabajo de 2.5 mTorr, el cambio de flujo de gas reactivo fue continuo.

Experimento	Índice de refracción ($n_{600\text{nm}}$)	Coefficiente de extinción ($k_{600\text{nm}}$)	Voltaje (V)	Corriente (mA)	Tasa de depósito (nm/min)	Razón de flujos (O_2/N_2)
60C1	1.50	0.00	359	166	21.82	0.350
	1.51	0.00	364	164	19.00	0.325
	1.51	0.00	366	162	18.56	0.300
	1.51	0.00	368	162	18.78	0.275
	1.52	0.00	370	161	18.38	0.250
	1.53	0.00	372	160	18.16	0.225
	1.54	0.00	374	160	17.01	0.200
	1.56	0.00	375	159	17.06	0.175
	1.58	0.00	375	159	15.45	0.150
	1.61	0.00	376	158	15.30	0.125
	1.67	0.00	377	158	14.06	0.104
	1.74	0.00	376	158	12.60	0.075
	1.86	0.00	377	158	11.20	0.050
	1.98	0.00	376	159	12.87	0.025
	2.06	0.00	377	158	12.41	0.000

2.05	<0.01	375	159	12.48	0.025
1.93	0.00	375	159	12.41	0.050
1.76	<0.01	375	159	13.11	0.075
1.70	0.00	375	159	14.12	0.100
1.64	<0.01	375	159	15.07	0.125
1.60	<0.01	374	159	15.93	0.150
1.58	0.00	374	159	16.13	0.175
1.56	0.00	372	162	16.73	0.200
1.55	0.00	371	160	17.30	0.225
1.54	0.00	370	161	17.63	0.250
1.53	0.00	369	162	18.34	0.275
1.52	0.00	366	163	19.31	0.300
1.51	0.00	364	164	18.19	0.325
1.51	0.00	363	164	19.69	0.350
1.51	0.00	365	163	18.20	0.325
1.52	0.00	368	162	18.63	0.300
1.52	0.00	370	161	18.17	0.275
1.53	0.00	372	160	18.32	0.250
1.54	0.00	374	159	17.20	0.225
1.55	0.00	376	159	16.18	0.200
1.57	<0.01	376	158	17.39	0.175
1.6	<0.01	377	158	15.41	0.150
1.63	<0.01	378	158	14.75	0.125
1.68	<0.01	378	158	14.38	0.100
1.74	0.00	378	158	13.48	0.075
1.86	<0.01	378	158	12.83	0.050
2.00	<0.01	377	158	12.25	0.025
2.04	<0.01	378	158	12.28	0.000
2.06	<0.01	378	157	12.46	0.025
1.91	<0.01	378	158	12.53	0.050
1.77	0.00	378	158	13.17	0.075
1.70	<0.01	377	158	14.26	0.100
1.64	<0.01	377	158	14.27	0.125
1.60	<0.01	375	159	15.62	0.150
1.58	<0.01	375	159	15.93	0.175
1.57	0.00	374	160	17.16	0.200
1.54	0.00	372	160	17.21	0.225
1.53	0.00	372	160	18.07	0.250
1.52	0.00	370	161	18.17	0.275
1.51	0.00	368	162	18.54	0.300
1.51	0.00	366	163	18.16	0.325
1.51	0.00	364	164	18.04	0.350

Tabla 20 Resultados de la curva de caracterización para el experimento 80C1. La potencia fue de 80W a una presión de trabajo de 2.5 mTorr, el cambio de flujo de gas reactivo fue continuo.

Experimento	Índice de refracción ($n_{600\text{nm}}$)	Coefficiente de extinción ($k_{600\text{nm}}$)	Voltaje (V)	Corriente (mA)	Tasa de depósito (nm/min)	Razón de flujos (O_2/N_2)
80C1	1.51	0.00	370	216	25.63	0.350
	1.52	0.00	375	213	23.87	0.325
	1.52	0.00	377	212	24.88	0.300
	1.53	0.00	378	211	24.14	0.275
	1.55	0.00	380	210	23.01	0.250
	1.56	0.00	382	209	22.63	0.225
	1.58	0.00	383	208	21.66	0.200
	1.60	0.00	384	208	21.19	0.175
	1.63	0.00	385	208	20.99	0.150
	1.67	0.00	384	208	20.63	0.125
	1.72	0.00	384	208	17.88	0.104
	1.80	0.00	385	207	17.15	0.075
	1.92	0.00	385	208	16.85	0.050
	2.01	0.00	385	208	16.66	0.025
	2.03	0.00	386	207	15.97	0.016
	2.01	0.00	386	207	16.73	0.025
	1.91	0.01	386	207	17.71	0.050
	1.80	<0.01	386	207	17.97	0.075
	1.72	<0.01	386	207	19.58	0.098
	1.64	<0.01	385	207	19.56	0.125
	1.60	<0.01	386	207	19.86	0.150
	1.57	<0.01	385	207	21.04	0.175
	1.55	<0.01	385	208	21.87	0.200
	1.54	0.00	384	208	23.02	0.225
	1.52	<0.01	383	209	23.64	0.250
	1.51	<0.01	382	209	23.80	0.275
	1.51	0.00	381	211	24.73	0.300
	1.49	0.00	379	211	24.50	0.325
	1.49	<0.01	378	212	25.58	0.350
	1.49	0.00	380	210	25.04	0.325
	1.50	0.00	381	209	23.98	0.300
	1.50	<0.01	383	208	24.25	0.275
	1.51	0.00	385	208	22.51	0.250
1.52	<0.01	386	208	22.33	0.225	
1.55	0.00	387	207	22.77	0.200	
1.56	<0.01	388	206	21.58	0.175	
1.59	<0.01	387	206	20.39	0.150	
1.62	<0.01	388	206	20.85	0.125	
1.68	0.00	388	206	19.62	0.104	
1.75	<0.01	390	205	18.63	0.075	

1.86	0.00	389	205	17.05	0.050
1.92	<0.01	387	206	17.73	0.025
1.94	<0.01	388	206	17.13	0.016
1.93	<0.01	388	206	17.24	0.025
1.86	<0.01	388	206	18.07	0.050
1.74	<0.01	388	206	18.66	0.075
1.66	<0.01	387	206	19.93	0.098
1.59	0.02	387	207	21.15	0.125
1.57	0.01	387	207	20.64	0.150
1.55	0.01	386	207	21.67	0.175
1.54	0.00	386	207	22.60	0.200
1.50	0.00	385	207	22.65	0.225
1.49	0.02	385	208	24.47	0.250
1.49	0.01	384	209	24.31	0.275
1.48	<0.01	383	208	25.58	0.300
1.46	<0.01	381	210	25.00	0.325
1.45	0.00	3780	211	25.78	0.350

Anexo B. Métodos estadísticos utilizados

B.1 Análisis de componentes principales (PCA)

El análisis de componentes principales analiza un conjunto de variables dependientes, que están generalmente interrelacionadas. El objetivo de este método es condensar la información de la variabilidad del sistema como una combinación lineal de las variables originales en un nuevo conjunto de variables ortogonales llamadas componentes principales.

Es necesario hacer uso de los eigenvectores y los eigenvalores para este análisis. Observe la siguiente multiplicación:

$$\begin{pmatrix} 2 & 3 \\ 2 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 3 \\ 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 12 \\ 8 \end{pmatrix} = 4 \times \begin{pmatrix} 3 \\ 2 \end{pmatrix}. \quad (37)$$

El resultado de esta operación es una multiplicación del vector original por un número entero. Es decir, los eigenvectores de una matriz son aquellos que al multiplicarlos por dicha matriz resultan en el mismo vector o en un múltiplo entero de este. Estos vectores solo existen para ciertas matrices cuadradas de $n \times n$ con n eigenvectores, y los eigenvectores son perpendiculares entre ellos. Frecuentemente se estandarizan para escalarlos de tal forma que su longitud sea 1. Como, por ejemplo:

$$\begin{pmatrix} 3 \\ 2 \end{pmatrix} \div \sqrt{3^2 + 2^2} = \begin{pmatrix} 3/\sqrt{13} \\ 2/\sqrt{13} \end{pmatrix}. \quad (38)$$

El eigenvalor es el múltiplo que se obtiene del producto de una matriz por alguno de sus eigenvectores. Esto quiere decir que para todo eigenvector le corresponde un eigenvalor y viceversa. En el método de PCA cada una de las componentes principales corresponde a un eigenvector y el orden de la componente se establece por orden decreciente de eigenvalor.

Las componentes principales se calculan como una combinación lineal normalizada del conjunto original de variables con mayor varianza:

$$Z_1 = \phi_{11}X_1 + \phi_{21}X_2 + \dots + \phi_{p1}X_p \quad (39)$$

Que la combinación lineal sea normalizada implica que:

$$\sum_{j=1}^p \phi_{j1}^2 = 1 \quad (40)$$

Los términos $\phi_{11}, \dots, \phi_{1p}$ reciben el nombre de “loadings” de la variable X_1, \dots, X_p de la primera componente principal, que están relacionados con el peso/importancia que tiene cada variable en cada componente.

A continuación, se describe el proceso de análisis, donde las matrices serán representadas por mayúsculas y en negrita, los vectores en minúsculas y negritas, y los elementos en minúscula e itálicas.

El método consiste en utilizar el conjunto de datos I descritos por las variables J en una matriz $I \times J = X$, con elementos $x_{i,j}$. La matriz X tiene un rango L donde $L \leq \min\{I, J\}$. Los datos se deben procesar para que las columnas de la matriz X sean centradas y que el promedio de cada columna sea igual a 0 y con varianza igual a 1. Al aplicar esta técnica se asume que los datos tienen una distribución gaussiana o normal, que es una de las limitaciones de este método. Adicionalmente cada elemento de X es dividido por \sqrt{I} (ó $\sqrt{I-1}$), este es llamado como un PCA de co-varianza, debido a que la matriz $X^T X$ es una matriz de covarianza.

Si las variables están medidas en diferentes unidades, comúnmente se estandarizan a la norma de la unidad. Esta es obtenida de dividir cada variable por su normal (e.g. la raíz cuadrada de la suma del cuadrado de todos los elementos de dicha variable). En este caso se refiere como un PCA de correlación.

Se calculan los eigenvectores y eigenvalores a partir de la matriz de correlación o covarianza. Después se calcula la varianza explicada usando el cociente de cada eigenvalor y la sumatoria de todos los eigenvalores. La varianza explicada es el peso que tiene cada componente principal en la representación de la variabilidad del sistema o conjunto de datos. Es posible representar la variabilidad del sistema con las componentes principales generadas con mayor varianza explicada (Abdi & Williams, 2010; Amat, 2020).

B.2 Análisis de ventanas de tiempo para el oxinitruro de silicio

Durante el análisis de las líneas de emisión de los oxinitruros de silicio se observó que las barras de error eran considerables debido a los cambios sutiles utilizados en los flujos de los gases reactivos. Se optó por

realizar un promedio estadístico para cada dato en diferentes ventanas de tiempo donde se promediaron 3, 5, 7 y 11 datos antes y después de cada valor con la finalidad de diferenciar los cambios del ruido intrínseco del sistema de colección.

Se realizó un análisis del error estándar de la media (“Standard error of mean”, SEOM por sus siglas en inglés) para determinar el mejor tamaño de muestra, utilizando la siguiente ecuación:

$$SEOM = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}, \quad (41)$$

donde σ es la desviación estándar y n es el número de muestras. Los resultados de la línea de Si I (251.4 nm) se muestran en la Tabla 21. En ella podemos ver que entre mayor sea la cantidad de datos tomados, el error estándar de la media va a tener un valor menor, indicando estimaciones más precisas del parámetro de la población estudiada, relacionado con el ancho de la distribución de la población. Sin embargo, no es posible utilizar un tamaño de muestra muy grande debido a que esto reduciría la sensibilidad del sistema en función del tiempo, recordando que registrar cada dato toma un segundo, además notamos que a partir de 7 datos el cambio del valor del SEOM es mínimo, siendo 7 o 5 la mejor alternativa.

Tabla 21 Análisis del promedio, desviación y error estándar de la media de los datos espectroscópicos para la línea de Si I (251.4 nm). Las unidades son arbitrarias.

Número de datos	Promedio	Desviación estándar	Error estándar de la media
3	3339.60	59.95	34.61
5	3317.88	62.58	27.99
7	3308.45	53.64	20.27
11	3317.93	59.27	19.76

Se comparó el uso de diferentes ventanas de tiempo para el mismo experimento y se analizó el promedio y desviación estándar para cada depósito. Los cambios en las barras de error muestran que, utilizando la ventana de 5 datos, la magnitud de las barras de error se ven reducidas aproximadamente al 42% mientras que el cambio existente para la ventana de 7 datos disminuye en un 45%. Esto indica que utilizar 5 datos como ventana de tiempo es suficiente para realizar los análisis de los cambios en el plasma, como se indica en la esquina superior derecha de la Figura 67. Es importante resaltar que a pesar de que las barras de error cambiaron el valor del promedio fue constante en todos los análisis, esto lo hace apropiado para monitorizarlo durante la evolución del depósito.

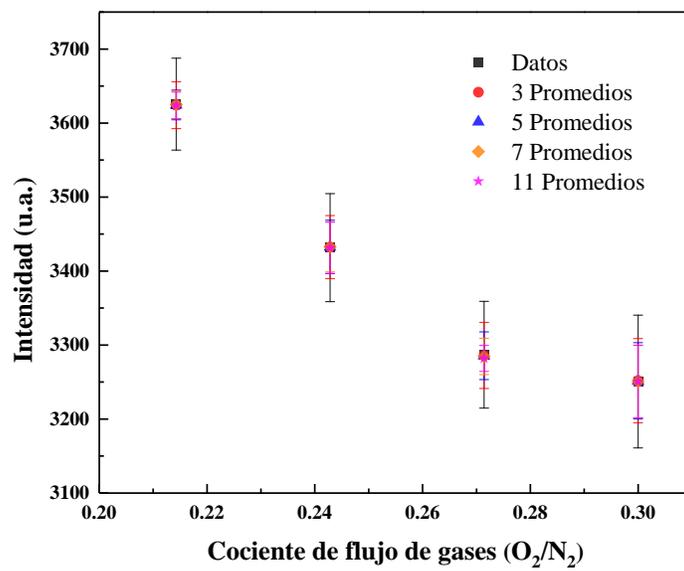


Figura 67 Análisis del promedio de la intensidad capturada del espectro para 3, 5 y 7 y 11 datos antes y después de cada valor.