



17  
2es

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA

DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

**ESPECTROSCOPÍA DE PLASMAS**

TESIS PROFESIONAL

Que para obtener  
el título de Físico  
presenta

*Ma. de la Paz Cruz Jauregui*

México D.F. 1993

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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 titular de los Derechos de Autor.

## INDICE

<b>INTRODUCCION.....</b>	<b>i</b>
<b>CAPITULO 1. Aspectos Generales de la Radiación y Física Atómica.....</b>	<b>1</b>
1.1 Conceptos y leyes generales de la radiación.....	1
-Conceptos sobre radiación.....	1
-Fuentes térmicas y leyes asociadas.....	3
a) Radiación de cuerpo negro.....	4
b) Fuentes de líneas.....	6
1.2 Emisión y Absorción de Radiación.....	6
1.3 Ancho y forma de líneas espectrales.....	12
-Absorción de radiación.....	12
-Ensanchamiento Doppler y colisional.....	14
<b>CAPITULO 2. Instrumentación Asociada a la Detección de Radiación.....</b>	<b>17</b>
2.1 Espectrómetros.....	17
-Funcionamiento de un espectrómetro.....	17
-Párametros importantes de un espectrómetro.....	19
2.2 Detectores.....	21
-Parámetros fundamentales de un detector.....	22
-Detectores cuánticos.....	24
a) Fotomultiplicadores.....	26
b) Fotodiodos de Silicio.....	28

c) Analizador Optico Multicanal.....	30
2.3 Fibras ópticas.....	31

**CAPITULO 3. Descripción de las Técnicas PECVD y RPJ así como la de Análisis Optico de Plasmas (OES).....34**

3.1 Descripción de la técnica PECVD.....	34
3.2 Naturaleza del Plasma.....	39
3.3 Formación de películas.....	42
3.4 Descripción de la técnica RPJ.....	43
-Principios del sistema rf de chorro.....	44
3.5 Espectroscopía de emisión óptica de plasmas.....	46

**CAPITULO 4. Resultados de Estudios OES en Plasmas.....50**

4.1 Aplicación de OES al estudio de plasmas utilizados para depositar películas de SiO <sub>2</sub> y BN.....	50
-Arreglo experimental del sistema OES y PECVD utilizado.....	51
-Calibración en longitud de onda.....	52
-Estudio de dos parámetros del OMA: ganancia y respuesta de los diodos.....	55
a) Ganancia.....	55
b) Intensidad en función del número de diodo...57	
-Obtención de espectros y estudios de intensidad en función de los parámetros del plasma.....	58

a) Obtención de espectros.....	58
b) Curvas de intensidad.....	61
4.2 Aplicación de OES al estudio de plasmas rf de chorro utilizados para depositar películas de diamante.....	63
-Arreglo experimental del sistema OES y RPJ utilizado.....	63
-Calibración en longitud de onda e intensidad....	67
a) Calibración en longitud de onda.....	67
b) Calibración en intensidad.....	68
-Obtención de espectros y estudios de intensidad en función de los parámetros del plasma.....	69

**CAPITULO 5. Conclusiones y discusión.....77**

**REFERENCIAS..... 81**

## INTRODUCCION

Las películas delgadas son de suma importancia para la industria microelectrónica y óptica ya que son usadas en la fabricación de circuitos integrados, condensadores, lentes de alta calidad, fibras ópticas, etc. Pero no sólo eso, otras industrias utilizan películas delgadas como recubrimiento de ciertos materiales para obtener piezas con características y acabados especiales. Por ejemplo, algunas herramientas de corte son cubiertas con películas delgadas para hacerlas más resistentes; o bien, en la industria automotriz se aplican películas delgadas a piezas de plástico para darles apariencia metálica.

Existen en el mercado muchas técnicas para depositar películas delgadas, todas ellas tienen sus ventajas y dependen de la aplicación y calidad que se desee en las películas. En particular, si se quieren películas dieléctricas para aplicaciones en microelectrónica (por ejemplo de dióxido de silicio), de buena calidad, muy delgadas y con pocas impurezas, es necesario hacer el depósito de la película a temperaturas altas; sin embargo, por razones tecnológicas, es necesario encontrar procesos de depósito que trabajen a temperaturas bajas.

Un método muy versátil y también extensamente utilizado para formar películas dieléctricas es el método de depósito químico en fase vapor asistido térmicamente, conocido en la literatura

como CVD (del inglés Chemical Vapor Deposition). Esta técnica consiste en el depósito de la película sobre un sustrato caliente, mediante la descomposición térmica de gases. El problema con este método es que las temperaturas requeridas con frecuencia son elevadas y su uso queda en desventaja e incluso prohibido, en algunas aplicaciones.

La técnica de depósito de vapores químicos asistido por plasma PECVD, es parecida a la anterior pero cuenta con la ventaja de hacer depósitos a bajas temperaturas. La energía requerida para llevar a cabo la reacción química en esta técnica se proporciona a los gases por una descarga de radiofrecuencia (rf) que permite obtener un plasma en el cual se generan las reacciones deseadas para el depósito de las películas.<sup>(13)</sup>

Muy recientemente se ha encontrado que si se utiliza un plasma como el de la técnica PECVD pero con velocidades supersónicas se puede hacer, además de ataque y espurco de materiales, depósitos de películas como las de diamante. Esta técnica se llama depósito por plasma rf de chorro RPJ (del inglés Radio frequency Plasma Jet).

Si se plantea el problema de obtener una película que presente ciertas propiedades físicas para una aplicación específica, hay que tomar en cuenta que el proceso de depósito determina fuertemente las características del material producido. Por esta razón es necesario recurrir a la información disponible sobre las diferentes técnicas de

depósito enfocándose a la correlación entre parámetros de crecimiento y propiedades físicas. Si esta información no existe para una técnica y material dados, el desarrollo tecnológico se verá obstaculizado<sup>(1)</sup>. En la presente tesis se hace una aportación a esta correlación para las técnicas PECVD y RPJ con el empleo de la espectroscopía de emisión óptica (OES), aplicada a la luz proveniente de los plasmas generados por rf. Esta aportación es consecuencia del interés científico y tecnológico de los grupos del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) y del Centro de Instrumentos (CI), en hacer estudios de emisión óptica de los plasmas rf empleados en el depósito de películas de SiO<sub>2</sub>, BN y diamante. El trabajo realizado incluye la identificación de las especies de los plasmas que dan lugar a las películas mencionadas; estudios de variación en la intensidad de emisión de tales especies en función de los parámetros de depósito; y la implantación y parametrización de los sistemas espectroscópicos empleados en estos estudios. Los sistemas implantados no sólo sirven para hacer análisis de plasmas rf, sino también de otro tipo de plasmas. De hecho, en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) están interesados en hacer estudios de plasmas de microondas, empleados en el depósito de películas de diamante, utilizando los sistemas mencionados. El capítulo 1 es una introducción a los principales conceptos y definiciones, asociados a la radiación luminosa, que es necesario conocer para aplicar técnicas espectroscópicas. En el capítulo 2 se

explica el funcionamiento de tres elementos básicos empleados en espectroscopía: espectrómetros, fotodetectores y fibras ópticas, además se enuncian los parámetros más importantes que los caracterizan. En el capítulo 3 se hace una descripción general de las técnicas PECVD y RPJ, se mencionan los principales procesos que ocurren en los plasmas precursores a los depósitos de las películas y los posibles mecanismos de formación de dichas películas. También se explica en que consiste la técnica de OES. En el capítulo 4 se muestran los arreglos experimentales, se menciona cómo se hizo la parametrización de los mismos, así como los resultados obtenidos del estudio de la emisión óptica de plasmas rf y rf de chorro utilizados en el crecimiento de películas de dióxido de silicio, nitruro de boro y diamante. Finalmente, en el capítulo 5 se presentan las conclusiones y discusión derivadas del trabajo experimental de esta tesis y se exponen algunas perspectivas de futuras investigaciones.

## ASPECTOS GENERALES EN RADIACION Y FISICA ATOMICA.

Para hablar con claridad en espectroscopía, es importante conocer una serie de conceptos, leyes y teorías asociados a la radiación. De estos conceptos y leyes, así como de los fenómenos producidos por la radiación, se tratará en este capítulo.

1.1 CONCEPTOS Y LEYES GENERALES DE LA RADIACION.Conceptos sobre radiación.

Convencionalmente el espectro de la energía radiante se divide en varias regiones, tal como se muestra en la tabla 1.1. Los números de la tabla no son significativos por sí mismos ya que dependen del criterio del investigador y del experimento realizado, por lo tanto, deben considerarse solamente como fronteras imprecisas.

Denominación	Límites de longitud de onda		Límites de frecuencia Hz	Límites de número de onda, cm <sup>-1</sup>
	Unidades comunes	Metros		
Rayos X	10 <sup>-7</sup> -10 <sup>0</sup> Å	10 <sup>-11</sup> -10 <sup>-8</sup>	10 <sup>16</sup> -10 <sup>14</sup>	
Ultravioleta lejano	10-200 nm	10 <sup>-8</sup> -2 × 10 <sup>-7</sup>	10 <sup>14</sup> -10 <sup>16</sup>	
Ultravioleta cercano	200-400 nm	2 × 10 <sup>-7</sup> -4,0 × 10 <sup>-7</sup>	10 <sup>14</sup> -7,5 × 10 <sup>14</sup>	
Visible	400-750 nm	4,0 × 10 <sup>-7</sup> -7,5 × 10 <sup>-7</sup>	7,5 × 10 <sup>14</sup> -4,0 × 10 <sup>14</sup>	25,000-13,000
Infrarrojo cercano	0,75-2,5 μm	7,5 × 10 <sup>-7</sup> -2,5 × 10 <sup>-6</sup>	4,0 × 10 <sup>14</sup> -1,2 × 10 <sup>14</sup>	13,000-4000
Infrarrojo medio	2,5-50 μm	2,5 × 10 <sup>-6</sup> -5,0 × 10 <sup>-6</sup>	1,2 × 10 <sup>14</sup> -6,0 × 10 <sup>13</sup>	4000-200
Infrarrojo lejano	50-1000 μm	5,0 × 10 <sup>-6</sup> -1 × 10 <sup>-5</sup>	6 × 10 <sup>13</sup> -10 <sup>13</sup>	200-10
Microondas	0,1-100 cm	1 × 10 <sup>-1</sup> -1 × 10 <sup>-2</sup>	10 <sup>11</sup> -10 <sup>10</sup>	10-10 <sup>3</sup>
Ondas de radio	1-1000 m	1-10 <sup>3</sup>	10 <sup>8</sup> -10 <sup>7</sup>	

Tabla 1.1 Regiones espectrales.

Aunque el interés, a lo largo de la presente tesis, está centrado en la radiación electromagnética en la región visible o cerca de ella se evitarán todos los análisis, tan comunes en óptica tradicional, que se refieren a la luz en términos de sus efectos en el ojo humano. Consecuentemente, no se hará mención de cantidades luminosas sino de cantidades *radiativas*, las que son determinadas usando un detector capaz de registrar la energía en términos de la radiación electromagnética. Por consiguiente, se hará una recapitulación de los conceptos básicos conectados con el transporte de energía.

La contraparte del flujo luminoso en óptica ordinaria, es el *flujo radiativo*, dado por la razón de energía radiante que pasa a través de una superficie, cantidad que es medida en unidades de potencia. Otra cantidad de interés es la *densidad de flujo radiativo*, que está definido por la intensidad de radiación incidente en una superficie. El flujo radiativo por unidad de área emitido por una fuente es llamado *emitancia de radiación*. Para indicar la distribución de radiación de una superficie radiante, es necesario el concepto de la *radiación dada en una dirección*. Ello se refiere al flujo radiante en una dirección determinada, por unidad de ángulo sólido por unidad de área proyectada del emisor, usualmente denotada por el símbolo  $N$ . Esto significa que para una superficie radiante de área  $A$  a un ángulo  $\theta$  de la superficie normal, el flujo radiativo en un pequeño cono de  $d\Omega$  esterradianes alrededor de la dirección dada

es  $N A \cos\theta \, d\Omega$ . Mediante el uso de filtros y monocromadores (capítulo 2) es posible separar la radiación de acuerdo a su frecuencia o longitud de onda. Las cantidades relacionadas con la radiación son una función de la longitud de onda  $\lambda$  o de la frecuencia  $\nu$ . El símbolo  $u_\nu$  es la densidad de energía de radiación entre las frecuencias  $\nu$  y  $\nu+d\nu$ , mientras que  $u_\lambda$  se refiere a la densidad de energía entre el intervalo de  $\lambda$  y  $d\lambda$ , con  $d\nu$  y  $d\lambda$  diferenciales de frecuencia y longitud de onda, respectivamente<sup>(2)</sup>.

#### Fuentes térmicas y leyes asociadas.

Hasta ahora se han dado conceptos importantes acerca de la radiación, pero no se ha hablado de sus fuentes. Este tema, junto con las leyes asociadas, es el que se va a tratar enseguida. Las fuentes de luz que se van a discutir son llamadas térmicas (o clásicas), ya que la energía electromagnética radiada tiene una relación directa con la temperatura del radiador. Las fuentes térmicas pueden dividirse en dos clases, las llamadas radiadores de cuerpo negro y las fuentes de líneas. Las primeras son cuerpos opacos que radian prácticamente en todas las longitudes de onda. Se les puede pensar como una cavidad de la cual no escapa la radiación, excepto por un pequeño orificio. Las fuentes de líneas, por otro lado, radian longitudes de onda discretas.

### a) Radiación de Cuerpo Negro.

La radiación emitida por un cuerpo negro fue ampliamente estudiada en el siglo XIX resultando en la formulación de las siguientes leyes empíricas. Primero se encontró que la potencia total radiada por unidad de área del orificio ( $W$ ), es proporcional a la cuarta potencia de la temperatura absoluta  $T$ , esto es

$$W = \sigma T^4 \quad (1.1)$$

donde  $W$  es llamada (*emitancia de radiancia espectral*) y  $\sigma$  es la constante de Stefan. La ecuación 1.1 es conocida como *ecuación de Stefan-Boltzmann*.

Después se notó que la distribución espectral de la energía emitida a una temperatura dada, tiene un máximo definido que se mueve hacia longitudes de onda más pequeñas cuando la temperatura aumenta (figura 1.1). El movimiento mencionado está descrito por la *ley de desplazamiento de Wien*.

$$\lambda_H T = \text{cte.} \quad (1.2)$$

donde  $\lambda_H$  es la longitud de onda tal que la potencia de radiación es máxima <sup>(3)</sup>.

Las ecuaciones 1.1 y 1.2, se incluyen en la fórmula de Planck

$$u_\nu d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{d\nu}{e^{(h\nu/kT)} - 1} \quad (1.3)$$

que describe la la distribución de la densidad de radiación en función de la frecuencia, cuando la energía electromagnética en una cavidad está en equilibrio térmico a la temperatura absoluta  $T$ ;  $h$  es la constante de Planck,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $c$  es la velocidad de la luz.

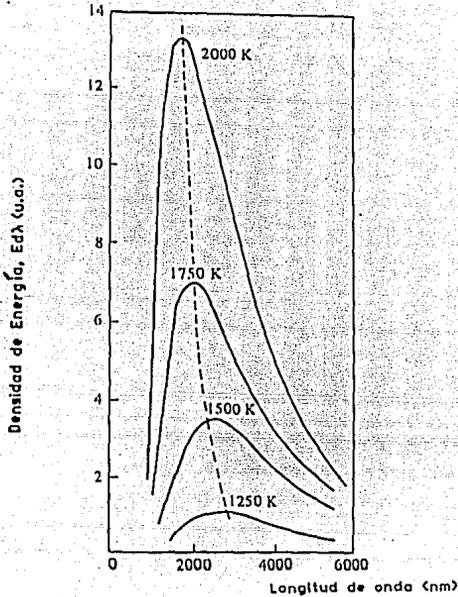


Fig 1.1 Distribución de la energía en el espectro de un radiador de cuerpo negro para diferentes temperaturas.

La distribución espectral de la radiación emitida por las lámparas de alta densidad y las lámparas incandescentes, es calculada con una excelente aproximación usando la fórmula de Planck.

Cuando se trata de experimentos, la distribución de la energía radiativa se expresa en términos del parámetro con el que se acostumbra trabajar que es la longitud de onda, con lo que la fórmula de radiación queda de la siguiente manera:

$$W(\lambda, T) d\lambda = \frac{C_1 \lambda^{-5} d\lambda}{\exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right) - 1} \quad (1.4)$$

donde  $C_1 = 2\pi hc^2$  y  $C_2 = hc/k$  <sup>(2)</sup>.

#### b) Fuentes de Líneas.

Las fuentes de luz gaseosas, cuando operan a bajas temperaturas, emiten radiación que consiste en grupos de líneas delgadas. Las frecuencias de las líneas espectrales dependen de la composición del gas, mientras que sus intensidades y anchos de línea dependen de factores como la presión, la temperatura, la geometría de la lámpara y el método de excitación. A baja presión las líneas son delgadas, pero la brillantez es baja. Cuando la presión aumenta, la brillantez y el ancho de las líneas aumenta al grado de que se traslapan perdiendo su carácter discreto.

Fuentes de brillantez mayor (un mayor flujo radiante en la región del visible) son las lámparas de arco que funcionan a alta presión o los tubos de flash.

### 1.2 EMISION Y ABSORCION DE RADIACION.

Es bien conocido que los sistemas que consisten de átomos, iones y/o moléculas, pueden existir solamente en ciertos estados estacionarios, cada uno de los cuales corresponde a un cierto valor de energía. Dichos estados se caracterizan por números llamados cuánticos. Los valores de la energía se

denominan niveles del sistema atómico o molecular (o niveles de energía). En el caso de átomos aislados, los estados se describen por números cuánticos que caracterizan las órbitas y espines de los electrones. La nomenclatura de estos estados hace uso de símbolos que indican las magnitudes y los componentes importantes del momento angular. En el caso de moléculas, la descripción del estado incluye los números cuánticos asociados a los movimientos rotacionales y vibracionales.

Cuando uno o más estados tienen la misma energía, el nivel es llamado *degenerado*. Al número de estados con la misma energía se le conoce como *multiplicidad del nivel*. Las transiciones entre estados estacionarios ocurren junto con la emisión o absorción de energía. Si la transición es radiativa, la frecuencia de la radiación emitida o absorbida por el sistema está dada por la *relación de frecuencia de Bohr*:

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (1.5)$$

donde  $E_1$  y  $E_2$  son las energías de los estados en los que la transición tuvo lugar <sup>(2)</sup>.

El nivel del sistema con la menor energía es llamado el *estado base* o *fundamental*, cualquier otro nivel es un *estado excitado*. En los átomos las transiciones entre estados se dan por cambios en la energía de los electrones; en moléculas las transiciones incluyen cambios en la energía vibracional y rotacional de los enlaces. Un átomo en el estado base sólo puede absorber radiación. Cuando el sistema atómico no está en

el estado base, cambia al nivel base, sin ninguna causa externa, por medio de la emisión de radiación, fenómeno que se conoce como *emisión espontánea*. La probabilidad de que un electrón en un nivel  $n$  cambie espontáneamente a un nivel más bajo  $m$  en la unidad de tiempo, es llamada *probabilidad de transición espontánea* denotada por  $A_{nm}$ , que es una cantidad característica del par de niveles de energía en cuestión. En niveles múltiples,  $A_{nm}$  se obtiene sumando todas las probabilidades asociadas a los pares de niveles de energía considerados. Si hay una larga colección de sistemas atómicos, y  $N_n$  es el número de sistemas en el  $n$ -ésimo nivel, el número total de transiciones por segundo del nivel  $n$  a el nivel  $m$  será aproximadamente  $N_n A_{nm}$ .

La probabilidad de que un sistema atómico cambie en un segundo desde un nivel  $n$  a un nivel  $m$  de menor energía es

$$P_{nm} = A_{nm} + u_\nu B_{nm} \quad (1.6)$$

donde  $u_\nu$  es la densidad de radiación normalizada (para hacerla un parámetro adimensional) cuya frecuencia corresponde a la diferencia de energías entre los niveles  $n$  y  $m$ , y  $A_{nm}$  junto con  $B_{nm}$  son constantes determinadas por el sistema atómico. El sistema atómico puede pasar de un nivel de baja de energía a uno de alta, siendo la siguiente ecuación la probabilidad de este evento (absorción)

$$P_{nm} = u_\nu B_{nm} \quad (1.7)$$

La radiación emitida por un sistema atómico en presencia de radiación externa consta de dos partes: una cuya intensidad es

proporcional a  $A_{nm}$ , que es la radiación espontánea y la otra de intensidad proporcional a  $u_\nu B_{nm}$ , que es la radiación estimulada (inducida).

Existen relaciones entre las constantes A y B de las ecuaciones 1.6 y 1.7 conocidas como las relaciones de Einstein, las que usualmente se presentan en la forma

$$B_{nm} = B_{mn}, \quad A_{nm} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{nm} \quad (1.8)$$

ecuaciones válidas en el vacío para partículas que sólo tienen estados que no son degenerados. Para los niveles de energía que son degenerados existen ecuaciones análogas que incluyen términos de multiplicidad <sup>(2)</sup> pero cae fuera del alcance de este trabajo.

Ahora se hablará del concepto de tiempo de vida, que se usa para describir transiciones entre los diferentes estados de un átomo. El tiempo de vida de un estado está ligado con la probabilidad de transición de dicho estado. El número de átomos en un estado s decrece exponencialmente de acuerdo a la fórmula  $N(t) = N_0 e^{-pt}$ , donde p es la probabilidad de transición del estado. Durante el intervalo de tiempo de t a dt, el número de átomos que dejan el estado s es  $N(t) = N_0 e^{-pt} dt$ . De tal manera que el tiempo de vida del estado es el siguiente

$$T = \frac{1}{N_0} \int_0^{\infty} t p N_0 e^{-pt} dt = \frac{1}{p} \quad (1.9)$$

Dado que el recíproco de la probabilidad de un proceso de transición es llamado el tiempo de vida de ese proceso. Si un estado atómico puede alterarse por muchos procesos con tiempos

de vida  $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$  y los procesos son estadísticamente independientes, entonces el tiempo de vida del estado se relaciona con los tiempos de vida de los procesos de la siguiente manera:

$$\frac{1}{\bar{\tau}} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + \dots + \frac{1}{\tau_n} \quad (1.10)$$

En una situación práctica, las observaciones que se hacen no son de un átomo aislado, sino de una colección de billones de ellos que no están necesariamente en el mismo estado. Dado un gran número  $N_0$  de átomos, en equilibrio térmico, a la temperatura absoluta  $T$ , su distribución obedecerá a la ley de Boltzmann, esto es, el número de átomos en el estado  $j$  será

$$N'_j = \frac{N_0 e^{-E_j/KT}}{\sum_j e^{-E_j/KT}} \quad (1.11)$$

mismo nivel serán igualmente poblados, por consiguiente, el número de átomos en el nivel  $n$  es  $N_n = g_n N'_n$ , donde  $N'_n$  se refiere a la población de cualquier estado o estados en el nivel  $N$  y  $g_n$  es la degeneración del  $n$ -ésimo nivel. De la ecuación 1.11 se tiene que las poblaciones de los niveles de energía  $n$  y  $m$  se relacionan por la fórmula

$$\frac{N_n}{g_n} = \frac{N_m}{g_m} e^{-(E_n - E_m)/KT} \quad (1.12)$$

En el cero absoluto todos los átomos estarán en el estado base. El equilibrio térmico, a cualquier temperatura requiere que un estado con una baja energía este más densamente poblado que un estado con más energía <sup>(2)</sup>.

En la figura 1.2 se muestran los diagramas que ilustran los procesos de absorción, emisión espontánea y emisión estimulada.

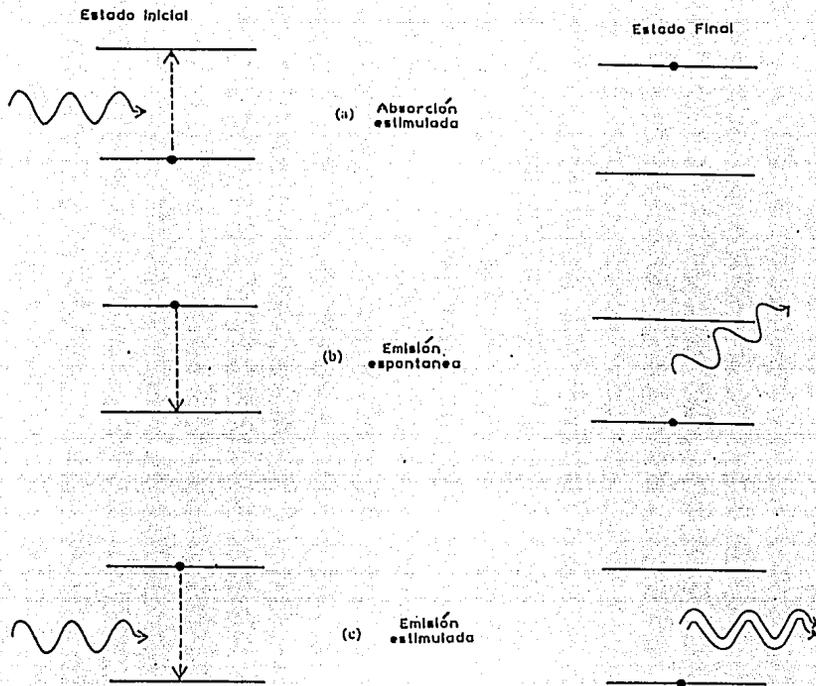


Fig 1.2 Diagramas de niveles de energía ilustrando a) absorción, b) emisión espontánea, y c) emisión estimulada.

Como consecuencia de la absorción de radiación, el equilibrio del ensamble se verá perturbado. Supongamos que se absorbe radiación monocromática. Los átomos serán excitados a niveles arriba del estado base por la absorción de radiación, después quizá retornen directamente al estado base por medio de radiación espontánea o estimulada (en esta última, la emisión

sólo sucede si existe energía electromagnética externa de la frecuencia correspondiente a la diferencia de energía del estado excitado y el estado base), o quizá caigan primero a niveles de energía menor y, posteriormente, al estado base. De esta manera ellos siguen una especie de cascada hacia niveles de menor energía, emitiendo fotones de diferente frecuencia en cada proceso. De la ecuación 1.5, que relaciona energía con frecuencia, se observa que la energía de radiación emitida en los procesos de cascada debe tener frecuencias más bajas que la de la radiación de excitación.

Considerese ahora un ensamble que no necesariamente está en equilibrio térmico y designemos nuevamente el número de átomos por unidad de volumen en el estado  $n$  por  $N_n$ . Asumiendo que  $n > m$ . El número de transiciones del nivel  $n$  al  $m$  será  $(A_{nm} + u_{\nu} B_{nm}) N_n$ . Este ensamble se dice que contiene una *inversión de población* y no está en equilibrio termodinámico. Significa que se ha encontrado un proceso en el que  $N_n > N_m$ , situación en la que el material radiará en forma espontánea<sup>(2)</sup>.

### 1.3 ANCHO Y FORMA DE LINEAS ESPECTRALES.

Hasta aquí se ha supuesto, como idealización matemática, que las líneas espectrales no tienen ancho, esto no es cierto por las razones que se exponen a continuación.

#### Absorción de radiación.

Consideremos un haz colimado perfectamente monocromático que

pasa a través de un material absorbedor. Por simplicidad asumiremos que sólo existe una transición electrónica relevante que ocurre entre los niveles de energía  $E_1$  y  $E_2$ . Entonces, el cambio en la irradiancia del haz como función de la distancia recorrida dentro del material está dado por

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (1.13)$$

donde  $\alpha$  es una constante de proporcionalidad llamada *coeficiente de absorción*, que depende del material. En realidad el coeficiente de absorción es una función de la frecuencia, i.e.  $\alpha = \alpha(\nu)$ , cuando la radiación incidente no es monocromática. Se tiene entonces que la intensidad de luz absorbida (fig. 1.3) por un material es función de la frecuencia, provocando esto el ensanchamiento de una línea. El ancho total de la curva de absorción donde la intensidad tiene el valor de la mitad de su pico, es el ancho de la línea.

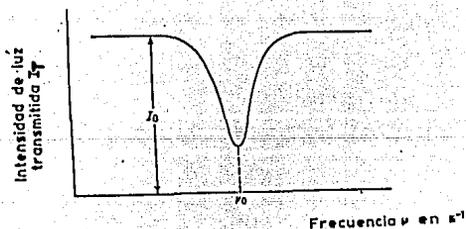


Fig 1.3 Una línea de absorción.

### Ensamchamiento Doppler y Colisional.

El ancho de una línea atómica, llamado ancho de banda natural o intrínseco, es extremadamente pequeño ya que no se toma en cuenta la interacción con otros átomos y se supone además que el átomo está en reposo. Hay un límite teórico del ancho de banda bajo estas circunstancias, sin embargo este ensanchamiento es despreciable en comparación al producido por las variaciones de frecuencia, que son resultado del movimiento térmico y al producido por las colisiones atómicas.

La vibración térmica da lugar al *ensanchamiento Doppler*  $\Delta\nu_D$

$$\Delta\nu_D = 7.162 \left( \frac{T}{M} \right)^{1/2} \nu_0 \quad (1.14)$$

donde  $M$  es el peso molecular y  $T$  la temperatura absoluta. Es importante notar que este ancho de banda, para la línea dada  $\nu_0$ , depende sólo de la temperatura del gas.

La segunda causa importante del ensanchamiento de líneas en un gas, es la colisión entre partículas radiantes (átomos o moléculas), y la consecuente interrupción de los procesos radiativos, debido a cambios en la energía por procesos no radiativos.

Lorentz mostró que cuando la frecuencia asociada a las colisiones es pequeña comparada con la frecuencia no perturbada  $\nu_0$ , la siguiente expresión describe la distribución de frecuencia por ensanchamiento de una línea debido a las colisiones

$$g(\nu) = \frac{\Delta\nu_c}{2\pi} \frac{1}{(\nu - \nu_0)^2 + (\Delta\nu_c/2)^2} \quad (1.15)$$

$\nu_0$  es la frecuencia central de la radiación que no toma en cuenta las colisiones y  $\Delta\nu_c$  es el ancho medio de la curva<sup>(2)</sup>.

De tal manera que el ancho  $\Delta\nu_c$  se relaciona con el tiempo  $\tau$  entre colisiones. Como la frecuencia de colisiones es proporcional a la densidad del gas, entonces el ensanchamiento de Lorentz es también proporcional a la densidad. En las lámparas de baja presión existen menos colisiones entre partículas, lo que produce un ensanchamiento de líneas menor.

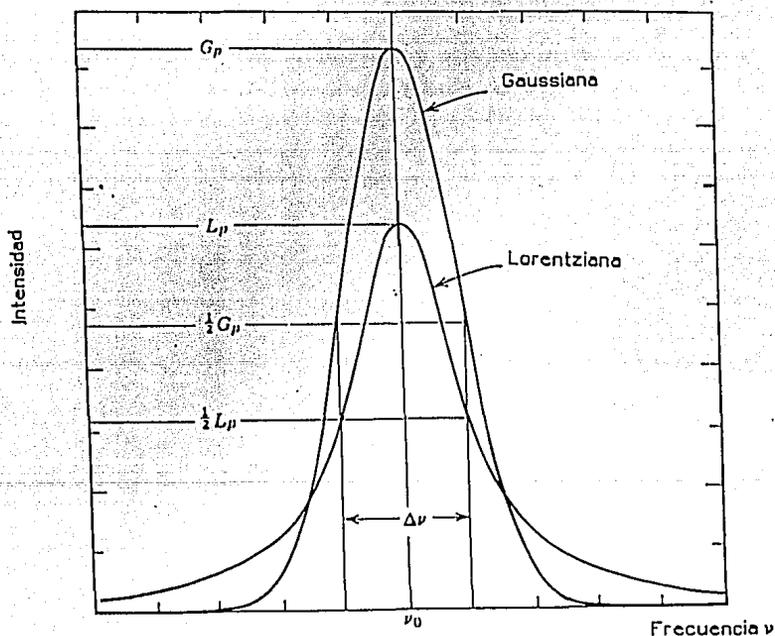


Fig 1.4 Línea Gaussiana y Lorentziana con ancho común de línea.  $G_p$  y  $L_p$  denotan las intensidades máximas.

Aunque el ensanchamiento Doppler y el colisional resultan en una distribución de frecuencias en forma de campana, estas curvas son diferentes. Lo que se ilustra en la figura anterior (1.4), que muestra curvas del tipo de Gauss y de Lorentz del mismo ancho de línea graficadas en la misma escala. El pico de la Gaussiana es mayor que el de la Lorentziana por casi un 50%.

Estos factores de ensachamiento se producen al mismo tiempo y su combinación genera perfiles de línea más complejos. Frecuentemente, uno de estos factores predomina sobre el otro, en tal caso, los cálculos se hacen sólo para el factor que es importante, ya que se espera que el otro sea despreciable. En las lámparas de alta presión, como existe un número mayor de colisiones entre moléculas, las líneas tendrán un ensanchamiento colisional grande en comparación al ensanchamiento térmico. Cuando la temperatura sea alta y la presión baja, el ensanchamiento se deberá más a efectos térmicos.

---

## INSTRUMENTACION ASOCIADA A LA DETECCION DE RADIACION

Los elementos asociados a los procesos de mediciones de longitudes de onda, perfiles de líneas, detección y transporte de radiación son: los espectrómetros, las fibras ópticas y los detectores de radiación. Los espectrómetros son usados para dispersar la radiación en sus diferentes componentes de longitud de onda. La señal dispersada se registra en un detector de radiación. Para transportar la radiación del lugar que se genera a otro diferente, se pueden utilizar fibras ópticas. De estos tres elementos trata el presente capítulo.

### 2.1 ESPECTROMETROS.

Los espectrómetros fueron los primeros instrumentos utilizados para medir longitudes de onda y siguen guardando su posición en los laboratorios de espectroscopía. El funcionamiento de este aparato y las características importantes del mismo, se describen a continuación.

#### Funcionamiento de un espectrómetro.

Los espectrómetros utilizan rejillas o prismas para descomponer la radiación en sus diferentes longitudes de onda. Algunos requieren de lentes para colimar y enfocar la luz mientras que otros necesitan espejos. De la amplia gama de

espectrometros existen dos diseños que son los más comunes <sup>(4)</sup>:

— Czerny-Turner. Consta de dos espejos cóncavo-esféricos. El primero de ellos colima la luz incidente sobre una rejilla de difracción, y el segundo enfoca la luz después de que es difractada.

— Erbert. Utiliza un sólo espejo cóncavo-esférico que sirve lo mismo para colimar la luz, que para enfocarla.

El diseño Czerny-Turner, cuyo esquema se muestra en la figura 2.1, es preferido sobre el otro ya que sus niveles de pérdida de luz son más bajos.

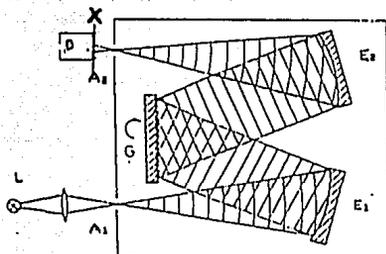


Fig 2.1 Espectrómetro tipo Czerny-Turner.

La fuente de luz  $L$  está enfocada en la rendija de entrada  $A_1$ , que esta colocada en el plano focal de un espejo colimador esférico  $E_1$ . El haz se refleja hacia una rejilla de difracción  $G$ , donde es difractado un ángulo  $\theta(\lambda)$  dependiendo de la longitud de onda. El espejo esférico  $E_2$  forma una imagen  $A_2(\lambda)$ , de  $A_1$ , sobre un plano  $x$  en el que se coloca un detector. La posición  $x(\lambda)$  de esta imagen en el plano focal de  $E_2$  es, entonces, una función de la longitud de onda <sup>(4)</sup>.

Si el sistema de detección usa película fotográfica al espectrómetro se le conoce con el nombre de *espectrógrafo*. Si la detección es fotoeléctrica, se le conoce con el nombre de *monocromador*.

Puesto que los espectrómetros descritos utilizan una rejilla de difracción expliquemos en qué consiste. Una rejilla consta de una serie de canales paralelos rayados en una superficie óptica, plana o cóncava, de algún material. Clásicamente el rayado se hace mecánicamente utilizando una herramienta de diamante, pero también puede lograrse mediante técnicas holográficas. Las rejillas se caracterizan por un *refuerzo* y por la *densidad de líneas*. El refuerzo es la longitud de onda en donde la rejilla tiene su mayor eficiencia. La densidad de líneas es el número de canales por milímetro que existen en la superficie óptica.

#### Parámetros importantes de un espectrómetro.

En la selección del tipo adecuado de espectrómetro, para un experimento particular, se deben tomar en cuenta algunas características básicas que son importantes y las cuales se mencionan a continuación<sup>(5)</sup>.

— *Resolución*. Especifica la mínima separación  $\Delta\lambda$  que necesita haber entre dos líneas espectrales para que ambas sean perfectamente distinguibles.

— *Apertura o  $f/n$* . Es la razón de la distancia focal del espectrómetro al diámetro de la rejilla. Un número pequeño de

$f/n$  implica una apertura grande y viceversa. Una apertura grande implica una mayor recolección de radiación, pero una resolución pequeña. Una apertura pequeña recolecta una pequeña cantidad de luz pero finalmente, la resuelve mejor.

— *Direccionalidad*. Es la efectividad con la que un espectrómetro transmite la radiación. Está definida como la razón entre la cantidad de radiación que entra al espectrómetro y la radiación que sale del mismo. Matemáticamente está definida como

$$\frac{\pi D h}{4 (f/n)^2} (R_1 R_2 R_3 \dots R_n R_x) \quad (2.1)$$

donde  $D$ =dispersión (expresada clásicamente en  $\text{mm/nm}$ ),  $h$ =altura de la apertura en  $\text{mm}$ ,  $R_1 \dots R_n$ =reflectividades en los espejos, y  $R_x$  la eficiencia espectral de la rejilla.

— *Dispersión*. Está definida clásicamente como la longitud en el plano focal, expresada en  $\text{mm}$ , en la que se tiene un intervalo espectral equivalente a un  $\text{nm}$ . Es más común referirse a la dispersión como el rango espectral (en  $\text{nm}$ ) que abarca un sólo  $\text{mm}$  del plano focal.

— *Distancia focal*. Es la distancia entre la ranura y la distancia focal del espectrómetro. Generalmente, una distancia focal más grande aumentará la dispersión lineal.

— *Banda-pasante en  $\text{nm}$* . Es la resolución de un espectrómetro como función de su ancho de ranura. Se obtiene por el producto de la dispersión lineal y el ancho de ranura.

— *Número de orden*. Es un número entero que representa múltiplos de una longitud de onda dada. Cuando un espectrómetro

deja pasar una longitud de onda de 800nm, por ejemplo, múltiplos de otras longitudes de onda (que puede ser el segundo orden de 400nm) también pueden pasar. En casos en donde la transmisión de ordenes más altos causen problemas, se pueden usar filtros de orden para impedir el paso de la radiación indeseada.

— *Aberraciones*. Son imperfecciones en la formación de las imágenes debido al diseño óptico.

— *Pérdidas de luz*. Es radiación que se pierde debido a irregularidades en la rejilla y a las reflexiones múltiples entre las superficies ópticas de los espejos.

## 2.2. DETECTORES.

Hay dos grupos de detectores: *detectores térmicos* y *fotodetectores (cuánticos)*.

Los detectores térmicos se basan en un aumento en la temperatura causado por la radiación incidente. El elemento sensor está generalmente ennegrecido para producir una respuesta independiente de la longitud de onda incidente, aspecto que los diferencia de los detectores cuánticos. Esta característica positiva se contrarresta, en general, por su gran lentitud de respuesta. Los detectores térmicos incluyen: *celdas Golay*, *bolómetros*, *termopares* y *termopilas*, y *piroeléctricos* <sup>(5)</sup>.

Los detectores cuánticos son aquellos que convierten un flujo de fotones en una corriente eléctrica. El término

"detector cuántico" implica que existe una correspondencia directa entre el número de fotones absorbidos y la cantidad de portadores eléctricos (huecos o electrones) generados.

Ambos grupos tienen características que es necesario tomar en cuenta antes de decidirse a utilizar alguno en particular.

i) Intervalo espectral de respuesta.

ii) Magnitud de respuesta que se pueda distinguir del ruido, a un nivel dado de radiación incidente.

iii) Capacidad de absorción de radiación sin daño del detector.

iv) Linealidad entre su respuesta y la radiación incidente.

v) Velocidad de respuesta.

Otras consideraciones de importancia son el costo y el tipo de aparatos complementarios (electrónicos, ópticos, de refrigeración, etc.) necesarios para operar un detector en particular.

#### Parámetros fundamentales de un detector.

A continuación se definirán los parámetros que caracterizan un detector<sup>(5,6)</sup>.

— *Responsividad Espectral*. Se denotada por  $R$ , es la señal de salida del detector, medida en volts o amperes (rms), por unidad de potencia de radiación espectral incidente, medida en watts. Se puede, como variante, definir la responsividad espectral, como  $R(\lambda)$ , para una radiación incidente monocromática de longitud de onda  $\lambda$ .

— *Eficiencia Cuántica*. Se denota por  $\eta$ , de un fotodetector, es el número de electrones producidos por fotón incidente. Las eficiencias cuánticas para diferentes fotodetectores varían entre 0.001 y 0.035 y dependen también de la longitud de onda.

— *Relación señal-ruido*. Está definida como el cociente entre la señal rms de salida del detector, medida en amperes o volts, y el valor rms del ruido, también medido en amperes o volts. La relación señal-ruido es una cantidad adimensional. El ruido, que tiene una distribución azarosa puede ser originado por la temperatura del detector, la electrónica asociada (si es aplicable), o por la frecuencia de la señal de modulación (si es aplicable).

— *Potencia Equivalente de Ruido (PER)*. Es el valor rms de la potencia radiante incidente, medida en watts, necesaria para producir una señal de salida igual al ruido del detector; es decir, que la relación entre la señal producida por la potencia radiante incidente mencionada y la producida por el ruido, debe ser igual a uno. Esta cantidad es una función de la longitud de onda y su determinación depende de la frecuencia de modulación. Un alto valor de PER significa que el detector no es muy bueno.

— *Detectividad (D)*. Está definida como el inverso de la potencia equivalente de ruido.

— *Detectividad Específica (D<sup>•</sup>)*. Este es un parámetro más usado que la detectividad. Está definido como la detectividad D multiplicada por la raíz cuadrada del área activa del detector y por la raíz cuadrada del ruido de banda pasante. Esten

factores de normalización fueron escogidos debido a que la PER de muchos detectores es proporcional a la raíz cuadrada de ambos; del área activa y del ruido de banda pasante.  $D$  y  $D^*$  son funciones de la longitud de onda y su determinación dependen de las condiciones de medición, así como de la frecuencia de modulación usada.

— *Tiempo de Respuesta.* El tiempo de respuesta (o constante de tiempo), denotado por  $\tau$ , es el tiempo, medido en segundos, requerido para que la salida del detector crezca, desde un estado de valor bajo hasta un estado de valor alto. Cuando un nivel estable de energía radiante incide instantáneamente en el área activa del detector. Para detectores que tienen una salida que crece temporalmente de manera exponencial, el tiempo de respuesta es aquél en el que la salida alcanza un valor igual a  $(1-1/e)=0.632$  de su valor final. Después de un tiempo de  $5\tau$ , la salida del detector tendrá aproximadamente un 99% de su valor final.

#### Detectores cuánticos.

Como el interés a lo largo de este trabajo está centrado en los detectores cuánticos<sup>(3,4,5)</sup>, se hace más énfasis en ellos.

Ya se ha mencionado que este tipo de detectores convierten un flujo de fotones en una corriente eléctrica, la relación de la corriente eléctrica generada (portadores por segundo) a los fotones absorbidos, es la eficiencia cuántica:

$$\eta = \frac{\text{número de portadores generados}}{\text{número de fotones absorbidos}} \quad (2.2)$$

suponiendo, en primera aproximación, que cada portador generado se recolecta por el circuito.

Estos detectores se basan en el *efecto fotoeléctrico interno* o en el *efecto fotoeléctrico externo*.

Un efecto fotoeléctrico externo (o fotoemisión) ocurre cuando la energía de un fotón es lo suficientemente alta para arrancar electrones de la superficie de un material fotosensitivo, siempre y cuando la energía del fotón sea más grande que la función de trabajo fotoeléctrico del material.

Un efecto fotoeléctrico interno ocurre cuando la energía del fotón es muy pequeña para arrancar un electrón, pero es lo suficientemente alta para llevar un portador de carga de la banda de valencia a la banda de conducción, en un semiconductor. Dos efectos fotoeléctricos internos de importancia son el de la *fotoconductividad* y el *fotovoltaico*.

El efecto fotoconductor es observado cuando los fotones son absorbidos por el material fotoconductor (semiconductor), creando electrones que pasan a la banda de conducción e incrementan la conductividad del material.

En el efecto fotovoltaico, los portadores de carga son generados en un dispositivo electrónico donde existe una barrera de potencial (por ejemplo, una unión p-n) y con ello dan lugar a una corriente.

Existen varios diferentes arreglos de detectores cuánticos

pero entre los más importantes están los fotomultiplicadores, los fotodiodos de Silicio y los analizadores ópticos multicanal.

a) Fotomultiplicadores.

El fotomultiplicador es un detector que opera con el mecanismo de fotoemisión (efecto fotoeléctrico externo) en unión con el proceso de emisión de electrones secundarios, cuyas características se acoplan con mayor eficiencia a las regiones ultravioleta, visible e infrarrojo cercano. Los elementos que componen el dispositivo son: fotocátodo, dinodos y ánodo colector<sup>(3,5,6)</sup>.

— *Fotocátodo*. Es el elemento del fotomultiplicador en el que se produce la fotoemisión y en el que se generan electrones a partir de los fotones incidentes. Hay una serie de posibles materiales para preparar estos fotocátodos, siendo casi todos ellos compuestos multi-alcalinos. La eficiencia cuántica como función de la longitud de onda para diferentes materiales, se presenta en la figura 2.2. Es interesante mencionar que todo fotocátodo presenta un cierto ritmo de emisión termiónica (que es función de la temperatura) la cual condicionará el valor del ruido y de la sensibilidad del dispositivo. Sin embargo, enfriando el fotocátodo, se puede reducir el valor de esta emisión.

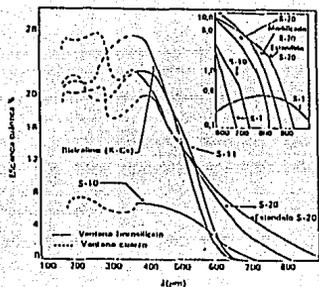


Fig. 2.2 Eficiencia cuántica en función de la longitud de onda para diferentes fotocátodos.

— *Ventana de entrada.* La luz incidente llega al fotocátodo a través de una ventana de entrada cuyas características ópticas determinan el espectro radiante que realmente alcanza al fotocátodo. Las transmisiones de varios materiales típicos para ventanas se presentan en la figura 2.3.

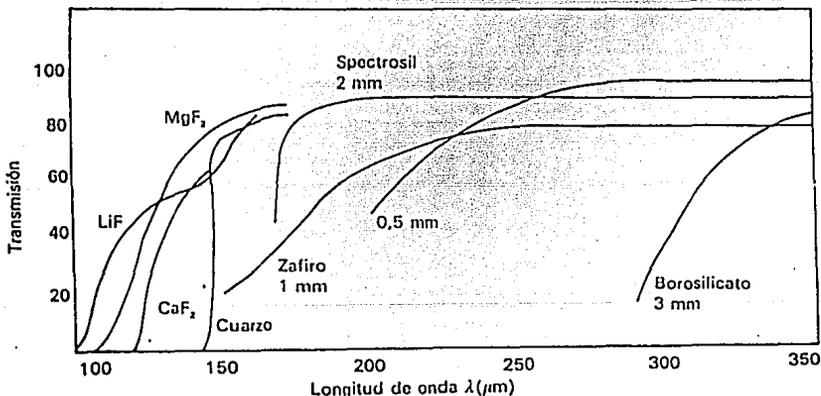


Fig. 2.3 Transmisión de función de la longitud de onda para diferentes materiales usados como ventanas ópticas.

— *Cadena de dinodos.* El fotomultiplicador es un detector cuya amplificación se basa en el hecho experimental de que algunos materiales emiten  $\delta$  electrones nuevos por cada electrón que choca en ellos. Si la energía cinética del electrón incidente es lo suficientemente alta (Típicamente de 100 a 200 eV) entonces  $\delta$  es más grande que 1 y se obtiene amplificación de la corriente que es esencialmente libre de ruido. Si un electrón es emitido por el fotocátodo, choca con el primer ánodo (llamado dinodo 1), este elemento emite  $\delta$  nuevos electrones, y si los voltajes son escogidos correctamente, estos  $\delta$  electrones chocarán con el segundo dinodo (dinodo 2), que emitirá  $\delta^2$  electrones, y así sucesivamente. Es claro que un fotomultiplicador con N dinodos y emisión secundaria  $\delta$  en cada uno de ellos, tendrá una ganancia de

$$G = \delta^N \quad (2.3)$$

Debe enfatizarse que esta ganancia está esencialmente libre de ruido.

Las características fundamentales de los dinodos que determinan las características del fotomultiplicador son: ganancia, linealidad y velocidad de respuesta. Valores típicos de ganancia son de  $10^6$  a  $10^8$ , con tiempos de respuesta que llegan a ser inferiores a los nanosegundos.

#### b) Fotodiodos de silicio.

Los fotodiodos<sup>(3,5)</sup> se basan en el efecto fotoeléctrico interno. Tienen la ventaja de ser pequeños, eficientes, de

buena linealidad, de alta velocidad de respuesta y de ser relativamente baratos. Son muy rápidos en comparación con los fotomultiplicadores pero no tienen una ganancia interna muy grande ya que no hay multiplicación del número de los portadores de carga (huecos o electrones).

Los Fotodiodos más comunes son los de silicio del tipo n-p. La parte más importante de un fotodiodo se encuentra en la union n-p, esto es, en la interfase entre el material tipo-p y el material tipo-n. El material tipo-p es un material cotaminado con impurezas aceptoras que generan vacancias de electrones (huecos). Un material contaminado con impurezas donadoras (exceso de electrones), se llama de tipo-p.

La energía de radiación incidente que alcanza la unión p-n genera pares electrón-hueco que producen una corriente proporcional a la potencia de radiación absorbida.

Los fotodiodos antes descritos pueden operar tanto en el modo de fotoconductividad como en el fotovoltaico. La figura 2.4 ilustra los componentes esenciales del circuito eléctrico usado en los dos modos de operación. El modo de fotoconductividad se usa cuando se requieren tiempos de respuesta rápidos, como en el caso de la medida de pulsos de luz cortos. Prácticamente en todas las demás aplicaciones fotométricas se emplea el modo fotovoltaico debido a que tiene una baja señal de ruido y es menos sensible a cambios de temperatura.

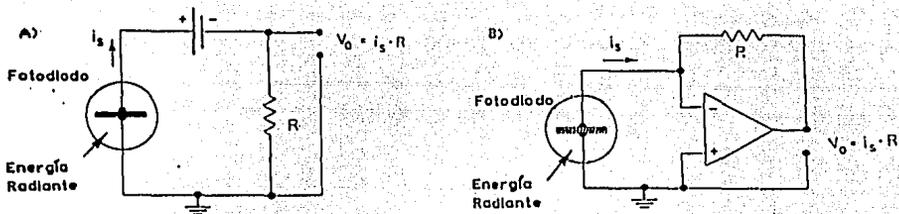


Fig 2.4 Circuito eléctrico requerido para operar un fotodiodo de Silicio en el modo a) fotoconductor, y b) fotovoltaico.

### c) Analizador Óptico Multicanal.

El analizador óptico multicanal (OMA) utilizado en parte del trabajo experimental, consiste de un arreglo 1024 fotodiodos de silicio que ocupan un espacio de 2.5cm, conectados a una placa microcanal por medio de fibras ópticas. La combinación de la alta ganancia de la placa microcanal y el bajo ruido introducido por los fotodiodos, da como resultado un detector capaz de reaccionar a un sólo fotoelectrón. La ganancia se puede variar ajustando el voltaje que pasa a través de la placa microcanal <sup>(7)</sup>.

Los diodos registran e integran el flujo radiativo que incide en ellos a través de lecturas que se hacen por medio de un circuito electrónico basado en un MOSFET. Estas lecturas se transforman en señales que pueden mostrarse en un osciloscopio o en una computadora que incluye un programa para manejar los

datos y grabarlos de una manera fácil y rápida.

Este detector tiene todas las ventajas de los diodos de silicio pero además, si se utiliza un monocromador para dispersar la luz en las diferentes longitudes de onda, dependiendo de la rejilla de éste, puede analizar un intervalo espectral casi instantáneamente, sin embargo, cabe notar, que mientras mayor sea el rango espectral cubierto, será menor la resolución.

### 2.3 FIBRAS OPTICAS.

En muchos experimentos es imposible colocar el detector o el monocromador, de manera que la radiación incida directamente sobre ellos. Lo que se necesita entonces, es transportar la radiación hasta el lugar requerido mediante una fibra optica, o un sistema de lentes. El uso de fibras ópticas se está extendiendo rápidamente debido a características como las siguientes:

- a) Tamaños pequeños.
- b) Bajas perdidas por transmisión.
- c) Gran ancho de banda.
- d) Inmunidad a la interferencia electromagnética. Esto se debe a que la energía electromagnética no lleva la dirección adecuada para ser transmitida a través de la fibra y simplemente es refractada (ver figura 2.5 b).

Una fibra óptica consta, principalmente de un cilindro de vidrio (núcleo) rodeado por una capa (cubierta) que

normalmente es un plástico. El núcleo tiene un índice de refracción  $n_1$  mientras que el índice de la cubierta es  $n_2$ , donde  $n_2 < n_1$ ; típicamente  $n_1 - n_2 \ll 1$ .

Una teoría rigurosa para explicar cómo se propaga una onda electromagnética en la fibra requiere del manejo de las ecuaciones de Maxwell. Sin embargo, se pueden hacer simplificaciones en el análisis si se toma en cuenta que  $\Delta n \ll 1$ , con lo que, haciendo uso de la óptica geométrica, se obtiene el razonamiento intuitivo de tal propagación que toma en cuenta la reflexión de los rayos entre dos medios dieléctricos de diferentes índices de refracción. <sup>(8)</sup>

De acuerdo a la ley de Snell,  $n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$ , la reflexión interna total ocurre cuando el ángulo incidente  $\theta \geq \theta_c$ , siendo  $\theta_c$  el ángulo crítico. Un ángulo de incidencia mayor que el ángulo crítico hace que la luz se refleje totalmente en vez de que se refracte

La expresión del ángulo crítico  $\theta_c$  para reflexión interna total es

$$\theta_c = \sin^{-1}(n_2/n_1) \quad (2.4)$$

La figura 2.5a muestra los casos en los cuales el ángulo de un rayo incidente es menor, mayor o igual al ángulo  $\theta_c$ . Estos mismos casos se muestran para los rayos incidentes en una fibra óptica en la figura 2.5b, algunos de esos rayos sufren reflexión interna total dentro del corazón de la fibra y algunos otros no.

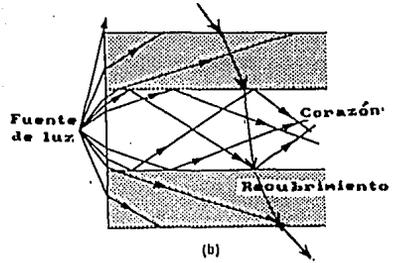
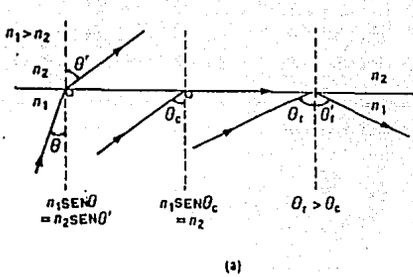


Fig 2.5 a) Refracción de luz entre dos medios con índices de refracción  $n_1$  y  $n_2$   
 b) Reflexiones en la fibra óptica.

Así pues, el trazado de rayos y la reflexión interna total puede explicar el concepto básico del principio de la propagación de ondas dentro de una fibra óptica.

---

DESCRIPCION DE LAS TECNICAS PECVD Y RPJ  
ASI COMO LA DE ANALISIS OPTICO DE PLASMA (OES)

La tecnología del depósito de vapores químicos asistido por plasma (PECVD), también llamada depósito por descarga incandescente, se ha desarrollado tan rápidamente que todavía no se conocen en detalle los procesos físicos de producción o el conocimiento químico de la cinética de formación de la película. Aún con los problemas anteriores, la técnica de PECVD es fundamental en la producción de películas delgadas de suma importancia en la industria, principalmente en la microelectrónica, además es potencialmente valiosa en la fabricación de nuevos dispositivos y síntesis de nuevos materiales. Su éxito se basa en las siguientes ventajas:

- a) Pueden depositarse a bajas temperaturas las películas semiconductoras y aislantes más importantes para dispositivos hechos por multicapas de tal manera que los procesos previos no se afectan.
- b) Los depósitos pueden hacerse sobre grandes áreas, sobre sustratos de muy diversos materiales y geometrías y a costos relativamente bajos.

### 3.1 DESCRIPCION DE LA TECNICA PECVD.

En esta técnica el material fuente para producir el depósito se abastece en forma gaseosa a la cámara de reacción, la cual

continuamente se evacúa por medio de una bomba de vacío. Estos gases fuente son generalmente compuestos moleculares, que sin suministrarles energía no son condensables por sí mismos o por el hecho de mezclarse. En cambio, cuando se les suministra energía mediante un campo eléctrico de radiofrecuencia, se forma un plasma fuera de equilibrio. En el plasma se descomponen los gases precursores, creándose radicales que se condensan sobre un sustrato caliente (típicamente de 200-400<sup>o</sup>C cuando se trata de películas de SiO<sub>2</sub>). A diferencia de la técnica CVD (depósito de vapores químicos), donde los gases precursores son descompuestos suministrándoles energía térmica, en la técnica PECVD los gases se descomponen por impacto de electrones. Precisamente esta es la razón de que en la técnica PECVD el depósito ocurra a temperaturas considerablemente más bajas. Por otro lado en ambas técnicas los materiales precursores son gases que rodean al sustrato lo que en principio favorece hacer depósitos sobre grandes áreas.

En el método de descarga incandescente (o PECVD) existen muchas variantes. Hay variaciones respecto a la frecuencia del campo eléctrico aplicado para producir la descarga. Se han usado frecuencias que van de un intervalo de 0 Hz (descarga dc) hasta varios Gigahertz (descarga de microondas), incluyendo frecuencias intermedias. Otras variantes tienen que ver con los electrodos usados en el acoplamiento de la potencia eléctrica con el plasma. Este puede hacerse inductivamente a través de una bobina externa, o capacitivamente usando electrodos

externos o internos. De toda esta gama de variantes, la técnica PECVD más común es aquella en la cual la energía eléctrica se acopla al plasma capacitivamente con electrodos internos y el campo eléctrico es de radiofrecuencia con un valor de 13.56 MHz (rf), este valor se ha determinado por las autoridades para no interferir con los sistema de comunicaciones.

Los motivos que han llevado a seleccionar esta configuración son varios. Respecto a la frecuencia se ha mostrado que, si es alta, sólo los electrones por ser ligeros pueden seguir el campo eléctrico alterno, mientras que a bajas frecuencias aún los iones pesados pueden seguir el campo eléctrico y golpear la superficie de los electrodos y del depósito. La frecuencia crítica  $\nu_c$ , arriba de la cual los iones no pueden seguir al campo eléctrico alterno, está dada por  $\nu_c = (\mu_1 E_0) / \pi d$  siendo  $\mu_1$  la movilidad electrónica,  $E_0$  la amplitud del campo eléctrico alterno y  $d$  el espaciamiento entre electrodos. Para valores típicos de estos parámetros los iones se vuelven inmóviles en una descarga incandescente generada a frecuencias arriba de 1MHz. Así, se ha preferido la descarga rf por que en ésta el bombardeo iónico sobre la superficie de los sustratos es mucho menor que en su contraparte dc. Además la descarga rf, en comparación con la dc, es más eficiente, e independiente de las características de los electrodos, para generar ionización y sostener la descarga. La presión mínima para generar una descarga aumenta al disminuir la frecuencia, de manera que la descarga dc esta limitada a un intervalo de presiones altas.

Otras manifestaciones de este mismo efecto son que, para una presión dada, la impedancia de una descarga disminuye al aumentar la frecuencia, de manera que se puede generar una mayor corriente a través de la descarga rf, para un voltaje dado. En lo que concierne al acoplamiento, se prefiere al capacitivo sobre el inductivo debido a que en el primero se requiere una potencia rf más pequeña para iniciar y mantener la descarga. Además, los sistemas de acoplamiento capacitivo con electrodos internos son más versátiles y permiten crear en forma relativamente fácil campos eléctricos uniformes, dando como resultado que se puedan depositar películas uniformes sobre grandes áreas. Por el contrario, el acoplamiento inductivo en tubos conduce a significantes variaciones radiales y longitudinales en la intensidad de la descarga, por lo que resulta más difícil obtener depósitos uniformes.

Un reactor para PECVD típico es un sistema en el cual la descarga se genera entre dos electrodos paralelos, ambos en forma de disco. El sustrato generalmente va sujeto mediante un portamuestras al electrodo eléctricamente aterrizado. Las razones de flujo de los gases fuente que entran a la cámara de depósito se miden y controlan por controladores de flujo de masa. La presión total de la mezcla de gases durante el depósito se mide con un manómetro y se regula por una válvula de garganta. La temperatura del sustrato se sostiene en el valor deseado mediante un calentador alimentado por un regulador de temperatura. La potencia eléctrica se proporciona

mediante un generador de radiofrecuencias y se acopla a la descarga mediante el uso de un circuito de acoplamiento entre el generador y la cámara de reacción, cuyo propósito es incrementar la disipación de potencia en la descarga. El prevacío de limpieza y la extracción de los gases de la cámara en el momento del depósito se hace mediante un arreglo de bombas usadas en forma cíclica. Un esquema de como está constituido este sistema se muestra en la figura 3.1. En este tipo de reactor ya muy específico, aspectos geométricos

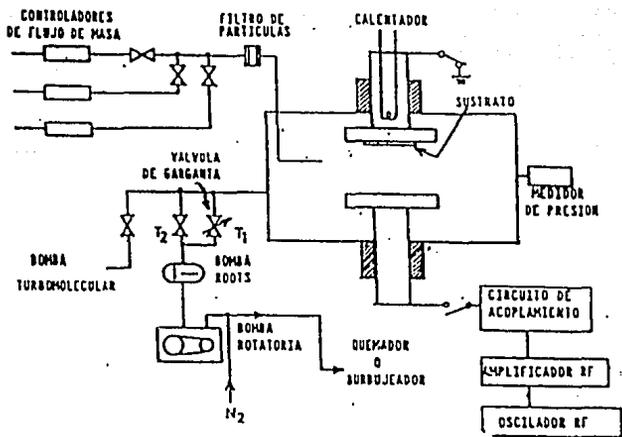


Fig 3.1 Esquema de un sistema de PECVD.

tales como el área de los electrodos y su distancia de separación, inciden de manera importante en la calidad de los depósitos. <sup>(9)</sup>

Entonces, considerando un reactor para PECVD con una

Otras manifestaciones de este mismo efecto son que, para una presión dada, la impedancia de una descarga disminuye al aumentar la frecuencia, de manera que se puede generar una mayor corriente a través de la descarga rf, para un voltaje dado. En lo que concierne al acoplamiento, se prefiere al capacitivo sobre el inductivo debido a que en el primero se requiere una potencia rf más pequeña para iniciar y mantener la descarga. Además, los sistemas de acoplamiento capacitivo con electrodos internos son más versátiles y permiten crear en forma relativamente fácil campos eléctricos uniformes, dando como resultado que se puedan depositar películas uniformes sobre grandes áreas. Por el contrario, el acoplamiento inductivo en tubos conduce a significantes variaciones radiales y longitudinales en la intensidad de la descarga, por lo que resulta más difícil obtener depósitos uniformes.

Un reactor para PECVD típico es un sistema en el cual la descarga se genera entre dos electrodos paralelos, ambos en forma de disco. El sustrato generalmente va sujeto mediante un portamuestras al electrodo eléctricamente aterrizado. Las razones de flujo de los gases fuente que entran a la cámara de depósito se miden y controlan por controladores de flujo de masa. La presión total de la mezcla de gases durante el depósito se mide con un manómetro y se regula por una válvula de garganta. La temperatura del sustrato se sostiene en el valor deseado mediante un calentador alimentado por un regulador de temperatura. La potencia eléctrica se proporciona

mediante un generador de radiofrecuencias y se acopla a la descarga mediante el uso de un circuito de acoplamiento entre el generador y la cámara de reacción, cuyo propósito es incrementar la disipación de potencia en la descarga. El prevacío de limpieza y la extracción de los gases de la cámara en el momento del depósito se hace mediante un arreglo de bombas usadas en forma cíclica. Un esquema de como está constituido este sistema se muestra en la figura 3.1. En este tipo de reactor ya muy específico, aspectos geométricos

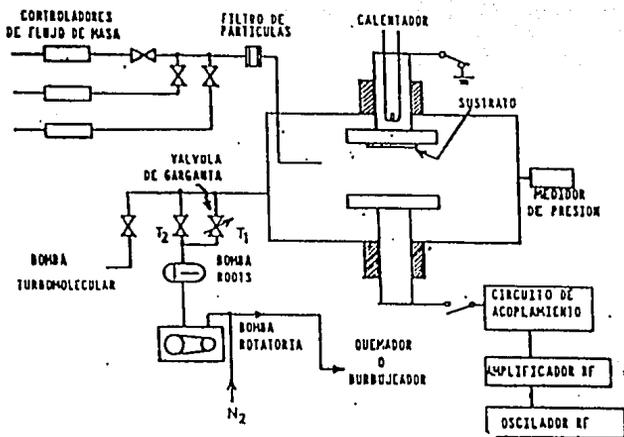


Fig 3.1 Esquema de un sistema de PECVD.

tales como el área de los electrodos y su distancia de separación, inciden de manera importante en la calidad de los depósitos. <sup>(9)</sup>

Entonces, considerando un reactor para PECVD con una

Otras manifestaciones de este mismo efecto son que, para una presión dada, la impedancia de una descarga disminuye al aumentar la frecuencia, de manera que se puede generar una mayor corriente a través de la descarga rf, para un voltaje dado. En lo que concierne al acoplamiento, se prefiere al capacitivo sobre el inductivo debido a que en el primero se requiere una potencia rf más pequeña para iniciar y mantener la descarga. Además, los sistemas de acoplamiento capacitivo con electrodos internos son más versátiles y permiten crear en forma relativamente fácil campos eléctricos uniformes, dando como resultado que se puedan depositar películas uniformes sobre grandes áreas. Por el contrario, el acoplamiento inductivo en tubos conduce a significantes variaciones radiales y longitudinales en la intensidad de la descarga, por lo que resulta más difícil obtener depósitos uniformes.

Un reactor para PECVD típico es un sistema en el cual la descarga se genera entre dos electrodos paralelos, ambos en forma de disco. El sustrato generalmente va sujeto mediante un portamuestras al electrodo eléctricamente aterrizado. Las razones de flujo de los gases fuente que entran a la cámara de depósito se miden y controlan por controladores de flujo de masa. La presión total de la mezcla de gases durante el depósito se mide con un manómetro y se regula por una válvula de garganta. La temperatura del sustrato se sostiene en el valor deseado mediante un calentador alimentado por un regulador de temperatura. La potencia eléctrica se proporciona

mediante un generador de radiofrecuencias y se acopla a la descarga mediante el uso de un circuito de acoplamiento entre el generador y la cámara de reacción, cuyo propósito es incrementar la disipación de potencia en la descarga. El prevacío de limpieza y la extracción de los gases de la cámara en el momento del depósito se hace mediante un arreglo de bombas usadas en forma cíclica. Un esquema de como está constituido este sistema se muestra en la figura 3.1. En este tipo de reactor ya muy específico, aspectos geométricos

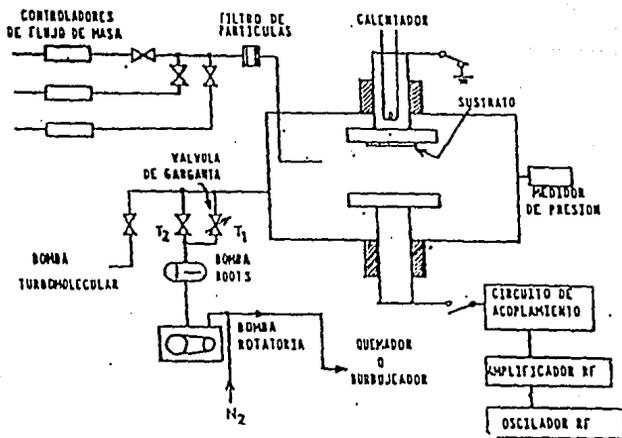


Fig 3.1 Esquema de un sistema de PECVD.

tales como el área de los electrodos y su distancia de separación, inciden de manera importante en la calidad de los depósitos. <sup>(9)</sup>

Entonces, considerando un reactor para PECVD con una

geometría dada, los parámetros relevantes para el depósito son:

a) las razones del flujo de gases, b) la presión total del gas, c) la temperatura del sustrato y d) la densidad de potencia rf (definida como la potencia dividida entre el área de uno de los electrodos). La combinación de estos parámetros determinan la tasa de depósito y las propiedades de las películas. A diferencia de otros métodos, en el PECVD no es sencillo determinar las condiciones de depósito que producen películas con las características deseadas. Esto se debe a que, dado el número de parámetros relevantes, es imposible cubrir todas las combinaciones posibles, además de que los parámetros en general son interdependientes. La manera normal de proceder para hacer un depósito, es basarse en resultados empíricos obtenidos por depósitos similares al deseado, y/o en las predicciones de los pocos modelos teóricos con los que se cuenta.

### 3.2 NATURALEZA DEL PLASMA.

En forma resumida, el plasma se genera de la siguiente manera <sup>(9)</sup>. En las condiciones iniciales el gas se encuentra ligeramente ionizado, es decir está compuesto casi en su totalidad por moléculas neutras y solamente unos cuantos iones y electrones libres que son producidos por radiación de fondo. Durante la aplicación del campo eléctrico oscilante de alta frecuencia, los electrones libres, por ser ligeros, recogen mucha energía de este campo, mientras que los iones por ser pesados ganan muy poca. Los electrones adquieren suficiente

energía (varios eV) para fragmentar, excitar o ionizar a las moléculas del gas mediante colisiones. Se producen así más iones y electrones secundarios que son nuevamente acelerados por el campo eléctrico, generándose un proceso en avalancha. Además de los procesos antes mencionados ocurren los inversos, como reacciones químicas, relajamiento y recombinación. De esta manera se genera y se sustenta una descarga incandescente en la cual se produce una gran variedad de nuevas especies que incluyen átomos, moléculas y radicales libres en estados estables y metaestables. Estos últimos productos son activos químicamente y así pueden servir como precursores a la formación de nuevos compuestos estables.

La descargas incandescentes producen un tipo particular de plasma caracterizado por sus densidades y energías electrónicas. Los plasmas usados para depositar películas tienen típicamente densidades electrónicas entre  $10^9$  y  $10^{12}$   $\text{cm}^{-3}$  y energías electrónicas promedio de 1 a 10 eV mientras que la densidad de especies neutras es de  $10^{13}$  a  $10^{16}$   $\text{cm}^{-3}$  con energías cinéticas promedio de centésimas de electrón-volts. Ya que en el plasma la concentración de iones es aproximadamente igual a la concentración de electrones, el grado de ionización resulta ser del orden de  $10^{-4}$ . Los plasmas que satisfacen esto se denominan ligeramente ionizados. La diferencia tan grande entre las energías cinéticas promedio de las especies neutras y de los electrones hace posible tener la temperatura T del gas en un valor muy cercano al ambiente al mismo tiempo que los

electrones son lo suficientemente energéticos para causar la ruptura de enlaces moleculares.

Una consecuencia importante es que al chocar un electrón con un ión o átomo le transfiere energía interna pero no energía cinética. Por otro lado, partículas de masas iguales se transfieren entre sí diferentes cantidades de energía cinética mediante colisiones elásticas. Todo esto origina que los electrones tengan una distribución de energías centrada en un valor muy distinto al de los iones y partículas neutras, y explica por que el sistema no llega al equilibrio térmico.<sup>(9)</sup>

Formalmente la ecuación que describe el comportamiento de la distribución de velocidades electrónica es la ecuación de Boltzmann. Esta ecuación puede ser extremadamente complicada, pero si se desprecian las colisiones inelásticas de los electrones, se puede hacer la aproximación a una distribución de

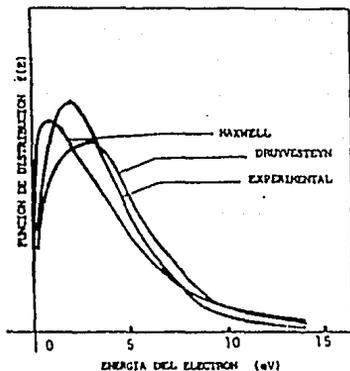


Fig 3.2 Función de distribución de energía electrónica.

Maxwell-Boltzmann o a una de Druyvesten. En la figura 3.2 se muestran las aproximaciones teóricas junto con la distribución de energía de los electrones en una descarga incandescente de silano ( $\text{SiH}_4$ ), medida experimentalmente por el método de punta de prueba de Langmuir.

La función de distribución de energía de los electrones es importante porque a partir de ella se pueden determinar las constantes de las tasas de reacción que envuelven las colisiones inelásticas electrón-molécula. Esto permite hacer una descripción más detallada de los procesos que ocurren en el plasma y algunas predicciones sobre como se alteran estos al cambiar los parámetros relevantes para un depósito. <sup>(9)</sup>

### 3.3 FORMACION DE LAS PELICULAS.

En la formación de las películas una cuestión fundamental es la de determinar cuales especies contribuyen predominantemente al crecimiento de las mismas. Al respecto, la mayoría de las publicaciones sugieren que las especies más abundantes en el plasma son las que más contribuyen. Ahora bien, en una descarga incandescente típica, la densidad de especies neutras resulta ser mucho mayor que las especies con carga eléctrica. Debido a esto, en la mayoría de los modelos se ha supuesto que la contribución de los iones al crecimiento de la película en un proceso de depósito por plasma es mucho menor que la de los radicales neutros. Esto es, que la película se forma predominantemente por el enlace de radicales neutros. A partir

de aquí, la otra cuestión fundamental es, cómo y dónde se llevan a cabo las reacciones que dan lugar a la película. El modelo más usado supone que los radicales neutros creados en el seno del plasma por el proceso de disociación, se transportan posteriormente por difusión hacia el sustrato y hacia las paredes en donde experimentan una reacción superficial para formar un producto final.

Con base en el modelo anterior de difusión de radicales neutros hacia la superficie del sustrato, se han desarrollado una gran cantidad de trabajos tratando de entender la dinámica de las reacciones superficiales entre radicales neutros que genera el crecimiento de la película. En general estos estudios se han tenido que apoyar en técnicas de diagnóstico de plasmas tales como espectroscopía de emisión óptica, espectroscopía de masas y espectroscopía de infrarrojo, para determinar cuales de las especies neutras son más abundantes en el plasma<sup>(9)</sup>.

#### 3.4 DESCRIPCION DE LA TECNICA RPJ.

En este subcapítulo se describe un nuevo método para depositar películas delgadas, que consiste en un plasma rf de chorro excitado a bajas presiones (método RPJ). Este método se creó originalmente para hacer estudios a intervalos muy altos de depósito (más de  $100\mu\text{m}/\text{min}$ ) de películas de nitruro de silicio en gases  $\text{N}_2 + \text{Si:H}$ , por medio de PECVD. Sin embargo, se encontró que el sistema RPJ, es una fuente excelente de especies activas para los procesos reactivos del plasma, de tal manera que puede

utilizarse para depositar diamante, así como para hacer ataque y espurreo reactivo. Estos procesos extienden sustancialmente las aplicaciones del sistema de depósito por plasmas rf.

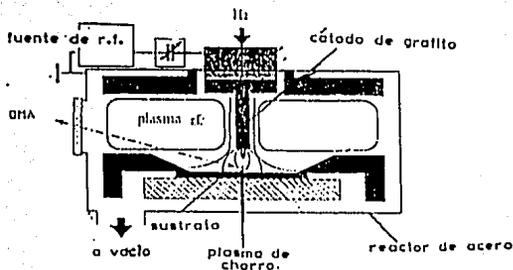
#### Principios del sistema rf de chorro.

Una representación esquemática del sistema RPJ se muestra en la figura 3.3. El sistema consiste de dos electrodos, uno de los cuales es una boquilla conectada a una fuente de potencia rf (comúnmente llamada cátodo hueco) y el otro es todo el reactor, el cual se conecta a la tierra eléctrica. Por la boquilla se introducen los gases de trabajo que a su vez pasan a través del plasma rf. Los parámetros variables del sistema son los siguientes: potencia y presión del plasma, flujo de gases, geometría de la boquilla, distancia de la boquilla al sustrato y temperatura de este último.

El principio de la RPJ se basa en la creación de un espacio de carga entre los electrodos (la boquilla y el sustrato), donde se produce un voltaje d.c. de amplitud oscilante. Las condiciones particulares del plasma rf dan lugar a una descarga local muy intensa dentro del cátodo hueco. La diferencia de la densidad de energía de las especies en la descarga dentro de la boquilla y la de fuera de ella genera una expansión de los gases a velocidades supersónicas, formando un plasma al que se le conoce como plasma de chorro. La utilización del plasma de tipo de cátodo hueco, como fuente, en combinación con el rápido transporte de gas reactivo, dan lugar a una gran actividad

## química del plasma<sup>(11,12)</sup>

Fig.3.3 Representación esquemática del plasma de chorro generado en el sistema RPJ.



A potencias de rf abajo de 20W, se puede generar un plasma rf alrededor del cátodo pero no se excita el plasma de chorro, y sólo cuando el valor de voltaje de dc alcanza varias decenas de volts se produce la descarga dentro de la boquilla.

La presión del gas en el tubo cerca de la zona de la boquilla es de 10 a 100 veces mayor que en la cámara. Se supone que la descarga de chorro empieza cuando las colisiones dentro del cátodo hueco, la emisión electrónica secundaria e incluso la fotoionización, causan una avalancha en el número de electrones que incrementa el grado de ionización del gas.

La técnica RPJ tiene ventajas como las siguientes:

i) La presencia de una preionización estable debido al plasma de rf, causa una fácil excitación de la descarga de chorro lo que origina una excelente estabilidad de operación.

ii) La carga eléctrica y su distribución en los electrodos se adaptan automáticamente a la forma y parámetros de la descarga de chorro. Esto limita la fuga de partículas que se encuentran en el canal del chorro y proporciona estabilidad espacial.

iii) La conductividad y el desplazamiento de corrientes contribuyen al transporte de carga en el sistema. La descarga de chorro es entonces casi insensible a las impurezas dieléctricas del sustrato.

Las partículas activas generadas en la boquilla de un sistema RPJ se transportan a velocidades supersónicas al sustrato, donde se da lugar a un gran número de procesos químicos que resultan en el depósito del material deseado.

En el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM se están realizando estudios de esta técnica para depositar películas de diamante, aunque la aplicación más importante de RPJ está en el ataque de materiales.

### 3.5 ESPECTROSCOPIA DE EMISION OPTICA DE PLASMAS.

La observación *-in situ-* de las especies químicas creadas en una descarga incandescente ha sido de gran utilidad no sólo para el endendimiento de la física y química del plasma, sino también para obtener una reproducibilidad satisfactoria de las propiedades de las películas. La espectroscopía de emisión óptica (OES), la espectroscopía infrarroja y la espectroscopía de masas, son tres técnicas que se han aplicado comúnmente para el estudio de plasmas. Cada una de ellas tiene sus ventajas y limitaciones. En esta sección se describirá la técnica OES ya que fue la utilizada para realizar los estudios experimentales desarrollados en esta tesis.

La técnica OES consiste en registrar la intensidad de

emisión óptica correspondiente a cada longitud de onda de la radiación electromagnética proveniente del plasma. Tal registro constituye un espectro de emisión óptica, a partir del cual se realiza el análisis del plasma. El equipo óptico requerido para aplicar esta técnica es, en este caso, muy simple ya que consiste básicamente en lo siguiente: una fibra óptica o lentes para transportar la luz emitida por el plasma, un sistema de lentes para recolectar y enfocar dicha luz, un monocromador que separa las diversas longitudes de onda del haz colectado y mediante el cual se selecciona la longitud de onda deseada, un fotodetector (generalmente es un fotomultiplicador) que procesa y registra la señal luminosa y una graficadora XY que recibe una señal de voltaje proporcional a la longitud de onda y otra proporcional a la intensidad luminosa. La resolución y el intervalo espectral de un espectro de emisión óptica depende de manera fundamental del equipo utilizado. Para tener acceso a una amplia región espectral se usan lentes de cuarzo. El sistema debe alinearse perfectamente para evitar pérdidas de información (pérdidas de luz) y enfocar la radiación proveniente de la fibra óptica, o del plasma mismo, a la entrada del monocromador. La presencia de órdenes de difracción mayores en la señal a analizar se puede eliminar colocando filtros de orden en la entrada del monocromador. Para algunos experimentos se reemplaza el fotomultiplicador por un analizador óptico multicanal (OMA) que, como se mencionó en el capítulo anterior, puede registrar simultáneamente una porción

del espectro (dependiendo de la dispersión del monocromador) sin tener que hacer barridos en las diferentes longitudes de onda. Además este tiene una eficiencia cuántica casi tan buena como la de un fotomultiplicador y puede adquirir datos con mucha más rapidez<sup>(9)</sup>.

Un espectro de emisión óptica típico obtenido de un plasma de N<sub>2</sub>O con el OMA, es como el mostrado en la figura 3.4.

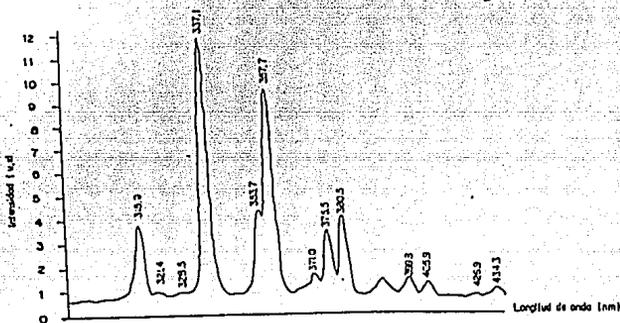


Fig 3.4 Espectro de emisión típico obtenido con el OMA. El gas usado fue N<sub>2</sub>O en flujo de 5 sccm, potencia de 60 W y presión de 350 mT.

El análisis del plasma se basa en la identificación de los picos correspondientes a cada una de las especies, y en los cambios en la intensidad de emisión respecto a las condiciones en el plasma. Las intensidades de emisión de las distintas especies cambian sensiblemente variando la potencia rf, la razón de flujo de gases y la presión. Esto se debe a que cada uno de estos parámetros afecta la densidad de electrones y/o la temperatura electrónica. A su vez esto produce cambios en las reacciones primarias y por lo tanto en la concentración de las diferentes especies que emiten luz. La intensidad de emisión

$I_{kl}$  se relaciona con la concentración  $N_k$  de radicales en estado excitado a través de la siguiente ecuación:

$$I_{kl} \propto N_k P_{kl}(h\nu_{kl}) \quad (3.5)$$

donde  $P_{kl}$  es la probabilidad de transición óptica desde el estado excitado  $k$  hasta el estado base  $l$  y  $h\nu_{kl}$  es la energía del fotón emitido. Así, mediante el espectro de emisión óptica se puede inferir cuales son las especies más abundantes en el plasma.

La técnica OES tiene la ventaja de ser una técnica que no perturba al plasma, además utiliza un sistema de análisis relativamente simple. Mediante esta técnica todas las especies que emiten luz, incluyendo las neutras, se detectan fácil y directamente, a diferencia de la técnica de espectroscopía de masas en la cual para detectar radicales neutros estos tienen que ser llevados a una cámara de ionización.

Evidentemente la técnica OES sólo detecta aquellas especies que emiten luz. Esto introduce algunas limitantes cuando hay radicales que no emiten y que son importantes. Sin embargo, se ha encontrado que para algunos casos, la cantidad de especies que no emiten está relacionada con la intensidad de emisión de otras que si lo hacen. Además se ha observado que existe una correlación entre el producto de la intensidad de emisión óptica de algunos radicales y la tasa de depósito de las películas.

---

## RESULTADOS DE ESTUDIOS OES EN PLASMAS

Este trabajo experimental comprende dos estudios. Uno de ellos se refiere al análisis de la luz emitida por plasmas rf cuyas mezclas y gases se usan en el depósito de películas delgadas de dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) y nitruro de boro (BN). El otro es también un estudio óptico, pero en este caso se analiza la emisión de un plasma rf de chorro utilizado para hacer depósitos de diamante. El trabajo realizado abarca, desde la parametrización de los sistemas espectroscópicos, hasta la obtención de las curvas de variación de intensidad como función de los parámetros del plasma (potencia, presión, flujo, etc.).

### 4.1 APLICACION DE OES AL ESTUDIO DE PLASMAS RF UTILIZADOS PARA DEPOSITAR PELICULAS DE $\text{SiO}_2$ Y BN.

En el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la UNAM se ha utilizado la técnica PECVD para depositar películas delgadas de  $\text{SiO}_2$  y BN, encontrando nuevas mezclas de los gases para depositar películas de  $\text{SiO}_2$  que mejoran la calidad del depósito y disminuyen la cantidad de hidrógeno incorporado. A partir de estos resultados surgió el interés de hacer estudios de emisión óptica del plasma empleado, en función de los parámetros del mismo, con el fin de entender mejor las reacciones químicas que se llevan a cabo.

### Arreglo experimental del sistema OES y PECVD utilizado.

En la figura 4.1 se esquematiza el arreglo experimental utilizado para determinar los elementos y la variación en la intensidad de emisión de las especies que componen un plasma del sistema PECVD.

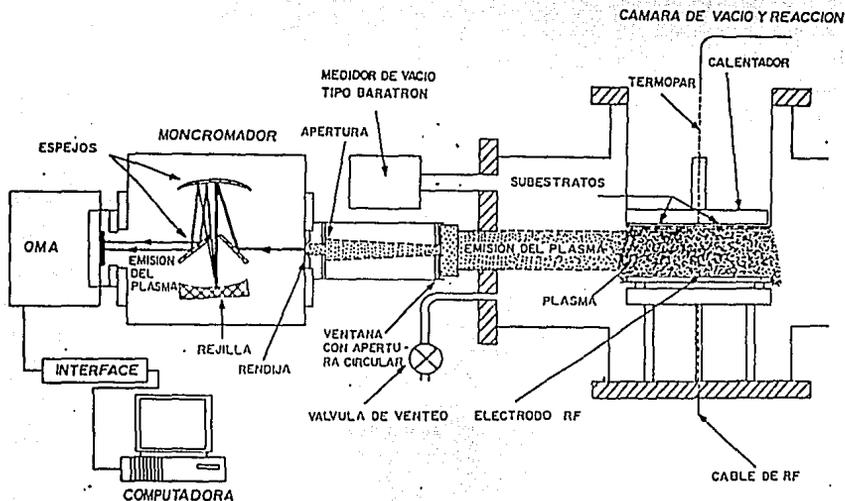


Fig 4.1 Representación esquemática del sistema plasma y el de análisis de emisión óptica.

La descarga rf (de 13.56 MHz) se establece entre dos electrodos capacitivos paralelos que se encuentran dentro de una cámara de reacción hecha de acero inoxidable. El flujo del gas, la presión del mismo y la potencia disipada en el plasma, son variables que se pueden controlar con precisión. La cámara cuenta con una ventana de zafiro que permite el paso de la

radiación emitida por el plasma hacia los aparatos de dispersión y detección.

Fue necesario introducir un arreglo de diafragmas y un telescopio para colimar la luz proveniente del plasma. Se utilizó un monocromador Oriel modelo 77250 de 125mm de distancia focal con una rejilla de difracción de 1200 líneas/mm, una rendija de entrada de  $200\mu\text{m}$  y sin rendija de salida.

Para la detección y el análisis de la radiación emitida por el plasma se utilizó un Analizador Optico Multicanal (OMA) modelo ST-120 Princeton Instruments Inc. El detector (IRY-700S/RG) consiste en un arreglo de 1024 diodos de los cuales sólo 900 están activos. La ganancia se varía con el voltaje aplicado a la placa microcanal, este voltaje puede ser variado entre 500 y 950 V.

Con este arreglo es posible abarcar alrededor de 91.5 nm en cada espectro teniendo una resolución de 0.158 nm por diodo (hay que tomar en cuenta que la resolución no es lineal). El intervalo espectral cubierto en el experimento va desde 276 nm a  $1\mu\text{m}$ .

#### Calibración en longitud de onda.

Un espectro proporcionado por el OMA es como el que se encuentra en la figura 4.2. La intensidad de emisión se encuentra en el eje Y. El eje X da el número de diodo, del arreglo de los 1024, que está registrando la correspondiente

intensidad. Mientras no se conocen las longitudes de onda de los picos observados, y por lo tanto los elementos que los están emitiendo, no se puede obtener ninguna información del espectro. Lo que se necesita entonces, es obtener espectros de elementos como Argón, Neón, Helio, etc., cuyas líneas de emisión son conocidas, identificar estas líneas con los picos del espectro y asociar las correspondientes longitudes de onda a los diodos en los que se encuentra los picos. Por ejemplo, en la misma figura 4.2, el primer pico, que se encuentra centrado en el diodo 188, corresponde a la línea de emisión  $794.738\text{nm}^{(15)}$  (de Argón), el segundo pico se encuentra centrado en el diodo 338 y corresponde a la línea  $771.945\text{nm}$ . Si se hace esto con todos los picos de un espectro, se puede encontrar una función, mediante una aproximación polinomial que relacione el número de diodo con la longitud de onda, lo que constituye una calibración del sistema en longitud de onda. Hay que observar que, en este caso, el número de diodo más pequeño corresponde a la longitud de onda más grande, y viceversa, esto sólo indica que el OMA, por comodidad del arreglo, se puso "acostado". Se debe hacer notar que mientras más picos se identifiquen, tratando de abarcar todo el intervalo de diodos, la aproximación polinomial es mejor. En este sistema, el programa de computación asociado al detector tiene la opción de hacer esta aproximación polinomial si se le proporcionan los datos apropiados.

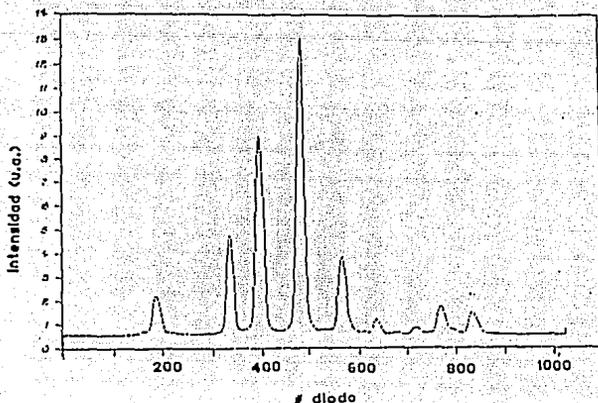


Fig 4.2 Espectro de un plasma de Argón a 30.W de potencia 350 mT de presión, flujo de 75.05 sccm y ganancia de 7.42.

Para obtener el espectro de la figura 4.2 se fijó la rejilla del monocromador en un valor tal, que este último marcó una lectura de 750nm, es por ello que se hace referencia a este espectro como "centrado en 750". Cualquier otro espectro, de cualquier mezcla de gases, obtenido cuando la lectura del monocromador sea 750nm, tiene la misma calibración en longitud de onda y abarcará el mismo intervalo espectral (aproximadamente 91.5nm) que el espectro de la figura 4.2. Calibraciones idénticas se hicieron para zonas centradas en 350, 430, 510, 590, 670, 750, 830, 910 nm (lectura del monocromador) de tal manera que se cubrió una zona espectral total que va desde 276nm a 1 $\mu$ m. En varias de estas zonas un sólo gas no proporciona los picos suficientes para para hacer una buena calibración por lo que se usan picos de otro gases como son N<sub>2</sub>, Xe, He, etc.

Conociendo la longitud de onda de los picos de un espectro cualquiera, se puede buscar en tablas el elemento que emitió la línea correspondiente a la longitud de onda encontrada y, en consecuencia, se pueden conocer los elementos que existen en el plasma y que emiten en la región de estudio.

Estudio de dos parámetros del OMA: ganancia y respuesta de los diodos.

a) Ganancia.

Hay líneas de emisión cuya intensidad no es apreciable a menos que se aumente la ganancia del detector. Para parametrizar esta variable se hicieron dos estudios.

El primero de ellos se refiere a la manera en la que hay que cambiar el parámetro mencionado para mantener la misma intensidad reportada en el detector, en función de la cantidad de luz que llega a los diodos. Se utilizaron filtros neutros de diferentes intensidades, interpuestos entre el OMA y un láser de Helio-Neón de 3 mW, para atenuar la luz emitida por el láser (línea 632.8nm) de manera controlada. La curva obtenida se muestra en la figura 4.3.

En el segundo estudio se observó la variación de la intensidad de una línea en función de la ganancia aplicada al detector. La línea observada, que corresponde a 337.1nm, es emitida por un plasma de rf de N<sub>2</sub> excitado a una potencia de 30W, 350mT de presión y 60sccm de flujo. Se escogió esta línea por ser muy intensa.

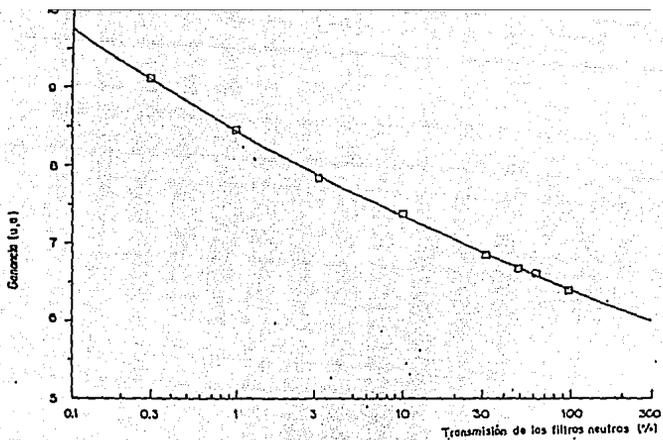


Fig 4.3 Ganancia requerida para mantener la misma intensidad en la línea 632.8 nm de un láser de He-Ne, contra transmisión de diferentes filtros neutros.

La curva obtenida se encuentra en la figura 4.4.

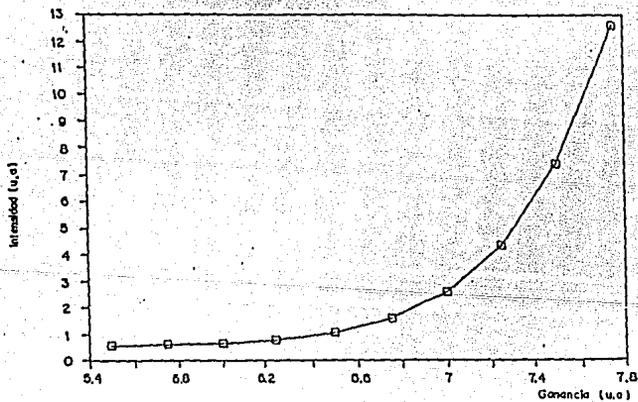
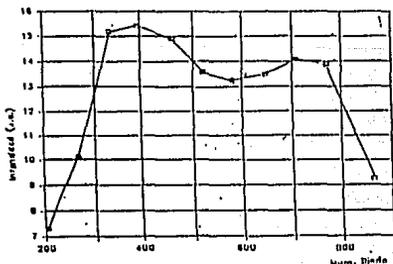


Fig 4.4 Variación de la Intensidad en la línea 337.1 nm, emitida por un plasma de  $N_2$  a 60 W, 350 mT y 60 sccm de flujo, en función de la ganancia aplicada.

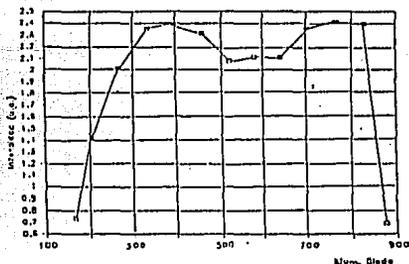
La parametrización de esta variable por medio de las curvas de las figuras 4.1 y 4.2 es importante por que permite normalizar el valor de la intensidad reportada en un espectro, obtenido a una ganancia dada, con la de otro espectro de ganancia distinta.

b) Intensidad en función del numero de diodo.

Observamos también, que la intensidad de una misma línea es diferente dependiendo del diodo en que la registre. Para saber cómo es esta dependencia se procedió de la siguiente manera: utilizando una lámpara de Mercurio como fuente, se movió la rejilla del monocromador para hacer que la línea escogida se situara en diferentes diodos, al mismo tiempo que se tomaba lectura de la intensidad registrada. El procedimiento anterior se hizo para cada una de las diferentes zonas, escogiendo cada vez, la línea de emisión más intensa. La figura 4.5 muestra dos gráficas en donde se observa la variación de intensidad en función del diodo, para dos longitudes de onda diferentes.



(a)



(b)

Fig 4.5 Intensidad vs. diodo para diferentes líneas emitidas por una lámpara de Hg, línea a) 365.02nm y b) 485.34nm.

De las gráficas de la figura 4.5 y de las otras hechas para las demás zonas, se observó las siguientes diferencias y similitudes: las curvas tienen dos máximos, uno de ellos se encuentra por el diodo 400 y el otro entre los diodos 700 y 800, pero tienen la diferencia de que en algunas gráficas el segundo máximo es mayor que el primero (figura 4.5a). Por otro lado, lo que para ciertas curvas es un mínimo (que se encuentra entre los diodos 550 y 650), en otras es un pequeño máximo. Un aspecto importante de estas gráficas, se refiere al hecho de que tanto los máximos como los mínimos, se encuentran dentro de una variación menor al 15% de un valor promedio entre el máximo y el mínimo.

Las curvas obtenidas permiten normalizar la intensidad de una línea observada en un diodo con respecto a la intensidad de la misma línea reportada por un diodo diferente.

### Obtención de espectros en función de los parámetros del plasma.

#### a) Obtención de espectros.

Se obtuvieron espectros de plasmas de gases  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{SiH}_4$  puros y de las mezclas utilizadas en la obtención de películas delgadas de  $\text{SiO}_2$ . También se tomaron espectros de  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{BF}_3$ , así como de sus mezclas, ya que estos son los gases utilizados para depositar películas de BN. Hay que hacer la observación de que se utilizó una cámara para las mezclas de  $\text{SiO}_2$  y otra para las de BN, ya que los residuos del material

dentro de la cámara afectan, tanto a la emisión óptica, como al depósito de la película.

Para los gases y mezclas usados en el depósito de películas de  $\text{SiO}_2$ , las condiciones del plasma fueron las siguientes:

Potencia: 8 a 60 W.

Presión: 0.3 a 1 Torr.

Flujo:  $\text{H}_2$ : 5 a 20 sccm.

$\text{N}_2\text{O}$ : 5 a 60 sccm.

$\text{SiF}_4$ : 0.5 a 2 sccm.

$\text{SiH}_4$ : 1.5 a 3 sccm.

Las condiciones de los espectros asociados a películas de BN se variaron de la siguiente forma:

Potencia: 50 a 150 W.

Presión: 0.5 a 1.5 Torr.

Flujo:  $\text{H}_2$ : 15 a 60 sccm.

$\text{BF}_3$ : 5 a 9.8 sccm.

$\text{N}_2$ : 10 a 80 sccm.

De las observaciones hechas, una de las más importantes se refiere a que, si se toma el espectro de una mezcla de gases que contiene  $\text{N}_2\text{O}$  (para el caso de películas de  $\text{SiO}_2$ ), sólo presentará los picos de este gas. En la situación de las películas de BN los únicos picos que se observan en las mezclas, son los de  $\text{N}_2$ .

La emisión de líneas que sólo pertenecen al  $\text{N}_2$  en la mezcla de los gases empleados para películas de  $\text{SiO}_2$ , se puede explicar en base a los potenciales de disociación. La disociación en el plasma ocurre mediante colisiones entre los electrones y las moléculas de los gases del plasma, la

presencia de  $N_2O$  actúa reduciendo el número de electrones con suficiente energía para romper las moléculas de los demás gases. Dicho de otra manera los electrones ganan energía poco a poco a través de la interacción entre el plasma y el campo eléctrico aplicado, cuando llegan a tener suficiente energía disocian moléculas de  $N_2O$ , pierden su energía y regresan al estado inicial. De modo que quedan muy pocos electrones con energía mayor que la requerida para la disociación de  $N_2O$  y como consecuencia se hace menos probable el rompimiento de las demás moléculas del plasma por colisión de electrones.

El caso del plasma usado en películas de BN la emisión de líneas que sólo pertenecen a  $N_2$  no se puede explicar a través de potenciales de disociación ya que estos, en los diferentes gases que componen la mezcla, son muy parecidos. Sin embargo, estudios que se siguen haciendo en el IIM, en los que se emplea el sistema descrito en el punto 4.2 de este capítulo, revelan la existencia de algunas líneas de Hidrógeno. En consecuencia, habría que hacer más estudios para dar una mejor explicación a este respecto. Lo que si se puede asegurar es que el  $N_2O$  y el  $N_2$  tienen una mejor eficiencia de excitación y emisión, en la zona estudiada, en comparación con los otros gases usados en las mezclas.

b) Curvas de intensidad contra los parámetros del plasma (presión, flujo, potencia).

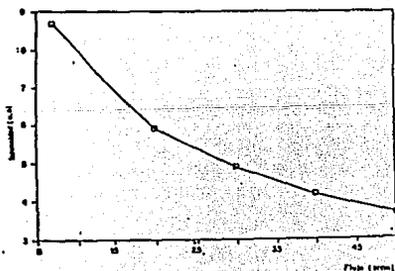
Como las líneas de emisión del  $N_2O$  (que incluyen las de  $N_2$ ) son las únicas que se emiten en los plasmas estudiados, se decidió obtener mayor información de este gas por medio de la variación en la intensidad de sus líneas en función de los parámetros del plasma. La línea utilizada para realizar estudios de intensidad de emisión en función de la presión, potencia y flujo del plasma fue la correspondiente a 337.24nm de  $N_2O$ . Las condiciones del plasma tomaron los siguientes valores:

Potencia: 8 a 60 W.

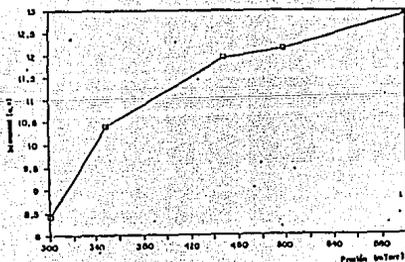
Presión: 300 a 600 mT.

Flujo: 6.7 a 50 sccm.

Las curvas obtenidas se presentan en la figura 4.6.



(a)



(b)

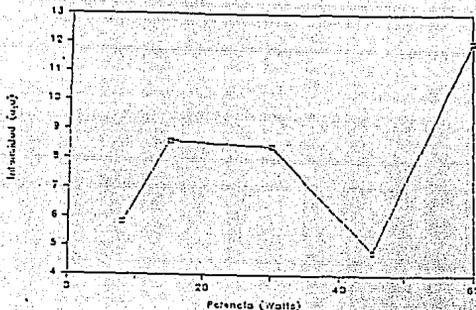


Fig 4.6 Curvas de intensidad de la línea 337.24nm emitida por un plasma de N<sub>2</sub> contra a) presión, b) flujo y, c). potencia

En estas gráficas se observa que al aumentar la presión, la intensidad también lo hace puesto que el número de moléculas es mayor; por otro lado, si el flujo aumenta, la intensidad disminuye, debiéndose esto a que el gas pasa más rápido por la cámara de reacción originando que menos moléculas tengan oportunidad de ser excitadas. Sin embargo, razonamientos tan sencillos como el anterior no pueden explicar por que al aumentar la potencia, y con esto el número de moléculas excitadas, la intensidad no aumenta. Hay que tomar en cuenta que, para diferentes condiciones del plasma (diferentes valores de potencia, presión y flujo), la distribución de energía cambia, de tal manera que los procesos y reacciones generados son diferentes, e incluso pueden ser tan complicados como lo muestra la curva de potencia obtenida. Por otro lado, las curvas se hicieron para una sola línea de N<sub>2</sub>O y su comportamiento no puede generalizarse a las demás líneas y a otros elementos.

#### 4.2 APLICACION DE OES AL ESTUDIO DE PLASMAS RF DE CHORRO UTILIZADOS PARA DEPOSITAR PELICULAS DE DIAMANTE.

La técnica RPJ, que consiste en el de depósito de películas por medio de un plasma rf de chorro, se desarrolló recientemente. Los pocos experimentos<sup>(12)</sup> que existen al respecto han comprobado que la técnica puede utilizarse exitosamente en el depósito de películas de diamante. Además, cabe mencionar, que es una técnica ideal para realizar ataque y espurreo de materiales.

Una de las pocas investigaciones que se han hecho con respecto al depósito de películas de diamante crecidas por la técnica RPJ y que también es parte del trabajo de la presente tesis, se está llevando a cabo en el IIM-UNAM. El interés principal es conocer las reacciones en el plasma rf de chorro mediante estudios de emisión óptica, para entender el mecanismo de formación de las películas.

#### Arreglo experimental del sistema OES y RPJ utilizado.

La figura 4.7 muestra el arreglo experimental del sistema utilizado para determinar los elementos y variación en la intensidad de emisión de las especies que componen el plasma rf de chorro.

El reactor de acero inoxidable, al que se le hace vacío, esta conectado a tierra y funciona como un electrodo (ánodo). El otro electrodo es un cátodo hueco de grafito (o de otros materiales), con diámetro interno de 0.6cm., conectado a un

sistema de acoplamiento que a su vez está conectado a la fuente de radiofrecuencia. La descarga rf aplicada es de 13.56MHz. El gas que se hace fluir a través del cátodo, es  $H_2$ . Cuando las condiciones son adecuadas se forma un plasma rf de chorro (§ 3.4) que produce una película de diamante en un sustrato. El sustrato descansa sobre una placa calefactora que permite elevar la temperatura del mismo al valor deseado. El flujo de  $H_2$ , la presión del mismo, la potencia disipada en el plasma y la distancia del sustrato, son variables que pueden controlarse con precisión.

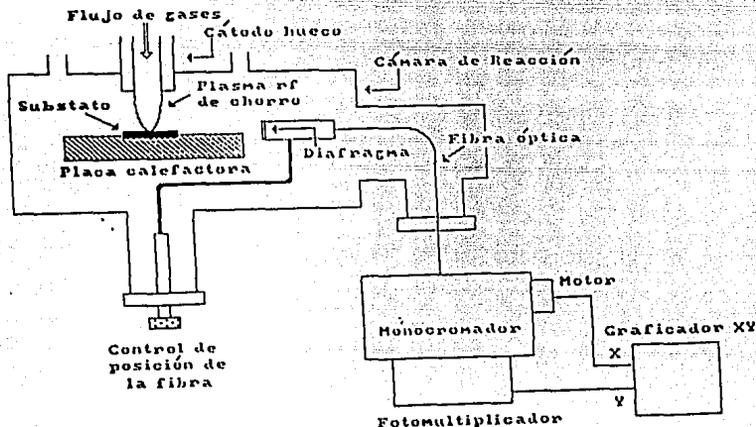


Fig 4.7 Representación esquemática del sistema del plasma rf de chorro y el de emisión óptica.

La luz emitida por el plasma rf de chorro fue transportada hasta el aparato de dispersión mediante una fibra óptica de cuarzo con recubrimiento de nylon, 600 $\mu$ m de diámetro, de la compañía Fiberguide Industries, que permite trabajar en el intervalo de temperaturas de -40 a 100 $^{\circ}$ C. La fibra se colocó

dentro de un tubo de acero, el cual se introdujo en el reactor. Con el fin impedir el depósito de material en la fibra y evitar la disminución de luz, se utilizó un diafragma cuya apertura se fijó en 1/16" de diámetro. Esto permitió observar la emisión del plasma, proveniente de una zona cuyo diámetro, en el centro de la zona del plasma, es de 0.3 cm. Además, dicha fibra contaba con la posibilidad de moverse a lo largo de del plasma de chorro lo que permitió obtener información espacial de la emisión óptica.

Se vió la necesidad de introducir un arreglo de lentes de vidrio, que limitan el intervalo espectral abajo de 300 nm, para colimar la luz hacia el monocromador.

Para dispersar la señal se utilizó un monocromador Oriel modelo 77250 de 125 mm de distancia focal, con una rejilla de difracción de 1200 líneas/mm y refuerzo en 500nm. Las aperturas, tanto de entrada como de salida, se fijaron en 0.2mm puesto que así se obtenía la mejor resolución con el menor ruido.

En la detección y análisis de la radiación emitida por el plasma se utilizó un fotomultiplicador marca Hamamatsu, modelo R955. Su intervalo de detección es de 160-900nm y tiene sensibilidad de 200  $\mu$ A/lumen. En la figura 4.8 se muestra una curva (la que corresponde a 552S) de la sensibilidad del fotomultiplicador en función de la longitud de onda.

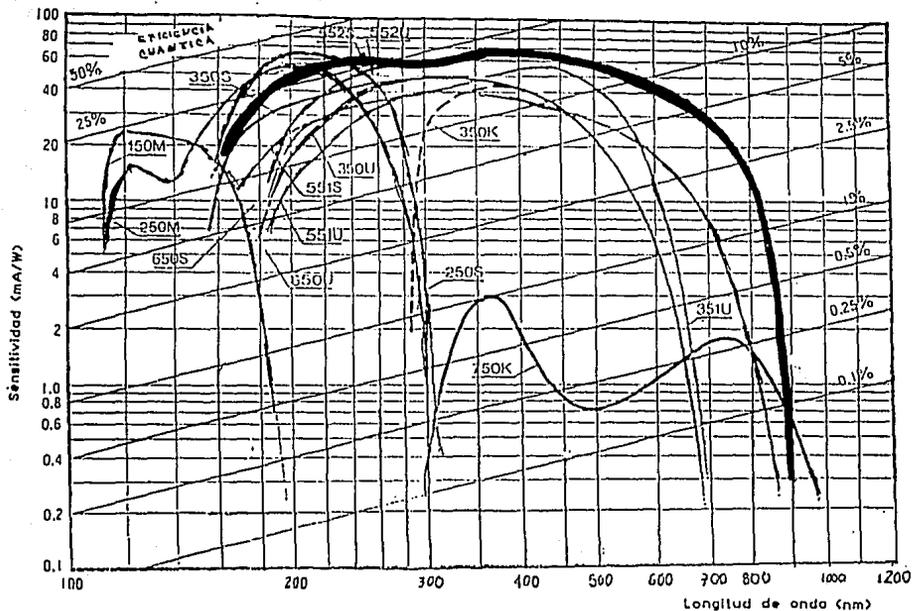


Fig 4.8 Sensitividad del fotomultiplicador Hamamatsu R935 en función de la longitud de onda.

La rejilla del monocromador se movió con un motor de pasos. La señal de este (que es proporcional a la longitud de onda) y la proveniente del fotomultiplicador (proporcional a la intensidad de emisión) se registraron en una graficadora XY modelo HP #7046A.

Con este arreglo es posible abarcar un intervalo espectral desde 311.09 a 711.09 nm.

### Calibración en longitud de onda e intensidad.

Un espectro proporcionado por el sistema descrito, es como el que se encuentra en la figura 4.9. En el eje Y se registra la señal del fotomultiplicador en volts proporcional a la intensidad de emisión. En el eje X se tiene una lectura en nm, que es el número marcado por el monocromador. Sin embargo, el valor de longitud de onda del eje X esta desplazado del valor real debido a diferencias introducidas por el sistema óptico y el mecánico, lo que hace necesario una calibración en longitud de onda. Por otro lado, para conocer la cantidad de luz asociada a los valores del eje Y hay que hacer una calibración en intensidad.

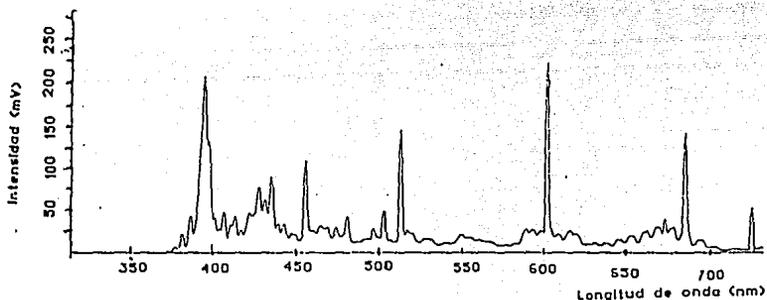


Fig 4.9 Espectro de un plasma de chorro con flujo de He en cátodo de grafito a 200W de potencia, 1T de presión y flujo de 20ccm.

#### a) Calibración en longitud de onda.

De manera análoga a la calibración del OMA, se tomaron espectros que contenían líneas de emisión de diferentes elementos. Para ello se utilizaron cátodos de grafito, aluminio y tantalio con flujo de helio, hidrógeno y metano.

Identificando las líneas de los diferentes elementos con las correspondientes longitudes de onda y, midiendo la distancia de los picos en el eje X con respecto al origen, se encontró la siguiente relación lineal ajustada por mínimos cuadrados

$$\lambda = (13.33)d + (311.09) \quad (4.1)$$

donde d es el número asociado a la distancia medida en cm y la longitud de onda asociada  $\lambda$  está dada en nanómetros.

La ecuación 4.1 constituye la calibración en longitud de onda del sistema.

#### b) Calibración en intensidad.

Para calibrar en intensidad, se obtuvo un espectro, con el sistema de la figura 4.7, de una lámpara de halógeno de Tugsteno con ventana de cuarzo QTH (del inglés Quarz Tungsten Halogen), modelo 6333, de la compañía Oriol, cuyos valores de intensidad son conocidos. Al hacer cocientes de las intensidades conocidas y de las observadas en el espectro, se obtienen factores, llamados de calibración, que son necesarios para conocer los valores reales de la intensidad reportada en un espectro cualesquiera obtenido con el sistema de la figura 4.7. El valor real de la intensidad de un pico se obtiene, entonces, multiplicando la intensidad observada en un espectro, por el factor de calibración calculado para la correspondiente longitud de onda.

Obtención de espectros y estudios de intensidad en función de los parámetros del plasma.

Se obtuvieron espectros de plasmas rf de chorro generado por un cátodo hueco de grafito en el que se hizo fluir  $H_2$ . Las condiciones de las variables utilizadas (potencia y presión aplicadas al plasma, flujo de  $H_2$  y distancia del sustrato al cátodo) son las siguientes:

Potencia: 50 a 200 W.

Presión: 0.6 a 10 T.

Flujo: 5 a 60 sccm.

Distancia: 3 a 7 cm.

En estos espectros se identificaron las principales especies que integran el plasma:

Elemento	$\lambda$ (nm)	Elemento	$\lambda$ (nm)
$H_{\delta}$	410.5	$CH_2$	390
$H_{\gamma}$	434	$C_3$	405.9
$H_2$	463	$CH_1$	431.5
$H_{\beta}$	486.1	$C_2^3$	473.1
$H_2$	581	$C_2^2$	516.5
$H\alpha$	656.2	$C_2^1$	563.6

De estos mismos espectros se obtuvieron los datos con los que se hicieron gráficas de variación de la intensidad de emisión de las especies encontradas en función de los parámetros del plasma rf de chorro. Las gráficas realizadas muestran curvas de:

- i) Intensidad vs potencia del plasma.
- ii) Intensidad vs presión del plasma.
- iii) Intensidad vs flujo de gas ( $H_2$ ).
- iv) Intensidad vs distancia al sustrato.

los puntos i), ii), iii) se hicieron para distancia 0 cm (i.e., al ras del cátodo hueco) y para distancia 1.5cm (lo más cercano al sustrato). Algunas de las curvas obtenidas se muestran en las figuras 4.10, 4.11, 4.12, 4.13 y 4.14. En éstas no se incluyó la línea de  $H_{\alpha}$  ya que, como su intensidad es mucho mayor que la de las demás líneas, no hubiera permitido que el comportamiento de estas últimas se notara. La línea  $H_{\beta}$  que se incluye, es la correspondiente a 463 nm ya que la otra línea de  $H_{\beta}$  (581 nm) tiene el mismo comportamiento.

Las observaciones de estas gráficas, y de la medición de tasas de depósito realizadas de manera paralela, se enuncian a continuación:

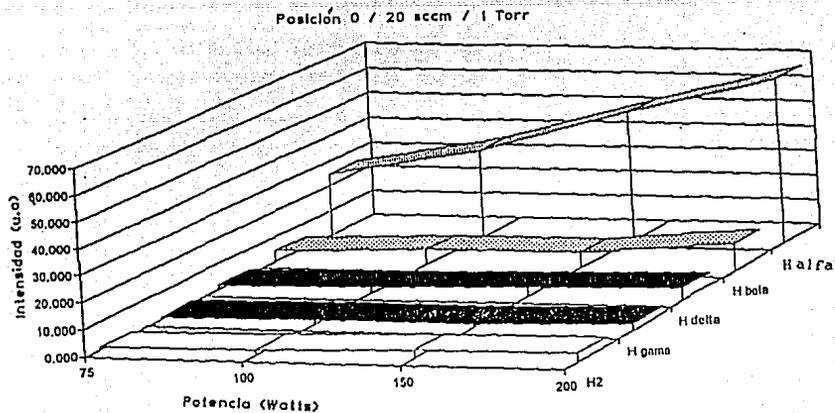
— Se puede pensar que los compuestos asociados a CH guían la manera en la que se produce el depósito, ya que la relación entre la tasa de depósito y la potencia (lineal a partir de los 100 W) es la misma que entre la intensidad de emisión y la potencia (fig. 4.10).

— La intensidad disminuye cuando la presión del plasma aumenta, esto se muestra en la figura 4.11.

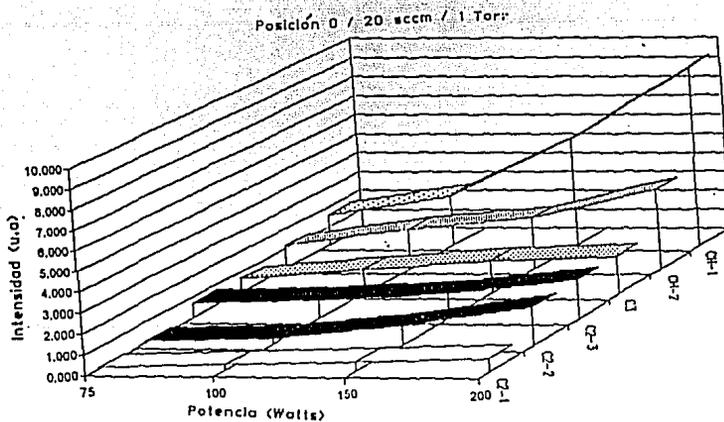
— Cuando el flujo se incrementa la intensidad de las líneas asociadas al Hidrógeno aumenta excepto para  $H_{\delta}$  y  $H_{\gamma}$  cuya intensidad decrece muy ligeramente a flujos de 30 a 40 sccm

para distancias muy cercanas al cátodo (distancia 0). En el caso de los picos asociados a carbono las diferencias son más notables. Para distancias cercanas al cátodo la intensidad aumenta con el flujo hasta valores de 30 sccm de este último, de ahí en adelante la intensidad disminuye ligeramente. La intensidad del pico de  $C_2^3$  siempre aumenta con el flujo independientemente de la distancia al cátodo. Para la distancia más alejada del cátodo (1.5cm) tanto  $C_3$  como  $CH_2$  aumentan de intensidad cuando el flujo lo hace. Ver figura 4.12. También se observa que hay un aumento en la tasa de ataque con el flujo cosa que puede ser causada por la línea 581 nm de  $H_2$ , ya que la intensidad de ésta no aumenta ni con la presión ni con la potencia pero sí lo hace con el flujo.

— Si la distancia al cátodo aumenta la intensidad de emisión es menor (fig. 4.13 y 4.14). Las especies que logran sobrevivir más tiempo son  $CH_1$ ,  $CH_2$ ,  $C_2^3$ ,  $C_3$ ,  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$  y  $H_\delta$  pero no pasa lo mismo con el  $C_2^2$  lo que puede ser debido a que su proceso de desexcitación sea muy rápido o que se recombine inmediatamente al salir de la boquilla.

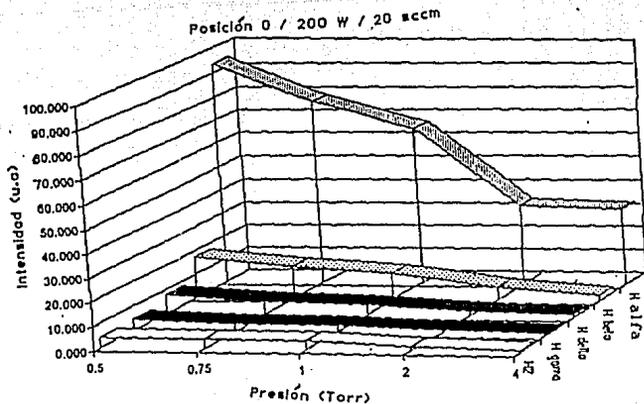


(a)

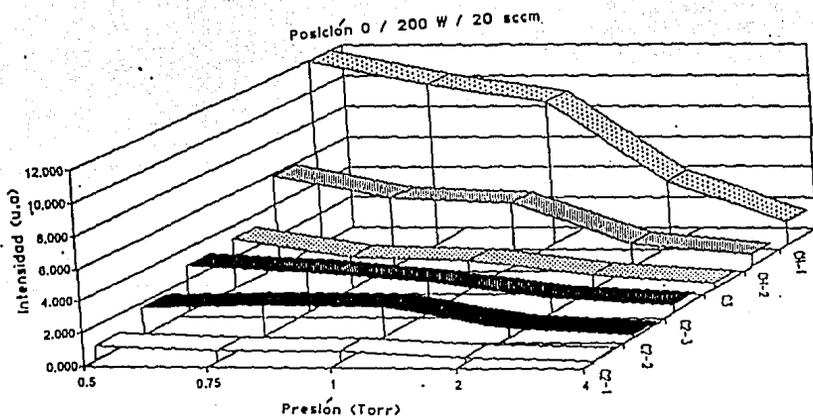


(b)

Fig 4.10 Gráficas de Intensidad vs. potencia del plasma para líneas asociadas a picos de a) Hidrógeno y b) Carbono.

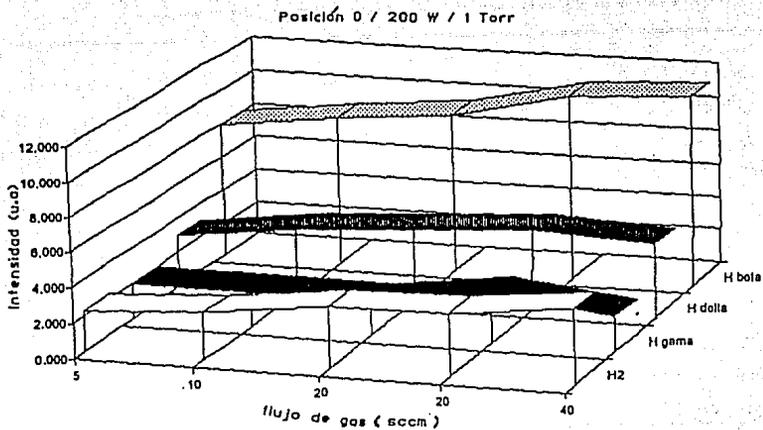


(a)

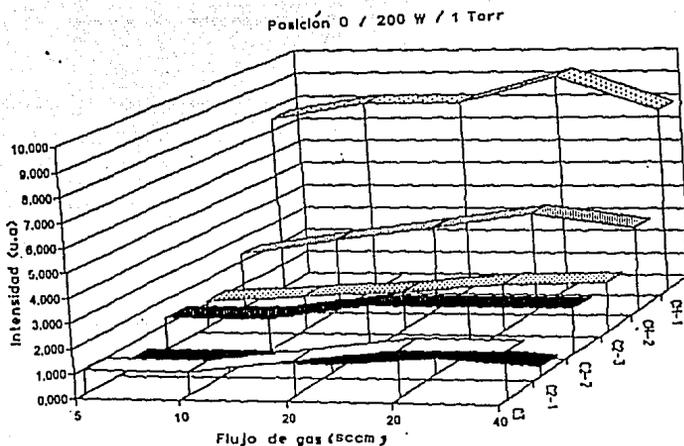


(b)

Fig 4.11 Gráficas de Intensidad vs. presión del plasma para líneas asociadas a picos de a) Hidrógeno y b) Carbono.

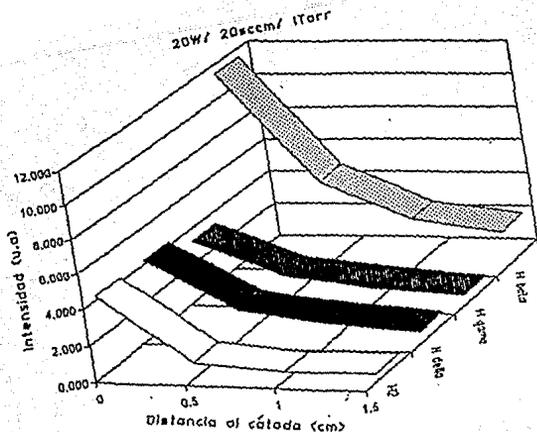


(a)

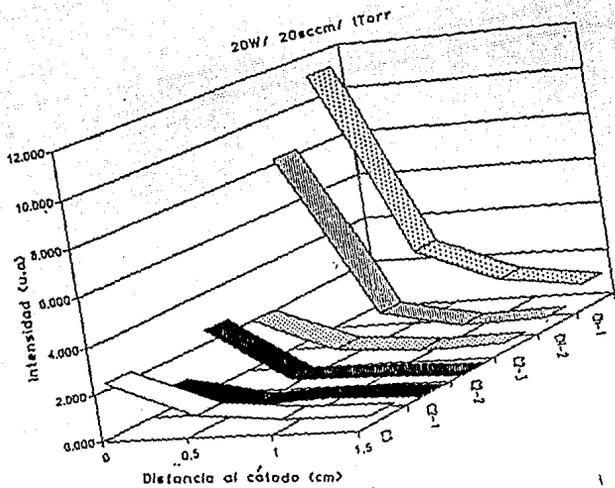


(b)

Fig 4.12 Gráficas de Intensidad contra flujo del plasma para líneas asociadas a picos de a) Hidrógeno y b) Carbono.



(a)



(b)

Fig 4.13 Gráficas de intensidad vs. distancia al cátodo para líneas asociadas a picos de a) Hidrógeno y b) Carbono.

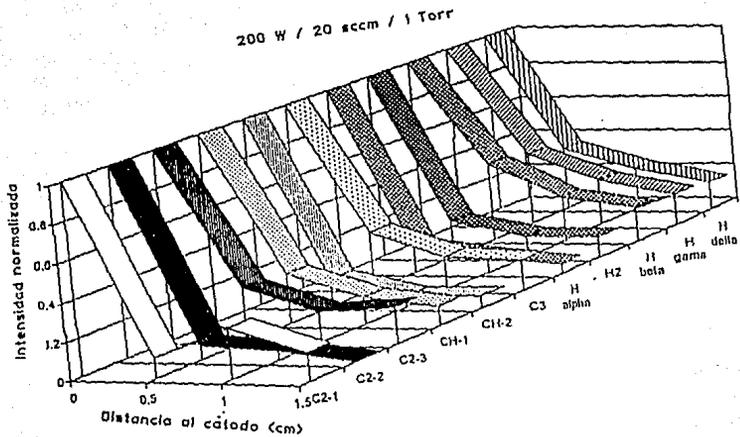


Fig 4.14 Gráficas de intensidad normalizada vs. distancia al cátodo para líneas asociadas tanto a picos de Hidrógeno como de Carbono.

## CONCLUSIONES Y DISCUSION

1.- El primer sistema espectroscópico empleado en estos experimentos (sistema tubo de vidrio-OMA para estudio del plasmas de  $\text{SiO}_2$  y BN) tuvo algunos problemas de alineación. Posteriormente, el segundo sistema usado (sistema fibra óptica-fotomultiplicador para estudio del plasmas de películas de diamante) mejoró la alineación y en captación de luz. Actualmente el sistema implementado (igual que el segundo sistema pero usando un OMA como detector), con el que se continúan haciendo estudios, resulta tener una mejor alineación, captación de luz y resolución gracias a la experiencia adquirida con los primeros sistemas implementados.

2.- Los sistemas de análisis de emisión óptica usados se calibraron en longitud de onda e intensidad, lo que es importante por que permiten conocer los valores reales de la intensidad y la longitud de onda de cualquier pico de un espectro.

3.-Con la anterior se implementó una técnica simple de análisis óptico de plasmas que sirve tanto para los plasmas rf del IIM como para algunos otros. Por ejemplo, en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) también estan

interesados en este tipo de estudios y, aunque los plasmas que usan son de microondas y las películas que depositan son de diamante, el sistema de análisis óptico implementado puede usarse de manera indistinta (aunque con ligeros cambios por que los sistemas de depósito son diferentes).

4.- Los espectros de emisión de plasmas utilizados en el crecimiento de películas delgadas de  $\text{SiO}_2$  sólo presentan líneas correspondientes a  $\text{N}_2\text{O}$ , cosa que podría deberse a que el potencial de ionización de este gas es menor que el de los demás gases utilizados en la mezcla. Pero, en el caso de los espectros asociados a BN, que sólo presentan líneas de  $\text{N}_2$ , no se puede dar una explicación en base a potenciales de ionización ya que estos son muy parecidos. El hecho de que sólo aparezcan líneas de  $\text{N}_2\text{O}$  o  $\text{N}_2$  en los espectros, implica que estos gases tienen una alta eficiencia de emisión en el intervalo de frecuencias de estudio.

5.- De las curvas de intensidad de emisión en función de los parámetros de plasmas usados para depositar  $\text{SiO}_2$  y BN, se observa que la intensidad de emisión aumenta cuando la presión lo hace, cosa que podría deberse a que la densidad de especies es mayor; también se observó que la intensidad disminuye cuando el flujo aumenta, pudiendo deberse a que la velocidad de los gases al pasar por la cámara de reacción es mayor y menos moléculas tienen oportunidad de ser excitadas. Sin embargo,

razonamientos análogos no pueden explicar el comportamiento creciente y decreciente de la intensidad en función de la potencia. Por otro lado, las curvas sólo fueron realizados para una línea de  $N_2O$  y su comportamiento no se puede generalizar a las demás líneas ni a otros gases. Este tipo de análisis muestran que, al cambiar los parámetros del plasma se cambia su distribución de energía, con lo que las reacciones en el mismo son completamente diferentes.

6.- Las observaciones a las curvas de intensidad de emisión en función de los parámetros del plasma rf de chorro para depósito de películas de diamante, junto con los estudios de tasa ataque y tasa de depósito, son las siguientes:

—El ataque a la película puede deberse al hidrógeno, ya que cuando el flujo aumenta la intensidad de emisión del hidrógeno y la tasa de ataque también aumentan, comportamiento que no se tiene con la presión o la potencia.

—El  $C_2^2$  es un elemento que no logra sobrevivir por mucho tiempo (curvas de intensidad de emisión vs. distancia), cosa que puede deberse a que su proceso de desexcitación sea rápido o que se recombine inmediatamente al salir del cátodo.

—El comportamiento de la intensidad de emisión de los elementos asociados a CH con la potencia, es el mismo que el de la tasa de depósito con dicho parámetro (comportamiento lineal a partir de los 100 W), de tal manera que estos elementos pueden ser los que contribuyen principalmente al depósito de la

película.

7.- Actualmente el sistema proporciona información a tiempo real, a futuro, se realizará el estudio de la evolución temporal de los mismos.

## REFERENCIAS

- 1) Robles, M., Propiedades Ópticas y Eléctricas de Películas delgadas de ZnO Elaboradas por SILAR, Tesis profesional de Física, UNAM, (1991).
- 2) Lengyel, B., Lasers, 2nd. edition, John Wiley & Sons, (1971).
- 3) Wilson, J. and Hawkes, F., Optoelectronics. An Introduction, 2nd. edition, Prentice Hall.
- 4) Demtröder, W., Laser Spectroscopy. Basic Concepts and Instrumentation, Springer-Verlag, (1981-1982), vol. V.
- 5) Fernández, J., Cussó, F., González, R., García, J., Láseres Sintonizables y de Estado Sólido y Aplicaciones, Universidad de Madrid, (1989).
- 6) Wyszecki, G. and Stiles, W., Color Science. Concepts and Methods, Quantitative Data and Formula, 2nd edition, John Wiley & Sons.
- 7) Manuals Princeton Instrumentations Inc. OSMA Manual. Operating and Service Manual for models ST100, ST-110, and ST120.

- 8) Chang, K., Handbook of Microwave and Optical Components. Fiber and Electro-optical Components, John Wiley & Sons, (1991), vol. IV.
- 9) Alonso, H., Dióxido de Silicio Depositado por Plasmas a Partir de una Nueva Mezcla de Gases, Tesis de doctorado en Física, UNAM, (1991).
- 10) Vossen, J., and Kern, W., Thin Film Processes, Academic Press Inc.
- 11) Bárdos, L., Berg, S., Baránková, H. and Carlsson, J., Reactive Deposition of Diamond and Si Carbide Films by Hydrogen Plasma Etching of Graphite and Si in the r.f. Plasma Jet, thin Solid Films 223 (1993) 218.
- 12) Bárdos, L. and Berg, S., Low Pressure r.f. Plasma Jet -A New Tool for Surface Processing, Surface and Coating Technology, 54/55 (1992) 91/95.
- 13) Kampas, F., An Optical Emission Study of Glow Discharge Deposition of Hydrogenated Amorphous Silicon from Argon-Silane Mixtures, J. Appl. Phys. 54 (5) May 1993.

14) d' Agostino, R. et al., Optical Emission Spectroscopy and Actinometry in  $\text{Cl}_4$ - $\text{Cl}_2$  Radiofrequency Discharges, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 3 (1994) 163.

15) Moore, C., Atomic Energy Levels, U.S., Gpo., Washington D.C. (1949-1952-1958), vol. I-III.