



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**

**SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DE TlN POR MEDIO DE
PULVERIZACIÓN CATÓDICA REACTIVA: ESTUDIO Y OPTIMIZACIÓN DEL
PROCESO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ÓPTICA DEL PLASMA**

**TESIS QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**PRESENTA:
ITAYEÉ HITZEL SIERRA CRUZ**

**TUTOR PRINCIPAL
DR. ROBERTO SANGINÉS DE CASTRO
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**

**MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR
DR. ROBERTO MACHORRO MEJÍA
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA
DR. STEPHEN MUHL SAUNDERS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO. JUNIO 2020



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 esta 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.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la UNAM, en especial al Centro de Nanociencias y Nanotecnología por permitirme hacer uso de las instalaciones y equipo para la realización de este trabajo.

A CONACYT por la beca otorgada (CVU: 756884) durante la realización de mis estudios de la maestría.

Al programa PAEP por el apoyo financiero para la compra de espectrómetro, el cual fue esencial para la realización de este trabajo. También por el apoyo para asistir al IMRC 2019.

Al Proyecto CONACyT CB-2015 255156 por financiar parte de las actividades realizadas durante este trabajo de tesis. Así como al Proyecto PAPIIT IG101220.

A mi asesor el Dr. Roberto Sanginés de Castro, por ser el mejor guía que pude haber tenido. Agradezco su disposición e interminable ayuda. Por todas sus enseñanzas y paciencia a lo largo de este par de años. Además de haber sido una fuente de inspiración y motivación ante las adversidades presentadas en este trabajo.

Al Dr. Roberto Machorro Mejía y al Dr. Stephen Muhl, por formar parte de mi comité tutor y contribuir a la realización de este trabajo de tesis durante la maestría.

A los miembros de jurado por sus valiosos comentarios y sugerencias en este trabajo: Dra. Sandra Rodil Posada, Dr. Víctor Ruiz Cortes, Dr. Santiago Camacho López y al Dr. Wencil José de la Cruz Hernández quien además me facilitó el equipo de pulverización catódica.

A la Dra. Noemi Abundiz Cisneros por su ayuda con los análisis de elipsometría espectroscópica, al M.C. David Alejandro Domínguez Vargas por su ayuda con el uso del XPS y al Dr. Eduardo Murillo Bracamontes por su ayuda con el uso del AFM. Un agradecimiento especial al Dr. Rafael Mendoza por su ayuda con las mediciones de grosor en las películas y a la Dra. Roxana Calderón por su apoyo para las pruebas de rayado.

Agradezco a cada uno de los miembros del Laboratorio de Síntesis y Análisis Óptico de Materiales (SAOM-Lab) por aceptarme como un miembro más de su equipo y por todo el apoyo proporcionado.

A Eric por acompañarme en todo el proceso y su ayuda invaluable.

A mis padres por su apoyo incondicional y comprensión.

RESUMEN

La pulverización catódica reactiva es una técnica muy popular para el depósito de películas delgadas, sin embargo, resulta ser muy compleja debido a la gran cantidad de parámetros que involucra. Se propone que es posible simplificar dicha técnica al implementar espectroscopia de emisión óptica del plasma. Por lo tanto, este trabajo explica el proceso de síntesis de películas de TiN y la influencia de la concentración del gas reactivo dentro de la cámara de depósito.

Se realizaron curvas de calibración (curvas de histéresis) del sistema en donde se varió la concentración de N_2 al interior de la cámara. Se monitorizó en tiempo real la emisión del plasma y posteriormente se analizaron ciertas líneas de emisión que permitieron entender el proceso en términos de la variación de la emisión de algunas especies. Las líneas de titanio y de las especies ionizadas de los gases fueron esenciales para explicar el proceso. Adicionalmente, las líneas se compararon con los parámetros reportados en la fuente de poder (voltaje y corriente) para identificar el modo metálico y el modo envenenado. Se depositaron películas delgadas en diferentes condiciones del modo envenenado para la síntesis de TiN. Las películas resultantes se caracterizaron para saber sus propiedades ópticas, composición, grosor y rugosidad. También se caracterizaron versiones de un mayor grosor para poder determinar la adherencia de estas películas. Cada una de estas caracterizaciones fueron relacionadas con ciertos cocientes o razones de las líneas de emisión.

En los análisis de composición se encontró que el componente predominante fue TiN, y además que a mayor contenido de nitrógeno se incrementaba la incorporación de oxígeno en las películas; lo que influyó en algunas de las propiedades físicas de la película. Se encontró una fuerte relación del cociente de intensidades de líneas $Ti\ I/N_2^+$ con la composición de la película y por ende con las propiedades ópticas. Sin embargo, ciertas caracterizaciones parecieron no estar relacionadas directamente a las especies; sino a condiciones inherentes a la formación de la película en el sustrato.

Palabras clave: Pulverización catódica reactiva, espectroscopia de emisión óptica, TiN

ABSTRACT

Reactive sputtering is a very popular technique for thin film deposition; however, it is a complex process due to the large number of parameters involved. It is proposed that simplifying this technique by implementing plasma optical emission spectroscopy could be possible. Therefore, this work explains the process for the synthesis of TiN films and the influence of the reactive gas concentration within the deposition chamber.

System calibration curves (hysteresis curves) were made by varying the content of N_2 at the chamber. Plasma emission was monitored in real time and afterwards certain emission lines were analyzed that allowed us to understand the process in terms of the emission variation of some species in the plasma. Lines of titanium and ionized species of the gases were essential to explain the process. Additionally, the lines were compared with the power supply parameters (voltage and current) to identify the metallic mode and the poisoned mode. Thin films were deposited under different conditions of the poisoned mode for the synthesis of TiN. The resulting films were characterized to know their optical properties, composition, thickness and roughness. Thicker versions were characterized as well, so that adherence of those films could be determined. Each of these characterizations was associated with certain emission line ratios.

In the composition analyses it was found that the predominant component was TiN, and that at larger nitrogen concentration at the chamber there was an increase in the inclusion of oxygen in the films, which changed some of the film's physical properties. A strong relation was found between the $Ti\ I/N_2^+$ lines intensity ratio and the film composition and hence with the optical properties. However, some characterizations seem to not be directly related to the monitored species; but to the growing of the thin film itself at the substrate.

Keywords: Reactive Sputtering, Optical Emission Spectroscopy, TiN

TABLA DE CONTENIDO

1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	Antecedentes	1
1.1.1	Nitruro de titanio (TiN)	2
1.1.2	Pulverización catódica reactiva	3
1.1.3	Espectroscopía de emisión óptica	4
1.2	Hipótesis	6
1.3	Objetivos	6
2	MARCO TEÓRICO	7
2.1	Pulverización catódica	7
2.1.1	Fuente de poder	10
2.1.2	Pulverización catódica con magnetrón	10
2.1.3	Pulverización catódica reactiva	11
2.1.4	El plasma	16
2.1.5	Transporte de especies en el plasma	23
2.1.6	Formación de película	23
2.2	Espectroscopía de emisión óptica (OES)	29
2.3	Caracterización de Películas delgadas	31
2.3.1	Elipsometría espectroscópica	31
2.3.2	Perfilometría	35
2.3.3	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)	35
2.3.4	Microscopio de fuerza atómica (AFM)	37
2.3.5	Prueba de rayado	38
3	METODOLOGÍA	39
3.1	Sistema de pulverización catódica reactiva	39
3.2	Espectroscopía de emisión óptica (OES)	40
3.2.1	Elección de líneas	41
3.2.2	Monitorización de limpieza del blanco y estabilidad del plasma en el experimento	43
3.3	Depósito de películas delgadas por pulverización catódica reactiva	45
3.3.1	Parámetros eléctricos seleccionados	45
3.3.2	Depósitos para curvas de calibración	46
3.3.3	Análisis de cocientes de líneas de emisión del plasma	47
3.3.4	Selección de condiciones	49
3.3.5	Depósitos individuales	49

3.4	Caracterización de películas	50
3.4.1	Elipsometría espectroscópica	51
3.4.2	Perfilometría	51
3.4.3	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)	52
3.4.4	Microscopio de fuerza atómica (AFM)	52
3.4.5	Prueba de rayado	52
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	53
4.1	Curvas de calibración	53
4.1.1	Curvas de calibración de voltaje y corriente	53
4.1.2	Curvas de calibración por espectroscopía de emisión óptica	57
4.2	Depósito de películas delgadas	65
4.3	Caracterizaciones	70
4.3.1	Elipsometría espectroscópica	71
4.3.2	Perfilometría	83
4.3.3	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X	86
4.3.4	Microscopio de fuerza atómica	92
4.4	Depósito de películas para la prueba de rayado	94
4.4.1	Prueba de rayado	100
5	CONCLUSIONES	107
6	REFERENCIAS	109
APÉNDICE A	AJUSTE DE DATOS ELIPSOMÉTRICOS	I

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 2.1. Diagrama de pulverización catódica con magnetrón.</i>	8
<i>Figura 2.2. Eventos que ocurren en la superficie que está siendo erosionada. Adaptada de [17]</i>	9
<i>Figura 2.3. (Izquierda) Esquema de un magnetrón plano con blanco circular. Tomada de [46]. (Derecha) Sección transversal del magnetrón. Adaptada de [48].</i>	11
<i>Figura 2.4. Efecto de histéresis para un barrido de flujo en pulverización catódica reactiva. Tomada de [20]</i>	13
<i>Figura 2.5. a) Sección transversal del surco erosionado. b) Surco en un blanco metálico. c) Blanco cubierto por material compuesto. d) Tres zonas diferentes: centro del surco, borde externo y borde interno. e) Formación de una capa gruesa de compuesto en bordes del surco. f) Expansión de capa gruesa de compuesto en bordes del surco y surco cubierto totalmente de compuesto. Tomada de [52].</i>	15
<i>Figura 2.6 Relación entre corriente y voltaje en una descarga DC. Tomada de [54]</i>	18
<i>Figura 2.7 Regiones del plasma en una descarga luminiscente. Tomada de [54]</i>	20
<i>Figura 2.8 Nucleación y sus posibles etapas</i>	24
<i>Figura 2.9 Esquema del crecimiento por islas. a) régimen controlado por nucleación, b) régimen controlado por coalescencia. Adaptada de [57]</i>	25
<i>Figura 2.10. Esquema de crecimiento Stranski-Krastanow debido a esfuerzos acumulados en las primeras capas. Adaptado de [57]</i>	26
<i>Figura 2.11 Representación de los principales modelos de crecimiento: a) Volmer - Weber (islas), b) Frank van der Merwe (capa por capa), c) Stranski - Krastanow (mixto). θ es la cobertura en monocapas. Adaptado de [57]</i>	26
<i>Figura 2.12 Modelo de estructura de zonas para materiales depositados por pulverización catódica. Tomado de [17].</i>	27
<i>Figura 2.13. Configuración Czerny-Turner.</i>	29
<i>Figura 2.14. Espectro de emisión de Ar y Zn. Tomado de [60]</i>	30
<i>Figura 2.15. Interacción de luz polarizada con una muestra y su cambio de polarización.</i>	32
<i>Figura 2.16 Esquema de la reflexión de la luz en una película delgada</i>	33
<i>Figura 2.17. Oscilador mecánico, que es un oscilador armónico forzado con amortiguación. Tomada de [64]</i>	34
<i>Figura 2.18. Forma general de un oscilador Gaussiano. Tomado de [64]</i>	35
<i>Figura 2.19. Esquema del proceso XPS</i>	36
<i>Figura 2.20. Esquema de la técnica con una fuente monocromática XPS</i>	37
<i>Figura 2.21. Esquema de un microscopio de fuerza atómica</i>	38
<i>Figura 3.1. Diagrama del sistema de pulverización catódica reactiva</i>	40
<i>Figura 3.2. Diagrama para el sistema de colección de luz para la espectroscopía de emisión óptica</i>	41
<i>Figura 3.3. Espectro de emisión del plasma de TiN_x, identificación de líneas espectrales.</i>	42
<i>Figura 3.4. Diagrama de monitoreo del plasma durante depósito de TiN</i>	44
<i>Figura 3.5. Identificación de colores en gráfica de pendiente (slope) de Plasmonitor la cantidad de espectros es respecto al número de espectros que se necesitan para calcular la pendiente.</i>	44
<i>Figura 3.6. Monitoreo de plasma durante depósito para formar curva de calibración</i>	47
<i>Figura 3.7. Ajuste de curva gaussiana a la línea 363.55 (Ti) del espectro de emisión.</i>	48
<i>Figura 4.1 Curvas de calibración ($P=6.8$ mTorr) de voltaje y corriente a potencia constante</i>	54
<i>Figura 4.2 Curvas de calibración ($P=3$ mTorr) de voltaje y corriente a potencia constante: 80 W (arriba) y 90 W (abajo)</i>	55
<i>Figura 4.3 Comparación del comportamiento en voltaje y corriente a diferentes presiones (6.8 y 3 mTorr) en el barrido de del flujo de gas reactivo.</i>	56

Figura 4.4 Curvas de calibración considerando las líneas de emisión de Ti I, N ₂ y Ar I, a 6.8 mTorr y 3 mTorr.	58
Figura 4.5 Comparación del comportamiento de especies neutras e ionizadas de Ar y N ₂ , a 6.8 mTorr y con diferentes potencias.	60
Figura 4.6 Razón de Ar II y Ar I a diferentes potencias (arriba) y Razón de N ₂ y N ₂ ⁺ (abajo).	61
Figura 4.7 Cocientes de Ti I/Ar II (arriba), Ti I/N ₂ ⁺ (en medio) y N ₂ ⁺ /ArII (abajo), a diferentes potencias.	62
Figura 4.8 Relación entre el cociente Ti/N ₂ ⁺ y el voltaje conforme se aumenta el gas reactivo en el experimento (izquierda) y cociente normalizado al máximo cociente de cada potencia (derecha). Los números al lado de las líneas indican la relación de flujo de N ₂ respecto a Ar.	63
Figura 4.9 Relación entre el cociente Ti/Ar II y el voltaje conforme se aumenta el gas reactivo en el experimento (izquierda) y cociente normalizado al máximo cociente de cada potencia (derecha). Los números al lado de las líneas indican la relación de flujo de N ₂ respecto a Ar.	64
Figura 4.10 Voltaje (izquierda) y corriente (derecha) observado durante el depósito de 10 minutos de cada una de las películas delgadas.	68
Figura 4.11 Cocientes de líneas Ti I/Ar II (izquierda) y Ti I/N ₂ ⁺ (derecha) de las películas depositadas a 10 minutos	69
Figura 4.12 Comparación de color en las películas depositadas: 0.20 -90W (izquierda) y 0.50 - 70W (derecha)	71
Figura 4.13 Constantes ópticas reportadas en diversos artículos	71
Figura 4.14 Índice de refracción (izquierda), coeficiente de extinción (centro) y cocientes de líneas de emisión (derecha) a 0.20 -70W	75
Figura 4.15 Índice de refracción (izquierda), coeficiente de extinción (centro) y cocientes de líneas de emisión (derecha) a 0.33 -70W	75
Figura 4.16 Índice de refracción (izquierda), coeficiente de extinción (centro) y cocientes de líneas de emisión (derecha) a 0.40 -70W	76
Figura 4.17 Índice de refracción (izquierda), coeficiente de extinción (centro) y cocientes de líneas de emisión (derecha) a 0.50 -70W	76
Figura 4.18 Índice de refracción (izquierda), coeficiente de extinción (centro) y cocientes de líneas de emisión (derecha) a 0.20 -80W	76
Figura 4.19 Índice de refracción (izquierda), coeficiente de extinción (centro) y cocientes de líneas de emisión (derecha) a 0.33 - 80W	77
Figura 4.20 Índice de refracción (izquierda), coeficiente de extinción (centro) y cocientes de líneas de emisión (derecha) a 0.40 -80W	77
Figura 4.21 Índice de refracción (izquierda), coeficiente de extinción (centro) y cocientes de líneas de emisión (derecha) a 0.50 -80W	77
Figura 4.22 Índice de refracción (izquierda), coeficiente de extinción (centro) y cocientes de líneas de emisión (derecha) a 0.20 -90W	78
Figura 4.23 Índice de refracción (izquierda), coeficiente de extinción (centro) y cocientes de líneas de emisión (derecha) a 0.33 -90W	78
Figura 4.24 Índice de refracción (izquierda), coeficiente de extinción (centro) y cocientes de líneas de emisión (derecha) a 0.40 -90W	78
Figura 4.25 Índice de refracción (izquierda), coeficiente de extinción (derecha) a 0.50 -90W	79
Figura 4.26 Índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k) de las películas depositadas a 70 W	79
Figura 4.27 Índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k) de las películas depositadas a 80 W	81
Figura 4.28 Índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k) de las películas depositadas a 90 W	82
Figura 4.29 Grosor de películas depositadas durante 10 minutos	83
Figura 4.30 Variación de grosor y cociente Ti I/Ar II respecto a N ₂ /Ar a 70 W (izquierda) y 80 W (derecha)	85

<i>Figura 4.31 Variación de grosor y cociente Ti I/Ar II respecto a N₂/Ar a 90 W</i>	85
<i>Figura 4.32 XPS Survey tomado previo a la erosión de iones para eliminar capa de óxido (izquierda) y después de la erosión (derecha).</i>	86
<i>Figura 4.33. Deconvolución de Ti 2p en una muestra de 20% 90W</i>	88
<i>Figura 4.34 Relación de grosor, porcentaje de Ti-N y cociente Ti I/N₂⁺ respecto a la razón N₂/Ar a 70 W.</i>	90
<i>Figura 4.35 Relación de grosor, porcentaje de Ti-N y cociente Ti I/N₂⁺ respecto a la razón N₂/Ar a 90 W.</i>	91
<i>Figura 4.36 Relación de grosor, porcentaje Ti-N y cociente Ti I/Ar II respecto a 0.20 N₂/Ar en diferentes potencias.</i>	92
<i>Figura 4.37 Imagen de AFM de una película depositada a 0.20 N₂/Ar 80 W. (Izquierda) Área de 5x5 μm y (derecha) área de 1x1 μm.</i>	93
<i>Figura 4.38 Grosor de películas depositadas para prueba de adherencia</i>	95
<i>Figura 4.39 Comparación de propiedades ópticas de películas depositadas para prueba de rayado y películas depositadas a 10 minutos en las mismas condiciones.</i>	96
<i>Figura 4.40 Comparación del comportamiento de los cocientes Ti I/ (Ar II + N₂⁺) y Ar II/ (Ar II + N₂⁺) de películas depositadas para prueba de rayado y películas depositadas a 10 minutos en las mismas condiciones.</i>	97
<i>Figura 4.41 Comparación de intensidad de Ti I y N₂⁺ en películas depositadas a 0.20-80W</i>	98
<i>Figura 4.42 Prueba de rayado en muestra 0.20 N₂/Ar a 70 W. Carga crítica a 6 N.</i>	102
<i>Figura 4.43 Prueba de rayado en muestra 0.40 N₂/Ar a 70 W. Carga crítica a 3.6 N.</i>	102
<i>Figura 4.44 Prueba de rayado en muestra 0.20 N₂/Ar a 90 W. Carga crítica a 5 N.</i>	103
<i>Figura 4.45 Prueba de rayado en muestra 0.33 N₂/Ar a 90 W. Carga crítica a 2 N.</i>	104
<i>Figura 4.46 Prueba de rayado en muestra 0.20 N₂/Ar a 80 W. Carga crítica a 2 N.</i>	105

LISTA DE TABLAS

<i>Tabla 1.1. Características y propiedades de TiN. Datos tomados de [5]</i>	3
<i>Tabla 3.1. Líneas de emisión seleccionadas para monitorear el plasma durante el depósito por medio de pulverización catódica.</i>	42
<i>Tabla 3.2. Potencias utilizadas para la realización de curvas de histéresis</i>	46
<i>Tabla 4.1 Condiciones de depósito para las curvas de calibración a diferentes potencias. El flujo de Ar se mantuvo constante dependiendo del experimento, así como la presión de trabajo total y la potencia aplicada.</i>	53
<i>Tabla 4.2 Condiciones de depósito para películas delgadas.</i>	67
<i>Tabla 4.3 Desglosado de películas depositadas a 70 W con su error cuadrático medio (MSE) calculado respecto al modelo de referencia de Pflüger (1984).</i>	73
<i>Tabla 4.4 Desglosado de películas depositadas a 80 W con su error cuadrático medio (MSE) calculado respecto al modelo de referencia de Pflüger (1984).</i>	74
<i>Tabla 4.5 Desglosado de películas depositadas a 90 W con su error cuadrático medio (MSE) calculado respecto al modelo de referencia de Pflüger (1984).</i>	74
<i>Tabla 4.6 Concentración por regiones de Ti 2p, N 1s y O 1s. * Estas películas fueron depositadas durante 5 minutos.</i>	87
<i>Tabla 4.7 Concentración por componentes ventana Ti 2p. * Estas películas fueron depositadas durante 5 minutos.</i>	89
<i>Tabla 4.8. Rugosidades en películas delgadas de TiN a diferentes condiciones</i>	94
<i>Tabla 4.9 Condiciones de depósito para las películas sometidas a prueba de adherencia</i>	94
<i>Tabla 4.10 Comparación de voltajes entre películas depositadas a 10 minutos y películas para prueba de adherencia</i>	100

1 INTRODUCCIÓN

En este trabajo se eligieron películas delgadas de nitruro de titanio (TiN) como objeto de estudio para comprender el efecto que tiene la concentración de nitrógeno introducido en la cámara de vacío sobre su crecimiento por pulverización catódica reactiva, así de como su repercusión en las características de la película resultante.

Al haber elegido pulverización catódica reactiva (o como se le conoce en inglés: “*reactive sputtering*”) como técnica de depósito, es crucial identificar los parámetros importantes para la síntesis de materiales. Para complementar el estudio, durante la síntesis se observó el plasma por medio de espectroscopía de emisión óptica (OES, por sus siglas en inglés *Optical Emission Spectroscopy*). Así, este trabajo se enfoca en dar una explicación acerca del crecimiento de películas delgadas de TiN, dependiendo de la relación de gases (N_2/Ar) y potencia utilizada en la fuente, en términos de espectroscopía del plasma.

Con OES no se limitó a relacionar el plasma con las propiedades de las películas, sino también a entender mejor el proceso de pulverización catódica reactiva, como lo es la limpieza del blanco (*pre-sputtering*) y las condiciones óptimas para realizar los depósitos. Adicionalmente se consideraron los cocientes de las intensidades de las líneas de emisión (no solo las magnitudes, como comúnmente se hace [1]–[3]) de las especies representativas para el depósito de películas delgadas de TiN para facilitar el análisis de forma cualitativa, con la intención de que en el futuro sea posible controlar el crecimiento y las propiedades de la película durante el proceso de depósito sin que ésta haya sido extraída de la cámara, y de esta manera asegurarse de depositar el material deseado.

1.1 ANTECEDENTES

El método más sencillo para cambiar las propiedades de la superficie de un material es depositar un recubrimiento o película delgada sobre dicha superficie. Esto no es algo nuevo, si bien el término “película delgada” es ambiguo porque no hay un acuerdo común del grosor que lo limita, existen antecedentes que datan de hace más 5000 años donde los egipcios utilizaban películas de oro para uso decorativo [4].

Dependiendo del material, las películas delgadas tienen propiedades tan variadas que pueden ser utilizadas en distintas aplicaciones como: recubrimientos para aumentar la eficiencia en dispositivos electrónicos, filtros ópticos en la industria óptica y arquitectura, en herramientas de corte para aumentar su tiempo de vida, decorativos, entre otros.

1.1.1 Nitruro de titanio (TiN)

Los nitruros de metales de transición han sido, desde el siglo pasado, materiales de interés debido a su aplicación como recubrimientos duros para prevenir el desgaste. Estos materiales (nitruros refractarios) también se caracterizan por tener altos puntos de fusión, conductividad térmica y eléctrica, y buena estabilidad química [5], [6].

Entre la variedad de nitruros que se pueden sintetizar destaca el nitruro de titanio (TiN) debido a que cumple con las características ya mencionadas además de tener una apariencia dorada muy parecida al oro. En general TiN es considerado como un material cerámico conductor [7], [8]. Sus aplicaciones más comunes son en forma de películas delgadas para recubrir (por su alta resistencia mecánica) a herramientas de corte [9], debido a su biocompatibilidad también es usado como recubrimiento para implantes médicos [10]–[12], películas delgadas de TiN son utilizadas como barrera de difusión para evitar la interacción entre distintos materiales [13], asimismo ha sido estudiado recientemente como material colector en celdas solares [14], y un uso más mundano es como recubrimiento decorativo [15], [16].

TiN es también llamado un nitruro intersticial, el cual está formado por un metal anfitrión (titanio en este caso) y nitrógeno, donde el nitrógeno ocupa los sitios intersticiales en la estructura del metal. Algunas características fisicoquímicas del TiN se listan en la Tabla 1.1.

Nitruro de titanio (TiN)	
Fases	$\theta - Ti_2N$ (hex) $\eta - Ti_3N_{2-x}$ (r) $\zeta - Ti_4N_{3-x}$ (r) $\delta' - TiN_{0.5}$ (hex) $\delta - TiN_{1-x}$ (fcc)
Estructura y parámetro de red	Fcc B1 (NaCl), a=0.424 nm
Peso molecular	64.95
Apariencia	Dorada
Densidad	5.40 g/cm ³
Punto de fusión	2950 °C
Calor específico (C_p)	33.74 J/mol·K
Conductividad térmica	19.2 W/m·°C
Expansión térmica	9.35 x 10 ⁻⁶ /°C
Resistividad eléctrica	20 ± 10 μΩ·cm
Dureza Vickers	18-21 GPa
Módulo de elasticidad	251 GPa

Tabla 1.1. Características y propiedades de TiN. Datos tomados de [5]

1.1.2 Pulverización catódica reactiva

Películas delgadas de TiN pueden ser sintetizadas por diversas técnicas [17], sin embargo la técnica más popular es la pulverización catódica reactiva ya que permite mayor control sobre los parámetros que influyen en el depósito de películas delgadas [13]. Aunque esto resulta también un inconveniente debido a la introducción de un gas reactivo a la cámara, provocando formación de compuesto (fenómeno conocido como “envenenamiento”) en la superficie del blanco, por lo cual la síntesis de las películas se convierte en una tarea compleja [19]. Esto último sigue siendo objeto de estudio y es el objeto de este trabajo de tesis.

Diversos estudios se han realizado con el objetivo de modelar el comportamiento de los materiales respecto a la influencia del porcentaje de gas reactivo en el depósito [20], [21];

a pesar de esto, aún existen incógnitas sobre cuáles son los parámetros determinantes al momento de sintetizar un compuesto utilizando pulverización catódica reactiva.

Desde hace más de 30 años se han publicado numerosos estudios sobre TiN sintetizado por pulverización catódica reactiva [22]–[26], en los cuales se puede observar que los parámetros de depósito son diferentes: potencia, relación de gases (Ar y N₂), distancia blanco-sustrato, presión de trabajo, entre otros. Como se ha mencionado esta técnica es compleja por la cantidad de parámetros, por lo que si alguien desea sintetizar TiN es muy probable que recorra un camino muy largo de pruebas y errores hasta encontrar las condiciones óptimas para el depósito de estas películas.

La búsqueda de condiciones óptimas por prueba y error está limitado mayormente a la caracterización de las películas resultantes, la cual es generalmente realizada de manera *ex situ*, con el consecuente consumo de tiempo y recursos. Esto puede considerarse suficiente si los parámetros aplicados y la configuración del equipo de depósito se mantienen sin cambios, de lo contrario se vuelve al mismo punto de partida ya que la película no compartirá las mismas características que pudiera tener previamente [27]–[29].

Dado lo anterior, es necesario considerar técnicas *in situ* que sean fáciles de implementar y ayuden a entender la relación del proceso de depósito con las características de las películas.

1.1.3 Espectroscopía de emisión óptica

El diagnóstico de plasmas consiste en una serie de técnicas que permiten obtener información acerca del plasma, en este caso el plasma que se genera en pulverización catódica (reactiva). Entre las diferentes técnicas que se pueden emplear están: sonda de Langmuir, interferometría, espectroscopía de masas y espectroscopía de emisión óptica [30], [31]. Sin embargo, la aplicación de estas técnicas dependerá de si el sistema que se requiere estudiar lo permite en términos de acceso de los sensores necesarios para la caracterización del plasma.

La implementación de OES en síntesis de materiales ha servido para identificar las especies presentes en el plasma, así como una aproximación de la cantidad presente de éstas [32]–[34]. En pulverización catódica reactiva, OES ha sido utilizado para conocer a detalle el

proceso de depósito como la limpieza del blanco, así como el comportamiento del material de estudio bajo la influencia del gas reactivo (transición de modo metálico a modo envenenado) [35]–[37].

En la década de 1980, el grupo de Schiller [38] fue de los primeros en considerar OES como señal de retroalimentación con el objetivo de proponer un sistema de control del proceso. En su estudio observaron las líneas de emisión del material del blanco y notaron que disminuían conforme el flujo del gas reactivo se aumentaba, de manera similar la tasa de erosión del blanco disminuía conforme el blanco se envenenaba.

Adicionalmente el plasma no se ha limitado únicamente como herramienta para entender el proceso de síntesis. Estudios sobre la relación entre el plasma y las características de la película resultante (composición, propiedades eléctricas, estructura, entre otras) también se han realizado [2], [3], [39], [40]. Esta relación puede funcionar como mecanismo de retroalimentación al momento de realizar los depósitos.

Considerar por sí solas a las líneas de emisión no es un método fiable debido a que la intensidad de estas depende del espectrómetro utilizado, así como de la configuración en el equipo de depósito. Lo anterior limita el análisis de líneas de forma cualitativa. Además, las ventanas de observación utilizadas son susceptibles a ser recubiertas con el tiempo debido a su exposición al plasma provocando una disminución en la intensidad de las líneas de emisión [41].

Respecto a la relación entre el plasma y las propiedades de las películas en algunos estudios se ha llegado a considerar los cocientes de líneas de emisión de interés, con el objetivo de disminuir la arbitrariedad de las intensidades de las líneas de emisión y además para estudiar de manera aún más específica ciertos procesos que se lleven a cabo durante el depósito de las películas [42]. Incluso en algunos estudios se ha logrado medir las propiedades ópticas de las películas *in situ* con elipsometría espectroscópica para poder correlacionar las propiedades de la película con la emisión del plasma [43]. En estos trabajos se resalta que los cocientes de líneas no es una decisión tomada a la ligera, ya que se debe considerar qué fenómeno se quiere estudiar para que la elección de las especies involucradas sea la adecuada.

Un buen entendimiento del proceso de pulverización catódica reactiva es esencial para poder predecir las propiedades de la película delgada depositada. Así el proceso de optimización de parámetros de depósito para un sistema específico se podría simplificar.

1.2 HIPÓTESIS

Las propiedades de una película delgada sintetizada por pulverización catódica reactiva, tales como composición, propiedades ópticas y mecánicas, se pueden inferir en tiempo real a partir de la monitorización de la emisión del plasma que asiste el proceso.

1.3 OBJETIVOS

Objetivo general

Desarrollar un método de monitorización, mediante espectroscopía de emisión óptica, del plasma que asiste el proceso de depósito de películas delgadas de TiN mediante pulverización catódica reactiva.

Objetivos específicos

1. Estudiar la relevancia del envenenamiento del blanco en el proceso de depósito y establecer un método de monitorización mediante espectroscopía de emisión del plasma.
2. Identificar las líneas de emisión del plasma relevantes para la monitorización del proceso de crecimiento, de tal forma que éste pueda ser controlado y optimizado de acuerdo con las características físicas deseadas del material que está siendo depositado.
3. Correlacionar la composición, velocidad de crecimiento, así como las propiedades ópticas y mecánicas de películas delgadas de TiN con los diversos parámetros de depósito, tales como presión de trabajo, relación de flujo de gases (Ar y N₂) y potencia de la fuente de poder, de un sistema de pulverización catódica reactiva, así como con las líneas de emisión seleccionadas.

2 MARCO TEÓRICO

2.1 PULVERIZACIÓN CATÓDICA

El depósito físico en fase de vapor (PVD, por sus siglas en inglés *Physical Vapor Deposition*) es un proceso de escala atómica, en el cual un material de una fuente líquida o sólida es transportado en forma de un vapor (átomos y moléculas). El transporte del vapor es a bajas presiones a través de un gas (o plasma) hacia el sustrato, donde se condensa para formar una película delgada que puede ser del rango de nanómetros hasta 10 micrómetros. [17]

PVD involucra muchas técnicas entre las principales están depósito por evaporación, depósito por pulverización catódica, depósito por arco catódico y recubrimiento iónico (*ion plating*). Sin embargo, pulverización catódica es la más popular de ellas debido a su alta tasa de depósito, películas de buena calidad, variedad de materiales a depositar (conductores, semiconductores, aislantes), además de que se pueden obtener películas con características reproducibles si se tiene buen control del proceso [18]. Es una técnica no solo popular en la comunidad científica sino también aplicable a nivel industrial.

La pulverización catódica consiste en la expulsión de átomos superficiales de un blanco (del material que se desea depositar) por medio de bombardeo con partículas energéticas para generar un vapor que se condensa en el sustrato y, finalmente, formar una película. El proceso parece simple, pero en realidad conlleva una serie de pasos más complejos.

Esta técnica se realiza dentro de una cámara a presiones bajas ($< 10^{-6}$ Torr) con el objetivo de tener un ambiente con la menor cantidad de moléculas atmosféricas (O_2 , N_2 , etc.) contaminantes y para asegurar que el camino libre medio de las especies sea lo suficientemente grande para que se condensen en el blanco. Estas presiones normalmente se alcanzan con ayuda de un arreglo de una bomba mecánica y una bomba de alto vacío (turbo molecular o de difusión). Una vez evacuado el sistema, en la cámara se introduce un gas inerte, comúnmente argón, el cual será el responsable de realizar la *pulverización catódica*.

Cuando una diferencia de potencial es aplicada entre dos electrodos: el cátodo (con el blanco) y el ánodo (generalmente las paredes de la cámara y el sustrato), se enciende un

plasma (descarga luminiscente). Este plasma es generado por electrones libres, que se pueden encontrar dentro de la cámara, los cuáles son acelerados hacia el ánodo debido a la diferencia de potencial y en su paso ionizan algunos átomos del gas inerte debido a la colisión electrón-átomo [17].

Al aplicar un voltaje negativo al cátodo, los iones cargados positivamente del gas son atraídos del plasma hacia el blanco. Los iones ganan energía en el campo eléctrico y bombardean el blanco con suficiente energía para iniciar la pulverización catódica [18], ver Figura 2.1.

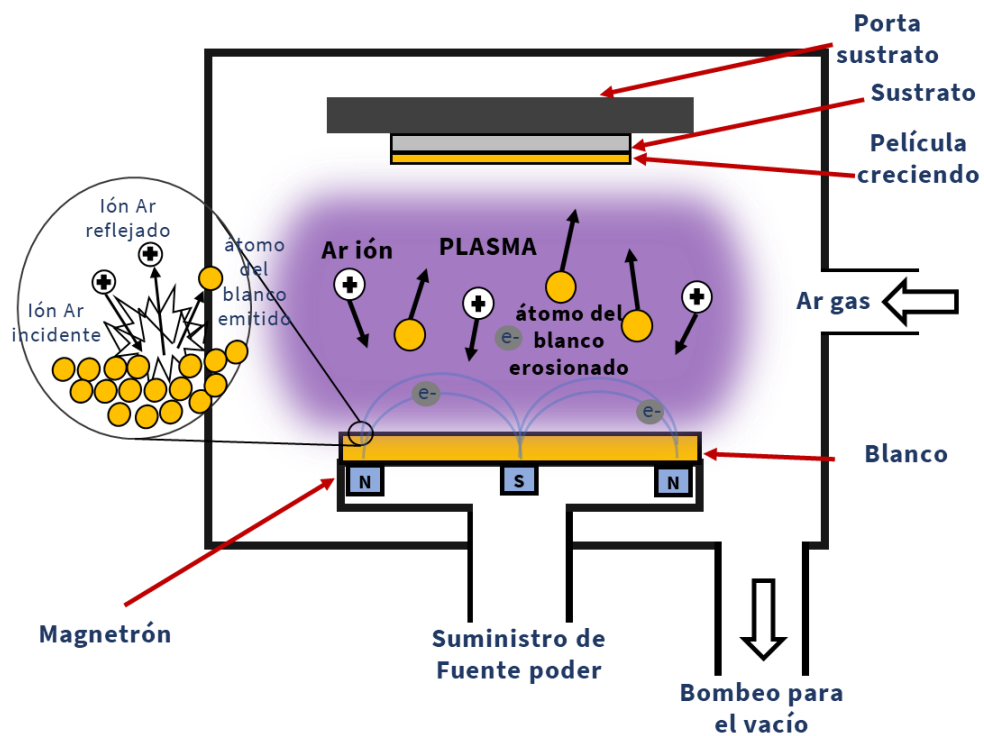


Figura 2.1. Diagrama de pulverización catódica con magnetrón.

En cuanto los iones bombardean la superficie del blanco se genera una colisión en cascada de la cual pueden surgir diversos efectos (ver Figura 2.2):

- Átomos o iones reflejados.
- Transferencia de momento (colisiones elásticas) con los átomos de la superficie para que después sean expulsados. Un ion impacta a un átomo de la superficie, el cual retrocede e impacta a uno o más átomos. También se le conoce como el régimen

knock-on [44]. Para que este caso suceda, la energía de los iones incidentes debe ser mayor a la energía de enlace de los átomos del blanco.

- Emisión de electrones desprendidos de los átomos del blanco (electrones secundarios) los cuales son nuevamente acelerados por el campo eléctrico y pueden ganar suficiente energía para ionizar más átomos del gas inerte. Estos electrones son los encargados de mantener el plasma y la producción de éstos depende del material del blanco y el gas inerte[45].
- Defectos de red, si se utiliza un blanco cristalino, pueden ser provocados debido a la incidencia de iones energéticos.
- Implantación de iones, sobre todo si la energía de éstos es muy alta

La profundidad de penetración, el tamaño de la colisión en cascada y el número de átomos expulsados del blanco depende de la masa y energía de los iones incidentes, así como de la estructura y composición del blanco [46].

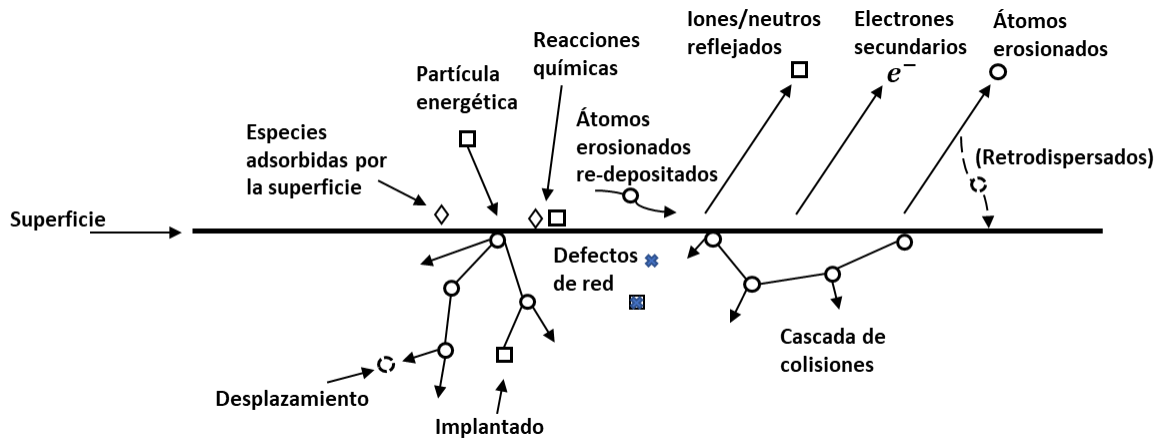


Figura 2.2. Eventos que ocurren en la superficie que está siendo erosionada. Adaptada de [17]

Una medida para la tasa de remoción de átomos de superficie es el rendimiento de pulverizado Y [46], definido como el cociente del número de átomos expulsados por pulverización N_a y el número de proyectiles incidentes (iones) N_i

$$Y = N_a/N_i, \quad (1)$$

donde se considera la energía mínima para generar erosión de átomos del blanco como la energía umbral. Esta energía está relacionada con la energía de enlace E_B , también hay que considerar la masa del ion incidente M_i y la masa del átomo expulsado del blanco M_a ,

$$E_{umbral} = E_B \begin{cases} \frac{1+5.7\left(\frac{M_i}{M_a}\right)}{\Lambda} & \text{para } M_i \leq M_a \\ \frac{6.7}{\Lambda} & \text{para } M_i \geq M_a \end{cases} \quad (2)$$

Donde $\Lambda = \frac{4M_iM_a}{(M_i+M_a)^2}$ es el factor de energía de transferencia en una colisión elástica [46].

La ecuación (2) es semi empírica ya que algunos parámetros utilizados son resultado de modelos propuestos y datos empíricos [47].

2.1.1 Fuente de poder

El blanco puede ser alimentado de diferentes maneras: por corriente directa (DC) para blancos eléctricamente conductores; por radio frecuencias (RF) para blancos no conductores (dieléctricos); y con una fuente DC se puede por pulsos de corriente, voltaje o potencia al blanco, ya sea conductor o dieléctrico.

La fuente DC es comúnmente la más usada, sin embargo, no es recomendable su uso para realizar pulverización catódica en blancos dieléctricos debido a que éstos pueden acumular cargas en el cátodo y evitan el encendido del plasma.

2.1.2 Pulverización catódica con magnetrón

En pulverización catódica, la trayectoria de los electrones está limitada al campo eléctrico entre cátodo y ánodo. Una manera de asegurar que los electrones produzcan suficientes iones para sostener un plasma relativamente denso es usando un magnetrón. Éste genera un campo magnético que interfiere con la trayectoria de los electrones y hace que queden atrapados en un patrón cerrado cerca del cátodo, a excepción de que experimenten alguna colisión [18].

Lo anterior permite que los electrones viajen en una trayectoria mucho más amplia en el mismo espacio sobre el blanco que sin la presencia del magnetrón. Entonces, la probabilidad de que ionicen átomos del gas en su viaje es mayor, y resulta en plasmas más densos que favorecen tasas de depósito más altas, ya que mayor cantidad de iones pueden expulsar más átomos del blanco. El uso del magnetrón permite que los iones lleguen al cátodo con una energía muy similar al voltaje de descarga y los átomos erosionados lleguen al sustrato con pocas colisiones en el camino. Esto es porque permite habilitar el uso de presiones de gas menores, ya que en sistemas convencionales (sin magnetrón) se requiere

mayor presión para asegurar mayor probabilidad de colisión entre electrones y átomos del gas para la producción de iones [46].

Existen diferentes tipos de magnetrones: post magnetrón, planos, cilíndricos, etc. Sin embargo, la configuración con el magnetrón plano es la más utilizada debido a la facilidad de diseñar sistemas con blancos planos, que utiliza imanes debajo del blanco.

Considerando un blanco plano circular, la configuración es de un imán en el centro y un imán o imanes en forma anular al imán central para que las líneas de los campos magnéticos tengan simetría circular. Esta configuración maximiza la ionización en la región entre los imanes, debido a que la componente vertical del campo magnético impulsa a los electrones hacia esta región, provocando un plasma en forma toroidal que tiene como consecuencia un surco como patrón de erosión (también conocido como *racetrack*) (ver Figura 2.3) [18].

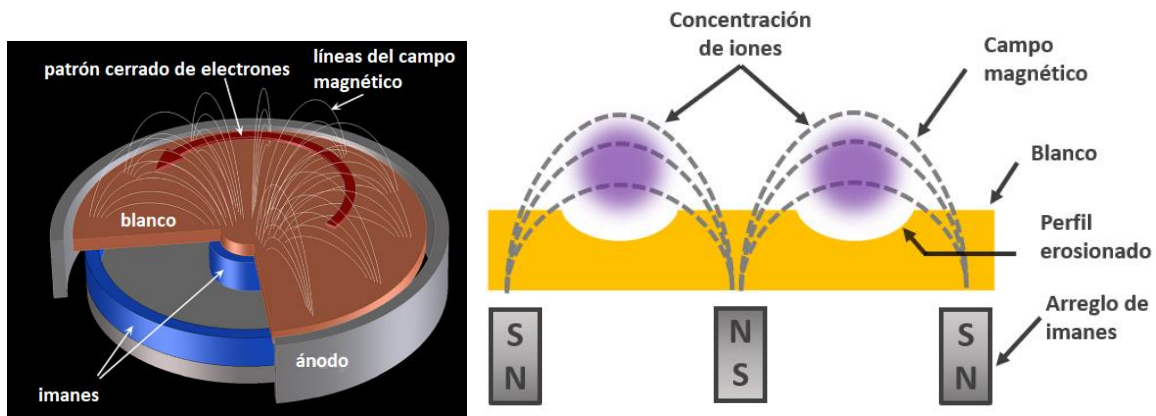


Figura 2.3. (Izquierda) Esquema de un magnetrón plano con blanco circular. Tomada de [46]. (Derecha) Sección transversal del magnetrón. Adaptada de [48].

2.1.3 Pulverización catódica reactiva

Como se ha mencionado, la pulverización catódica es una técnica que involucra un proceso meramente físico, por lo cual si se desean depositar compuestos se puede involucrar algo de química agregando un gas reactivo al plasma. Con esta nueva adición, la técnica toma un nuevo nombre: pulverización catódica reactiva. En este tipo de depósitos, el gas reactivo suele ser nitrógeno u oxígeno.

En esta variación de la técnica, la composición de la película resultante puede ser lograda al controlar las cantidades de flujo tanto del gas reactivo como del gas inerte. La microestructura de las películas está definida por las partículas de los elementos que lleguen al sustrato, sus flujos y la energía con la que inciden las partículas en el sustrato (ver

sección 2.1.6.2). Con pulverización catódica reactiva se tiene mayor control de la composición y estructura del material [19] a diferencia de si se realiza pulverización catódica con un blanco del compuesto. En esta última modalidad, es difícil asegurar que la composición de la película depositada sea la misma que el blanco, ya que la erosión en el blanco puede favorecer a la expulsión de cierto tipo de átomos.

Es importante aclarar que la reacción química para formar el compuesto entre el gas reactivo y átomos del blanco puede ser en la superficie del blanco o en la del sustrato, pero no en la fase gaseosa debido a que no es posible conservar la energía y el momento en una colisión de dos cuerpos en este estado [20], [49]. Las reacciones químicas, como la formación de compuesto, ocurren en toda la superficie de la cámara en particular en el sustrato y en el blanco. La formación de compuesto en la superficie del blanco hace que ésta tenga una composición química diferente a la que originalmente tenía, formando un óxido si se trabaja con oxígeno como gas reactivo o un nitruro en el caso de utilizar nitrógeno. Al cambio de composición (de metálico a compuesto) se le llama “envenenamiento” del blanco, el cual causa cambios en los parámetros del plasma. En una descarga DC, este cambio de composición llevado al extremo puede provocar que la erosión al blanco disminuya debido a la acumulación de cargas y eventualmente desencadenar arcos sobre la superficie [17]. Además, la composición y estructura de la película resultante también se ve afectada.

2.1.3.1 Histéresis de presión de gas reactivo y voltaje

Un experimento típico en pulverización catódica reactiva es incrementar poco a poco el flujo del gas reactivo en un intervalo definido y esperar a que se estabilice el proceso, mientras se mide parámetros (presión, voltaje y corriente de la fuente), para continuar con el siguiente ciclo y aumentar el flujo nuevamente. Al alcanzar un flujo máximo, el flujo del gas reactivo se disminuye poco a poco, de la misma manera en cómo se incrementó. Conforme se aumenta el flujo del gas reactivo, se observa que a cierto flujo dado hay un cambio abrupto: aumento en la presión total y el voltaje puede aumentar o disminuir dependiendo de la naturaleza del material del blanco [46]. En cambio, cuando se disminuye el flujo, no se obtienen los mismos parámetros que cuando se aumentó el flujo,

estableciendo una curva de histéresis tanto en la presión parcial del gas reactivo como en el voltaje de descarga [18].

La región de flujo bajo del gas reactivo se define como “modo metálico” y es caracterizado por una presión parcial baja del gas reactivo y una alta tasa de depósito, entonces la película depositada en este “modo” no es un compuesto puro sino un metal dopado. La región de alto flujo del gas reactivo se define como “modo compuesto” o “modo envenenado”, caracterizado por una presión parcial alta y una baja tasa de depósito, la película depositada es esencialmente un compuesto puro [18].

Generalmente, la pulverización catódica reactiva es realizada en el modo compuesto o envenenado en donde la tasa de depósito es baja comparada con la tasa de depósito del blanco metálico, además de que garantiza la formación del compuesto a depositar [41].

Numerosos autores han modelado el proceso de histéresis para poder entenderlo mejor, siendo el modelo propuesto por S. Berg [50] el más popular.

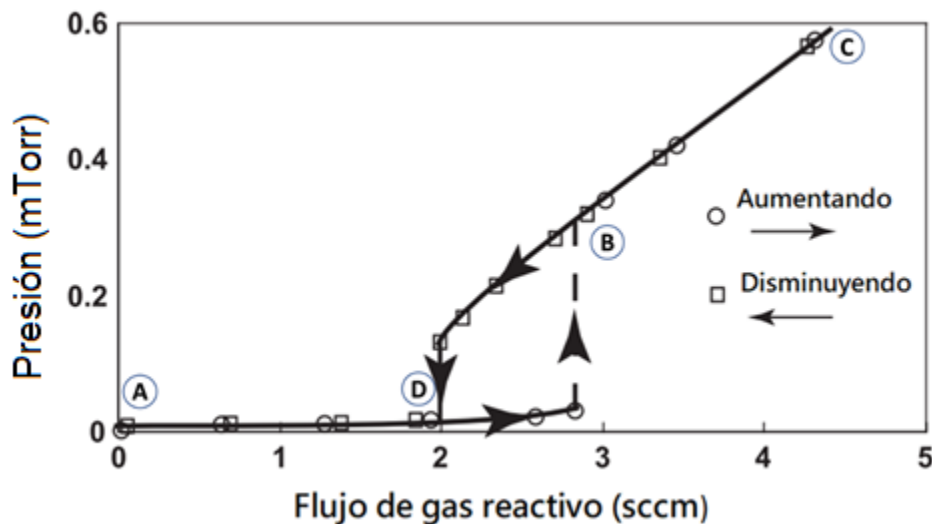


Figura 2.4. Efecto de histéresis para un barrido de flujo en pulverización catódica reactiva. Tomada de [20]

En la Figura 2.4 se distinguen diversas etapas cuando el flujo de gas reactivo (medido en sccm¹) se aumenta:

¹ Son las siglas en inglés para *Standard Cubic Centimeters per Minute* (centímetros cúbicos estándar por minuto) y representa una medida de flujo.

Al principio la presión parcial del gas reactivo se mantiene baja para flujos pequeños porque la mayoría del gas reacciona con los átomos del material expulsado del blanco, y otra parte está siendo extraída de la cámara por las bombas (punto A).

Cuando el flujo del gas reactivo alcanza cierto nivel, la proporción (la presión parcial) del gas reactivo aumenta súbitamente debido a que éste sobrepasa la capacidad de bombeo para ser extraído de la cámara lo que provoca el envenenamiento de la superficie del blanco. Una vez que el compuesto se forma en la superficie del blanco, la tasa de depósito cae abruptamente porque hay menor erosión del material del blanco para combinar con el gas reactivo (punto B). Cualquier aumento en el gas reactivo después de este punto suele tener un comportamiento lineal (región B-C).

Cuando el flujo del gas reactivo es disminuido, la presión parcial del gas reactivo no regresa inmediatamente a su valor previo debido a la diferencia entre el rendimiento de pulverizado del modo metálico y el modo compuesto (región C-D). Así, la presión parcial se mantiene alta conforme se disminuye el flujo respecto a su valor cuando el flujo está en aumento. Este comportamiento continúa hasta que se remueve la capa del material compuesto que cubre el blanco (punto D).

En este punto (D) hay un aumento repentino de las especies expulsadas del blanco, debido a que tienen mayor rendimiento de pulverizado dado que se reduce drásticamente la presión parcial de gas reactivo. En esta etapa, el blanco regresa al “modo metálico” ya que no hay suficiente gas reactivo para formar el compuesto.

Cuando los dos puntos críticos (B Y D), donde hay cambios abruptos no coinciden, se establece una histéresis respecto al flujo del gas reactivo. El ancho de la histéresis es dependiente del flujo total de gas, conforme éste se aumente la histéresis disminuye [51]. Aunque también está afectado por otros factores como la temperatura en la cámara, presión total, parámetros de la fuente de poder e incluso por la geometría de la cámara.

En la zona de transición de modo metálico y modo envenenado no se tiene un buen control y no es recomendable que sea utilizado porque es muy inestable y cualquier perturbación, provocará una transición no deseada ya sea al modo metálico o al envenenado. A pesar de que la tasa de depósito sea muy baja en el modo envenenado, el proceso alcanza una buena

estabilidad en este modo y las propiedades de la película pueden ser reproducibles [41]. Sin embargo, el comportamiento presentado por la histéresis sugiere que puedan existir condiciones óptimas en donde se pueda obtener una película con relativa alta tasa de depósito y la composición deseada.

De manera similar se puede observar este comportamiento si se hace la curva respecto a la variación del voltaje al aumentar el flujo del gas reactivo. Aunque el cambio del voltaje depende del material y se le atribuye al cambio en la emisión de electrones secundarios provocado por la formación de compuesto en la superficie metálica del blanco. Bajo condiciones de potencia constante, menor voltaje indica mayor emisión de electrones secundarios y viceversa. De manera similar, un aumento en la corriente indica una mayor de incidencia de iones hacia el blanco y viceversa [41].

2.1.3.2 Envenenamiento blanco

El envenenamiento del blanco es un proceso progresivo donde los átomos del material del blanco o la molécula formada por el gas reactivo son erosionados cada vez menos debido a que en la superficie de la pista o *racetrack* crecen cada vez más monocapas del compuesto.

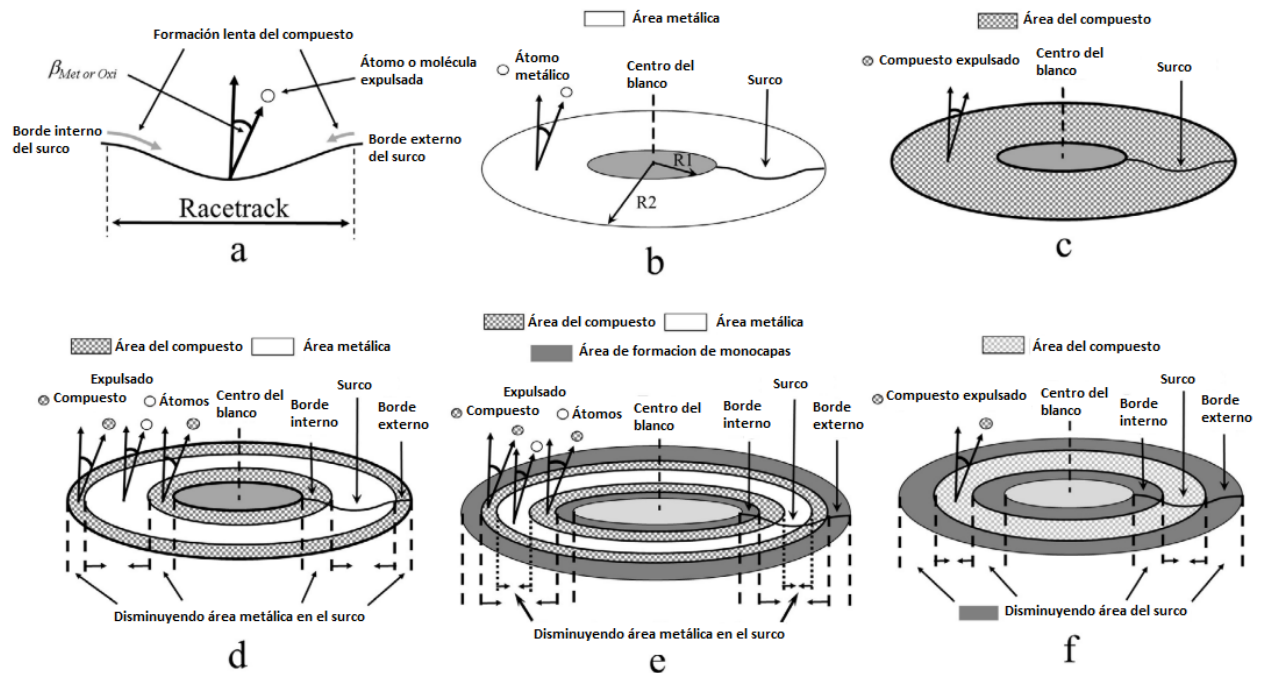


Figura 2.5. a) Sección transversal del surco erosionado. b) Surco en un blanco metálico. c) Blanco cubierto por material compuesto. d) Tres zonas diferentes: centro del surco, borde externo y borde interno. e) Formación de una capa gruesa de compuesto en bordes del surco. f) Expansión de capa gruesa de compuesto en bordes del surco y surco cubierto totalmente de compuesto. Tomada de [52].

A bajos flujos de gas reactivo, el envenenamiento no puede ser posible ya que el gas reactivo que pueda reaccionar con el blanco es fácilmente expulsado (Figura 2.5b donde R1 y R2 delimitan el surco de erosión). Sin embargo, a flujos altos de gas reactivo, la formación de compuesto es mucho más rápida que la expulsión de éste en el blanco (Figura 2.5c). Debido a que conforme se aumenta el grosor del compuesto en el blanco también aumenta su resistencia, esto provoca una reducción del campo eléctrico haciendo que los iones incidentes no tengan suficiente energía para expulsar átomos del blanco.

El envenenamiento del blanco no es uniforme en toda la superficie (ver Figura 2.5d), ni siquiera en la superficie del surco formado por el magnetrón. Se pueden distinguir tres regiones: el compuesto se forma primero en los bordes internos y externos del surco, mientras que en la parte central del surco de erosión hay una competencia entre la formación del compuesto y la remoción del material, lo cual define si el blanco se encuentra envenenando o no. El centro del surco se caracteriza por la expulsión de átomos del material del blanco mientras que en los bordes (internos y externos) hay expulsión de compuesto.

Conforme se aumenta el flujo de gas reactivo va disminuyendo la zona de átomos metálicos expulsados en el centro del surco. En el borde interno y externo del surco existe la formación de varias monocapas del compuesto (área sólida gris oscura en la Figura 2.5e) debido a que es una región con menor bombardeo de iones del gas inerte y además de que el compuesto suele tener enlaces químicos más fuertes, dificultando la remoción de éste. La formación de varias monocapas de compuesto va expandiéndose sobre el surco conforme se aumenta el gas reactivo lo que termina por impedir la erosión del material en el blanco (Figura 2.5f) [52].

2.1.4 El plasma

Hay ciertas condiciones que un gas ionizado debe satisfacer para poder clasificarlo como plasma. La primera es que debe ser un gas cuasi neutral compuesto por partículas cargadas y neutras las cuales presenten un comportamiento colectivo (segunda condición). Para que un gas se comporte como un plasma más que como un gas neutro, el producto de la frecuencia de las oscilaciones típicas de un plasma y el tiempo medio entre colisiones con

átomos neutros debe ser mayor a 1. Esto implica que el movimiento de las partículas cargadas estará regido no por fuerzas hidrodinámicas ordinarias, sino por fuerzas electromagnéticas.

Una característica fundamental del comportamiento de un plasma es su habilidad de apantallar potenciales eléctricos que le son aplicados. Al formarse un pozo de potencial electrostático dentro de un plasma, partículas cargadas son atraídas a su alrededor produciendo una nube o “funda”. Las partículas que se encuentran en el borde de esa funda, donde el campo eléctrico es débil, tienen suficiente energía térmica para escapar del pozo de potencial. El borde de la nube ocurre a un radio donde la energía potencial es aproximadamente igual a la energía térmica de las partículas y donde el apantallamiento no está completo. La longitud de Debye es la medida de la distancia de apantallamiento o la longitud de la funda.

El plasma es “cuasi neutral” cuando es lo suficientemente neutro para que las densidades de los iones y de los electrones se encuentren en un valor común denominado densidad del plasma. Si las dimensiones características del plasma son mucho mayores que la longitud de Debye, siempre que surjan concentraciones locales de carga o que potenciales externos sean introducidos al sistema, la mayor parte del plasma estará libre de grandes campos o potenciales eléctricos.

Una fuerza macroscópica aplicada a un gas neutro es transmitida a los átomos individuales por colisiones. La situación es completamente diferente en un plasma, el cual tiene partículas cargadas. Al moverse estas partículas, pueden generar concentraciones locales de cargas positivas o negativas, las cuales son producidas por campos eléctricos. El movimiento de cargas adicionalmente genera corrientes y, por consiguiente, campos magnéticos. Estos campos afectan el movimiento de otras partículas lejanas. El “comportamiento colectivo” se refiere a movimientos que dependen no solo de condiciones locales sino también del estado del plasma en regiones remotas [53].

2.1.4.1 Descarga DC

En este tipo de descarga se tienen dos electrodos posicionados a cierta distancia a los cuales se le aplica una diferencia de potencial. La separación de los electrodos es llenada por un

gas. La descarga que se forme dependerá de la presión del gas entre los electrodos, la naturaleza de éste, el voltaje aplicado y la geometría de la descarga [54].

La relación entre voltaje de descarga y la corriente de descarga describe las etapas que se pueden presentar en la descarga DC (Figura 2.6) y que a continuación se describirán.

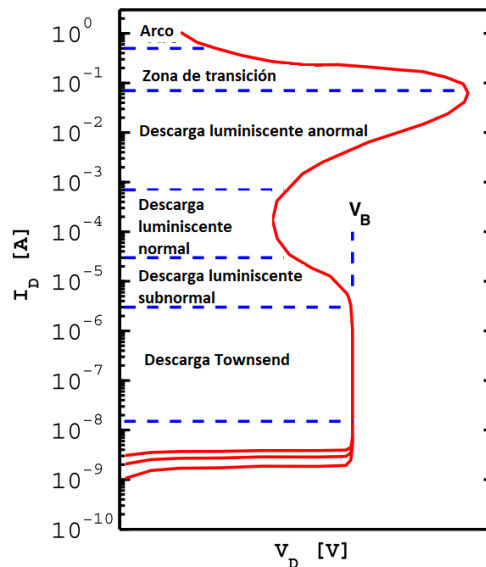


Figura 2.6 Relación entre corriente y voltaje en una descarga DC. Tomada de [54]

- a) Descarga de Townsend. Cuando se aplica un voltaje, la corriente suele ser muy pequeña ($<10^{-6}$ A) y se mantiene casi constante conforme se aumenta el voltaje; después hay un punto donde el voltaje va en aumento y las partículas cargadas (electrones) tienen suficiente energía para generar más partículas cargadas debido a colisiones con partículas en el gas de trabajo o la superficie del cátodo. La corriente aumenta debido a la producción de mayor cantidad de partículas cargadas mientras que el voltaje se encuentra limitado a la fuente poder. A pesar del aumento de la corriente, ésta sigue siendo muy pequeña. Este tipo de descarga no es autosostenible (no provee su propia ionización), necesita ayuda adicional para producir electrones ya sea por el gas de trabajo o por un electrodo negativo; tampoco es una descarga luminosa debido a la baja densidad de electrones, así como de átomos excitados que son los que emiten luz visible.
- b) Descarga luminiscente subnormal. Conforme se aumenta el voltaje también lo hace la corriente, lo que provoca una serie de ionizaciones que tienen como consecuencia

el aumento de la corriente por varios ordenes de magnitud. Este aumento genera una acumulación de partículas cargadas (electrones e iones) tanto en el ánodo como el cátodo, aumentando la densidad de electrones, generando una disminución de la longitud de Debye y la formación de una capa cerca del cátodo; provocando una transición donde la descarga se vuelve autosostenible y el gas se vuelve luminoso. Los iones presentes en el plasma son acelerados hacia el cátodo con energías comparables al voltaje aplicado. Electrones secundarios son emitidos, como consecuencia del bombardeo al cátodo, ganando energía suficiente para excitar y/o ionizar átomos del gas de trabajo. Esto crea un ciclo, donde los iones bombardean el cátodo y crean más electrones secundarios, los cuales, a su vez, generan más iones.

- c) Descarga normal o descarga luminiscente. Cuando la descarga se vuelve autosostenible, el voltaje cae e indica una ionización más eficiente. La corriente ya no es dependiente solamente de la resistencia de la fuente de poder sino también de la resistencia de la descarga. La luminiscencia de esta descarga es debido a la excitación de átomos e iones por colisiones con electrones seguido de procesos de emisión espontánea. El bombardeo de iones no es uniforme al principio sobre la superficie del cátodo, pero conforme la potencia aplicada es aumentada, hasta alcanzar una densidad uniforme que cubre la superficie del cátodo, el plasma se vuelve homogéneo.
- d) Descarga luminiscente anormal. Cuando la superficie del cátodo está siendo bombardeada por iones y hay un aumento en la potencia, esto desencadena en un aumento en el voltaje y la corriente. Esta región es similar a la descarga normal, sin embargo, la descarga luminiscente anormal es más luminosa.
- e) Arco. Cuando se aumenta la densidad de la corriente más allá del estado de descarga luminiscente anormal se puede producir un arco. La energía cinética de los iones que bombardean el cátodo es transferida a los átomos del cátodo, provocando el calentamiento de este último de tal forma que electrones sean emitidos y la

descarga haga una transición a un arco, un estado del plasma que tiene bajo voltaje y alta corriente [54].

2.1.4.2 Regiones del plasma en descarga luminiscente

El plasma de pulverización catódica está presente durante la descarga luminiscente anormal [55], en el cual se pueden distinguir distintas regiones entre el cátodo y el ánodo. Éstas pueden variar en color, intensidad, tamaño debido a diferentes condiciones como potencia aplicada, presión, el gas de trabajo y el material del blanco (Figura 2.7).

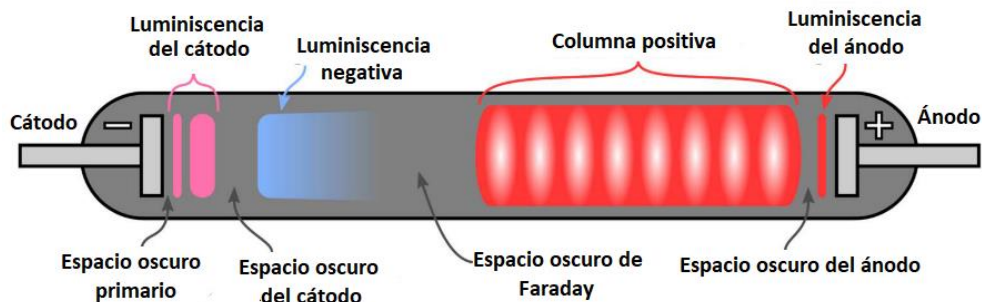


Figura 2.7 Regiones del plasma en una descarga luminiscente. Tomada de [54]

Las regiones de la columna son las siguientes:

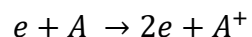
- Espacio oscuro primario. Es el espacio inmediato al cátodo y en donde se encuentra una gran concentración de electrones secundarios los cuales están acelerados, el campo eléctrico en esta región es muy fuerte.
- Luminiscencia del cátodo. En esta región los electrones empiezan a ser acelerados del cátodo a alta velocidad, por lo cual empiezan a colisionar con átomos del gas de trabajo provocando la ionización de éstos, esta región está caracterizada por tener una alta densidad de iones. Estas colisiones también excitan a los átomos y/o iones, su relajación produce luz; el color emitido es resultado de la emisión de las especies del gas de trabajo y, en menor cantidad, del material del cátodo.
- Espacio oscuro del cátodo. Los iones positivos son acelerados hacia el cátodo en esta región. El campo eléctrico es tan alto como en la luminiscencia del cátodo, hay presencia mayoritaria de iones debido a que los electrones tienen gran movilidad.
- Luminiscencia negativa. En esta región el campo eléctrico es bajo, también es donde se puede observar la intensidad de luz más brillante debido a que hay excitación e ionización de átomos debido a colisiones con electrones de energías > 20 eV.

- e) Espacio oscuro de Faraday. Esta región es oscura debido a que el campo eléctrico es bajo, así como la energía de los electrones por lo cual no llegan a excitar a los átomos del gas de trabajo y como consecuencia se pueden recombinar, a presiones > 10 mTorr, los iones con electrones. Entonces no hay emisión de luz.
- f) Columna positiva. En esta región el plasma es cuasi neutral, sirve como conductor entre la región de luminiscencia negativa y el ánodo. Normalmente se visualiza como una región casi uniforme a excepción de algunos estratos (áreas brillantes y oscuras) que se observan debido a la fluctuación en la densidad de iones y electrones presentes. El campo eléctrico es bajo, pero es suficiente para acelerar electrones secundarios que puedan causar excitación del gas.
- g) Espacio oscuro del ánodo. En esta región los electrones provocan que sea un espacio de carga negativa debido al flujo de éstos de la región luminiscencia negativa al ánodo. Caso contrario a lo que sucede en el cátodo, en el ánodo los electrones son atraídos para luego ser acelerados y los iones repelidos.
- h) Luminiscencia del ánodo. Debido a que los electrones están acelerados, éstos pueden excitar más a los átomos lo cual provoca que haya un brillo en esta región [54].

2.1.4.3 Fenómenos en el plasma

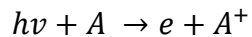
Dentro de un plasma pueden surgir diversos fenómenos por efecto de las colisiones inelásticas entre las partículas: ionización, excitación y relajación [56].

- a) La más importante de ellas es la ionización, la cual consiste en que un electrón remueva un electrón del átomo, siempre que la energía del electrón incidente sea mayor a la energía de ionización del átomo, produciendo un ion positivo y dos electrones:

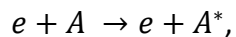


Estos dos electrones producidos por la colisión también pueden ser acelerados por el campo eléctrico y eventualmente podrían ionizar más átomos ayudando de esta manera, a mantener el plasma.

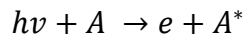
La ionización no se limita a la colisión electrón-átomo sino también puede ser posible por fotoionización, la incidencia de un fotón a un átomo:



- b) Excitación. Cuando un electrón interactúa con un átomo, y no logra desprenderle electrones, transfiere su energía para promover los electrones de las capas externas a un estado de mayor nivel energético. El tiempo de excitación del átomo o molécula en general suele durar muy poco debido a que el átomo buscará regresar a su estado base (de menor energía). La excitación y/o ionización dependerán de la sección transversal de la colisión con el átomo o molécula,

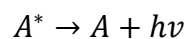


donde A^* se refiere al átomo excitado, de igual manera que en la ionización, esto también se puede lograr por foto-excitación.

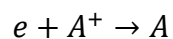


Si se consideran átomos de argón, estos tienen una energía de excitación mínima de aproximadamente 11.56 eV, menor que la energía de ionización la cual es de 15.8 eV.

- c) Relajación. Algo notorio en un plasma es que emite luz, lo cual es producto de la desexcitación o relajación de los átomos e iones excitados. Como se había comentado, los estados de excitación son inestables, así la configuración electrónica regresa a su estado basal en una o varias transiciones. Cada transición es acompañada por la emisión de un fotón de una energía muy específica, relacionada con la diferencia de energía entre niveles cuánticos.



- d) Recombinación. Se puede considerar como el proceso inverso de la ionización, en el cual un electrón y un ion positivo se unen.



Sin embargo, la recombinación de 2 cuerpos no es posible en el gas, estas colisiones solo ocurren en superficies que estén en contacto con el plasma y solo es significativa para presiones > 10 torr. También puede surgir la recombinación

radiativa por el exceso de energía de la unión de dos cuerpos, este exceso se manifiesta en radiación.

Existen más colisiones como: disociación, en la que un electrón impacta y “fragmenta” moléculas para formar fragmentos cargados (radicales) o fragmentos sin carga de la molécula; unión de electrón, en la que el electrón al impactar un átomo lo convierte en un ion negativo; colisiones ion-átomo e intercambio de carga; entre otros tipos de colisión.

2.1.5 Transporte de especies en el plasma

Regresando al proceso de pulverización catódica, una vez que las partículas son erosionadas del blanco, éstas se propagan por la cámara [19]. La distancia que recorren las partículas dentro de la cámara depende de la presión de ésta, en específico del camino libre medio el cual es inversamente proporcional a la presión.

$$CLM = k_B T / \sqrt{2} \pi \sigma^2 P, \quad (3)$$

donde CLM es el camino libre medio, k_B la constante de Boltzmann, T es temperatura, σ es el diámetro de la partícula y P es la presión total.

El camino libre medio se refiere a distancia que pueden recorrer las partículas antes de una colisión, lo que puede provocar que pierdan energía. Por este motivo es de relevancia la presión que se mantiene dentro de la cámara: a mayores presiones el camino libre será más corto por lo cual las especies que colisionen llegarán con menor energía al sustrato lo que puede repercutir en la porosidad de la película formada. Por ejemplo, para una atmosfera pura de N_2 , a 273 K, el camino libre medio es de aproximadamente 5 cm a 1 mTorr, en cambio a 10 mTorr es de 5 mm [19].

2.1.6 Formación de película

Este paso es dependiente de la energía y la distribución angular con la que llegan las partículas al sustrato, así como la cantidad que llega. Las partículas que contribuyen a la formación de la película pueden provenir tanto de los átomos del material del blanco, así como de los gases. De esto dependerá las propiedades de la película resultante [19].

2.1.6.1 Crecimiento de la película

El crecimiento de una película es consecuencia de la condensación de átomos que previamente estaban en movimiento cerca de una superficie. Para poder hablar del

crecimiento es necesario mencionar la nucleación y las etapas que conlleva hasta formar la película (ver Figura 2.8):

En un ambiente de vacío, los átomos inciden sobre la superficie de un sustrato. Dependiendo del material de la película y del sustrato, así como la temperatura de este último, los átomos adsorbidos pueden ser reflejados inmediatamente, volverse a evaporar después de un lapso en la superficie o difundirse en la superficie para interactuar con otros átomos adsorbidos y condensarse (nucleación). La nucleación dependerá de la energía con la que inciden los átomos, temperatura del sustrato, así como del coeficiente de adherencia que representa la relación entre los átomos que se condensan y los que inciden [17].

Posteriormente, los cúmulos formados siguen creciendo ya sea para formar islas con un volumen determinado las cuales terminan por encontrarse e incorporarse (coalescer) o puede haber un crecimiento de capa por capa para formar una película continua [57].

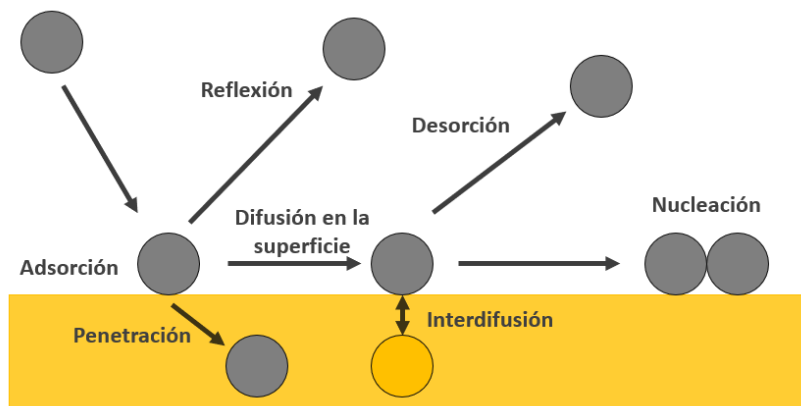


Figura 2.8 Nucleación y sus posibles etapas

Es común que los átomos no reaccionen inmediatamente con la superficie, por lo que pueden “moverse” sobre la superficie antes de condensarse, a estos átomos se les llama átomos adsorbidos. La movilidad de estos átomos dependerá del enlace químico entre el átomo y la superficie, así como la energía del átomo y la temperatura de la superficie.

La condensación de los átomos en la superficie es debido a la pérdida de energía relacionada con la formación de enlaces químicos con átomos del sustrato, búsqueda de sitios preferenciales para nucleación y colisiones con otros átomos [17].

Para explicar el crecimiento de películas delgadas, hay tres principales modelos [17], [57]:

Volmer - Weber, 3D o también conocido como crecimiento de islas. Cúmulos estables se forman en islas 3D para posteriormente unirse y formar una película continua. Este tipo de crecimiento es común cuando los átomos adsorbidos están más fuertemente ligados entre ellos que hacia el sustrato. El crecimiento de la película al principio es debido por la difusión de los átomos que inciden en la superficie, por lo cual el crecimiento se da de manera lateral. No hay un depósito directo considerable sobre las islas debido a su tamaño pequeño (Figura 2.9a). Después de la coalescencia de las islas, solo una pequeña fracción se deposita entre las brechas formada por las éstas y el crecimiento de la película es por depósito directo sobre las islas (Figura 2.9b). Este tipo es frecuente en metales depositados sobre materiales aislantes o cuando el sustrato se encuentra contaminado.

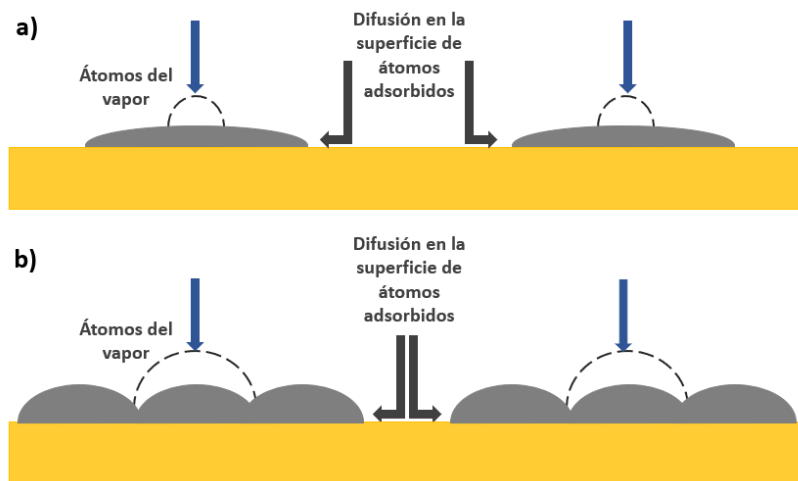


Figura 2.9 Esquema del crecimiento por islas. a) régimen controlado por nucleación, b) régimen controlado por coalescencia. Adaptada de [57]

Frank - van der Merwe, 2D o capa por capa. En este caso la energía de enlace entre los átomos de superficie es igual o menor a la energía de los átomos adsorbidos con el sustrato, por lo que se forma una monocapa uniforme para posteriormente depositarse una segunda capa, y así sucesivamente. Algunos ejemplos son los crecimientos heteroepitaxiales como metal- metal, metal-semiconductor, semiconductor- semiconductor, así como el caso típico de crecimientos homoepitaxiales.

Stranski - Krastanow o mixto. Es una combinación entre el crecimiento Volmer-Weber y Frank-van der Merwe. El crecimiento de la primera o primeras monocapas puede ser del tipo capa por capa y después el crecimiento se transforma en islas. Esta transición esta

frecuentemente atribuida a que las primeras capas formadas se encuentran en tensión (en un estado inestable) debido a una discordancia entre los parámetros de red del material depositado y el sustrato por lo que inevitablemente a cierta cantidad de monocapas esta tensión se relaje favoreciendo el crecimiento por islas (ver Figura 2.10). Este tipo de crecimiento es común en metal/metal y a bajas temperaturas donde la movilidad de los átomos es baja. Una representación gráfica de los tres modelos se visualiza en la Figura 2.11.

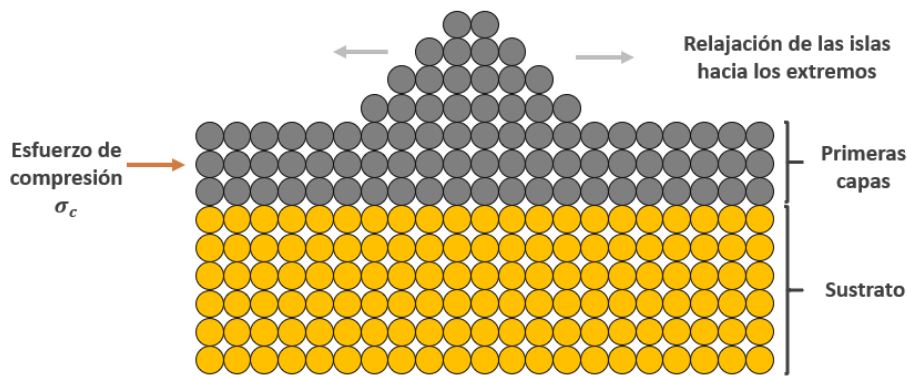


Figura 2.10. Esquema de crecimiento Stranski-Krastanow debido a esfuerzos acumulados en las primeras capas. Adaptado de [57]

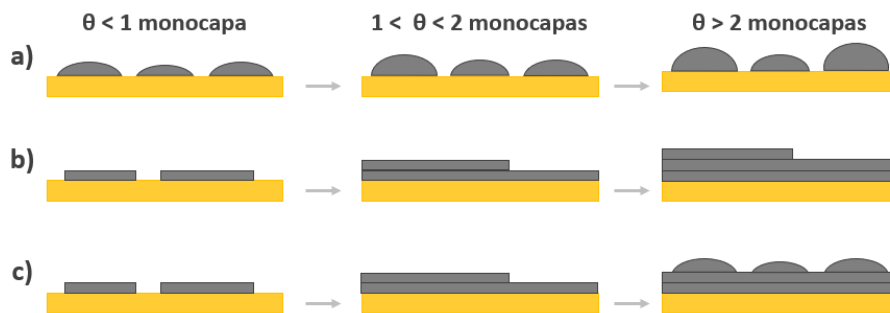


Figura 2.11 Representación de los principales modelos de crecimiento: a) Volmer - Weber (islas), b) Frank van der Merwe (capa por capa), c) Stranski - Krastanow (mixto). θ es la cobertura en monocapas. Adaptado de [57]

Las propiedades de una película se pueden ver afectadas por diversos factores como: la superficie del sustrato, geometría del sistema y detalles del proceso de depósito como el ángulo de incidencia del flujo de partículas en el sustrato, detalles del crecimiento de la película sobre el sustrato, procesos post depósito y reacciones. El sustrato es parte fundamental del crecimiento debido a que su morfología, composición, contaminación y propiedades mecánicas repercuten en el proceso de la formación de la película.

2.1.6.2 Morfología de películas delgadas

Normalmente, una película tiene que ser crecida hasta cierto grosor antes de establecer un modo de crecimiento particular. Después que el modo de crecimiento se ha establecido, la morfología puede ser descrita por modelos de estructura de zonas (SZM, por sus siglas en inglés) [17]. El modelo más conocido en pulverización catódica es el publicado por Thornton [58] el cual describe la microestructura y morfología como función de la presión de depósito y la relación $T/T_{\text{fusión}}$. T se refiere a la temperatura del sustrato y $T_{\text{fusión}}$ a la temperatura de fusión del material de la película (ver Figura 2.12).

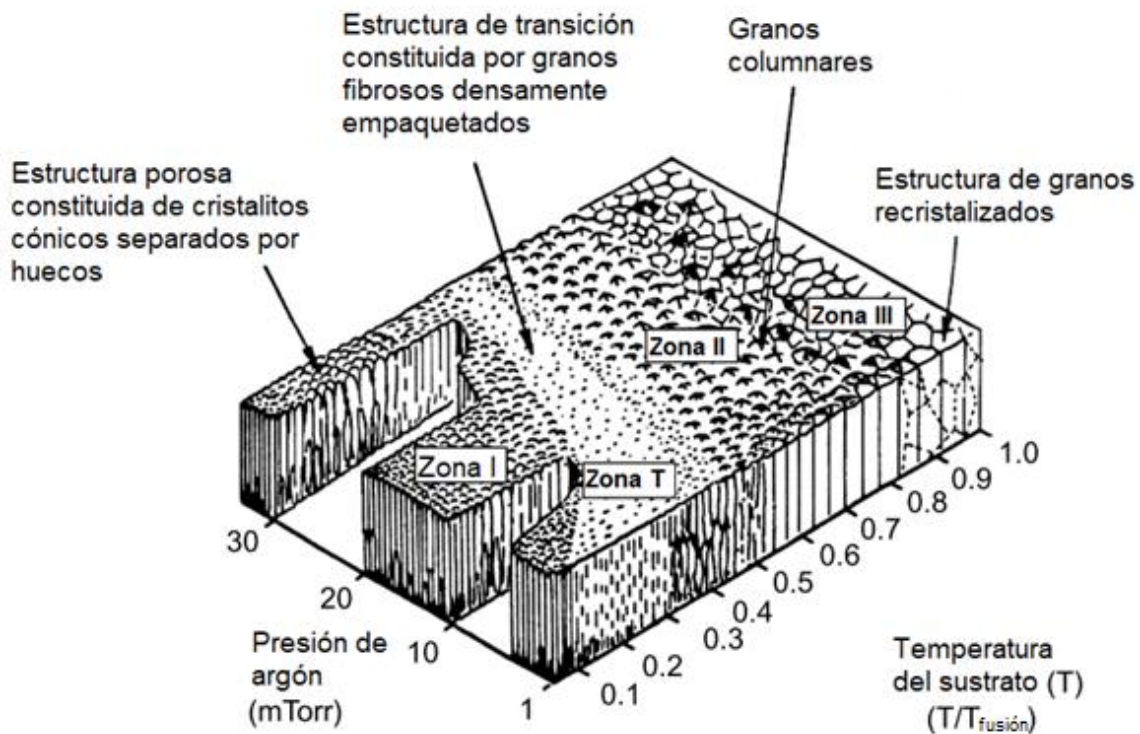


Figura 2.12 Modelo de estructura de zonas para materiales depositados por pulverización catódica. Tomado de [17].

El modelo propuesto por Thornton clasifica las microestructuras presentes en la película en zona I, zona T, zona II y zona III.

Zona I: La película delgada tiene una estructura fibrosa cónica, resultado por una incidencia oblicua de un bajo ángulo de partículas y la limitada difusión de los átomos superficiales en la superficie del sustrato. La incidencia oblicua es consecuencia de la colisión entre las partículas expulsadas y las partículas del gas de trabajo durante el transporte de partículas expulsadas de la superficie del blanco al sustrato, mientras que la baja difusión es consecuencia de la baja temperatura del sustrato. En el estado inicial del crecimiento la baja

movilidad de los átomos superficiales fomenta la formación de clústeres de átomos de diferente tamaño, lo que provoca variaciones en la captura de posteriores átomos depositados. Los clústeres van aumentando su tamaño mientras más átomos capturan, así clústeres más grandes se empiezan a depositar en clústeres más pequeños, lo que fomenta una competencia de crecimiento columnar. La expansión de las columnas dominantes sobre columnas adyacentes provoca que éstas últimas dejen de crecer, generando poros. Debido a la difusión limitada de los átomos superficiales, la estructura cristalográfica es amorfa. El área de la zona I respecto a $T/T_{\text{fusión}}$ es más amplia a altas presiones porque la dispersión de las partículas expulsadas es más probable a altas presiones.

Zona T, la estructura de la película cambia a columnas más amplias con superficies planas. Lo anterior es provocado por la promoción adicional de la difusión superficial mejorada térmicamente debido a un aumento en la temperatura del sustrato por el bombardeo de partículas energéticas. La difusión promovida llena el espacio entre las columnas y el bombardeo provoca que la superficie de la columna sea plana. Sin embargo, por la relativa baja temperatura del sustrato, las difusiones superficiales y las de bulto aún están limitadas dando como resultado una estructura amorfa en las columnas.

Zona II, las difusiones de la superficie térmica y las difusiones de átomos superficiales del límite de grano incrementan por un aumento en la temperatura del sustrato que, a su vez, ensancha las columnas y reduce los espacios entre las columnas. La difusión de superficie mejorada promueve el crecimiento cristalográfico en las columnas. Las columnas crecen con una orientación preferencial basada en las condiciones de depósito y los materiales. En esta zona, las propiedades de la película son comparables con las del material en bulto debido a los espacios delgados entre las columnas. Las altas tasas de difusión térmica superficial y de límite de grano reducen el efecto de la presión de depósito en la película.

Zona III, las difusiones mejoradas del bulto y los átomos superficiales dominan la formación de la película, así como su estructura interna. Como resultado, los espacios entre los límites de las columnas se estrechan y ocurre la cristalización térmica interna de las columnas, generando estructuras internas casi equiaxiales y altamente cristalinas, especialmente cuando $T/T_{\text{fusión}}$ es grande. En esta zona, la presión tiene un efecto insignificante en la

formación de la textura de la película. Por lo cual, el límite entre la zona II y la zona III es esencialmente independiente de la presión [59].

2.2 ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ÓPTICA (OES)

En espectroscopía de emisión óptica la luz proveniente del plasma es captada con una lente que concentra los haces hacia una fibra óptica, conectada a un espectrómetro con rejilla de difracción. Esta rejilla dispersa espacialmente la luz en sus componentes de longitud de onda, las cuales se mandan a un detector que mide la intensidad como función de la longitud de onda. OES resulta muy útil como una técnica no invasiva para monitorizar y controlar la presencia de varias especies en el plasma. En la Figura 2.13 se muestra un esquema de una configuración común en espectrómetros.

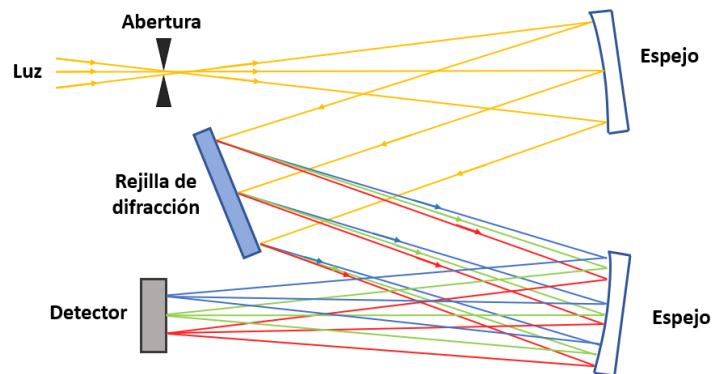


Figura 2.13. Configuración Czerny-Turner.

Como se ha mencionado previamente, el plasma brilla debido a la relajación de un átomo excitado que libera energía en forma de luz, cuyo espectro es específico de cada elemento. Cada elemento emite una serie de líneas de emisión (ver ejemplo en Figura 2.14), donde cada una está definida como la energía emitida por unidad de tiempo y depende de la probabilidad de transición entre dos niveles de energía y su población de electrones [31]. Dicho en otras palabras, cada transición produce una línea de emisión óptica específica con un valor de longitud de onda fijo. La intensidad de las líneas de emisión está relacionada con la densidad de la partícula en un estado excitado, así como de su probabilidad de excitación y relajación radiativa.

La longitud de onda de la línea de emisión está dada por la diferencia de energía entre un nivel superior e inferior de energía:

$$\lambda = hc/(E_k - E_i), \quad (4)$$

donde λ es la longitud de onda, h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz, E_k representa un estado de mayor energía y E_i un estado de menor energía.

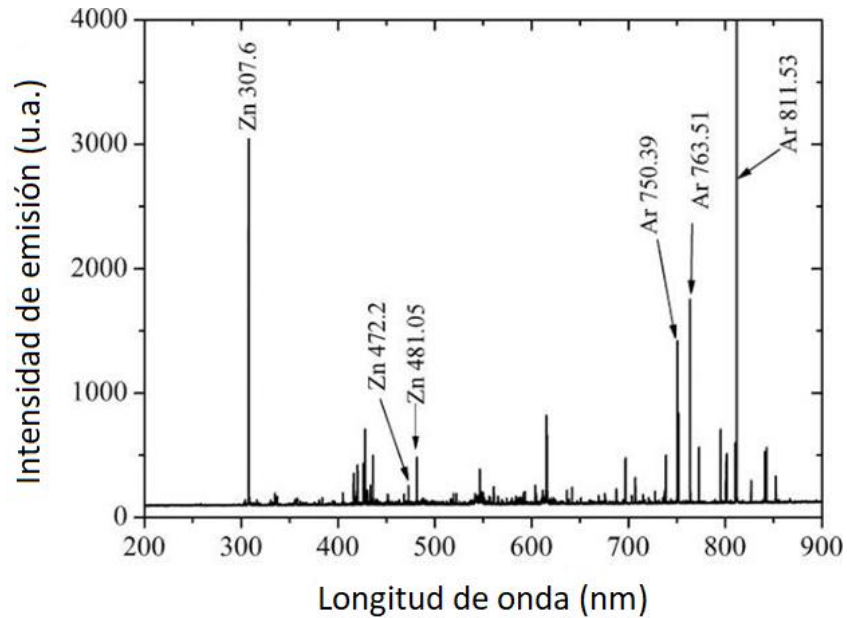


Figura 2.14. Espectro de emisión de Ar y Zn. Tomado de [60]

El espectro electromagnético está dividido por diferentes regiones entre las que destacan: ultravioleta (UV) que abarca desde 10 nm hasta 380 nm; visible (VIS) que se extiende aproximadamente desde 380 nm hasta 780 nm; y el infrarrojo (IR) con un rango aproximado de 780 nm a 1 mm [61], [62].

Cabe mencionar que las transiciones presentan un ensanchamiento que depende de diversos factores:

- **Ensanchamiento natural.** Los niveles energéticos no están bien definidos debido al Principio de incertidumbre de Heisenberg lo que resulta en una incertidumbre en la energía del fotón emitido. Esto hace que la línea tenga un perfil Lorentziano (colas más amplias) [31].
- **Ensanchamiento Doppler.** Aparece como consecuencia del hecho de que la radiación registrada ha sufrido el efecto Doppler debido al movimiento relativo del emisor respecto del observador. Este ensanchamiento es de perfil Gaussiano [63].

- **Ensanchamiento Stark.** Es consecuencia del efecto Stark, el cual se da por colisiones de partículas cargadas. Esto resulta en un ensanchamiento de perfil Lorentziano y está relacionado con la temperatura de los electrones en el plasma [31], [63].
- **Ensanchamiento instrumental.** La ranura del espectrómetro, por la que pasa la luz colectada, provoca un efecto de difracción que ensancha las líneas de emisión. Además, las lentes utilizadas en el instrumento tienen cierta aberración e introducen un error de medición. El perfil de ensanchamiento depende principalmente de la resolución espectral del espectrómetro.
- **Ensanchamiento real.** Es la convolución de todos los ensanchamientos previos. De esta manera la forma de la línea real tiene un perfil Voigt, que es una convolución de los perfiles Lorentzianos y Gaussiano.

Como se ha visto, OES es una herramienta útil para caracterizar la radiación emitida por el plasma por lo que puede ser usada para controlar el depósito de películas delgadas debido a que las propiedades ópticas, eléctricas y mecánicas de varios materiales cambian de acuerdo con su composición. Entonces, la aparición o disminución de cierta familia de líneas puede servir como guía para detectar el modo metálico, así como su transición a modo envenenado/compuesto.

2.3 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS

2.3.1 Elipsometría espectroscópica

Es una técnica utilizada para analizar las propiedades ópticas y grosor en películas delgadas (de grosores nanométricos hasta micrómetros). La técnica consiste en iluminar una muestra con un haz de luz polarizado linealmente, para después ser reflejado por la muestra y dirigido a un segundo polarizador (llamado analizador). A la salida del polarizador llega a un espectrómetro de campo, que separa los colores, los cuales arriban a un dispositivo de carga acoplada (CCD por sus siglas en inglés). Cada elemento del CCD recibe un intervalo de longitudes de onda (ver Figura 2.15). El registro del cambio de intensidad de la luz en cada pixel, como función del ángulo del analizador puede determinar la orientación y excentricidad de la luz elípticamente polarizada para ese color en particular [64].

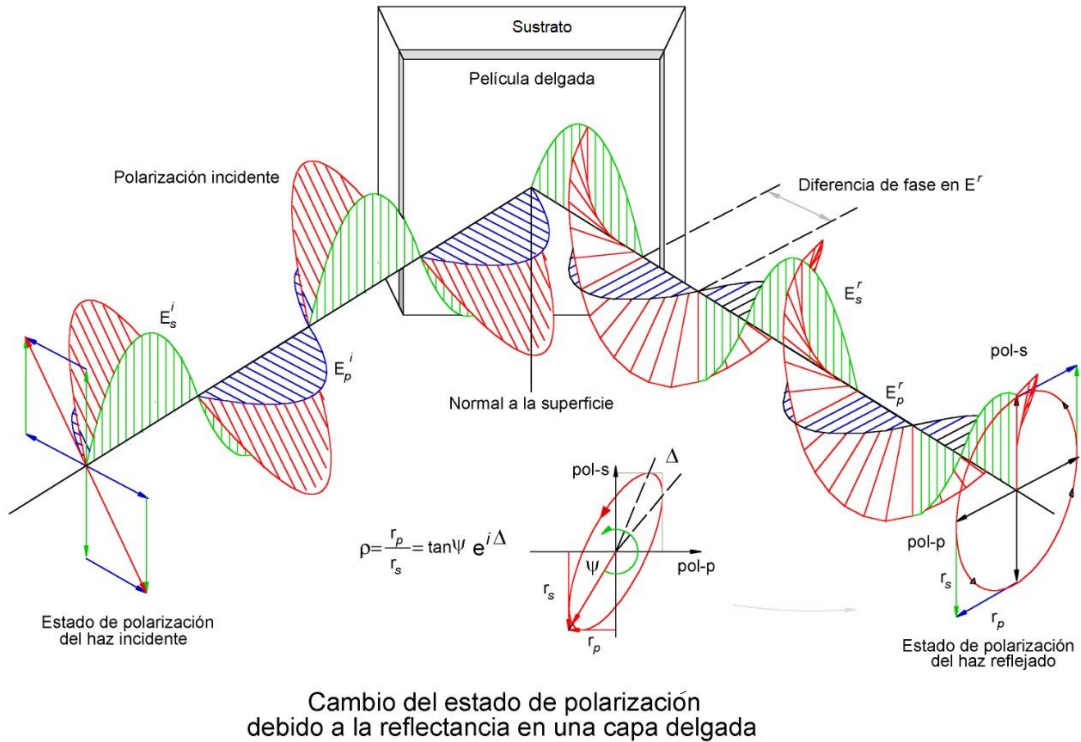


Figura 2.15. Interacción de luz polarizada con una muestra y su cambio de polarización.

El cambio en el estado de polarización del haz incidente y reflejado está determinado por dos parámetros que proporciona el elipsómetro: delta (Δ) y psi (Ψ). El parámetro Δ es el cambio de fase de la componente de la luz en el plano de incidencia comparándolo con su componente perpendicular al plano de incidencia (onda-s y onda-p);

$$\Delta = \delta_1 - \delta_2, \quad (5)$$

donde δ_1 es la fase antes de la reflexión y δ_2 después de la reflexión.

El coeficiente de reflexión total para las ondas-p (r_p) y ondas-s (r_s) está definido como el cociente de la amplitud de onda-p y la amplitud de la onda-s. Así, el parámetro Ψ es el ángulo tal que su tangente es igual al cociente de las magnitudes de los coeficientes de reflexión total

$$\tan\Psi = |r_p|/|r_s|. \quad (6)$$

Las mediciones de Ψ y Δ se hacen para varias longitudes de onda de la luz, lo que resulta en un espectro [64], [65].

Los valores de interés son el grosor y las propiedades ópticas, índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k). El valor de n se refiere al cociente de la velocidad de la luz en

el vacío y en la muestra, y k está relacionado con que tan rápido disminuye la intensidad de la luz en la muestra [64] cuando ésta es absorbente. A las propiedades ópticas también se les conoce como funciones ópticas debido a que no es un valor constante, sino que cambia como función de las longitudes de onda. En general estas funciones se expresan como un número complejo, N , dependiente de la longitud de onda, cuya parte real es n y la imaginaria k .

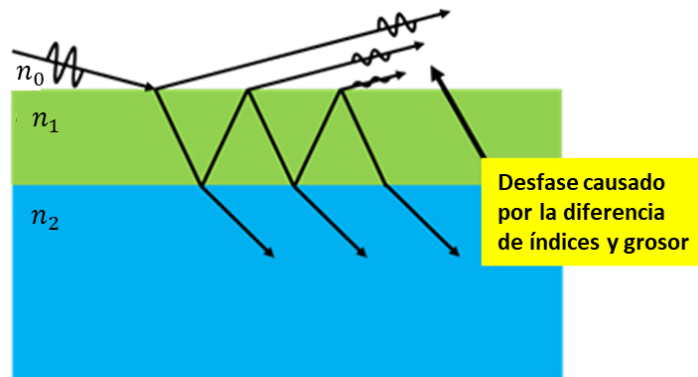


Figura 2.16 Esquema de la reflexión de la luz en una película delgada

Para determinar las propiedades ópticas de una película delgada lo más común es hacer un proceso iterativo donde se considera la diferencia de fase de las ondas reflejadas (ver Figura 2.16) que permite calcular los coeficientes de reflexión total (r_p y r_s) para después también calcular Ψ y Δ teóricos que se puedan comparar con las mediciones Ψ y Δ . Lo anterior, con el objetivo de hacer una interpretación del mismo fenómeno con una diferencia mínima entre los parámetros. Para hacer el mejor ajuste que permita coincidir la respuesta del modelo propuesto (ya sea experimental o matemático) con las mediciones experimentales, se dejan ciertos parámetros libres como lo son el espesor de las capas y las propiedades ópticas. La aproximación de qué tan acercadas sean las propiedades ópticas a las reales dependerá del modelo seleccionado.

2.3.1.1 Parametrización con modelo osciladores de Lorentz

Un modelo comúnmente usado en materiales absorbentes, como el TiN, es el modelo de osciladores, aunque también puede ser utilizados en materiales transparentes. Entre otras ventajas es que mantienen el vínculo físico entre las funciones ópticas reales e imaginarias (n y k) y permiten describir estas funciones con pocos parámetros libres.

Considerando la forma general de las funciones ópticas en la región absorbente, habrá picos de absorción en frecuencias resonantes donde el material tiende a absorber la luz incidente en esa longitud de onda. Este fenómeno es análogo a la resonancia de un sistema mecánico (ver Figura 2.17) como lo es una masa sostenida por un resorte, el cual absorbe energía de una fuerza externa que lo impulsa cuando esta fuerza está cerca de la frecuencia de resonancia del sistema vibratorio.

En elipsometría, la fuerza impulsora es la luz del haz incidente y el material experimenta una vibración resonante que absorbe esta energía. Los electrones son capaces de absorber la luz en la región ultravioleta, visible y el cercano infrarrojo [64].

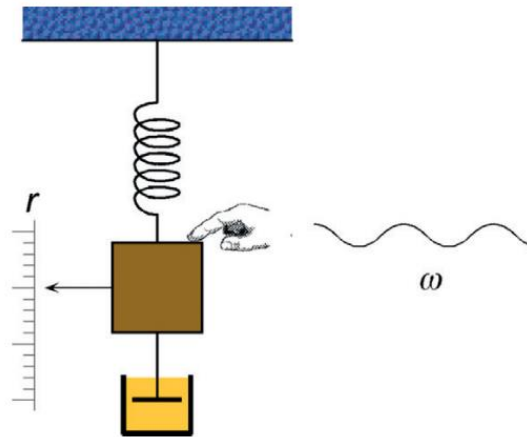


Figura 2.17. Oscilador mecánico, que es un oscilador armónico forzado con amortiguación. Tomada de [64]

El modelo de osciladores describe la función dieléctrica compleja, basándose en la manera en que el material reacciona con las ondas electromagnéticas incidentes. La función dieléctrica ($\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2$) es descrita por cuatro parámetros (Figura 2.18), de los cuales tres describen la forma de absorción (función dieléctrica imaginaria ϵ_2): centro de energía (frecuencia resonante), amplitud y ensanchamiento. El cuarto parámetro (ajuste ϵ_1) se utiliza para cambiar la componente real de la función dieléctrica [64]. La descripción anterior de la forma es la base de muchos osciladores como Gaussiano, Lorentziano y armónico.

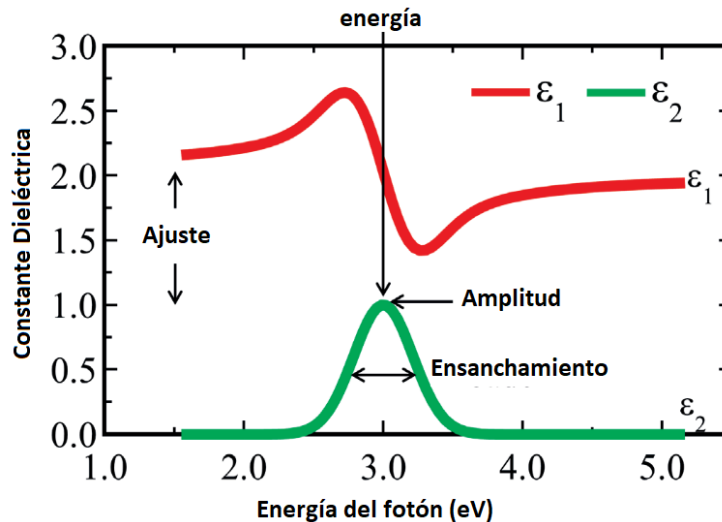


Figura 2.18. Forma general de un oscilador Gaussiano. Tomado de [64]

2.3.2 Perfilometría

Es una técnica utilizada para extraer datos topográficos de una superficie. Puede ser utilizada en un solo punto, en un barrido de línea o en un escaneo tridimensional. Para obtener la morfología de la superficie, escalones de altura o rugosidad de la superficie se pueden utilizar una sonda metálica o con luz.

El perfilómetro de sonda física o contacto requiere de una aguja y funciona al tocar la superficie apoyado de un mecanismo de retroalimentación de fuerza. Las variaciones de la superficie por los desplazamientos verticales (z) del estilote son monitorizadas y se miden en función de la posición (x,y) para obtener el perfil de la superficie de la muestra.

Una desventaja es que el estilote, al estar en contacto directo con la superficie, puede ser destructivo para algunas superficies. Para su manejo es necesario tener consideraciones como el tamaño y forma de la punta del estilote ya que pueden influir en las mediciones y limitar la resolución lateral [66].

2.3.3 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Está basada en el efecto fotoeléctrico, la absorción de un fotón por un electrón que provoca una ionización en los niveles internos del átomo, debido a la alta energía a la cual incide el fotón. Esta técnica permite conocer la composición química de la superficie (solo unos cuantos nanómetros) de un material, así como los estados químicos y electrónicos. Si se

desea conocer la composición a mayor profundidad será necesario remover material de la superficie, esta limpieza puede afectar el resultado en cuestión de composición.

Con una fuente monocromática de rayos X se irradia un material mientras se mide simultáneamente el número de electrones emitidos detectados del material que se analiza, así como su energía cinética. La ecuación general que describe XPS es:

$$E_B = h\nu - (KE + \phi) \quad (7)$$

Donde E_B es la energía de enlace del fotoelectrón al átomo, $h\nu$ se refiere a la energía de los rayos X (fotones), KE es la energía cinética medida del fotoelectrón y ϕ se refiere a la función trabajo del espectrómetro.

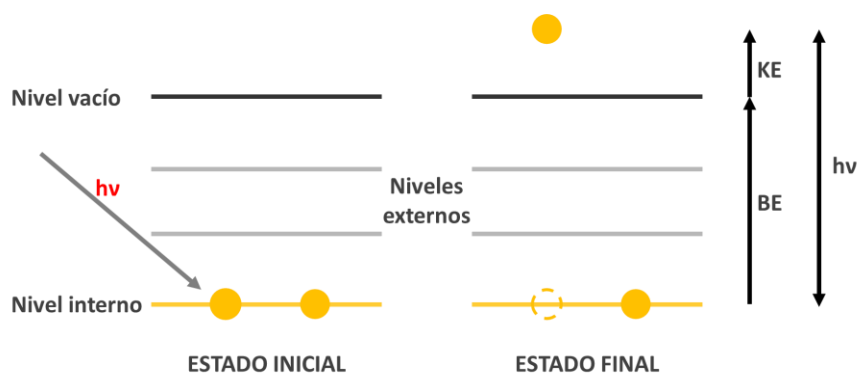


Figura 2.19. Esquema del proceso XPS

Dado que hay diferentes electrones y energías de enlace en un átomo, cada elemento produce un conjunto de picos únicos en el espectro de fotoelectrones y la intensidad máxima es una medida directa de la concentración elemental [67]. La identificación de estos picos se puede hacer a través de software o incluso manuales. XPS puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa sobre todos los elementos, excepto hidrógeno [66].

Un instrumento de XPS típicamente incluye un sistema de ultra alto vacío, fuente de rayos X, analizador de la energía de los electrones y un sistema de adquisición de datos (Figura 2.20).

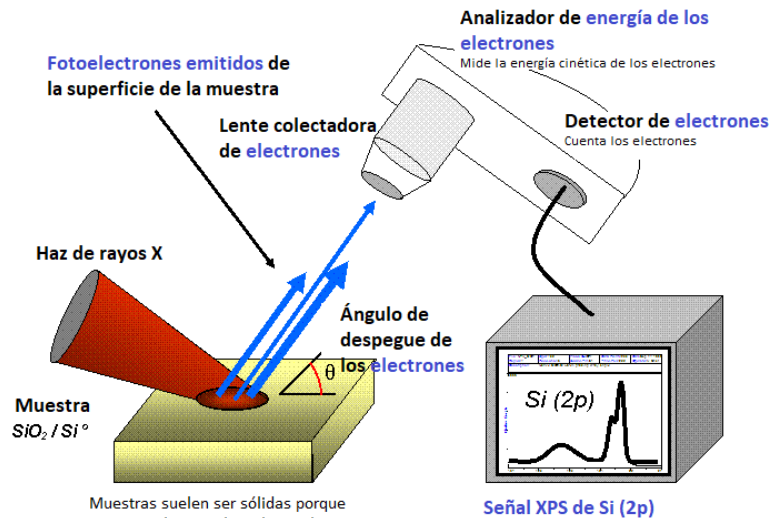


Figura 2.20. Esquema de la técnica con una fuente monocromática XPS

2.3.4 Microscopio de fuerza atómica (AFM)

Es un instrumento que utiliza una microsonda muy sensible con una punta de radio extremadamente pequeña. Al igual que el perfilómetro se puede obtener la morfología de una superficie, pero con la limitación de que el barrido es de menor área y que los sustratos no deben tener grandes rugosidades ya que no es posible hacer mediciones. Una ventaja adicional es que se pueden obtener imágenes en una mejor resolución, incluso imágenes en 3D de resolución casi atómica.

Se puede utilizar en varios modos: modo contacto como un estilete convencional, no contacto con una sonda a solo unos nanómetros por encima de la superficie a medir o en contacto intermitente a cierta frecuencia. El modo de no contacto se utiliza en materiales que pudieran ser deformados al tener contacto directo con el estilete.

El principio básico de funcionamiento es una punta afilada a nivel nanométrico, montada en un cantiléver, se acerca a un espécimen hasta que cierta distancia es alcanzada. Ahí las fuerzas electrostáticas de atracción y repulsión se encuentran en balance, como resultado de interacciones interatómicas entre la punta y la muestra.

La punta funciona como un ráster sobre la muestra, se mantiene balanceada y lo que se mide es la deflexión del cantiléver. La posición de la punta es medida con un haz de láser y fotodiodo sensible a la posición. Posteriormente con ayuda de un software se hace la

conversión del perfil de la superficie a una imagen donde se puede ver la rugosidad de la muestra medida [68].

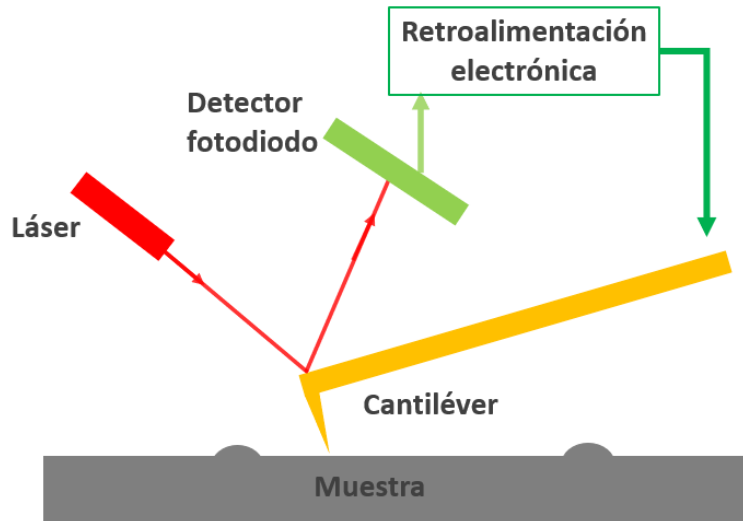


Figura 2.21. Esquema de un microscopio de fuerza atómica

2.3.5 Prueba de rayado

En películas delgadas es importante asegurar que la calidad de la interacción entre la película y el sustrato sea buena para garantizar durabilidad. La prueba de rayado es utilizada para medir la adhesión entre la película y el sustrato. Aunque también puede ser usada para identificar fracturas, así como otro tipo de daños [69].

La prueba consiste en una aguja con una punta muy fina (frecuentemente de diamante) arrastrado a lo largo de una trayectoria definida sobre la película mientras se incrementan cargas verticales de manera progresiva. La carga crítica para desprender la película del sustrato y capaz de dejar un canal limpio es tomada como medida de adhesión. El daño del rayado está influenciado por el tamaño de la punta, la velocidad de mediciones, la dureza, el grosor y las propiedades intrínsecas del material [70]. Por lo que es muy importante usar las mismas condiciones experimentales al realizar las pruebas.

3 METODOLOGÍA

3.1 SISTEMA DE PULVERIZACIÓN CATÓDICA REACTIVA

La cámara de vacío fue construida en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología. Es básicamente un cilindro de 8 pulgadas de diámetro por 11 pulgadas de altura (ver Figura 3.1), se encuentra conectado a un sistema de vacío formado por una bomba turbo molecular (Alcatel 5150) con una velocidad de bombeo de 140 l/s que alcanza una presión del orden de 10^{-6} Torr y, a su vez, está respaldada por una bomba mecánica (Alcatel Annecy 2004A).

El blanco es de titanio con dimensiones de 2.00 pulgadas de diámetro x 0.250 pulgadas de grosor (Kurt J. Lesker, 99.999% puro). El potencial fue provisto por una fuente de poder (Advanced Energy MDX 500) a potencia constante.

El gas de trabajo (Ar, pureza: 99.999%) y el gas reactivo (N_2 , pureza: 99.999%) se introdujeron a la cámara de vacío con ayuda de controladores de flujo másico (Aalborg GFC 17) que eran regulados por computadora, los cuales tienen un rango de 0 a 20 sccm con una resolución de 0.1 sccm. La presión de trabajo estuvo monitorizada por un medidor de vacío de termopar.

La distancia blanco-sustrato fue de 3.8 cm y para evitar el depósito de material no deseado sobre el sustrato se colocó un obturador (de acero inoxidable a 0.5 cm del sustrato) con el cual se podía controlar el tiempo del depósito.

Dos tipos de sustratos fueron utilizados: de vidrio y de silicio. Los sustratos de vidrio fueron de 1 pulgada x 1 pulgada y previo a su uso pasaban por un proceso de limpieza para eliminar residuos ajenos o manchas de grasa que pudiesen afectar la adherencia de la película. El proceso de limpieza implicaba baños secuenciales en un limpiador ultrasónico (Central Machinery 2.5 litros): en solución jabón (Micro-90) con agua, agua, acetona industrial y alcohol isopropílico.

En el caso de los sustratos de silicio (1 0 0), éstos se cortaron de obleas de 250 μ m de grosor a un tamaño de 1 pulgada x $\frac{1}{2}$ pulgada. Previo a su uso se hacía una simple limpieza con alcohol isopropílico para eliminar la posibilidad de manchas.

A los sustratos utilizados para los depósitos de las películas se les colocó una tira de cinta adhesiva “Kapton” resistente a altas temperaturas para posteriormente retirarla y poder distinguir un escalón entre el sustrato y la película depositada, y así poder medir el grosor.

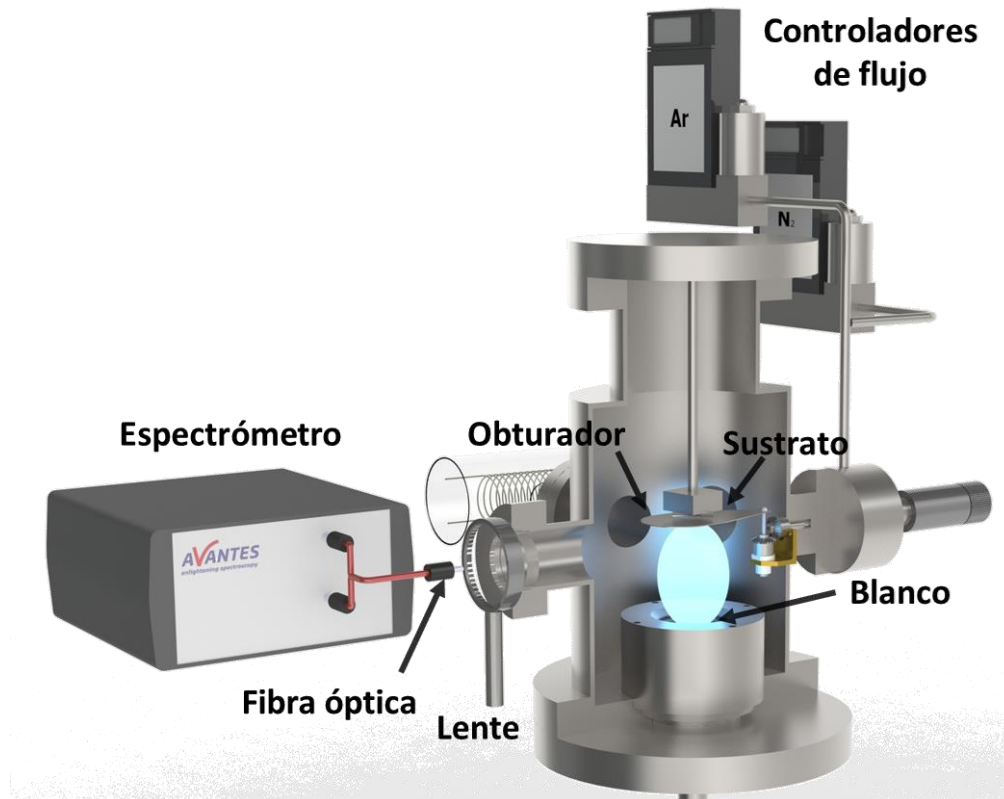


Figura 3.1. Diagrama del sistema de pulverización catódica reactiva

3.2 ESPECTROSCOPÍA DE EMISIÓN ÓPTICA (OES)

Se utilizó un espectrómetro de campo en miniatura con una entrada para una fibra óptica (Avantes Avaspec-dual) de dos canales, lo cual permite medir en dos regiones independientemente: UV (200 nm a 450 nm) y visible (400 nm a 900 nm).

El espectrómetro capturaba la luz del plasma a aproximadamente 1 cm por encima de la superficie del blanco, esta distancia es lo mínimo que permite el escudo (*shield*) del blanco para observar el plasma lo más cerca del blanco sin obstrucciones. Con ayuda del espectrómetro era posible monitorizar el plasma durante todo el proceso de pulverización catódica reactiva. La luz se colecta con la fibra óptica y mediante una lente de cuarzo de 15 cm de distancia focal, la cual forma una imagen de la región de interés del plasma en la entrada de la fibra (Figura 3.2).

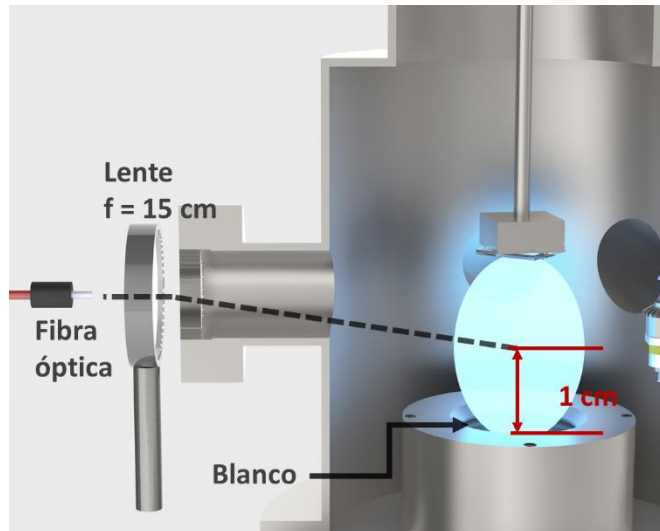


Figura 3.2. Diagrama para el sistema de colección de luz para la espectroscopía de emisión óptica

Este espectrómetro cuenta con un programa propietario (Avasoft) donde se pueden visualizar las líneas de emisión que detecta a través del plasma en casi tiempo real y que contiene la opción de guardar los archivos (hasta 10,000 archivos) obtenidos a lo largo de todo el depósito. Cada archivo se guarda haciendo un promedio de 5 adquisiciones, con un tiempo de integración de 150 ms en cada adquisición. Los archivos con el promedio de 5 espectros se generaron cada 2 segundos aproximadamente.

3.2.1 Elección de líneas

Se hizo un experimento para obtener un espectro de emisión para posteriormente poder identificar las líneas relevantes de los elementos presentes y poder utilizar dichas líneas como referencia para monitorizar la estabilidad del plasma. El experimento se realizó con dos atmósferas: la primera sólo con argón (para obtener las líneas de emisión del argón y del titanio), y la segunda con argón y nitrógeno (para identificar las líneas de nitrógeno y descartar líneas sobrepuestas de otras especies).

A partir de los archivos guardados, identificados con un número de archivo, se eligieron espectros en ciertas etapas del experimento para identificar las líneas de emisión con su respectivo elemento. La identificación se realizó al comparar el espectro con los datos reportados en la base de datos de espectros atómicos del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST por sus siglas en inglés) [71] y para las líneas moleculares de nitrógeno se tomaron los datos del artículo publicado por Alf Lofthus [72].

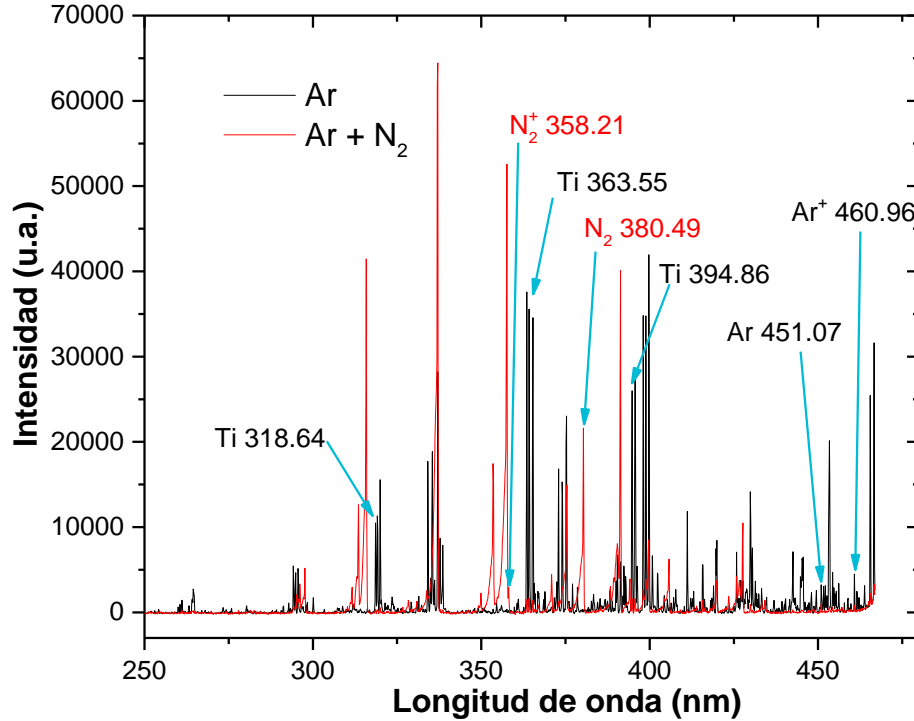


Figura 3.3. Espectro de emisión del plasma de TiN_x , identificación de líneas espectrales.

Para la elección de líneas a identificar, se tomaron ciertas consideraciones: líneas no saturadas, líneas aisladas (que no se traslapen), líneas de diferentes niveles energéticos y líneas que no tuvieran muy baja intensidad (ver Figura 3.3). Las líneas elegidas (ver Tabla 3.1) cumplen con las condiciones antes mencionadas.

Especie	Longitud de onda real, λ_{real} (nm)	E_i (eV)	E_k (eV)	Configuración electrónica de nivel inferior	Configuración electrónica de nivel superior
Ti I	318.64	0	3.890	$3d^24s^2$	$3d^3(^4F)4p$
Ti I	363.55	0	3.409	$3d^24s^2$	$3d^2(^3F)4s4p(^1P^0)$
Ti I	394.86	0	3.139	$3d^24s^2$	$3d^3(^4F)4p$
N_2	380.49	($v = 2$)	($v' = 0$)	$B^3\Pi_g$	$C_3\Pi_u$
N_2^+	358.21	($v'' = 0$)	($v' = 1$)	$X^2\Sigma_g^+$	$B_2\Sigma_u^+$
Ar I	451.07	11.828	14.576	$3s^23p^5(^2P^0_{1/2})4s$	$3s^23p^5(^2P^0_{3/2})5p$
Ar II	454.50	17.140	19.867	$3s^23p^4(^3P)4s$	$3s^23p^4(^3P)4p$
Ar II	460.96	18.454	21.143	$3s^23p^4(^1D)4s$	$3s^23p^4(^1D)4p$

Tabla 3.1. Líneas de emisión seleccionadas para monitorear el plasma durante el depósito por medio de pulverización catódica.

En la Tabla 3.1 se describen tanto líneas atómicas (Ti y Ar) como las líneas moleculares (N_2). Donde E_i es un estado de menor energía y E_k es un estado de mayor energía. En el caso de las líneas moleculares se muestra el estado vibracional del nivel inferior y superior. Y las

configuraciones electrónicas describen los orbitales atómicos y moleculares, respectivamente.

3.2.2 Monitorización de limpieza del blanco y estabilidad del plasma en el experimento

Durante el experimento se pueden recolectar archivos del espectro de emisión a través del programa propietario del espectrómetro, que a su vez se puede relacionar con la estabilidad del plasma con ayuda del programa “Plasmonitor”, que fue desarrollado por el grupo de SAOM-LAB en las instalaciones del CNYN. Para este proceso sólo se monitorizó una línea de cada elemento: titanio (Ti I, 318.64 nm), nitrógeno (N₂, 315.86 nm) y de argón (Ar I, 703 nm).

El programa “Plasmonitor” muestra dos graficas en función del número de espectro que se está leyendo en ese momento del experimento (“file number” en la Figura 3.4): la “integral” y la “pendiente”. La integral de cada línea espectral de referencia es calculada, aproximadamente cada 2 segundos, que en este caso particular se consideró como de la suma de los puntos de intensidad que componen la línea. Lo anterior se hace con cada espectro que se va generando a lo largo de todo el experimento lo que resulta en un punto en la gráfica de integral. Cada línea de emisión referida a cierta especie esta identificada con un código de color.

Para calcular la pendiente se hace un ajuste lineal de las integrales obtenidas y se muestra un punto en la gráfica de pendiente, lo cual nos indica qué tanto va cambiando la intensidad de la línea de emisión. Por lo que, un punto en la gráfica de la pendiente es en realidad el resultado del ajuste de cierta cantidad de espectros. En la pendiente solo se consideran las cuentas a 25 y 50 espectros, el de 25 espectros permite observar los cambios del plasma a “corto plazo” mientras que a 50 espectros se observan los cambios a “largo plazo”. Estos valores fueron determinados de manera empírica, así como el intervalo en el que se considera el plasma estable [73].

Es importante recalcar que el código de colores aplica para ambas graficas, la diferencia radica en que en la gráfica de integral cada punto es un espectro y en la gráfica de la pendiente el punto es el resultado de cierta cantidad de archivos (ver Figura 3.5).

La pendiente es el parámetro usado para saber si el blanco se encuentra limpio de impurezas o no, ya que a una pendiente cero se relaciona con un plasma esencialmente estable y, por lo tanto, un blanco libre de material no deseado. Este mecanismo de monitorización permite saber sobre la presencia de inestabilidades en el proceso, los cuales pueden ser: arcos, calentamiento del blanco, caídas de “escombros” sobre el blanco, entre otros.

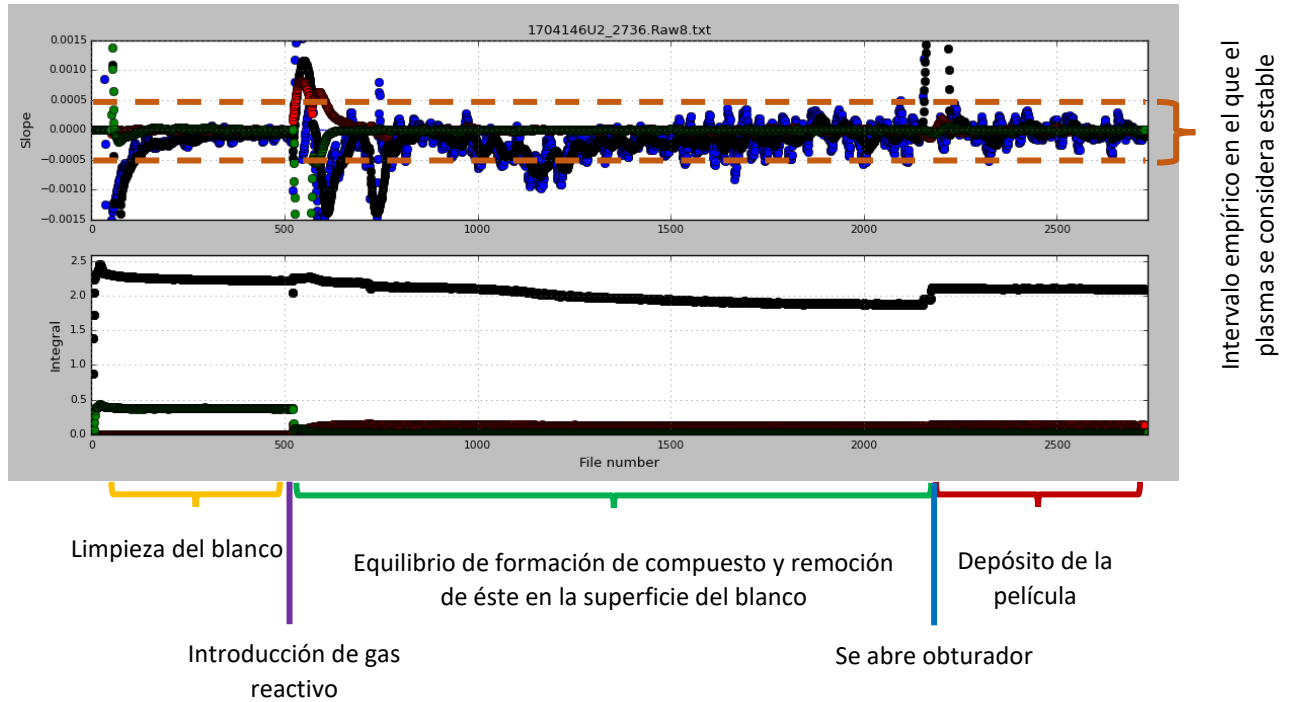


Figura 3.4. Diagrama de monitoreo del plasma durante depósito de TiN

- 25 espectros, gas inerte
- 50 espectros, gas inerte
- 50 espectros, material del blanco
- 50 espectros, cociente gas reactivo/gas inerte

Figura 3.5. Identificación de colores en gráfica de pendiente (slope) de Plasmonitor la cantidad de espectros es respecto al número de espectros que se necesitan para calcular la pendiente.

La monitorización del plasma no solo se limita a verificar que el blanco se encuentre limpio, se puede seguir utilizando durante todo el experimento (introducción de gas reactivo y depósito de la película). Asegurando que siempre se tenga un plasma estable que garantice la repetitividad para en el crecimiento películas delgadas (Figura 3.4). Cuando se introduce

el gas reactivo, éste entra a la cámara reaccionando con todas las superficies en la cámara, y como se había mencionado anteriormente, incluyendo al blanco. Por lo que inicia una competencia entre la formación de compuesto en el blanco y la limpieza de éste (por la incidencia de iones de argón), se dice que hay estabilidad en la emisión del plasma cuando el proceso previamente descrito alcanzó un equilibrio sin cambios abruptos en las pendientes de todas las líneas: gas reactivo, gas de trabajo y del material del blanco.

3.3 DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS POR PULVERIZACIÓN CATÓDICA REACTIVA

En el proceso de pulverización catódica se utilizó argón (99.999% pureza) como gas inerte y nitrógeno (99.999% pureza) como gas reactivo.

Previo a cada depósito se evacuó la cámara con ayuda de las bombas de vacío al menos 10 horas antes del experimento, con el fin de obtener la menor presión base, en un rango de 4×10^{-6} Torr y 6×10^{-6} Torr.

En este proyecto de tesis se tuvieron dos tipos de depósitos. El primer tipo eran depósitos realizados con el fin de conocer el comportamiento del plasma en relación con los flujos de gases, presión, potencia, voltaje y corriente utilizados, en este depósito se variaba el flujo de N_2 y el flujo de Ar se dejaba fijo, estrangulando la válvula que conecta a las bombas de vacío para mantener la presión de trabajo constante. Esto permitió graficar las curvas de calibración para observar la histéresis de dicho depósito. El segundo tipo de depósitos fueron los llamados depósitos individuales. Con ayuda de las curvas de calibración, ya se tenían identificadas ciertas condiciones (presión, flujos, potencia) a las que se podrían depositar las películas donde se esperaba obtener el compuesto de TiN.

Todos los depósitos siempre fueron monitorizados por OES para asegurar repetitividad del proceso y poder correlacionar la intensidad de las líneas de emisión del plasma con las características de las películas.

3.3.1 Parámetros eléctricos seleccionados

Se eligieron distintos parámetros para realizar las curvas de calibración de TiN, para su elección se hizo una revisión en la literatura para ver cuales parámetros eléctricos eran los más comunes y a partir de ahí, se realizaron experimentos a potencia constante (Tabla 3.2).

TiN	
Parámetro eléctrico	Valor
Potencia	70 W
	80 W
	90 W

Tabla 3.2. Potencias utilizadas para la realización de curvas de histéresis

3.3.2 Depósitos para curvas de calibración

Este tipo de depósitos se hicieron sin un obturador, por lo que en toda la duración del experimento se estuvo depositando en el sustrato, en este tipo de depósitos la película resultante no era de utilidad, sino que solo se buscaba conocer el comportamiento del proceso en función de gas reactivo. El sustrato utilizado fue un portaobjetos de microscopio de vidrio. Se utilizaron dos presiones de trabajo: 3 mTorr y 6.8 mTorr, y los experimentos se hicieron a potencia constante de acuerdo con la Tabla 3.2.

Antes de encender el plasma con ayuda de la fuente de poder, se conecta el sistema OES. Posteriormente se introduce el gas inerte (Ar), se verifica que el flujo haya entrado en la cantidad correcta, se ajusta la presión de trabajo y se procede a encender el plasma.

En esta primera etapa se limpia el blanco con una atmósfera de Ar, a través de OES se identificó cuando estaba limpio el blanco (pendiente cero de la línea de Ar en el *plasmonitor*) y se continuó con la introducción de N₂ a 0.3 sccm, nuevamente se esperó que se estabilizara el plasma (pendiente cero, como se explicó en la sección 3.2.2) y se contabilizó 1 minuto de plasma estable. Una vez transcurrido este minuto se aumenta el flujo de N₂, se esperó la estabilización del plasma, se contabilizó 1 minuto y se volvió a aumentar el flujo (ver Figura 3.6). El tiempo de captura de 1 minuto en cada incremento/decremento de flujo de N₂ es para obtener los datos tanto eléctricos (voltaje y corriente) como de OES para su análisis posterior (ver sección 4.1.1). Esto facilita la elaboración de graficas donde se muestre la histéresis en las curvas de calibración del experimento.

Cuando se alcanzó el flujo máximo N₂ (una relación de flujos N₂/Ar de 1) y una vez contabilizado ese minuto de plasma estable, se redujo el flujo de N₂ a la misma variación que como se aumentó; hasta llegar a una atmósfera de cero N₂ y sólo Ar. Por último, se volvió a contabilizar ese minuto con sólo la atmosfera de Ar y se procedió a apagar el

plasma. Cada incremento/decremento del flujo de N_2 fue seguido por un ajuste de la compuerta que comunica la bomba con la cámara ya que el experimento se llevó a cabo a una presión total constante.

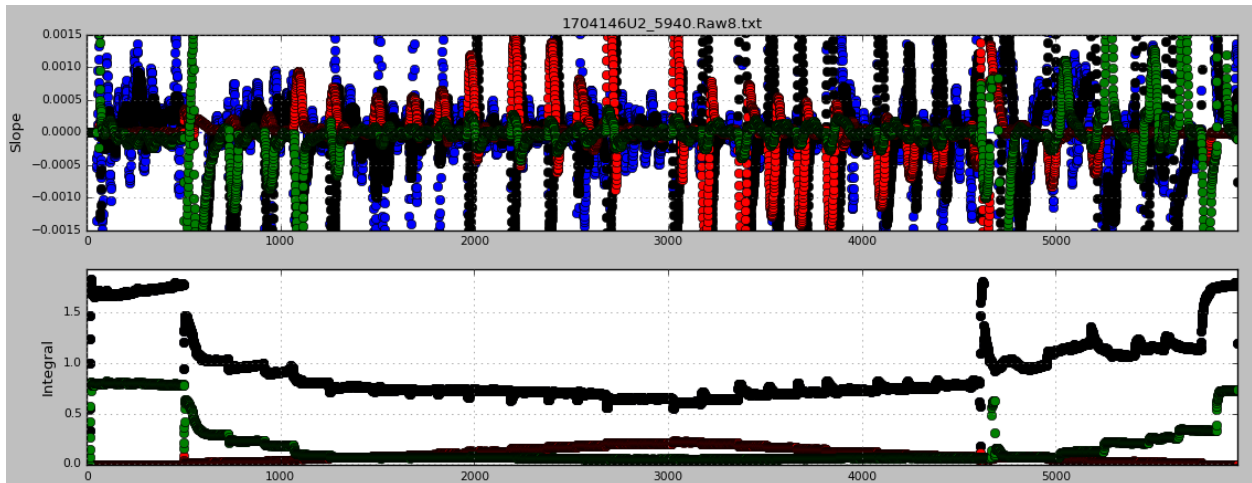


Figura 3.6. Monitoreo de plasma durante depósito para formar curva de calibración

3.3.3 Análisis de cocientes de líneas de emisión del plasma

Todos los experimentos para obtener las curvas de calibración fueron monitorizados por medio de OES a través del espectrómetro. El análisis de varias líneas de emisión y sus cocientes es un proceso que se realiza después de que el experimento se llevó a cabo y con una serie de programas desarrollados en lenguaje Python en el grupo del Laboratorio de Síntesis y Análisis Óptico de Materiales (SAOM-Lab).

El espectrómetro, como ya se había mencionado, es dual por lo que se pudieron guardar archivos del espectro ultravioleta (UV) y del espectro visible (VIS). Con los archivos, las líneas de emisión ya previamente seleccionadas y con ayuda de la bitácora de cada experimento se procedió a hacer el análisis de líneas a ciertos flujos y con la condición de que el plasma se mantuviera estable.

El espectro que se analizó fue el de UV porque en esa región se pueden identificar por lo menos una línea de interés de cada especie, tanto en su estado neutro como ionizado, involucrada en el plasma: material del blanco (titanio), el gas inerte (argón) y el gas reactivo (nitrógeno). En cambio, en el espectro visible solo fue factible identificar líneas de Ar y de N_2 .

Los programas de análisis ajustan un perfil gaussiano (ver Figura 3.7) a cada línea de emisión de interés con el objetivo de después poder calcular el área de esa curva. Este perfil fue el que mejor se ajustaba a los datos experimentales, en el que el ensanchamiento de las líneas es debido al ensanchamiento instrumental dada la resolución espectral relativamente baja del espectrómetro. La curva roja es la gaussiana inicial que indica la posición del pico de interés (color negro), posteriormente se hace una regresión por mínimos cuadrados de la curva roja para obtener la curva azul, que es la curva de mejor ajuste del pico real.

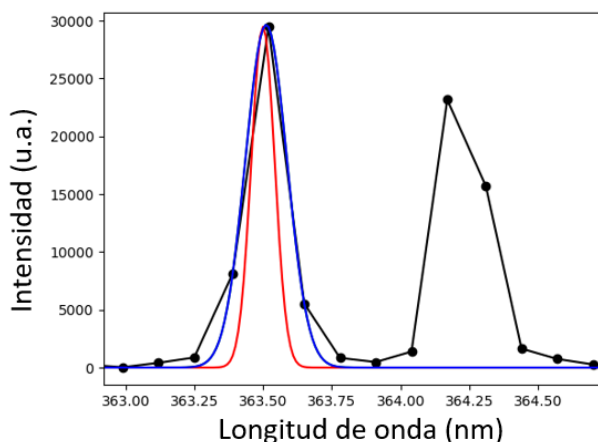


Figura 3.7. Ajuste de curva gaussiana a la línea 363.55 (Ti) del espectro de emisión.

Una vez obtenidas las áreas de cada línea espectral de interés durante cada experimento, se procedió a depurar los archivos de cada experimento con el objetivo de solo mantener los archivos que involucraban un plasma estable a las distintas relaciones de flujos (gas reactivo/gas inerte) que se manejaron durante todo el proceso. Posteriormente, ya identificados estos archivos se obtuvo un promedio de las áreas, el cual se graficó con el objetivo de visualizar su comportamiento durante todo el experimento. De esta forma se pudo identificar el flujo de N_2 a el cual las líneas de emisión de todas las especies sufrieron cambios drásticos. Esto permite entender donde se encuentran las regiones de modo metálico, la transición y el modo compuesto/envenenado (ver sección 4.1.2).

Las áreas promediadas de cada escalón de la curva de histéresis ayudan a identificar si entre distintas líneas de emisión de la misma especie hay alguna similitud o discrepancia en su comportamiento. Normalmente se esperaría que, si vienen del mismo nivel energético o uno cercano el comportamiento no debería ser diferente, ya que las transiciones energéticas pueden representar al mismo fenómeno. Si no se observa mayor diferencia en

líneas de la misma especie se puede optar por utilizar una línea por especie para facilitar el análisis.

Posteriormente, se realizó el cociente de las áreas de líneas de diferentes especies para poder identificar cuáles podrían ser representativas de las condiciones del experimento. Se opta por utilizar cocientes en vez de la intensidad de las líneas, ya que permite hacer comparaciones de diferentes experimentos a pesar de que haya variaciones en la configuración del equipo de depósito que afecten por igual la intensidad de las líneas de emisión (por ejemplo, un recubrimiento de material en la ventana que se observa el plasma).

3.3.4 Selección de condiciones

Las curvas de calibración son de utilidad para identificar qué tipo de comportamiento tiene el plasma y, por consiguiente, el depósito de la película delgada a cierta relación de flujos. Entonces es más fácil identificar el modo metálico y modo compuesto/envenenado del blanco y, a partir de eso, se puede seleccionar condiciones para depósitos individuales con una idea previa de ciertas características que tendrá la película, si se deposita a dichas condiciones, siendo la relación de flujos la más importante de todas.

Se realizaron análisis donde se relacionan los cocientes de las áreas de las líneas de emisión identificadas como de interés para poder relacionarlos con ciertas condiciones que pudieran resultar favorables para el depósito del material, TiN en este caso de interés. (Ver sección 4.1.2)

3.3.5 Depósitos individuales

Los depósitos individuales fueron realizados a potencia constante con las diferentes condiciones propuestas de la Tabla 3.2 y la relación de flujos seleccionada también se mantuvo constante durante todo el experimento. La presión de trabajo fue constante a 3 mTorr para maximizar el camino libre medio de las partículas eyectadas; mientras que, en las curvas de calibración se trabajó con 6.8 mTorr debido a que permitía manejar una mayor cantidad de flujo total de gases.

Inicialmente se utilizaron sustratos de vidrio, pero posteriormente se decidió realizar los depósitos en obleas de silicio ya que facilitaban la caracterización de las películas. En este

tipo de depósito, siempre se utilizó el obturador con el fin de evitar que se deposite en el sustrato cualquier material indeseable, previo a la limpieza.

Para comenzar el experimento se hicieron los procedimientos básicos: previa evacuación de la cámara, conectar el sistema OES, introducción de Ar y el encendido del plasma.

En cuanto se generó el plasma se inició la etapa de limpieza del blanco. Cuando se determinó por OES que el blanco se encontraba limpio, se introdujo N_2 y se esperó a que se alcanzara equilibrio en la formación de compuesto y remoción de éste (pendiente cero), y se realizó un depósito de 10 minutos. Terminado el tiempo de depósito se procedió a apagar el plasma. Los datos de OES permitieron realizar el análisis de los cocientes de líneas que sirven para relacionar las condiciones de depósito con las características de las películas delgadas.

Adicionalmente, se realizó una serie de películas gruesas (alrededor de 500 nm). Para esto, se midió el grosor de las películas que se hicieron a 10 minutos y se tomó como referencia su tasa de depósito para calcular el tiempo de depósito de estas películas gruesas. El proceso de depósito fue similar con la excepción que previo a la introducción de N_2 a la cámara, se abrió el obturador por 20 segundos para depositar una capa buffer de titanio que ayudaría a mejorar la adherencia de la película en el sustrato para después cerrarlo y seguir con el procedimiento de introducir N_2 , la estabilización del plasma y finalmente realizar el depósito con la atmosfera de N_2 y Ar.

3.4 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS

El orden de las caracterizaciones se realizó en función del equipo que se encuentra disponible en las instalaciones del CNYN. Elipsometría espectroscópica fue la primera en realizarse debido a que es una técnica a la que se tenía acceso inmediato y brindaba una primera aproximación sobre las características de la película. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X y el uso de microscopio de fuerza atómica fueron caracterizaciones que también se pudieron realizar en las instalaciones del CNYN. Las caracterizaciones por medio de perfilometría y la prueba de rayado fueron realizadas en las

instalaciones del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la UNAM (Ciudad de México) con la ayuda del Dr. Stephen Muhl.

3.4.1 Elipsometría espectroscópica

Para conocer el índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k) de las películas delgadas, se utilizó un elipsómetro (J.A. Woollam M 2000). Los ajustes para cada muestra fueron hechos a través del software CompleteEASE creado específicamente para los elipsómetros de esta compañía. En este análisis se optó por utilizar el modelo matemático de osciladores para conocer las propiedades ópticas debido a que se trataba de un material conductor.

El rango espectral de medición fue de 180 nm a 1700 nm a un ángulo de incidencia de 59° , debido a que el elipsómetro estaba posicionado para hacer mediciones dentro de una cámara de vacío por lo que se tenía la limitación de las ventanas de la cámara para hacer la alineación. El modelo de dos osciladores Lorentz fue el seleccionado para caracterizar las películas. Es importante recalcar que la única preparación que se realizó para analizar las películas fue poner cinta adhesiva translúcida para dispersar la luz en la cara posterior a donde se hizo el depósito, para los depósitos que se realizaron en vidrio. Para sustratos de silicio no fue necesaria ninguna preparación adicional. Los resultados mostrados son de las mediciones en sustratos de silicio, sin embargo, también se usaron las muestras depositadas en vidrio para hacer comparaciones de reproducibilidad entre películas depositadas a la misma condición de potencia y relación de flujos gas reactivo/gas de trabajo.

3.4.2 Perfilometría

Se utilizó un perfilómetro de contacto (Veeco Dektak 150) con el objetivo de conocer el grosor de las películas depositadas, considerando que se sabe el tiempo de depósito se puede inferir la tasa de depósito de dicha película. De esta manera se pudo asociar tasas de depósito con parámetros experimentales.

3.4.3 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

La espectroscopía XPS fue utilizada para determinar la composición química de las películas delgadas. El sistema de XPS utilizado consiste en un analizador de energía de electrones PHOIBOS WAL y una fuente de luz monocromática Al $K\alpha$ (1486.7 eV) provista por SPECS. Previo a la medición se realizó una erosión con iones de argón (a 5000 volts por 60 segundos) en la superficie de la muestra para remover el oxígeno superficial. La calibración energética fue hecha con respecto al pico de C 1s localizado en 284.5 eV. Además del espectro del *survey*, se tomaron espectros de alta resolución de titanio 2p (453 – 477 eV), nitrógeno 1s (393 – 412 eV), oxígeno 1s (523 – 552 eV) y carbono 1s (273 – 302 eV). Los espectros se analizaron con el programa CASA XPS.

3.4.4 Microscopio de fuerza atómica (AFM)

Se utilizó un microscopio de marca Park System modelo XE-70 para realizar análisis de la topografía de las películas, enfocándose en la rugosidad que puedan presentar. Se realizaron mediciones en áreas de 25 μm^2 y de 1 μm^2 , para relacionar esta rugosidad con las condiciones en las que se llevó a cabo el depósito de las películas. El procesamiento y análisis de imágenes se realizó por medio del programa XEI.

3.4.5 Prueba de rayado

Para conocer la adherencia de las películas al sustrato se utilizó un durómetro marca NANOVEA PB1800, el cual tiene un microscopio óptico integrado. El indentador utilizado fue una punta de diamante Rockwell C, con una carga progresiva de 0.1 a 10 N con un incremento de 2 N/min a lo largo de 5 mm. Esta caracterización solo se realizó a las películas de mayor grosor (ver sección 4.4). A cada película se le hacían tres pruebas de rayado en diferentes áreas. Previo a cada nueva prueba se limpiaba el indentador para eliminar posible material desprendido que quedara en la punta.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La presentación de los resultados se divide en dos secciones: el análisis del plasma de pulverización catódica reactiva y la caracterización de las películas delgadas. Posteriormente se discute sobre una posible correlación entre las características del plasma y las características de las películas delgadas.

4.1 CURVAS DE CALIBRACIÓN

Como se mencionó en la sección 3.3.2 se realizó un barrido del flujo del gas reactivo para generar las curvas de calibración, o también conocidas como curvas de histéresis, con el objetivo de conocer el comportamiento que tiene el material, así como sus cambios a diferentes potencias.

4.1.1 Curvas de calibración de voltaje y corriente

El barrido de flujo se efectuó a dos diferentes presiones de trabajo: 6.8 mTorr y 3 mTorr. Como se estableció anteriormente, la presión de 6.8 mTorr permite utilizar mayor volumen de flujo en la cámara y por ende un barrido más extenso en cuestión de gas reactivo respecto a la presión de 3 mTorr. Con el objetivo de mantener constante la presión de trabajo a 3 mTorr, sólo se pudo realizar un barrido hasta el 0.50 de la relación del gas reactivo y gas inerte (N_2/Ar). En la Tabla 4.1 se puede notar que la cantidad utilizada de flujos de Ar y N_2 a las dos presiones de trabajo fue diferente, para evitar confusión en los resultados posteriores la relación de gases será presentada como N_2/Ar .

Potencia (W)	Presión de trabajo (mTorr)	Flujo Ar (sccm)	Flujo N_2 (sccm)	N_2/Ar
70	6.8	3.5	0 – 3.5	0 - 1
80	3	3.5	0 – 1.8	0 – 0.51
80	6.8	5	0 – 6.5	0 – 1.3
90	3	3.5	0 – 1.8	0 -0.51
90	6.8	5	0 – 6.5	0 – 1.3

Tabla 4.1 Condiciones de depósito para las curvas de calibración a diferentes potencias. El flujo de Ar se mantuvo constante dependiendo del experimento, así como la presión de trabajo total y la potencia aplicada.

El resultado del barrido de gas reactivo se puede ver en las curvas de calibración hechas a 6.8 mTorr, presentadas en la Figura 4.1; el comportamiento con un blanco de titanio fue de un aumento en el voltaje al aumentar el flujo de gas reactivo y de manera análoga, al disminuir el gas reactivo el voltaje también disminuyó hasta llegar a los valores iniciales del

experimento. Es de esperarse que, al estar trabajando a potencia constante la corriente tenga un comportamiento inverso al voltaje, de acuerdo con la ley de Watt: Potencia = (Voltaje)*(Corriente). Donde la corriente representa el flujo de electrones e iones el cuál, a su vez, está relacionado con la cantidad de iones que inciden en el blanco.

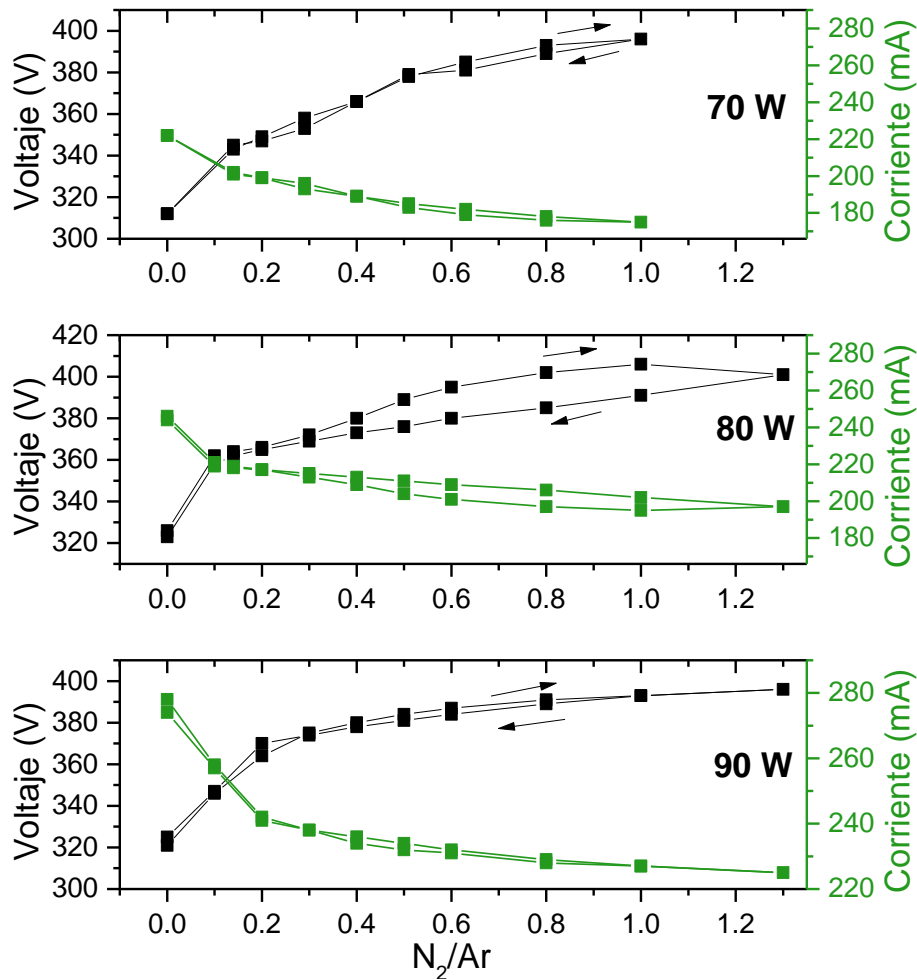


Figura 4.1 Curvas de calibración ($P=6.8$ mTorr) de voltaje y corriente a potencia constante

Respecto al voltaje, su variación con relación al N₂/Ar es consecuencia del envenenamiento del blanco, lo cual provoca también una reducción en la emisión de electrones secundarios. Lo anterior no es una regla para todos los materiales ya que el comportamiento del voltaje dependerá de las propiedades del compuesto formado en el blanco. Se sabe que el titanio es un material con baja emisión de electrones secundarios [74] y al exponerlo a una atmosfera de nitrógeno causa que esta combinación tenga una menor emisión de éstos y, por lo tanto, un aumento en el voltaje. Como la fuente está programada en modo de potencia constante, el voltaje se modifica de manera automática.

El comportamiento comentado en el párrafo anterior es similar en las tres potencias utilizadas; adicionalmente, la diferencia de los voltajes de cada una de las tres curvas de calibración fue de menos de 15 volts en la mayoría de los casos. Recordando que las presiones base alcanzadas, que son del orden de 10^{-6} Torr, es inevitable tener oxígeno residual en la cámara. Debido a lo anterior es posible tener oxígeno adsorbido en el blanco, que a menores potencias es más difícil eliminarlo, y como consecuencia se tiene esa variación en el voltaje como la ha reportado Depla y colaboradores [74].

Algo notable en las tres curvas de calibración a 6.8 mTorr es que la formación de la histéresis es casi inexistente para las potencias de 70 W y 90 W, contrario a la de 80 W donde sí se alcanza a distinguir (Figura 4.1), aunque en general se ha reportado que los nitruros suelen presentar histéresis muy pequeñas para Ti [75].

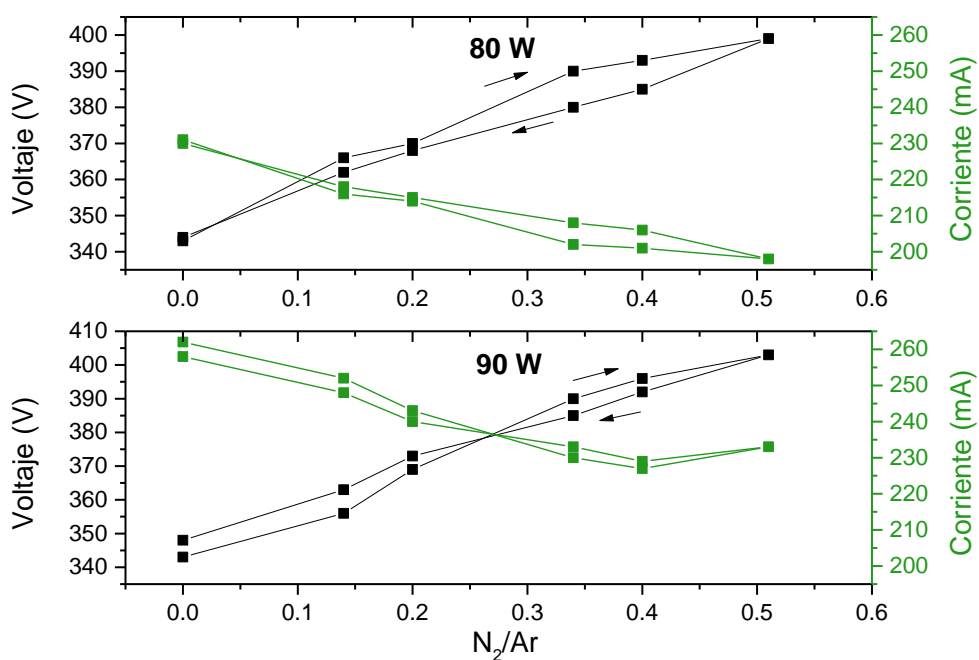


Figura 4.2 Curvas de calibración ($P=3$ mTorr) de voltaje y corriente a potencia constante: 80 W (arriba) y 90 W (abajo)

De manera similar, en las curvas de calibración a 3 mTorr (Figura 4.2) se observa un aumento de voltaje y disminución de corriente, con la diferencia que a 3 mTorr el comportamiento es casi lineal. Aún con sólo dos potencias para comparar se puede notar que al igual que en las curvas hechas a 6.8 m Torr, a 80 W es donde se distingue una histéresis más ancha, contrario a la de 90 W.

Aclarando que el depósito de películas delgadas se hace en el aumento de flujo de gas reactivo de la curva de calibración, es posible prescindir de los datos cuando se disminuye el flujo del gas reactivo. Por lo tanto, es posible hacer una comparación más clara entre las dos presiones utilizadas con los datos del voltaje y corriente desde $N_2/Ar = 0$ hasta la relación máxima de N_2/Ar para cada potencia como se muestra en la Figura 4.3. En esta figura de la cual se puede observar que a mayor presión (6.8 mTorr) el voltaje es menor y la corriente mayor. Lo anterior se debe a que a presiones altas hay mayor cantidad de átomos y moléculas disponibles para ionizar, lo que promueve que exista una mayor cantidad de iones que aumentan la tasa de colisiones con la superficie del blanco, produciendo una mayor cantidad de electrones secundarios. Si bien hay una diferencia en el voltaje de ambas presiones, se esperaría que, si se hubiese continuado la curva de calibración de 3 mTorr, ésta tendría un comportamiento muy similar a la curva de 6.8 mTorr.

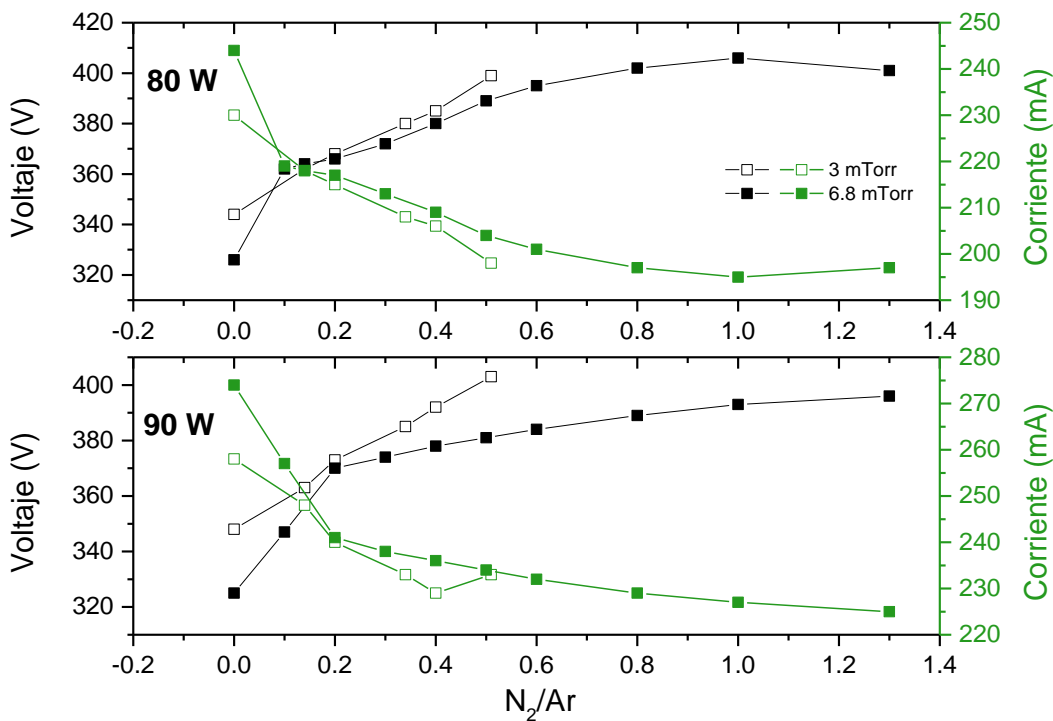


Figura 4.3 Comparación del comportamiento en voltaje y corriente a diferentes presiones (6.8 y 3 mTorr) en el barrido de del flujo de gas reactivo.

Si se utilizan el voltaje y la corriente como única fuente de retroalimentación para el control del proceso de pulverización catódica reactiva, como comúnmente se hace [75], [76] se puede inferir el modo metálico y el modo envenenado. Considerando la Figura 4.1, el modo

envenenado a 6.8 mTorr empezaría a razones de flujo N_2/Ar de 0.14 en 70 W, a 0.10 en 80 W y a 0.10 en 90 W. Esto indica que el envenenamiento sucede a proporciones muy bajas de nitrógeno y, debido a la limitación de la resolución de los controladores de flujo, no es posible en este trabajo determinar la transición entre el modo metálico y el modo envenenado, respecto a la variación del voltaje. Igualmente, considerando la gráfica de la Figura 4.2, no se percibe un cambio abrupto en el voltaje a 3 mTorr debido a que tiene un comportamiento casi lineal. Por lo que es importante comparar respecto a los datos obtenidos por espectroscopía de emisión óptica.

4.1.2 Curvas de calibración por espectroscopía de emisión óptica

Los espectros de emisión del plasma producido en estos experimentos de curva de calibración fueron obtenidos en tiempo real, lo que permitió realizar un análisis posterior del comportamiento de las líneas mencionadas en la sección 3.2.1. Si bien se habían identificado varias líneas de la misma especie, finalmente se optó por elegir solo una línea por especie presente en el plasma, ya que graficándolas a lo largo del experimento se pudo observar que tenían un comportamiento similar. Así, para tener una mejor relación señal a ruido, se decidió elegir la más intensa de cada especie.

Se espera que a bajos flujos de gas reactivo las líneas del material del blanco y del gas de trabajo, en este caso Ti y Ar respectivamente, predominen en el espectro de emisión y conforme se vaya aumentando el gas reactivo éstas vayan disminuyendo en intensidad mientras que las líneas del gas reactivo (N_2) vayan en aumento. De manera análoga a como hacen las curvas de histéresis con el voltaje también se puede realizar curvas de este tipo en función de la intensidad de las líneas de emisión lo que permitiría complementar las curvas de histéresis obtenidas con la respuesta de la fuente de poder.

En términos de las películas delgadas, un espectro compuesto mayormente por líneas de emisión de Ti y Ar, podría indicar una película con una composición mayormente de Ti, en un caso contrario si el espectro está dominado por líneas de emisión de N_2 , se esperaría una película mayormente compuesta por TiN_x pero con una tasa de depósito menor respecto a cuando el espectro estaba dominado por la emisión de líneas intensas de Ti. Y considerando que los iones de Ar son los responsables de que se erosione el blanco, será importante

identificar líneas de emisión de esta especie, así como su cambio en intensidad conforme se aumenta el gas reactivo para ver las repercusiones que pudiera tener con el envenenamiento del blanco y en la tasa de depósito de la película.

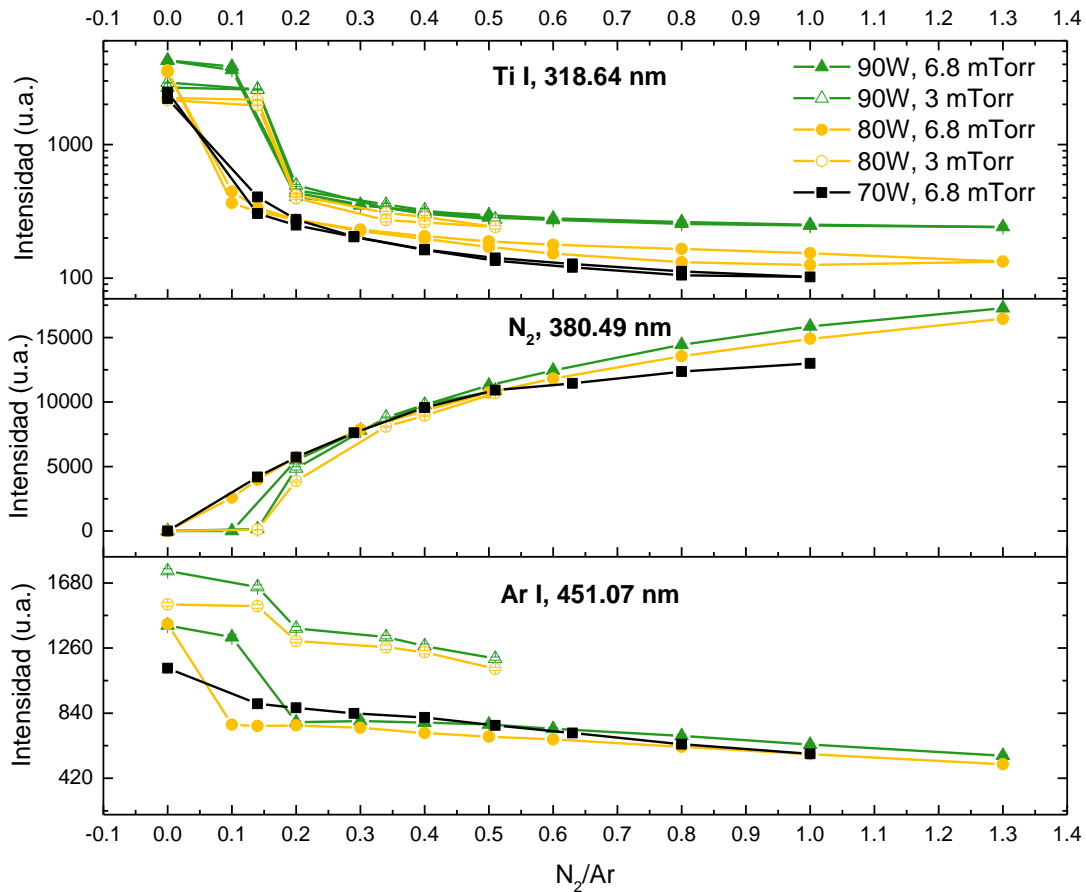


Figura 4.4 Curvas de calibración considerando las líneas de emisión de Ti I, N₂ y Ar I, a 6.8 mTorr y 3 mTorr.

Considerando las líneas del material del blanco (Ti I), del gas inerte (Ar I) y del gas reactivo (N₂) se puede observar que, similar a las curvas de calibración de voltaje-corriente, la histéresis es casi inexistente en ambas presiones (Figura 4.4), pues los datos por OES son similares conforme se aumentaba el flujo del gas reactivo a cuando se disminuía. Además, se puede notar que la línea de titanio disminuye conforme se aumenta la cantidad de nitrógeno; recordando que la intensidad de la línea de emisión es una aproximación de la concentración de esa especie en el plasma, un comportamiento similar se observa en la línea de argón. Caso contrario y como se esperaría, la línea de nitrógeno tiene un aumento en su intensidad conforme se aumenta la cantidad de gas reactivo en la cámara. Algo que se puede deducir con los datos recabados es que la corriente juega un papel importante en

la emisión de Ti I, ya que la corriente es un flujo de electrones más iones, éstos últimos son los responsables de ionizar átomos de argón que, a su vez, inciden en el blanco para provocar la expulsión de átomos de titanio. Por lo anterior, a mayor corriente habrá mayor emisión de Ti I como se puede observar en la Figura 4.1 y Figura 4.4.

Conforme se aumenta la cantidad de nitrógeno en la cámara, una menor cantidad de electrones secundarios son emitidos y atrapados por el campo magnético (generado por el magnetrón) para ionizar al nitrógeno contribuyendo al envenenamiento del blanco y en menor medida contribuyendo también a la ionización del argón.

De igual manera que en las curvas de la sección 4.1.1, la diferencia de presiones no generó un cambio significativo en el comportamiento de las líneas (seguían la misma tendencia); lo que sí se puede observar es una variación en la intensidad de éstas como se observa en la línea de Ar I. A menor presión las líneas de emisión tienen una intensidad mayor debido a que el camino libre medio es mayor, lo que provoca un aumento en la cantidad de especies emisoras de luz en el plasma. Dado que no hay cambios significativos en el comportamiento de las líneas de la misma especie, los análisis posteriores se hacen considerando los datos recabados con experimentos usando una presión de trabajo de 6.8 mTorr.

Así como es importante observar las especies neutras de cada elemento presente en el plasma también lo es observar el comportamiento de las especies ionizadas para entender mejor el proceso. En este trabajo no se encontraron líneas significativas de titanio ionizado, pero sí de argón ionizado (Ar II) y de nitrógeno molecular ionizado (N_2^+).

En la Figura 4.5 se puede notar que el comportamiento de las líneas de Ar I y Ar II es muy similar; conforme se aumenta el flujo de gas reactivo las líneas disminuyen, contrario a los que sucede con las líneas N_2 y N_2^+ , que aumentan conforme se aumenta el flujo de gas reactivo como se esperaría.

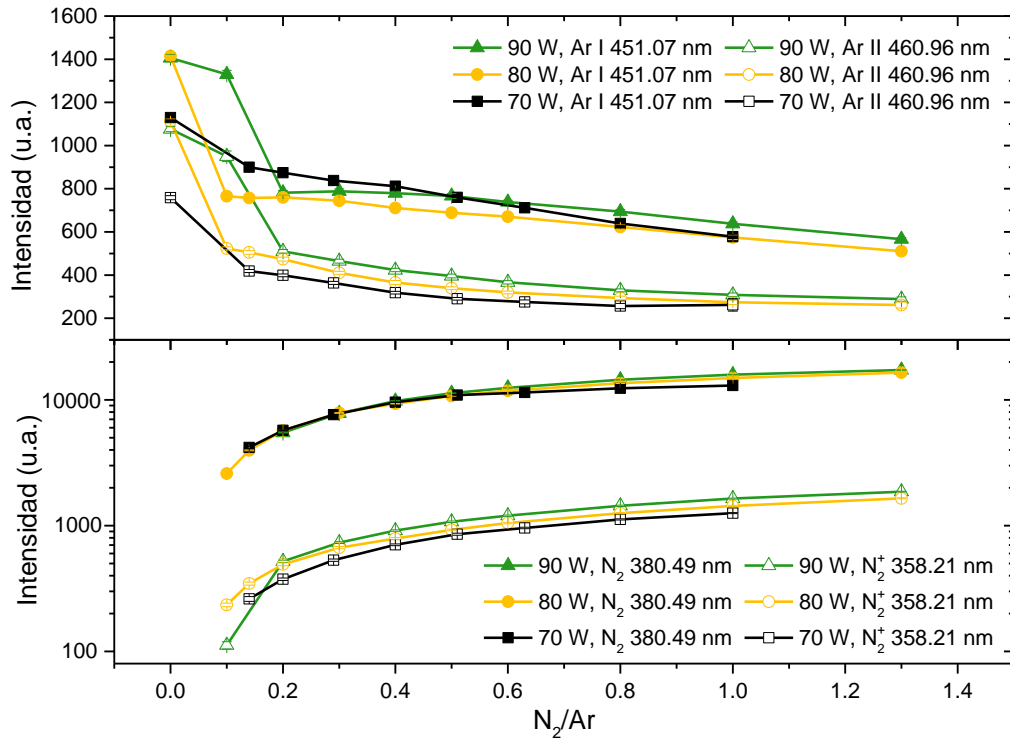


Figura 4.5 Comparación del comportamiento de especies neutras e ionizadas de Ar y N_2 , a 6.8 mTorr y con diferentes potencias.

Las líneas graficadas en la Figura 4.5 no brindan información muy clara por sí solas ya que pareciera que el comportamiento de las líneas tanto para las especies neutras como ionizadas es el mismo. Una manera de corroborar lo anterior es obtener un cociente de las dos líneas, donde se esperaría que si crecen o disminuyen al mismo ritmo se obtendría una pendiente constante.

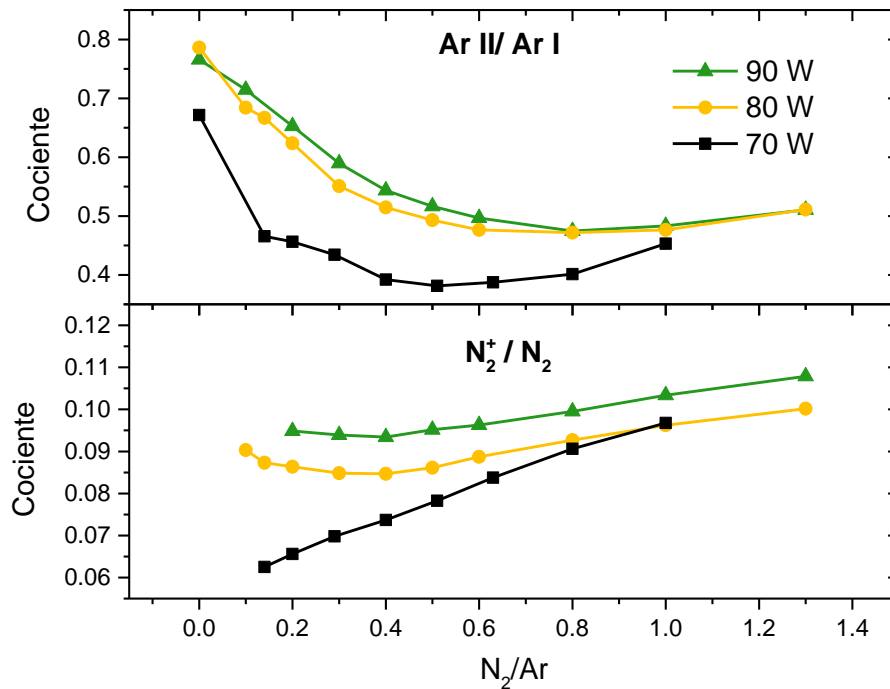


Figura 4.6 Razón de Ar II y Ar I a diferentes potencias (arriba) y Razón de N_2 y N_2^+ (abajo).

En la Figura 4.6 se presentan los cocientes de la especie ionizada y la especie neutra de los gases donde se puede observar que realmente no hay una pendiente constante, sino que va cambiando. En la razón de las líneas de Ar II y Ar I se puede notar que Ar II disminuye más rápido que Ar I, a partir de 0.80 N_2/Ar esta relación es aproximadamente constante.

Similarmente, en la relación de N_2^+ y N_2 los iones aumentan más rápido que los neutros. Conforme se aumenta la presión parcial de N_2 , también aumenta la probabilidad de ionización de N_2 , lo cual explicaría por qué crece más rápido esta especie. Este cociente se mantiene aproximadamente constante en 80 W y 90 W, hasta 0.40 o 0.50, posiblemente porque a partir de esa presión parcial hay mayor probabilidad de ionización de N_2 , aumentando su abundancia en el plasma.

De lo anterior, podemos determinar que en realidad las líneas de las especies ionizadas son una mejor opción para el análisis, ya que representan más claramente los cambios en el plasma para entender y poder proponer un mejor control del proceso.

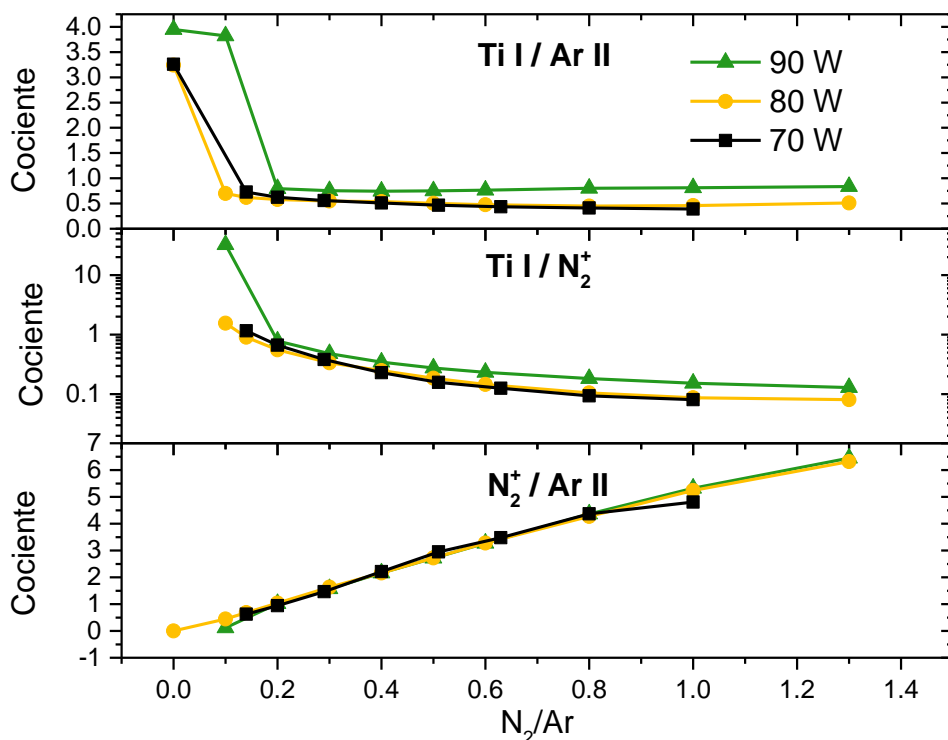


Figura 4.7 Cocientes de Ti I/Ar II (arriba), Ti I/ N_2^+ (en medio) y $N_2^+/Ar II$ (abajo), a diferentes potencias.

Considerando este criterio, se puede hacer un análisis con los cocientes que relacionan el material del blanco con las especies ionizadas, y así como el cociente de las especies ionizadas de los gases (Figura 4.7). Un descubrimiento peculiar de acuerdo con OES es que conforme se aumenta el flujo del gas reactivo hay un cambio en la relación entre N_2^+ y Ar II, este cambio es el mismo para las 3 potencias estudiadas. La variación de este cociente se debe a que los iones de argón disminuyen porque en su lugar la producción de iones de nitrógeno aumenta (ver Figura 4.5), lo que podría indicar una ionización de N_2 no solo por la emisión de electrones secundarios sino a costa de transferencia de carga del Ar II hacia N_2 neutro [77]. La disminución en los iones de argón es causada porque, al aumentar la cantidad de nitrógeno, los electrones no sólo están disponibles para ionizar átomos de argón, sino que se reparten para ionizar también nitrógeno.

Para la relación de Ti I/ N_2^+ no se observa con facilidad un cambio abrupto en los cocientes, aun menos para el cociente de $N_2^+/Ar II$ que hasta parece tener un comportamiento lineal. En cambio, el cociente de Ti I/ Ar II muestra una clara transición por el cambio de intensidad de las líneas involucradas, por lo cual podemos utilizar este cociente para la identificación del modo metálico y modo envenenado, considerando que el punto de inflexión es el

cambio de modo: a 70 W el blanco comienza a envenenarse aproximadamente a 0.10 N₂/Ar; en 80 W es a 0.10 N₂/Ar y a 90 W el modo envenenado es partir de 0.20 N₂/Ar.

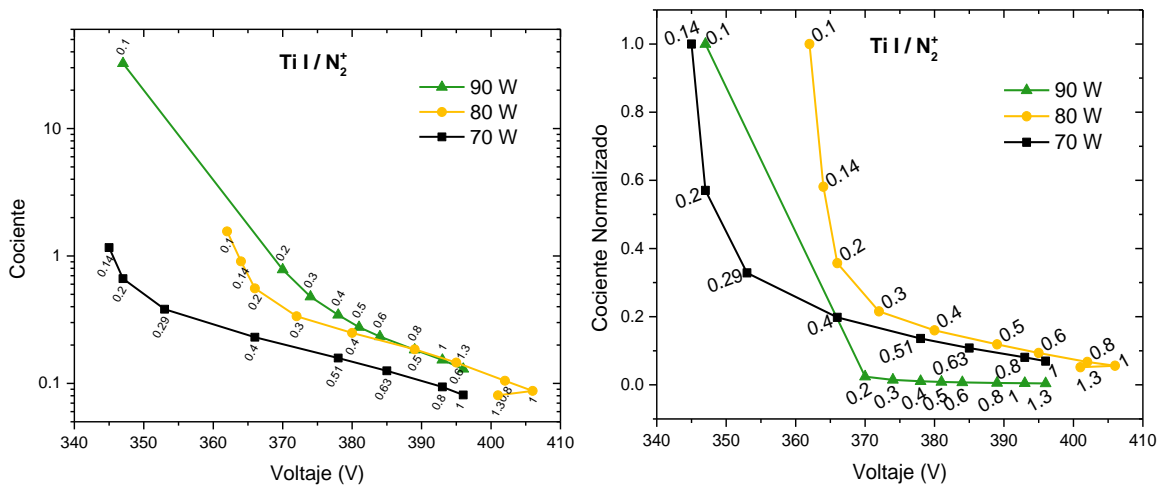


Figura 4.8 Relación entre el cociente $Ti I / N_2^+$ y el voltaje conforme se aumenta el gas reactivo en el experimento (izquierda) y cociente normalizado al máximo cociente de cada potencia (derecha). Los números al lado de las líneas indican la relación de flujo de N₂ respecto a Ar.

Si adicionalmente se relacionan los datos recabados por OES con los datos de la fuente de poder se puede tener una visión más amplia de todo el proceso (Figura 4.8 y Figura 4.9). De los dos cocientes ($Ti I / N_2^+$ y $Ti I / Ar II$) se comprueba que la producción de iones de nitrógeno es más eficiente que la de argón a concentraciones altas de gas reactivo en la cámara, puesto que el cociente de $Ti I / N_2^+$ es mayor al de $Ti I / Ar II$ cuando se compara con la misma potencia y concentración de gas reactivo. Si bien la relación de $Ti I / N_2^+$ en la Figura 4.8 ejemplifica el hecho de que tan rápido se envenena el blanco, se puede identificar que el modo envenenado empieza alrededor de 0.20 N₂/Ar a 90 W, que es donde termina la disminución abrupta del voltaje y del cociente (lo que indica una disminución en la línea de Ti I como se había comentado previamente); a 80W esta transición al modo envenenado se observa en 0.30, de igual manera para 70 W. Esto se puede apreciar mejor cuando se normalizan los valores del cociente, como se muestra en el gráfico de la derecha.

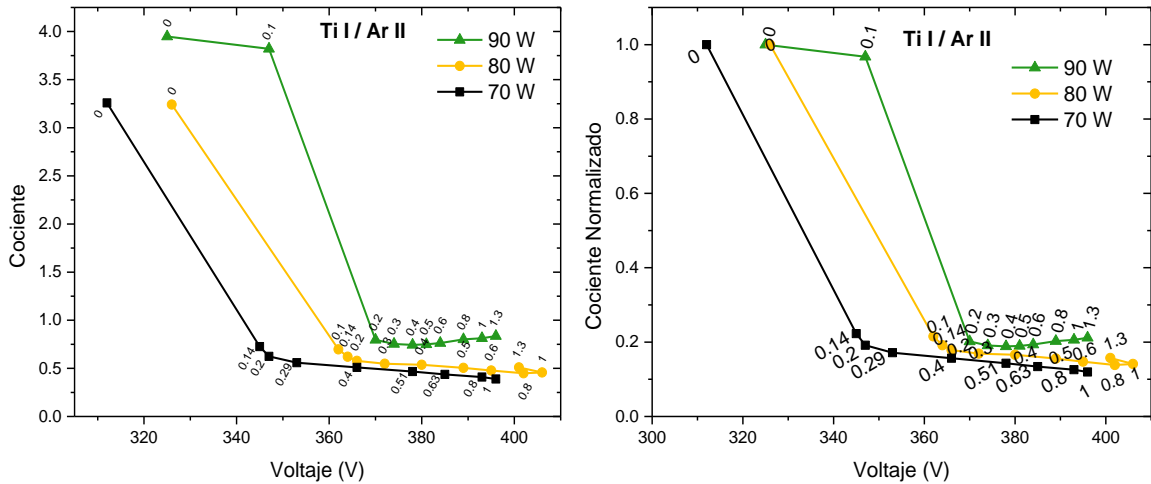


Figura 4.9 Relación entre el cociente Ti/Ar II y el voltaje conforme se aumenta el gas reactivo en el experimento (izquierda) y cociente normalizado al máximo cociente de cada potencia (derecha). Los números al lado de las líneas indican la relación de flujo de N_2 respecto a Ar.

Para el cociente presentado en la Figura 4.9 es más fácil visualizar las transiciones a las diferentes potencias en donde el modo envenenado se hace presente: a 0.20 N_2/Ar a 90 W, 0.20 a 80 W y 0.29 (~0.30) a 70 W, que es donde coinciden la disminución del cociente y el cambio del voltaje; razones N_2/Ar menores a los mencionados pueden ser considerados como zona de transición e incluso pueden ser parte del modo metálico. La identificación del modo envenenado coincide con el reportado por Gao y colaboradores [76] donde identificaban que el modo “reactivo” (como le llaman) empieza alrededor de 0.25 N_2/Ar , utilizando una corriente de 0.5 A en el blanco, mientras que el modo metálico tiene su frontera a 0.05 N_2/Ar , en este artículo utilizaron el voltaje de la fuente de poder para estudiar el efecto de la histéresis así como la identificación de los dos modos. En este trabajo de tesis la identificación del rango del modo metálico no es posible debido al mismo problema con la limitación del equipo explicada en las curvas de calibración de la sección 4.1.1, sin embargo si utilizamos de referencia el estudio publicado por Gao es posible que el modo metálico fuera rebasado desde la primera vez que se introdujo el gas reactivo a la cámara (0.10 N_2/Ar). Otro artículo similar al de Gao es el publicado por Arif y Sittner [75] donde también presentan una curva de histéresis de TiN, sin embargo en este trabajo presentan que el modo envenenado se alcanza hasta una razón de $N_2/Ar > 0.78$ utilizando corriente constante (5 A), lo cual es una razón de flujo más grande a los que se hicieron los depósitos en este trabajo de tesis. Estos resultados indican que la transición del modo

metálico al modo envenenado depende de los parámetros empleados y que ésta debe hallarse de forma específica para cada sistema de pulverización catódica.

Sabiendo el comportamiento del material respecto al flujo de gas reactivo y al haber hecho una aproximación del modo envenenado, se puede pensar que para sintetizar TiN es necesario hacerlo al comienzo del modo envenenado, ya que la literatura menciona (ver sección 2.1.3.1) que en este modo conforme se va aumentando el gas reactivo también va disminuyendo la tasa de depósito, por lo que los depósitos en cuanto empiezan el modo envenenado ofrecen una tasa de depósito mayor. De acuerdo a la Figura 4.8 y la Figura 4.9 se puede notar que los cocientes que relacionan al material del blanco con los iones de los gases pueden ser usados como una referencia, ya que estos cocientes ilustran mejor el proceso de envenenamiento del blanco, lo que permite entender el proceso de pulverización catódica reactiva así como su repercusión en las características de las películas depositadas.

4.2 DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS

Considerando los análisis de cocientes de líneas en las curvas de calibración, se optó por hacer 4 depósitos en cada una de las diferentes potencias utilizadas para determinar en qué razón de nitrógeno respecto a argón se puede obtener el nitruro y a la vez una buena tasa de depósito. El objetivo de este trabajo no es obtener condiciones ideales para sintetizar TiN (las cuales pueden variar de acuerdo con la aplicación que se le quiera dar) sino estudiar el comportamiento del plasma y las características de la película resultante respecto al contenido del gas reactivo en la cámara.

Originalmente se realizaron los depósitos sobre sustratos de vidrio para ser únicamente caracterizados por elipsometría espectroscópica, y así servir como referencia para la elección de las condiciones que pudieran contribuir a la explicación del crecimiento de la película; posteriormente se repetiría los depósitos en sustratos de silicio y se mandaría a caracterizar por las diversas técnicas ya descritas. Sin embargo, por problemas con el equipo de depósito (fugas y reparaciones de emergencia de controladores de flujo) así como por restricciones de tiempo, se optó por continuar el depósito solo en sustratos de silicio. Por lo tanto, todos los datos presentados en esta sección y sus caracterizaciones son

mayormente de películas depositadas en obleas de silicio. A excepción que se indique lo contrario.

En una breve revisión por artículos publicados donde sintetizan TiN por pulverización catódica reactiva se puede notar que la mayoría de los depósitos lo hacen a razones de flujo $N_2/Ar > 0.5$. Así Lawand y colaboradores [78] crecieron películas de TiN con una fuente RF (0.5, 2.5 y 5 kW) con $N_2/Ar = 3$; Chavda y colaboradores [79] también crecieron sus películas por DC (200 W – 350 W) con $N_2/Ar \cong 0.66$; Naik y colaboradores [8] crecieron películas con una fuente DC (200 W) y $N_2/Ar = 1.5 - 4$.

En base a lo descrito en el párrafo anterior y a los resultados obtenidos con las curvas de histéresis (calibración) se optó por depositar las películas a 3 mTorr, para tener un mayor camino libre medio y manejar diversas cantidades de flujos, debido a las limitaciones antes comentadas en la cámara de vacío. Adicionalmente con una presión de trabajo baja se pretende evitar entrar en la zona I del diagrama de Thornton presentado en la sección 2.1.6.2. donde es posible la formación de una película porosa.

Así los depósitos se realizaron a partir de 0.20 N_2/Ar (ver Tabla 4.2). Por otra parte, fue complicado realizar la caracterización por elipsometría espectroscópica en $N_2/Ar < 0.20$ debido a que las películas resultaron muy opacas, básicamente películas metálicas, lo cual afectaba el análisis de las mediciones. Es importante recordar que el grosor a $N_2/Ar < 0.20$ se relaciona con la presencia abundante Ti el cual tiene una tasa de depósito mucho mayor que la de TiN [80], [81]. Es decir, las películas depositadas por debajo de la razón de flujos resultaron con alto contenido de Ti sin enlazar con nitrógeno (alrededor de 30%), el porcentaje fue calculado por elipsometría espectroscopia y un modelo de EMA.

N₂/Ar	Potencia (W)	Presión base (x10⁻⁶ Torr)	Tiempo de depósito (min)
0.20	70	5.2	5
0.20	70	3.8	10
0.33	70	5.1	10
0.40	70	5.5	10
0.50	70	1.2	10
0.20	80	5.2	5
0.20	80	5.8	10
0.33	80	6	10
0.40	80	2.3	10
0.50	80	5.8	10
0.20	90	3.4	10
0.33	90	4.9	5
0.33	90	4	10
0.40	90	3.9	5
0.40	90	6.6	10
0.50	90	5.7	10

Tabla 4.2 Condiciones de depósito para películas delgadas.

Inicialmente se crecieron películas durante 5 minutos, aunque debido a que se realizaron con un diferente espectrómetro (mismo modelo, pero con diferente calibración), se descartaron la mayoría de estos depósitos y se prosiguió con depósitos de 10 minutos. Las películas depositadas durante 5 minutos presentadas en la Tabla 4.2 se conservaron, ya que antes de saber del problema mencionado se habían mandado a caracterizar para saber su composición. Una justificación para el uso de estas películas se encuentra en la sección 4.4, en donde se plantea que se tiene la misma película ya que la emisión del plasma durante el depósito fue aproximadamente la misma tanto en emisión como en estabilidad.

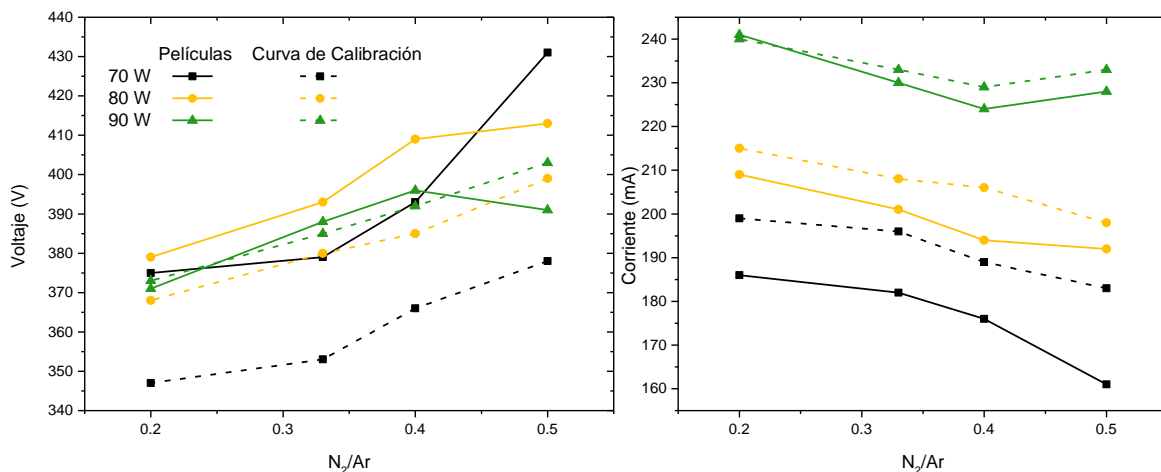


Figura 4.10 Voltaje (izquierda) y corriente (derecha) observado durante el depósito de 10 minutos de cada una de las películas delgadas.

Cuando se realizaron los depósitos de películas delgadas se anotó el valor de voltaje y corriente reportado por la fuente poder, así que es fácil realizar una gráfica donde se muestre su comportamiento respecto a la razón de N₂/Ar en las películas depositadas durante 10 minutos. El resultado fue similar a lo mostrado en las curvas de calibración (ver Figura 4.10) las líneas punteadas es el voltaje y corriente reportado en los experimentos para obtener las curvas de calibración. Las corrientes presentan diferencias de hasta 15 mA, si se compara con su respectiva potencia y condición de N₂/Ar, aun así, se puede observar que tiene un comportamiento muy parecido al presentado en las curvas de histéresis. Comparando los voltajes de las películas y las curvas de calibración con su respectiva potencia se observan algunas diferencias en los valores, sin embargo, es importante recalcar que estos depósitos se hicieron en diferentes días, por lo que las variaciones en el voltaje pudieran dependientes de la condición en la que se encontraba el blanco previo al experimento: desgaste del *racetrack*, tiempo de exposición al ambiente, condiciones del depósito previo, etc. Como lo indica Depla en su artículo [74] respecto al envenenamiento del blanco.

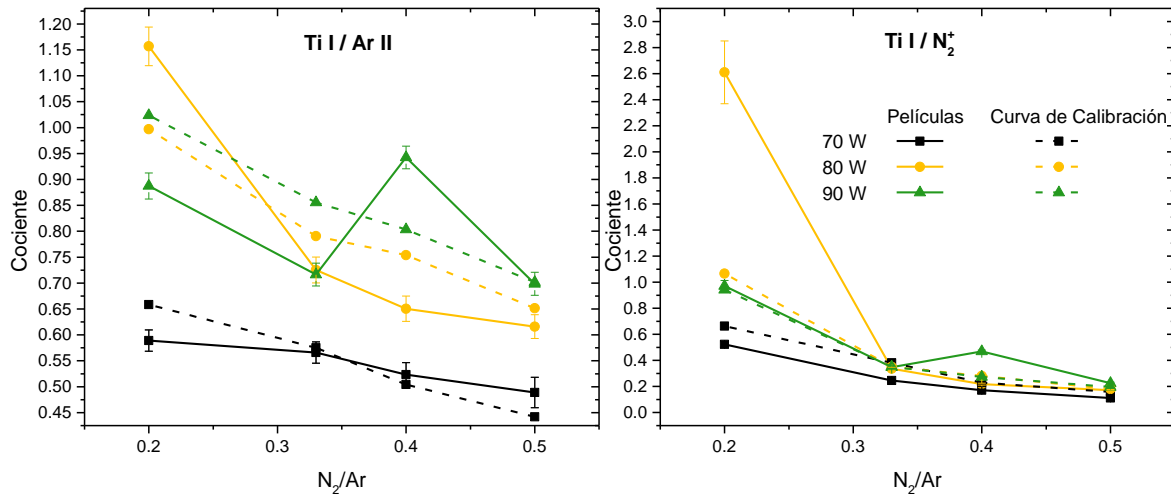


Figura 4.11 Cocientes de líneas Ti I/Ar II (izquierda) y Ti I/N₂⁺ (derecha) de las películas depositadas a 10 minutos

De igual manera se graficaron los cocientes que involucran al titanio y a los iones de los gases (Ar y N₂) como se ve en la Figura 4.11 . En general se observa que siguen la misma tendencia que los cocientes reportados en las curvas de calibración conforme al flujo del gas reactivo. En el caso de Ti I / Ar II se observa que a 70 W los valores numéricos de los cocientes son muy parecidos, no así para 90 W donde se observa un comportamiento fuera de la tendencia en la película depositada a 0.40 N₂/Ar. Este cociente indica que la intensidad de Ti I es más grande que la intensidad de Ar II, lo cual podría relacionarse con un plasma con concentración dominante de Ti, por lo que es viable asociarlo con un blanco no muy envenenado o menos envenenado respecto al experimento de la curva de calibración a 90W. Conforme el flujo de N₂ aumenta, se esperaría que el cociente fuera disminuyendo; en cambio, se nota un cociente mayor que para una razón de 0.33 indicando que en esta condición había menos iones, pero con suficiente energía para expulsar una mayor cantidad de átomos de titanio respecto a N₂/Ar menores. De manera similar también se observa un aumento entre el cociente de 0.20 – 80W² de la película respecto a lo obtenido en la curva de calibración.

En el cociente Ti I/ N₂⁺ los valores de los cocientes de las películas y las curvas de calibración están más cercanos que en el cociente Ti I/ArII. El único par de películas que no cumplen la tendencia ni esta cercanos a los valores de la curva son nuevamente 0.20 - 80W –

² En esta notación 0.20 se refiere a la razón N₂/Ar y 80 W a la potencia que fue depositada la película. De ahora en adelante se utilizará esta notación.

90W, sin embargo, en este cociente la película 0.40 – 90 W no tiene una variación tan grande respecto al valor de la curva de calibración. Caso contrario es la película 0.20 – 80 W donde el cociente es mucho más grande que el resto de las películas y las curvas de calibración. Algo a notar aquí es que la barra de error mostrada en esta película es por mucho la más grande, esto debido a que en ese depósito el plasma no fue del todo estable provocando que al hacer el promedio de las intensidades de las líneas de emisión se tuviera una dispersión de datos relativamente alta. La variación del plasma durante algunos depósitos puede ser atribuida a algunos cambios que se realizaron en el sistema del magnetrón durante esos días. Por lo que es necesario analizar qué repercusiones tuvieron estas variaciones en el plasma y en las características de las películas resultantes.

4.3 CARACTERIZACIONES

La segunda parte en este trabajo es la caracterización las películas depositadas para conocer sus características y propiedades.

Algo particular que se pudo notar, aunque no se realizó un análisis a detalle, es el color de las películas depositadas a diferentes razones de gases (N_2/Ar). El TiN es un material, como ya se había comentado, muy llamativo debido a que tiene una apariencia muy similar al oro. En la mayoría de los depósitos se notó una transición de color conforme se aumentaba el gas reactivo en el depósito: desde el gris metálico (color característico del titanio), pasando por un color dorado tenue e incluso a veces más intenso, un tono café y por último un color púrpura oscuro. Esta transición de colores ya ha sido estudiada previamente por Mumtaz y Class [82] así como Niyomsoam y colaboradores [83], donde contrario a lo que se pensaría el cambio de color no se debía solamente al aumento de nitrógeno sino a la baja tasa de titanio que llega al sustrato y que puede provocar porosidad en la película. Al combinar lo anterior con mayor probabilidad de formar óxido de titanio (debido al oxígeno residual) se tiene una mayor presencia de oxígeno conforme la tasa de depósito disminuye. Por lo que, el cambio del color obedece al contenido de oxígeno en la composición de la película de acuerdo con los artículos ya mencionados. En la Figura 4.12 se muestran dos películas en las cuales a pesar de ser sintetizadas a diferentes potencias se puede notar cómo en una

película puede variar su color desde una tonalidad similar al oro hasta el otro extremo donde a mayores porcentajes de nitrógeno la película cambia a un color púrpura.

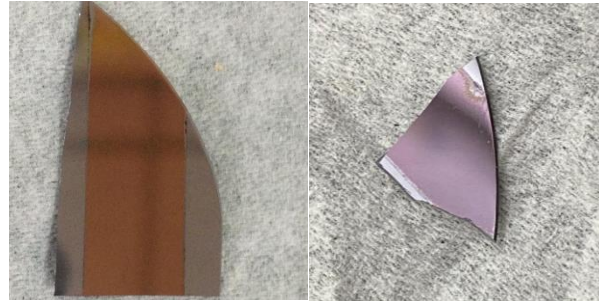


Figura 4.12 Comparación de color en las películas depositadas: 0.20 - 90W (izquierda) y 0.50 - 70W (derecha)

4.3.1 Elipsometría espectroscópica

Las películas depositadas en las condiciones de la Tabla 4.2 fueron caracterizadas por elipsometría, que si bien su característica más relevante es proporcionar el índice de refracción y coeficiente de extinción también puede servir como referencia para el grosor de la película.

4.3.1.1 Reproducibilidad del plasma respecto a elipsometría

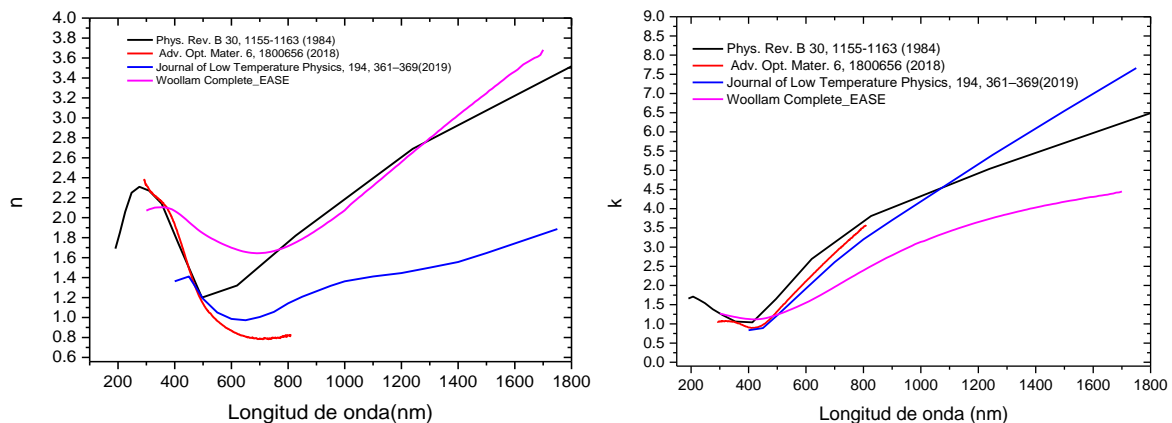


Figura 4.13 Constantes ópticas reportadas en diversos artículos

Para el análisis en esta sección se hizo una búsqueda de trabajos donde reportaran constantes ópticas de TiN, las cuales se muestran en la Figura 4.13 y también se agregó un modelo de TiN incluido en la biblioteca del programa propietario del elipsómetro Complete-EASE [84]. En la gráfica la línea negra esta designada al trabajo realizado por Pflüger y colaboradores [85], donde sintetizaron películas (460 nm de grosor) de TiN por

pulverización catódica reactiva y usando RBS³ determinaron que la relación Ti:N era de 1. Así también Schnabel (línea roja) [86] utilizó pulverización catódica reactiva para sintetizar películas de TiN (500 nm de grosor) y comenta tener congruencia con el modelo presentado por Pflüger. Por último, Dai y colaboradores (línea azul) [87] depositaron películas de TiN estequiométrico (60 nm de grosor) en sustratos de zafiro para poder derivar las constantes ópticas. En base a lo anterior, se compararon las propiedades ópticas (n y k) con los modelos publicados y a pesar de que en los tres artículos presentados hablan de obtener un material estequiométrico, n y k no son del todo congruentes. Así que, por tener un rango grande de medición y una similitud al comportamiento de las películas sintetizadas para este trabajo, se optó por elegir el modelo propuesto por Pflüger como referencia para este trabajo.

En la sección anterior se estuvieron mencionando los valores obtenidos de películas sintetizadas a diferentes condiciones, en ese caso sólo se mostró una película por condición. Sin embargo, no fueron experimentos únicos ya que al menos se realizaron un par de depósitos por cada condición, con la excepción de 0.50 – 90 W, de los cuales se obtuvieron las constantes ópticas y también se tiene los datos espectroscópicos del plasma.

En las tablas siguientes se muestran todas las películas que se sintetizaron para cada condición, cada película está identificada con un código alfanumérico, un protocolo ya preestablecido en el laboratorio para la identificación de muestras. El material entre paréntesis se refiere al material del sustrato sobre el que se creció. En color rojo destaca las películas que se utilizaron para hacer el análisis en la sección 4.3.1.2. Los parámetros de ajuste para los análisis elipsométricos se encuentran en el Apéndice A.

³ Espectrometría de retrodispersión de Rutherford, es una técnica utilizada para conocer la estructura y composición de materiales.

70 W				
N_2/Ar	Muestra	MSE_n	MSE_k	$MSE_n * MSE_k$
0.20	j94t (vidrio)	1.85404	0.43391	0.804486
	jam (silicio)	0.0901	2.77197	0.249754
	jat (silicio)	0.1186	1.12452	0.133368
	jc9 (silicio)	0.16932	5.57829	0.944516
0.33	ja1 (silicio)	0.2379	2.0199	0.480534
	jamt (silicio)	0.08635	3.15672	0.272583
	j94 (vidrio)	1.1611	1.31414	1.525848
	j6q (silicio)	0.07535	1.39444	0.105071
	j6r (silicio)	0.11918	2.16332	0.257824
0.40	jan (silicio)	0.08876	3.91481	0.347479
	jca (silicio)	0.25558	5.72579	1.463397
	j6k (vidrio)	0.5947	1.54281	0.917509
	j6o (vidrio)	1.28896	0.40678	0.524323
0.50	j9u (silicio)	0.47912	0.99059	0.474611
	j6i (vidrio)	1.3827	0.34503	0.477073

Tabla 4.3 Desglosado de películas depositadas a 70 W con su error cuadrático medio (MSE) calculado respecto al modelo de referencia de Pflüger (1984).

En la Tabla 4.3 en la primera columna se muestra la razón de gases utilizadas, en la segunda columna el código de la muestra, en la tercer columna se calculó el error cuadrático medio (MSE) del índice de refracción de la muestra respecto al presentado por Pflüger, en la cuarta columna se calculó también el MSE pero en función del coeficiente de extinción, y por último, en la quinta columna se muestra el producto del error de n y k con el objetivo de tener un error cuadrático que combinara los de n y k.

La Tabla 4.4 y Tabla 4.5 siguen con el mismo formato previamente descrito para potencias de 80 y 90 W, respectivamente.

80 W				
N ₂ /Ar	Muestra	MSE _n	MSE _k	MSE _n *MSE _k
0.20	j9at (vidrio)	1.13037	0.50724	0.573369
	ja2t (silicio)	0.05949	0.07021	0.004177
	jcd (silicio)	0.1318	0.46923	0.061845
0.33	jai (silicio)	0.13794	2.97517	0.410395
	j92 (vidrio)	0.28871	10.4463	3.015951
	j93 (vidrio)	0.26494	8.14847	2.158856
	j93t (vidrio)	0.2473	7.36733	1.821941
0.40	jak (silicio)	0.17816	5.39468	0.961116
	j82 (vidrio)	0.3118	3.00812	0.937932
0.50	jal (silicio)	0.16143	5.07354	0.819022
	j81 (vidrio)	1.16331	2.26092	2.630151

Tabla 4.4 Desglosado de películas depositadas a 80 W con su error cuadrático medio (MSE) calculado respecto al modelo de referencia de Pflüger (1984).

90 W				
N ₂ /Ar	Muestra	MSE _n	MSE _k	MSE _n *MSE _k
0.20	j9a (vidrio)	0.1374	3.40563	0.467934
	jb7 (silicio)	0.11498	0.33023	0.03797
	jcc (silicio)	0.28019	0.6345	0.177781
0.33	jcb (silicio)	0.10096	2.63626	0.266157
	j99 (vidrio)	0.43701	2.29388	1.002448
	j9b (vidrio)	0.96623	0.67977	0.656814
	jas (silicio)	0.08962	0.7678	0.06881
0.40	ja3t (silicio)	0.4208	0.17753	0.074705
	j96 (vidrio)	1.36688	1.09122	1.491567
0.50	j95 (vidrio)	0.10149	3.91831	0.397669

Tabla 4.5 Desglosado de películas depositadas a 90 W con su error cuadrático medio (MSE) calculado respecto al modelo de referencia de Pflüger (1984).

A continuación, se muestran las gráficas a cada condición que permitieron calcular los errores presentados en las tablas anteriores. Tanto en la gráfica del índice de refracción y como en la del coeficiente de extinción, la línea verde punteada indica la función óptica reportada por Pflüger y la línea roja indica la muestra que se seleccionó para los análisis posteriores en la siguiente sección. A la derecha se muestra una gráfica donde se muestran los cocientes de las líneas para las diferentes muestras sintetizadas. Las muestras que su código empieza diferente a “ja”, “jb” y “jc”, fueron muestras que se sintetizaron previo al cambio del magnetron por problemas de fuga en la cámara de vacío. Por lo cual el plasma cambió y así las líneas de emisión.

En la Figura 4.14, para la muestra j94t sólo se pudo obtener un cociente (Ti/N_2^+) debido a que por un incidente con el espectrómetro en el espectro no se pudieron observar las líneas de Ar II. Sin embargo, con el cociente que relaciona al Ti con el nitrógeno ionizado se puede notar que este cociente es el más bajo para todas las muestras lo que indica una baja emisión de Ti, en el índice de refracción esta muestra es la que tiene el valor más alto, por lo que este aumento en n podría deberse a oxígeno enlazado en la película. Una explicación más detallada se dará en la siguiente sección.

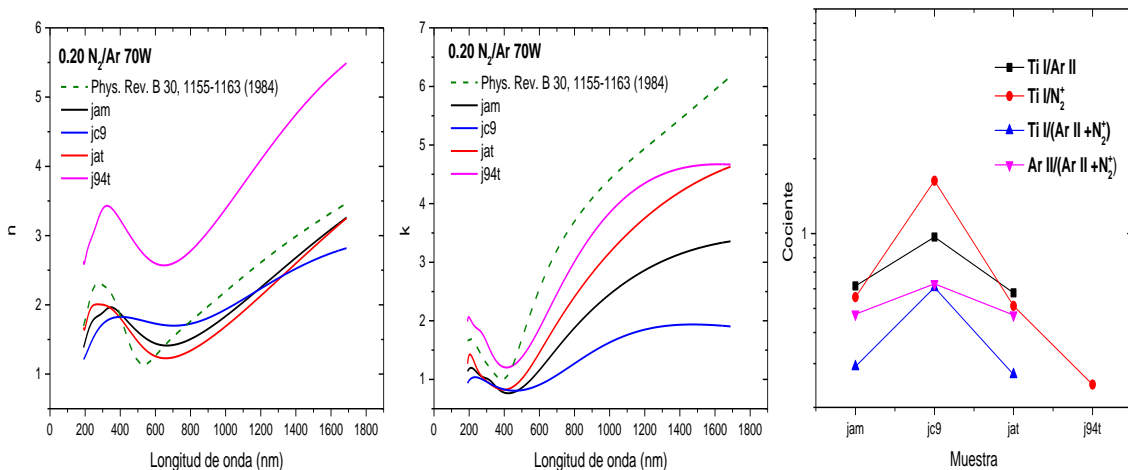


Figura 4.14 Índice de refracción (izquierda), coeficiente de extinción (centro) y cocientes de líneas de emisión (derecha) a 0.20 -70W

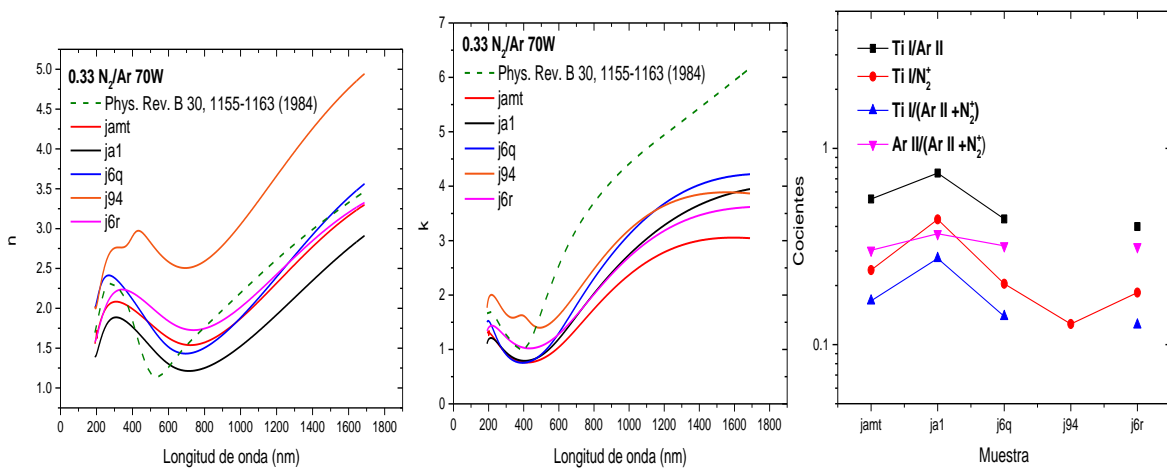


Figura 4.15 Índice de refracción (izquierda), coeficiente de extinción (centro) y cocientes de líneas de emisión (derecha) a 0.33 -70W

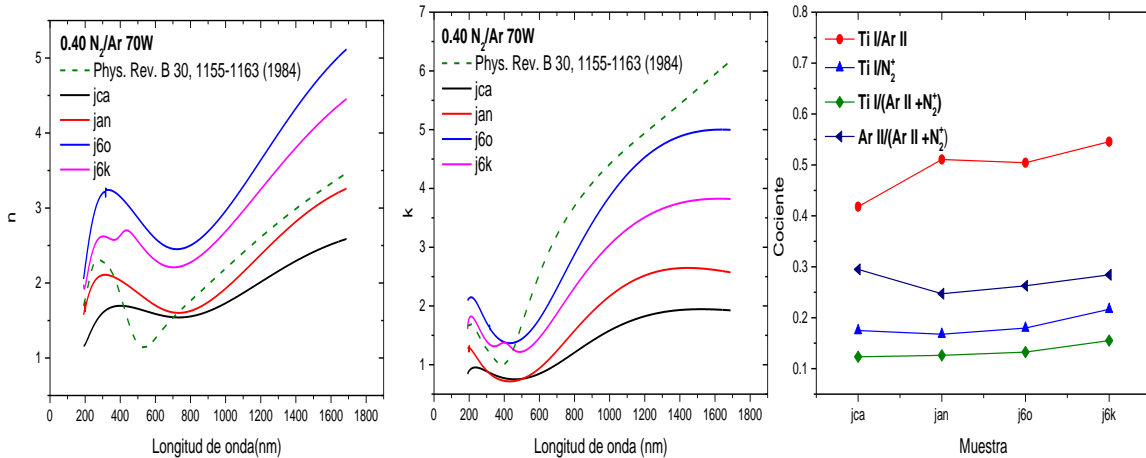


Figura 4.16 Índice de refracción (izquierda), coeficiente de extinción (centro) y cocientes de líneas de emisión (derecha) a 0.40 -70W

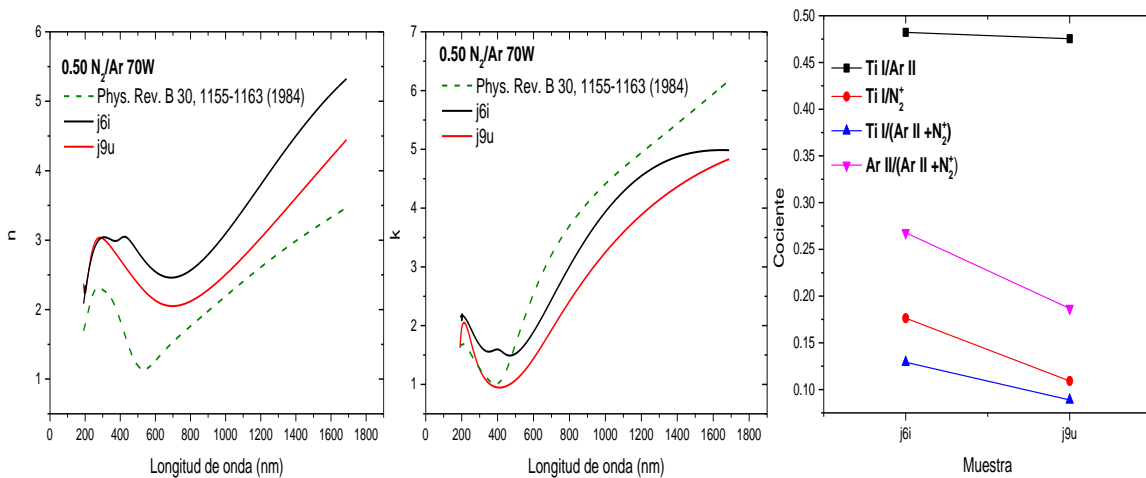


Figura 4.17 Índice de refracción (izquierda), coeficiente de extinción (centro) y cocientes de líneas de emisión (derecha) a 0.50 -70W

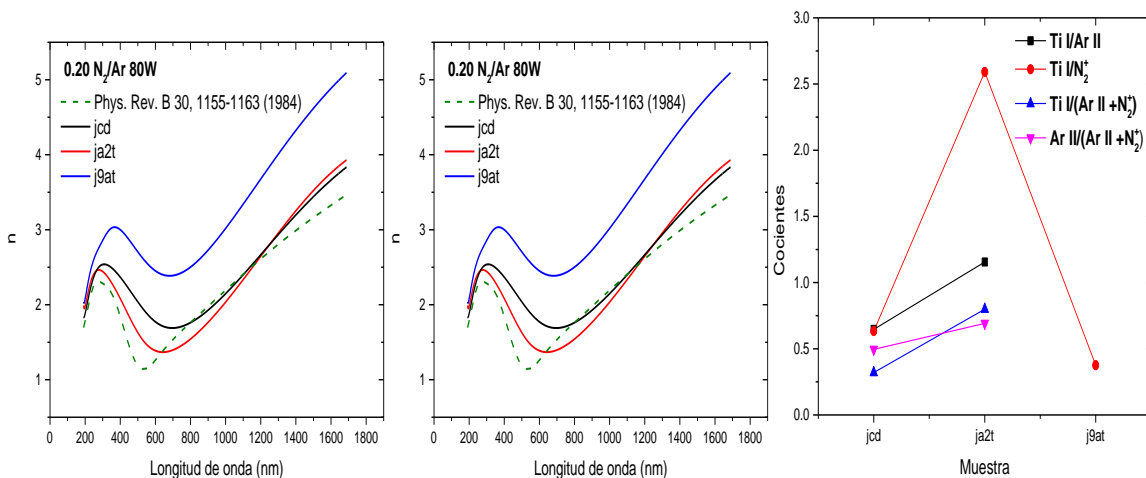


Figura 4.18 Índice de refracción (izquierda), coeficiente de extinción (centro) y cocientes de líneas de emisión (derecha) a 0.20 -80W

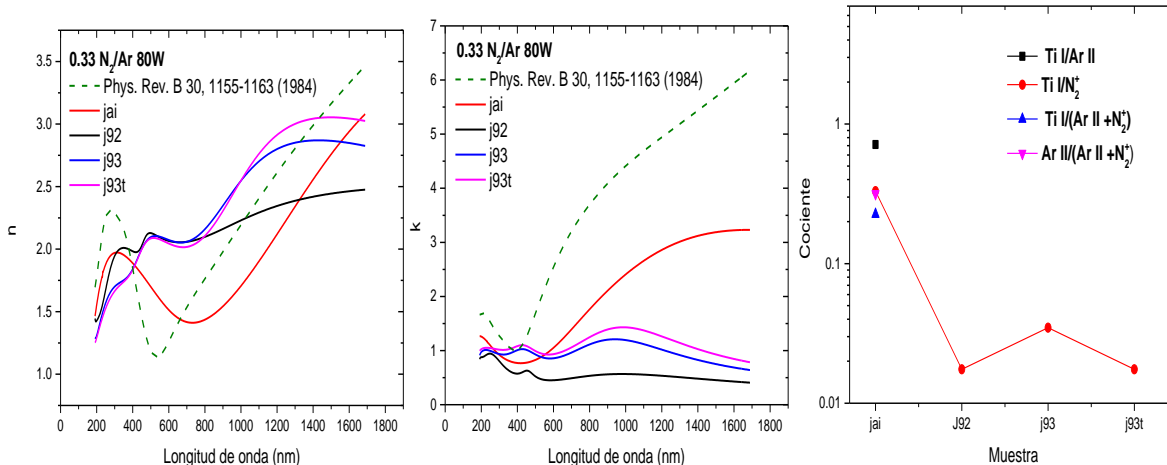


Figura 4.19 Índice de refracción (izquierda), coeficiente de extinción (centro) y cocientes de líneas de emisión (derecha) a 0.33 - 80W

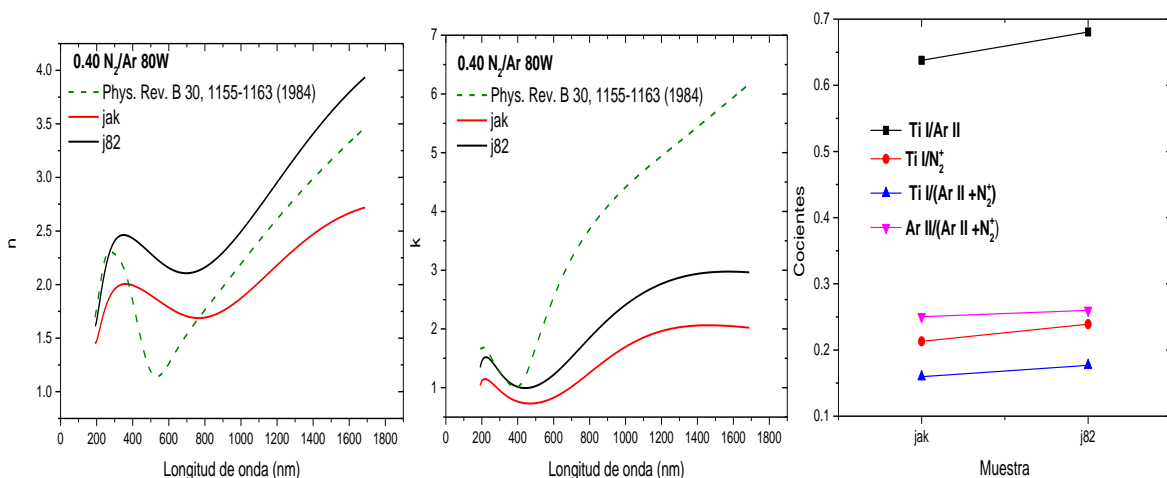


Figura 4.20 Índice de refracción (izquierda), coeficiente de extinción (centro) y cocientes de líneas de emisión (derecha) a 0.40 - 80W

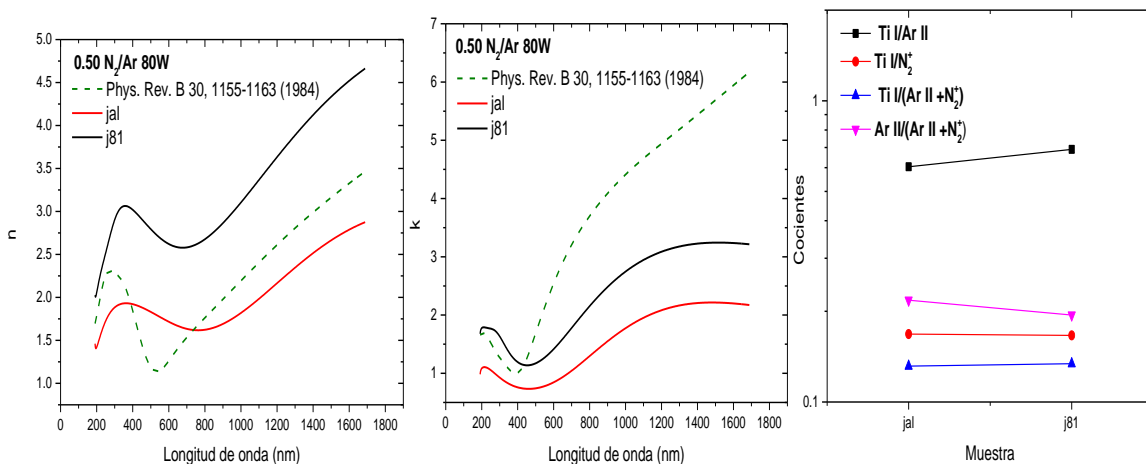


Figura 4.21 Índice de refracción (izquierda), coeficiente de extinción (centro) y cocientes de líneas de emisión (derecha) a 0.50 - 80W

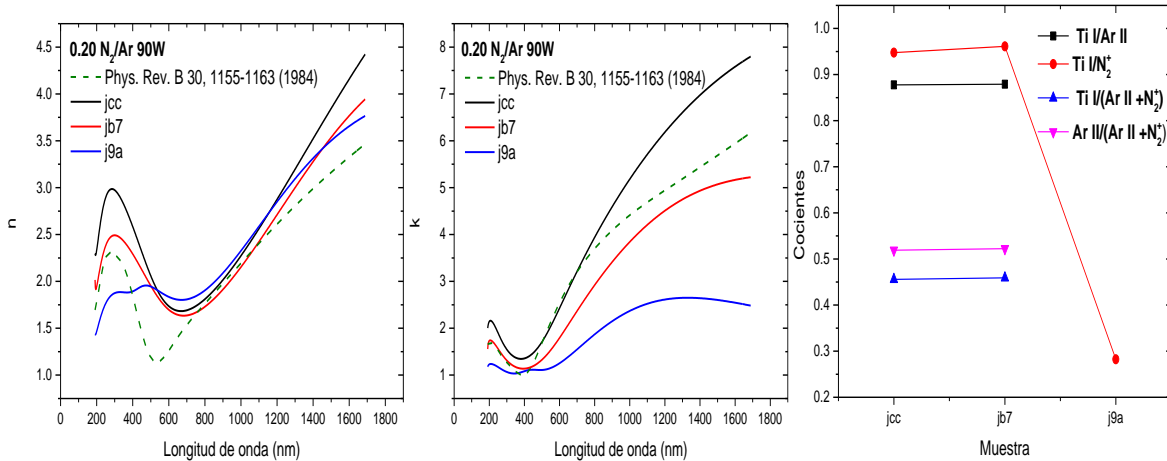


Figura 4.22 Índice de refracción (izquierda), coeficiente de extinción (centro) y cocientes de líneas de emisión (derecha) a 0.20 -90W

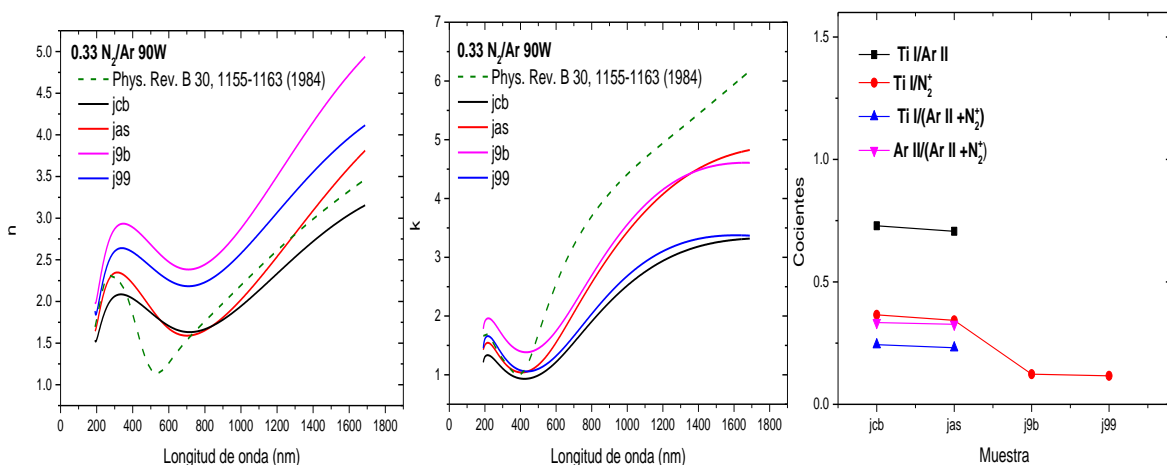


Figura 4.23 Índice de refracción (izquierda), coeficiente de extinción (centro) y cocientes de líneas de emisión (derecha) a 0.33 -90W

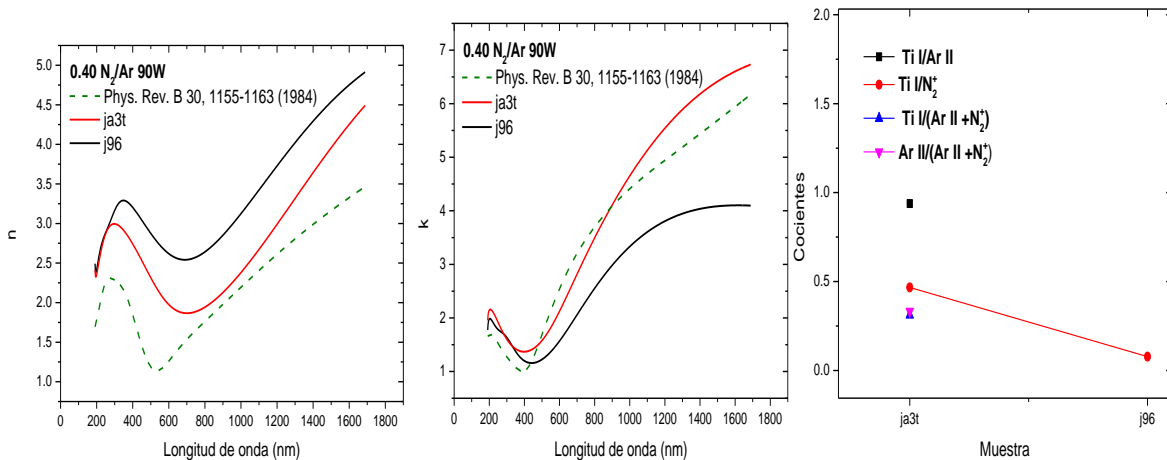


Figura 4.24 Índice de refracción (izquierda), coeficiente de extinción (centro) y cocientes de líneas de emisión (derecha) a 0.40 -90W

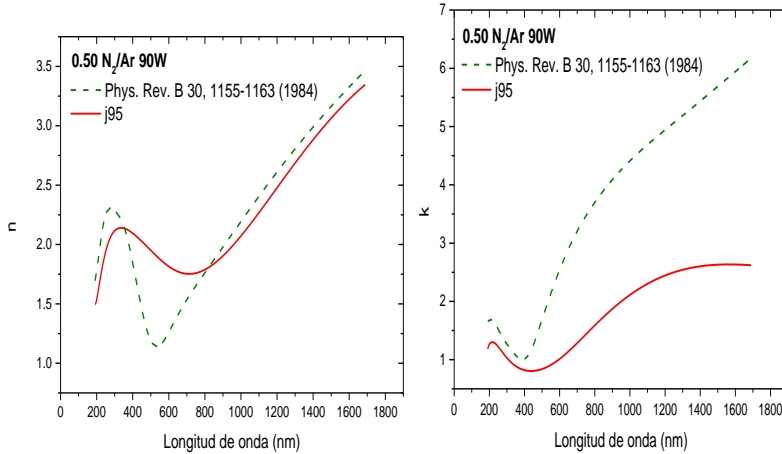


Figura 4.25 Índice de refracción (izquierda), coeficiente de extinción (derecha) a 0.50 -90W

Para la Figura 4.25 no se mostró la comparación del plasma porque al ser el único depósito que se realizó a esa condición no había otra muestra contra la cual comparar.

4.3.1.2 Análisis de la caracterización

Las mediciones y consideraciones para el análisis de las películas ya fueron discutidas en la sección 3.4.1. Así en las siguientes figuras se muestra una compilación de la variación de n y k conforme se aumenta la razón de N_2/Ar para diferentes potencias. Las películas seleccionadas para esta sección son aquellas marcadas en rojo en la Tabla 4.3, Tabla 4.4, Tabla 4.5, en su gran mayoría fueron las que se depositaron en 10 minutos y que también tuvieron un valor menor de MSE.

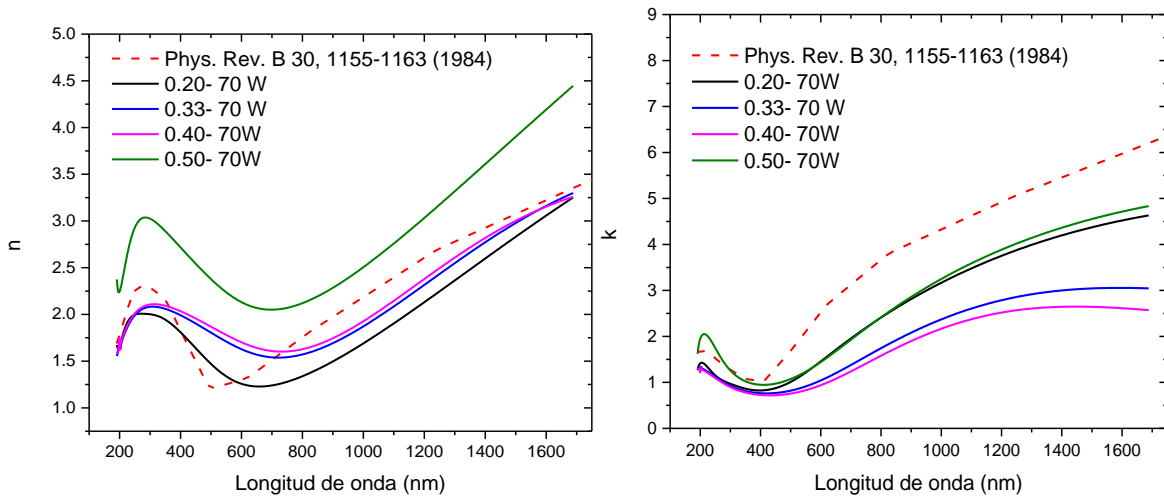


Figura 4.26 Índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k) de las películas depositadas a 70 W

En la Figura 4.26 se observa que los depósitos fueron similares al comportamiento reportado por Pflüger (línea roja punteada), sin embargo, a simple vista no se observa que alguna película fuera especialmente parecida en cuanto a los valores numéricos, la más cercana fue la 0.33 – 70 W.

En la gráfica del índice de refracción se observa que conforme se aumenta N_2/Ar también hay un aumento de n a lo largo de las longitudes de onda, así el índice de refracción más bajo es a 0.20 N_2/Ar y después se ve un aumento (con el mismo comportamiento) para 0.33 N_2/Ar . La película depositada a 0.40 N_2/Ar resultó tener un índice de refracción muy similar a 0.33, apenas un aumento perceptible. Por último, en la película depositada a 0.50 N_2/Ar , el aumento de n fue bastante notable. Retomando que en los datos recabados en la Figura 4.11 se sabe que a cualquier potencia utilizada, la emisión de Ti iba disminuyendo conforme se aumentaba el gas reactivo en la cámara, así se puede descartar a Ti (con un índice de refracción mayor al TiN) como un factor que provocara el aumento abrupto de n en 0.50, lo cual da pauta a pensar en la posible adsorción de oxígeno en la película lo cual cambiaría su composición provocando que n aumente, TiO_2 también es reportado con una n más grande que el TiN [88]. En la gráfica del coeficiente de extinción (k) se nota que, a excepción de 0.50 – 70 W, k va disminuyendo conforme se aumenta el gas reactivo. Lo anterior respalda la idea de que haya una posible adsorción de oxígeno en la película, debido a que TiO_2 es considerado un material dieléctrico por lo cual la k es prácticamente cero. Entonces, conforme se aumenta el gas reactivo también se va promoviendo adsorción de oxígeno en la película causando que tenga un comportamiento que tienda más hacia un material dieléctrico.

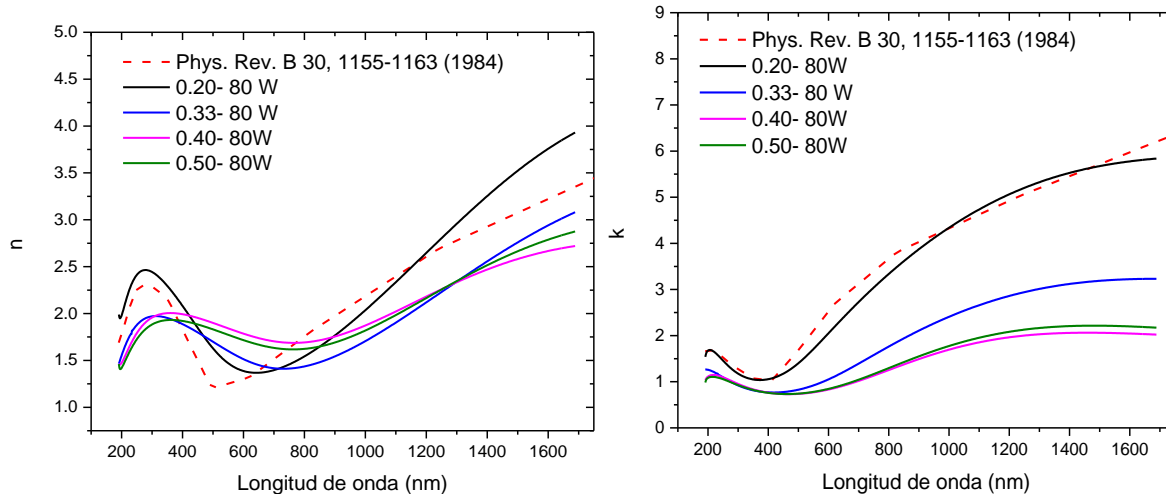


Figura 4.27 Índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k) de las películas depositadas a 80 W

En la Figura 4.27 se observa que el índice de refracción difiere al comportamiento mostrado a 70 W donde el índice aumentaba conforme al contenido de gas reactivo. Para 80 W la diferencia principal es que para 0.20 N_2/Ar el índice de refracción es la película más similar a la referencia utilizada, mientras que en 70 W fue a 0.33. Sin embargo, en los posteriores depósitos (0.40 y 0.50 N_2/Ar) continúan con la tendencia de aumentar n conforme al aumento del gas reactivo, pero sin llegar a los valores de n a 0.20 N_2/Ar . Para longitudes de onda mayores a 1000 nm es donde es más evidente la diferencia de n , ya que contrario a lo comentado a 70 W, en 0.50 N_2/Ar el índice de refracción no es mayor a la referencia utilizada, así entra otro factor a considerar en el crecimiento de películas delgadas: formación de poros. Estos poros “contienen” aire el cual tiene un índice de refracción de aproximadamente 1 lo cual puede justificar la disminución de n . La formación de poros es algo frecuentemente referido como consecuencia de un blanco envenenado ya que provoca que la tasa de depósito sea más lenta. Se ha reportado que la formación de poros facilita la incorporación de oxígeno en la película [82] por lo que el índice de refracción resultante es debido a la combinación de los materiales que pudieran estar presentes en ella.

En el caso del coeficiente de extinción, a 0.20 N_2/Ar es casi idéntico al reportado en la literatura. El aumento de gas reactivo en la cámara provoca en las películas consecuentes una disminución de k , lo cual puede ser por formación de poros, adsorción de oxígeno o ambos casos. El aire también tiene un comportamiento dieléctrico por lo cual es de esperarse que la k disminuya.

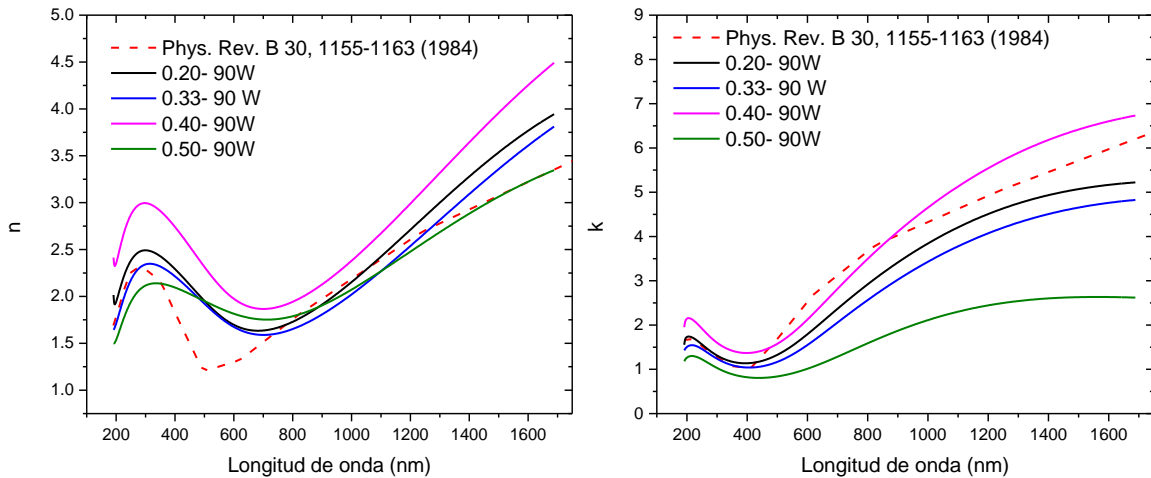


Figura 4.28 Índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k) de las películas depositadas a 90 W

Por último, en la Figura 4.28 se puede observar que el índice de refracción de las películas⁴ en el rango de 200-400 nm y a partir de 700 nm coinciden o se acercan a los valores reportados en la literatura. Los más parecidos en estas regiones son 0.20 y 0.33 N_2/Ar , de no ser por el aumento abrupto de la película depositada a 0.40 N_2/Ar , las películas siguen una tendencia similar a 80 W donde a mayor gas reactivo, n disminuye. Este comportamiento se presenta también en k donde la única película que no concuerda con la tendencia es decir, una disminución de k conforme aumenta el gas reactivo, es la película a 0.40 N_2/Ar . Volviendo a revisar la Figura 4.11, es la misma película a 0.40 N_2/Ar la cual tuvo una discrepancia en el comportamiento de los cocientes de $Ti I / Ar II$ y $Ti I / N_2^+$. En el caso particular de $Ti I / Ar II$ tuvo un cociente mayor al resto de todas las películas a esa potencia (90 W). Considerando lo anterior, el resultado que n sea mayor al reportado podría implicar la presencia de una película con mayor cantidad de Ti sin enlazar con nitrógeno debido a que la emisión de Ti fue mucho mayor al resto de las películas. Lo anterior también afecta a k ya que, a pesar de ser muy parecida a la reportada de TiN, más bien podría ser efecto del coeficiente de extinción de Ti (el cual es mayor que el de TiN).

El motivo por el cual se presentó ese cambio fuera de la tendencia esperada, tanto para los cocientes de líneas como para las propiedades ópticas, es algo que se desconoce ya que ese depósito se reportó sin inconvenientes. Lo que sí se puede mencionar es que los cocientes

⁴ La película 0.50 – 90 W fue depositada en vidrio, el resto de las películas fueron en silicio.

de Ti I/Ar II y Ti I / N₂⁺ y el índice de refracción están relacionados, ya que coincidieron con esta discrepancia.

4.3.2 Perfilometría

Las películas que se midieron son las presentadas en la Tabla 4.2, a excepción de la película 0.50 - 90W ya que, a pesar de varios intentos para replicarla, siempre resultaba una película que se delaminaba. Utilizar el perfilómetro de contacto bajo esas condiciones de película no era viable debido a que podría haber aún más desprendimiento del material y dar una medición errónea.

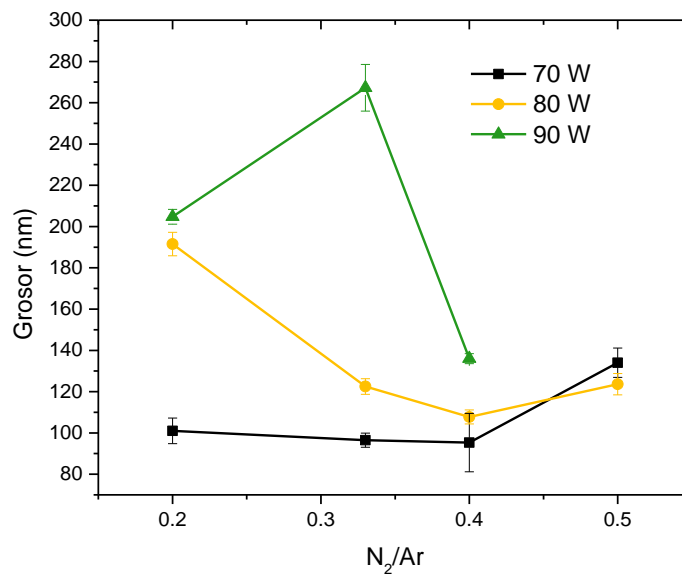


Figura 4.29 Grosor de películas depositadas durante 10 minutos

Los resultados del grosor de cada película depositada durante 10 minutos están expresados en la Figura 4.29. Con base en los grosores fue posible calcular la tasa de depósito de la película (nm/min); en este caso particular referirse en términos de tasa de depósito o grosor es indistinto, ya que el tiempo de depósito fue el mismo para las películas medidas. A 70 W y 80 W se observa un comportamiento similar, en el que a menor N₂/Ar hay una mayor tasa de depósito debido a un menor envenenamiento del blanco, como se mostró en la disminución de emisión de Ti en la Figura 4.4. Se esperaría que al aumentar N₂/Ar la tasa de depósito vaya disminuyendo, lo que se puede observar hasta el 0.40 N₂/Ar en ambas potencias; no obstante, esta tendencia cambia en 0.50 N₂/Ar, donde se nota un mayor grosor respecto a 0.40; este aumento a primera instancia puede ser atribuido a la forma en

la que crece la película es decir, se podría estar formando una película con poros y esto provoca que se obtenga una película de mayor grosor pero menos densa. Lo anterior coincide con la disminución de k en la Figura 4.27 donde a mayor contenido de gas reactivo se va perdiendo el comportamiento metálico de TiN ya sea por la inclusión de oxígeno o formación de poros.

A 90 W se nota un cambio peculiar en la tasa de depósito, es mayor a 0.33 N_2/Ar en relación con la tasa con 0.20, resultado contrario a lo que se esperaría; esta discrepancia se encuentra en la misma condición (N_2/Ar y potencia) que la discrepancia en el índice de refracción, por lo que esta variación pudiera estar relacionado con una película porosa (ver Figura 4.28), para confirmar esto es necesario analizarlo por SEM. A $N_2/Ar = 0.40$ la tasa de depósito cae a valores menores que los obtenidos a 0.20 N_2/Ar como se esperaría al aumentar la concentración de nitrógeno en la cámara.

Otra opción para analizar los datos obtenidos es comparándolos con lo que sucedió en el plasma. Después de hacer una comparación entre los distintos cocientes de líneas, se llega a la conclusión que el cociente $Ti/Ar II$ es el que muestra mayor relación a los cambios de grosor. Esto es de esperarse ya que los iones de argón son los encargados de erosionar el blanco y expulsar titanio para su posterior depósito, por lo que tendrían una estrecha relación con la tasa de depósito.

En la Figura 4.30 la disminución del cociente $Ti I/Ar II$ es similar a la disminución del grosor en la mayoría de las razones N_2/Ar para las potencias de 70 y 80 W, sin embargo, el aumento de grosor en $N_2/Ar = 0.50$ va seguido de un cambio en el cociente, una ligera variación de la pendiente negativa. Lo que normalmente se esperaría es un aumento en el cociente en esa condición ya que indicaría mayor emisión de titanio y por lo tanto un mayor grosor. Esto podría indicar un cambio en el mecanismo de crecimiento de la película, más que un cambio en el plasma que asiste el crecimiento.

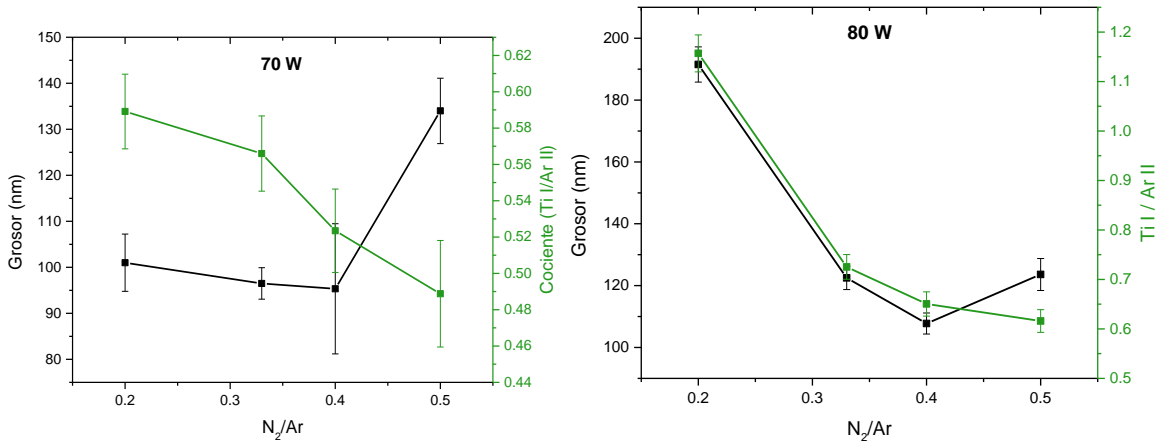


Figura 4.30 Variación de grosor y cociente Ti I/Ar II respecto a N_2/Ar a 70 W (izquierda) y 80 W (derecha)

En la Figura 4.31 se muestra la variación del grosor en comparación con el cociente Ti I / Ar II a 90 W, donde se observa como la tendencia conforme aumenta N_2/Ar es muy distinta a las otras dos potencias.

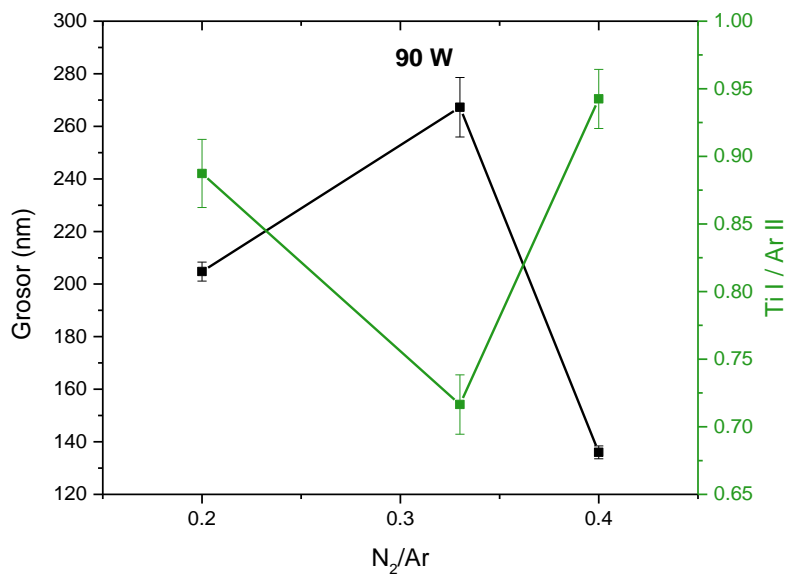


Figura 4.31 Variación de grosor y cociente Ti I/Ar II respecto a N_2/Ar a 90 W

La mayor discrepancia, como se había comentado previamente, es en 0.33 a 90 W donde en el cociente también presenta una variación inesperada conforme se aumenta N_2/Ar . También se esperaría que a 0.40 se tuviera un cociente mucho menor y que fuera congruente con el grosor de la película a esas condiciones.

Las variaciones presentes en las caracterizaciones de las películas, así como en el análisis del plasma en mayor medida concuerdan; a excepción de los casos señalados en donde hasta ahora no se puede determinar la causa de dichas discrepancias. Se requeriría hacer

un análisis del mecanismo del crecimiento de la película misma para poder responder estas interrogantes.

4.3.3 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

Debido a que los análisis se realizaron *ex situ* la formación de una capa gruesa por adsorción de carbono, hidrogeno y oxígeno en la película era inminente. Por lo tanto, se realizó una erosión por un minuto con iones de Ar para eliminar esa capa de óxido y poder determinar si el oxígeno presente en la película era superficial o estaba enlazado en el bulto.

Un análisis rápido (XPS *survey*) indica que la erosión provocó un cambio en el espectro, se eliminaron picos no tan definidos que pudieran ser contribución de la presencia de oxígeno, así como contaminantes externos (Figura 4.32).

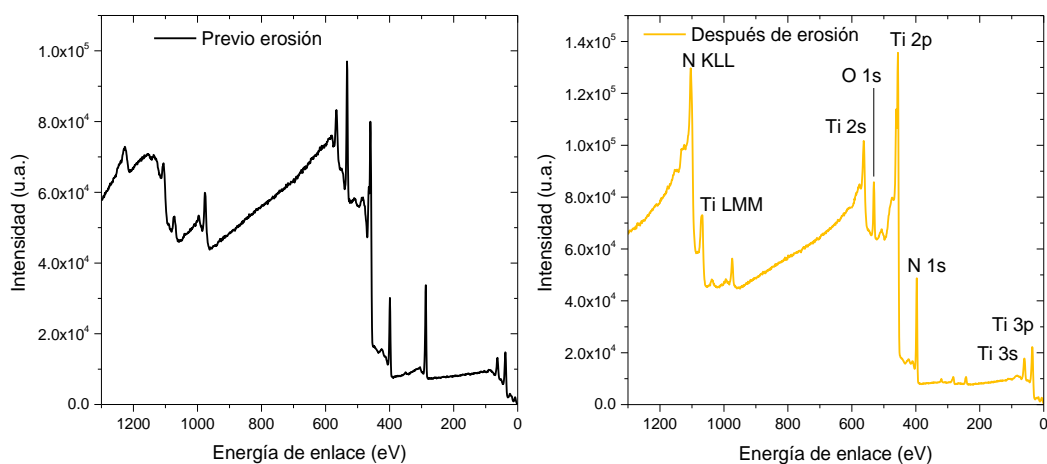


Figura 4.32 XPS Survey tomado previo a la erosión de iones para eliminar capa de óxido (izquierda) y después de la erosión (derecha).

A partir de las ventanas de alta resolución se realizó una cuantificación por regiones de Ti, N y O con ayuda del programa CASA XPS. La sustracción del fondo (*background*) fue del tipo Tougaard. En la Tabla 4.6 se puede notar que aún hay presencia de oxígeno en la composición de las muestras, a pesar de que no se introdujo oxígeno en la cámara intencionalmente. Se atribuye a que la presencia de éste en las muestras es inevitable ya que siempre hay oxígeno residual en la cámara. De la misma tabla se puede observar que hay un cambio en la composición conforme aumenta N_2/Ar en las películas. Curiosamente el cambio no es notorio en la región de N, sino en la región de O donde a mayor N_2/Ar también aumenta el porcentaje de oxígeno en la película, como se puede ver con las

películas depositadas a 70 W; lo anterior también se comprueba en las películas depositadas a 90 W. Asimismo se puede notar que el porcentaje de titanio en la película disminuye conforme se aumenta N_2/Ar . Adicionalmente es notoria la variación de la presencia de O en la muestras respecto a la potencia, si se toma como referencia las películas depositadas a 0.20 N_2/Ar y se comparan con las diferentes potencias utilizadas, se presenta una disminución de O conforme se aumenta la potencia lo cual puede atribuirse a que a potencias más altas hay una mayor tasa de depósito. Lo anterior podría provocar una disminución en la presencia de poros y por lo tanto limita la reacción con oxígeno. De esta manera, se comprueba que el cambio de color en las películas conforme se aumentaba N_2/Ar en la cámara era resultado de la cantidad de oxígeno presente como se había comentado al inicio de la sección 4.3.

Muestra	Ti (%)	N (%)	O (%)
0.20-70W*	48.2	34.5	17.3
0.33-70W	50.8	35.8	13.4
0.40-70W	48.7	34.6	16.7
0.50-70W	45.1	29.1	25.8
0.20-80W*	50.2	35.7	14.1
0.20-90W	50.4	36.4	13.2
0.33-90W*	44.3	36.9	18.8
0.40-90W*	43.7	31.6	24.7

Tabla 4.6 Concentración por regiones de Ti 2p, N 1s y O 1s. * Estas películas fueron depositadas durante 5 minutos.

Si se considera el resultado del análisis por regiones se puede pensar que la mejor película sería la que contiene menor porcentaje de oxígeno. La película que cumple el criterio anterior es la depositada a 0.20-90W con solo 13.2% de oxígeno en la muestra, después le sigue la película de 0.33-70W con 13.4% de oxígeno. En el otro extremo, las películas con mayor porcentaje de oxígeno estaban depositadas a cantidades altas de N_2/Ar , como 0.50-70W y 0.40-90W con 25.8%O y 24.7 %O, respectivamente.

También se hizo el análisis por componentes de la ventana de alta resolución de Ti 2p (Figura 4.33), en la cual se realizó una deconvolución considerando los posibles enlaces que se pudieran encontrar con titanio. En el espectro es visible el doblete de Ti $2p_{3/2}$ y Ti $2p_{1/2}$, pero sabiendo que ya no era un estado de titanio puro se observa una asimetría la cual está adjudicada a un posible enlace con nitrógeno, pues en óxidos y en metales puros suelen ser picos simétricos [89].

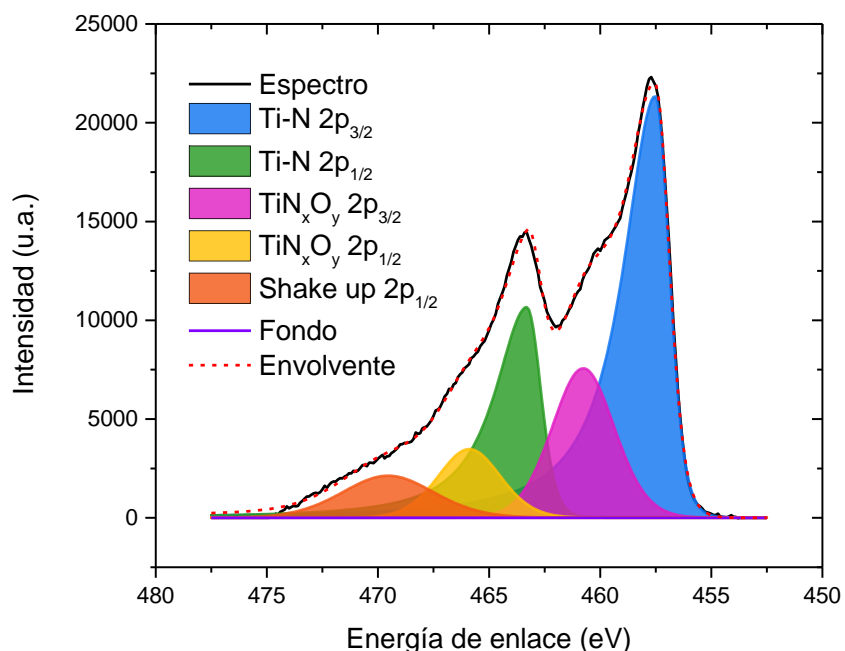


Figura 4.33. Deconvolución de Ti 2p en una muestra de 20% 90W

Adicionalmente se nota que hay “hombros” en los picos del doblete, considerando que hay presencia de oxígeno es posible que esos picos sean consecuencia de la formación de TiO₂ o TiN_xO_y. Tomando en cuenta la posición a la que se encuentra ese hombro se le puede adjudicar a la formación de TiN_xO_y que normalmente se encuentre a 3 eV del pico principal, lo cual se cumplió tanto para Ti 2p_{3/2} y Ti 2p_{1/2}, descartando así el enlace de TiO₂. También esta reportada la presencia del pico *shake up* (satélite) en el doblete, en el caso de Ti 2p_{3/2} no es posible cuantificarlo ya que usualmente queda opacado por el oxígeno de TiN_xO_y lo que provoca un traslape [90]. En el caso del pico *shake up* de Ti 2p_{1/2} sí es posible cuantificarlo ya que no se presenta el traslape antes comentado.

El resultado del análisis por componentes se muestra en la Tabla 4.7, en donde el pico de TiN_xO_y tiene un porcentaje que oscila entre el 20 hasta casi 47%. La película que presenta el 47% de TiN_xO_y es una donde no se pudo ajustar el pico de *shake up* de Ti 2p_{1/2} y es por eso su porcentaje tan alto. Los resultados obtenidos por regiones y por componentes son congruentes respecto a la variación de la presencia de oxígeno y la formación de TiN. La mejor película está entre 0.20-90W con 66.2%Ti-N y 0.33-70W con 67.1%Ti-N considerando que tienen los menores porcentajes de TiN_xO_y.

Muestra	Ti-N (%)	TiN _x O _y (%)
0.20-70W*	57.1	35.1
0.33-70W	67.1	24.5
0.40-70W	60.2	30.4
0.50-70W	52.9	39.4
0.20-80W*	56.2	36.3
0.20-90W	66.2	23.7
0.33-90W*	53.6	46.4
0.40-90W*	58.5	33.9

Tabla 4.7 Concentración por componentes ventana Ti 2p. * Estas películas fueron depositadas durante 5 minutos.

En este caso el cociente que parece tener una relación más evidente con la composición de la película es el $Ti\ I/N_2^+$, del cual se puede observar en la Figura 4.34 que tiene un comportamiento similar a los cambios de grosor. El valor del cociente va disminuyendo conforme se aumenta la razón N_2/Ar y por lo tanto se esperaría que el grosor también presentara una disminución lo cual no sucede del todo como se comentó en la sección 4.3.2. A 0.50 N_2/Ar que es donde hay un grosor mucho más grande de lo esperado también es el punto donde el cociente $Ti\ I/N_2^+$ se encuentra en su valor más bajo, que como se esperaba, coincide con el menor porcentaje de Ti-N. Esto último tiene como consecuencia mayor formación de TiN_xO_y lo que indica que la tasa de depósito es tan baja que permitiría la formación de poros donde se incorpore oxígeno; y por ende el cociente en su nivel más bajo también indica que es donde se encuentra mayor envenenamiento del blanco. Entonces este crecimiento anormal a 0.50 N_2/Ar podría estar relacionado con el crecimiento de una película muy porosa que no permite un buen acomodo de las partículas que se depositan en el sustrato.

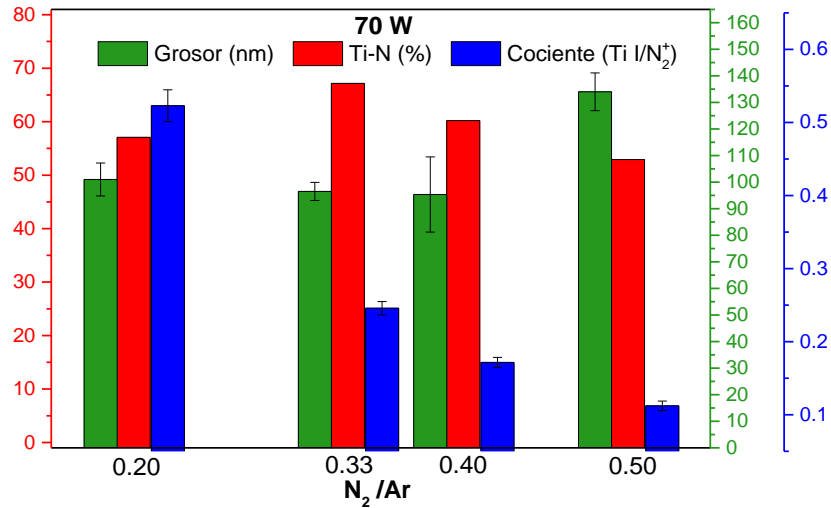


Figura 4.34 Relación de grosor, porcentaje de Ti-N y cociente Ti I/ N_2^+ respecto a la razón N_2/Ar a 70 W.

De igual manera, considerando el cociente del titanio respecto a los iones de nitrógeno, en la Figura 4.35 el comportamiento presentado a 70 W no se cumple en la potencia a 90 W ya que tanto el grosor como los cocientes sufren algunas discrepancias del comportamiento esperado. Algo destacable es que a 0.20 N_2/Ar es donde se encuentra el mayor porcentaje de Ti-N, lo cual coincide con el cociente más alto de Ti I/ N_2^+ , indicando que es donde hay menor envenenamiento del blanco y se esperaría mayor tasa de depósito. Sin embargo, el grosor más grande se encuentra a 0.33 N_2/Ar y de manera contradictoria el cociente en esta razón de flujo está en su nivel más bajo. De lo anterior podemos resaltar que un mayor grosor no necesariamente está relacionado con una película de TiN (en términos de composición) gruesa, sino que el grosor puede ser contribución de otras especies presentes en el recubrimiento o una estructura de crecimiento diferente. Continuando con el análisis, a 0.40 N_2/Ar no se encuentra el porcentaje más bajo de %Ti-N, su respectivo cociente mantiene la relación del porcentaje de Ti-N (menor cociente, menor %Ti-N) por lo cual se podría pensar que la muestra a 0.33 N_2/Ar es la que no cumple la tendencia esperada y por lo tanto valdría la pena verificar si hay algún parámetro externo que no se esté considerando para poder justificar su variación respecto a la composición y grosor.

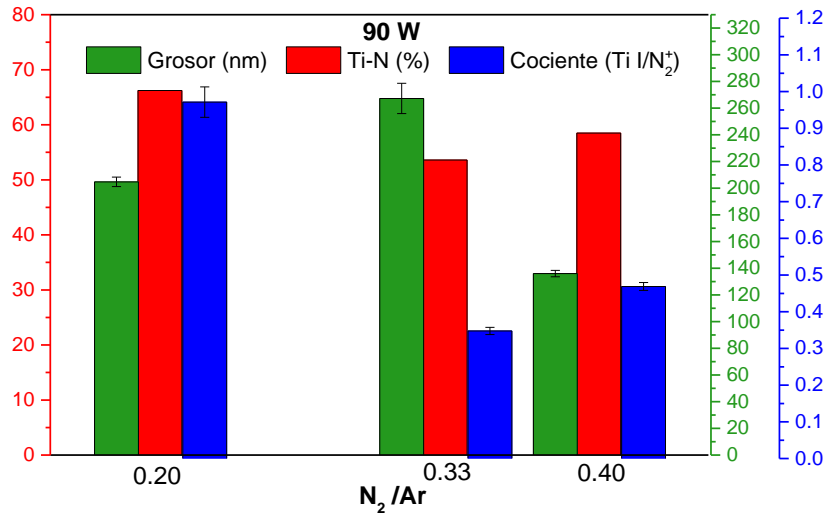


Figura 4.35 Relación de grosor, porcentaje de Ti-N y cociente Ti / N_2^+ respecto a la razón N_2/Ar a 90 W.

Como en la potencia a 80 W solo se caracterizó una muestra, no es posible mostrar el comportamiento conforme se varía N_2/Ar . Aunque si se tienen datos a 0.20 N_2/Ar a las diferentes potencias los cuales se muestran en la Figura 4.36 Se observa que a mayor potencia hay un aumento en el grosor de la película pero, este cambio no resulta tan evidente en el cociente de Ti / N_2^+ . El cociente presenta su valor más bajo en la película de menor grosor (70 W), lo cual puede ser por una menor producción de iones de Ar en 70 W que en 80 W, y por consiguiente menos titanio en el plasma, lo anterior se verifica con la Figura 4.4. A 80 W se observa un aumento en el cociente, así como en el grosor, aunque con una ligera disminución en %Ti-N que podría ser casi despreciable y entonces se podría decir que la única diferencia entre utilizar una potencia de 70 W u 80 W es el aumento en la tasa de depósito.

Por último, a 90 W es notable un ligero aumento en el grosor y de las tres películas a 0.20 N_2/Ar es la que presenta mayor composición de Ti-N, sin embargo, el cociente no indica un aumento respecto a 80 W como se esperaría. En cambio, hay una disminución muy pronunciada lo cual puede indicar que la cantidad de iones de argón es mucho mayor que el aumento de titanio en el plasma (ver Figura 4.4 y Figura 4.5). Lo anterior cobra sentido si se toma como referencia (nuevamente) a la Figura 4.10, donde el voltaje a 0.20 N_2/Ar en 90 W fue el menor voltaje respecto a las otras dos potencias, por lo que indica que hay mayor cantidad de iones (ya que la corriente es mayor) (ver Figura 4.5) y coincidentemente

también a esta potencia se reporta un mayor aumento de la emisión de titanio, lo que podría explicar la mayor tasa de crecimiento.

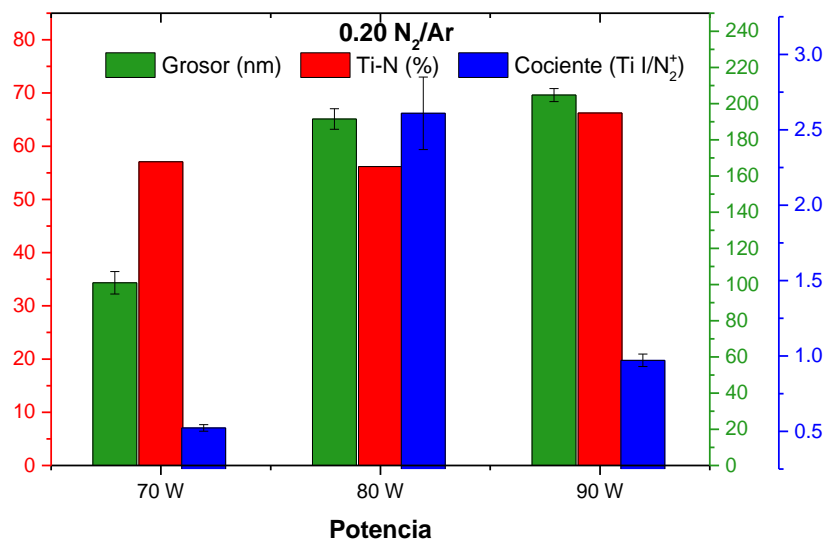


Figura 4.36 Relación de grosor, porcentaje Ti-N y cociente Ti I/Ar II respecto a 0.20 N₂/Ar en diferentes potencias.

A pesar de las discrepancias encontradas, y considerando el análisis que se realizó en las últimas tres figuras, se encontró que una mayor tasa de crecimiento ayuda a disminuir la incorporación de oxígeno residual en las películas mejorando la composición para tener mayormente un porcentaje de Ti-N en vez de TiN_xO_y.

4.3.4 Microscopio de fuerza atómica

Como parte de un análisis adicional para tener una perspectiva más completa sobre el crecimiento de la película se midieron algunas películas con ayuda del microscopio de fuerza atómica, el cual se utilizó en modo contacto y a ventanas de 5 μm y a 1 μm. Para caracterizar la rugosidad de las películas se optó por reportar las de 5 μm debido a que son las que abarcaban mayor área de medición y se esperaba tener una idea de que tan uniforme era la película en realidad.

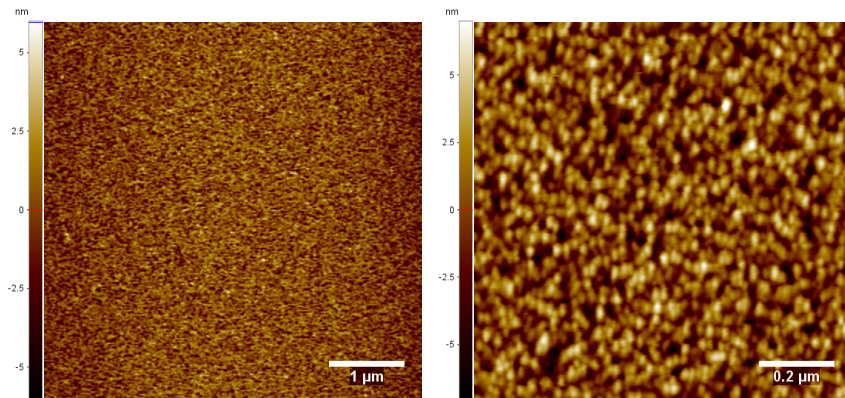


Figura 4.37 Imagen de AFM de una película depositada a 0.20 N₂/Ar 80 W. (Izquierda) Área de 5x5 μm y (derecha) área de 1x1 μm.

Algunas condiciones de depósito pudieran favorecer al crecimiento rápido (grosor) en las películas, aun así, permiten la formación de poros debido a la baja energía a la que llegan las partículas en la vecindad del sustrato, lo cual provoca que no tengan suficiente energía para acomodarse como se menciona en el diagrama de Thornton (sección 2.1.6.2). Un ejemplo de lo anterior se observa en la Figura 4.26 donde a 0.20-70W es donde hay menor índice de refracción, que inicialmente se le atribuyó a una posible porosidad, en la Tabla 4.8 se observa que en esa misma condición es donde mayor rugosidad se presentó.

Las variaciones de rugosidad entre la ventana de 5 μm respecto a la de 1 μm fueron pequeñas en la mayoría de las muestras como se muestra en la Tabla 4.8. En dicha tabla si se consideran las ventanas de 5 μm se puede notar que la rugosidad va disminuyendo conforme aumenta la razón de N₂/Ar, lo que se puede atribuir al hecho de que a menor razón de flujo (N₂/Ar) también llegan con menor energía las partículas (recordando que el voltaje aumenta conforme N₂/Ar) como se había explicado previamente en las curvas de calibración. Sin embargo, en la condición de 80 W, a 0.50 N₂/Ar se nota como hay un aumento de rugosidad en donde ésta puede ser consecuencia del envenenamiento del blanco que es demasiado y las partículas llegan con mucho menor energía. El mismo comportamiento, pero con ligeras variaciones de rugosidad se puede observar en la ventana de 1 μm a excepción del comportamiento a 70 W donde sucede lo contrario (la rugosidad aumenta conforme aumenta N₂/Ar) o bien solo puede ser circunstancial debido a que el área donde se hizo la medición es pequeña.

Muestra	Rugosidad (nm)		Grosor (nm)	% Rugosidad (5 μm) /Grosor ⁵
	5 μm x5 μm	1 μm x1 μm		
0.20- 70W	3.907	0.511	101 \pm 6.2	3.86
0.33- 70W	0.955	0.974	96.5 \pm 3.4	0.99
0.40- 70W	0.726	0.975	95.3 \pm 14.1	0.76
0.20- 80W	1.769	2.442	191.5 \pm 5.7	0.92
0.33- 80W	0.758	1.025	122.5 \pm 3.8	0.62
0.50- 80W	1.098	1.193	123.6 \pm 5.2	0.88
0.33- 90W	1.281	1.769	267.2 \pm 11.3	0.48
0.40- 90W	0.809	1.216	136 \pm 2.4	0.59

Tabla 4.8. Rugosidades en películas delgadas de TiN a diferentes condiciones

Las mediciones obtenidas de rugosidad no mostraron una tendencia clara que pueda contribuir a la explicación del crecimiento las películas, por lo que tampoco se encontró una relación directa con los cocientes de líneas. Sin embargo, fue posible saber que la rugosidad de las películas no rebasa el 4% rugosidad/espesor. Pareciera ser que la rugosidad es consecuencia de efectos que ocurren en el sustrato, más que en el plasma.

4.4 DEPÓSITO DE PELÍCULAS PARA LA PRUEBA DE RAYADO

Se depositaron películas a tiempos prolongados para obtener aproximadamente 500 nm de grosor para realizar las pruebas de rayado (micro rayado). Las condiciones de depósito se muestran en la Tabla 4.9, el tiempo de depósito necesario para obtener el grosor deseado fue calculado al utilizar como referencia los datos obtenidos de grosor de las películas depositadas a 10 minutos (ver sección 4.3.2). Las condiciones de la razón N₂/Ar y potencia fueron elegidas con base en a los resultados obtenidos de las caracterizaciones previas.

N ₂ /Ar	Potencia (W)	Presión base (x10 ⁻⁶ Torr)	Tiempo de depósito (min)	Voltaje (V)
0.20	70	3.2	50	384
0.40	70	5.3	53	389
0.20	80	4.9	27	362
0.20	90	4.9	25	365
0.33	90	4.8	19	380

Tabla 4.9 Condiciones de depósito para las películas sometidas a prueba de adherencia

⁵ Esto se calculó dividiendo la rugosidad a 5 μm entre el grosor y multiplicando por 100.

Los resultados del grosor expresados en la Figura 4.38 muestran que en varias películas el grosor no es de 500 nm como se esperaba. Destacando que solo las muestras depositadas a 70 W fueron las únicas que se acercaron al grosor deseado. En párrafos posteriores se discute al respecto.

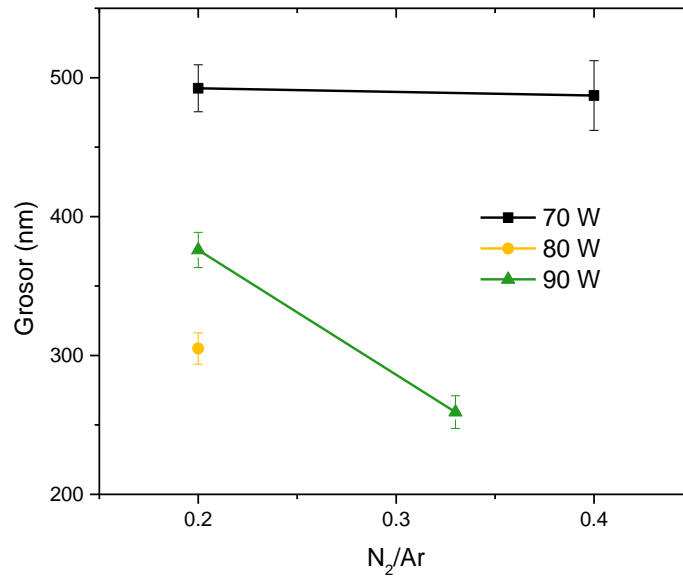


Figura 4.38 Grosor de películas depositadas para prueba de adherencia

Una manera de verificar que las películas enlistadas en la Tabla 4.9 compartieran las mismas características que las películas depositadas en 10 minutos fue comparar las propiedades ópticas de cada película con su respectiva versión de menor tiempo de depósito (un análisis similar al mostrado en la sección 4.3.1), dicha comparación está plasmada en la Figura 4.39, en la mayoría de las condiciones el comportamiento y forma es muy similar con ligeros corrimientos. Sin embargo, en la condición 0.20 N₂/Ar 70 W se observa que las constantes ópticas de la película de rayado muestran un comportamiento muy diferente al de la película de referencia que se sintetizó en la misma condición, pero a menor tiempo. Recordando que las propiedades ópticas son dependientes de la composición de la película podemos concluir que contrario a lo que se requiere, es posible que estas dos películas no compartan la misma composición química.

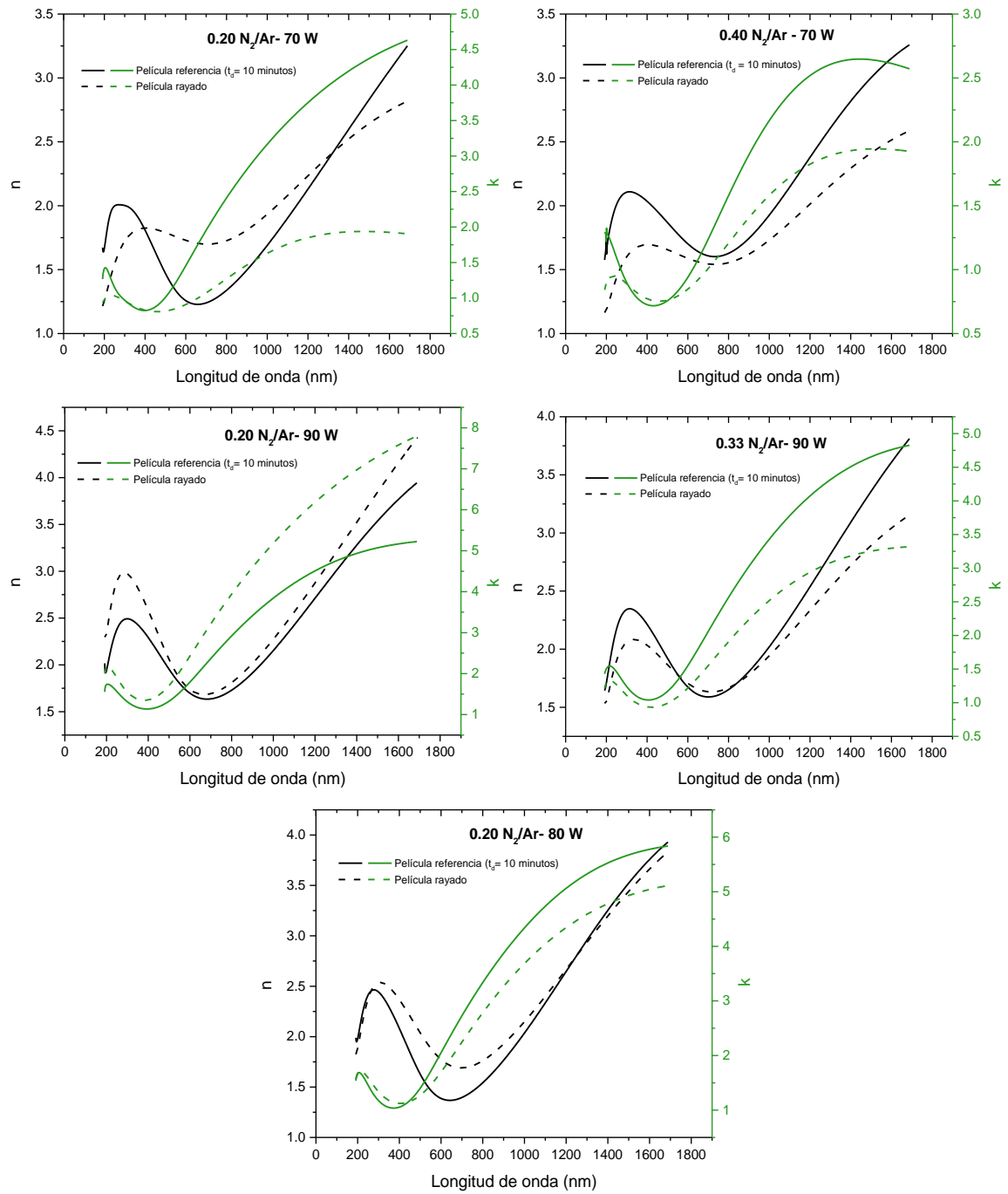


Figura 4.39 Comparación de propiedades ópticas de películas depositadas para prueba de rayado y películas depositadas a 10 minutos en las mismas condiciones.

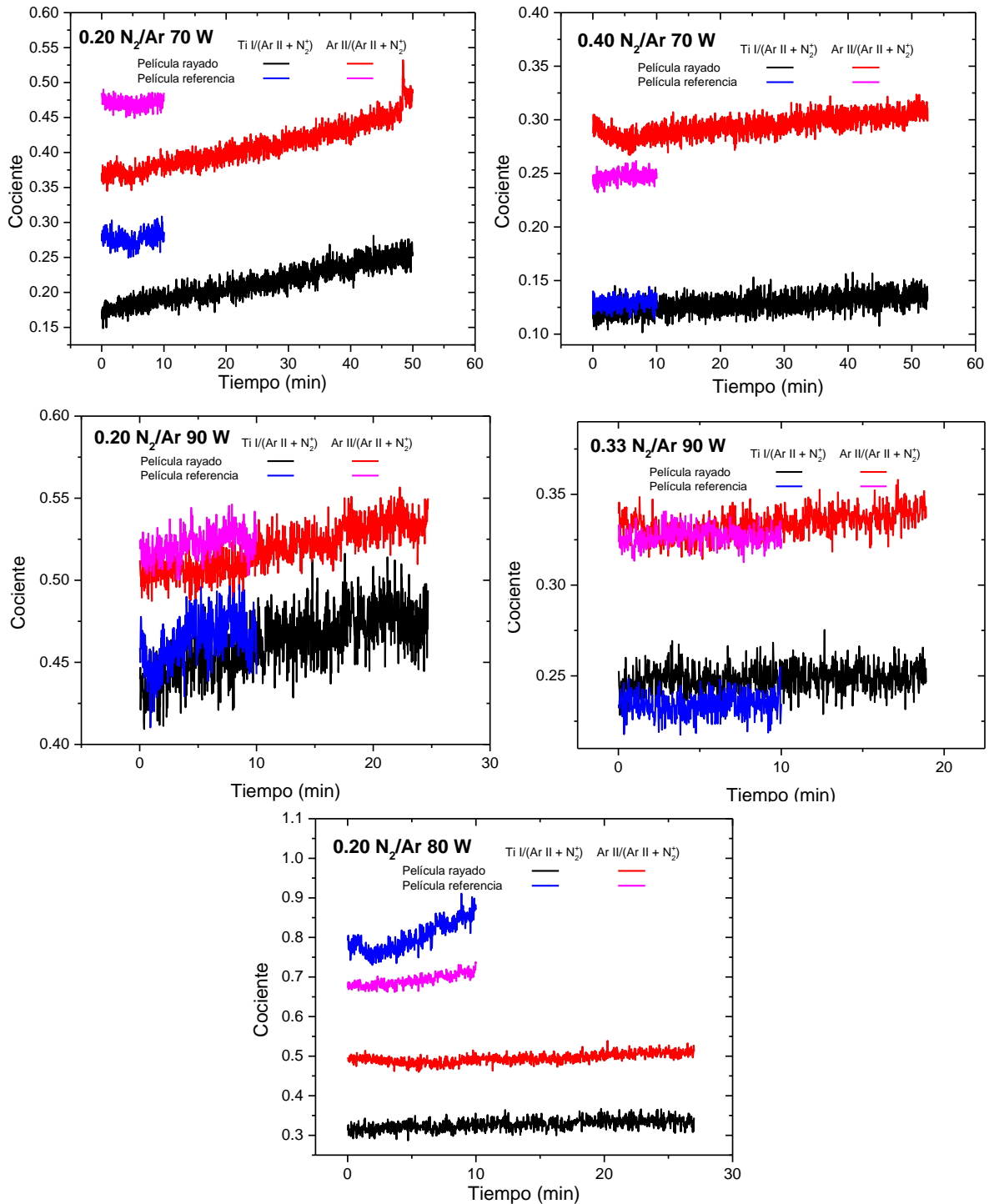


Figura 4.40 Comparación del comportamiento de los cocientes $Ti\ I/(Ar\ II + N_2^+)$ y $Ar\ II/(Ar\ II + N_2^+)$ de películas depositadas para prueba de rayado y películas depositadas a 10 minutos en las mismas condiciones.

Adicionalmente se compararon los plasmas en cada depósito (cocientes de líneas) y se muestran en la Figura 4.40. Esta comparación se realizó esperando que los cocientes de líneas se mantuvieran similares a pesar de ligeras variaciones inherentes del plasma.

Se puede notar que a excepción de 0.20-70W y 0.20-80W, el resto de los depósitos tuvieron plasmas muy similares por lo que los cocientes fueron muy parecidos lo que al compararlo con las propiedades ópticas de las películas concuerdan.

Retomando el caso de 0.20-70 W se puede notar que el cociente de las líneas de emisión fue también muy diferente entre los dos depósitos lo que respalda la idea de que la composición pudiera no ser la misma. El cociente en el depósito para la película de rayado fue menor indicando que la emisión de Ti fue menor que en la película de referencia, por lo que la película no fue tuvo propiedades ópticas similares al no haberse depositado la película con las mismas condiciones del plasma.

El otro caso que no cumple las mismas condiciones de plasma es en 0.20-80W, los dos cocientes no coinciden en ningún punto, en general se puede notar que los cocientes del depósito de la película de referencia son mayores. Haciendo una revisión a la intensidad de las líneas de emisión de Ti I y N_2^+ durante todo el depósito, se pudo notar que la línea de Ti I fue más intensa durante el depósito de referencia y que la emisión de N_2^+ fue menor en la película de referencia.

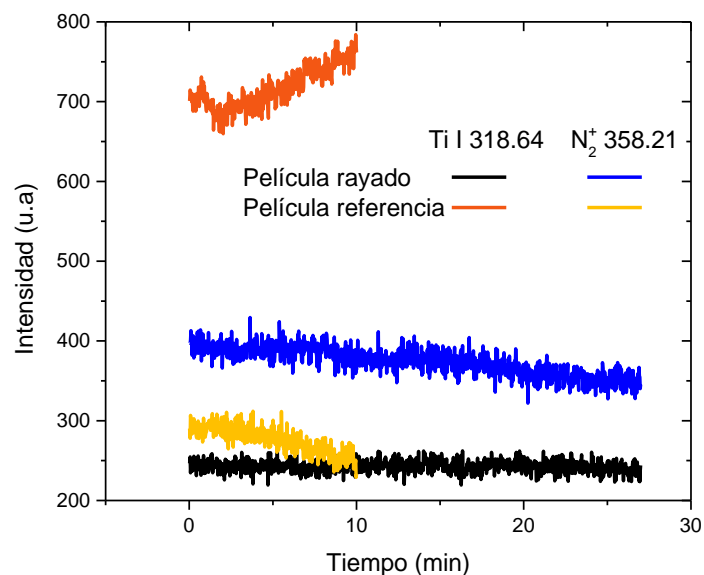


Figura 4.41 Comparación de intensidad de Ti I y N_2^+ en películas depositadas a 0.20-80W

Esta diferencia en las condiciones del plasma pudiera justificar porque el grosor de 500 nm no fue alcanzado para la película para la prueba de rayado, debido a que en este depósito la emisión de titanio fue menor por lo cual la concentración de éste fue menor en el plasma

lo cual se puede asociar con un blanco más envenenado que se caracteriza por tener una baja tasa de depósito, de acuerdo con el análisis que se realizó con las curvas de calibración previamente presentadas.

A pesar de que algunas películas si tuvieron plasmas similares las películas no alcanzaron el grosor de 500 nm; para entender lo anterior es necesario considerar las condiciones a las que se depositaron las películas con el fin de encontrar una respuesta para aclarar este punto.

En párrafos anteriores se aclaró que la emisión del plasma fue similar tanto en los depósitos de las películas a 10 minutos como en las películas para la prueba de rayado. De la misma manera, se comprobó también que sus propiedades ópticas tenían un comportamiento similar. Un parámetro que no se ha considerado es el voltaje de dichos depósitos, por lo que una comparación de voltajes se presenta en la Tabla 4.10. En la mayoría de los casos se tuvo un voltaje ligeramente más alto en los depósitos de las películas a 10 minutos respecto a los depósitos de las películas para las pruebas de adherencia. La única variación atípica es la de 0.20-80W, la cual puede estar asociada al estado en el que se encontraba el blanco, aunque realmente no es significativa.

Descartando el voltaje, solo podría haber otra consideración de la cual no se realizó un estudio, que es la forma en la que crece la película, ya que se ha reportado que influye en el grosor [91], [92]. Por lo anterior, los cocientes no son suficientes para explicar el crecimiento de la película, ya que este proceso parece ser dependiente de otros factores. Para entender mejor el efecto del crecimiento de la película sobre el grosor, se tendría que hacer estudio con diferentes tiempos de depósito, hacer cortes transversales a la película y analizarlos por el microscopio electrónico de barrido. Esto demuestra que la tasa de depósito no es lineal. Desafortunadamente, las películas usadas como referencia no se pudieron comparar con otras películas depositadas a esa misma condición debido a que no se contaba con un perfilómetro en el CNYN para poder medir todas las muestras que se sintetizaron. La tasa de depósito se debería determinar haciendo síntesis a distintos tiempos.

N_2/Ar	Potencia (W)	Voltaje 1 (película 10 minutos) (V)	Voltaje 2 (película para prueba adherencia) (V)	Δ (Voltaje 1 – Voltaje 2) (V)
0.20	70	375	384	-9
0.40	70	393	389	4
0.20	80	379	362	17
0.20	90	371	365	6
0.33	90	388	380	8

Tabla 4.10 Comparación de voltajes entre películas depositadas a 10 minutos y películas para prueba de adherencia

Una consideración adicional es que hubo una diferencia en la configuración de la cámara de vacío en las películas depositadas a tiempos cortos respecto a las películas más gruesas, ya que se cambió la válvula que conectaba a las bombas de vacío, cuyos tubos de conexión tenían un diámetro menor, lo cual pudo haber disminuido la velocidad de bombeo. Para poder replicar el grosor es necesario mantener la misma configuración en la cámara de vacío. Por otro lado, el crecimiento de películas delgadas se asocia en mayor parte a las características del sustrato [17]. Por lo tanto, la espectroscopia del plasma y su relación con las características en la película se limitaría a la composición y constantes ópticas.

4.4.1 Prueba de rayado

Si bien las caracterizaciones son importantes para conocer las propiedades de las películas delgadas y pueden ayudar para inferir sobre su posible aplicación, es importante recalcar que de nada serviría tener una película con las características deseadas si su durabilidad no está garantizada. Como se ha comentado, la prueba de rayado es comúnmente utilizada para medir la adherencia entre la película y el sustrato, y en específico para este trabajo la prueba se llevó a cabo con una carga progresiva de 0.1 – 10 N como se comentó en la sección 3.4.5.

Para determinar las condiciones a las que se realizaron las pruebas de rayado se usó de referencia el trabajo publicado por Benayoun y colaboradores [93] en el cual también se realizó pruebas de micro-rayado en películas de TiN (95 nm de grosor) sobre sustratos de silicio. El trabajo de Benayoun está enfocado en estudiar el desgaste realizando múltiples rayados en las películas de las cuales la carga crítica se alcanzó a valores superiores a 10 N. Para este trabajo, las películas sometidas a la prueba fueron las descritas en la Tabla 4.9. Durante todas las pruebas se detectaron daños en las diferentes películas que fueron sometidas, todas alcanzaron la carga crítica a la cual se observó por el microscopio óptico,

desprendimiento de material. Igualmente, todas presentaron un comportamiento similar donde a cargas bajas se formaba un surco estrecho, mientras se aumentaba la carga, el surco se volvía más ancho y se notaba el desprendimiento de la película. Es importante recalcar que las películas sufrieron de fracturas durante la prueba.

A pesar de tener un comportamiento similar, la carga crítica fue diferente para cada película. Lo anterior se puede atribuir a las características de la película debido a sus condiciones de depósito, así como del grosor. Si bien todas las películas sufrieron desprendimiento hubo una muestra en específico que presentó grietas que las otras muestras no presentaron.

En la Figura 4.42 está la gráfica resultado de la prueba de rayado de la película 0.20-70W, la cual fue la única a la que no se le depositó la capa buffer de titanio. En dicha gráfica se aprecia el cambio de la fuerza de fricción en el eje Y derecho, así como el cambio en el coeficiente de fricción, y la posición a lo largo del rayado como el eje X, para identificar la posición en que se presentó la falla en los 5 mm recorridos respecto a la fuerza normal aplicada. La falla de la película (o carga crítica) es fácil de identificar como un aumento abrupto en la fuerza de fricción, la cual para esta muestra presenta un cambio de 0.6 N a 1 N aproximadamente. Si se relaciona con la fuerza normal aplicada se obtiene que a 6 N se observó este cambio. Esta falla se puede identificar más fácilmente en la fotografía que acompaña a la figura donde se observa que el surco al principio tiene un ancho pequeño constante y en cuanto llega a la carga crítica tiene un cambio de anchura a una más grande acompañado del desprendimiento de la película. Recordando que el coeficiente de fricción es el cociente entre la fuerza de fricción y la fuerza normal es de esperarse que también tenga un cambio abrupto (aumento) debido a la falla de la película.

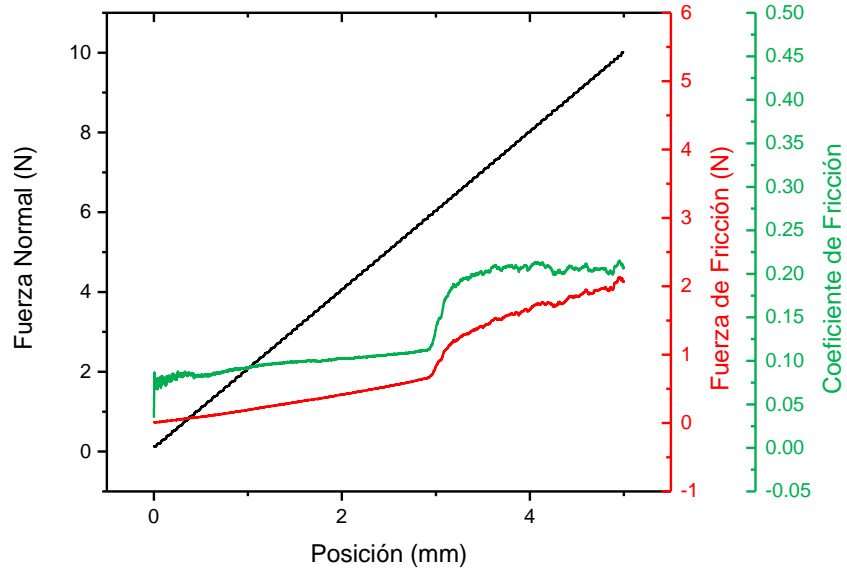


Figura 4.42 Prueba de rayado en muestra 0.20 N₂/Ar a 70 W. Carga crítica a 6 N.

De igual manera en la Figura 4.43 se muestra el resultado de la prueba de la película depositada a 0.40-70W en donde a comparación de la película anterior, esta si contaba con una capa buffer de titanio, naturalmente se esperaría que la película tuviera mayor resistencia por esta capa buffer, sin embargo, la película estuvo sintetizada en condiciones no muy favorables (de acuerdo a los resultados de las otras caracterizaciones). La falla de esta película se presenta a partir de 3.6 N de la fuerza normal aplicada.

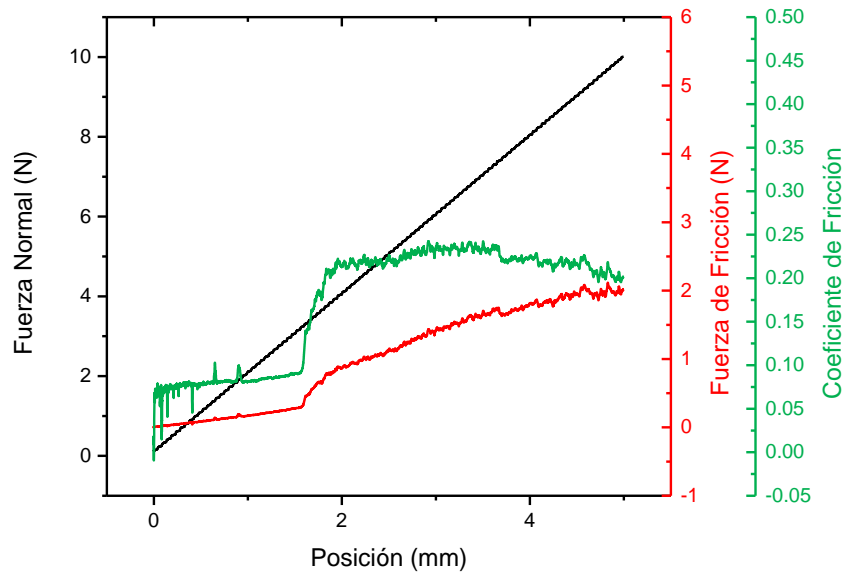


Figura 4.43 Prueba de rayado en muestra 0.40 N₂/Ar a 70 W. Carga crítica a 3.6 N.

La siguiente muestra (Figura 4.44) fue sintetizada, según caracterizaciones previas, con las condiciones que tiene como resultado la película más acercada a TiN ya que denotaba menor incorporación de oxígeno en la composición, así como una buena tasa de depósito, además de contar una coloración dorada brillante. La única caracterización que no coincidía era respecto al valor del índice de refracción ya que se encontraba ligeramente mayor. En este caso, las pruebas mostraron que la falla se presentó alrededor de 5 N.

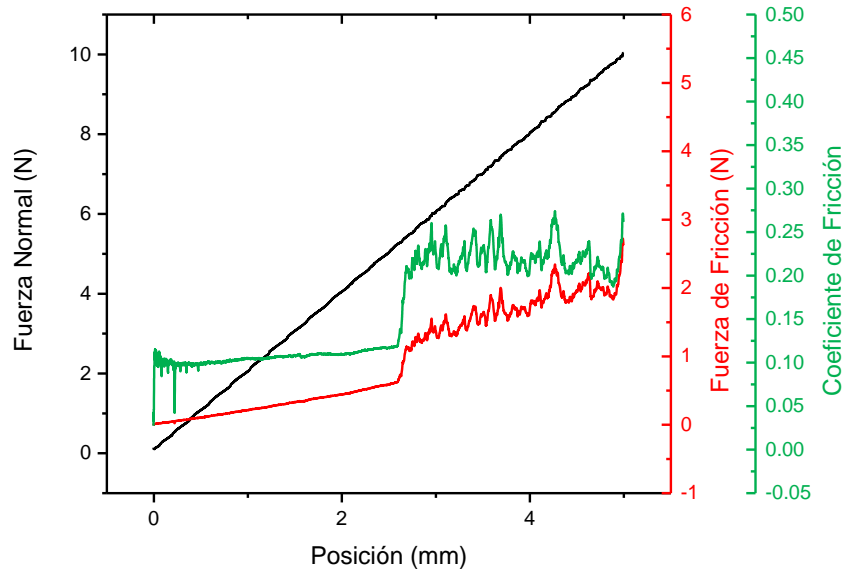


Figura 4.44 Prueba de rayado en muestra 0.20 N₂/Ar a 90 W. Carga crítica a 5 N.

Para continuar con el análisis de las muestras, en la Figura 4.45 se muestra la película depositada a 0.33-90W, se esperaría que la muestra tuviera un comportamiento similar a la película de 0.20-90W sin embargo se observa que la falla fue a casi 2 N de fuerza normal, si se observa la falla en la foto de la gráfica se puede notar que el desprendimiento de material no fue tan notorio como en las muestras anteriores.

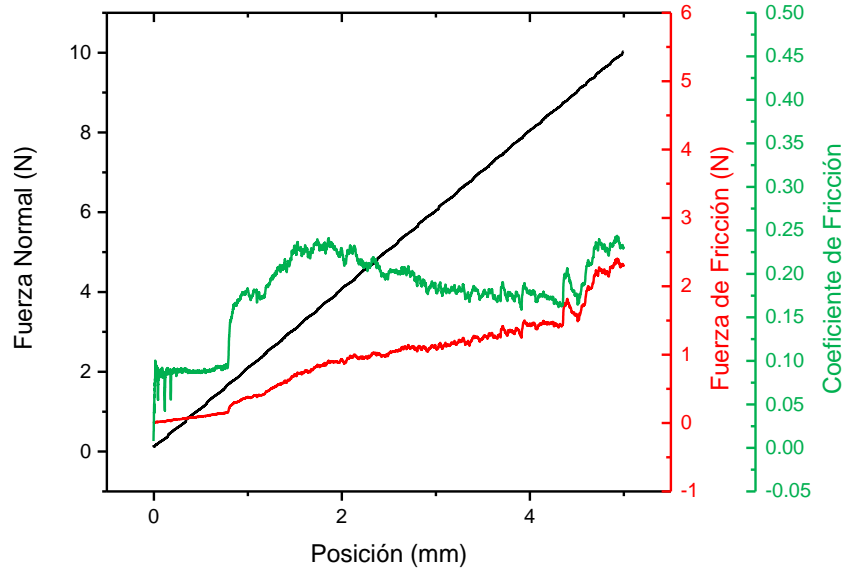


Figura 4.45 Prueba de rayado en muestra 0.33 N₂/Ar a 90 W. Carga crítica a 2 N.

Finalmente, en la Figura 4.46 se muestra el resultado de la prueba de rayado en la película 0.20-80W, la cual tuvo su falla alrededor de 2 N de fuerza normal y algo curioso a notar es que la película sufrió una especie de fracturas laterales como se observa en la fotografía que acompaña a la figura. Lo anterior tiene explicación si se considera que siempre hay esfuerzos residuales: tensión y compresión. Debido a la naturaleza de los depósitos físicos de vapor es común que al enfriarse la película (después de terminar el depósito) el coeficiente de expansión de la película y el sustrato sean diferentes por lo que si la película está sometida a esfuerzos compresivos isotrópicos una formación de "ampollas" se puede presentar en forma de "patrones de gusanos" [17], como parece ser el caso de esta película.

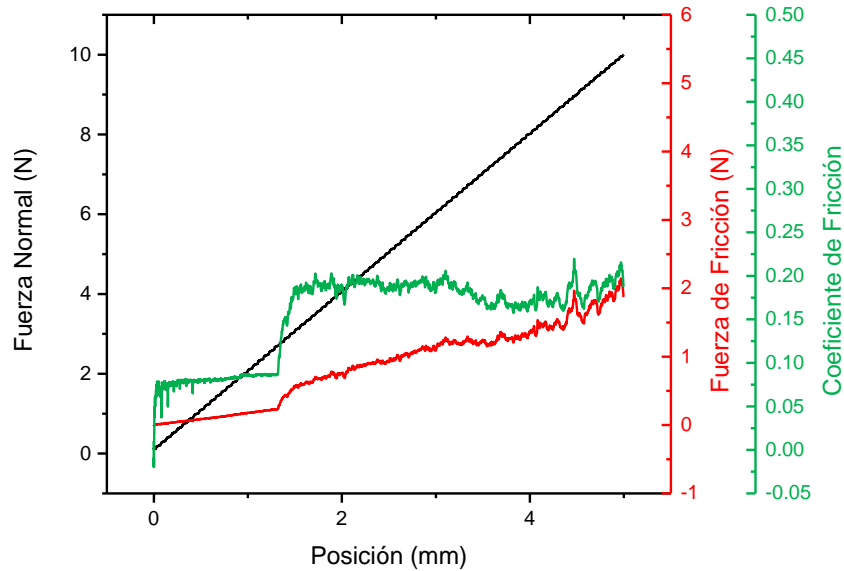


Figura 4.46 Prueba de rayado en muestra 0.20 N₂/Ar a 80 W. Carga crítica a 2 N.

De los resultados obtenidos para cada una de las muestras sometidas, éstas adquieren un coeficiente de fricción, al alcanzar la carga crítica, de alrededor de 0.20.

Es sabido que para que exista una buena adhesión entre la película y el sustrato es deseable tener un fuerte enlace químico entre los átomos. Sin embargo, la adhesión aún puede ser buena a pesar de que los enlaces químicos no sean fuertes, siempre y cuando los átomos tengan un buen contacto entre ellos. Lo anterior se puede lograr si se tiene una superficie rugosa, aunque esto no siempre garantiza un favorecimiento a la adherencia ya que depende de la técnica que se utilice y su capacidad de cubrir superficies. Retomando los resultados de la sección 4.3.4, la película de 0.20-70W fue la que presentó mayor rugosidad en la ventana de 5 μm y coincidentemente también fue la película que resistió una carga crítica más grande a pesar de no contar con la capa buffer de titanio. Un caso contrario fue la película depositada a 0.40-70W donde a pesar de la capa buffer, su carga crítica fue menor lo cual podría relacionarse con que era una película menos rugosa además de que las condiciones de depósito fueron menos favorables, hay un mayor envenenamiento del blanco, y que favorece la adsorción de contaminantes que afecten la adherencia. Lo cual concuerda con los resultados de XPS donde había un porcentaje grande de oxígeno en la película.

Otra consideración es que bajas tasas de depósito pueden indicar una pobre interacción (contacto) entre los átomos, lo que tiene como consecuencia una interfase (entre el

sustrato y la película) con fallas, la cual puede actuar como concentradora de esfuerzos y provocar fracturas implicando una pobre adhesión. Esto parece ser el caso de la película 0.33-90W la cual tuvo la menor tasa de depósito (grosor). Como se había mencionado previamente, los esfuerzos pueden ser de tensión o de compresión y la posibilidad de que se presente uno u otro dependen de los parámetros a los que se depositó la película: temperatura, potencia, razón de flujos (N_2/Ar), entre otros.

Una vez más se confirma que para complementar este estudio es necesario analizar qué tipo de interfase hay entre la película y el sustrato, así como el tipo de crecimiento.

5 CONCLUSIONES

El empleo de espectroscopía de emisión óptica del plasma para el desarrollo de un método de monitorización del depósito de películas delgadas funcionó como una herramienta útil para monitorizar la estabilidad del plasma, y así fue posible reproducir el plasma siempre y cuando no hubiera cambios en la configuración y condiciones en la cámara de vacío. Lo que posteriormente permitió cierta reproducibilidad en los depósitos de películas.

Durante el depósito las líneas de especies neutras presentes en el plasma como lo son titanio, argón y nitrógeno, ayudaron a determinar el tiempo necesario para la limpieza del blanco previo a cada depósito y de esta manera reducir el consumo de insumos; blanco, gas de trabajo, gas reactivo, entre otros. Algo que si se escala a nivel industrial puede ser muy benéfico.

Las curvas de calibración obtenidas durante el proceso de pulverización catódica reactiva brindaron información de los cambios en el plasma en términos de espectroscopía de emisión óptica, permitiendo entender más fácilmente el proceso de envenenamiento del blanco a comparación de si solo se utilizaban los datos de la fuente (voltaje y corriente). Se analizaron diversas líneas de emisión y se concluyó que no había una variación significativa en éstas. Así, es suficiente la monitorización de una línea de cada especie; Ti I, N₂, N₂⁺, Ar I y Ar II. Sin embargo, al comparar los resultados obtenidos con otros publicados parece ser que la transición de modo metálico a modo envenenado es específica para cada sistema de pulverización catódica.

El envenenamiento del blanco fue un factor crucial para las características de las películas depositadas, algo que fue mucho más visible con el estudio de las especies en el plasma. El aumento en la línea de emisión de N₂⁺ indicaba un mayor envenenamiento del blanco, así que se eligieron cocientes donde la línea de N₂⁺ estaba relacionado con el material del blanco (Ti). El envenenamiento del blanco generó un cambio en la composición de las películas resultantes, que terminó afectando las propiedades ópticas, así como la rugosidad y en cierto grado a la tasa de depósito.

En general para el proceso de depósito, las líneas relevantes fueron Ti I, Ar II y N₂⁺ ya que fueron las que mostraban cambios más evidentes conforme variaban las condiciones de

depósito, además que estas especies son las responsables del proceso de pulverización catódica reactiva. En términos de cocientes, los más útiles son los que relacionaron la Ti I y los iones de los gases involucrados. $Ti\ I / N_2^+$ es el cociente que relacionaba el envenenamiento del blanco lo que permitió hacer una inferencia congruente con la composición de la película como se demostró con las caracterizaciones por XPS, donde a mayor razón de flujo N_2/Ar en la cámara la composición se veía afectada con mayor concentración de oxígeno enlazado. $Ti\ I/Ar\ II$ parecía en un inicio indicar una fuerte relación con la tasa de depósito, sin embargo, hubo ciertas discrepancias que no pudieron ser explicadas en términos de espectroscopía del plasma.

El estudio de las líneas de emisión permitió hacer una aproximación de la composición de la película, pero no fue suficiente para garantizar la reproducibilidad de las películas debido a variaciones en la tasa de depósito, la cual puede ser dependiente de otros factores que quedan fuera del alcance de este trabajo, como lo son procesos en el sustrato durante el crecimiento de las películas.

Como trabajo a futuro se deberá considerar hacer un estudio sobre el proceso de crecimiento en las películas delgadas, hacer cortes transversales para analizar con el microscopio electrónico de barrido y así poder identificar si hay cambios en el proceso de crecimiento dependiendo del tiempo de depósito.

6 REFERENCIAS

- [1] J. A. Pérez Taborda, J. C. Caicedo, M. Grisales, W. Saldarriaga, and H. Riascos, "Deposition pressure effect on chemical, morphological and optical properties of binary Al-nitrides," *Opt. Laser Technol.*, vol. 69, no. 6, pp. 92–103, 2015.
- [2] A. Iljinas, I. Mockevičius, M. Andrulevičius, Š. Meškiniš, and S. Tamulevičius, "Growth of ITO thin films by magnetron sputtering: OES study, optical and electrical properties," *Vacuum*, vol. 83, no. SUPPL.1, pp. S118–S120, May 2009.
- [3] N. Benchiheb, M. S. Aida, and N. Attaf, "Plasma optical emission spectroscopy diagnostic during amorphous silicon thin films deposition by Rf sputtering technique," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 172, no. 2, pp. 191–195, Aug. 2010.
- [4] J. E. Greene, "Tracing the 5000-year recorded history of inorganic thin films from ~3000 BC to the early 1900s AD," *Appl. Phys. Rev.*, vol. 1, no. 4, p. 041302, Dec. 2014.
- [5] H. O. Pierson, *Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing, and applications*. New Jersey: Noyes Publications, 1996.
- [6] L. Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides*. Elsevier Science, 1971.
- [7] P. Patsalas *et al.*, "Conductive nitrides: Growth principles, optical and electronic properties, and their perspectives in photonics and plasmonics," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 123, no. 1, pp. 1–55, Jan. 2018.
- [8] G. V. Naik, X. Ni, A. V. Kildishev, T. D. Sands, A. Boltasseva, and J. L. Schroeder, "Titanium nitride as a plasmonic material for visible and near-infrared wavelengths," *Opt. Mater. Express*, vol. 2, no. 4, pp. 478–489, 2012.
- [9] M. Łępicka, M. Grądzka-Dahlke, D. Pieniak, K. Pasierbiewicz, K. Kryńska, and A. Niewczas, "Tribological performance of titanium nitride coatings: A comparative study on TiN-coated stainless steel and titanium alloy," *Wear*, vol. 422–423, no. 3, pp. 68–80, Mar. 2019.
- [10] R. P. Van Hove, I. N. Sierevelt, B. J. Van Royen, and P. A. Nolte, "Titanium-Nitride Coating of Orthopaedic Implants: A Review of the Literature," *Biomed Res. Int.*, vol. 2015, no. Special Issue, pp. 1–9, 2015.
- [11] B. F. Coll and P. Jacquot, "Surface modification of medical implants and surgical devices using TiN layers," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 36, no. 3–4, pp. 867–878, Dec. 1988.
- [12] I. Gotman and E. Y. Gutmanas, "Titanium nitride-based coatings on implantable medical devices," *Adv. Biomater. Devices Med.*, vol. 1, no. 1, pp. 53–73, 2014.
- [13] S. Q. Wang, I. Raaijmakers, B. J. Burrow, S. Suthar, S. Redkar, and K. B. Kim, "Reactively sputtered TiN as a diffusion barrier between Cu and Si," *J. Appl. Phys.*, vol. 68, no. 10, pp. 5176–5187, 1990.
- [14] B. Yoo *et al.*, "Titanium nitride thin film as a novel charge collector in TCO-less dye-sensitized solar cell," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 9, pp. 3077–3084, 2011.
- [15] K. C. Shimpi, K. Ravindranath, A. K. Jani, D. C. Kothari, and C. S. Harindranath, "Decorative coatings produced using combination of reactive arc evaporation and magnetron sputtering," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 90, no. 1–2, pp. 115–122, Mar. 1997.

- [16] S. M. Borah, H. Bailung, and J. Chutia, "Decorative Titanium Nitride Colored Coatings on Bell-Metal by Reactive Cylindrical Magnetron Sputtering," *Prog. Color. Color. coatings*, vol. 3, no. 2, pp. 74–80, 2010.
- [17] D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, 2nd Editio. Elsevier Inc., 2007.
- [18] D. Depla, S. Mahieu, and J. E. Greene, "Sputter Deposition Processes," in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, Elsevier, 2010, pp. 253–296.
- [19] D. Depla and S. Mahieu, *Reactive Sputter Deposition*. Springer, 2008.
- [20] S. Berg and T. Nyberg, "Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes," *Thin Solid Films*, vol. 476, no. 2, pp. 215–230, Apr. 2005.
- [21] D. Depla *et al.*, "Modeling reactive magnetron sputtering: Opportunities and challenges," *Thin Solid Films*, vol. 688, no. 10, p. 137326, Oct. 2019.
- [22] J. E. Sundgren, B. O. Johansson, S. E. Karlsson, and H. T. G. Hentzell, "Mechanisms of reactive sputtering of titanium nitride and titanium carbide II: Morphology and structure," *Thin Solid Films*, vol. 105, no. 4, pp. 367–384, Jul. 1983.
- [23] B. O. Johansson, J.-E. Sundgren, J. E. Greene, A. Rockett, and S. A. Barnett, "Growth and properties of single crystal TiN films deposited by reactive magnetron sputtering," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 3, no. 2, pp. 303–307, 1985.
- [24] Y. Igasaki, H. Mitsuhashi, K. Azuma, and T. Muto, "Structure and Electrical Properties of Titanium Nitride Films," *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.*, vol. 17, no. 1, pp. 85–96, 1978.
- [25] N. K. Ponon *et al.*, "Effect of deposition conditions and post deposition anneal on reactively sputtered titanium nitride thin films," *Thin Solid Films*, vol. 578, no. 3, pp. 31–37, Mar. 2015.
- [26] S. Ohya *et al.*, "Room temperature deposition of sputtered TiN films for superconducting coplanar waveguide resonators," *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 27, no. 1, pp. 15009–15019, 2014.
- [27] N. W. Sangwaranatee, N. Sangwaranatee, C. Chananonawathorn, and M. Horprathum, "Influence on distance between substrate and target on the properties of CuO thin film prepared by DC reactive magnetron sputtering," *Mater. Today Proc.*, vol. 5, no. 6, pp. 13900–13903, 2018.
- [28] X. C. Wang, X. M. Chen, and B. H. Yang, "Influence of nitrogen partial pressure on morphology, structure and transport properties of reactive sputtered polycrystalline TiN films," *Solid State Sci.*, vol. 14, no. 4, pp. 435–439, Apr. 2012.
- [29] B. Subramanian, R. Ananthakumar, V. S. Vidhya, and M. Jayachandran, "Influence of substrate temperature on the materials properties of reactive DC magnetron sputtered Ti/TiN multilayered thin films," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 176, no. 1, pp. 1–7, Jan. 2011.
- [30] I. Hutchinson, *Principles of Plasma Diagnostics*, Second. Cambridge University Press, 2002.

- [31] D. M. Devia, L. V Rodriguez-Restrepo, and E. Restrepo-Parra, "Methods Employed in Optical Emission Spectroscopy Analysis: a Review," *Ing. y Cienc.*, vol. 11, no. 21, pp. 239–267, Feb. 2015.
- [32] C. Cali, R. Macaluso, and M. Mosca, "In situ monitoring of pulsed laser indium-tin-oxide film deposition by optical emission spectroscopy," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 56, no. 6, pp. 743–751, Jun. 2001.
- [33] A. De Giacomo, V. A. Shkhatov, and O. De Pascale, "Optical emission spectroscopy and modeling of plasma produced by laser ablation of titanium oxides," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 56, no. 6, pp. 753–776, Jun. 2001.
- [34] Y. M. Kim, J. U. Kim, and J. G. Han, "Investigation on the pulsed DC plasma nitriding with optical emission spectroscopy," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 151, no. 152, pp. 227–232, Mar. 2002.
- [35] N. Nayan *et al.*, "Sputter Deposition of Cuprous and Cupric Oxide Thin Films Monitored by Optical Emission Spectroscopy for Gas Sensing Applications," *Procedia Chem.*, vol. 20, no. 1, pp. 124–129, 2016.
- [36] A. Brudnik, A. Czapla, and E. Kusior, "AlN thin films prepared by optical emission spectroscopy-controlled reactive sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 478, no. 1–2, pp. 67–71, May 2005.
- [37] M. Neuhäuser, S. Bärwulf, H. Hilgers, E. Lugscheider, and M. Riester, "Optical emission spectroscopy studies of titanium nitride sputtering on thermoplastic polymers," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 116–119, no. 9, pp. 981–985, 1999.
- [38] S. Schiller *et al.*, "Reactive d.c. high-rate sputtering as production technology," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 33, no. C, pp. 405–423, 1987.
- [39] G. Zambrano, H. Riascos, P. Prieto, E. Restrepo, A. Devia, and C. Rincón, "Optical emission spectroscopy study of r.f. magnetron sputtering discharge used for multilayers thin film deposition," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 172, no. 2–3, pp. 144–149, Jul. 2003.
- [40] F. Rebib, E. Tomasella, L. Thomas, J. Cellier, T. Sauvage, and M. Jacquet, "Optical emission spectroscopy investigation of sputtering discharge used for SiOxNy thin films deposition and correlation with the film composition," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 15, pp. 5611–5614, May 2006.
- [41] W. D. Sproul, D. J. Christie, and D. C. Carter, "Control of reactive sputtering processes," *Thin Solid Films*, vol. 491, no. 1–2, pp. 1–17, 22-Nov-2005.
- [42] D. L. Ma *et al.*, "Optimal target sputtering mode for aluminum nitride thin film deposition by high power pulsed magnetron sputtering," *Vacuum*, vol. 160, no. 2, pp. 410–417, 2019.
- [43] R. Sanginés, N. Abundiz-Cisneros, O. Hernández Utrera, C. Diliegros-Godines, and R. Machorro-Mejia, "Plasma emission spectroscopy and its relation to the refractive index of silicon nitride thin films deposited by reactive magnetron sputtering," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 9, p. 095203, Feb. 2018.
- [44] S. Powell, Ronald; Rossnagel, Ed., "Chapter 2: Physics of sputtering," in *PVD for Microelectronics: Sputter Deposition Applied to Semiconductor Manufacturing*, vol. 26, no.

- C, Academic Press Inc., 1999, pp. 23–49.
- [45] S. Powell, Ronald; Rossnagel, Ed., “Chapter 3: Plasma systems,” in *PVD for Microelectronics: Sputter Deposition Applied to Semiconductor Manufacturing*, vol. 26, no. C, Academic Press Inc., 1999, pp. 51–86.
- [46] A. Anders, “Tutorial: Reactive high power impulse magnetron sputtering (R-HiPIMS),” *J. Appl. Phys.*, vol. 121, no. 17, p. 171101, May 2017.
- [47] Y. Yamamura and H. Tawara, “Energy dependence of ion-induced sputtering yields from monatomic solids at normal incidence,” *At. Data Nucl. Data Tables*, vol. 62, no. 2, pp. 149–253, Mar. 1996.
- [48] FHR Centrotherm Group, “Magnetron sputtering.” [Online]. Available: <https://www.fhr.biz/en/thin-film-technology/sputtering-technology/magnetron-sputtering/>. [Accessed: 02-Feb-2020].
- [49] F. R. Flory, *Thin films for optical systems*, First Edit. 1995.
- [50] S. Berg, E. Särhammar, and T. Nyberg, “Upgrading the ‘berg-model’ for reactive sputtering processes,” *Thin Solid Films*, vol. 565, no. 8, pp. 186–192, Aug. 2014.
- [51] K. Strijckmans, R. Schelfhout, and D. Depla, “Tutorial: Hysteresis during the reactive magnetron sputtering process,” *J. Appl. Phys.*, vol. 124, no. 24, p. 241101, Dec. 2018.
- [52] J. Cruz, R. Sanginés, N. Abundiz-Cisneros, J. Aguila-Muñoz, S. Muhl, and R. Machorro-Mejia, “Modelling the spatial distribution of silicon oxide thin films grown by reactive magnetron sputtering,” *J. Phys. D Appl. Phys.*, vol. 52, no. 49, p. 495201, 2019.
- [53] F. E. Chen, *Introduction to plasma physics and controlled fusion. Volume 1: Plasma Physics*, Second Edi. New York, NY: Plenum Press, 1984.
- [54] J. T. Gudmundsson and A. Hecimovic, “Foundations of DC plasma sources,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 26, no. 12, p. 123001, 2017.
- [55] R. Wördenweber, “Ferroelectric Thin Layers,” in *Comprehensive Semiconductor Science and Technology*, vol. 4, P. Bhattacharya, R. Fornari, and H. Kamimura, Eds. Elsevier Inc., 2011, pp. 177–205.
- [56] B. Chapman, *Glow Discharge Process: Sputtering and Plasma Etching*. New York, NY: J. Wiley & Sons, 1980.
- [57] J. E. Greene, “Thin Film Nucleation, Growth, and Microstructural Evolution: An Atomic Scale View,” in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, Third Edit., Elsevier Ltd., 2010, p. 0.
- [58] J. A. Thornton, “The microstructure of sputter-deposited coatings,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 4, no. 6, pp. 3059–3065, Nov. 1986.
- [59] E. Kusano, “Structure-Zone Modeling of Sputter-Deposited Thin Films: A Brief Review,” *Appl. Sci. Conver. Technol.*, vol. 28, no. 6, pp. 179–185, Nov. 2019.
- [60] B. B. Sahu, J. G. Han, H. R. Kim, K. Ishikawa, and M. Hori, “Experimental evidence of warm electron populations in magnetron sputtering plasmas,” *J. Appl. Phys.*, vol. 117, no. 3, p.

033301, Jan. 2015.

- [61] D. L. Andrews, "Electromagnetic Radiation," in *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, Elsevier Inc., 2017, pp. 427–431.
- [62] A. P. Thorne, *Spectrophysics*, Second. Springer Netherlands, 1988.
- [63] M. A. Gigosos, "Stark broadening models for plasma diagnostics," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 343001, p. 33, 2014.
- [64] H. G. Tompkins and J. N. Hilfiker, *Spectroscopic Ellipsometry: Practical Application to Thin Film Characterization*. Momentum Press, 2016.
- [65] M. Schubert, "Theory and Application of Generalized Ellipsometry," in *Handbook of Ellipsometry*, H. G. Tompkins, Ed. Elsevier Inc., 2005, pp. 637–717.
- [66] H. Wang and P. K. Chu, "Surface Characterization of Biomaterials," in *Characterization of Biomaterials*, Elsevier Inc., 2013, pp. 105–174.
- [67] M. Aziz and A. F. Ismail, "X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)," in *Membrane Characterization*, Elsevier Inc., 2017, pp. 81–93.
- [68] B. Griffiths, "Surface Finish Measuring Methods," in *Manufacturing Surface Technology*, Elsevier, 2001, pp. 70–108.
- [69] J. Stallard, S. Poulat, and D. G. Teer, "The study of the adhesion of a TiN coating on steel and titanium alloy substrates using a multi-mode scratch tester," *Tribol. Int.*, vol. 39, no. 2, pp. 159–166, 2006.
- [70] B. N. Chapman, "Thin Film Adhesion," *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 11, no. 1, pp. 106–113, Jan. 1974.
- [71] A. Kramida, Y. Ralchenko, J. Reader, and NIST ASD Team, "NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.7.1)," 2019. [Online]. Available: <https://physics.nist.gov/asd>.
- [72] A. Lofthus and P. H. Krupenie, "The spectrum of molecular nitrogen," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 6, no. 1, p. 113, 1977.
- [73] O. Hernandez Utrera, N. Abundiz-Cisneros, R. Sanginés, C. J. Diliégros-Godines, and R. Machorro, "Cleaning level of the target before deposition by reactive direct current magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 646, no. 1, pp. 98–104, Jan. 2018.
- [74] D. Depla, S. Mahieu, and R. De Gryse, "Magnetron sputter deposition: Linking discharge voltage with target properties," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 9, pp. 2825–2839, 02-Mar-2009.
- [75] M. Arif and C. Eisenmenger-Sittner, "In situ assessment of target poisoning evolution in magnetron sputtering," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 324, no. 9, pp. 345–352, 2017.
- [76] F. Gao, G. Li, and Y. Xia, "Influence of hysteresis effect on properties of reactively sputtered TiAlSiN films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 431, no. 2, pp. 160–164, Feb. 2018.
- [77] E. Bultinck, S. Mahieu, D. Depla, and A. Bogaerts, "Reactive sputter deposition of TiNx films, simulated with a particle-in-cell/Monte Carlo collisions model," *New J. Phys.*, vol. 11, no. 2, p. 023039, 2009.

- [78] N. S. Lawand, P. J. French, J. J. Briaire, and J. H. M. Frijns, "Thin titanium nitride films deposited using DC magnetron sputtering used for neural stimulation and sensing purposes," *Procedia Eng.*, vol. 47, no. 1, pp. 726–729, 2012.
- [79] M. R. Chavda, D. P. Dave, K. V. Chauhan, and S. K. Rawal, "Tribological Characterization of TiN Coatings Prepared by Sputtering," *Procedia Technol.*, vol. 23, no. 1, pp. 36–41, 2016.
- [80] R. Ranjan, J. P. Allain, M. R. Hendricks, and D. N. Ruzic, "Absolute sputtering yield of Ti/TiN by Ar⁺/N⁺ at 400–700 eV," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 19, no. 3, pp. 1004–1007, May 2001.
- [81] D. V. Dukhopel'nikov, V. A. Riazanov, E. V. Vorob'ev, V. K. Abgarian, G. A. Popov, and S. A. Khartov, "Effective sputtering yields of titanium, titanium nitride, and molybdenum induced by nitrogen ions and ions of nitrogen-oxygen mixtures," *J. Surf. Investig.*, vol. 10, no. 6, pp. 1202–1207, Nov. 2016.
- [82] A. Mumtaz and W. H. Class, "Color of titanium nitride prepared by reactive dc magnetron sputtering," *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 20, no. 3, pp. 345–348, Mar. 1982.
- [83] S. Niyomsoan, W. Grant, D. L. Olson, and B. Mishra, "Variation of color in titanium and zirconium nitride decorative thin films," *Thin Solid Films*, vol. 415, no. 1–2, pp. 187–194, Aug. 2002.
- [84] J.A. Woollam, "Complete Ease." 2014.
- [85] J. Pflüger, J. Fink, W. Weber, K. P. Bohnen, and G. Crecelius, "Dielectric properties of TiCx, TiNx, VCx, and VNx from 1.5 to 40 eV determined by electron-energy-loss spectroscopy," *Phys. Rev. B*, vol. 30, no. 3, pp. 1155–1163, Aug. 1984.
- [86] V. Schnabel, R. Spolenak, M. Doebeli, and H. Galinski, "Structural Color Sensors with Thermal Memory: Measuring Functional Properties of Ti-Based Nitrides by Eye," *Adv. Opt. Mater.*, vol. 6, no. 20, p. 1800656, Oct. 2018.
- [87] M. Dai *et al.*, "Measurement of Optical Constants of TiN and TiN/Ti/TiN Multilayer Films for Microwave Kinetic Inductance Photon-Number-Resolving Detectors," *J. Low Temp. Phys.*, vol. 194, no. 5–6, pp. 361–369, Mar. 2019.
- [88] S. Sarkar *et al.*, "Hybridized Guided-Mode Resonances via Colloidal Plasmonic Self-Assembled Grating," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 14, pp. 13752–13760, Apr. 2019.
- [89] G. Greczynski and L. Hultman, "Self-consistent modelling of X-ray photoelectron spectra from air-exposed polycrystalline TiN thin films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 387, no. 11, pp. 294–300, Nov. 2016.
- [90] D. Jaeger and J. Patscheider, "A complete and self-consistent evaluation of XPS spectra of TiN," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 185, no. 11, pp. 523–534, Nov. 2012.
- [91] S. V. Kesapragada and D. Gall, "Anisotropic broadening of Cu nanorods during glancing angle deposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 20, p. 203121, Nov. 2006.
- [92] J. M. García-Martín, R. Alvarez, P. Romero-Gómez, A. Cebollada, and A. Palmero, "Tilt angle control of nanocolumns grown by glancing angle sputtering at variable argon pressures," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 17, p. 173103, Oct. 2010.

- [93] S. Benayoun, J. J. Hantzpergue, and A. Bouteville, "Micro-scratch test study of TiN films grown on silicon by chemical vapor deposition," *Thin Solid Films*, vol. 389, no. 1–2, pp. 187–193, Jun. 2001.
- [94] V. Lucarini, K.-E. Peiponen, J. Saarinen, and E. Vartiainen, *Kramers-Kronig Relations in Optical Materials Research*. New York, NY: Springer-Verlag, 2005.

Apéndice A AJUSTE DE DATOS ELIPSOMÉTRICOS

En esta sección se presentan los detalles del modelo de osciladores utilizado, así como los errores asociados a los parámetros de ajuste para todas las películas que se sintetizaron para la realización de esta tesis. Para las películas depositadas en obleas de silicio se utilizaron 2 osciladores de Lorentz y en el caso de las películas depositadas en vidrio la cantidad de osciladores varió de 2 hasta 4 osciladores para poder hacer el ajuste con el menor error posible.

Previamente para cada análisis se aplicó una capa “B-spline”, que usa una serie de puntos de control equidistantes en energía del fotón (eV) para especificar las constantes ópticas respecto a la longitud de onda. Curvas spline son usadas para interpolar las constantes ópticas entre los puntos de control. En el caso particular de este análisis los valores iniciales para n y k fueron de 1.84 y 2.5, respectivamente, de acuerdo con los datos reportados previamente en la literatura y con una resolución de 0.3 eV. Además se usó el modo “KK” que se refiere a la relación Kramers-Kronig [94], al activar este modo se realiza un cálculo que mantiene la relación Kramers-Kronig entre las curvas spline de ϵ_1 y ϵ_2 (función dieléctrica compleja). Activando este modo permite limitar las constantes ópticas a una forma física lo que puede asegurar que el resultado de las constantes ópticas es el correcto [84].

No siempre es suficiente con la capa de “B-spline” para asegurarse de que las constantes ópticas tienen una representación física. Por lo que una vez que la forma de las constantes ópticas es determinada es deseable parametrizarlas. Lo anterior se hace con el objetivo de empatar la forma de n , k del ajuste por “B-spline” usando un modelo de dispersión. Por lo que para este análisis se utilizaron osciladores del tipo Lorentz para igualar las constantes ópticas con este oscilador. Primero se empezó ajustando la parte imaginaria, después la parte real de las propiedades ópticas y por último se hizo un ajuste total. Una vez que se tuvo un ajuste con el menor error posible (MSE) se reemplazó la capa de “B-spline” por el

nuevo modelo de osciladores, y por último se utilizó para ajustarlo respecto a los datos experimentales.

El procedimiento descrito en los párrafos anteriores se hizo tanto para las películas depositadas en silicio y en vidrio, con la diferencia de que para los sustratos de vidrio se le realizó un ajuste para considerarlo un sustrato tipo Cauchy y para el sustrato de silicio se hizo un ajuste considerando una capa de óxido de silicio.

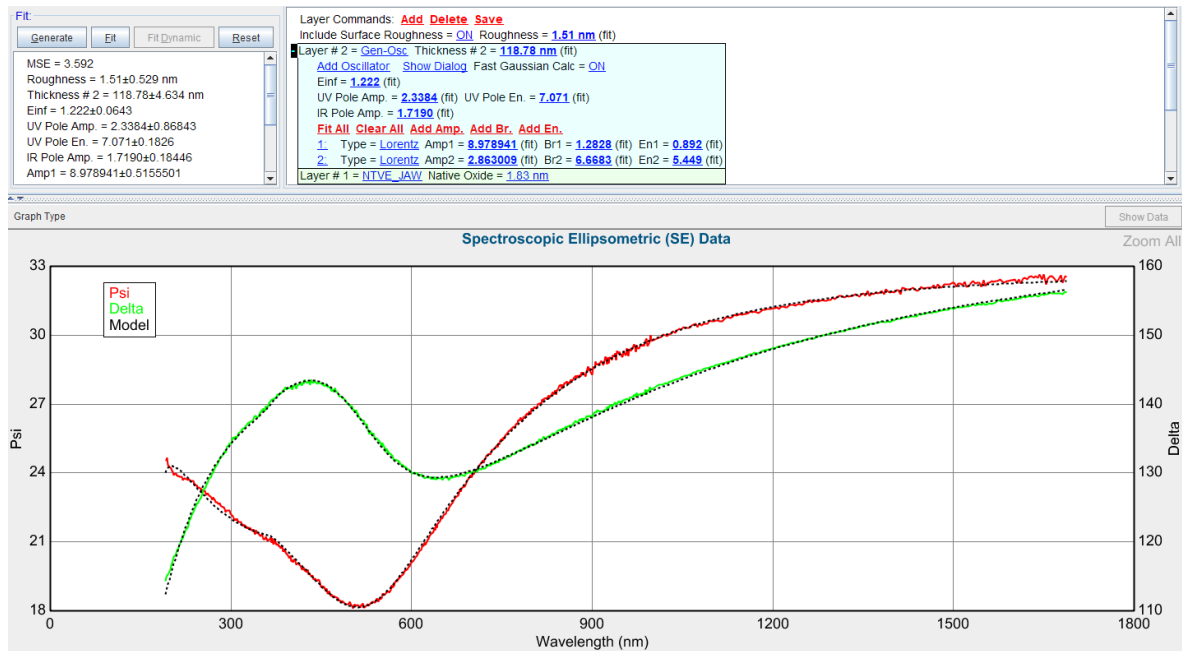


Figura A. 1 Ejemplo de ajuste de datos elipsométricos en Complete Ease.

A continuación, se presenta un breve glosario sobre los parámetros de ajuste.

MSE = Error cuadrático medio, entre más bajo el valor mejor ajuste entre los datos experimentales y el modelo propuesto.

Roughness = Rugosidad

Thickness = Grosor de la película ⁶

Einf = ϵ_{∞} se refiere al desplazamiento del índice, es una constante agregada a ϵ_1

Poles o polos en español son equivalentes a los osciladores tipo Lorentz, pero sin ensanchamiento. Describen la dispersión creada por absorciones que ocurren fuera del rango de medición.

UV Pole Amp. = Amplitud del polo en el UV

UV Pole En. = Energía del polo en UV

IR Pole Amp. = Amplitud del polo en el infrarrojo

Amp = Amplitud

⁶ Tanto la rugosidad como el grosor de la película no se consideraron para el análisis de datos ya que distaban de los valores obtenidos por AFM y perfilometría, debido a que las películas de TiN_x no eran transparentes así que no permitían suficiente penetración de la luz y no permitían un cálculo correcto del grosor.

Br = Ensanchamiento

En = Energía

Angle offset = Es una compensación al ángulo de incidencia experimental.

n of Cauchy Substrate @ 632.8 nm = Es el valor de n considerando un sustrato tipo Cauchy a la longitud de onda indicada.

Los datos presentados se presentan en un orden ascendente de razón de flujos (N₂/Ar) empezando por la potencia más baja, que en este fue caso la de 70 W. Las películas están nombradas en base a un código alfanumérico ya establecido en SAOM-Lab para poder diferenciar las películas que se realizaron con las mismas condiciones, pero en diferentes días. El material que se encuentra entre paréntesis se refiere al material del sustrato en que se creció la película y el color rojo indica la película que fue utilizada para escribir la sección 4.3.1.

0.2 N₂/Ar 70W

j94t (Vidrio)	
MSE	3.455
Roughness	2.88 ± 0.422 nm
Thickness # 1	39.76 ± 1.323 nm
Einf	4.218 ± 0.1955
UV Pole Amp.	1.6572 ± 1.02035
UV Pole En.	6.565 ± 0.0412
IR Pole Amp.	6.9497 ± 0.50781
Amp1	45.447950 ± 3.7939777
Br1	1.3771 ± 0.01021
En1	0.838 ± 0.006876
Amp2	6.098971 ± 0.6762327
Br2	2.5591 ± 0.15946
En2	4.449 ± 0.0477
Amp3	8.579215 ± 0.5466649
Br3	4.0652 ± 0.41352
En3	6.614 ± 0.0551
Angle Offset	5.000 ± 0.7559
n of Cauchy Substrate @ 632.8 nm	1.50528

jam (Silicio)	
MSE	5.227
Thickness # 1	137.78 ± 32.613 nm
Einf	0.00 ± 0.7045
UV Pole Amp.	136.1293 ± 142.38943
UV Pole En.	10.325 ± 1.3527
IR Pole Amp.	1.4637 ± 0.84881
Amp1	24.085427 ± 13.9863412
Br1	1.2197 ± 0.01445
En1	0.666 ± 0.0117
Amp2	3.511128 ± 2.0428760
Br2	4.3821 ± 0.21943
En2	5.884 ± 0.0224
Amp3	1.121757 ± 0.5516110
Br3	1.5380 ± 0.18201
En3	3.851 ± 0.0233
Angle Offset	-4.528 ± 5.8299
n of Cauchy Substrate @ 632.8 nm	1.50528

jat (Silicio)	
MSE	5.578
Roughness	3.07 ± 0.702 nm
Thickness # 2	106.40 ± 7.651 nm
Einf	1.452 ± 0.1529
UV Pole Amp.	6.6047 ± 2.20069
UV Pole En.	6.758 ± 0.0485
IR Pole Amp.	4.3513 ± 0.77345
Amp1	40.245643 ± 4.4425514
Br1	1.0474 ± 0.01047
En1	0.582 ± 0.0215
Amp2	4.363288 ± 0.6220790
Br2	3.2952 ± 0.30831
En2	6.050 ± 0.0344
Amp3	1.428264 ± 0.3537862
Br3	2.8268 ± 0.29620
En3	4.148 ± 0.1607
Angle Offset	-4.721 ± 1.1428

jc9 (Silicio)	
MSE	3.592
Roughness	1.51 ± 0.529 nm
Thickness # 2	118.78 ± 4.634 nm
Einf	1.222 ± 0.0643
UV Pole Amp.	2.3384 ± 0.86843
UV Pole En.	7.071 ± 0.1826
IR Pole Amp.	1.7190 ± 0.18446
Amp1	8.978941 ± 0.5155501
Br1	1.2828 ± 0.01318
En1	0.892 ± 0.006716
Amp2	2.863009 ± 0.2364917
Br2	6.6683 ± 0.10434
En2	5.449 ± 0.0269
Angle Offset	-4.384 ± 0.6520

0.33 N₂/Ar - 70W

ja1 (Silicio)	
MSE	5.312
Roughness	0.69 ± 0.625 nm
Thickness # 2	132.19 ± 9.937 nm
Einf	1.398 ± 0.1305
UV Pole Amp.	2.3736 ± 0.69567
UV Pole En.	6.759 ± 0.0754
IR Pole Amp.	5.1354 ± 0.73628
Amp1	24.697339 ± 3.1813694
Br1	0.9893 ± 0.00457
En1	0.679 ± 0.007359
Amp2	3.659928 ± 0.5345763
Br2	5.3116 ± 0.05071
En2	5.745 ± 0.0433
Angle Offset	-5.000 ± 1.2469

jamt (Silicio)	
MSE	6.754
Roughness	5.24 ± 0.351 nm
Thickness # 2	114.04 ± 6.516 nm
Einf	1.406 ± 0.1177
UV Pole Amp.	-0.0854 ± 0.03108
UV Pole En.	6.158 ± 0.008282
IR Pole Amp.	3.3051 ± 0.41617
Amp1	18.394528 ± 1.5719198
Br1	1.0763 ± 0.01076
En1	0.793 ± 0.008172
Amp2	4.213087 ± 0.4850594
Br2	6.0932 ± 0.09066
En2	6.252 ± 0.0610
Angle Offset	-5.000 ± 0.9278

j94 (Vidrio)	
MSE	8.102
Thickness # 1	32.44 ± 1.481 nm
Einf	1.992 ± 0.2026
UV Pole Amp.	9.2256 ± 2.42026
UV Pole En.	6.793 ± 0.0776
IR Pole Amp.	4.1409 ± 0.56705
Amp1	33.654947 ± 3.9099995
Br1	1.2840 ± 0.01114
En1	0.834 ± 0.005761
Amp2	2.515935 ± 0.2094372
Br2	0.9840 ± 0.07784
En2	3.072 ± 0.0165
Amp3	8.708155 ± 0.8589754
Br3	5.1554 ± 0.13940
En3	5.642 ± 0.0244
Angle Offset	5.000 ± 0.9936
n of Cauchy Substrate @ 632.8 nm	1.50528

j6q (Silicio)	
MSE	3.387
Roughness	9.60 ± 0.732 nm
Thickness # 1	137.81 ± 5.831 nm
Einf	1.675 ± 0.1582
UV Pole Amp.	5.8062 ± 2.01041
UV Pole En.	6.876 ± 0.1096
IR Pole Amp.	6.4021 ± 0.56939
Amp1	6.092693 ± 0.5208169
Br1	4.8481 ± 0.04789
En1	6.350 ± 0.0293
Amp2	29.458232 ± 2.6330111
Br2	1.0315 ± 0.01025
En2	0.739 ± 0.003402
Angle Offset	-5.000 ± 0.9641
n of Cauchy Substrate @ 632.8 nm	1.50528

j6r (Silicio)	
MSE	4.868
Thickness # 2	99.01 ± 2.865 nm
Einf	1.521 ± 0.0779
UV Pole Amp.	6.7815 ± 2.45017
UV Pole En.	7.129 ± 0.1975
IR Pole Amp.	5.8876 ± 0.38866
Amp1	22.164686 ± 1.0149985
Br1	1.1145 ± 0.00500
En1	0.777 ± 0.004863
Amp2	5.018178 ± 0.2628826
Br2	6.1626 ± 0.06689
En2	5.684 ± 0.0205
Angle Offset	-2.033 ± 0.5234

0.4 N₂/Ar 70W

jan (Silicio)	
MSE	8.74
Roughness	5.66 ± 0.353 nm
Thickness # 2	110.93 ± 5.289 nm
Einf	1.445 ± 0.1131
UV Pole Amp.	-0.1062 ± 0.04359
UV Pole En.	6.210 ± 0.008407
IR Pole Amp.	3.0311 ± 0.34614
Amp1	14.811427 ± 1.0230015
Br1	1.0710 ± 0.01098
En1	0.859 ± 0.007961
Amp2	4.172754 ± 0.4045476
Br2	6.1405 ± 0.11845
En2	6.275 ± 0.0612
Angle Offset	-5.000 ± 0.7711

jca (Silicio)	
MSE	3.471
Thickness # 2	129.47 ± 1.725 nm
Einf	1.111 ± 0.0195
UV Pole Amp.	1.4728 ± 0.34797
UV Pole En.	6.837 ± 0.0775
IR Pole Amp.	1.8112 ± 0.06685
Amp1	8.473710 ± 0.1664788
Br1	1.2050 ± 0.00561
En1	0.861 ± 0.002712
Amp2	2.456048 ± 0.0602021
Br2	6.8256 ± 0.06747
En2	5.459 ± 0.0144
Angle Offset	-5.000 ± 0.2341

j6k (Vidrio)	
MSE	6.831
Thickness # 1	36.84 ± 1.191 nm
Einf	2.174 ± 0.1474
UV Pole Amp.	3.9290 ± 0.96201
UV Pole En.	6.648 ± 0.0394
IR Pole Amp.	4.4323 ± 0.41612
Amp1	30.758899 ± 2.5220051
Br1	1.2342 ± 0.00762
En1	0.806 ± 0.005591
Amp2	1.888314 ± 0.1190191
Br2	0.9016 ± 0.06204
En2	3.016 ± 0.0133
Amp3	7.547578 ± 0.5264715
Br3	4.9850 ± 0.11678
En3	5.749 ± 0.0201
Angle Offset	1.938 ± 0.7216
n of Cauchy Substrate @ 632.8 nm	1.50528

j6o (Vidrio)	
MSE	8.425
Thickness # 1	85.74 ± 6.985 nm
Einf	3.612 ± 0.5062
UV Pole Amp.	0.0281 ± 0.03113
UV Pole En.	3.915 ± 0.006540
IR Pole Amp.	9.7323 ± 1.76303
Amp1	10.710215 ± 1.8858976
Br1	5.4051 ± 0.06883
En1	5.590 ± 0.0200
Amp2	46.804051 ± 8.3120204
Br2	1.0955 ± 0.00838
En2	0.790 ± 0.007364
Angle Offset	5.000 ± 1.7016
n of Cauchy Substrate @ 632.8 nm	1.50528

0.5 N₂/Ar 70W

j9u (Silicio)	
MSE	10.588
Thickness # 2	138.72 ± 3.264 nm
Einf	1.192 ± 0.0566
UV Pole Amp.	4.4604 ± 1.46426
UV Pole En.	6.918 ± 0.1363
IR Pole Amp.	0.3173 ± 0.08308
Amp1	5.430733 ± 0.1699513
Br1	1.2216 ± 0.01605
En1	0.993 ± 0.005368
Amp2	2.851494 ± 0.1200193
Br2	5.8411 ± 0.10639
En2	5.489 ± 0.0315
Angle Offset	-5.000 ± 0.4181

j6i (Vidrio)	
MSE	6.708
Thickness # 1	32.58 ± 1.145 nm
Einf	2.978 ± 0.2180
UV Pole Amp.	-0.1190 ± 0.06243
UV Pole En.	6.165 ± 0.007586
IR Pole Amp.	7.8732 ± 0.71439
Amp1	48.734769 ± 4.2115591
Br1	1.1784 ± 0.00782
En1	0.789 ± 0.004946
Amp2	1.701897 ± 0.1116924
Br2	0.8231 ± 0.07529
En2	3.035 ± 0.0196
Amp3	10.188013 ± 0.7943802
Br3	5.5158 ± 0.09628
En3	5.851 ± 0.0205
Angle Offset	5.000 ± 0.7661
n of Cauchy Substrate @ 632.8 nm	1.50528

0.2 N₂/Ar 80W

j9at (Vidrio)	
MSE	5.049
Thickness # 1	39.97 ± 1.328 nm
Einf	3.037 ± 0.1775
UV Pole Amp.	2.6797 ± 1.15383
UV Pole En.	6.645 ± 0.0618
IR Pole Amp.	6.7618 ± 0.59572
Amp1	44.487397 ± 3.5024064
Br1	1.2445 ± 0.00979
En1	0.788 ± 0.004891
Amp2	3.573911 ± 0.5665928
Br2	2.2911 ± 0.28249
En2	3.811 ± 0.0669
Amp3	7.825111 ± 0.7452425
Br3	4.8843 ± 0.33014
En3	5.925 ± 0.0473
Angle Offset	5.000 ± 0.7164
n of Cauchy Substrate @ 632.8 nm	1.50528

jcd (Silicio)	
MSE	5.342
Thickness # 2	83.12 ± 2.731 nm
Einf	2.208 ± 0.1170
UV Pole Amp.	7.5556 ± 2.19288
UV Pole En.	6.933 ± 0.1182
IR Pole Amp.	10.3003 ± 0.74072
Amp1	39.274891 ± 2.1248389
Br1	1.0890 ± 0.00461
En1	0.720 ± 0.006112
Amp2	6.953736 ± 0.4129769
Br2	5.1330 ± 0.04692
En2	5.685 ± 0.0162
Angle Offset	1.894 ± 0.5848

ja2t (Silicio)	
MSE	3.687
Roughness	4.53 ± 0.179 nm
Thickness # 2	90.39 ± 8.436 nm
Einf	2.330 ± 0.3517
UV Pole Amp.	4.0471 ± 1.18066
UV Pole En.	6.670 ± 0.0316
IR Pole Amp.	14.7874 ± 2.50251
Amp1	44.766493 ± 7.0356290
Br1	1.0168 ± 0.01449
En1	0.744 ± 0.005077
Amp2	6.811516 ± 1.2019545
Br2	4.7874 ± 0.04132
En2	5.961 ± 0.0449
Angle Offset	2.155 ± 1.5418

0.33 N₂/Ar 80W

jai (Silicio)	
MSE	8.743
Roughness	2.72 ± 0.961 nm
Thickness # 2	128.80 ± 15.092 nm
Einf	1.262 ± 0.1701
UV Pole Amp.	0.0146 ± 0.02118
UV Pole En.	5.319 ± 0.0278
IR Pole Amp.	3.8314 ± 0.87285
Amp1	18.816586 ± 3.6143125
Br1	1.0335 ± 0.01227
En1	0.761 ± 0.0120
Amp2	3.822459 ± 0.9168894
Br2	6.3451 ± 0.10711
En2	6.236 ± 0.1197
Angle Offset	-5.000 ± 1.9187

j92 (Vidrio)	
MSE	3.289
Thickness # 1	77.57 ± 1.143 nm
Einf	1.693 ± 0.0387
UV Pole Amp.	1.4936 ± 0.59249
UV Pole En.	6.676 ± 0.0449
IR Pole Amp.	0.0800 ± 0.01868
Amp1	1.931374 ± 0.0808030
Br1	1.7773 ± 0.02956
En1	1.365 ± 0.005081
Amp2	0.826274 ± 0.0144046
Br2	0.5477 ± 0.02426
En2	2.692 ± 0.004607
Amp3	1.222758 ± 0.1051746
Br3	2.0975 ± 0.27113
En3	6.735 ± 0.1156
Amp4	2.867862 ± 0.0807731
Br4	3.3435 ± 0.07064
En4	4.796 ± 0.0262
Angle Offset	-3.295 ± 0.2835
n of Cauchy Substrate @ 632.8 nm	1.50528

j93 (Vidrio)	
MSE	5.241
Thickness # 1	127.60 ± 1.488 nm
Einf	1.289 ± 0.0332
UV Pole Amp.	1.7022 ± 0.58508
UV Pole En.	6.786 ± 0.0957
IR Pole Amp.	0.9426 ± 0.05335
Amp1	4.932767 ± 0.1229424
Br1	1.1268 ± 0.01343
En1	1.286 ± 0.003702
Amp2	2.700797 ± 0.0778246
Br2	6.3743 ± 0.17828
En2	5.741 ± 0.0278
Amp3	1.725731 ± 0.0660913
Br3	1.3348 ± 0.03772
En3	2.787 ± 0.006615
Angle Offset	-5.000 ± 0.2895
n of Cauchy Substrate @ 632.8 nm	1.50528

j93t (Vidrio)	
MSE	4.193
Thickness # 1	126.34 ± 1.534 nm
Einf	1.016 ± 0.0287
UV Pole Amp.	1.0810 ± 0.77364
UV Pole En.	6.907 ± 0.2592
IR Pole Amp.	1.0147 ± 0.05895
Amp1	6.119994 ± 0.1623147
Br1	1.0212 ± 0.01072
En1	1.212 ± 0.002747
Amp2	1.417614 ± 0.0651359
Br2	1.1637 ± 0.03876
En2	2.776 ± 0.005157
Amp3	2.701565 ± 0.0810822
Br3	8.5198 ± 0.29679
En3	5.938 ± 0.0441
Angle Offset	-5.000 ± 0.3036
n of Cauchy Substrate @ 632.8 nm	1.50528

0.40 N₂/Ar 80W

jak (Silicio)	
MSE	7.882
Roughness	2.76 ± 0.641 nm
Thickness # 2	120.46 ± 6.178 nm
Einf	1.314 ± 0.1019
UV Pole Amp.	3.3138 ± 1.35230
UV Pole En.	6.826 ± 0.1254
IR Pole Amp.	2.7862 ± 0.33557
Amp1	9.386839 ± 0.7162595
Br1	1.1682 ± 0.01324
En1	0.899 ± 0.008481
Amp2	3.559263 ± 0.3833957
Br2	6.1750 ± 0.14105
En2	5.740 ± 0.0517
Angle Offset	-5.000 ± 0.8329

j82 (Vidrio)	
MSE	7.049
Thickness # 1	49.89 ± 1.092 nm
Einf	2.146 ± 0.0916
UV Pole Amp.	3.6932 ± 1.49767
UV Pole En.	6.829 ± 0.1285
IR Pole Amp.	2.5854 ± 0.17485
Amp1	20.445691 ± 1.1370787
Br1	1.2853 ± 0.00770
En1	0.834 ± 0.005621
Amp2	5.782031 ± 0.2815831
Br2	5.1984 ± 0.07251
En2	5.432 ± 0.0175
Angle Offset	1.084 ± 0.4754
n of Cauchy Substrate @ 632.8 nm	1.50528

0.50 N₂/Ar 80W

jal (Silicio)	
MSE	8.904
Thickness # 2	127.46 ± 3.829 nm
Einf	1.302 ± 0.0580
UV Pole Amp.	1.0318 ± 0.38299
UV Pole En.	6.596 ± 0.0438
IR Pole Amp.	2.3264 ± 0.18973
Amp1	10.854777 ± 0.4723325
Br1	1.0956 ± 0.00884
En1	0.856 ± 0.006163
Amp2	3.272755 ± 0.1776849
Br2	6.5507 ± 0.12451
En2	5.816 ± 0.0374
Angle Offset	-5.000 ± 0.5229

j81 (Vidrio)	
MSE	5.467
Thickness # 1	42.46 ± 0.925 nm
Einf	2.978 ± 0.1259
UV Pole Amp.	1.4847 ± 1.19043
UV Pole En.	6.602 ± 0.0758
IR Pole Amp.	3.4261 ± 0.20892
Amp1	25.436476 ± 1.3752176
Br1	1.4480 ± 0.01281
En1	0.894 ± 0.004280
Amp2	5.203638 ± 0.9890806
Br2	2.7705 ± 0.33229
En2	4.272 ± 0.0909
Amp3	5.453846 ± 0.8158512
Br3	4.8908 ± 0.91151
En3	6.409 ± 0.0925
Angle Offset	5.000 ± 0.4617
n of Cauchy Substrate @ 632.8 nm	1.50528

0.20 N₂/Ar 90W

j9a (Vidrio)	
MSE	1.848
Thickness # 1	99.21 ± 5.890 nm
Einf	1.318 ± 0.1240
UV Pole Amp.	0.7959 ± 0.21630
UV Pole En.	6.643 ± 0.0305
IR Pole Amp.	2.1882 ± 0.39200
Amp1	16.165281 ± 2.2743804
Br1	1.2168 ± 0.00487
En1	0.923 ± 0.003424
Amp2	0.970511 ± 0.1681331
Br2	1.2068 ± 0.02621
En2	2.808 ± 0.004680
Amp3	3.603594 ± 0.5371024
Br3	6.6216 ± 0.07414
En3	6.009 ± 0.0143
Angle Offset	-3.466 ± 1.4993
n of Cauchy Substrate @ 632.8 nm	1.50528

jb7 (Silicio)	
MSE	8.123
Roughness	1.94 ± 0.636 nm
Thickness # 2	86.72 ± 15.454 nm
Einf	1.986 ± 0.5201
UV Pole Amp.	1.9148 ± 0.96646
UV Pole En.	6.570 ± 0.0290
IR Pole Amp.	10.9809 ± 3.90872
Amp1	40.349027 ± 12.1718618
Br1	1.0604 ± 0.01610
En1	0.736 ± 0.0145
Amp2	6.882256 ± 2.4415408
Br2	5.6228 ± 0.08895
En2	5.971 ± 0.1152
Angle Offset	2.691 ± 2.9905

jcc (Silicio)	
MSE	4.082
Thickness # 2	70.10 ± 2.345 nm
Einf	2.881 ± 0.1488
UV Pole Amp.	6.6195 ± 1.29775
UV Pole En.	6.720 ± 0.0451
IR Pole Amp.	17.9198 ± 1.35844
Amp1	94.257411 ± 5.2942182
Br1	0.9770 ± 0.00494
En1	0.575 ± 0.008581
Amp2	10.445894 ± 0.6311861
Br2	4.8990 ± 0.03330
En2	5.891 ± 0.0131
Angle Offset	5.000 ± 0.5796

0.33 N₂/Ar 90W

jcb (Silicio)	
MSE	4.945
Thickness # 2	104.17 ± 2.824 nm
Einf	1.486 ± 0.0542
UV Pole Amp.	2.2288 ± 0.54870
UV Pole En.	6.701 ± 0.0530
IR Pole Amp.	4.8438 ± 0.30087
Amp1	19.120425 ± 0.7966345
Br1	1.1844 ± 0.00521
En1	0.787 ± 0.004802
Amp2	4.337541 ± 0.2098311
Br2	5.9996 ± 0.06333
En2	5.741 ± 0.0192
Angle Offset	-2.140 ± 0.4822

j99 (Vidrio)	
MSE	6.413
Thickness # 1	46.05 ± 0.830 nm
Einf	2.307 ± 0.0850
UV Pole Amp.	3.2710 ± 0.80497
UV Pole En.	6.658 ± 0.0419
IR Pole Amp.	3.9116 ± 0.20103
Amp1	24.594977 ± 1.1308980
Br1	1.2410 ± 0.00674
En1	0.820 ± 0.004720
Amp2	6.783464 ± 0.2771732
Br2	5.4070 ± 0.06996
En2	5.603 ± 0.0185
Angle Offset	1.887 ± 0.3953
n of Cauchy Substrate @ 632.8 nm	1.50528

j9b (Vidrio)	
MSE	6.334
Thickness # 1	39.06 ± 0.876 nm
Einf	2.722 ± 0.1282
UV Pole Amp.	2.9332 ± 1.11030
UV Pole En.	6.676 ± 0.0719
IR Pole Amp.	6.5252 ± 0.38253
Amp1	42.153277 ± 2.3567300
Br1	1.1304 ± 0.00654
En1	0.774 ± 0.004742
Amp2	8.853014 ± 0.4517974
Br2	5.8314 ± 0.07844
En2	5.540 ± 0.0198
Angle Offset	5.000 ± 0.4847
n of Cauchy Substrate @ 632.8 nm	1.50528

jas (Silicio)	
MSE	5.64
Thickness # 2	103.86 ± 7.393 nm
Einf	2.105 ± 0.2260
UV Pole Amp.	4.8707 ± 2.08451
UV Pole En.	6.950 ± 0.1786
IR Pole Amp.	7.2084 ± 1.05864
Amp1	38.669529 ± 4.5614460
Br1	1.0249 ± 0.00567
En1	0.691 ± 0.007244
Amp2	5.786134 ± 0.7626978
Br2	5.2253 ± 0.04906
En2	5.628 ± 0.0238
Angle Offset	0.832 ± 1.2608

0.40 N₂/Ar 90W

ja3t (Silicio)	
MSE	6.231
Roughness	0.91 ± 0.468 nm
Thickness # 2	78.50 ± 8.364 nm
Einf	2.391 ± 0.4221
UV Pole Amp.	4.1443 ± 1.36565
UV Pole En.	6.607 ± 0.0320
IR Pole Amp.	16.0115 ± 3.55461
Amp1	66.404104 ± 13.0171520
Br1	1.0047 ± 0.00899
En1	0.667 ± 0.0108
Amp2	10.284334 ± 2.3224868
Br2	5.6108 ± 0.06598
En2	6.001 ± 0.0953
Angle Offset	4.888 ± 1.8442

j96 (Vidrio)	
MSE	5.287
Roughness	2.06 ± 0.570 nm
Thickness # 1	42.17 ± 2.013 nm
Einf	3.838 ± 0.1969
UV Pole Amp.	4.0929 ± 1.56203
UV Pole En.	6.597 ± 0.0363
IR Pole Amp.	6.5312 ± 0.70978
Amp1	35.366247 ± 4.2570859
Br1	1.3451 ± 0.01437
En1	0.848 ± 0.009077
Amp2	5.215869 ± 0.7144271
Br2	2.5053 ± 0.21981
En2	4.160 ± 0.0793
Amp3	8.070220 ± 0.8404783
Br3	3.9340 ± 0.50320
En3	6.236 ± 0.0426
Angle Offset	5.000 ± 1.0870
n of Cauchy Substrate @ 632.8 nm	1.50528

0.50 N₂/Ar 90W

j95 (Vidrio)	
MSE	5.891
Roughness	5.16 ± 1.653 nm
Thickness # 1	63.36 ± 3.350 nm
Einf	1.548 ± 0.1126
UV Pole Amp.	3.7428 ± 1.44833
UV Pole En.	6.858 ± 0.1275
IR Pole Amp.	2.2669 ± 0.29375
Amp1	15.498913 ± 2.1164398
Br1	1.2159 ± 0.01698
En1	0.829 ± 0.0164
Amp2	4.348215 ± 0.3667269
Br2	5.3172 ± 0.09840
En2	5.640 ± 0.0559
Angle Offset	-4.188 ± 1.2965
n of Cauchy Substrate @ 632.8 nm	1.50528