



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

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

**ESTUDIO DEL ENVENENAMIENTO DEL BLANCO EN PULVERIZACIÓN
CATÓDICA REACTIVA CON MAGNETRÓN MEDIANTE ESPECTROSCOPIA
DE UN ROMPIMIENTO INDUCIDO POR LÁSER**

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

PRESENTA:

KEVIN RENATO MALDONADO DOMÍNGUEZ

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, B.C. A 14 DE DICIEMBRE 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central

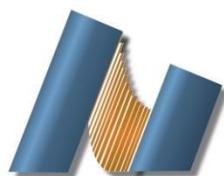


UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

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.



Tesis sustentada por

Kevin Renato Maldonado Domínguez

y aprobada por el Comité Tutor

Dr. Roberto Sanginés de Castro
Tutor principal

Dr. Roberto Machorro Mejía
1^{er} Miembro

Dr. Stephen Muhl Saunders
2^{do} Miembro

Jurado asignado para el examen profesional

Presidente: Dra. Margarita Rivera Hernández

Secretario: Dra. Noemi Abundiz Cisneros

1^{er} Vocal: Dr. Roberto Sanginés de Castro

2^{do} Vocal: Dr. Santiago Camacho López

3^{er} Vocal: Dr. Hugo Martín Sobral



Kevin Renato Maldonado Domínguez © 2022

Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor y director de la tesis.

Resumen

La pulverización catódica reactiva con magnetrón es un proceso comúnmente utilizado para depositar recubrimientos de compuestos tales como óxidos, nitruros y carburos metálicos sobre diversos sustratos. En condiciones óptimas, el proceso de pulverización obtiene tanto una alta tasa de depósito como una composición estequiométrica de la película. Sin embargo, un suministro alto de gas reactivo, aunque permite la formación de una película de composición estequiométrica, por lo general provoca el recubrimiento de la superficie del blanco. Este proceso superficial se conoce como envenenamiento del blanco y causa una reducción significativa de la tasa de depósito. En este trabajo, proponemos estudiar el envenenamiento de un blanco de silicio mediante las imágenes basadas en la espectroscopia de un rompimiento inducido por láser (*LIBS – imaging* por sus siglas del inglés *laser induced breakdown spectroscopy imaging*).

LIBS – imaging es un método de análisis elemental no invasivo que permite analizar muestras *in situ*. Esta técnica recopila y analiza la luz de un plasma de ablación mediante espectroscopia de emisión óptica (OES). Lo cual conlleva a que la técnica no requiera tener que preparar la muestra; además, el estado de agregación de la muestra y su medio no son fundamentales para emplear la técnica.

Para estudiar el envenenamiento del blanco se realizaron depósitos por pulverización catódica reactiva con magnetrón de películas delgadas a base de silicio, con nitrógeno u oxígeno como gases reactivos a distinta concentración y presión. Al finalizar las condiciones de depósito de cada película delgada, se mapeó por LIBS la superficie del blanco *in situ*, comenzando en el centro y terminando cerca del borde externo del blanco. Luego, se analizaron los datos de espectroscopia para visualizar la posible relación entre la posición ablacionada del blanco y las líneas de emisión de sus constituyentes atómicos.

Mediante microscopia confocal se observó que la información relevante estaba contenida en el primer pulso láser, y mediante un análisis de componentes principales (PCA) se determinó que es plausible agrupar para condiciones similares de envenenamiento entre las líneas de emisión, la posición de ablación del blanco y el grado de envenenamiento. Por lo tanto, las imágenes basadas en *LIBS* demostraron ser útiles para hacer inferencias sobre el envenenamiento del blanco.

Los resultados de este proyecto de tesis fueron presentados con el poster “PV – 64” del XV Congreso Internacional de Superficies, Materiales y Vacío, Puerto Vallarta, Jalisco, el 28 de septiembre, 2022.

Palabras clave: *Pulverización catódica con magnetrón, envenenamiento del blanco, imágenes basadas en LIBS, análisis de componentes principales.*

Abstract

Reactive magnetron sputtering is a commonly used process to deposit compound thin-film coatings on various substrates, such as metal oxides, nitrides, and carbides. Optimal processing conditions may render high deposition rate and stoichiometric film composition. However, while an excessively high supply of reactive gas will allow the formation of the stoichiometric composition film, it may prompt formation of the compound at the target. This target compound formation is known as target poisoning, and it may significantly reduce the deposition rate. In this work, we propose to study the poisoning of a silicon target by Laser Induced Breakdown Spectroscopy Imaging (LIBS – imaging).

LIBS – imaging is an all-optical elemental analysis method that analyzes a sample *in situ*. This technique collects and analyzes the light of an ablation plasma using optical emission spectroscopy (OES). Thus, the technique does not require the sample to have a previous preparation; additionally, the sample state of matter and its medium are not fundamental to the process.

To study target poisoning, reactive magnetron sputtering silicon oxide and nitrite thin-films were deposited with nitrogen and oxygen as reactive gasses at different gas rate and working pressure. For each thin-film deposit condition, LIBS mapped the target step-by-step and *in-situ*, starting at the center and ending before the edge of the magnetron shield. The spectroscopy data were subsequently analyzed to determine the possible relationship between the target’s ablated position and the emission lines of its constituents.

Confocal microscopy showed that the compound information was contained in the first laser pulse. Accordingly principal component analysis (PCA) was performed to examine if grouping conditions were plausible to similar deposition conditions, so that a direct relationship was inferred between the emission lines, the target’s position, and its poisoning degree. Therefore, LIBS – imaging may be used to make inferences about target poisoning.

The results of this thesis project were presented in the PV – 64 poster at the “XV International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum” in Puerto Vallarta, Jalisco, September 28th, 2022.

Keywords: *Reactive magnetron sputtering, target poisoning, LIBS - imaging, principal components analysis.*

Agradecimientos

Ante todo, quiero agradecer a mis padres Ana y Raymundo por su amor y paciencia desmesurada, mismos actos desinteresados que mostraron al recibirme con los brazos abiertos ante la incertidumbre generada por la pandemia.

A mi prometida Gabriela por ser y estar.

A la UNAM, en especial al Centro de Nanociencias y Nanotecnología por facilitarme el uso de las instalaciones y equipo para realizar este trabajo.

Al CONACYT por la beca otorgada (CVU: 986478) durante la realización de mis estudios de la maestría.

Al proyecto PAPIIT-UNAM: IG101220, por el financiamiento de este trabajo.

Al Dr. Roberto Sanginés de Castro, por incluirme en este proyecto el cual a pesar de presentar dificultades fue divertido.

Al Dr. Roberto Machorro Mejía y al Dr. Stephen Muhl Saunders, 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 muy acertadas sugerencias en este trabajo.

A la Dra. Margarita Rivera por facilitar las mediciones de SEM y EDS realizadas por el Dr. Samuel Tehuacanero Cuapa, técnico del microscopio JEOL JSM-7800F en el Instituto de Física.

Al Dr. Wencil José de la Cruz Hernández por facilitarme las mediciones de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) realizadas por el M.C. Ángel Regalado Contreras.

A María Isabel Pérez Montfort por ayudarme a traducir y mejorar la redacción del resumen.

Agradezco a cada uno de los miembros del Laboratorio de Síntesis y Análisis Óptico de Materiales (SAOM-Lab) y adjuntos por permitirme continuar en este excelente grupo de trabajo. Quiero hacer menciones especiales al M.C. Ramón Rodríguez López por sus auxiliarme en mis experimentos y análisis de datos; a la Dra. Noemi Abundiz Cisneros por no sólo contribuir a mi crecimiento profesional durante el posgrado, sino que también por auxiliarme con los análisis de elipsometría espectroscópica; y a la Dra. Angélica Gancedo por auxiliarme con el análisis de datos de XPS.

TABLA DE CONTENIDO

Portada	i
Resumen	ii
Abstract	iii
Agradecimientos	iv
TABLA DE CONTENIDO	v
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Antecedentes.....	3
2. MARCO TEÓRICO	5
2.1. Pulverización catódica con magnetrón.....	5
2.1.1. Rendimiento de la pulverización catódica con magnetrón.....	7
2.1.2. Transporte del material extraído de la pulverización.....	8
2.1.3. Crecimiento de películas delgadas.....	8
2.2. Plasma.....	11
2.2.1. Concepto de plasma.....	11
2.2.2. Plasma en la pulverización catódica reactiva con magnetrón.....	14
2.2.3. Plasma inducido por láser.....	20
2.3. Diagnóstico de plasmas.....	22
2.3.1. Espectroscopía de emisión óptica.....	22
2.3.2. Caracterización <i>in-situ</i> del plasma en el proceso de la pulverización catódica.....	23
2.3.3. Imágenes basadas en LIBS.....	24
2.3.4. Análisis de componentes principales (PCA).....	26
2.4. Caracterización de las películas delgadas.....	28
2.4.1. Elipsometría espectroscópica.....	28
2.4.2. Microscopio electrónico de barrido (SEM).....	30
2.4.3. Espectroscopía de dispersión de energía (EDS).....	31
2.4.4. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	32
3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	33
3.1. Hipótesis.....	33
3.2. Objetivo general.....	33
3.3. Objetivos particulares.....	33
4. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	34
4.1. Descripción del arreglo experimental.....	34
4.2. Curvas de caracterización del sistema de pulverización catódica reactiva DC.....	36
4.2.1. Monitoreo de estabilidad del plasma de la pulverización catódica mediante OES.....	37

4.3.	Envenenamiento del blanco en la pulverización catódica reactiva	37
4.4.	Espectros de emisión del mapeo de blancos.	38
4.4.1.	Obtención de espectros de emisión de blancos comerciales de referencia.	40
4.4.2.	Esquema general para la obtención de imágenes basadas en LIBS.	40
4.5.	Depósito de películas delgadas y su caracterización <i>in – situ</i>	41
4.5.1.	Depósitos de películas delgadas mediante pulverización catódica reactiva.	41
4.5.2.	Elipsometría espectroscópica (<i>in – situ</i>).	41
4.5.3.	Esquema general para la obtención de películas delgadas.	41
4.6.	Caracterizaciones adicionales del blanco.	42
4.6.1.	Perfil de ablación mediante microscopía confocal.	42
4.6.2.	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).	42
4.7.	Caracterización de películas delgadas posteriores al depósito.	42
4.7.1.	SEM y EDS.	42
5.	RESULTADOS Y DISCUSIONES	43
5.1.	Identificación de líneas espectroscópicas en LIBS.	43
5.1.1.	Microscopía confocal	44
5.2.	Caracterización del sistema de pulverización catódica.	45
5.2.1.	Curvas de caracterización de voltaje.	45
5.2.2.	Curvas de caracterización de líneas de emisión en el plasma.	46
5.2.3.	Envenenamiento del blanco.	47
5.3.	Líneas de emisión del plasma de ablación.	47
5.3.1.	Intensidad de líneas de emisión.	49
5.4.	Mapeo del blanco por ablación.	49
5.4.1.	Imágenes basadas en LIBS.	49
5.4.2.	Análisis de componentes principales (PCA)	52
5.4.3.	XPS del blanco envenenado con Nitrógeno.	56
5.5.	Caracterización de películas delgadas.	58
5.5.1.	Elipsometría.	58
5.5.2.	Relación entre el monitoreo del depósito y elipsometría.	60
5.5.3.	SEM y EDS de películas delgadas.	61
6.	CONCLUSIONES	63
6.1.	Trabajo futuro.	63
	APÉNDICES	64
	Apéndice 1. Líneas de emisión analizadas durante la pulverización catódica.	64
	REFERENCIAS	65

1. INTRODUCCIÓN

Un recubrimiento, también conocido como revestimiento, es una capa que se aplica a la superficie de un objeto; a la cual se suele denominar sustrato. Existen muchas áreas de las ciencias e ingenierías que emplean recubrimientos tanto para proteger las superficies del desgaste, la corrosión y la descomposición; como para cambiar sus propiedades ópticas, térmicas, químicas, mecánicas, eléctricas y magnéticas [1].

Durante más de medio siglo un tipo especial de recubrimiento ha estado presente en la fabricación de dispositivos electrónicos, recubrimientos ópticos y recubrimientos duros para instrumentos. Estos recubrimientos se conocen como películas delgadas, y se diferencian del resto de recubrimientos por ser nanomateriales bidimensionales. Un nanomaterial bidimensional se define como un material que presenta al menos una dimensión en la escala nanométrica; por lo que en este contexto significa que las películas delgadas presentan una capa de grosor nanométrico [1], [2].

El análisis de mercado de las películas delgadas estimó que su valor monetario rondaba alrededor de los 54.64 mil millones de dólares (USD) en 2019, y espera que ascienda a los 168.59 mil millones de dólares para el 2027. Este análisis de mercado segmenta en cuatro categorías las tecnologías empleadas para la fabricación de películas delgadas: la impresión, procesos de depósito convencionales, deposición física de vapor (PVD, por sus siglas en inglés) y deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés) [3]. Cada uno de estos segmentos proporciona distintas condiciones y mecanismos para depositar películas delgadas, las cuales determinan las propiedades en el material sintetizado. Algunas propiedades controlables durante los procesos de depósito son la composición, la fase cristalina, la orientación, el grosor, la microestructura, las propiedades tribológicas, eléctricas y ópticas [1], [2].

En cuanto a los procesos de PVD podemos generalizar tres etapas básicas realizadas en vacío: la eyección de material vaporizado, su condensación y su nucleación sobre el sustrato. La primera etapa inicia con la creación de especies atómicas y moleculares en fase de vapor. Consecuentemente la segunda etapa consiste en el transporte de las especies en fase de vapor de la fuente del material al sustrato. Y finalmente, la tercera etapa consiste en el crecimiento de la película delgada en el sustrato. La manera con la que se consigue la eyección del material vaporizado generalmente es la que otorga el nombre principal a la técnica PVD empleada; por ejemplo, si el blanco de un material se calienta hasta el punto de evaporar su superficie se le conoce como deposición por evaporación térmica [4].

Otro ejemplo de PVD es la deposición por pulverización catódica o *sputtering*, el cual es un proceso realizado en vacío donde partículas energéticas (iones en su mayoría) golpean la superficie de un blanco. Los átomos del material que componen al blanco son expulsados por un proceso de transferencia de momento. Estos átomos o moléculas son expulsados con energía cinética suficiente como para llegar al sustrato y a las paredes de la cámara; a pesar de las colisiones que pueden suceder en su trayecto. Una vez que las partículas expulsadas llegan a la superficie del sustrato se condensan formando una película delgada [4], [5].

La pulverización catódica en sus inicios fue un fenómeno no deseado que observó por primera vez R. W. Grove en 1852. En sus experimentos Grove realizó pulverización catódica sobre un tubo de descarga de gas en corriente continua para observar los anillos que se formaban por oxidación y reducción con los gases presentes en la cámara, pero también notó que se depositaba material del cátodo en las paredes del tubo [6]. La primera formación de películas delgadas mediante la deposición por pulverización catódica fue presentada por Wright en 1877, donde el blanco de material metálico fue ubicado en el cátodo como fuente del material para formar una película delgada metálica [7], [8].

Actualmente, la deposición por pulverización catódica va siempre de la mano de un magnetrón situado entre el cañón del cátodo y el blanco, como se puede apreciar en la Figura 2.1. Un magnetrón es un arreglo de imanes tales que su campo magnético confina a los electrones cerca de la superficie del blanco elevando el rendimiento de ionización del gas de trabajo [9]. Algunas ventajas que provee el magnetrón es que permite operar el sistema a presiones menores, elevar la tasa de depósito y reducir la impedancia en el plasma. El costo de emplear un magnetrón es que al tener una distribución no uniforme del flujo de iones se genera un desgaste concéntrico en el blanco; conocido comúnmente como surco o *racetrack*, y es considerado una desventaja porque degrada la vida útil del blanco [10].

En la pulverización catódica reactiva con magnetrón además de emplear el gas de trabajo, también se emplea un gas reactivo como el oxígeno o el nitrógeno durante la etapa de depósito. Este gas hace posible formar compuestos entre los átomos expulsados del blanco y las moléculas de gas reactivo. Por consiguiente, podemos obtener óxidos, nitruros, boruros y carburos, entre otros. Sin embargo, la adición del gas reactivo cambia por completo el comportamiento del proceso de pulverización pues tanto la tasa de depósito como la composición de las películas se ven influenciados por el flujo de gas reactivo, y en última instancia por el envenenamiento del blanco [11].

El envenenamiento del blanco se define como la formación de compuesto entre el material del blanco y el gas reactivo sobre la superficie de éste, y es un proceso clave durante el depósito de la película delgada. Se ha obtenido bastante conocimiento en los últimos años sobre los procesos que inducen la formación de compuestos en el blanco, y con éstos se han creado modelos como el de Berg [12], Depla [13]–[15] y J. Cruz [16]. La evolución de los modelos de envenenamiento del blanco ha demostrado su utilidad ante el desarrollo de la deposición por pulverización catódica reactiva al ser cada vez más precisos, con lo cual se podrían optimizar los recursos y tiempos de la fabricación de películas delgadas; o en palabras de J.E. Greene [17]

“...su valor está en permitir al investigador plantear la pregunta '¿qué pasaría si...?' antes de iniciar los experimentos, lo que reduciría en gran medida el número de iteraciones antes de lograr los resultados deseados”.

Sin embargo, a pesar de muchos esfuerzos, el problema principal sigue siendo la cuantificación del espesor de la capa envenenada y su distribución durante la pulverización catódica del magnetrón [18].

Una posible forma de determinar de manera cualitativa la distribución espacial del envenenamiento del blanco *in situ* en la pulverización catódica reactiva con magnetrón puede ser empleando un barrido de la composición elemental basado en la espectroscopía de un rompimiento inducido por láser (LIBS, *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) para determinar la composición de la superficie del blanco en distintas posiciones.

1.1. Antecedentes.

LIBS es un método de análisis elemental totalmente óptico que puede alcanzar una sensibilidad de escala de partes por millón (ppm) con una resolución lateral de $\sim 10 \mu\text{m}$ (o menor) [19]. La técnica de análisis consiste en recolectar y analizar la luz que proviene de un plasma de ablación mediante espectroscopía óptica de emisión (OES) [20].

El proceso que genera al plasma de ablación inicia con la interacción del haz láser con la materia en la superficie de una muestra. Si la fluencia del haz láser es alta, tal que los fotones incidentes del pulso tienen una energía igual o mayor al potencial de ionización de las especies absorbentes entonces comienza una ruptura del material. Tras la ruptura, el plasma se expande hacia afuera en todas las direcciones desde el punto focal volumétrico. Si el plasma de ablación se crea en el vacío se obtiene una expansión adiabática [21], [22].

Existen diversos arreglos experimentales para LIBS debido a la versatilidad de la técnica. En la Figura 1.1 se muestra un esquema general de esta técnica de análisis.

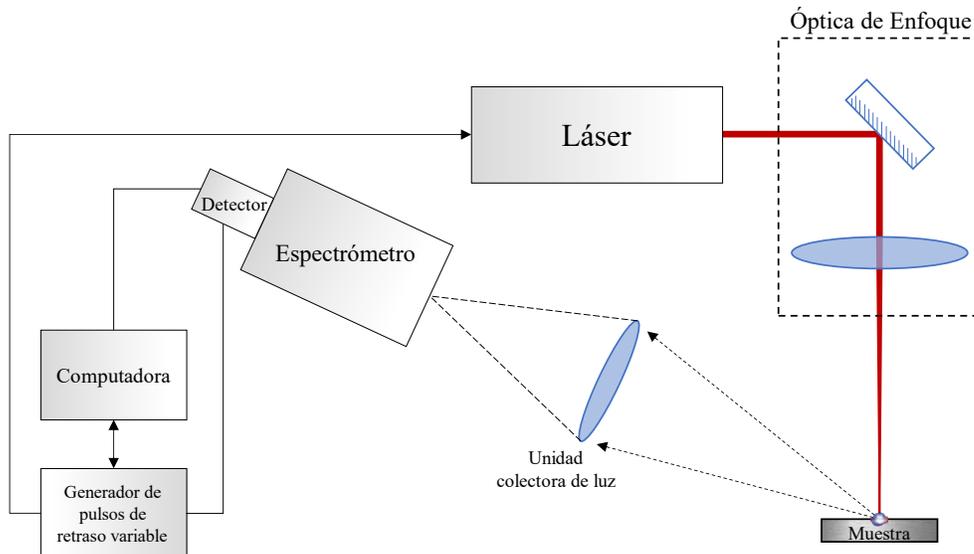


Figura 1.1. Representación esquemática típica de un sistema LIBS, adaptada de [23].

El arreglo de LIBS mostrado requiere de un sistema espectroscópico que pueda sincronizarse con el disparo del láser debido a que el tiempo de vida del plasma es de unos pocos microsegundos. Los sistemas espectroscópicos más usados consisten en un espectrómetro de campo tipo Echelle o uno Czerny-Turner (CT) los cuáles tienen acoplado un dispositivo de carga acoplada (*Charged Couple Device*, CCD) como detector o un CCD con intensificador (ICCD). Actualmente, una opción popular es el uso de espectrómetros compactos CT; p. ej. de marcas como Ocean Optics y Avantes para hacer estudios de LIBS dado que son portátiles, accesibles y poseen un buen rango espectral, como lo reportado en [24]–[26]. Si bien es cierto que la resolución de estos espectrómetros compactos es un orden de magnitud menor que los usualmente usados en LIBS, su carencia puede compensarse mediante el implemento de métodos de análisis estadísticos [27].

Las ventajas de LIBS son diversas en contraste con otras técnicas de análisis elemental, como ya se mencionó esta permite el análisis *in situ* y en tiempo real de una muestra al no requerir preparación previa; además de que no es fundamental el estado de agregación de la materia en el que se encuentre

la muestra. Aunado a lo anterior se pueden realizar investigaciones a distancia y de forma remota como en el caso del *Rover Curiosity* que utiliza un sistema LIBS (ChemCam) para las exploraciones hechas en Marte [28]–[30].

Existen diversos estudios que utilizan LIBS como herramienta para el análisis de materiales en una variedad de industrias que van desde el reciclaje de chatarra y plásticos hasta el análisis de carbón, metales de fundición y componentes electrónicos [31], [32]. Por otro lado, existen áreas emergentes en las que LIBS probablemente jugará un gran papel por ser un gran prospecto para realizar pruebas biomédicas, el análisis forense, la identificación de materiales peligrosos y el análisis de muestras arqueológicas y geológicas [33]–[35].

Por otra parte, Motto-Ros y colaboradores ubican a inicios de la década de los noventa los primeros trabajos que informan sobre la capacidad de LIBS para crear mapas elementales, es decir, imágenes que muestra la distribución espacial de elementos en una muestra [36]. Las imágenes basadas en LIBS se están convirtiendo en una técnica de mapeo elemental prometedora en comparación con otras debido a que conserva las sobresalientes ventajas que conlleva la técnica [37]. Algunos trabajos que se han publicado recientemente son en estudios de mineralogía [38], [39], paleo-climáticos, arqueológicos, metalúrgicos y biomédicos [19]. Por ejemplo, F. Trichard y colaboradores mapearon un catalizador heterogéneo para formar imágenes basadas en LIBS y ver el perfil de concentración de Paladio como se muestra en la figura 1.2.

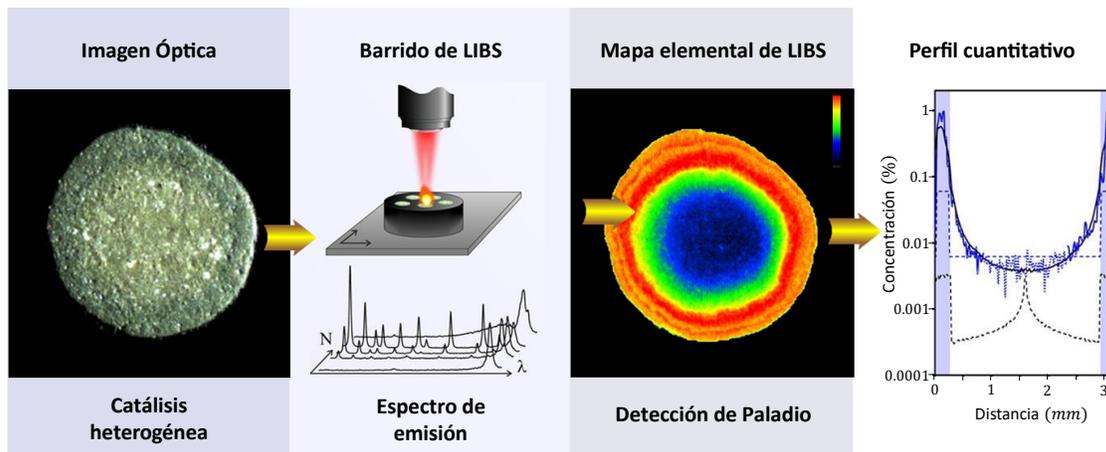


Figura 1.2. Representación esquemática de imágenes basadas en LIBS, adaptada de [40].

El presente trabajo tiene por objeto estudiar la distribución espacial del envenenamiento del blanco en la pulverización catódica reactiva asistida con magnetrón mediante la espectroscopía de un rompimiento inducido por láser. Asimismo, se plantea la correlación de las condiciones de envenenamiento del blanco tanto con las líneas de emisión del plasma que asiste el proceso de depósito como con las propiedades de las películas delgadas.

2. MARCO TEÓRICO

Este capítulo se divide en cuatro secciones. En la primera de ellas se habla de los fundamentos de la pulverización catódica con magnetrón y de cómo el uso de distintos parámetros puede hacer un crecimiento controlado de la estructura de las películas delgadas depositadas con esta técnica. La segunda sección habla de los fundamentos de un plasma y se aterrizan para el caso de la pulverización catódica reactiva con magnetrón y de un plasma de ablación. La tercera sección habla del diagnóstico de plasmas mediante la espectroscopía de emisión óptica y de la formación de imágenes basadas en LIBS. Finalmente, en la cuarta sección se habla de las técnicas que se emplearon en este proyecto para caracterizar las películas delgadas resultantes.

2.1. Pulverización catódica con magnetrón.

El depósito de películas delgadas mediante pulverización catódica con magnetrón inicia cuando el blanco (que forma parte del cátodo) es bombardeado por iones energéticos que provienen de un plasma generado por una descarga luminiscente frente al blanco. Los iones que inciden transfieren su momento a los átomos superficiales del blanco provocando tanto su remoción, como su ganancia de energía cinética que los lleva a la superficie del sustrato (que forma parte del ánodo). Y una vez que se ubican en esta superficie el material empieza a condensarse, generando así una película delgada.

La descarga luminiscente que genera al plasma ocurre cuando se aplica una diferencia de potencial entre el cátodo y ánodo, lo suficientemente grande como para acelerar los electrones libres presentes dentro de la cámara de vacío. Estos electrones adquieren tal energía, que eventualmente ionizan mediante impacto electrónico a los átomos del gas de trabajo; el cuál suele ser argón (Ar), y con ello inicia un efecto de colisiones en cascada que se encargan de mantener el plasma estable. Cuando se emplea una fuente de corriente directa (*Direct Current, DC*) el blanco debe ser un buen conductor eléctrico para que el cátodo pueda crear la diferencia de potencial necesaria para iniciar la descarga.

En la figura 2.1 se muestra el esquema de un sistema de pulverización catódica reactiva DC con magnetrón planar. En éste se puede apreciar que la función del magnetrón es confinar el plasma en la superficie del cátodo, lo cual produce un perfil de erosión (*racetrack*) que puede ser encontrado en el blanco tras varios depósitos [41].

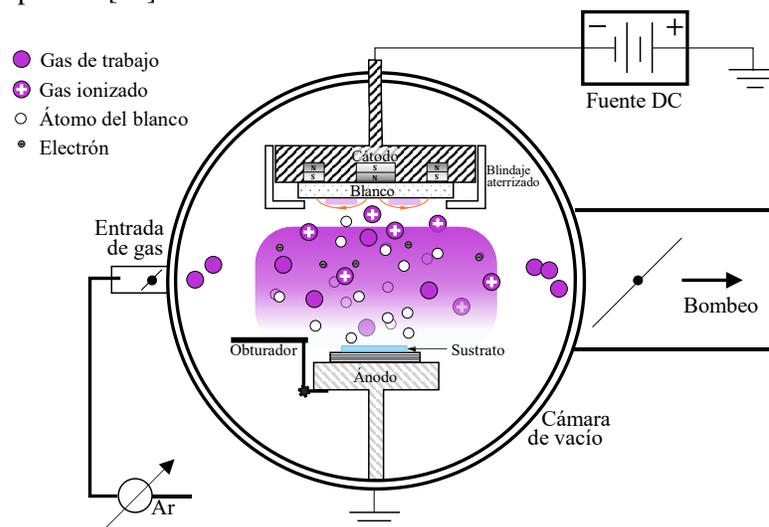


Figura 2.1. Representación esquemática de un sistema de pulverización catódica con magnetrón planar.

Los procesos ocasionados por la pulverización que ocurren sobre la superficie se muestran en la Figura 2.2 donde se hace distinción de la región superficial y una región cercana a ésta. Poco más del 95% de los procesos suelen expresarse en forma de calor y en la región superficial.

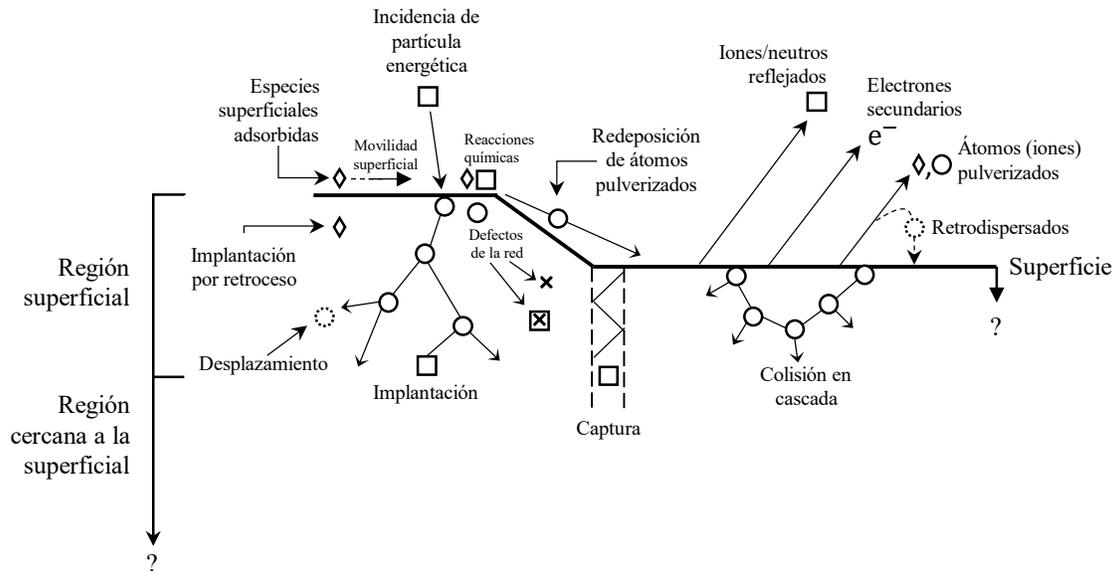


Figura 2.2. Eventos que ocurren en una superficie bombardeada por partículas energéticas de tamaño atómico, adaptado de Mattox [42].

Como puede observarse en la Figura 2.2, las partículas incidentes a la superficie del blanco no solo liberan material del blanco, sino que también pueden reflejarse, implantarse, difundirse en el material (dependiendo de la energía de arribo), desplazarse, crear una cascada de colisiones (al transferir su energía cinética a los átomos superficiales) o liberar electrones [43]. Éstos nuevos electrones se conocen como electrones secundarios y juegan un papel central en el mantenimiento del plasma bajo el paradigma de Thornton debido a que estos son los que ionizan directamente el gas de trabajo y proveen de mayor energía a otros electrones [44]. Dado que la energía cinética de los iones y electrones incidentes se transfiere al blanco en forma de calor es necesario estar enfriándolo de manera continua mediante el flujo de agua que reside en un recirculador que se encuentra en contacto térmico con el blanco a través del cátodo. La superficie fría minimiza la cantidad de calor radiante en el sistema evitando la difusión en el blanco, y con ello poder emplear blancos de aleaciones sin hacer cambios en la composición elemental en la región de la superficie.

Es conveniente estudiar mediante curvas de caracterización cualquier sistema de pulverización catódica para poder ser capaces de depositar la película delgada con las propiedades deseadas. Una curva de caracterización es una observación directa entre las variables que constituyen al sistema, p. ej. la cantidad de flujo másico de gas argón (como variable independiente) contra el voltaje de la fuente (como variable dependiente). En general, se suele fijar como variable independiente el flujo de gases porque es lo que se puede variar de manera más controlada; mientras que las variables dependientes son todas las observadas como consecuencia del cambio del flujo (o razones de flujo); éstas pueden ser las proporcionadas por la fuente de corriente (potencia, voltaje, corriente), la presión de la cámara de vacío, las líneas de emisión o la impedancia del plasma, entre otros. Como ejemplo de esto se tiene el trabajo de R. Rodríguez-Lopez y colaboradores [45] en donde se estudian las curvas de caracterización de nitruro de silicio para dos cámaras de pulverización catódica de distintas geometrías, volúmenes y razones de flujo; entre otros, logrando optimizar los parámetros de ambas cámaras para obtener las películas deseadas.

2.1.1. Rendimiento de la pulverización catódica con magnetrón.

Una forma de caracterizar el proceso de pulverización catódica es midiendo su eficiencia, la cual se conoce como el rendimiento de pulverización (Y). Este es la tasa del número de átomos expulsados del blanco N_a debido al bombardeo de N_i iones provenientes del plasma

$$Y = \frac{N_a}{N_i}, \quad (2.1)$$

este rendimiento es influenciado por diversos factores, tales como: la energía del ion incidente, el ángulo con el que incide, el material del que se compone el blanco y de su estructura cristalina. El rendimiento de pulverización puede ser medido mediante la pérdida de masa del blanco, el decremento de grosor del blanco, la recolección de material pulverizado o la detección de partículas en camino del cátodo al ánodo.

Retomando que la colisión de iones sobre el blanco también produce electrones secundarios, puede definirse una tasa análoga a la Ec. (2.1) conocida como rendimiento de electrones secundarios

$$Y_{ES} = \frac{N_{ES}}{N_i} \quad (2.2)$$

donde N_{ES} es el número de electrones secundarios. Para energías cinéticas menores a 2 keV, el mecanismo de emisión de electrones está determinado principalmente por la energía potencial de los iones que inciden en la superficie del blanco debido a la resonancia y las transiciones de electrones Auger [46].

Para una masa de iones y un blanco determinado, el rendimiento muestra un máximo en función de la energía de los iones, así como una energía mínima conocida como energía umbral [41]. Un modelo empírico del rendimiento de pulverización catódica alrededor de la energía umbral es el propuesto por P. Sigmund [47]

$$Y = \frac{3}{4\pi^2} \alpha \frac{4M_a M_i}{(M_a + M_i)^2} \frac{E}{U_s} \quad (2.3)$$

donde para pulverizar los átomos de la superficie del blanco, la transferencia de momento de la colisión inducida por iones debe superar la barrera de la superficie, dada por la energía de cohesión superficial U_s . Asimismo, M_a y M_i son las masas atómicas del material del blanco y del ion incidente en unidades de masa atómica (uma); E es la energía del ion incidente y α es un parámetro adimensional que depende del cociente de masas y la energía del ion.

Se puede apreciar experimentalmente una tendencia en el rendimiento de pulverización que va en función de la posición del elemento en la tabla periódica; esto si se fija la energía del ion incidente, y se hace incidir en blancos de distintos materiales. Esta tendencia puede ser entendida a partir de la Ec. (2.3), ya que el rendimiento varía respecto a la transferencia de momento, a la energía interfacial, y a las diferencias en la densidad atómica entre diferentes materiales. La diferencia de densidad está en relación directa con el rango de la transferencia de cantidad de movimiento, es decir la profundidad a la que puede llegar a colisionar un ion.

2.1.2. Transporte del material extraído de la pulverización.

El viaje que hace el material pulverizado del blanco hacia el sustrato; si bien es aleatorio, sigue una distribución angular descrita usualmente por la distribución de cosenos; sin embargo, en el transcurso pueden darse colisiones entre las partículas pulverizadas y las moléculas de gas dependiendo del camino libre medio (λ_{clm}). El camino libre medio es la distancia que pueden recorrer las partículas antes de una colisión, y se encuentra a partir de la teoría cinética como lo expresa O'Hanlon en su libro [48]:

$$\lambda_{\text{clm}} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 \rho}, \quad (2.4a)$$

donde d es el diámetro de la partícula y ρ es la densidad (moléculas·m³). A partir de la densidad y la ecuación de estado de un gas ideal podemos obtener otra expresión, tal que

$$\lambda_{\text{clm}} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}, \quad (2.4b)$$

donde tenemos que k es la constante de Boltzmann. Además, se observa que el camino libre medio es inversamente proporcional a la presión (p), y linealmente proporcional a la temperatura (T).

Al hablar del camino libre medio en el plasma de pulverización catódica se debe entender que un mayor número de colisiones (menor camino libre medio) implica que el material llegue al sustrato con menor energía, lo cual se refleja tanto en la porosidad de la película formada como en la intensidad de las líneas de emisión del plasma. Para el cálculo de la Ec. (2.4a) y (2.4b) se empleó el modelo de esferas dura sin contemplar las fuerzas de atracción entre las moléculas. Un tratamiento más riguroso puede encontrarse en el libro de Bello [49] donde desarrolla el λ_{clm} tanto para una mezcla binaria de gases como para electrones y iones en un gas molecular, entre otros.

2.1.3. Crecimiento de películas delgadas.

El crecimiento de películas delgadas por pulverización catódica es un caso de nucleación heterogénea descrito como un proceso cinético de adsorción y difusión que escala a partir de la coalescencia de los núcleos formados y el subsiguiente crecimiento del espesor [50]. Por lo tanto, las propiedades finales de una película delgada al depender de cada etapa de crecimiento también dependen de manera intrínseca de las condiciones de depósito. Es mediante el control de las condiciones de depósito que se pueden obtener películas con una composición, fase y orientación cristalina, microestructura (del bulto, superficie e interfaz), grosor y defectos a selección del usuario.

Algunas de las condiciones de depósito que se pueden controlar son la composición del blanco, la tasa de depósito, la temperatura de depósito, la presión de trabajo (total y parcial, si es que hubiese varios gases en la cámara), el material del sustrato, la posición del sustrato, la geometría del cátodo y ánodo, el modo de pulverización catódica (metálico o envenenado), y en la etapa de enfriamiento hasta la presión y tasa a la que se enfría [51].

Dependiendo de los parámetros de depósito mencionados y de la superficie del sustrato, las etapas iniciales de nucleación y crecimiento pueden describirse como: (a) tipo isla (Volmer-Weber), (b) tipo capa (Frank-van der Merwe), y (c) tipo mixto (Stranski-Krastanov). Estos tipos de crecimiento se muestran en la Tabla 2.1 en función del número de monocapas [52].

Tabla 2.1. Estados iniciales del crecimiento de películas delgadas.

Recubrimiento superficial del sustrato en monocapas (MC)	Volmer – Weber (tipo isla)	Frank – van der Merwe (tipo capa)	Stranski – Krastanov (tipo mixto)
$\theta < 1$ MC			
$1 \text{ MC} < \theta < 2 \text{ MC}$			
$\theta > 2 \text{ MC}$			

En el tipo de crecimiento Volmer-Weber se forman islas tridimensionales separadas en el sustrato debido a que la interacción entre los átomos de la película es mayor que entre la película adyacente y los átomos del sustrato. En el tipo de crecimiento bidimensional de Frank-van der Merwe las capas de material crecen una encima de otra debido a que la interacción entre el sustrato y los átomos de la película es mayor que entre los átomos de la película adyacentes. Finalmente, en el tipo de crecimiento Stranski-Krastanov primero se forman una o dos monocapas, seguidas de islas individuales.

La posterior deposición adicional de material no aumenta simplemente el grosor de la película delgada; sino que, presentan nuevos procesos estructurales. Dado que los átomos incidentes transfieren energía cinética a la red y se convierten en átomos adsorbidos (adátomos). Estos adátomos se llegan a difundir sobre la superficie, intercambiando energía con la red y otras especies adsorbidas, hasta que o se desorben por evaporación o pulverización, o hasta que quedan atrapados en sitios de baja energía de la red. Finalmente, los átomos incorporados reajustan sus posiciones dentro de la red mediante procesos de difusión en bulto. Toda esta dinámica implica los siguientes cinco procesos básicos:

- i) Sombreado.
Una interacción geométrica entre las direcciones angulares de las partículas adsorbidas que llegan y la rugosidad de la superficie en crecimiento. Este efecto es dominante a bajas temperaturas del sustrato (T_S) y ocurre porque el haz de vapor tiene una dirección preferencial.
- ii) Difusión superficial.
Movilidad de moléculas adsorbidas en superficies e interfases como los límites de grano. Este efecto es dominante a temperaturas medias del sustrato (T_S).
- iii) Difusión en bulto.
Movilidad de moléculas adsorbidas en volumen granular. Efecto dominante a una (T_S) alta.
- iv) Desorción.
Es el proceso inverso de la adsorción, y puede producirse por activación térmica, bombardeo de electrones, bombardeo de fotones o pulverización.
- v) Recristalización.
Transición de fase como un cambio completo de orientación del cristal; es dominante cuando se tiene percolación en un espesor de película grande y una (T_S) alta.

Para la mayoría de los metales y dieléctricos, las energías de activación para la difusión están relacionadas con la temperatura de fusión del material (T_f). Por lo que se puede esperar que los procesos dominen en función de diferentes rangos del cociente (T_s/T_f), y con ello se manifiesten como diferencias en las estructuras resultantes de las películas delgadas. Tal es el origen del modelado de crecimiento por medio de zonas estructurales (*Structure Zone Model, SZM*). El modelo más simple de las zonas de crecimiento estructural fue propuesto por Movchan y Demchishin, conocido como MD [53]. En este se describen tres zonas de crecimiento para películas de Ti, Ni, W, ZrO y Al₂O₃ crecidas mediante evaporación por haz de electrones.

Las tres zonas pueden verse en la figura 2.3a en función del cociente (T_s/T_m), y son las siguientes:

- Zona I ($T_s/T_f < 0.3$).

Presenta cristales cónicos con cimas abovedadas que están separados por límites vacíos. La estructura interna de los cristales está mal definida, con una alta densidad de dislocaciones. El diámetro del cristal aumenta con T_s/T_f indicando una energía de activación muy baja que implica muy poca difusión superficial.

- Zona II ($0.3 < T_s/T_m < 0.5$).

Presenta granos columnares separados por límites intercrystalinos claros y densos. Las dislocaciones se encuentran principalmente en las regiones limítrofes. Los tamaños de grano aumentan con T_s/T_m y pueden extenderse a través del espesor del recubrimiento a un alto T_s/T_m .

- Zona III ($0.5 < T_s/T_m < 1$).

Presenta granos equiaxiales con una superficie brillante. Los diámetros de grano aumentan con T_s/T_m y producen una energía de activación correspondiente a la de la autodifusión en bulbo.

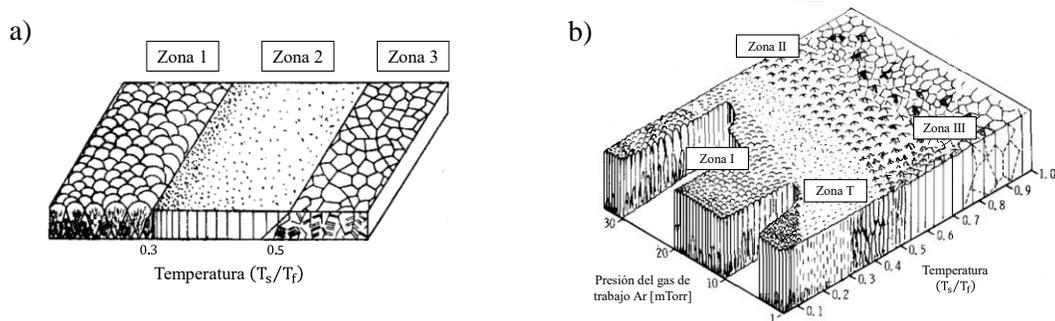


Figura 2.3. Modelos de zonas de crecimiento:

a) Movchan y Demchishin adaptado de [53], b) Thornton adaptado de [54].

Por otro lado, el primer modelo de zonas de crecimiento para películas depositadas por pulverización catódica es el propuesto por Thornton, mejor conocido como modelo TMD por las contribuciones de sus autores: Thornton, Movchan y Demchishin. En éste, las zonas de estructura se definen en términos de los cinco procesos físicos mencionado anteriormente, además de que su modelo usa como segunda variable la presión de gas de trabajo [54].

Este modelo a diferencia del MD hace distinción en una nueva zona de transición denominada como zona T; y puede verse en la Figura 2.3b. La zona T consta de una densa matriz de granos fibrosos mal definidos sin límites vacíos, entre las zonas 1 y 2. Adicionalmente, Thornton observó que los granos columnares en la zona 2 tienden a tener superficies muy facetadas, y que a alto T_s/T_m , las superficies eran lisas, con límites de grano acanalados. La presión del gas de trabajo tuvo poca influencia en la estructura un alto T_s/T_m .

2.2. Plasma.

El proceso central en un plasma es la ionización, lo cual significa convertir partículas neutras en electrones e iones positivos dentro. Por lo tanto, la ionización es el primer proceso colisional que considerar. Existen cinco categorías en las cuales podemos clasificar los mecanismos:

1. Ionización directa por impacto de electrones, como es el caso de la pulverización catódica con fuente DC descrito en la sección 2.1.
2. Ionización por pasos del impacto de electrones, como es el caso de procesos altamente energéticos en los que se pueden volver a excitar especies previamente excitadas.
3. Ionización por colisión de partículas pesadas.
4. Foto – ionización, como es el caso de la ablación láser que se realiza en LIBS donde los fotones inciden con una energía igual o mayor al potencial de ionización de las especies absorbentes entonces el material se convierte típicamente en un plasma de ablación.
5. Ionización superficial, que puede producirse por el calentamiento de una superficie o por el impacto de electrones, iones y fotones a una superficie.

Cabe resaltar que un gas ionizado puede no ser un plasma, y es lo que se discutirá a continuación.

2.2.1. Concepto de plasma.

Un plasma se define como un gas *cuasineutral* de partículas cargadas y neutras que exhiben un *comportamiento colectivo* debido a las interacciones de largo alcance de Coulomb y campos electromagnéticos subyacentes al plasma [55]. Por comportamiento colectivo se debe entender que se tienen movimientos en el plasma que dependen no solo de las condiciones locales sino también del estado del plasma en regiones remotas. Sin embargo, no todos los gases que contienen partículas cargadas se pueden clasificar como plasmas, ya que se deben satisfacer ciertos criterios.

El primer criterio para definir la existencia de un plasma es que las dimensiones (L) físicas del sistema deben ser mucho mayores que la longitud de Debye (λ_D), esto es: $L \gg \lambda_D$; con lo cual se existe un apantallamiento que permita la cuasineutralidad macroscópica en el sentido de que el número de electrones sea igual al número de iones: $n_e = Zn_i$. El segundo criterio plantea que es necesario que el número de electrones dentro de la esfera Debye (N_D) sea mucho mayor a 1: $N_D \gg 1$ porque la distancia promedio entre electrones debe ser muy pequeña en comparación con λ_D . Y finalmente el tercer criterio requiere que el gas sea regido por fuerzas electromagnéticas, por lo que si (ω) es la frecuencia angular de las oscilaciones del plasma y (τ) es el tiempo medio entre colisiones con átomos neutros, se requiere que su producto sea mayor a 1: $\omega\tau > 1$.

Los procesos entre partículas elementales que suceden en estas transiciones pueden ser subdivididos en dos clases: colisiones elásticas y colisiones inelásticas. Las colisiones elásticas son aquellas en las que las energías internas de las partículas que colisionan no cambian; por lo tanto, la energía cinética total también se conserva. Todas las demás colisiones, como la ionización, por ejemplo, son inelásticas. La mayoría de las colisiones inelásticas dan como resultado la transferencia de su energía cinética a la energía interna de los vecinos con los que chocan [56].

Transiciones colisionales.

Los procesos colisionales suelen ser descritos mediante la sección transversal de interacción $\sigma(v)$ que indica la probabilidad de que un evento de dispersión ocurra. Y puede interpretarse como un par de círculos imaginarios de área σ , que se mueven juntos. Si el centro de un círculo llegase a cruzar el círculo del otro, entonces tiene lugar una colisión. Dependiendo de la energía de los estados involucrados y la energía cinética del electrón se pueden llevar a cabo distintas colisiones.

Si bien hay colisiones por iones y electrones (e^-), en la Tabla 2.2 se consideran sólo las ocasionadas por impacto electrónico debido a que estas al son las más frecuentes y energéticas. Aquí los átomos M, N representan estados base, M^*, N^* estados excitados, y M^+, N^+ estados ionizados.

Tabla 2.2. Tipo de colisiones electrónicas [57].

Transición	Mecanismo
Ionización	$e^- + M \rightarrow M^+ + 2e^-$
Recombinación	$e^- + M^+ \rightarrow M$
Adhesión	$e^- + M \rightarrow M^-$
Excitación/desexcitación	$e^- + M + \Delta E \rightleftharpoons M^* + e^-$
Disociación	$e^- + MN \rightarrow M^* + N^* + 2e^-$
Disociación por ionización	$e^- + MN \rightarrow M + N^+ + 2e^-$
Disociación por adhesión	$e^- + M_2 \rightarrow M^+ + M^- + e^-$

La colisión que toma mayor relevancia para OES es la excitación y desexcitación por impacto electrónico donde ΔE representa la energía cinética transferida al electrón o desde el electrón, y es la diferencia de energía del estado final e inicial respectivamente, equivalente a $E_2 - E_1$. De manera análoga a los coeficientes de Einstein de los procesos radiativos se pueden encontrar los coeficientes de excitación y desexcitación de los procesos colisionales que dependen tanto de la masa del electrón m_e , el momento de transición del átomo para el par de estados involucrados, y de la velocidad umbral v_u del electrón. Por conservación de energía se tiene que la energía cinética es igual a la diferencia energía de excitación mediante la relación

$$\frac{1}{2} m_e v_u^2 = E_2 - E_1. \quad (2.5)$$

Podemos relacionar la $\sigma(v)$ con la tasa de transición colisional (C), al considerar la integral de un electrón que incide sobre la cara de un cilindro de área unitaria $N\sigma(v)$ y longitud v en un tiempo determinado. Al integrar v con respecto a la densidad electrónica $dN_e(v)$ tenemos

$$C = N \int_0^\infty v\sigma(v)dN_e(v) = NN_e \int_0^\infty v\sigma(v)f(v)dv = NN_e \langle v\sigma(v) \rangle, \quad (2.6)$$

donde $f(v)$ es la distribución de velocidades de Maxwell del electrón.

Entonces podemos definir las tasas colisionales en términos de los coeficientes de excitación y desexcitación como

$$C_{ij} = NN_e \langle v\sigma_{ij}(v) \rangle, \quad (2.7a)$$

$$C_{ji} = NN_e \langle v\sigma_{ji}(v) \rangle, \quad (2.7b)$$

respectivamente.

Transiciones radiativas.

Un proceso radiativo se define como la emisión de una partícula a partir de una partícula elemental que continúa existiendo. Esto suele suceder cuando un fermión emite un bosón; p. ej., cuando un átomo emite un fotón debido a una transición electrónica [58].

Existen tres tipos de transiciones radiativas que se muestran en la Figura 2.4 y se describen a continuación:

1. Absorción

En el que la molécula o átomo (M) absorbe una cantidad de radiación y se excita de j a i .



donde M^* representa la especie excitada.

2. Emisión Estimulada

En este se requiere estimular a la molécula o átomo (M^*) para inducir una desexcitación de i a j



3. Emisión Espontánea

En el que M^* que se encuentra en el estado i decae de forma espontánea a un nivel de menor energía y emite un fotón

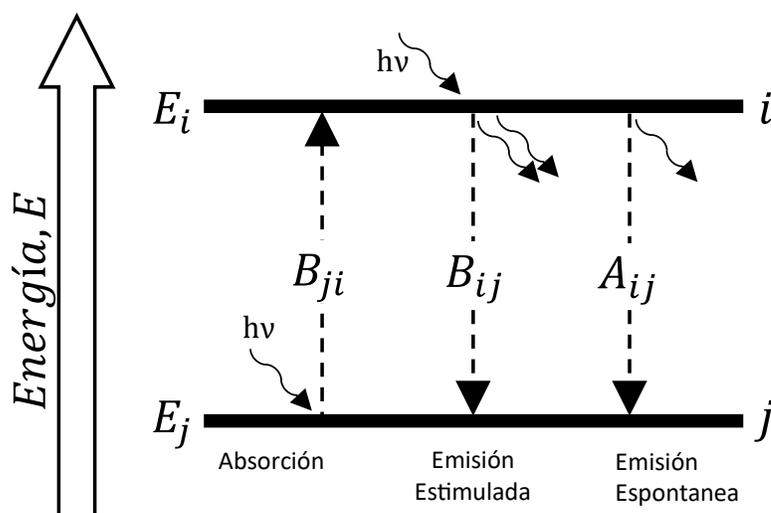


Figura 2.4. Transiciones radiativas por interacciones luz – materia.

Los tres números B_{ji} , B_{ij} , A_{ij} se conocen como coeficientes de Einstein, y están relacionados con las probabilidades de absorción inducida, emisión estimulada y emisión espontánea respectivamente.

2.2.2. Plasma en la pulverización catódica reactiva con magnetrón.

La técnica de pulverización catódica descrita antes solo considera una atmósfera de gas inerte, evitando la captura y acumulación de carga en su superficie ocasionada por el bombardeo de iones. Sin embargo, es posible introducir otros gases reactivos a la cámara para promover que reaccionen químicamente con los átomos del blanco, obteniendo así materiales compuestos tanto en la región superficial del blanco como en la película delgada depositada en el sustrato. A esta nueva modalidad de depositar compuestos se le conoce como: pulverización catódica reactiva con magnetrón.

La introducción de un gas reactivo induce una mayor captura de iones del gas reactivo, provocando un alto gradiente de concentración química ("potencial químico") y si la especie incidente es soluble en el material del blanco puede darse una alta tasa de difusión de las especies incidentes. Por ejemplo, esto se utiliza con ventaja en los procesos de "nitruración por plasma", donde el bombardeo de iones limpia la superficie; y a una temperatura moderada se permite la difusión de nitrógeno en el material, reaccionando con parte del material base para formar una capa gruesa de nitruro [59].

Las reacciones del plasma siguen los procesos descritos en la Tabla 2.2 entre otros, y son ocasionados por tres distintas instancias: (1) la reacción del material del blanco con una especie gaseosa, (2) la reacción con una especie adsorbida, o (3) la reacción con una especie de co – depósito. El gas reactivo puede estar en estado molecular (p. ej., N_2 , O_2) o puede "activarse" para formar una especie químicamente más reactiva o fácil de adsorber (p. ej., N , O , N^+ , O^+ , etc.). Por lo general, los gases reactivos tienen masas atómicas bajas ($N = 14$, $O = 16$ uma), por lo que, no son efectivos para la pulverización catódica. Es por lo anterior que también se emplea gas argón ($Ar = 40$ uma) como gas inerte más pesado, para auxiliar en la pulverización catódica.

En la deposición por pulverización catódica reactiva DC con magnetrón por lo general se busca evitar el excesivo envenenamiento del blanco, que es la formación de capa gruesa de compuesto en la superficie del blanco. Si bien es un efecto necesario para constituir la película delgada con la composición deseada, un alto grado de envenenamiento reduce en gran medida tanto el rendimiento como la eficiencia de la pulverización; por consiguiente, la tasa de depósito se ve reducida tal como se muestra en el modo envenado de la curva de caracterización de la Figura 2.5a.

Una forma de controlar el envenenamiento del blanco es configurando la pulverización mediante el control de la disponibilidad del gas reactivo y la velocidad de pulverización, de tal modo que haya suficientes especies reactivas para reaccionar con la superficie del blanco, formando el compuesto deseado y depositando la película, pero no tanto como para envenenar en exceso la superficie del blanco. Esto se logra empleando un controlador de flujo másico (*Mass Flow Controller*, MFC) para la entrada de gas reactivo, un medidor y controlador de la presión de la cámara; y, por último, mediante el monitoreo *in-situ* de las condiciones óptimas a través de una curva de caracterización empleando espectrometría de masas, espectroscopía óptica de emisión o la impedancia de descarga del plasma. Sin embargo, al hacer una curva de caracterización para un sistema de pulverización reactivo se tiene un efecto de histéresis, consecuencia del envenenamiento del blanco.

En la figura 2.5a se muestra un esquema ilustrativo de las distintas variables del proceso de depósito en función del flujo de gas reactivo; y en todas puede observarse un comportamiento de histéresis; asimismo, en la figura 2.5b se muestra un ejemplo de algunas de las variables que reporta Cruz y colaboradores [16], donde las unidades que emplea el MFC son centímetros cúbicos estándar por minuto (*standard cubic centimeter per minute*, sccm).

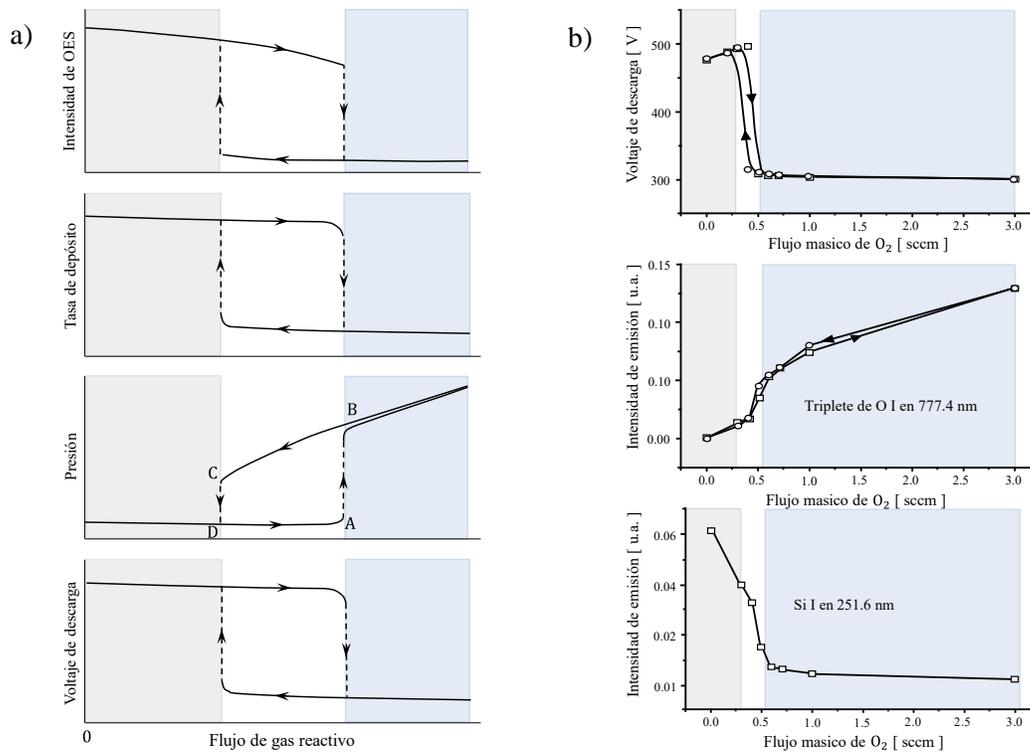


Figura 2.5. Curvas de caracterización:

(a) esquemas representativos de [60], [61], (b) datos adaptados de [16].

■ Modo metálico, □ Modo de transición, ■ Modo envenenado.

El efecto de histéresis que se observa es consecuencia directa del incremento en la tasa de flujo de gas reactivo que ingresa a la cámara de vacío, lo cual a su vez provoca un fuerte aumento en la presión parcial de gas reactivo de A a B en la Figura 2.5a. La tasa de depósito, la corriente de descarga y la intensidad de las líneas de emisión del material del blanco cambian bruscamente.

Un mayor aumento en la tasa de flujo de oxígeno conduce a un aumento constante (lineal) en la presión parcial de oxígeno que se muestra en el modo envenenado de la presión de la cámara. Esta es paralela a la curva de bombeo y se encuentra debajo de ella. En esta región tanto la tasa de depósito, el voltaje de descarga y la emisión OES del material del blanco permanecen en su mínimo y sin cambios.

Por un lado, cuando se empieza a reducir la tasa de flujo de gas reactivo la presión parcial de oxígeno cae constantemente de B a C, mientras que por otro lado la tasa de deposición, el voltaje de descarga y la emisión del material del blanco permanecen sin cambios. La capa de compuesto en la superficie del blanco se rompe en C. Debido a la mayor tasa de depósito del material proveniente del blanco, la presión parcial de oxígeno cae a D.

Varios autores han propuesto modelos para explicar los efectos del envenenamiento. A continuación, se presenta de manera breve el modelo de Berg [61] por ser una primera aproximación; y posteriormente el modelo propuesto por Depla y colaboradores [62] que es más reciente e incorpora el efecto de la implantación de iones reactivos. Asimismo, se presenta la validación de estos modelos mediante la simulación de la evolución del envenenamiento de un blanco de silicio con oxígeno como gas reactivo por Cruz y colaboradores [16].

i. Modelo de Berg [61].

Este modelo se basa en ecuaciones de equilibrio, siendo la primera ecuación de balance la relacionada con el flujo de gases. Ésta establece que el flujo de gas reactivo introducido en el sistema de vacío (Q_{tot}) es la suma de tres componentes

$$Q_{\text{tot}} = Q_P + Q_T + Q_C, \quad (2.11)$$

el flujo de gas reactivo a la bomba (Q_P), y el número de moléculas de gas reactivo consumidas por reacciones tanto en el blanco (Q_T) como en el sustrato y alrededores (Q_C), como se ve en la figura 2.6a.

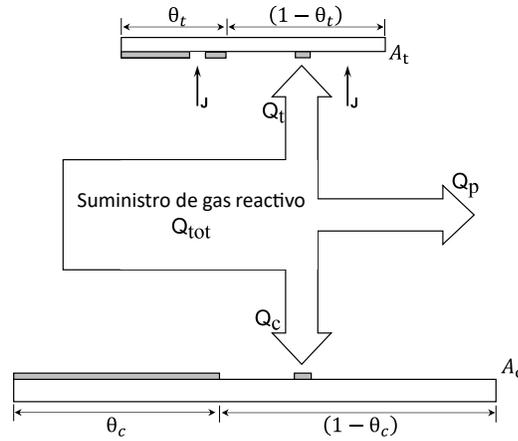


Figura 2.6. Flujo de gas reactivo.

El flujo de gas reactivo hacia la bomba depende únicamente la velocidad de bombeo S y de la presión parcial del gas reactivo P , y se puede expresar como

$$Q_P = SP. \quad (2.12)$$

La reacción en el sustrato entre las moléculas de gas reactivo y el material del blanco depositado es descrita como un proceso de quimisorción. Por lo tanto, el flujo hacia el sustrato dependerá de la cobertura de gas reactivo en la fracción de área colectora θ_c . También dependerá del coeficiente de adherencia del gas reactivo α_c y del área colectora A_c . Este último expresa el área de todas las superficies sobre las que se produce el depósito.

$$Q_C = \alpha_c F (1 - \theta_c) A_c, \quad (2.13)$$

donde el área colectora se refiere a todo el sistema excepto al blanco, F es el flujo de moléculas de gas reactivo hacia esta área, y se define como

$$F = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}}, \quad (2.14)$$

donde m es la masa molecular del gas reactivo, T su temperatura y k la constante de Boltzmann.

Por otra parte, en el blanco sólo se considera la quimisorción de gases reactivos, tal que

$$Q_T = \alpha F (1 - \theta_t) A_t. \quad (2.15)$$

ii. Modelo de Depla [62].

Depla y colaboradores fundamentan su modelo en el cambio de cinética del blanco al describir dos nuevos mecanismos en Q_T . Estos son la implantación de iones reactivos directos y la activación de átomos quimisorbidos en el blanco. El perfil que se emplea para describir la implantación de iones con relación a la profundidad de penetración es el de una distribución gaussiana (ec. 2.16) como se muestra en la Figura 2.7a

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \exp \left[-\left(\frac{x - R_p}{\sqrt{2}\Delta R_p} \right)^2 \right], \quad (2.16)$$

donde se le atribuye el valor medio al rango de iones proyectados (R_p) y la desviación estándar al rango de iones rezagados (ΔR_p).

Este modelo hace distinción entre la región superficial (s) y la región cercana a la superficie (b), como se muestra en la Figura 2.2; asimismo, la profundidad máxima de implantación (D) es definida como $R_p + 3\Delta R_p$. En particular, en la Figura 2.7b se considera la fracción metálica del blanco θ_{ms} , la fracción compuesta en la región de la superficie θ_{rs} , y en la interfaz entre la región cercana a la superficie y la región superficial, ubicada en s , la fracción compuesta en la región cercana a la superficie está representada por θ_{rb} . Por otra parte, en la Figura 2.7c se muestra adicionalmente la contribución de la fracción compuesta formada por quimisorción en la zona superficial dada por θ_{cs} .

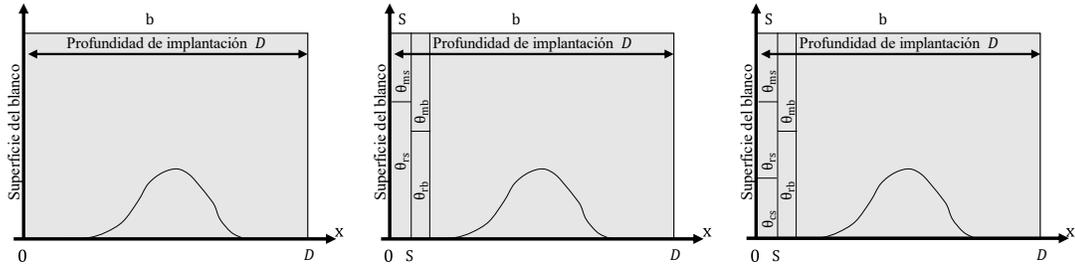


Figura 2.7. Visión general del modelo de envenenamiento de Depla.

- a) Implantación de iones reactivos sin reacción química, (b) Implantación de iones con reacción química, (c) Implantación de iones directos y con reacción química, y quimisorción en la superficie del blanco.

Usando la descripción del blanco de la Figura 2.7 y una descripción dinámica de las nuevas consideraciones, Depla y sus colaboradores llegan a condiciones estacionarias donde obtienen de nuevo el modelo de Berg junto con sus contribuciones como

$$Q_T = \left(\alpha F \theta_{sm} - \frac{I \beta \theta_{sc}}{2} + \frac{z}{2} Y_s \theta_{rb} \right) A_t, \quad (2.16)$$

donde z se define por la estequiometría del compuesto MR_z con M el metal y R el gas reactivo.

La ecuación 2.16 tiene en consideración la energía de activación de los átomos quimisorbidos en el blanco que dependerá de la densidad de corriente iónica I , y el rendimiento de activación β . Finalmente, también se incluye la implantación de iones reactivos directos. En este mecanismo, el compuesto se forma en la región cercana a la superficie del blanco y, debido a su erosión, alcanza la superficie.

iii. Simulación de Cruz y colaboradores [16].

Dado que el envenenamiento del blanco también produce una caída en la tasa de depósito (ver Figura 2.5a) la cual afecta la distribución del espesor de la película sobre el sustrato, Cruz y colaboradores estudiaron la distribución del espesor de una película delgada crecida a partir de un blanco de silicio con diferentes cantidades de flujo másico de gas reactivo; para la simulación de sus resultados se empleó un algoritmo de co-pulverización reactiva (Co-SS Rm). Su modelo asume que, durante la pulverización catódica reactivo con magnetrón, los átomos del blanco que se depositan en el sustrato solo se emiten desde un surco denominado *racetrack*, ver Figura 2.8a. El área de esta región es definida por los radios R_1 y R_2 , denominados borde interior y exterior del racetrack, donde R_1 corresponde al borde interior por ser el más cercano al centro del blanco como se muestra en la Figura 2.8b.

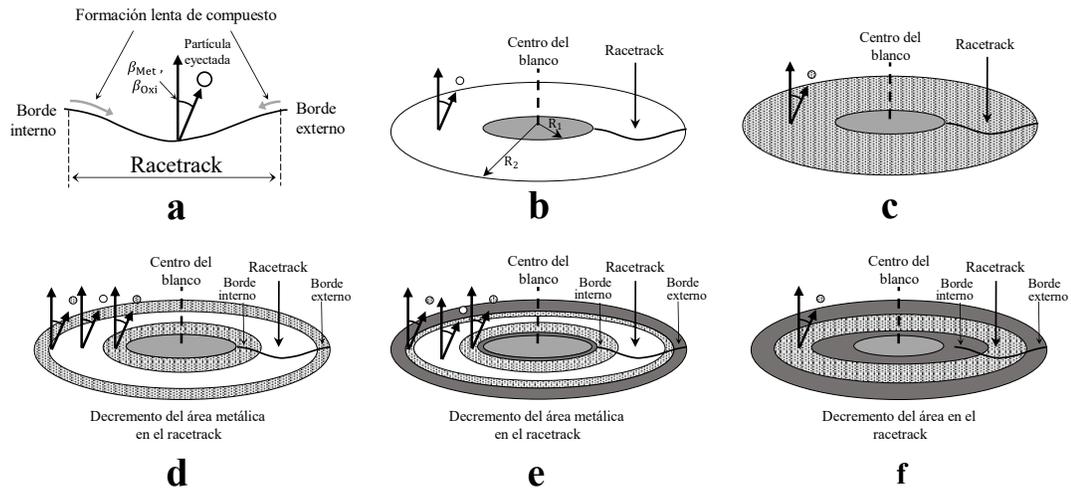


Figura 2.8. Modelo de crecimiento del racetrack.

(a) Sección transversal del racetrack, (b) Caso I: Racetrack metálico, (c) Caso II: Racetrack completamente envenenado, (d) Caso III: Eyección de partículas metálicas del racetrack y partículas de compuesto del centro y borde exterior, (e) Caso IV: Se distingue del caso III al no eyeccionar partículas de la capa gruesa del compuesto, (f) Caso V: Eyección de compuesto sólo del racetrack y zonas remanentes que no contienen compuesto grueso.

Área metálica: Área de compuesto: Área de compuesto grueso:
 Átomos pulverizados del compuesto: Átomos pulverizados del elemento puro:

En este modelado se utiliza la distribución $\cos^n(\beta)$ porque proporciona una descripción precisa del flujo de vapor molecular a través de las pequeñas aberturas que componen al racetrack, donde β es el ángulo de eyección relativo a la normal de la superficie, y el parámetro n es un parámetro de ajuste que relaciona la geometría de la abertura con la distribución angular de los átomos expulsados. El Co-SS resuelve la ecuación para el flujo de átomos pulverizados

$$\Phi = Y_M \cos^n M \beta + Y_P \cos^n P \beta \quad (2.17)$$

donde el subíndice M denota la contribución de la superficie metálica, y P la envenenada. Dado que la distribución del espesor en el sustrato brinda información tanto sobre la expulsión de los átomos del blanco como de sus colisiones en la fase gaseosa, el valor de n también podría depender de la presión de trabajo.

Al hacer ingresar un bajo flujo de gas reactivo, el proceso de envenenamiento no se lleva a cabo debido a que hay un mayor rendimiento de pulverización que el rendimiento de formación de compuesto; sin embargo, al incrementar el flujo de gas reactivo se propicia a que el rendimiento de formación de compuesto sea mayor. En este último caso la formación de compuesto comienza desde el borde exterior e interior del racetrack, como se muestra en la figura 2.8a, que corresponden a las zonas del blanco con menos bombardeo de iones Ar del plasma. Este proceso reduce lentamente el área donde los átomos metálicos pueden ser expulsados y, por el contrario, aumenta el área de formación y expulsión de compuestos del racetrack. A medida que aumenta la presión parcial del gas reactivo, se puede formar una capa gruesa de compuesto, lo que dificulta su expulsión como resultado de la fuerza de los enlaces químicos. A continuación, se consideran varios escenarios para modelar la distribución angular y, por lo tanto, la distribución del espesor de la película delgada utilizando el Co-SS Rm:

- I. Se tiene un blanco metálico dado que no hay gas reactivo en el sistema, los átomos expulsados en el proceso son del material del blanco (ver figura 2(b)).

Cuando se introduce gas reactivo en la cámara de depósito, pueden darse los siguientes casos:

- II. El área total del racetrack está envenenado. Hay formación y eyección de compuestos independientemente de la presión parcial del gas reactivo (ver figura 2(c)).
- III. Hay formación y eyección de compuestos desde los bordes, y también eyección de átomos metálicos desde la parte central del racetrack (ver figura 2(d)). Por lo tanto, tres zonas diferentes dentro del racetrack pueden ser responsables de la expulsión del material. El área de compuesto incrementa con la presión parcial del gas reactivo.
- IV. Hay formación de compuesto y eyección desde los bordes, asimismo hay eyección de átomos metálicos desde la parte central del racetrack como en el inciso anterior; sin embargo, a medida que aumenta la presión parcial del gas reactivo se forma una capa gruesa de compuesto en los bordes exterior e interior del racetrack (ver figura 2(e)), lo que reduce el área pulverizada. Nuevamente, este caso contiene tres regiones para la eyección de partículas. La formación de una gruesa capa de compuesto evita cualquier emisión de partículas.
- V. El área total del racetrack está cubierta por el compuesto (en este caso no se pulverizan átomos de metal) aunque el área pulverizada se reduce a medida que aumenta la presión parcial del gas reactivo debido a la formación de una capa gruesa en los bordes exterior e interior del racetrack (ver figura 2(f)).

2.2.3. Plasma inducido por láser.

En la Figura 2.9 se muestra un esquema donde se revisa el ciclo de vida de un plasma inducido por láser (*Laser Induced Plasma, LIP*) en una superficie. El proceso inicia con las interacciones radiación – materia, regidas por leyes de la mecánica cuántica que describen cómo los átomos absorben o emiten fotones. Las características de un plasma de ablación dependen de los parámetros del pulso láser como: la duración del pulso, longitud de onda, energía y número de pulsos [20].

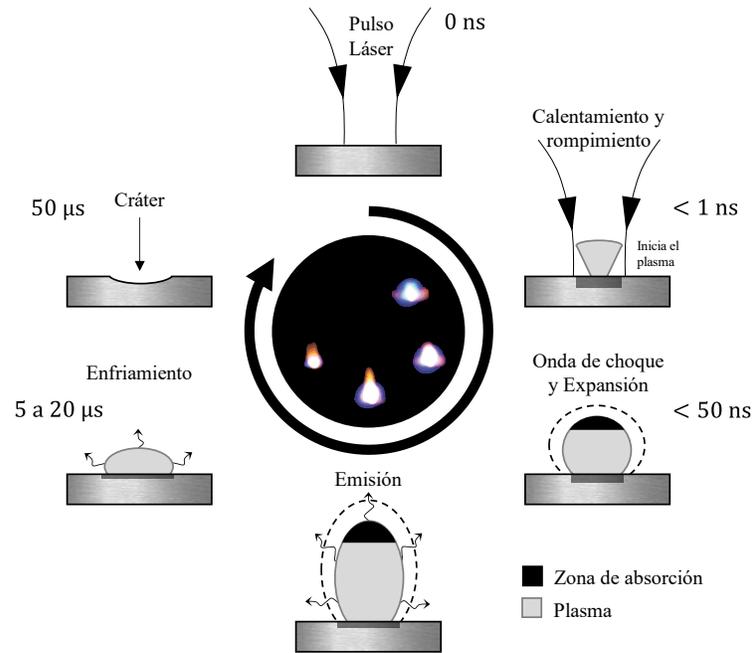


Figura 2.9. Ciclo de vida de un LIP.

Una vez que la energía de radiación interacciona con el material, comienza con su ruptura, la cual toma lugar dentro del primer nanosegundo y se denominado rompimiento (*breakdown*). Existen dos mecanismos que conducen a la ruptura de un material:

1. Ionización por Absorción Multifotónica.

Consiste en la ionización de átomos o moléculas al absorber varios fotones, y se puede resumir, mediante el siguiente proceso:



donde M es una partícula (átomo o molécula), M^+ es un ion y $nh\nu$ es el producto de los n fotones incidentes con una frecuencia ν y la constante de Planck h .

2. Ionización por Avalancha.

Inicia con un electrón libre que es acelerado por los campos eléctricos asociados con el pulso láser en el período intercolisional. A medida que crecen las energías de los electrones, las colisiones llegan a producir la ionización de átomos neutros cuando se vence el potencial de ionización, generando más electrones y absorción de energía, o sea que se produce una avalancha. El proceso se describe como:



Tras la ruptura, el plasma se expande hacia afuera en todas las direcciones desde el punto focal volumétrico. Sin embargo, la velocidad de expansión es mayor hacia la lente de enfoque porque la energía del pulso laser ingresa al plasma desde esa dirección, provocando una apariencia en forma de pera que resulta de esta expansión. Cuando el plasma de ablación se crea en el vacío, la pluma del plasma se expande adiabáticamente [30].

Evolución temporal de un plasma de ablación.

En la Figura 2.10 se muestra que la ionización del material en el plasma es alta en sus primeros instantes de vida ($\leq 10ns$). Con el decremento de energía proveniente de la fuente se ve reducida la intensidad por la recombinación ion-electrón, esto es que se promueve la formación de átomos neutros y moléculas. Precisamente porque hay un gradiente en la ionización del plasma es que se hacen observaciones de la intensidad lumínica a diferentes tiempos. Por consiguiente, la resolución temporal es de gran importancia en los experimentos puesto que permite capturar luz en los intervalos en que la emisión del plasma contiene información útil. Estos parámetros temporales en nuestro dispositivo son el tiempo de retraso del disparo del sistema espectroscópico t_d entre el disparo del láser y el inicio del plasma; aunado al tiempo de retraso se contempla el rango de tiempo que se adquiere luz, conocido como tiempo de integración t_w .

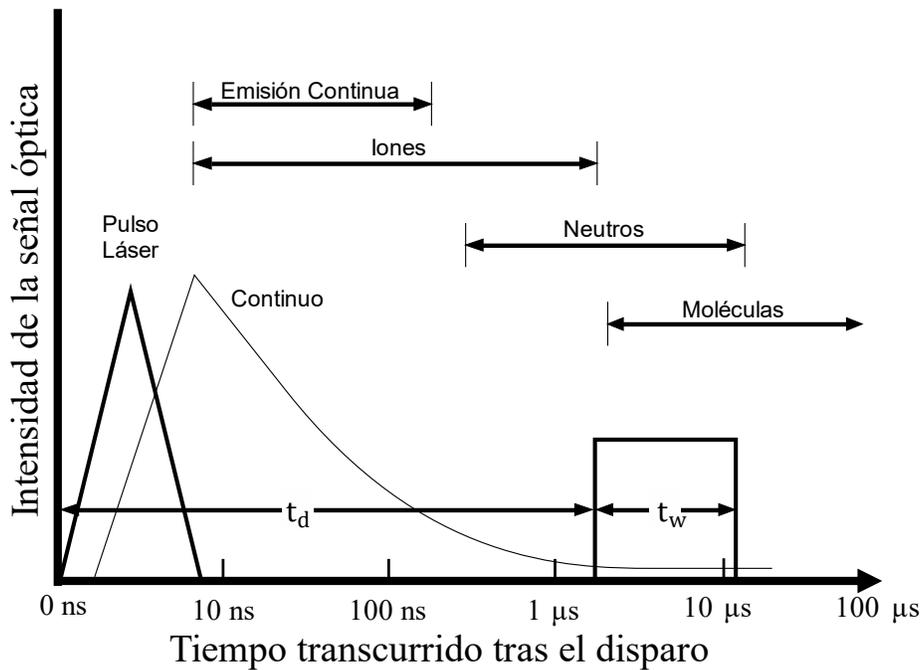


Figura 2.10. Evolución temporal de las especies en el plasma de ablación

Un plasma es un sistema que radia calor y ondas electromagnéticas a sus alrededores. Radia calor por las colisiones de partículas con sus alrededores, y radia ondas por dos procesos: transiciones radiativas por los fotones que interactúan con los estados electrónicos de la materia, y transiciones colisionales por el impacto de electrones con la materia. La radiación que se asocia a los procesos radiativos tiene forma de líneas espectrales estrechas, a diferencia del continuo de radiación de electrones libres conocida como el bremsstrahlung.

2.3. Diagnóstico de plasmas.

En secciones anteriores se mostró que el crecimiento de películas delgadas en la pulverización catódica es sustentado por un plasma. Por consiguiente, es necesario monitorear al plasma para poder conocer sus parámetros y ser capaces de controlarlos; a esto se le conoce como diagnóstico de plasma. El objetivo general del diagnóstico de plasma es deducir información sobre el estado del plasma a partir de observaciones prácticas de procesos físicos y sus efectos [58].

La naturaleza de los enfoques para monitorear al plasma puede ser intrusiva mediante sondas o no intrusiva mediante la observación indirecta de uno de los parámetros del plasma. Algunos monitoreos son mediante la medición de campo magnético, flujo de partículas, índice de refracción, emisión electromagnética de electrones libres y ligados o mediante dispersión de ondas electromagnéticas. Los estados del plasma que se infieren a partir de estas observaciones son su composición (en algunos casos de forma cuantitativa), velocidad, fracción de ionización, temperatura electrónica, densidad electrónica y características de la onda de choque [63].

A lo largo de este trabajo se tratará con las observaciones e inferencias que parten de los espectros obtenidos con OES. Estos espectros son un conjunto de líneas espectrales que muestran la distribución de intensidad emitida de luz (I) en función de la longitud de onda (λ). Las líneas espectrales describen las transiciones entre estados estacionarios de un átomo o molécula y serán objeto de discusión a lo largo de la sección.

2.3.1. Espectroscopía de emisión óptica.

La espectrometría óptica de emisión (OES) es una técnica de caracterización no intrusiva que recolecta la luz emitida por un plasma para su análisis, mediante el estudio de las líneas de emisión de las componentes contenidas en el plasma. A partir de dichas líneas de emisión se puede obtener información acerca de la composición química, reactividad, energía, morfología del plasma, y densidad de las especies entre otras propiedades.

El instrumento central de OES es el espectrómetro que se emplea pues de este depende principalmente la sensibilidad y resolución de los espectros de emisión; por lo general el análisis del espectro electromagnético comprende desde el ultravioleta (UV) hasta el infrarrojo cercano (NIR), esto es de los 200 a 900 nm. En la Figura 2.11 se puede observar un espectrómetro con configuración Czerny – Turner semejante al que se empleará en este trabajo.

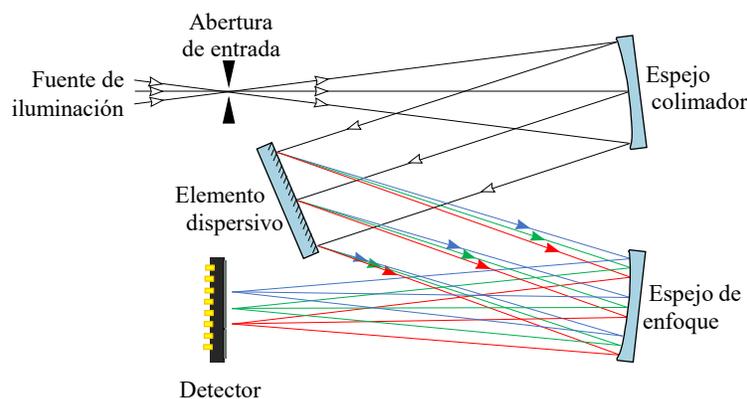


Figura 2.11. Espectrómetro con configuración Czerny – Turner.

En general la configuración de la Figura 2.11 está acoplada a un sistema de adquisición que consiste en lentes que enfocan la luz a una fibra óptica que funge como la fuente de luz que ingresa al espectrómetro a través de una abertura. La luz que ingresa es colimada por un espejo esférico hacia un elemento dispersivo (rejilla o prisma de difracción) que separa la luz en un espejo esférico. Finalmente, éste se encarga de formar la imagen en un fotodetector que puede ser un CCD o ICCD.

La señal (S) que detecta un arreglo OES mide la intensidad de la luz que emiten las transiciones en el plasma, por lo que a grandes rasgos la señal depende de la probabilidad de transición de la emisión espontánea (A_{ij}) en conjunto con tres funciones independientes: la función de interacción (f_{int}) que involucra los procesos que se llevan en el plasma, la función de excitación (f_{exc}) que describe el mecanismo de excitación que conduce a la emisión atómica, y la función de detección (f_{det}) que caracteriza el sistema que se usa para el arreglo experimental y el ambiente [20], como se muestra en la siguiente ecuación

$$S = A_{ij}f_{int}f_{exc}f_{det} . \quad (2.20)$$

De forma experimental la señal de las líneas de emisión no posee una longitud de onda única, sino que se observa un ensanchamiento dando lugar a distintos perfiles de líneas. Estos perfiles son de interés en sí mismos por la información que pueden dar sobre las condiciones de la fuente para el estudio de las interacciones interatómicas y los procesos de colisión. En el desarrollo de este trabajo se empleó como referencia el perfil gaussiano debido a que el ensanchamiento instrumental es el predominante.

2.3.2. Caracterización *in-situ* del plasma en el proceso de la pulverización catódica.

Por lo general el proceso de depósito de la pulverización catódica reactiva con magnetrón sigue tres etapas: 1) la limpieza del blanco mediante su pulverización con gas argón, 2) el ingreso de gas reactivo acompañado de la estabilización del proceso de envenenamiento del blanco; y, 3) la apertura del obturador que protege el sustrato en el que se hará el depósito de la película delgada. Para optimizar los tiempos de cada etapa y extender el tiempo de vida útil del blanco suele monitorearse alguna de las variables dependientes del flujo másico de gas reactivo (Figura 2.5).

Tomando como ejemplo la primera etapa uno puede estudiar la estabilidad del voltaje para determinar que se ha llegado a una condición de equilibrio, y por ende asumir que ya se ha limpiado toda la superficie de impurezas, tal como en el trabajo de Schelfhout y colaboradores [64] donde determinan la limpieza del óxido formado en la superficie de un blanco de tantalio. Otro ejemplo, más afín a este proyecto es el que proponen Hernández-Utrera y colaboradores [65] en donde se emplea OES para analizar cocientes de líneas de emisión tanto de los gases reactivos y las líneas de argón, como de las líneas provenientes del blanco y las de argón. Asimismo, en su artículo mostraron que el tiempo de limpieza del blanco no está correlacionado con el tiempo invertido en depósitos anteriores al realizar depósito de películas delgadas con blancos de distintos materiales.

2.3.3. Imágenes basadas en LIBS.

Al hablar de imágenes basadas en LIBS se debe entender tanto el proceso de cómo se adquiere información del plasma como la propia formación de las imágenes de mapas químicos; lo cual implica conocer la información proporcionada sobre la identidad química de las especies en conjunto con las dimensiones espaciales del proceso de ablación. El arreglo experimental que se debe emplear para obtener estas imágenes es el mismo que se usa en LIBS (Figura 1.1); sin embargo, la configuración de la unidad colectora juega un papel central que depende si la muestra es accesible o no. Existen dos distintas configuraciones [19]:

i) Macroscópico

Se realiza mediante una lente óptica con una distancia focal de centímetros. Mientras que el tamaño del cráter obtenido con tal distancia focal es generalmente de varios cientos de micrómetros. La energía del láser es de entre unas pocas decenas a cientos de mili-Joules.

ii) Microscópico

Se realiza mediante un objetivo de microscopio que suele tener una magnificación superior a $\times 10$ (i.e., una distancia focal de varios milímetros), lo que permite el acceso a resoluciones laterales en el rango de $10\ \mu\text{m}$ (o incluso inferior). La energía del láser generalmente no excede unos pocos cientos de micro-Joules.

Por otra parte, existen diversos modos de operación para obtener imágenes basadas en LIBS [20].

(a) Distribuciones laterales (análisis de barrido).

Implica la adquisición de espectros consecutivos mientras la muestra está siendo ablacionada a lo largo de un camino específico. De esta forma se obtienen gráficas de intensidad-posición. La extracción de datos en longitudes de onda específicas (píxeles del detector) permite monitorear diferentes elementos a lo largo de la línea de exploración.

(b) Mapeo (barrido de área):

Implica barrido lateral, fila por fila, sobre una superficie seleccionada. El resultado es un mapa o distribución de superficie de las especies de interés.

(c) Perfilado en profundidad

La muestra se expone a disparos láser consecutivos en una posición estática. De esta forma, cada espectro adquirido proporciona información sobre las capas de material erosionadas posteriores. La elección de longitudes de onda específicas permite la investigación de diferentes elementos en función de la profundidad.

(d) Distribución tomográfica (barrido de área con profundidad):

Es una combinación de los modos operativos (b) y (c). Experimentalmente, esto consistiría en realizar un análisis completo de perfiles de profundidad en las diferentes posiciones que definen una superficie seleccionada.

Cuando se emplean los modos operacionales (a) y (b) con un único disparo por posición se dice que están en modo continuo; conlleva el beneficio de operar a una mayor velocidad y tener una distancia de paso menor, ya que se hace menos daño a la muestra con un disparo que con una serie de disparos. Sin embargo, el análisis debe realizarse en una configuración de disparo único sin posibilidad de acumular la señal en una posición fija, lo cual es problemático para espectrómetros que no poseen un buen poder de resolución.

La localización espacial es una propiedad intrínseca de LIBS ya que, por lo general, el láser se enfoca en la superficie de la muestra para obtener la irradiación del haz requerida para la ablación y la formación de plasma. Los parámetros morfológicos del cráter formado por un solo disparo de láser (diámetro, profundidad y forma) definen las tres propiedades principales asociadas a las imágenes LIBS: resolución lateral, sensibilidad de superficie y resolución de profundidad [20].

La resolución lateral se refiere a la capacidad de discriminar entre átomos en posiciones adyacentes en la superficie. Esta propiedad depende de la capacidad de enfocar el haz láser en un punto pequeño. El diámetro mínimo al que se puede enfocar un haz gaussiano con un solo elemento óptico es una función de los parámetros del haz de entrada y está dado por

$$d = k\lambda f D^{-1}, \quad (2.21)$$

donde k es una constante, λ es la longitud de onda del láser, f es la distancia focal de la lente de enfoque, y D es el diámetro del haz de entrada. Por lo tanto, el uso de láseres expandidos de longitud de onda corta, enfocados con lentes de distancia focal corta, produce puntos de haz más pequeños.

La sensibilidad de superficie es un parámetro que describe la capacidad de una técnica para proporcionar datos de la superficie de la muestra. En LIBS dicha sensibilidad depende de la profundidad del cráter pues está relacionada directamente con la cantidad de material ablacionado. La profundidad involucrada en la ablación con láser de disparo único varía ampliamente en los materiales sólidos, desde unos pocos nanómetros hasta varios micrómetros, según las condiciones experimentales como la presión y la composición del material, entre otros. En general, el incremento de la fluencia del pulso láser tiende a aumentar el tamaño del cráter a medida que se elimina más masa por pulso láser. Por lo tanto, si se utiliza la energía de pulso mínima para formar el plasma y el haz está bien enfocado, entonces se produce la mejor señal espectral del material ablacionado.

La resolución de profundidad es un parámetro que mide el grado en que el experimento puede definir una interfaz abrupta y, por lo tanto, es de interés en el perfilado profundo de materiales estructurados. En general, los métodos de creación de perfiles de profundidad proporcionan un perfil que representa una imagen distorsionada de la verdadera interfaz de la capa, es decir, la interfaz medida parece más amplia que la distribución original de la composición en profundidad. La ampliación depende de una serie de fenómenos que normalmente se clasifican en factores instrumentales, interacciones haz – muestra y características de la muestra. La resolución de profundidad también está limitada por la rugosidad de la superficie original y, probablemente, por la formación de estructuras en el fondo del cráter.

Una de las tareas desafiantes en la generación de mapas de composición elemental basados en LIBS es, sin duda, el procesamiento de datos. Una serie de espectros de emisión obtenidos para formar el mapa de composición elemental constituye varias secuencias de mapeo que pueden contener una gran cantidad de información y ruido, por lo que surgen varias dificultades para extraer y representar la información relevante. En la gran mayoría de casos es necesario implementar métodos estadísticos no supervisados porque la gran cantidad de espectros contenidos en el conjunto de datos no permite el procesamiento convencional espectro por espectro. Uno de estos métodos se describe de manera breve en la siguiente sección.

2.3.4. Análisis de componentes principales (PCA).

El análisis de componentes principales (PCA, por sus siglas en inglés) fue introducido por primera vez por Pearson en 1901 y desarrollado independientemente por Hotelling en 1933 al introducir el análisis de correlaciones canónicas que permiten resumir conjuntos de variables [66], [67]. El PCA pertenece a las técnicas multivariantes de interdependencia pues no se puede definir una variable o grupo de variables como independiente o dependiente. Lo cual significa que todas las variables tienen la misma importancia y son independientes ya que no presentan un comportamiento causa-efecto [68].

La idea central del PCA es reducir la dimensionalidad de un conjunto de datos en el que hay un gran número de variables interrelacionadas, al tiempo que se conserva la mayor cantidad posible de la variación presente en el conjunto de datos. La conservación de la variación en las variables originales se logra transformando a un nuevo conjunto de variables, los componentes principales (PC), que no están correlacionados, están ordenados y son una combinación lineal de las variables originales representadas por la siguiente ecuación [69].

$$z_i = a_{11}x_{i1} + \dots + a_{1p}x_{ip} = \mathbf{a}'_1 \mathbf{x}_i \quad (2.22)$$

PCA puede generalizarse como un enfoque descriptivo, estadístico o geométrico; debido a que depende de las escalas multidimensionales cuando los datos disponibles no corresponden a variables sino a similitudes entre elementos o al análisis de correspondencias cuando los datos disponibles son cualitativos.

Algoritmo del PCA

El enfoque de interés para este trabajo es el estadístico. Existen distintos tutoriales que explican paso a paso como ejecutar correctamente el PCA; dos de ellos son el de Lindsay Smith [70] donde exhibe las aplicaciones de PCA para visión por computadora, y el escrito por Jonathon Shlens [71] en el cual se explica con mayor rigor matemático en que consiste el PCA. De forma general se puede establecer el siguiente procedimiento para este análisis multivariante:

1. Obtención del conjunto de datos (\mathbf{X}).
2. Sustracción de la media.
3. Cálculo de la matriz de covarianza ($\mathbf{\Sigma}$).
4. Cálculo de eigenvectores y eigenvalores de $\mathbf{\Sigma}$.
5. Selección de componentes y formación de vector característicos.
6. Obtención del nuevo conjunto de datos.
7. Recuperación de datos originales.

Además del PCA que se emplea en este trabajo, es necesario entender que datos son necesarios para emplear dicho análisis por lo que hay que ser capaces de discernir entre los datos que sirven de los que no. Particularmente, en el proceso de ablación láser en metales es necesario emplear una técnica de caracterización que nos permita comprender el diámetro, la profundidad y la forma del cráter creado por el proceso de ablación; con lo cual, se podrá discernir que cantidad de pulso deben acumularse para el análisis.

Existen distintas técnicas con las cuáles podemos obtener el perfil de la ablación tales como perfilómetros, microscopía de fuerza atómica (AFM) o la microscopía confocal. Ésta última en aras de complementar este trabajo será explicada. Tanto la microscopía convencional como la confocal pueden usar luz reflejada o luz fluorescente para obtener imágenes de la muestra. Sin embargo, en la microscopía confocal, un haz de luz entrante (el haz de excitación) se enfoca a través del objetivo de un microscopio en un punto pequeño de la muestra, que puede tener un diámetro casi tan pequeño como la longitud de onda de la luz misma. El mismo objetivo recoge la luz reflejada que regresa de la muestra, pero a diferencia de la microscopía óptica convencional, esta luz se proyecta a través de una pequeña abertura en una pantalla que permite que solo pase la luz emitida desde el punto focal deseado. Cualquier luz fuera del plano focal (la luz dispersada) es bloqueada por la pantalla como se muestra en la Figura 2.12.

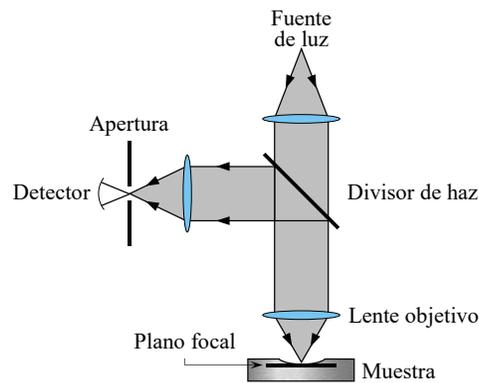


Figura 2.12. Esquema de la microscopía confocal adaptado de [72].

En términos ópticos, el agujero de alfiler se coloca en un plano focal conjugado con la muestra (de ahí la designación "confocal"). Se utiliza un detector de luz sensible, como un tubo fotomultiplicador, en el otro lado del orificio para detectar la luz confocal. Esta técnica permite obtener imágenes punto a punto.

Para crear una imagen de la muestra, el punto focal se explora rápidamente y en serie en el plano X-Y, razón por la cual los microscopios confocales producen imágenes de secciones virtuales horizontales. A medida que avanza el escaneo, la señal del detector se envía a una computadora que recopila todas las "imágenes puntuales" de la muestra y construye la imagen en serie, un píxel a la vez. Debido a que la muestra en realidad no se secciona, es posible obtener imágenes de una "pila" de planos de imagen confocales virtuales que luego se pueden usar para crear imágenes tridimensionales. Las imágenes se muestran en un monitor de video y el resultado es una imagen nítida y de alto contraste que no podría adquirirse mediante microscopía de luz convencional [73].

2.4. Caracterización de las películas delgadas.

Las propiedades de las películas delgadas pueden ser medidas por técnicas de caracterización invasivas y no invasivas. Por ejemplo, la espectroscopía elipsométrica es una técnica no invasiva que permiten el análisis *in-situ* de películas delgadas proporcionando las propiedades ópticas del material. O por otro lado el microscopio electrónico de barrido permite obtener información de la morfología superficial de las películas. Cada una de las técnicas de caracterización empleadas son técnicas complementarias, y se explican en los siguientes apartados.

2.4.1. Elipsometría espectroscópica.

La elipsometría espectroscópica es una técnica de análisis que determina el grosor y las propiedades ópticas de las películas delgadas. En esta técnica se hace incidir un haz de luz linealmente polarizada sobre la superficie de una muestra; con un ángulo θ (respecto a la normal de la superficie). El haz después de ser reflejado es analizado por un segundo polarizador que rota para determinar el nuevo estado de polarización. Finalmente, llega a un espectrómetro de campo para resolver en todas las longitudes de onda incidentes y registrar en un CCD el cambio de intensidad de la luz en función del ángulo de incidencia, con lo cual se determina la orientación y excentricidad de la luz polarizada [74]. El proceso descrito puede observarse en la Figura 2.13.

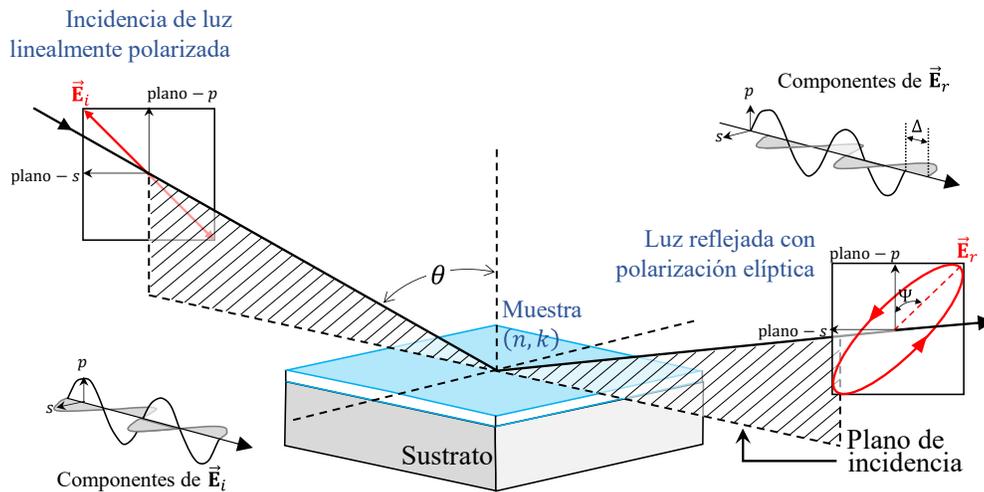


Figura 2.13. Funcionamiento de la elipsometría adaptado de [75]. Componente paralelo (parallel, p) y perpendicular (senkrecht, s) del campo eléctrico respecto al plano de incidencia.

Cabe recalcar que el cambio de intensidad detectado es debido al cambio de estado de polarización entre el haz incidente y el haz reflejado. Este cambio es determinado por dos parámetros:

- Delta (Δ), el cambio de fase entre las componentes del campo eléctrico incidente y reflejado

$$\Delta = \delta_1 - \delta_2. \quad (2.23)$$

- Psi (Ψ), el ángulo cuya tangente es el cociente de las magnitudes de los coeficientes de reflexión de las componentes paralelas $|R_p|$ y sus componentes perpendiculares $|R_s|$ respecto al plano de incidencia

$$\tan(\Psi) = \frac{|R_p|}{|R_s|}, \quad (2.24)$$

donde el valor de Ψ es un número real que puede variar de 0° a 90° .

A partir de la ecuación 2.23 y la ecuación 2.24 podemos definir el número complejo rho (ρ) como el cociente complejo de los coeficientes de reflexión,

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan(\Psi) e^{i\Delta}, \quad (2.25)$$

donde $\tan(\Psi)$ es la magnitud de ρ y la función exponencial es la fase de ρ . La ecuación anterior se conoce como la ecuación fundamental de elipsometría.

Dado que la interpretación correcta de los datos medidos se basa en los ajustes de modelos teóricos con una estructura de muestra precisa, las cantidades como el espesor y las constantes ópticas del análisis de regresión están sujetas a errores. Por consiguiente, el mejor tipo de caracterización de películas delgadas mediante elipsometría se obtiene cuando se produce el ajuste de un modelo con el menor error cuadrático medio posible (*mean squared error*, MSE). Los modelos comúnmente son representados por ecuaciones de dispersión, las cuales relacionan la variación de las constantes ópticas a diferentes longitudes de onda. De esta manera, las longitudes de onda vecinas se ayudan mutuamente para llegar a una respuesta coherente que coincida con las curvas de datos espectroscópicos. A continuación, se presentan los modelos más representativos para éste trabajo:

Modelo de Cauchy [75].

Es un modelo matemático empleado para las longitudes de onda en que la película delgada se considera transparente (por tener un grosor muy pequeño) con lo que puede obtenerse información del bulto; su ecuación es la siguiente

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}, \quad (2.26)$$

donde A , B y C son conocidos como los coeficientes de Cauchy. “ A ” es el valor índice (línea base), mientras que “ B ” es la 1^{era} y “ C ” la 2^{da} dispersión las cuales describen la curvatura de la función.

Modelo de osciladores [75].

Es un modelo físico empleado cuando la película delgada es absorbente, por lo que permite describir tanto materiales transparentes como materiales absorbentes. En éste modelo se calcula la función dieléctrica compleja (clásica) a partir de suponer que el material dieléctrico (la película delgada) es una colección de osciladores que unen a los electrones con los núcleos atómicos con carga positiva. Dichos osciladores interactúan con el campo eléctrico de la luz incidente, y dependiendo de la frecuencia de la onda, se pueden presentar vibraciones resonantes que absorben energía en relación con la función dieléctrica del material ϵ . Hay muchas ecuaciones de oscilador que pueden describir una absorción resonante, como la Gaussiana, Lorentziana, Tauc, Codi, Drude entre otros.

Modelo de aproximación de medio efectivo (EMA) [75].

Es un modelo teórico que describe las propiedades macroscópicas de los materiales compuestos. EMA se desarrolla promediando los múltiples valores de los constituyentes que forman el material compuesto mediante teorías que pueden producir aproximaciones aceptables. En otras palabras, EMA es la descripción de un medio (material compuesto) basada en las propiedades y las fracciones relativas de sus componentes mediante la medición de la rugosidad y las permitividades dieléctricas. Por ejemplo, si se ajusta el modelo a una película delgada de silicio depositada con gas reactivo de oxígeno tendremos un porcentaje de dióxido de silicio (SiO_2), monóxido de silicio (SiO), silicio amorfo (a – Si) y huecos.

2.4.2. Microscopio electrónico de barrido (SEM).

La microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) emplea un haz de electrones para formar una imagen aprovechando su dualidad ondulatoria. El haz de electrones se produce en la columna del microscopio a alto vacío mediante la emisión termoiónica de un filamento de tungsteno o con la emisión de campo de un cátodo donde se genera la emisión de electrones. Luego, el flujo de electrones es acelerado por medio de un alto voltaje (0.1 – 30 keV) para después ser alineado y colimado por un sistema de aperturas y lentes electromagnéticas. Posteriormente, el haz de electrones por medio de unas bobinas de barrido escanea la superficie de la muestra, como se muestra en la Figura 2.14.

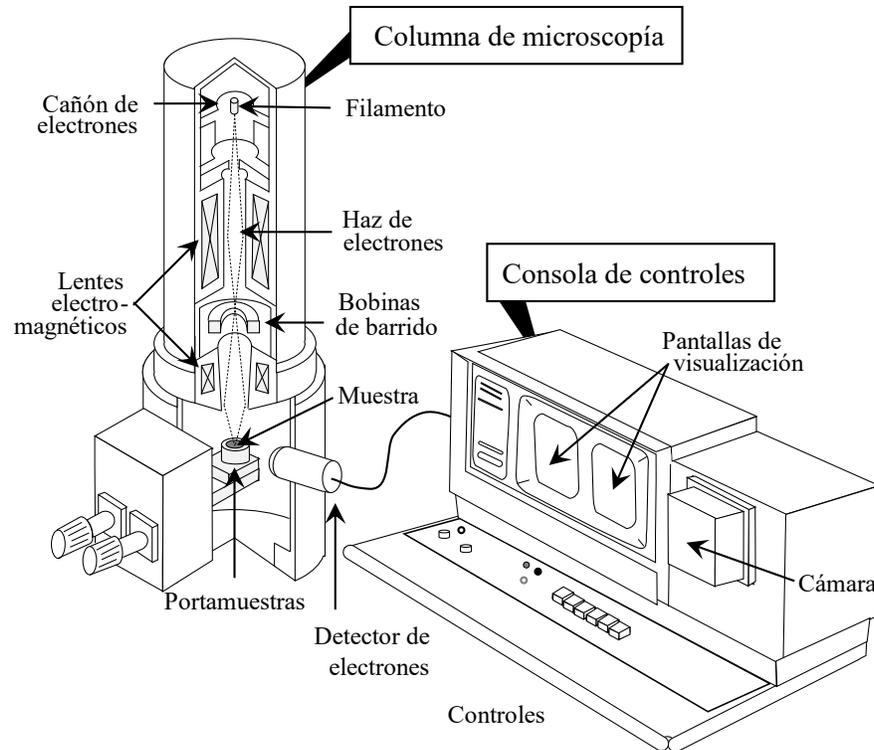


Figura 2.14. Sección transversal de columna del SEM y su consola de control adaptado de [76].

El contraste en una imagen de SEM surge cuando la señal recopilada de la interacción haz-muestra varía de un lugar a otro. Cuando el haz de electrones incide sobre el espécimen, se generan muchos tipos de señales como se muestra en la Figura 2.15, y cualquiera de ellas se puede mostrar como una imagen. La electrónica del sistema detector convierte las señales en cambios de intensidad punto por punto en la pantalla de visualización y produce una imagen. Las dos señales más utilizadas para producir imágenes en el SEM son los electrones secundarios (SE) y los electrones retrodispersados (BSE) mediante un detector Everhart – Thornley (E – T).

El detector E – T consiste en una pantalla colectora en donde se aplica un voltaje para atraer las distintas señales electrónicas. Cuando se aplica un voltaje negativo a la pantalla colectora se captura una señal BSE pura porque los SE de baja energía son repelidos. Posteriormente la señal de BSE se amplifica mediante un fotomultiplicador y se proyectan mediante un tubo de rayos catódicos (*Cathode Ray Tube*, CRT) a una pantalla.

En general, cualquier señal que pueda recolectarse y amplificarse puede usarse para formar una imagen en el SEM; donde cada tipo de señal puede proporcionar distinta información, como la topografía de la superficie, la estructura cristalina, la composición química y el comportamiento eléctrico de algunos micrómetros de profundidad.

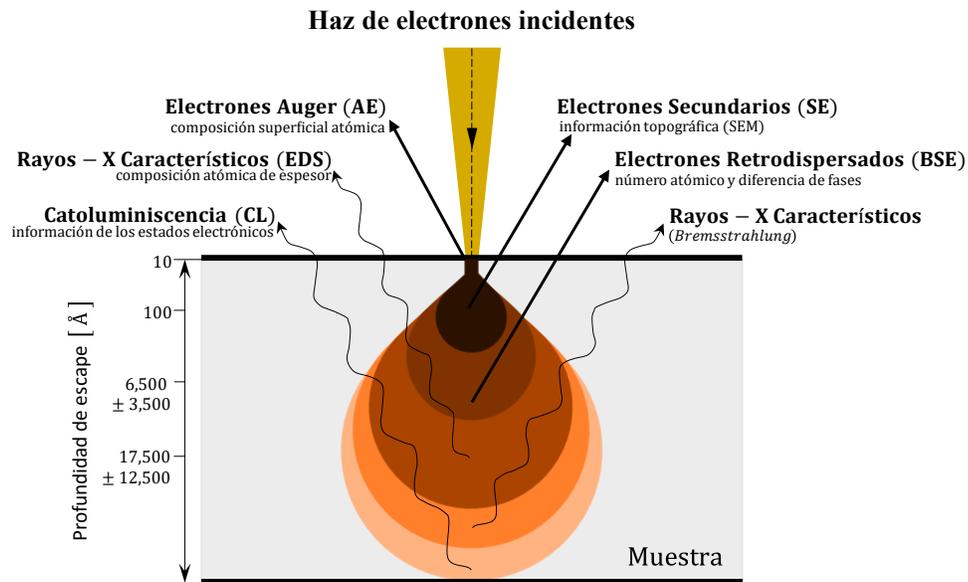


Figura 2.15. Señales de respuesta a la interacción del haz de electrones con la muestra adaptado de [43], [76], [77].

2.4.3. Espectroscopía de dispersión de energía (EDS).

La espectroscopía de dispersión de energía (*Energy Dispersive Spectroscopy*, EDS) se basa en la medición de energía proveniente de los rayos – X característicos que emite cada elemento de la muestra excitada; que en el caso del SEM es por medio de un haz de electrones, como en la Figura 2.15. La emisión rayos – X se produce cuando queda un hueco en las capas internas del átomo debido a la producción de electrones secundarios. Por consiguiente, uno de los electrones de capas superiores decae al hueco que posee menor energía. La diferencia de energía restante se libera en forma de fotones característicos que son dirigidos al detector EDS; dichos fotones están en el rango de los rayos – X, como se muestra en la Figura 2.16.

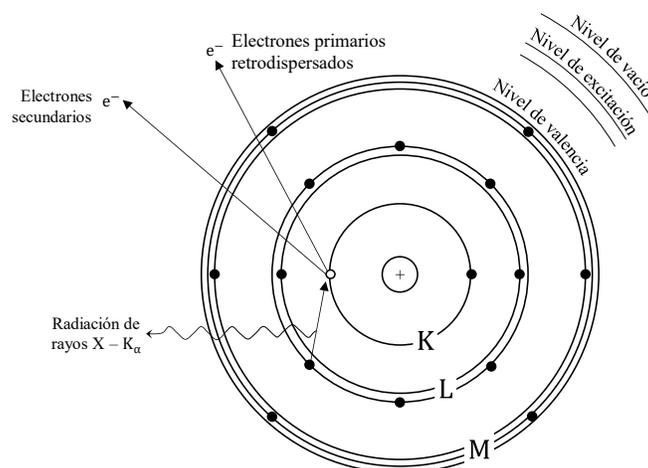


Figura 2.16. Producción de rayos – X, adaptado de [43].

2.4.4. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).

La técnica de XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) consiste en hacer incidir fotones en el rango de los rayos X con energías de varios keV. Los rayos al interactuar con los átomos superficiales de la muestra excitan a los electrones de las primeras capas atómicas produciendo la emisión de un fotoelectrón. Éstos son introducidos en un analizador hemisférico que funge como una ventana de energía que acepta únicamente electrones que poseen energía de dentro del intervalo de dicha ventana, por lo que permite medir la energía de enlace del electrón con el átomo (E_B) mediante la ecuación 2.27

$$E_B = h\nu - KE - \phi, \quad (2.27)$$

donde KE es la energía cinética del fotoelectrón y ϕ es la función trabajo del detector [78].

En la Figura 2.17 se presenta un esquema completo de los elementos que componen un XPS. Por lo general, la fuente suele ser un ánodo de Al – K α o de Mg – K α que generan rayos X con una energía de 1,486.6 eV y 1,253.6 eV, respectivamente. Posteriormente se emplea un monocromador para incrementar la coherencia del haz de rayos – X y enfocar el haz en la muestra. La señal de fotoelectrones es finalmente dirigida al analizador previamente mencionado.

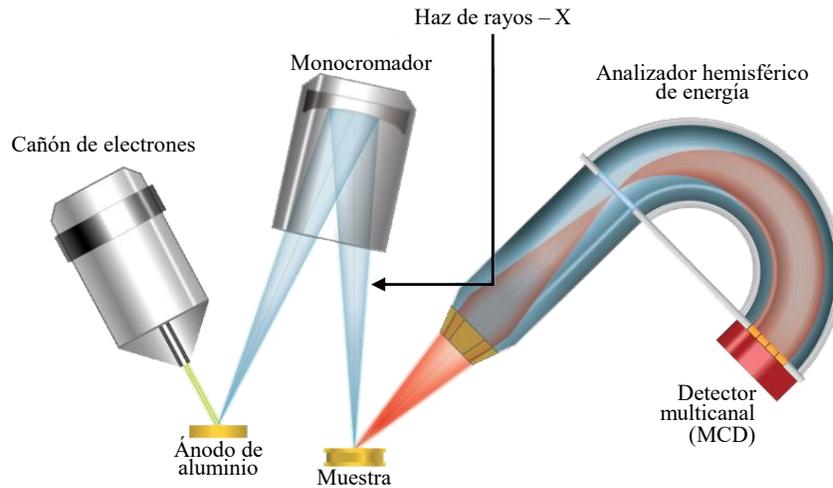


Figura 2.17. Esquema de un sistema XPS, adaptado de [79].

Para llevar a cabo cuantificaciones porcentuales relativas se integra la intensidad de los picos de interés, como se establece en la ecuación 2.28

$$X_i = \frac{AN_i}{\sum_{i=1}^n N_i} \times 100\%, \quad (2.28)$$

donde X_i es la concentración atómica relativa del i – ésimo elemento, AN_i es el área normalizada de la señal en el espectro XPS del i – ésimo elemento y n es el número total de elementos considerados para la cuantificación [78]. De manera subsecuente, encontramos el área normalizada mediante la ecuación 2.29

$$AN_i = \frac{A_i}{(FS) \cdot (IMFP) \cdot (KE)^{FT}}, \quad (2.29)$$

donde A_i es el área integrada del i – ésimo elemento, IMFP es el camino libre medio inelástico, FS es la probabilidad de ocurrencia del efecto fotoeléctrico y FT es el factor de transmisión del equipo de medición [80].

3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1. Hipótesis.

La distribución espacial del envenenamiento del blanco durante la pulverización catódica reactiva asistida con magnetrón puede determinarse empleando un sistema basado en la espectroscopía de un rompimiento inducido por láser.

3.2. Objetivo general.

Estudiar el envenenamiento del blanco mediante la espectroscopía de un rompimiento inducido por láser para relacionarlo con las propiedades de películas delgadas obtenidas por pulverización catódica reactiva en corriente directa.

3.3. Objetivos particulares.

- Identificar las etapas del envenenamiento en las curvas de caracterización de la pulverización para blancos de silicio (Si), a potencia constante y en presencia de gases reactivos: oxígeno (O₂), y nitrógeno (N₂).
- Determinar la composición con resolución espacial de la superficie del blanco mediante imágenes basadas en LIBS para diversas condiciones de envenenamiento.
- Corroborar los resultados de LIBS mediante la cuantificación XPS la presencia de distintas especies en diferentes zonas de un blanco de Si envenenado con N₂ al 45%.
- Medir el perfil de ablación hecho con LIBS en distintas zonas del blanco de silicio mediante espectroscopía confocal.
- Correlacionar las condiciones de envenenamiento del blanco con las líneas de emisión del plasma que asiste el proceso de depósito y con las propiedades de la película delgada determinadas mediante elipsometría, SEM/EDS y XPS.

4. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En este capítulo se describen los aspectos fundamentales de los arreglos experimentales y se detallan los procedimientos efectuados tanto para sistema de pulverización catódica reactiva como para el sistema de un rompimiento inducido por láser.

4.1. Descripción del arreglo experimental.

En la Figura 4.1 se puede observar un esquema general de los cuatro subsistemas empleados, que son: (1) el de pulverización catódica, (2) el de elipsometría espectroscópica, (3) el de OES para el estudio de los plasmas (sputtering, LIBS), y finalmente (4) el de LIBS – imaging.

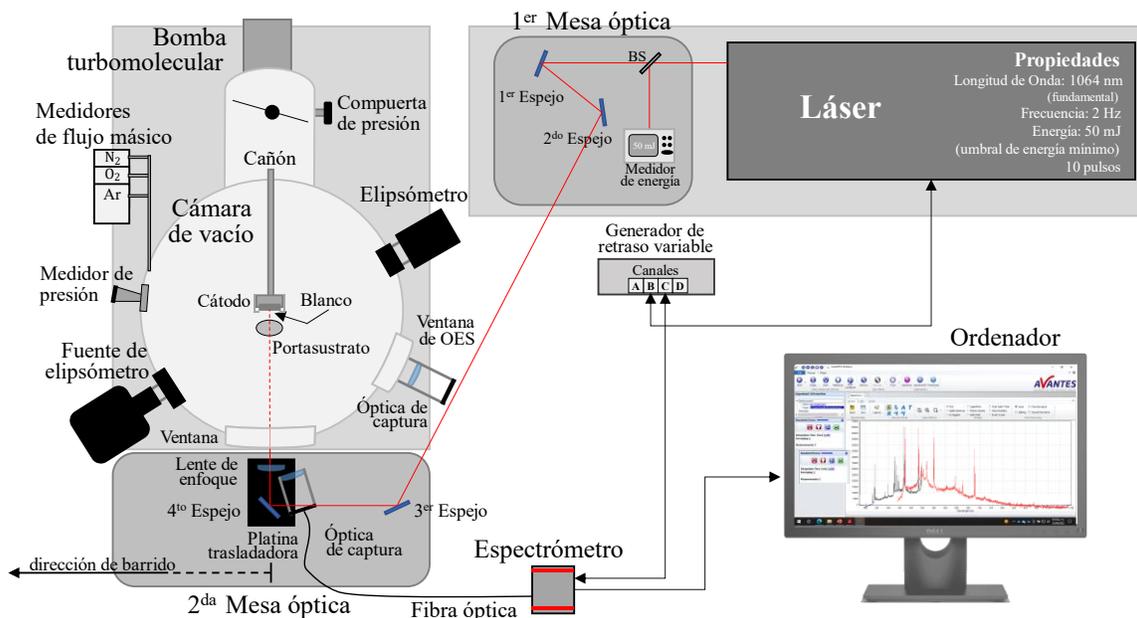


Figura 4.1. Arreglo experimental en modalidad LIBS – imaging.

El subsistema de pulverización catódica cuenta con una cámara de vacío esférica de 18 pulgadas de diámetro, diseñada y ensamblada por el Laboratorio de Síntesis y Análisis Óptico de Materiales (SAOM-Lab). Este subsistema cuenta una bomba mecánica Leybold (TRIVAC D-16B), una bomba turbomolecular Leybold (TURBOVAC 361), su respectivo controlador (TURBOTRONIK NT 151), un medidor de vacío Leybold (PENNINGVAC PTR 237 N) con su respectiva pantalla de visualización, un cañón con cabezal reclinable y magnetrón marca Kurt Lesker Torus alimentado por una fuente de poder de corriente directa (Advanced Energy MDX 500), un equipo de enfriamiento Thermo Scientific (Chiller ThermoFlex), un obturador acoplado al portasustrato, una compuerta para controlar la presión, y tres MFC (Aalborg GFC17) conectados a una línea de entrada de gases.

El subsistema del elipsómetro (M-2000 de la compañía J.A. Woollam) está acoplado en las ventanas superiores de la cámara de vacío, de tal forma que la fuente de luz está justo en frente del analizador y ambos apuntan a un ángulo de incidencia de 60° a un mismo punto sobre el sustrato. El elipsómetro es operado mediante el software *CompleteEASE* instalado en un ordenador del laboratorio y cuenta con un rango de medición espectral que va desde los 192.1 nm hasta los 1688.4 nm. El subsistema

puede verse en la Figura 4.2 donde se muestra una fotografía lateral del equipo que incluye parcialmente el exterior del subsistema de pulverización catódica.

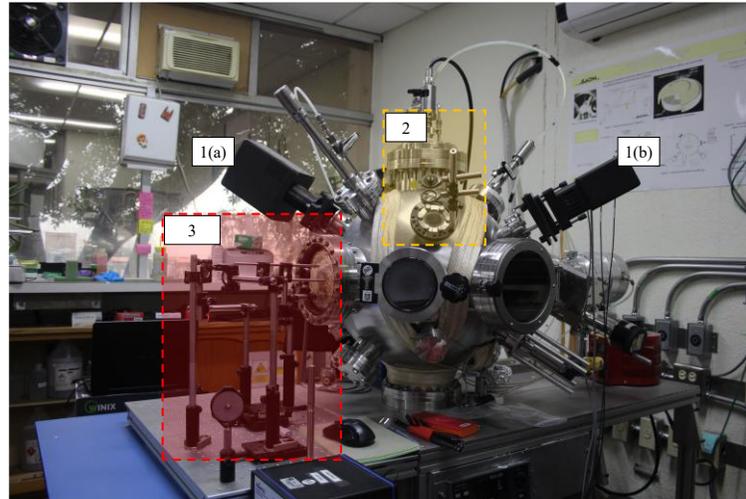


Figura 4.2. Sistema de pulverización catódica con subsistema:
(1) elipsómetro: a) fuente, b) analizador, (2) óptica para OES, (3) segunda mesa óptica para LIBS.

El subsistema OES está compuesto por un arreglo óptico montado en un brazo mecánico rígido en la ventana de OES de la cámara de vacío, que también puede verse en la Figura 2. Este arreglo consta de un adaptador de fibra óptica, una lente de sílice plano-convexa de 25.4 mm de diámetro y una distancia focal de 4 cm. Su posición fue optimizada para el enfoque de captura de la luz del plasma de la pulverización catódica a un par de centímetros por encima de la superficie del blanco. Asimismo, este arreglo óptico fue acoplado a un espectrómetro Avantes (AvaSpec-ULS2048 Dual) mediante una fibra óptica con diámetro de 800 μm . El espectrómetro cuenta con una apertura de 10 μm , una distancia focal de 75 mm, y posee un monocromador Czerny-Turner con dos detectores CCD de 2048 píxeles, uno para la región UV (280 – 487 nm) y otro para la región VIS+NIR (389 – 936 nm) acompañados de sus respectivas rejillas de dispersión. La rejilla de dispersión del UV tiene una resolución de 0.18 nm y 1200 líneas/mm, mientras que la rejilla del VIS+NIR una resolución de 0.3 nm y 600 líneas/mm. Los parámetros de adquisición del espectrómetro fueron controlados mediante el software del espectrómetro *AvaSoft Full* instalados en una laptop del laboratorio.

El subsistema de LIBS – imaging puede dividirse en tres partes: el láser pulsado y dos mesas ópticas. El láser pulsado con medio activo de granate de itrio y aluminio dopado con impurezas de neodimio (Nd:YAG) de la marca Continuum®, serie Precision II, modelo PL-PLUS y fue empleado en su longitud de onda fundamental (1064 nm). En la primera mesa óptica se encuentra un medidor de potencia y energía ThorLabs compuesto por una termopila S470C con su controlador PM100D, dos espejos óptimos para la longitud de onda fundamental; y en la segunda mesa óptica se encuentran otros dos espejos óptimos para la longitud de onda fundamental, una lente de enfoque plano-convexa BK7 de 25.4 mm de diámetro y distancia focal de 30 cm, una platina trasladadora con paso mínimo de 10 μm ; un conjunto óptico de captura de luz compuesto por un adaptador de fibra óptica, una lente colectora de 25.4 mm de diámetro y distancia focal de 5 cm que enfoca la luz de un LIP en la entrada de la fibra óptica con diámetro de 800 μm conectada al mismo espectrómetro empleado en OES; y finalmente, un generador de pulsos de retraso variable Stanford Research Systems (DG535) conectado al láser y al mismo espectrómetro descrito en el subsistema de OES.

4.2. Curvas de caracterización del sistema de pulverización catódica reactiva DC.

El cañón colocado dentro de la cámara se posicionó a 45° respecto al ángulo polar y su cabezal fue inclinado 5.3° sobre su eje de simetría. Se emplearon dos blancos de silicio tipo – N (dopado con fósforo) de la compañía Kurt J. Lesker; sus dimensiones son de 2 pulgadas de diámetro y 1/8 de pulgada de grosor. Cada blanco fue empleado con distinto gas reactivo; esto es, uno para gas reactivo: oxígeno (O_2), y otro para gas reactivo: nitrógeno (N_2). Para la realización de estas curvas de caracterización las variables independientes elegidas fueron los flujos de gas reactivo y gas argón (Ar) para obtener las variables dependientes de corriente y el voltaje. El suministro de gas siempre fue dentro de los rangos operacionales de los MFC, que son: $0 - 50 \text{ sccm} \pm 1\%$, $0 - 20 \text{ sccm} \pm 3\%$, $0 - 20 \text{ sccm} \pm 3\%$, respectivamente.

Primero para hacer todos los experimentos de pulverización catódica se empleó la bomba mecánica para hacer un vacío mínimo de $1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$, seguido de la apertura total de la compuerta de presión para bombear con la bomba turbomolecular y llegar a presiones superiores a $5 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ en al menos dos horas en total. Una vez alcanzadas estas presiones (presiones base) se procedió a regular la presión de la cámara (presión de trabajo) para iniciar el proceso de pulverización catódica.

Se hicieron cuatro curvas de caracterización del sistema pulverización catódica reactiva a parámetros constantes de potencia constante ($P = 70 \text{ W}$) y distancia de trabajo $d_W = 5 \text{ cm}$, primero con una presión de trabajo $p_1 = 2.5 \text{ mTorr}$ y posteriormente con una presión de $p_2 = 10 \text{ mTorr}$ para cada uno de los gases reactivos, como se muestra en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Parámetros de curvas de caracterización

Nombre de experimento	Presión base [Torr]	Presión de trabajo [mTorr]	Gas reactivo	Tiempo total [min]
$SiO_x p_1$	1×10^{-6}	2.5	O_2	111
$SiO_x p_2$	2×10^{-6}	10	O_2	101
$SiN_x p_1$	5×10^{-5}	2.5	N_2	98
$SiN_x p_2$	1.6×10^{-6}	10	N_2	89

Cada curva de caracterización se hizo contemplando dos análisis de datos *in-situ*: el primero de los datos de corriente y voltaje de la fuente DC que alimenta el cañón, y el segundo de los datos adquiridos por OES. Ambos análisis de datos buscaban ver la estabilización del plasma con respecto al cambio de tasa de flujos; una vez que se observaba que no cambiaba la corriente y el voltaje se procedió a incrementar la tasa de gas reactivo en el proceso de pulverización. Los datos de OES fueron adquiridos con el software nativo del espectrómetro: *AvaSoft Full*, fue hecho en paralelo por el software *Plasmonitor* [65] desarrollado en el lenguaje de programación Python por SAOM – Lab; éste se discutirá en profundidad en el siguiente apartado.

4.2.1. Monitoreo de estabilidad del plasma de la pulverización catódica mediante OES.

El diagnóstico de estabilidad de plasma se hizo mediante el software Plasmonitor. Éste permite la visualización tanto de la intensidad de las líneas de emisión de interés, como el cambio del cociente de líneas de emisión provenientes de las especies presentes en el plasma. Al menos se analizan tres cocientes de líneas, los cuales se hacen respecto al gas de trabajo (argón), mientras que en el numerador se tiene o la intensidad del gas reactivo o la intensidad del elemento que compone al material del blanco. Cuando las razones de cambio llegan a un rango de ± 0.00025 se dice que está en equilibrio y se pasa a la siguiente etapa del proceso de pulverización; en la Figura 4.3 se muestra el cambio de etapa entre la limpieza a la introducción del gas reactivo.

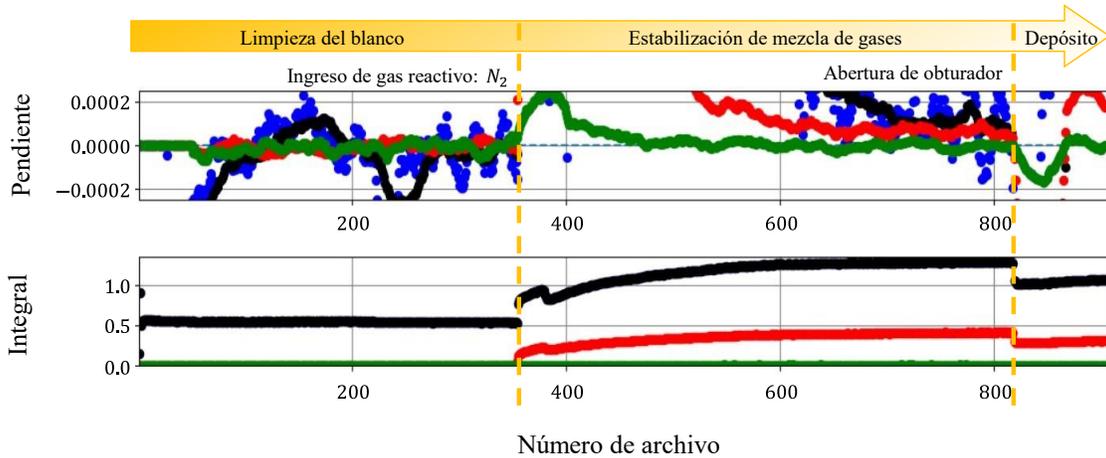


Figura 4.3. Monitoreo del proceso de pulverización catódica mediante el software Plasmonitor. Línea de Argón: ● 25 pts., ● 50 pts. Línea de silicio: ● 50 pts. Línea de gas reactivo (N₂): ● 50 pts.

Durante la introducción del gas reactivo suele ser necesario reajustar la presión, y por consecuencia se debe esperar un intervalo de tiempo a que las razones de cambio lleguen al rango de equilibrio, dando por terminado el proceso de envenenamiento. Finalmente, se detiene el flujo de gases, se apagó la fuente y se continuó con la evacuación de la cámara de vacío de nuevo a 5×10^{-6} Torr.

4.3. Envenenamiento del blanco en la pulverización catódica reactiva

A partir de las cuatro curvas de caracterización obtenidas en el apartado anterior se seleccionaron hasta cuatro condiciones de envenenamiento: la primera en el modo metálico, la segunda en el rango de la transición de modo metálico a envenenado, la tercera en el modo envenenado; y en caso de ser necesario, una cuarta condición para casos en los que se presenta un punto de inflexión local.

Para realizar cada una de las condiciones de envenenamiento seleccionadas se esperó a que la presión base de la cámara de vacío descendiera a menos de 5×10^{-6} Torr. Después se introdujo gas argón a 20 sccm, seguido de modular la presión de trabajo preestablecida a la condición; la fuente DC fue encendida comenzando con la etapa de limpieza del blanco. A la par se inició tanto el monitoreo de corriente y voltaje de la fuente como la emisión de luz del plasma mediante OES.

4.4. Espectros de emisión del mapeo de blancos.

Habiendo envenenado el blanco silicio, se procedió a hacer un análisis de barrido con LIBS en su superficie; para ello se dejó calentar la lampara del láser durante 30 minutos para que el sistema llegará a condiciones de operación óptimas y con ello los pulsos tuvieron energía constante. La estabilidad de energía de una serie de pulsos que salen enseguida del láser se monitoreo hasta que el medidor indicará 50 mJ en promedio por pulso; y se midió que la energía incidente del haz dentro de la cámara de vacío era 12 mJ. Posteriormente se empleó la longitud de onda fundamental del láser de 1064 nm para disparar el haz a una frecuencia de disparo de 2 Hz, con pulsos que duración de 7 ns, y un manejo de control del disparo en modo externo para controlar la sincronía del láser con el espectrómetro mediante el generador de retraso variable como se muestra en la Figura 4.4.

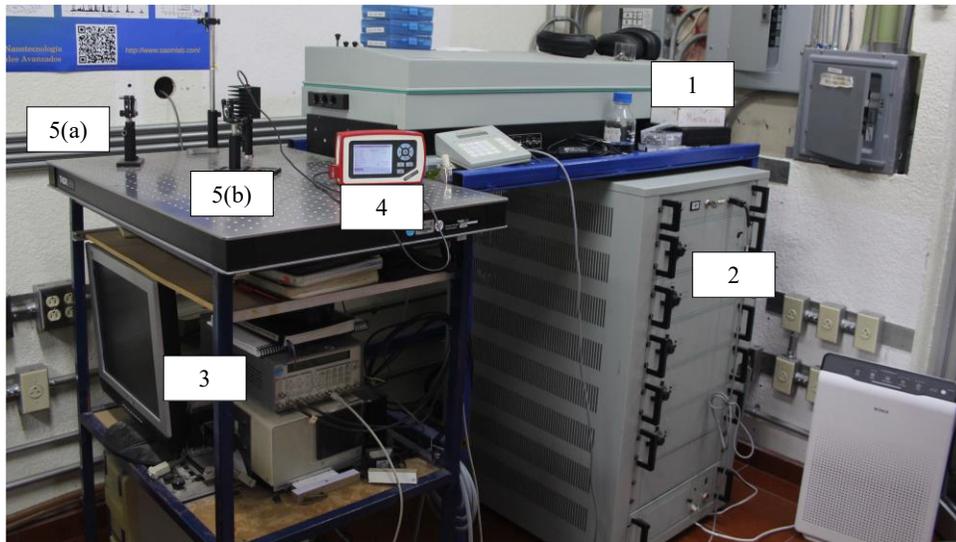


Figura 4.4. (1) Láser, (2) fuente del láser, (3) generador de retrasos, (4) medidor de energía, y (5) óptica de salida del haz compuesta por: a) primer espejo, y b) segundo espejo.

Para el enfoque del haz del láser se implementó un sistema óptico compuesto en la primera mesa óptica por dos espejos situados a la misma altura del haz de salida que tienen el propósito de dirigir el haz al tercer espejo que se encuentra por debajo de la altura de salida del haz, en una posición fija de la segunda mesa óptica señala como (1) en la Figura 4.5.

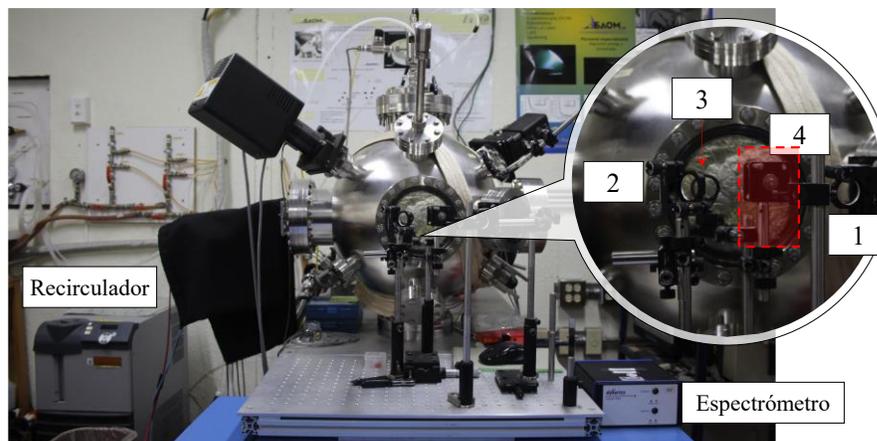


Figura 4.5. Componentes de la segunda mesa óptica:
(1) 3^{er} espejo, (2) 4^o espejo, (3) lente de enfoque, (4) óptica de enfoque del espectrómetro.

Este tercer espejo se encarga de reflejar el haz láser en línea recta al cuarto espejo el cuál está montado sobre la platina de traslación en la que también se encuentra montada la lente de enfoque del haz (BK7) y al arreglo óptico que se encarga de coleccionar la luz del LIP para el espectrómetro. Este arreglo óptico consta de la lente coleccionadora de 5 cm de distancia focal alineada usando retroiluminación con una lampara emisora conectada al adaptador de fibra óptica a 5.4 cm de la lente, y mientras se hacía ablación en la muestra se enfocó el LIP en el centro del área circular que producía la imagen de la fuente de luz. Posteriormente, la lente coleccionadora se movió con el mayor cuidado posible para optimizar la señal que detectaba el espectrómetro. Una vez fijo el arreglo experimental se procedió a revisar el eje movable de la platina trasladadora a lo largo de sus 25 mm libres de movimiento. La platina y los elementos montados en ella pueden observarse tanto en la Figura 4.1 como en la Figura 4.5.

Dado que todos los parámetros de enfoque ya estaban fijos y la energía de los pulsos estaba en el umbral de estabilidad del láser, se optó por optimizar el tiempo de retraso de la captura del plasma, y se encontró que a $t_d = 65 \text{ ns}$ se obtenía la menor emisión del continuo sin comprometer tanto la señal de las líneas de emisión. En éste caso el mismo espectrómetro empleado para monitorizar el plasma de pulverización fue conectado como se muestra en la Figura 4.1, pero ahora con el tiempo de integración mínimo del equipo: $t_w = 1.05 \text{ ms}$; mientras que el número de espectros por medición fue de uno, lo cual significa que no se promediaron espectros. El barrido hecho sobre los blancos se muestra en la Figura 4.6 donde el número de disparos para cada punto fue de 10 pulsos.

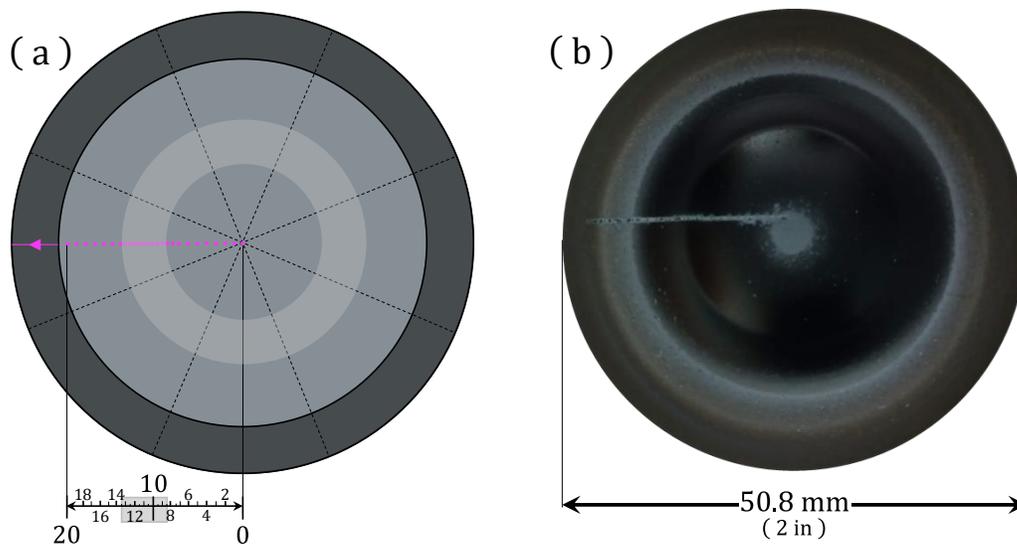


Figura 4.6. Barrido radial del centro al exterior:

a) esquema del barrido, b) fotografía representativa.

■ Escudo del cañón, □ Racetrack, ■ Blanco de silicio, ■ Puntos de ablación.

Se llevó a cabo un barrido radial del blanco por experimento, cada uno consto de 28 puntos desde el centro hacia el exterior. La distancia de paso para el barrido (punto a punto) fue de 1 mm, exceptuando el rango del del 9no al 21vo punto donde el paso fue de medio milímetro. Para el análisis de datos se hizo un suavizado para la zona del racetrack, los puntos de milímetros enteros fueron promediados con sus puntos vecinos (el punto previo y el punto posterior), además se retiraron los puntos que eran de medio milímetro. En consecuencia, se obtuvieron 21 puntos finales para hacer el análisis de datos.

4.4.1. Obtención de espectros de emisión de blancos comerciales de referencia.

Se adquirieron espectros de emisión mediante LIBS de blancos puros de los compuestos de: óxido de silicio (SiO_2) con 99.99% de pureza, y otro de nitruro de silicio (Si_3N_4) con 99.5%; ambos de la marca Angstrom Sciences, y de un blanco de silicio tipo N sin envenenar. Lo anterior en aras de realizar una óptima identificación de líneas de emisión procedentes de los blancos de silicio ya envenenados.

La Tabla 4.4 muestra la región del espectrómetro optimizada para la captura de espectros de emisión de los blancos de referencia.

Tabla 4.4. Condiciones experimentales de los blancos de referencia.

Nombre de experimento	Material	Presión [Torr]	Región
Si	Silicio	1.4×10^{-5}	UV – VIS
SiO₂	Dióxido de silicio	1.9×10^{-5}	UV – VIS
Si₃N₄	Nitruro de silicio	1.0×10^{-5}	UV – VIS

4.4.2. Esquema general para la obtención de imágenes basadas en LIBS.

A continuación, se presenta un resumen a manera de esquema en la Figura 4.7 sobre cómo obtener los datos relevantes para la creación de imágenes basadas en LIBS.

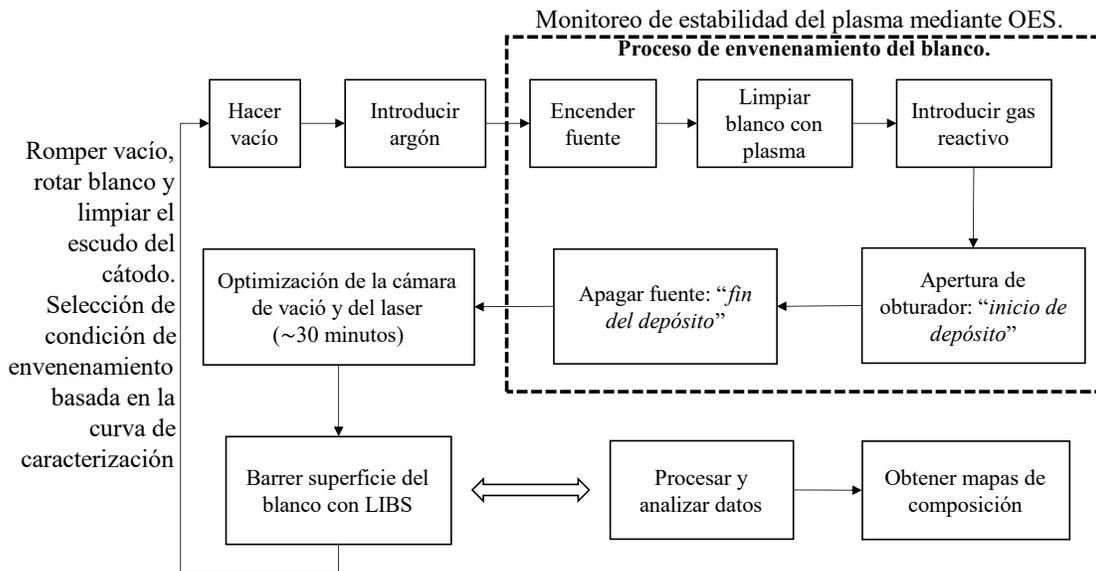


Figura 4.7. Resumen de la metodología para obtener imágenes basadas en LIBS del envenenamiento del blanco en por pulverización catódica reactiva con magnetrón.

4.5. Depósito de películas delgadas y su caracterización *in – situ*.

Se emplearon sustratos de vidrio en los depósitos de películas delgadas consistieron en cortes cuadrados de una pulgada de dimensión provenientes de portaobjetos de microscopio de la marca Pearl. Si bien estaban previamente “limpios” fueron lavados de manera secuencial al colocarlos dentro de cuatro vasos de precipitados que contienen diferentes soluciones; y a la par, los vasos estaban inmersos en un limpiador ultrasónico durante 480 segundos. La primera solución fue un jabón Micro – 90® de la compañía *International Products Company* diluida en agua, la segunda solución fue agua destilada para quitar el exceso de jabón, la tercera solución fue acetona para disolver partículas ajenas al vidrio y la cuarta solución fue alcohol isopropílico al 99.8%.

4.5.1. Depósitos de películas delgadas mediante pulverización catódica reactiva.

Previo al inicio del depósito se colocó un pedazo de Diurex en la parte inferior del sustrato y después se midieron las propiedades ópticas del sustrato mediante elipsometría. Luego se llevaron a cabo las mismas condiciones de envenenamiento; sin embargo, antes de detener el flujo de gases y apagar la fuente se procedió a abrir el obturador entre el blanco y el sustrato, permitiendo el depósito de material del blanco en el sustrato para obtener una película delgada el cuál fue a 3 minutos para la presión p_1 y de 10 minutos para la presión p_2 .

4.5.2. Elipsometría espectroscópica (*in – situ*).

Al finalizar el depósito y sin romper vacío, se realizaron mediciones elipsométricas de amplitud (ψ) y fase (Δ) provenientes de las películas delgadas depositadas. Asimismo, a los espectros elipsométricos les fueron ajustados modelos de forma iterativa hasta llegar al menor error cuadrático medio utilizando el software *CompleteEASE* de la misma compañía. Los modelos que fueron empleados son: modelo de Cauchy para el sustrato, modelo de osciladores de Gauss para obtener propiedades ópticas las películas, y EMA para tener una estimación del porcentaje de volumen ocupado por los materiales que contribuyen al índice de refracción.

4.5.3. Esquema general para la obtención de películas delgadas.

A continuación, se presenta un resumen a manera de esquema en la Figura 4.8 sobre cómo obtener las películas delgadas y su caracterización *in – situ*.

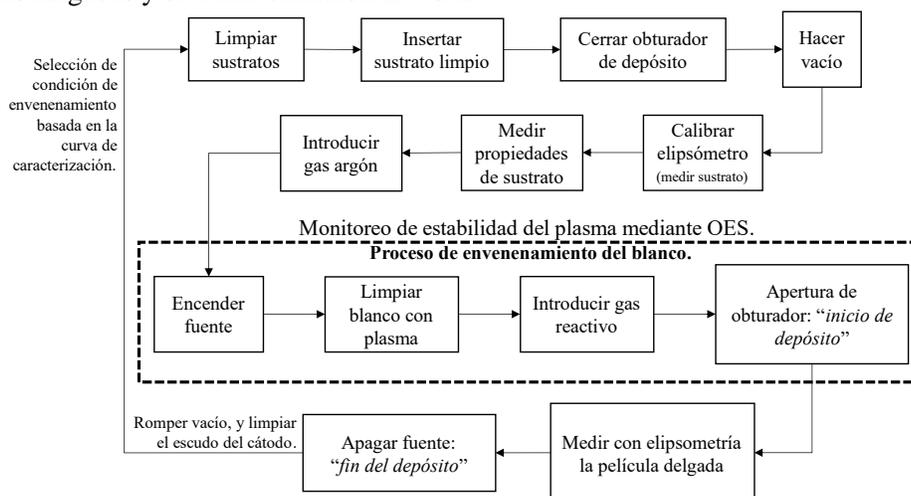


Figura 4.8. Resumen de la metodología para depositar películas delgadas por pulverización catódica reactiva DC con magnetrón.

4.6. Caracterizaciones adicionales del blanco.

Además del barrido del blanco con LIBS, se hicieron mediciones del perfil de ablación para determinar que el análisis de pulsos láser tuviera la misma energía de fluencia, calcular un aproximado de material ablacionado por pulso, y ver la consistencia del perfil con respecto a tres zonas: el centro, el racetrack y la periferia. Por otra parte, se hicieron mediciones de XPS en las mismas tres zonas para el caso de envenenamiento por nitrógeno al 45% dado que se quería apreciar de manera cualitativa si había nitrógeno en el área del surco.

4.6.1. Perfil de ablación mediante microscopía confocal.

Para medir el perfil de ablación de los puntos hechos por LIBS se empleó un microscopio confocal invertido IX81 marca Olympus con la línea laser de 633 nm del Laboratorio Nacional de Microscopía Avanzada que se ubica en el Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE).

4.6.2. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).

Para las mediciones, se empleó una fuente de rayos X monocromática *SPECS XR 50* operada con un controlador *SPECS UXC 1000*, así como un analizador de electrones *Phoibos*, cuyo detector es un DLD. Se empleó un compensador de carga *SPECS FG 500-A* para contrarrestar efectos de carga en la superficie de la muestra, evitando con cierto grado de precisión el corrimiento y deterioro de las señales características. La corriente de emisión del compensador de carga fue ajustada a 2.071 mA, determinados experimentalmente. Los espectros se analizaron con el programa CASCA XPS.

4.7. Caracterización de películas delgadas posteriores al depósito.

Las películas delgadas depositadas fueron analizadas de manera posterior a su depósito por dos técnicas distintas para complementar la información de la elipsometría espectroscópica.

4.7.1. SEM y EDS

Se empleó un microscopio JEOL JSM-7800F de emisión de campo Schottky del Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física de la UNAM con el cuál se analizaron las películas delgadas depositadas con el menor flujo de gas reactivo pertinente a la primera presión de trabajo, y para la segunda presión de trabajo se analizaron tanto la depositada con el menor flujo como la depositada con el mayor flujo de gas reactivo. Debido a la naturaleza dieléctrica de las muestras se procedió a cubrir las muestras con una capa de carbón.

5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo se presenta el análisis e interpretación de los resultados obtenidos.

5.1. Identificación de líneas espectroscópicas en LIBS.

Se obtuvieron espectros de emisión a partir de blancos comerciales de: silicio (Si), óxido de silicio (SiO_2) y nitruro de silicio (Si_3N_4); los cuales, pueden verse en la figura 5.1 para la región visible.

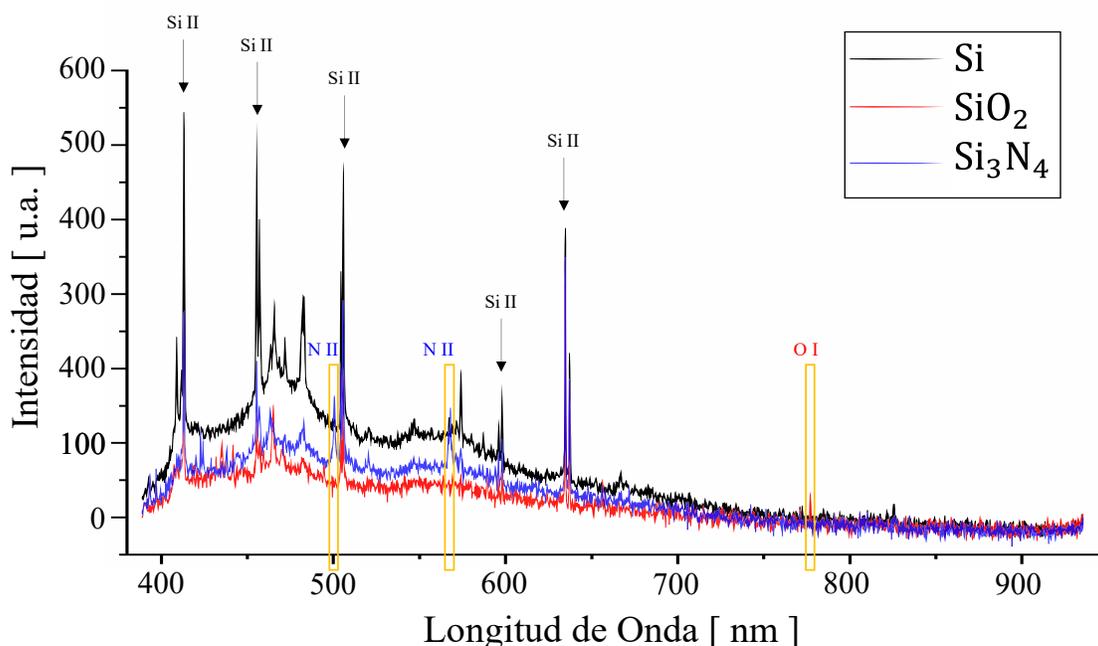


Figura 5.1. Espectros de emisión promedio de cada blanco de compuesto puro.

A partir de la Figura 5.1 se realizó la identificación mediante el criterio de selección de líneas descrito en la primera sección del Apéndice 1; cotejando la emisión atómica con base a los datos del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST) [81]. La Tabla 5.1 muestra las especies identificadas.

Tabla 5.1. Identificación de especies en el plasma de LIBS

Especie	Longitud de onda observada λ_{obs} [nm]	Longitud de onda reportada λ_{NIST} [nm]	Probabilidad de transición A_{ki} [$\times 10^7 \text{s}^{-1}$]	Estados involucrados $E_i - E_k$ [eV]	Degeneración [$g_i - g_k$]
Si II	413.045	413.089	17.4	9.838769 – 12.839311	6 – 8
	504.253	504.103	7	10.073880 – 12.525423	2 – 4
	505.51	505.598	14.5	10.073880 – 12.525423	4 – 6
	595.83	595.756	5.60	10.066443 – 12.146991	2 – 2
	597.889	597.893	11.3	10.073880 – 12.146991	4 – 2
	634.725	634.710	5.84	8.121023 – 10.073880	2 – 4
	637.037	637.136	6.80	8.121023 – 10.066443	2 – 2
Si III	455.475	455.262	12.6	19.016331 – 21.738926	3 – 5
	456.91	456.782	12.5	19.016331 – 21.729855	3 – 3
	457.771	457.476	12.4	19.016331 – 21.725752	3 – 1
	574.104	573.973	5.41	19.722118 – 21.881623	1 – 3
Si IV	408.981	408.885	15.6	24.050317 – 27.081704	2 – 4
O I	776.943	777.194	3.69	46.916325 – 48.86556	5 – 7
N II	500.567	500.515	11.4	20.665518 – 23.141959	7 – 9
	567.991	567.956	4.96	18.48313 – 20.665518	5 – 7

5.1.1. Microscopía confocal

Si bien en los blancos puros se pueden apreciar líneas de emisión de oxígeno y nitrógeno, en los blancos de silicio envenenado no se logran apreciar estas líneas de emisión atómica. Se estimó que esto se debe a que la capa de envenenamiento es tan delgada que con el primer pulso láser de 12 mJ se está haciendo ablación a un mayor volumen de la matriz de silicio. Para comprobarlo, se optó por medir el perfil de ablación mediante microscopía confocal, como puede apreciarse en la Figura 5.2.

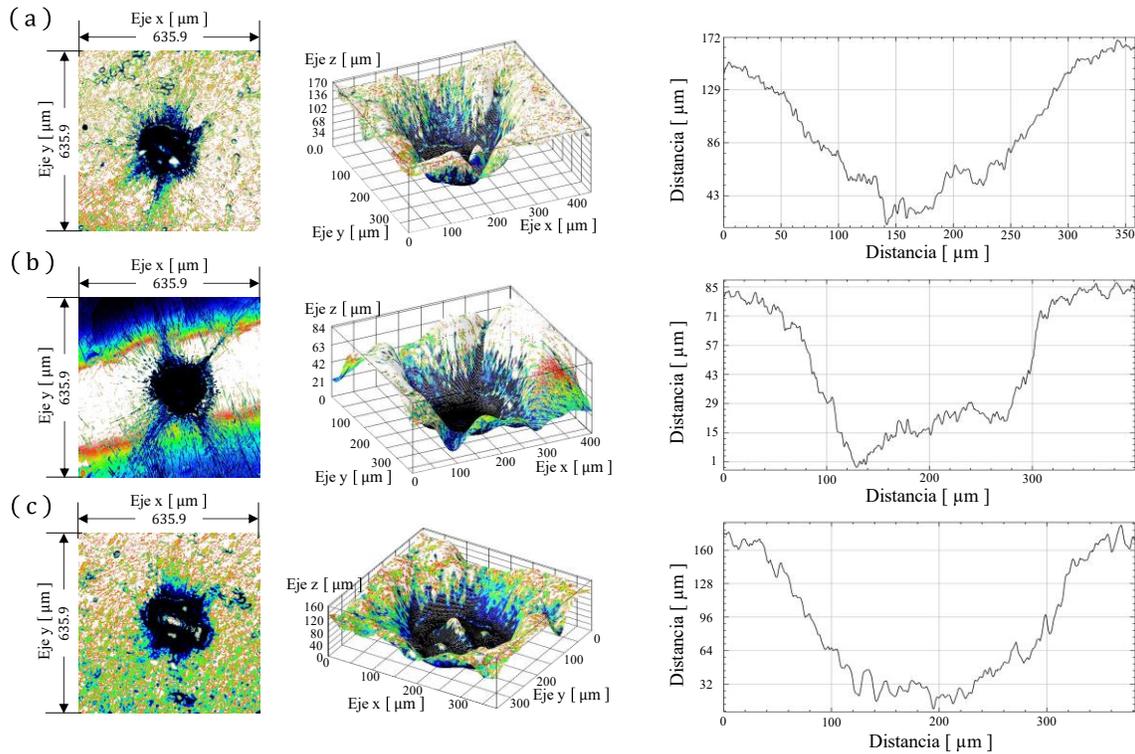


Figura 5.2. Perfil de ablación total (de 10 pulsos) mediante microscopía confocal de las zonas: (a) Disco central, (b) Racetrack, (c) Periferia.

La Figura 5.2 muestra de izquierda a derecha: (1) el área en el que se hizo la captura de varios planos, (2) el perfil de ablación del cráter que se obtiene al suavizar la intensidad de luz de todos los planos, (3) el perfil de profundidad del cráter en términos de la intensidad del perfil de ablación en escalas de grises. En la Tabla 5.2 se muestran mediciones cualitativas en correspondencia a la zona del blanco.

Tabla 5.2. Propiedades de los perfiles de cráter.

Propiedades de cráter	Disco Central	Racetrack	Periferia
Área [$\times 10^{-3}$ cm ²]	0.363	0.264	0.406
Perímetro [cm]	0.0743	0.0577	0.0714
Profundidad total por 10 pulsos [cm]	0.168	0.086	0.162
Profundidad promedio por pulso [cm]	0.0168	0.0086	0.0162
Fluencia promedio [mJ/cm ²]	33.06	45.45	29.57

Los datos de la tabla anterior se obtienen del perfil de ablación sin suavizar; con éstos se estima que por pulso la ablación es de al menos a 8 μ m de profundidad, lo cual confirma que estamos haciendo ablación a un mayor volumen de material del blanco que del envenenamiento. Debido a lo anterior, en este trabajo se asume que la emisión del silicio del primer pulso de ablación está intrínsecamente relacionada con el envenenamiento del blanco. Por lo tanto, se empleó el uso de técnicas de análisis multivariantes para lograr hacer inferencias del envenenamiento del blanco.

5.2. Caracterización del sistema de pulverización catódica.

La selección de condiciones de envenenamiento fue determinada a partir de las curvas de caracterización del sistema de pulverización catódica donde se consideró como variable independiente al cociente de flujo másico entre el gas reactivo y gas argón; y como variable dependiente el voltaje. Asimismo, para un mejor entendimiento de lo que sucede con las especies atómicas durante el proceso de pulverización catódica se obtuvieron las respectivas curvas de caracterización de las respectivas líneas de emisión del blanco y del gas reactivo como variables dependientes, conservando al cociente de flujos másicos como variable independiente.

5.2.1. Curvas de caracterización de voltaje.

El flujo de gas argón y de gases reactivos varió en pasos discretos como en la Figura 5.3.

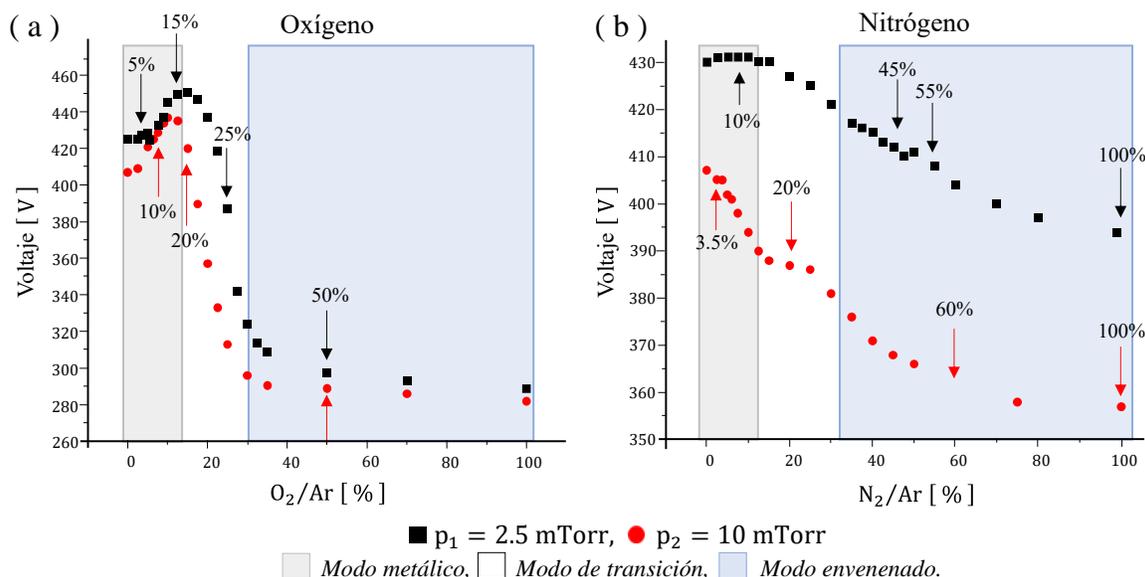


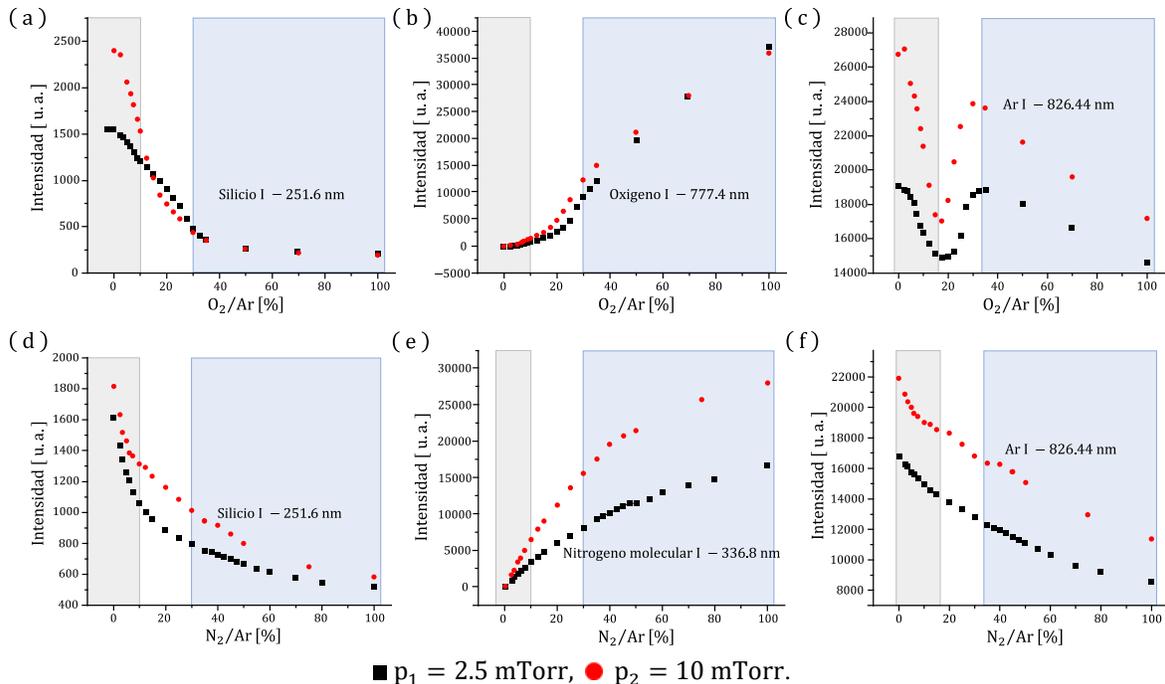
Figura 5.3. Curvas de caracterización del voltaje en función del cociente de flujos: a) oxígeno/argón, b) nitrógeno/argón.

En la gráfica 5.3(a) se consideraron las razones de flujo oxígeno/argón de: 1/20, 3/20, 5/20 y 10/20 para la presión de 2.5 mTorr. El primer porcentaje es para estudiar qué pasa antes del primer incremento mientras que el segundo es para estudiar antes de que empiece a transitar al modo envenenado. Los posteriores son para estudiar el blanco cuando ya pasó la zona de transición de modo metálico a envenenado y para cuando ya está totalmente envenenado, respectivamente. Para el caso donde la presión es 10 mTorr se consideraron las razones de flujo oxígeno/argón de: 2/20, 4/20 y 10/20. Se consideró una condición menos que la anterior presión debido a que no se aprecia un pico anterior al de la zona de transición.

En la figura 5.3(b) en la curva a p_1 se consideraron las razones de flujo nitrógeno/argón de: 2/20, 9/20, 5.5/10, 10/10 para la curva de presión p_1 ; y para la presión p_2 se escogieron las razones de flujo de: 0.7/20, 4/20, 6/10, y 10/10. La primera condición se eligió antes de iniciar la zona de transición, la segunda antes de iniciar el último decremento de voltaje casi a la mitad de la curva de caracterización, la tercera poco después del mismo decremento y finalmente la última condición cuando el blanco ya se encuentra totalmente envenenado.

5.2.2. Curvas de caracterización de líneas de emisión en el plasma.

Al igual que en el modelo de Cruz et al , en la Figura 5.4 se obtuvieron curvas de caracterización de la emisión atómica mediante OES de la línea Si – I: 251.61 nm; de los gases reactivos el triplete de O – I: 777.1 nm y la de nitrógeno molecular N₂ – I: 336.8 nm; y del Ar – I: 826.44 nm.



■ $p_1 = 2.5$ mTorr, ● $p_2 = 10$ mTorr.
Figura 5.4. Curvas de caracterización de la emisión de especies en función del cociente de flujos, la primera fila para el gas reactivo oxígeno y la segunda fila para el gas reactivo nitrógeno: (a),(d) – silicio; (b),(e) – gas reactivo; (c),(f) – gas de trabajo.

Como puede observarse en las líneas de emisión de silicio su intensidad decae conforme el flujo másico de gas reactivo incrementa; lo cual es el caso contrario para las especies de gas reactivo, las cuales incrementan conforme el flujo másico de gas reactivo incrementa. Por otro lado, la emisión de la especie del argón se comporta de manera similar a la del silicio; sin embargo, la reducción de su intensidad está asociada al cambio en las presiones parciales del gas reactivo empleado [15] que coinciden con el grado de envenenamiento del blanco. En el mínimo local de argón sucede el punto de inflexión del gas reactivo, y en el máximo local cuando cambia la pendiente de crecimiento.

Para el envenenamiento con nitrógeno podemos localizar el modo metálico en la curva de caracterización de voltaje; para ambas presiones, como la región que comprende del 0% al 15%. Lo cual es muy visible en OES para las curvas de silicio (Fig. 5.4d) y argón en la segunda presión (Fig. 5.4f). Asimismo, para identificar donde inicia el modo envenenado en la segunda presión podemos visualizar cierta correspondencia entre la línea de silicio, nitrógeno, argón (Fig. 5.4d-f), y el voltaje (Fig. 5.3b) en torno al máximo local en el punto de 40%. Por otro lado, para la primera presión no es tan fácil visualizar una tendencia mediante OES, pero con la curva de voltaje podemos distinguir que a partir del 35% empieza el modo envenenado.

Para el envenenamiento con oxígeno tenemos una correspondencia directa y visual entre la curva de caracterización de voltaje (Fig. 5.3a) y la de la línea de emisión del argón (Fig. 5.4c) lo que nos permite definir directamente la zona de modo metálico del 0% al 15% y la zona de modo envenenado del 35% al 100%.

5.2.3. Envenenamiento del blanco.

Se siguió el procedimiento descrito en la sección 4.3 para envenenar el blanco a dos presiones distintas $p_1 = 2.5$ mTorr, $p_2 = 10$ mTorr; en la siguiente tabla se muestran los parámetros experimentales.

Tabla 5.3. Condiciones de envenenamiento.

Nombre de experimento	Presión base [Torr]	Flujo de argón [sccm]	Gas reactivo	Flujo de gas reactivo [sccm]	Tasa de flujo de gases [%]
SiO _x p ₁ -5%	7.6×10^{-6}	20	O ₂	1	5
SiO _x p ₁ -15%	5.1×10^{-6}	20	O ₂	3	15
SiO _x p ₁ -25%	8.0×10^{-6}	20	O ₂	5	25
SiO _x p ₁ -50%	4.8×10^{-6}	20	O ₂	10	50
SiO _x p ₂ -10%	8.9×10^{-6}	20	O ₂	2	10
SiO _x p ₂ -20%	8.0×10^{-6}	20	O ₂	4	20
SiO _x p ₂ -50%	1.1×10^{-7}	20	O ₂	10	50
SiN _x p ₁ -10%	9.0×10^{-6}	20	N ₂	2	10
SiN _x p ₁ -45%	9.0×10^{-6}	20	N ₂	9	45
SiN _x p ₁ -55%	2.0×10^{-6}	10	N ₂	5.5	55
SiN _x p ₁ -100%	9.9×10^{-6}	10	N ₂	10	100
SiN _x p ₂ -3.5%	9.0×10^{-6}	20	N ₂	0.7	3.5
SiN _x p ₂ -20%	2.1×10^{-6}	20	N ₂	4	20
SiN _x p ₂ -60%	8.0×10^{-6}	10	N ₂	6	60
SiN _x p ₂ -100%	8.9×10^{-6}	10	N ₂	10	100

5.3. Líneas de emisión del plasma de ablación.

Se obtuvieron los espectros de emisión mediante LIBS – imaging mediante el procedimiento experimental descrito en la sección 4.4. A continuación, en la Figura 5.5 se muestran los espectros de emisión del primer pulso para cada condición de envenenamiento con oxígeno, organizando las columnas en términos de las zonas del blanco.

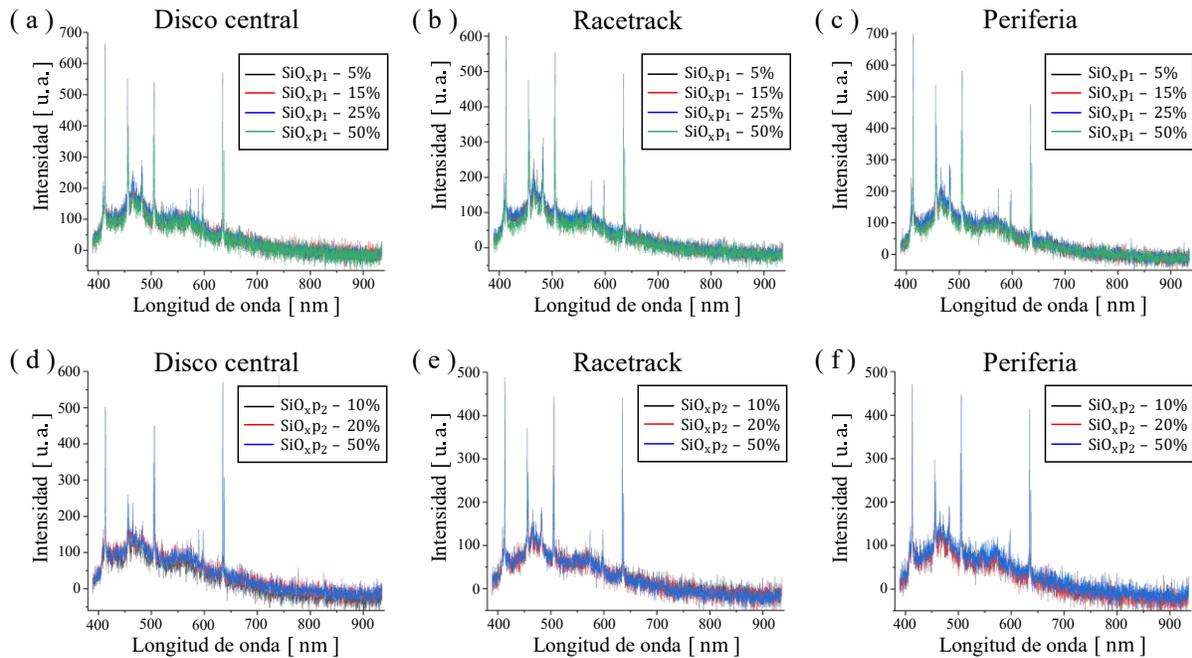


Figura 5.5. Espectro de emisión por LIBS – imaging del envenenamiento con oxígeno.

Primera fila (a-c) es a baja presión (p_1), y segunda fila (d-f) es a alta presión (p_2).

Y en la Figura 5.6 se muestran los espectros de emisión del primer pulso para cada condición de envenenamiento con nitrógeno, organizando las columnas en términos de las zonas del blanco.

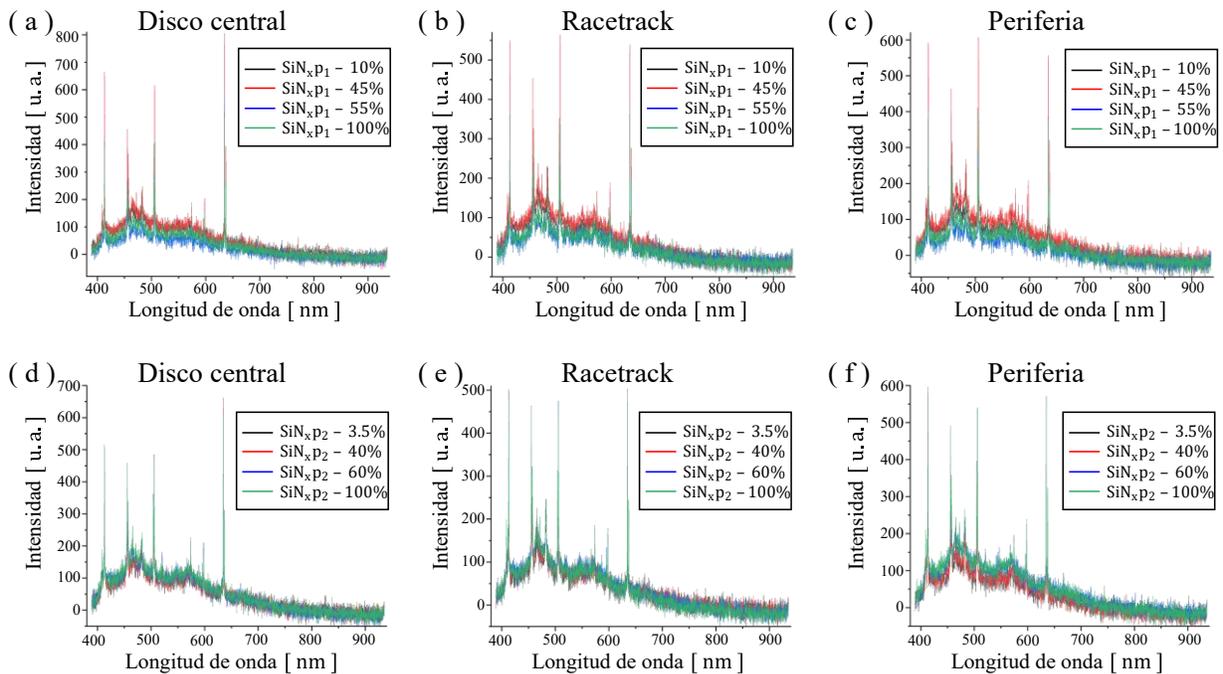


Figura 5.6. Espectro de emisión por LIBS – *imaging* del envenenamiento con nitrógeno. Primera fila (a-c) es a baja presión (p_1), y segunda fila (d-f) es a alta presión (p_2).

Ambas figuras (Fig. 5.5 y Fig. 5.6) fueron construidas promediando los espectros de emisión de las posiciones que componen cada zona del blanco:

- (1) Disco central desde el origen hasta el 7^{mo} milímetro (del primer al octavo cráter),
- (2) Racetrack desde el 8^{vo} al 13^{vo} milímetro (del noveno al décimo cuarto cráter),
- (3) Periferia desde el 14^{vo} hasta el 20^{vo} milímetro (del décimo quinto al vigésimo primer cráter).

Asimismo, estas figuras muestran que cada zona cambia no sólo en su emisión de las líneas atómicas, sino que también cambia el ruido de fondo. Lo anterior concuerda con la teoría de zonas de envenenamiento propuestas por Cruz et al; por lo que para realizar un análisis más exhaustivo se analizarán las líneas de emisión identificadas para cada condición de envenenamiento.

5.3.1. Intensidad de líneas de emisión.

Para integrar la intensidad de las líneas de silicio se procedió a sumar la señal debajo de cada píxel que las compone, como se muestra en la Figura 5.7a para la línea de Si II: 634.86 nm.

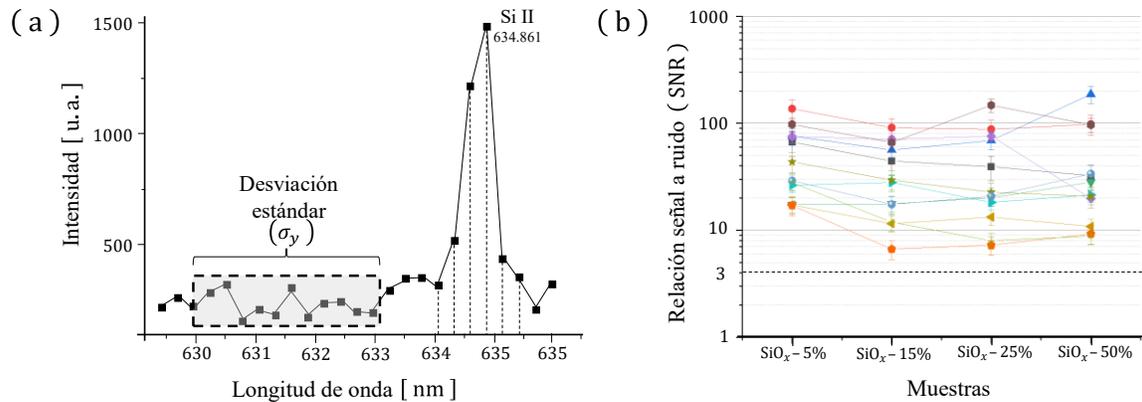


Figura 5.7. Análisis de intensidad de una línea de silicio:

(a) Ejemplo para análisis de Si – II: 634.86 nm, (b) Resultado de SNR de especies de silicio.

■ SiII_413, ◆ SiII_504, ▲ SiII_505, ▼ SiII_595, ◆ SiII_597, ▼ SiII_634, ► SiII_637, ● SiIII_455, ★ SiIII_456, ● SiIII_457, ● SiIII_573, + SiIV_408

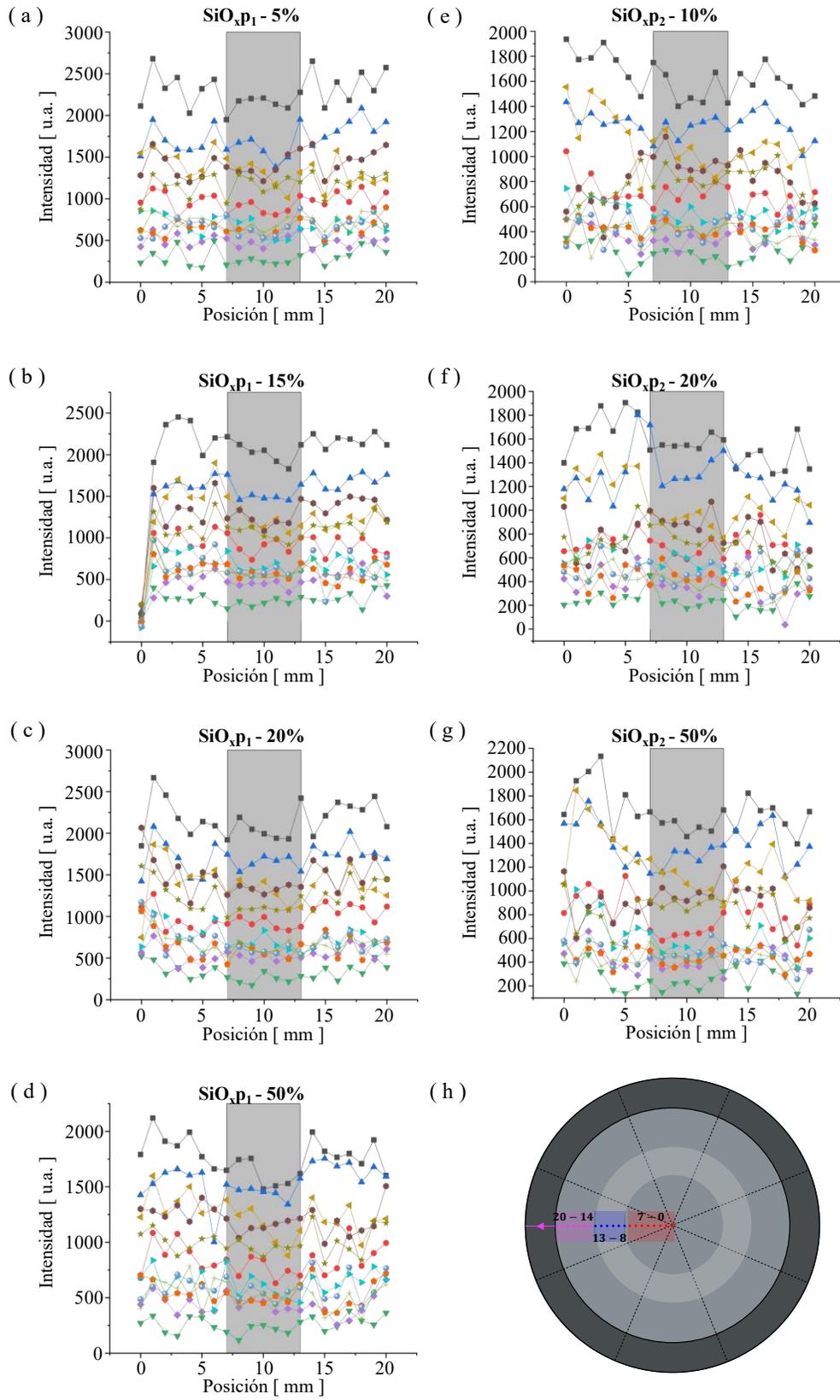
En la Figura 5.7b se muestra de manera representativa la relación señal a ruido (*signal to noise ratio*, SNR) de la segunda posición de cada muestra de envenenamiento con oxígeno a p_1 . La relación SNR es definida como el cociente de la intensidad de una línea de emisión entre su desviación estándar; dicha desviación es la adyacente a la línea tal como se muestra en la Figura 5.7a. El objetivo del SNR es saber que tanto se puede discernir la señal de las especies del ruido y en general se obtuvo una cota inferior: $SNR \geq 3$ con lo cual se puede asegurar que se ven líneas de emisión.

5.4. Mapeo del blanco por ablación.

5.4.1. Imágenes basadas en LIBS

En la Figura 5.8 y la Figura 5.9 pueden observarse las intensidades de las especies en función de la posición del blanco para el envenenamiento con oxígeno y nitrógeno, respectivamente. En estas figuras cada columna representa condiciones diferentes de presión y cada fila una condición de flujo de gas reactivo distinta. Las zonas sombreadas corresponden a la zona del racetrack identificada en la Figura 4.8, las posiciones que se encuentran antes de esta zona corresponden al disco central y las que se encuentran después corresponden a la periferia del blanco.

Podemos apreciar que las especies se comportan de forma distinta para cada condición individual. En particular podemos ver que la progresión de envenenamiento cambia la emisividad de las líneas de emisión como se infirió de las Figuras 5.5 y 5.6 espectro. Esto puede explicarse por un cambio morfológico de la superficie del blanco pues se estima que se vuelve más rugosa la superficie del blanco alrededor de las zonas con mayor envenenamiento. Una superficie más rugosa suele favorecer el proceso de ablación debido a que incrementa la profundidad de ablación, lo cual conlleva a que la intensidad de la emisión del plasma sea mayor. Esto explicaría porque la emisión en el racetrack es menor, ya que es la que se envenena hasta el último y por ende la menos rugosa.



■ SiII_413, ◆ SiII_504, ▲ SiII_505, ▼ SiII_595, ◆ SiII_597, ▲ SiII_634, ▲ SiII_637, ● SiIII_455, ★ SiIII_456, ● SiIII_457, ● SiIII_573, + SiIV_408
Figura 5.8. Imágenes basadas en las especies de silicio obtenidas por LIBS para el blanco envenenado con oxígeno. Columna izquierda: (a) – (d) para p_1 ; columna derecha: (e) – (g) para p_2 . (h) Esquema de barrido del blanco. Posición 0 corresponde al centro, el intervalo en gris al racetrack, y lo restante a la periferia.

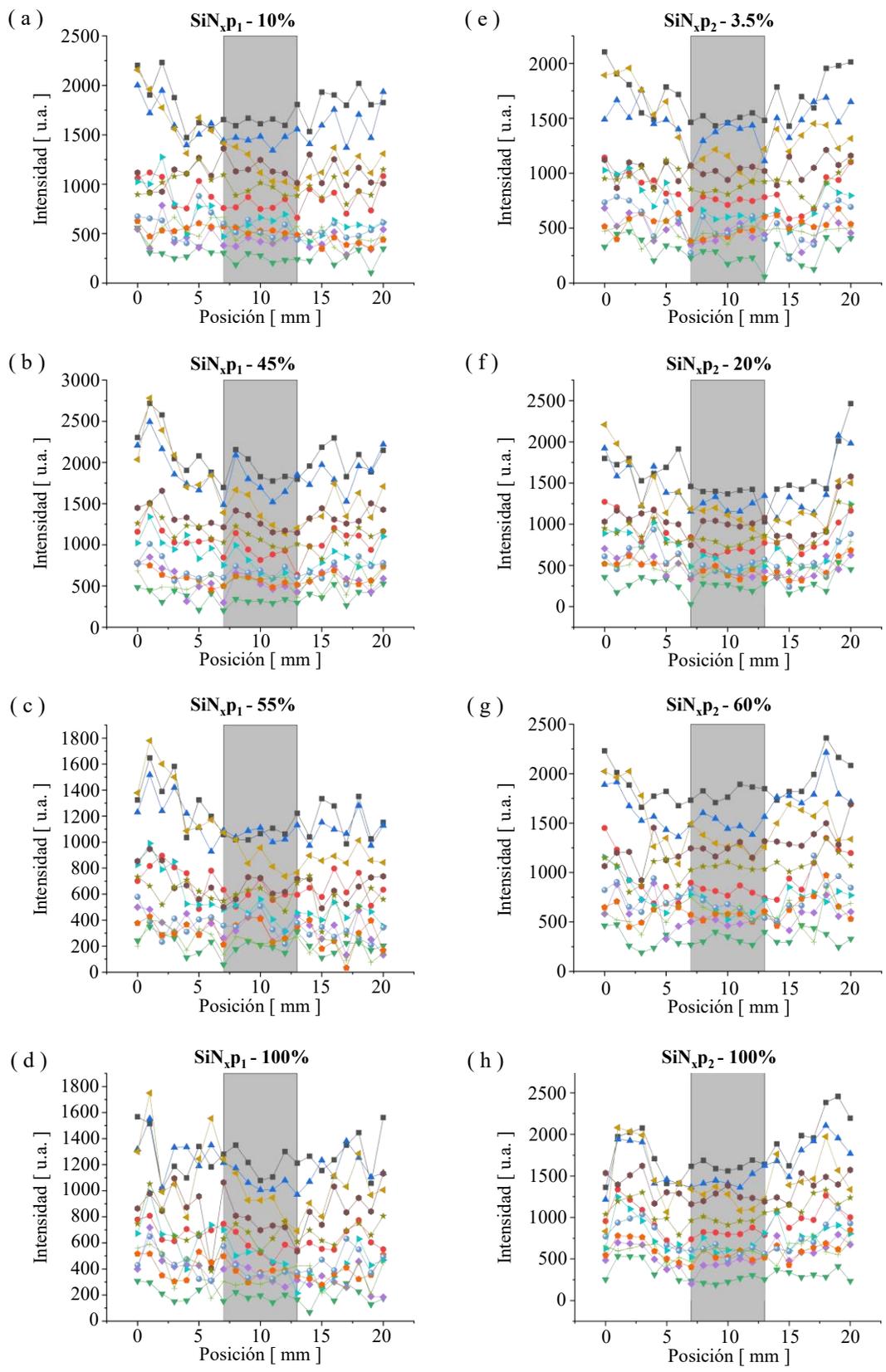


Figura 5.9. Imágenes basadas en las especies de silicio obtenidas por LIBS para el blanco envenenado con nitrógeno. Columna izquierda: (a) – (d) para p_1 y columna derecha: (e) – (h) para p_2 . Posición 0 corresponde al centro, el intervalo en gris al racetrack, y lo restante a la periferia.

5.4.2. Análisis de componentes principales (PCA)

Para hacer el análisis de componentes principales se tomaron las matrices de intensidades de líneas de emisión en para ejecutar el algoritmo en OriginPro 2018; por ejemplo, la primera muestra de óxido de silicio ($\text{SiO}_{x,p1} - 5\%$), que se muestra a continuación en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4. Ejemplo de matriz de datos para PCA.

Posición [mm]	SiII_413 [u.a.]	SiII_504 [u.a.]	SiII_505 [u.a.]	SiII_595 [u.a.]	SiII_597 [u.a.]	SiII_634 [u.a.]	SiII_637 [u.a.]	SiIII_455 [u.a.]	SiIII_456 [u.a.]	SiIII_457 [u.a.]	SiIII_573 [u.a.]	SiIV_408 [u.a.]
0	2113	955	1511	233	426	1548	853	1282	870	625	529	584
1	2680	1124	1949	348	631	1627	855	1658	1295	589	521	867
2	2326	1094	1700	237	450	1489	823	1483	1155	520	665	787
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
17	2181	962	1926	325	409	1191	596	1484	1141	764	722	595
18	2518	1144	2087	466	558	1253	746	1469	1314	589	719	852
19	2298	889	1806	467	496	1190	693	1558	1247	718	844	842
20	2574	1076	1922	360	512	1238	614	1646	1306	897	677	660

En el contexto del análisis por PCA a las filas de la matriz se les conoce como observaciones, que en este caso son las $n = 21$ posiciones en las que se hizo ablación del blanco envenenado; y a las variables se les conoce como atributos, que en este caso son las $p = 12$ intensidades de las líneas de emisión de silicio identificadas. Por consiguiente, cada muestra (matriz de datos) tiene una dimensionalidad igual 12, lo que dificulta explicar el análisis de los datos. Es por lo anterior que se optó por reducir la dimensionalidad mediante la “extracción de variables” con lo cual se reduce el tiempo computacional y la probabilidad de sobre ajustar los datos.

La extracción de variables consiste en obtener una estadística a partir de varios atributos, lo cual se traduce (en este caso) a crear nuevas variables que expliquen las líneas de emisión que tienen mayor correlación; para ello, en la Figura 5.10 podemos visualizar la matriz triangular inferior de correlación de todas las variables.

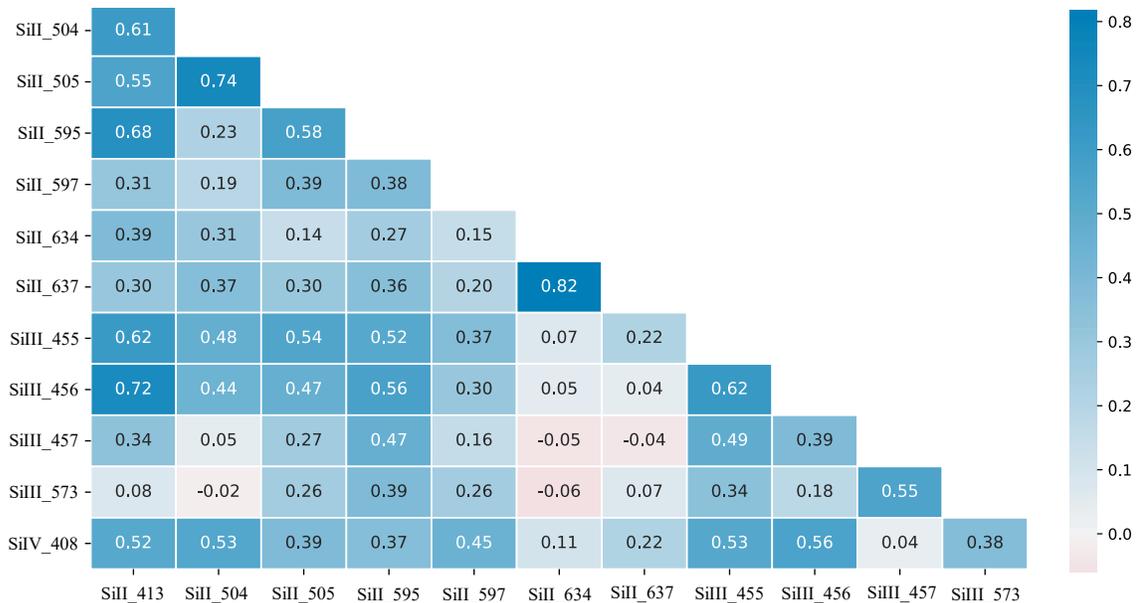


Figura 5.10. Matriz de correlación de la muestra representativa $\text{SiO}_{x,p1} - 5\%$.

Es conveniente señalar que las líneas de emisión que presentan mayor correlación provienen de estados energéticos similares; sino es que, de los mismos como puede verse en la Tabla 5.1. A partir de la matriz de correlación de la figura anterior planteamos la reducción dimensional mediante extracción de variables mediante la adición de las especies que se muestran en la ecuación [5.1].

$$\begin{aligned}
 \text{SiII}_{504} + \text{SiII}_{505} &= \text{SiII}_{504E} \\
 \text{SiII}_{595} + \text{SiII}_{597} &= \text{SiII}_{595E} \\
 \text{SiII}_{634} + \text{SiII}_{637} &= \text{SiII}_{634E} \\
 \text{SiIII}_{455} + \text{SiIII}_{456} + \text{SiIII}_{457} &= \text{SiIII}_{456E}
 \end{aligned}
 \tag{ 5.1 }$$

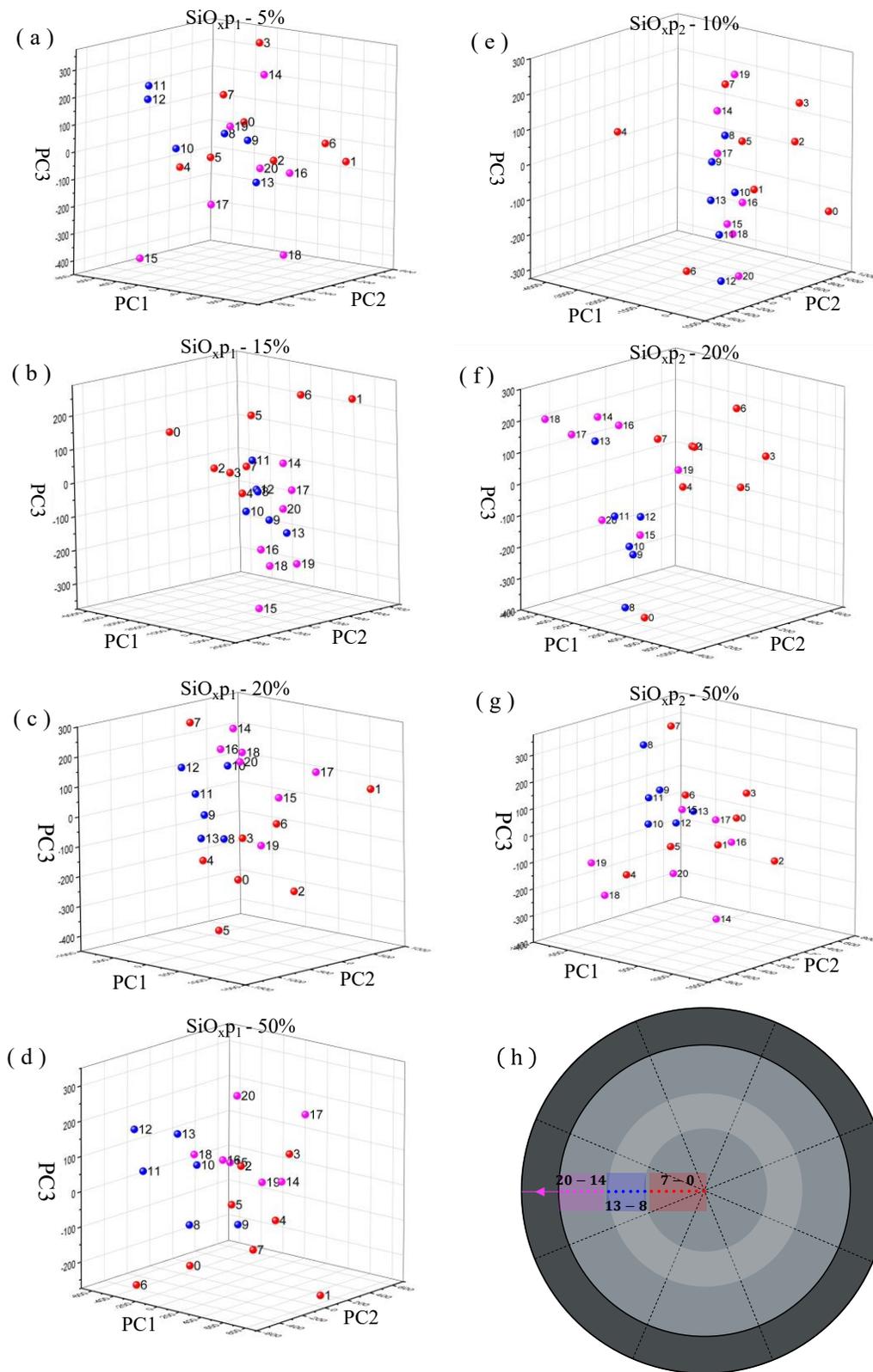
Con lo cual se reducen 9 variables a 4 variables, dándonos un espacio de 7 variables en total, como se muestra en la nueva matriz de datos de la Tabla 5.5.

Tabla 5.5. Nueva matriz de datos para la muestra representativa $\text{SiO}_x\text{p}_1 - 5\%$.

Posición [mm]	SiII_413 [u.a.]	SiII_504E [u.a.]	SiII_595E [u.a.]	SiII_634E [u.a.]	SiIII_456E [u.a.]	SiIII_573 [u.a.]	SiIV_408 [u.a.]
0	2113	2466	659	2401	1282	529	584
1	2680	3073	979	2482	1658	521	867
2	2326	2794	687	2312	1483	665	787
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
17	2181	2888	325	1191	1484	722	595
18	2518	3231	466	1253	1469	719	852
19	2298	2695	467	1190	1558	844	842
20	2574	2998	360	1238	1646	677	660

A continuación, se muestran los gráficos de PCA para el envenenamiento con oxígeno en la Figura 5.11, y para el envenenamiento con nitrógeno en la Figura 5.12; ambas, con sus respectivas condiciones de envenenamiento analizadas. En ambas figuras se pueden apreciar que se puede hacer distinción de las 3 regiones del blanco para el caso en que el envenenamiento va del 15% al 20% en el oxígeno y de 20% a 60% para el nitrógeno pues se logra apreciar un aglomeramiento. Caso contrario cuando el envenenamiento es muy pequeño (menor al 10%) o muy grande (mayor que el 50% para oxígeno y que 100% para el nitrógeno) pues no se logran definir las regiones al tener muy alta dispersión, por lo que podría asumirse que toda la superficie del blanco está envenenada.

Cabe resaltar que los puntos centrales del racetrack (de color azul: 8^{vo} a 13^{vo} punto) son los últimos en perder la aglomeración debido a que el envenenamiento se lleva a cabo primero de las orillas hacia el centro del racetrack tal como se establece en el modelo de Cruz y colaboradores [16]. Asimismo, si comparamos las condiciones de envenenamiento semejantes entre las dos presiones de trabajo que se emplearon (para ambos gases) podemos visualizar diferencias entre el aglomeramiento del disco central y la periferia, lo cual puede ser interpretado como una tasa distinta de envenenamiento de las orillas; ya que cuando se encuentra completamente envenenada la superficie ambas gráficas tienen un comportamiento similar; lo cual se esperaba al tener también un comportamiento similar en las curvas de caracterización.

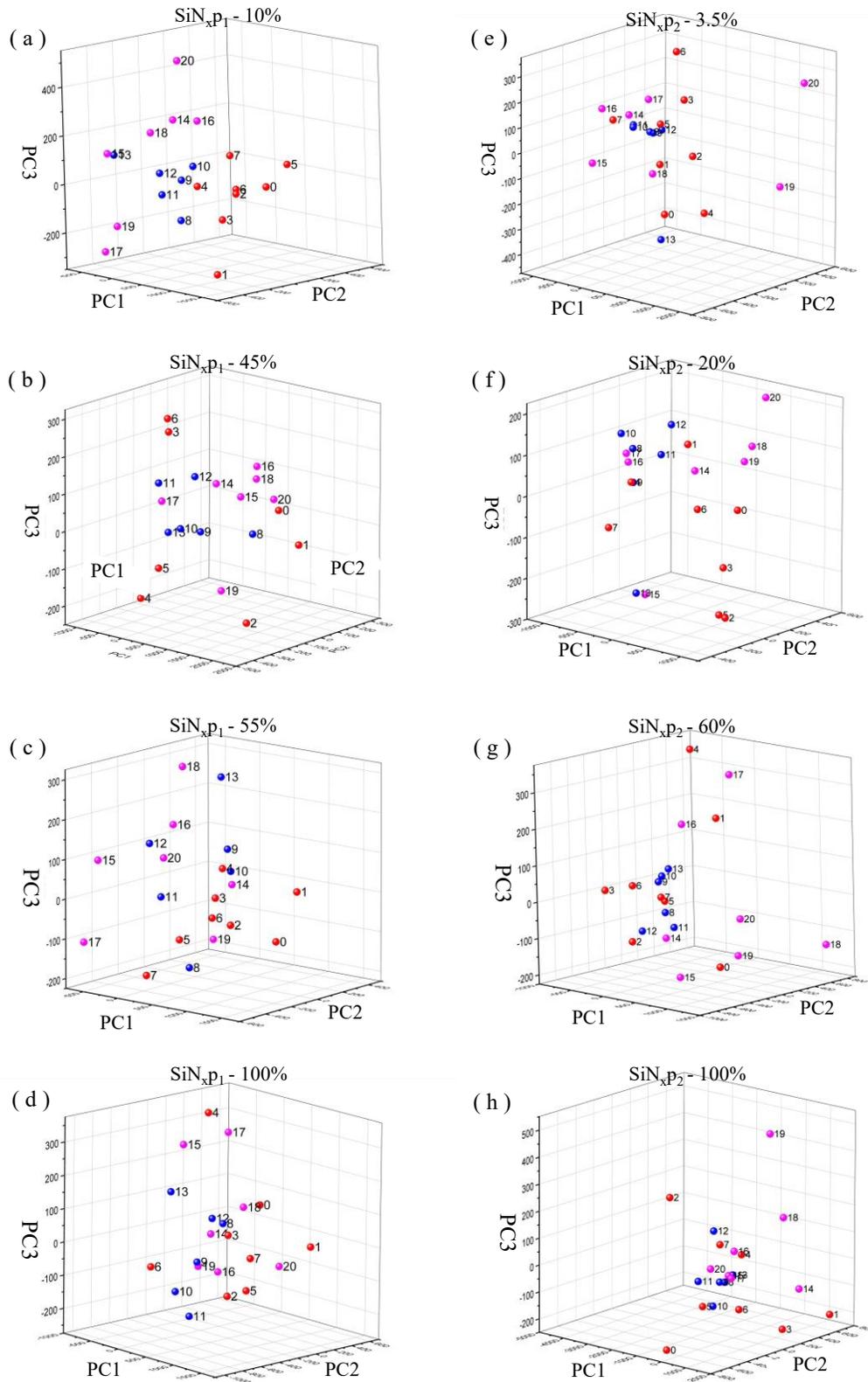


◆ Disco central, ◆ Racetrack, ◆ Periferia

Figura 5.11. Análisis de componentes principales para el blanco de silicio envenenado con oxígeno.

Columna izquierda: (a) – (d) para p_1 . Columna derecha: (e) – (f) para p_2 .

(h) Esquema de superficie del blanco de silicio con las zonas de ablación identificadas.



◆ Disco central, ◆ Racetrack, ◆ Periferia

Figura 5.12. Análisis de componentes principales para el blanco de silicio envenenado con nitrógeno
 Columna izquierda: (a) – (d) para p_1 . Columna derecha: (e) – (h) para p_2 .

5.4.3. XPS del blanco envenenado con Nitrógeno.

El blanco de silicio sometido a la condición de envenenamiento $\text{SiN}_x\text{p}_1 - 45\%$ inmediatamente después de ser extraído de la cámara de vacío fue llevado a analizar mediante XPS en las tres zonas del blanco: disco interior, racetrack y periferia. A continuación, en la Figura 5.13 se presentan los tres espectros de baja resolución con las especies identificadas.

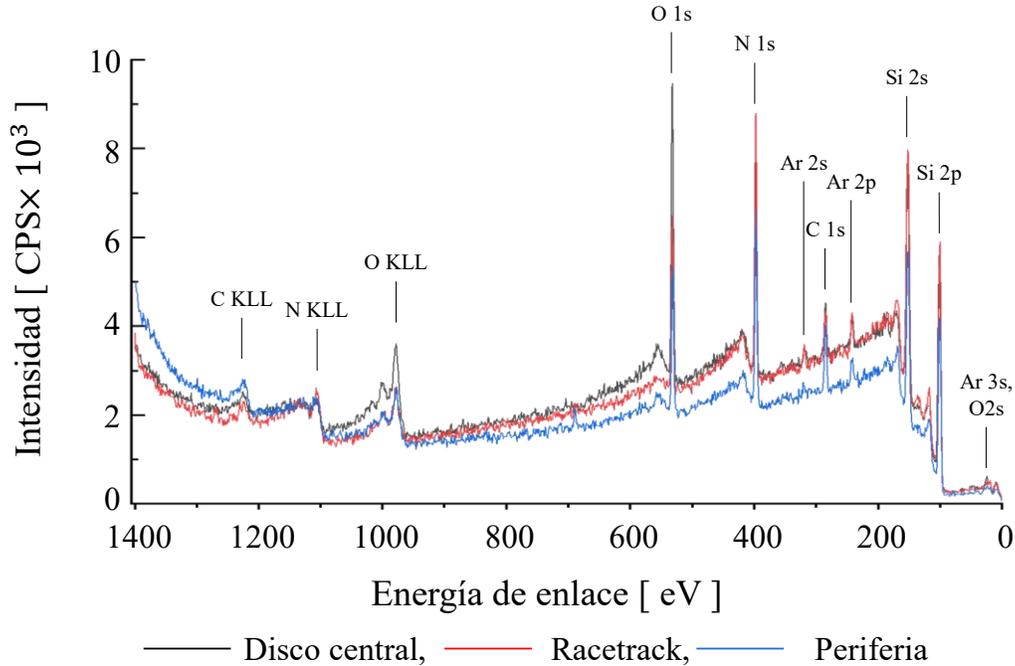


Figura 5.13. Espectro de baja resolución de la muestra $\text{SiN}_x\text{p}_1 - 45\%$ en: (a) Disco interior, (b) Racetrack, y (c) Periferia.

La primera impresión de la Figura 5.13 que se puede hacer sobre la especie de argón (Ar) 2s y 2p es que son más notorias para la región del racetrack, lo cual es lo esperado debido a que en esta región existe una mayor implantación de iones por el confinamiento electrónico debido al campo magnético del magnetrón. De manera consecuente, se realizaron mediciones de alta resolución para las especies 1s de nitrógeno (N) y de oxígeno (O); y del mismo modo para las especies 2p de silicio (Si) que se muestran en la Figura 5.14 en conjunto con las distintas zonas del blanco.

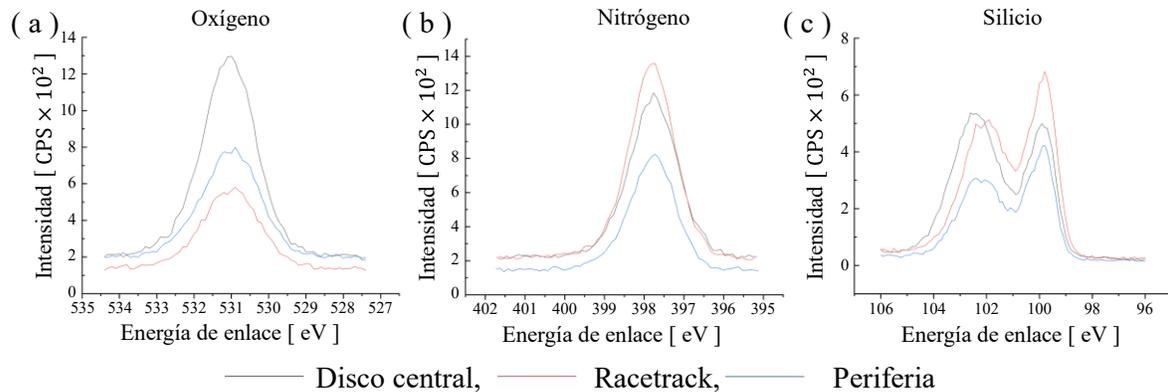


Figura 5.14. Espectros de alta resolución de: (a) O 1s, (b) N 1s, (c) Si 2p.

De manera cualitativa podemos decir que el racetrack es la parte que tiene una mayor cantidad de nitrógeno y silicio, mientras que el disco central tiene una mayor cantidad de óxidos de silicio. Asimismo, en la figura 5.14c tenemos el silicio en cinco estados distintos: silicio (Si), nitruro de silicio (Si_3N_4), oxinitruro de silicio ($\text{Si}_2\text{O}_x\text{N}_y$), monóxido de silicio (SiO) y dióxido de silicio (SiO_2). Como ejemplo se muestra en la Figura 15 la deconvolución de las especies presentes en donde la sustracción del fondo fue del tipo Shirley.

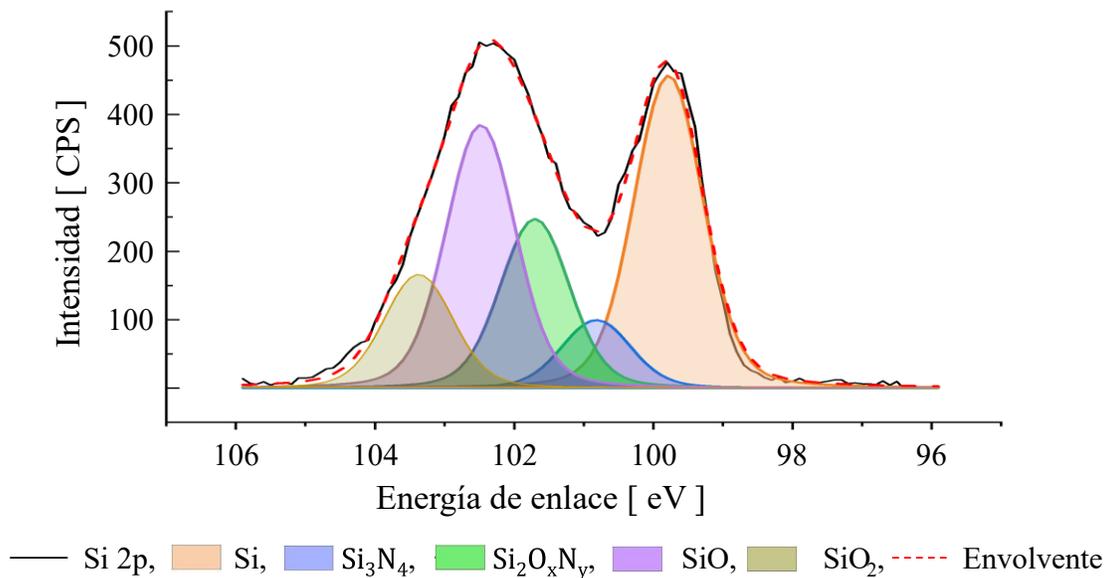


Figura 5.15. Deconvolución de especies del silicio 2p provenientes de la parte central del blanco.

Asimismo, se llevó a cabo una cuantificación por regiones de las especies mediante el programa Casa XPS. Los resultados se muestran en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6. Concentración por regiones de O 1s, N 1s, y Si 2p.

Muestras	O [%]	N [%]	Si [%]
Disco central	27.28	32.65	40.07
Racetrack	16.58	39.45	43.97
Periferia	19.8	38.23	41.98

Si se consideran estos resultados bajo la premisa de que el envenenamiento del blanco fue con gas nitrógeno, podemos decir que para esta condición de envenenamiento la superficie del racetrack ya se encuentra envenenada que es justo lo que se observa en las curvas de caracterización. La presencia de oxígeno; si bien, es consistente con que en la cámara de vacío no se puede evacuar todo, se atribuye más a que se adsorbe al sacar el blanco de la cámara y llevarlo a analizar. Lo que posiblemente podemos prever es que el oxígeno de la atmósfera tiene mayores sitios de adsorción en las zonas con mayor envenenamiento (el centro y la periferia) ya que la superficie al ser más rugosa tiene mayores sitios activos para adsorber debido a que incrementa su área de contacto. Esto respalda la discusión de la emisión atómica hecha en las imágenes basadas en LIBS.

5.5. Caracterización de películas delgadas.

Se siguió el procedimiento descrito en la sección 4.5 para depositar las películas delgadas bajo las mismas condiciones de envenenamiento del blanco a dos presiones distintas $p_1 = 2.5$ mTorr, $p_2 = 10$ mTorr; en la Tabla 5.7 se muestran los parámetros experimentales.

Tabla 5.7. Condiciones de depósito.

Muestra	Presión base [Torr]	Flujo de argón [sccm]	Gas reactivo	Flujo de gas reactivo [sccm]	Tasa de flujo de gases [%]
SiO _x p ₁ -5%	6×10^{-6}	20	O ₂	1	5
SiO _x p ₁ -15%	1.7×10^{-6}	20	O ₂	3	15
SiO _x p ₁ -20%	3.7×10^{-6}	20	O ₂	5	25
SiO _x p ₁ -50%	1.4×10^{-6}	20	O ₂	10	50
SiO _x p ₂ -10%	1.2×10^{-6}	20	O ₂	2	10
SiO _x p ₂ -20%	5.1×10^{-6}	20	O ₂	4	20
SiO _x p ₂ -50%	7×10^{-7}	20	O ₂	10	50
SiN _x p ₁ -10%	7.7×10^{-6}	20	N ₂	2	10
SiN _x p ₁ -45%	1.9×10^{-6}	20	N ₂	9	45
SiN _x p ₁ -55%	7.6×10^{-6}	10	N ₂	5.5	55
SiN _x p ₁ -100%	7.6×10^{-6}	10	N ₂	10	100
SiN _x p ₂ -3.5%	7×10^{-6}	20	N ₂	0.7	3.5
SiN _x p ₂ -20%	1.8×10^{-6}	20	N ₂	4	20
SiN _x p ₂ -60%	1.7×10^{-6}	10	N ₂	6	60
SiN _x p ₂ -100%	3.9×10^{-6}	10	N ₂	10	100

5.5.1. Elipsometría.

Las mediciones de elipsometría obtenidas fueron ajustadas, mediante los modelos descritos en el marco teórico. A continuación, en la Figura 5.16 se pueden visualizar los ajustes hechos a dos muestras representativas: una de óxido de silicio y otra de nitruro de silicio.

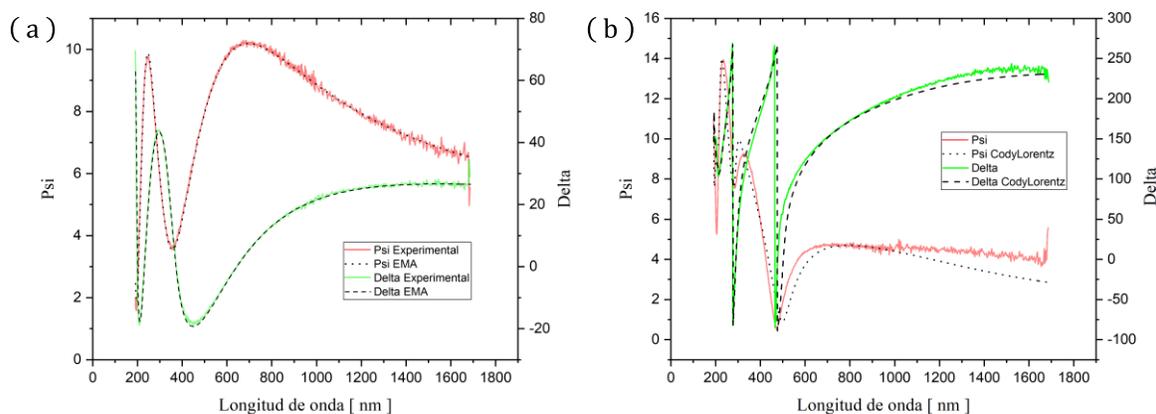


Figura 5.16. Ajustes a datos elipsométricos para muestras representativas:

(a) SiO_xp₂ - 100%, (b) SiN_xp₂ - 100%.

Asimismo, en la Tabla 5.7 se pueden observar las propiedades de las películas delgadas que se infirieron mediante ajustes del modelo EMA para los óxidos de silicio.

Tabla 5.7. Propiedades de películas delgadas de óxidos de silicio.

Propiedades	SiO _x - p ₁				SiO _x - p ₂		
	5%	15%	20%	50%	10%	20%	50%
Grosor [nm]	96.19	161.34	131.17	63.70	709.94	397.56	149.85
Tasa de depósito [nm/min]	32.063	53.78	43.723	21.233	70.994	29.756	14.985
Rugosidad	1.18	--	3.62	6.71	11.67	11.81	7.17
Modelo	EMA	EMA	EMA	EMA	EMA	EMA	EMA
Material 1	SiO ₂	SiO ₂ _NIST	SiO ₂ _NIST	SiO ₂ _NIST	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂
Porcentaje de material 1 [%]	40.0	97.4	97.7	99.2	75.4	80.5	94
Material 2	SiO (TaucLorentz)	Huecos	Huecos	SiO	Huecos	Huecos	Huecos
Porcentaje de material 2 [%]	56.4	3.6	2.3	0.8	22.5	19.5	6
Material 3	a - Si	--	--	--	SiO	--	--
MSE	5.036	19.853	26.630	3.893	9.811	20.305	3.277
Índice de refracción a 600 nm	3.130	1.423	1.453	1.465	1.361	1.366	1.430

Y de manera correspondiente en la Tabla 5.8 podemos encontrar las propiedades de las películas delgadas que se infirieron de los ajustes con el modelo EMA para los nitruros de silicio.

Tabla 5.8. Propiedades de películas delgadas de nitruros de silicio.

Propiedades	SiN _x - p ₁				SiN _x - p ₂			
	10%	45%	55%	100%	3.5%	20%	60%	100%
Grosor [nm]	83.74	43.45	37.70	24.80	217.95	312.91	185.42	126.54
Tasa de depósito [nm/min]	27.912	14.483	12.566	8.26	21.795	31.291	18.542	12.654
Rugosidad	3.99	--	1.40	2.06	4.97	6.01	2.45	3.52
Modelo	EMA	EMA	EMA	EMA	EMA	EMA	EMA	EMA
Material 1	Si ₃ N ₄	Si ₃ N ₄	Si ₃ N ₄	Si ₃ N ₄	Si ₃ N ₄	Si ₃ N ₄	Si ₃ N ₄	Si ₃ N ₄
Porcentaje de material 1 [%]	62.4	57.9	73.9	94.7	60.7	71.3	48.7	63.1
Material 2	Huecos	Huecos	Huecos	Huecos	Huecos	Huecos	Huecos	Huecos
Porcentaje de material 2 [%]	2.4	22.1	14.9	5.7	37.3	27.1	38.2	33.4
Material 3	a-Si	a-Si	a-Si	a-Si	a-Si	a-Si	a-Si	a-Si
Porcentaje de material 3 [%]	35.2	2.2	1.0	0.5	2.0	1.6	3.7	3.5
MSE	29.126	17.954	2.663	5.220	11.454	7.483	7.218	7.455
Índice de refracción a 600 nm	2.713	1.826	1.885	1.975	2.433	1.7612	1.667	1.7080

De ambas tablas podemos observar varios comportamientos generales: la primera observación es que en el modo metálico el índice de refracción es más cercano al del silicio debido a que aún no se forma suficiente compuesto en el blanco, y por lo tanto llega un mayor número de átomos de silicio al sustrato que de compuesto. Asimismo, podemos observar que mientras mayor es el flujo de gas reactivo (mayor grado de envenenamiento del blanco) más cercano será el valor del índice de refracción al compuesto deseado; ya sea el óxido de silicio o nitruro de silicio.

Podemos ver que las películas delgadas depositadas a la p_1 de 2.5 mTorr tienen menor número de huecos y rugosidad con respecto a las depositadas con mayor presión p_2 de 10 mTorr, lo cual es explicado por la disminución de energía cinética de arriba al sustrato, pues a mayor presión existe un mayor número de colisiones en el plasma debido a la disminución del camino libre medio de las partículas eyectadas del blanco. Si retomamos la ecuación 2.4b podemos que la presión es inversamente proporcional que el camino libre medio; lo anterior se traduce a que a mayor presión

de trabajo p_2 la tasa de depósito debe decrecer con respecto a la presión de trabajo p_1 lo cual se puede ver para las películas delgadas de dióxido de silicio. Aunque para el envenenamiento con nitrógeno se observa lo contrario, esto se debe a que está condición de presión optimiza la emisión de silicio y lo podemos ver en las curvas de caracterización de OES (Figura 5.4d). Lo anterior ejemplifica como el comportamiento del oxígeno difiere del de nitrógeno como gas reactivo, dado por un grado de reactividad distinto y por ende diferentes comportamientos en el envenenamiento de la superficie que se muestra en las figuras del análisis de componentes principales (Figura 5.11 y Figura 5.12).

5.5.2. Relación entre el monitoreo del depósito y elipsometría

Del conjunto de líneas empleadas para el monitoreo del plasma se hizo la selección de las especies: Si I: 251.1 nm, Ar II: 460.8 nm, Ar I: 826 nm, N_2^+ : 391, N_2 I: 315 nm, O_2 : 777 nm; para hacer los siguientes cocientes de líneas de todas las especies con respecto al Si I, y adicionalmente el cociente de argón ionizado y argón neutro para ver cómo están relacionados. Los números que etiquetan los datos son los índices de refracción de las muestras correspondientes determinadas con elipsometría.

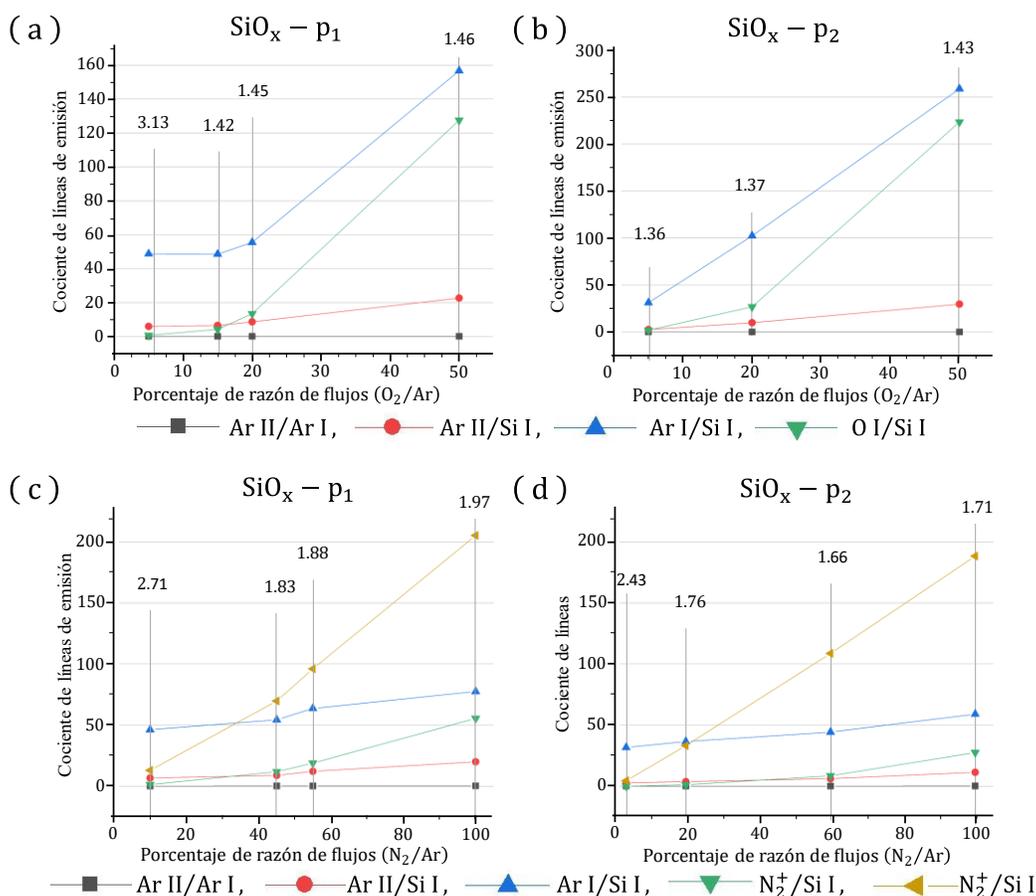


Figura 5.17. Relación de monitoreo de OES del depósito con el índice de refracción.

(a) Depósitos de $SiO_x - p_1$, (b) Depósitos de $SiO_x - p_2$, (c) Depósitos de $SiN_x - p_1$, (d) Depósitos de $SiN_x - p_2$.

Especies de OES Si I: 251.1 nm, Ar II: 460.8 nm, Ar I: 826 nm, N_2^+ : 391, N_2 I: 315 nm, O_2 : 777 nm

En la figura anterior se puede observar una tendencia en el índice de refracción conforme incrementan los cocientes de líneas que involucran a las especies de gas reactivo exceptuando el caso de nuevo de nitrógeno a p_2 (Figura 5.17d).

5.5.3. SEM y EDS de películas delgadas.

En la Figura 5.18 se muestran imágenes electrónicas de SEM que muestran cómo cambia la morfología de las películas delgadas; puede apreciarse que para cada condición la estructura es distinta. En particular, podemos notar que a menor presión se tiene un tamaño de grano más fino lo cual puede deberse tanto al tiempo de depósito como a la tasa de depósito.

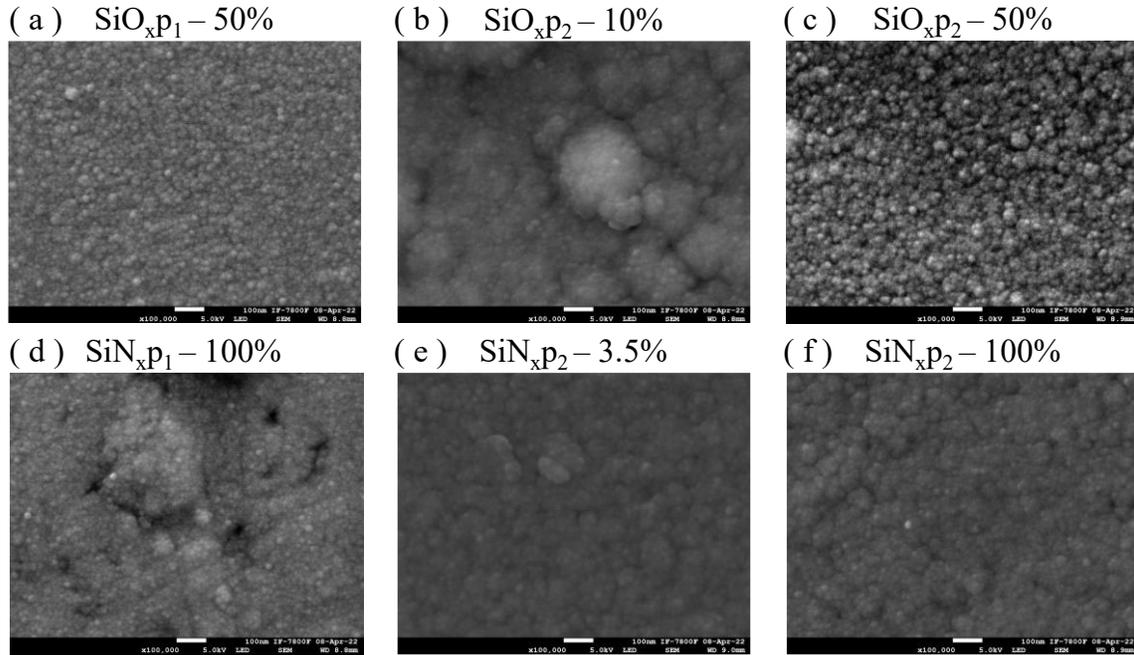


Figura 5.18. Imágenes electrónicas de SEM con $\times 100,000$ de magnificación.

Asimismo, las mediciones de EDS se presentan en la Figura 5.19 y son acompañados de imágenes electrónicas SEM que muestran las respectivas áreas de capturas de donde se obtuvieron.

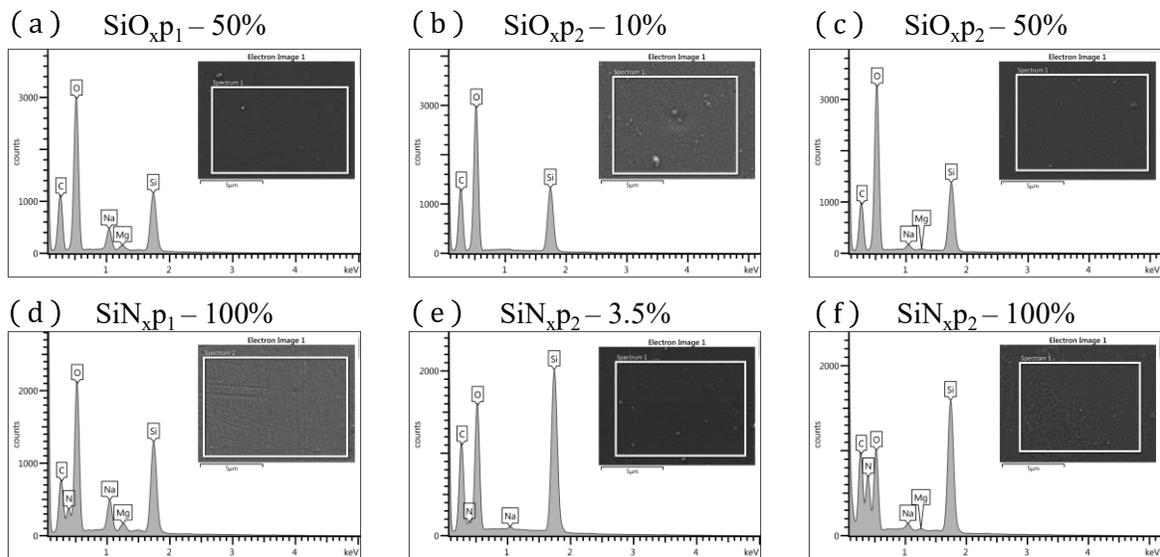


Figura 5.19. Espectros de emisión de EDS con sus respectivas áreas de captura en las imágenes electrónicas obtenidas por SEM.

En la Tabla 5.9 se resumen los porcentajes de peso atómico que componen a la película delgada. La presencia de elementos como el sodio y el magnesio que se observan mediante EDS puede que pertenezcan a las componentes del sustrato; debido a que está en el rango de profundidad de escape, como se muestra en la Figura 2.5.

Tabla 5.9. *Peso atómico porcentual de películas delgadas selectas.*

Elemento	SiO _x			SiN _x		
	<i>p</i> ₁ – 50%	<i>p</i> ₂ – 10%	<i>p</i> ₂ – 50%	<i>p</i> ₁ – 100%	<i>p</i> ₂ – 3.5%	<i>p</i> ₂ – 100%
C	23.78	27.45	21.34	17.92	26.82	23.65
N	0	0	0	7.70	2.28	17.51
O	38.20	38.00	40.99	29.70	20.40	14.81
Na	5.42	0	1.19	5.83	0.41	0.86
Mg	1.43	0	0.38	1.96	0	0.35
Si	31.17	34.55	36.10	36.88	50.10	42.82

Se puede ver que las películas realizadas en el modo completamente envenenado (50% para oxígeno, y 100% para nitrógeno) tienen mayor porcentaje de especies atómicas pertenecientes a su respectivo gas reactivo. Además, podemos observar que el porcentaje de silicio incrementa conforme a la presión lo cual puede deberse a que son más gruesas las películas por el tiempo de depósito.

6. CONCLUSIONES

Mediante las curvas de caracterización obtenidas tanto por los datos de corriente y voltaje como las obtenidas por espectroscopía óptica de emisión (OES) se identificaron los tres modos de envenenamiento: (1) metálico, (2) transitorio, y (3) envenenado para blancos de silicio (Si), a potencia constante y en presencia del gas reactivo oxígeno (O_2), y el gas reactivo nitrógeno (N_2).

La distribución espacial del envenenamiento del blanco durante la pulverización catódica reactiva asistida con magnetrón pudo determinarse de manera cualitativa empleando un sistema basado en la espectroscopía de un rompimiento inducido por láser. Esto a pesar de no poder visualizar las líneas de emisión atómica relacionadas con los gases reactivos que causan el envenenamiento, tal como se muestra en las figuras de análisis de componentes principales. La profundidad de ablación promedio por pulso medido por espectroscopía confocal mostró que con el primer pulso láser se obtenía una mayor remoción de material del blanco de silicio que del compuesto formado en el envenenamiento. Por lo que las intensidades de las especies de silicio obtenidas con el primer pulso láser fueron con las cuales se obtuvieron las imágenes basadas en LIBS a diversas condiciones de envenenamiento.

Empleando las imágenes basadas en LIBS obtenidas se pudo identificar un patrón en los aglomeramientos de tres distintas regiones del blanco: (1) parte central, (2) racetrack, y (3) periferia. Dicho comportamiento es sensible a la presión de trabajo y al gas reactivo empleado. Por otro lado, el análisis de XPS realizado para el blanco de silicio envenenado con N_2 al 45% mostró la presencia de especies a diferentes concentraciones en torno a las tres zonas observadas del blanco. El racetrack del blanco fue la parte con mayor concentración de silicio sin enlazar seguido por la periferia; y finalmente, el disco central. Lo anterior implica que el envenenamiento es mayor en las orillas que en el racetrack. Asimismo, se observa que hay una mayor implantación de argón en el racetrack debido al confinamiento electrónico que produce el campo magnético del magnetrón.

Se mostró que el envenenamiento del blanco está relacionado con las propiedades de las películas delgadas medidas, entre las cuales destacan su composición, morfología y propiedades ópticas de las películas delgadas obtenidas con SEM/EDS y la elipsometría.

6.1. Trabajo futuro.

Explorar la optimización de la señal de las líneas de emisión de LIBS en una atmosfera de argón y empleando distintos armónicos del láser de Nd:YAG.

Analizar la señal de las líneas de emisión de LIBS a diferentes ángulos de incidencia respecto a la normal de la superficie del blanco. En especial mediante haz rasante.

En caso de adquirir filtros que bajen la energía del haz pulsado explorar la emisión de LIBS con energías menores.

Hacer LIBS para algunas condiciones de depósito en cada etapa del proceso de pulverización: limpieza, envenenamiento y depósito. En la limpieza para saber si el criterio del intervalo de la pendiente en el monitoreo es el adecuado. En el envenenamiento para proponer un modelo dependiente del tiempo entorno a cómo se envenena el blanco. Y en el depósito para ver qué tan constante es la superficie del blanco durante el depósito de la película delgada.

Estudiar cómo cambia la emisividad de una superficie respecto a su morfología superficial, en particular con óxidos y nitruros de silicio para poder asociarlo con las zonas del blanco envenenadas.

APÉNDICES

Apéndice 1. Líneas de emisión analizadas durante la pulverización catódica.

Ya sea en espectros de emisión de LIBS o pulverización catódica los criterios para identificar líneas de emisión y seleccionar las que pueden servir para el análisis de datos son descritos en este apartado con énfasis por las usadas en la pulverización catódica de este trabajo.

i) Criterio de identificación de líneas de emisión

La selección de líneas de emisión se llevó a cabo siguiendo los siguientes criterios:

- 2.1. Especies iónicas y neutras que pueden estar en el plasma.
- 2.2. Mayor probabilidad de transición (A_{ki}).
- 2.3. Menor nivel superior de energía en la transición.
- 2.4. Conjunto de líneas del mismo nivel energético.
- 2.5. Prevalencia de las líneas de emisión con respecto a cada archivo de adquisición.

ii) Selección de especies

Las especies usadas para hacer el monitoreo del plasma de pulverización catódica son mostradas en la Tabla A1.1. Las propiedades de estas líneas de emisión vienen de la base de datos del NIST [81] y del artículo de Lofthus y Krupenie [82]. Las líneas resaltadas en negro son las que fueron utilizadas para el análisis de datos.

Tabla A1.1. Especies de monitoreo en el plasma de pulverización catódica reactiva.

Especie atómica	Longitud de onda observada λ_{obs} [nm]	Longitud de onda reportada λ [nm]	Probabilidad de transición A_{ki} [$\times 10^7 s^{-1}$]	Estados involucrados $E_i - E_k$ [eV]	Degeneración [$g_i - g_k$]
Si I	250.7	250.690	5.47	0.0095610 – 4.9537952	3 – 5
	251.6	251.6113	16.8	0.0276679 – 4.9537952	5 – 5
	288.2	288.1579	21.7	0.7809579 – 5.0823459	5 – 3
Ar I	591.2	591.2085	0.105	12.9070153 – 15.0035658	3 – 3
	687.1	687.1289	0.278	12.9070153 – 14.7108981	3 – 3
	826.3	826.4522	1.530	11.8280711 – 13.3278570	3 – 3
Ar II	404.3	404.28934	4.06	18.4265491 – 21.4924023	4 – 4
	460.8	460.95669	7.89	18.4541140 – 21.1430754	6 – 8
	476.6	476.48644	6.4	17.2658335 – 19.8671570	2 – 4
	487.7	487.98634	8.23	17.1400274 – 19.6800489	4 – 6
	488.8	488.90419	1.9	17.2658335 – 19.8010865	2 – 2
O I	777.2	777.194	3.69	9.1460911 – 10.7409314	5 – 7
	844.4	844.636	3.22	9.5213638 – 10.9888616	3 – 5
Especie Molecular	Longitud de onda observada λ_{obs} [nm]	Configuración electrónica del nivel inferior	Configuración electrónica del nivel superior	Estados involucrados $E_i - E_k$ [eV]	--
N ₂	315.8	B³Π_g	C³Π_g	$v' = 1 - v'' = 2$	--
	336.8	B ³ Π_g	C ³ Π_g	$v' = 0 - v'' = 1$	
	357.4	B ³ Π_g	C ³ Π_g	$v' = 0 - v'' = 0$	
	380.3	B ³ Π_g	C ³ Π_g	$v' = 0 - v'' = 2$	
N ₂ ⁺	391.3	X²Σ_g^+	B²Π_g	$v' = 0 - v'' = 1$	--
	470.9	X ² Σ_g^+	B ² Π_g	$v' = 0 - v'' = 0$	

REFERENCIAS

- [1] “Deposition Technologies: An Overview”, en *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, Elsevier Inc., 2010, pp. 1–31. doi: 10.1016/B978-0-8155-2031-3.00001-6.
- [2] K. Wasa, M. Kitabatake, y H. Adachi, “Thin Film Materials and Devices”, en *Thin Film Materials Technology*, Elsevier, 2004, pp. 1–16. doi: 10.1016/B978-081551483-1.50002-2.
- [3] Verified Market Research, “Global Thin And Ultra-Thin Films Market Size By End User, By Technology, By Geographic Scope And Forecast”, *Chemicals and Materials*, abr. 2021. <https://www.verifiedmarketresearch.com/product/thin-and-ultra-thin-films-market/> (consultado mar. 24, 2022).
- [4] H. Adachi y K. Wasa, “Thin Films and Nanomaterials”, en *Handbook of Sputtering Technology*, Elsevier, 2012, pp. 3–39. doi: 10.1016/B978-1-4377-3483-6.00001-2.
- [5] D. Depla, S. Mahieu, y J. E. Greene, “Sputter Deposition Processes”, en *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, Elsevier Inc., 2010, pp. 253–296. doi: 10.1016/B978-0-8155-2031-3.00005-3.
- [6] W. R. Grove, “On the electro-chemical polarity of gases”, *Philos Trans R Soc Lond*, vol. 142, pp. 87–101, dic. 1852, doi: 10.1098/rstl.1852.0008.
- [7] A. W. Wright, “On a new process for the electrical deposition of metals, and for constructing metal-covered glass specula”, *Am J Sci*, vol. s3-14, núm. 81, pp. 169–178, sep. 1877, doi: 10.2475/ajs.s3-14.81.169.
- [8] A. W. Wright, “On the production of transparent metallic film by the electrical discharge in exhausted tubes”, *Am J Sci*, vol. s3-13, núm. 73, pp. 49–55, ene. 1877, doi: 10.2475/ajs.s3-13.73.49.
- [9] D. Lundin, T. Minea, y J. T. Gudmundsson, *High Power Impulse Magnetron Sputtering*, 1st Ed. Elsevier, 2020. doi: 10.1016/C2016-0-02463-4.
- [10] T. Nakano, Y. Saitou, M. Ueda, N. Itamura, y S. Baba, “Growth of target race track profile during magnetron sputtering”, *Journal of the Vacuum Society of Japan*, vol. 58, núm. 7, pp. 261–264, 2015, doi: 10.3131/jvsj2.58.261.
- [11] D. Depla y S. Mahieu, *Reactive Sputter Deposition*, 1st Ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008. doi: 10.1007/978-3-540-76664-3.
- [12] S. Berg, H. Blom, T. Larsson, y C. Nender, “Modeling of reactive sputtering of compound materials”, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 5, núm. 2, pp. 202–207, mar. 1987, doi: 10.1116/1.574104.
- [13] D. Depla y R. de Gryse, “Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part I: the influence of ion implantation”, *Surf Coat Technol*, vol. 183, núm. 2–3, pp. 184–189, may 2004, doi: 10.1016/j.surfcoat.2003.10.006.

- [14] D. Depla y R. de Gryse, “Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part II: The influence of chemisorption and gettering”, *Surf Coat Technol*, vol. 183, núm. 2–3, pp. 190–195, may 2004, doi: 10.1016/j.surfcoat.2003.10.007.
- [15] D. Depla y R. de Gryse, “Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part III: The prediction of the critical reactive gas mole fraction”, *Surf Coat Technol*, vol. 183, núm. 2–3, pp. 196–203, may 2004, doi: 10.1016/j.surfcoat.2003.10.008.
- [16] J. Cruz, R. Sanginés, N. Abundiz-Cisneros, J. Aguila-Munoz, S. Muhl, y R. Machorro-Mejia, “Modeling the thickness distribution of silicon oxide thin films grown by reactive magnetron sputtering”, *J Phys D Appl Phys*, vol. 52, núm. 49, sep. 2019, doi: 10.1088/1361-6463/ab3e9e.
- [17] J. E. Greene, “Review Article: Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: From the 1800s to 2017”, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 35, núm. 5, p. 05C204, sep. 2017, doi: 10.1116/1.4998940.
- [18] R. Schelfhout, K. Strijkmans, F. Boydens, y D. Depla, “On the target surface cleanness during magnetron sputtering”, *Appl Surf Sci*, vol. 355, pp. 743–747, nov. 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.07.073.
- [19] V. Motto-Ros, S. Moncayo, C. Fabre, y B. Busser, “LIBS imaging applications”, en *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, Elsevier, 2020, pp. 329–346. doi: 10.1016/b978-0-12-818829-3.00014-9.
- [20] A. W. Miziolek, V. Palleschi, y I. Schechter, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)*, 1st Ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2006. doi: 10.1017/CBO9780511541261.
- [21] J. C. Miller, Ed., *Laser Ablation*, vol. 28. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1994. doi: 10.1007/978-3-642-78720-1.
- [22] E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, y V. Palleschi, “Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: State of the art”, *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, vol. 65, núm. 1. pp. 1–14, ene. 2010. doi: 10.1016/j.sab.2009.11.006.
- [23] S. Musazzi, *Springer Series in Optical Sciences 182 Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. 2014.
- [24] C. Gottlieb, S. Millar, S. Grothe, y G. Wilsch, “2D evaluation of spectral LIBS data derived from heterogeneous materials using cluster algorithm”, *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc*, vol. 134, pp. 58–68, ago. 2017, doi: 10.1016/j.sab.2017.06.005.
- [25] C. Beresko, P. Kohns, y G. Ankerhold, “Surface element-mapping of three dimensional structures by laser-induced breakdown spectroscopy”, en *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, sep. 2014, vol. 99, pp. 20–27. doi: 10.1016/j.sab.2014.06.004.
- [26] C. Zhao, D. Dong, X. Du, y W. Zheng, “In-field, in situ, and in vivo 3-dimensional elemental mapping for plant tissue and soil analysis using laser-induced breakdown spectroscopy”, *Sensors (Switzerland)*, vol. 16, núm. 10, oct. 2016, doi: 10.3390/s16101764.

- [27] K. R. Maldonado Domínguez, “Clasificación de aleaciones comerciales de aluminio mediante espectroscopia de un rompimiento inducido por láser”, Thesis, Centro de Nanociencias y Nanotecnología, UNAM, Ensenada, 2020. Consultado: mar. 11, 2021. [En línea]. Available: <http://pbidi.unam.mx:8080/login?url=http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=cab002029a&AN=tes.TES01000801292&lang=es&site=eds-live>
- [28] NASA Science Mars Exploration Program, “ChemCam for Scientists”, 2012. <https://mars.nasa.gov/msl/spacecraft/instruments/chemcam/for-scientists/> (consultado abr. 18, 2022).
- [29] A. Bolshakov, “LIBS At Work On Mars - Applied Spectra”. <https://appliedspectra.com/mars-lib.html> (consultado abr. 18, 2022).
- [30] F. Anabitarte, A. Cobo, y J. M. Lopez-Higuera, “Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals, Applications, and Challenges”, *ISRN Spectroscopy*, vol. 2012, pp. 1–12, oct. 2012, doi: 10.5402/2012/285240.
- [31] S. Legnaioli *et al.*, “Industrial applications of laser-induced breakdown spectroscopy: A review”, *Analytical Methods*, vol. 12, núm. 8. Royal Society of Chemistry, pp. 1014–1029, feb. 28, 2020. doi: 10.1039/c9ay02728a.
- [32] A. P. M. Michel, “Review: Applications of single-shot laser-induced breakdown spectroscopy”, *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, vol. 65, núm. 3. pp. 185–191, mar. 2010. doi: 10.1016/j.sab.2010.01.006.
- [33] V. Contreras, R. Valencia, J. Peralta, H. Sobral, M. A. Meneses-Nava, y H. Martinez, “Chemical elemental analysis of single acoustic-levitated water droplets by laser-induced breakdown spectroscopy”, *Opt Lett*, vol. 43, núm. 10, p. 2260, may 2018, doi: 10.1364/ol.43.002260.
- [34] E. Teran-Hinojosa, H. Sobral, C. Sánchez-Pérez, A. Pérez-García, N. Alemán-García, y J. Hernández-Ruiz, “Differentiation of fibrotic liver tissue using laser-induced breakdown spectroscopy”, *Biomed Opt Express*, vol. 8, núm. 8, p. 3816, ago. 2017, doi: 10.1364/boe.8.003816.
- [35] R. Hark, “Forensic applications of LIBS Geochemical Analysis using LIBS View project Analysis of Cultural Heritage View project”, doi: 10.1007/978-3-642-45085-3-14.
- [36] L. Jolivet, M. Leprince, S. Moncayo, L. Sorbier, C. P. Lienemann, y V. Motto-Ros, “Review of the recent advances and applications of LIBS-based imaging”, *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, vol. 151. Elsevier B.V., pp. 41–53, ene. 01, 2019. doi: 10.1016/j.sab.2018.11.008.
- [37] V. Motto-Ros *et al.*, “LIBS-Based Imaging: Recent Advances and Future Directions”, *Spectroscopy*, vol. 35, núm. 2, 2020, [En línea]. Available: www.spectroscopyonline.com
- [38] A. Nardecchia, C. Fabre, J. Cauzid, F. Pelascini, V. Motto-Ros, y L. Duponchel, “Detection of minor compounds in complex mineral samples from millions of spectra: A new data

- analysis strategy in LIBS imaging”, *Anal Chim Acta*, vol. 1114, pp. 66–73, jun. 2020, doi: 10.1016/j.aca.2020.04.005.
- [39] C. Fabre *et al.*, “Elemental imaging by laser-induced breakdown spectroscopy for the geological characterization of minerals”, *J Anal At Spectrom*, vol. 33, núm. 8, pp. 1345–1353, ago. 2018, doi: 10.1039/c8ja00048d.
- [40] F. Trichard, L. Sorbier, S. Moncayo, Y. Blouët, C. P. Lienemann, y V. Motto-Ros, “Quantitative elemental imaging of heterogeneous catalysts using laser-induced breakdown spectroscopy”, *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc*, vol. 133, pp. 45–51, jul. 2017, doi: 10.1016/j.sab.2017.04.008.
- [41] P. M. Martin, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, 3rd Ed. William Andrew, 2010.
- [42] D. M. Mattox, “Particle bombardment effects on thin-film deposition: A review”, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 7, núm. 3, pp. 1105–1114, may 1989, doi: 10.1116/1.576238.
- [43] D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Elsevier, 2010. doi: 10.1016/C2009-0-18800-1.
- [44] J. A. Thornton, “Magnetron sputtering: basic physics and application to cylindrical magnetrons”, *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 15, núm. 2, pp. 171–177, mar. 1978, doi: 10.1116/1.569448.
- [45] R. Rodríguez-López *et al.*, “Study of deposition parameters of reactive-sputtered Si₃N₄ thin films by optical emission spectroscopy”, *Thin Solid Films*, vol. 754, jul. 2022, doi: 10.1016/j.tsf.2022.139313.
- [46] A. Anders, “Tutorial: Reactive high power impulse magnetron sputtering (R-HiPIMS)”, *J Appl Phys*, vol. 121, núm. 17, may 2017, doi: 10.1063/1.4978350.
- [47] P. Sigmund, “Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets”, *Physical Review*, vol. 184, núm. 2, pp. 383–416, ago. 1969, doi: 10.1103/PhysRev.184.383.
- [48] J. F. O’Hanlon, *A User’s Guide to Vacuum Technology*, 3rd Ed. Wiley, 2003. doi: 10.1002/0471467162.
- [49] I. Bello, *Vacuum and Ultrahigh Vacuum Physics and Technology*, 1st Ed. CRC Press, 2017.
- [50] L. Eckertová, *Physics of Thin Films*. Springer US, 1977. doi: 10.1007/978-1-4615-7589-4.
- [51] K. Wasa, M. Kitabatake, y H. Adachi, *Thin Film Materials Technology*. William Andrew, 2004.
- [52] N. Kaiser, “Review of the fundamentals of thin-film growth”, *Appl Opt*, vol. 41, núm. 16, p. 3053, jun. 2002, doi: 10.1364/AO.41.003053.

- [53] B. A. Movchan y A. v. Demchishin, “Structure and properties of thick condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminum oxides, and zirconium dioxide in vacuum”, *Fiz. Metal. Metalloved.*, vol. 28, Consultado: jun. 04, 2022. [En línea]. Available: <https://www.osti.gov/biblio/4181669>
- [54] J. A. Thornton, “High Rate Thick Film Growth”, *Annual Review of Materials Science*, vol. 7, núm. 1, pp. 239–260, ago. 1977, doi: 10.1146/annurev.ms.07.080177.001323.
- [55] F. F. Chen, *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion*. Cham: Springer International Publishing, 2016. doi: 10.1007/978-3-319-22309-4.
- [56] A. A. Fridman, *Plasma chemistry*. Cambridge University Press, 2008.
- [57] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films*, 2nd Ed. New York: Academic Press, 2002. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-524975-1.X5000-9>.
- [58] I. H. Hutchinson, *Principles of Plasma Diagnostics*. Cambridge University Press, 2002. doi: 10.1017/CBO9780511613630.
- [59] D. M. Mattox, “Surface effects on the growth, adhesion and properties of reactively deposited hard coatings”, *Surf Coat Technol*, vol. 81, núm. 1, pp. 8–16, may 1996, doi: 10.1016/0257-8972(95)02652-5.
- [60] J. Sarkar, *Sputtering materials for VLSI and thin film devices*, 1st Ed. Elsevier Inc., 2014. Consultado: dic. 02, 2022. [En línea]. Available: <https://www.sciencedirect.com/book/9780815515937/sputtering-materials-for-vlsi-and-thin-film-devices#book-info>
- [61] S. Berg y T. Nyberg, “Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes”, *Thin Solid Films*, vol. 476, núm. 2. Elsevier, pp. 215–230, abr. 08, 2005. doi: 10.1016/j.tsf.2004.10.051.
- [62] D. Depla, S. Heirwegh, S. Mahieu, y R. de Gryse, “Towards a more complete model for reactive magnetron sputtering”, *J Phys D Appl Phys*, vol. 40, núm. 7, pp. 1957–1965, abr. 2007, doi: 10.1088/0022-3727/40/7/019.
- [63] M. Keidar y I. I. Beilis, “Plasma Engineering Applications from Aerospace to Bio-and Nanotechnology Academic Press is an imprint of Elsevier”, 2013. [En línea]. Available: www.elsevierdirect.com/rights
- [64] R. Schelfhout, K. Strijckmans, F. Boydens, y D. Depla, “On the target surface cleanness during magnetron sputtering”, *Appl Surf Sci*, vol. 355, pp. 743–747, nov. 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.07.073.
- [65] O. Hernandez Utrera, N. Abundiz-Cisneros, R. Sanginés, C. J. Diliegros-Godines, y R. Machorro, “Cleaning level of the target before deposition by reactive direct current magnetron sputtering”, *Thin Solid Films*, vol. 646, pp. 98–104, ene. 2018, doi: 10.1016/j.tsf.2017.11.035.
- [66] Brian. Everitt, *An R and S-PLUS Companion to Multivariate Analysis*. Springer, 2005.

- [67] J. Montanero Fernández, *Manual Abreviado de Estadística Multivariante*. Universidad de Extremadura, 2019.
- [68] J. F. Hair, W. C. Black, B. J. Babin, y R. E. Anderson, *Multivariate Data Analysis*, 8th Ed. Hampshire: Cengage Learning, EMEA, 2019. [En línea]. Available: www.cengage.com/highered
- [69] I. T. J. Springer, *Principal Component Analysis*. New York: Springer-Verlag, 2002. doi: 10.1007/b98835.
- [70] L. I. Smith, “A tutorial on Principal Components Analysis”. 2002.
- [71] J. Shlens, “A Tutorial on Principal Component Analysis”, abr. 2014, doi: <https://doi.org/10.48550/arXiv.1404.1100>.
- [72] J. Toporski, T. Dieing, y O. Hollricher, *Confocal Raman Microscopy*, vol. 66. Cham: Springer International Publishing, 2018. doi: 10.1007/978-3-319-75380-5.
- [73] A. Nwaneshiudu, C. Kuschal, F. H. Sakamoto, R. Rox Anderson, K. Schwarzenberger, y R. C. Young, “Introduction to confocal microscopy”, *Journal of Investigative Dermatology*, vol. 132, núm. 12, pp. 1–5, 2012, doi: 10.1038/jid.2012.429.
- [74] H. Tompkins, *Spectroscopic Ellipsometry*, 1st Ed. New York: Momentum Press®, LLC, 2016.
- [75] H. G. Tompkins y J. N. Hilfiker, *Spectroscopic ellipsometry : practical application to thin film characterization*.
- [76] J. I. Goldstein *et al.*, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Boston, MA: Springer US, 2003. doi: 10.1007/978-1-4615-0215-9.
- [77] Claudionico~commonswiki, “Electron Interaction with Matter.svg”, dic. 17, 2013. https://en.m.wikipedia.org/wiki/File:Electron_Interaction_with_Matter.svg (consultado jul. 10, 2022).
- [78] J. F. Watts y J. Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2003. doi: 10.1002/0470867930.
- [79] Inc. (PHI) Physical Electronics, “XPS / ESCA”, 2022. <https://www.phis.com/surface-analysis-techniques/xps-esca.html> (consultado jul. 10, 2022).
- [80] A. Regalado Contreras, “Fabricación y caracterización eléctrica de microdiodos Schottky transparentes de películas delgadas de ZnOx”, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE), Ensenada, 2020. Consultado: jul. 11, 2022. [En línea]. Available: <https://cicese.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1007/3273>
- [81] A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader, y NIST ASD Team, “NIST Atomic Spectra Database”, [Online]. Available: <https://physics.nist.gov/asd>, vol. (ver. 5.9). National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, jul. 2021.

- [82] A. Lofthus y P. H. Krupenie, “The spectrum of molecular nitrogen”, *J Phys Chem Ref Data*, vol. 6, núm. 1, pp. 113–307, 1977, doi: 10.1063/1.555546.