



Pontificia Universidad Católica de Chile
Facultad de Física

Efecto de un plasma de radiofrecuencia dual sobre la dinámica y composición en la deposición por láser pulsado.

Por

Miguel Benito Escalona Álvarez

Tesis presentada ante la Facultad de Física de la Pontificia
Universidad Católica de Chile como un requerimiento parcial para la
obtención del grado de

Doctor en Física

Profesor Guía:	Dr. Heman Bhuyan
Comité evaluador:	Dra. Diana Grondona
	Dr. Mario Favre
	Dr. Roberto Rodríguez

Santiago de Chile,
Abril 2021

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer al profesor Heman Bhuyan por darme la oportunidad de iniciarme en el mundo de la física de plasmas y por confiar en mí a pesar de que yo no tenía experiencia trabajando en física experimental.

Gracias a todos los demás profesores del grupo de física de plasmas, Mario Favre, Edmund Wyndham y Felipe Veloso por su importante contribución en las clases de teoría de la física de plasmas, las cuales fueron de gran ayuda para llevar a cabo este trabajo. En particular agradezco enormemente a Julio Valenzuela porque desde su llegada al grupo fue de gran apoyo, enseñándome varias técnicas experimentales y aportando con sus comentarios oportunos que permitieron avanzar en el proceso de diagnóstico.

Agradezco a Partha Saikia por guiarme en el proceso de operación del plasma RF y Sebastián Ibacache por las discusiones en tiempo de pandemia.

Agradezco a María José Retamal, Barbara Pruneda y José Galaz por el apoyo en la caracterización de las películas depositadas.

Gracias al personal técnico, David, Juan, Camilo y la Sra. Cecilia por estar atentos y disponibles para ayudar en la construcción de piezas y en las actividades cotidianas del laboratorio.

Agradezco formalmente, a la Pontificia Universidad Católica de Chile, a la Facultad de Física, a ANID Beca/Doctorado Nacional/2018–21181050, al proyecto FONDECYT 1170261 y al proyecto Puente No. P1611 por financiar la manutención de mis estudios de doctorado y parte de los equipos del laboratorio.

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS.....	ii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	vi
ÍNDICE DE TABLAS.....	xi
RESUMEN.....	xii
INTRODUCCIÓN.....	1
1. Marco teórico.....	5
1.1. Deposición por láser pulsado (PLD).....	5
1.1.1. Interacción láser-metal.....	7
1.1.2. Formación del plasma.....	11
1.1.3. Expansión del plasma.....	14
1.2. Descarga de radiofrecuencia capacitivamente acoplado.....	17
1.2.1. Descarga dual.....	20
1.2.2. Mecanismo de calentamiento.....	22
1.2.3. Energía y flujo de iones sobre un sustrato a potencial flotante...	24
1.3. Modelos de condensación y crecimiento de películas.....	26
1.4. Sistema PE-PLD.....	29
2. Configuración experimental.....	31
2.1. Sistema PE-PLD.....	31
2.1.1. Reactor CCRF dual.....	31
2.1.2. Configuración PE-PLD.....	33
2.2. Sistema de diagnóstico.....	35
2.2.1. Diagnósticos eléctricos.....	35

2.2.1.1.	Medidas de voltaje.....	35
2.2.1.2.	Sonda Langmuir.....	37
2.2.2.	Diagnósticos ópticos.....	41
2.2.2.1.	Imágenes de emisión.....	41
2.2.2.2.	Espectroscopia.....	42
2.2.2.3.	Interferometría.....	47
3.	Resultados de caracterización de plasma RF usando diagnósticos eléctricos.....	50
3.1.	Medidas de voltaje de ruptura.....	50
3.2.	Medidas del voltaje de auto polarización.....	52
3.3.	Resultado de la sonda Langmuir.....	54
3.4.	Conclusiones.....	60
4.	Resultados de la caracterización de los plasmas en la configuración PE-PLD usando diagnósticos ópticos.....	61
4.1.	Imágenes de emisión.....	61
4.2.	Espectroscopia.....	67
4.2.1.	Cálculo de la temperatura electrónica del plasma de titanio.....	73
4.2.2.	Cálculo de la densidad electrónica del plasma de titanio.....	76
4.3.	Interferometría.....	78
4.4.	Conclusiones.....	82
5.	Resultados de deposición de películas delgadas de TiN utilizando el sistema PE-PLD.....	83
5.1.	Deposición de nitruro de titanio	83
5.2.	Resultados de topografía en AFM.....	84
5.3.	Perfilometría óptica.....	86

5.4. Espectroscopia Raman.....	90
5.5. Difracción de rayos X.....	95
5.6. Conclusiones.....	98
6. Conclusiones generales.....	99
REFERENCIAS.....	102
ANEXO A (código para resolver la ecuación de difusión)	110
ANEXO B (Resultados preliminares de la propagación de plasma de titanio en una atmósfera de acetileno)	112
ANEXO C (Publicaciones en revistas)	117

ÍNDICE FIGURAS

1.1. Ilustración esquemática de los principales procesos de la formación de plasma mediante láser pulsado de unos pocos nanosegundos.....	6
1.2. Perfil temporal de la temperatura en la superficie del target en función de las diferentes longitudes de onda del láser. El perfil fue obtenido al resolver la ecuación 1.3 para un pulso láser de 150 MW cm^{-2} y una duración de 4.8 ns.....	10
1.3. Diagrama esquemático de una descarga CCRF	17
1.4. Diagrama esquemático del perfil de densidad iónico (línea roja) y electrónico (línea negra) en la funda cerca del electrodo, S(t) representa el ancho temporal de la funda electrónica.....	18
1.5. Energía iónica en función del flujo iónico capa diferentes frecuencias de excitación [45].....	20
1.6. Diagrama esquemático de una descarga CCRF dual.....	21
1.7. Diagrama de posibles procesos atómicos que ocurren en la superficie del sustrato durante la deposición [50].	26
1.8. Diagrama de los diferentes modelos de crecimiento [51].....	27
1.9. Ilustración esquemática de un sistema PLD y PE-PLD para la deposición de TiN.....	30
2.1. Diagrama de reactor CCRF dual.	32
2.2. Diagrama de configuración PE-PLD.....	33
2.3. Vista 2D de la configuración PE-PLD.....	34
2.4. Diagrama del circuito equivalente de un plasma capacitivamente acoplado.....	35
2.5. Señal de voltaje del electrodo de potencia, usando una presión de trabajo de 50 mTorr de nitrógeno y 60 W HF de potencia.....	37
2.6. Sonda Langmuir con compensación RF [52].....	38
2.7. Curva característica de corriente obtenida para un plasma de nitrógeno a una presión de 130 mTorr.....	38
2.8. Montaje óptico utilizado para la toma de imágenes de emisión.	42
2.9. Montaje óptico utilizado para recolectar la emisión para el espectrómetro.	47

2.10. Montaje óptico de interferómetro Mach Zehnder utilizado para medir las densidades a tiempos tempranos.....	48
2.11. Foto de la configuración PE-PLD y diagnósticos.....	49
3.1. Curva de ruptura característica obtenida para el nitrógeno al utilizar una separación entre electrodos de 7 cm y una fuente RF de 13.56 MHz.....	51
3.2. Voltaje de auto polarización en el electrodo de potencia (-VDC): A) en función de la potencia total para una presión fija de 50 mTorr y B) en función de presión de nitrógeno para una potencia total de 60W.....	53
3.3. Densidad electrónica (n_e) y temperatura electrónica (T_e) en función de la presión de nitrógeno. Los puntos negros representan el modo de operación simple (60 W HF) y los puntos rojos representan el modo de operación dual (30 W LF + 30 W HF).....	55
3.4. Densidad electrónica (n_e) y temperatura electrónica (T_e) en función de la potencia en diferentes modos de operación para un plasma de nitrógeno a una presión de 30 mTorr.....	57
3.5. Densidad electrónica (n_e) y temperatura electrónica (T_e) en función de la potencia en diferentes modos de operación para un plasma de nitrógeno a una presión de 120 mTorr.	58
3.6. Densidad electrónica (n_e) y temperatura electrónica (T_e) en función de la potencia en diferentes modos de operación para un plasma de nitrógeno a una presión de 300 mTorr.	58
4.1. Imágenes de emisión de la pluma del plasma con resolución temporal, tomada a diferentes valores de presión. El círculo blanco representa la región de enfoque para la adquisición de espectros ópticos.....	62
4.2. Evolución temporal del frente de la pluma a diferentes presiones de nitrógeno usando diferentes modelos de expansión. A) Libre, B) Onda de choque y C) Arrastre.....	64
4.3. Imágenes de la evolución temporal del frente de la pluma y su correspondiente gráfico de posición vs tiempo en 500 mTorr de presión utilizando los diferentes modos de operación del reactor RF: neutro, dual y simple.....	66
4.4. Típica evolución temporal de un espectro de plasma de titanio propagándose en una atmósfera de 50 mTorr de nitrógeno neutro.	67

4.5. Espectro de nitrógeno observado a 37 ns al usar 500 mTorr de presión en los diferentes modos de operación del plasma RF: neutro, dual 35 W LF + 35 W HF y simple 70 W HF.	68
4.6. Espectro de titanio observado a 460 ns al usar 500 mTorr de presión en los diferentes modos de operación del plasma RF: neutro, dual 35 W LF + 35 W HF y simple 70 W HF.	69
4.7. Evolución temporal de las líneas de emisión A) N II (460.1 nm) y B) Ti II (454.9nm) en diferentes modos de operación del plasma RF: neutro, dual y simple.	70
4.8. Evolución temporal de las líneas de emisión A) N II (460.1 nm) y B) Ti II (454.9nm) en diferentes condiciones de presión.	72
4.9. Típico gráfico de Boltzmann obtenido para el titanio en una atmósfera de 50 mTorr de nitrógeno neutro a 750 ns.	74
4.10. Evolución temporal de la temperatura electrónica del titanio a diferentes condiciones de operación A) plasma RF y B) presión.	75
4.11. Evolución temporal de la densidad electrónica del titanio a diferentes condiciones de A) operación de plasma RF y B) presión.	77
4.12. Interferogramas de la expansión del plasma de titanio en 1 Torr de nitrógeno neutro a diferentes tiempos de propagación. A) 20 ns, B) 60 ns y C) 114 ns.	78
4.13. Mapa de densidades de la expansión de plasma de titanio a 1 Torr en entorno A) neutro y B) 70 W HF.	80
4.14. Mapa de densidades de la expansión de plasma de titanio en diferentes condiciones de presión A) 50 mTorr, B) 500 mTorr y C) 1 Torr.	81
5.1. Efecto de la presión en la rugosidad de la película de TiN depositada usando el sistema dual 30 W LF + 30 W HF.	84
5.2. Efecto de la potencia en la rugosidad de la película de TiN depositada a 10 mTorr de presión.	85
5.3. A) Muestra representativa de una película de TiN depositada a 50 mTorr, 30 W LF + 30 W HF, por 60 min y 200 °C, B) perfil de altura obtenido con el perfilómetro.....	86
5.4. Espesor de las películas de TiN depositada en diferentes condiciones experimentales: A) Variando el tiempo a una presión a 50 mTorr, potencia de 30 W LF + 30 W HF y	

200°C, B) Variando la temperatura a una presión a 50 mTorr, potencia de 30W LF + 30 W HF por 30 minutos de deposición.....	87
5.5. Espesor de las películas de TiN depositada en diferentes condiciones experimentales: A) Variando la presión a una potencia de 30 W LF + 30 W HF, 200°C por 30 minutos de deposición, B) Variando la potencia total a una presión a 50 mTorr, 200 °C por 30 minutos de deposición.....	89
5.6. Espectros Raman de las películas de TiN depositada en diferentes condiciones experimentales: A) Variando el tiempo a 200 °C, 50 mTorr y 30 WLF + 30 WHF, B) Variando la temperatura a 50 mTorr, 30 WLF + 30 WHF por 30 minutos C) variando la presión a 200 °C, 30 WLF + 30 WHF por 30 minutos y D) Variando la potencia total a 200 °C, 50 mTorr por 30 minutos.....	91
5.7. Deconvolución del espectro Raman correspondiente a la película TiN depositada en las condiciones, 200 ° C, 50 mTorr y 30 W LF + 30 W HF.	92
5.8. Razón N/Ti presente en las películas de TiN depositada en diferentes condiciones experimentales: A) Variando el tiempo a 200 °C, 50 mTorr y 30 WLF + 30 WHF, B) Variando la temperatura a 50 mTorr, 30 WLF + 30 WHF por 30 minutos.....	93
5.9. Razón N/Ti presente en las películas de TiN depositada en diferentes condiciones experimentales. A) variando la presión a 200 °C, 30 WLF + 30 WHF por 30 minutos y B) Variando la potencia total a 200 °C, 50 mTorr por 30 minutos.....	95
5.10. XRD de las películas de TiN depositada en un tiempo de 60 minutos, 50 mTorr, 200 °C y diferentes potencias en diferentes modos de operación, A) simple y B) potencia total RF.	97
B1. Espectro de carbono observado a 100 ns al usar 50 mTorr de acetileno en los diferentes modos de operación del plasma RF: neutro, 15 WHF y 65 WHF.....	113
B2. Espectro de titanio observado a 300 ns al usar 50 mTorr de acetileno en los diferentes modos de operación del plasma RF: neutro, 15 WHF y 65 WHF.....	114
B3. Evolución temporal de las líneas de emisión A) C II (426.7 nm) y B) Ti II (454.9 nm) en los diferentes modos de operación del plasma RF: neutro, 15 WHF, 40 WHF y 65 WHF.....	115

B4. Evolución temporal de las líneas de emisión A) C II (426.7 nm) y B) Ti II (454.9nm) a diferentes presiones de acetileno.....116

ÍNDICE DE TABLAS

1.1. Coeficiente de absorción y penetración óptica en titanio para longitudes de onda disponibles en un láser Nd: YAG. Los datos del coeficiente de extinción e índice de reflexión fueron tomados de [26].....	8
1.2. Intensidad umbral de vaporización de titanio para longitudes de onda disponibles en un láser Nd: YAG.	11
1.3. Intensidad umbral de ionización para el titanio en las longitudes de onda disponibles en un láser Nd: YAG.	14
4.1 Transiciones de Ti II con valores de energía y sus correspondientes valores de probabilidad de transición [72].	73

RESUMEN

En esta tesis se presentan los resultados obtenidos al combinar un sistema convencional de deposición por láser pulsado (PLD) con un plasma de radiofrecuencia (RF) dual, sistema conocido como PLD mejorado por plasma (PE-PLD). El sistema fue utilizado para estudiar la física detrás de la configuración PE-PLD y producir películas delgadas de Nitruro de titanio (TiN). Las propiedades de las películas depositadas y la factibilidad de obtener un control sobre la concentración de nitrógeno absorbido fueron estudiadas en función de los parámetros del plasma. Con este fin, se generó un plasma de titanio usando un láser pulsado de Nd: YAG operado en su modo fundamental (1064 nm), el cual fue propagado dentro de un plasma RF dual de nitrógeno operado con una fuente de baja frecuencia (LF) (2.26 MHz) y una fuente de alta frecuencia (HF) (13.56 MHz) en diferentes condiciones de presión y potencia.

Para el estudio y caracterización del sistema se utilizaron técnicas independientes de diagnóstico: Por un lado, el diagnóstico del plasma RF fue hecho mediante una sonda Langmuir cilíndrica, mientras que el diagnóstico del plasma híbrido láser-RF fue hecho mediante imágenes de auto emisión y espectroscopia óptica, ambas con resolución temporal. También se usó interferometría óptica para obtener un mapa bidimensional de las densidades en etapas tempranas del plasma en regiones cercanas al titanio. En el análisis del plasma RF se pudo observar diferentes modos de operación del plasma RF dual en función de la presión y potencia LF y HF. Se obtuvo que para presiones en torno a los 120 mTorr de nitrógeno el reactor es más sensible a la variación de potencia LF, lo cual favorece al calentamiento y ionización del plasma. Por otro lado, en el análisis del plasma híbrido láser-RF se identificaron diferentes modos de propagación del plasma, el cual puede variar según la presión y el tiempo de observación. En estos modos, las velocidades de expansión del plasma varían entre 6 y 30×10^3 m/s. Mediante espectroscopia, se pudo identificar líneas de emisión de nitrógeno y titanio una vez ionizado (N II y Ti II), observando un aumento significativo de la línea N II con el aumento de la potencia RF y la presión de nitrógeno. La temperatura y densidad del plasma de titanio fueron determinadas mediante un gráfico de Boltzmann y el

ensanchamiento Stark, en los cuales se obtuvieron valores entre 0.8 – 2.0 eV y $10^{17} - 10^{18}$ cm^{-3} , respectivamente.

Por otro lado, el TiN depositado fue caracterizado usando microscopía de fuerza atómica (AFM), perfilometría óptica, espectroscopia Raman y difracción de rayos-x (XRD). Se pudo observar mejoras significativas en la concentración de nitrógeno y tasa de deposición en función de la potencia RF dual, presión, temperatura del sustrato y tiempo de deposición. Además, se observó cambios en la rugosidad y orientación cristalina de las muestras en función de la potencia RF, lo cual está asociado a la energía con la que los iones impactan en la superficie. Los resultados obtenidos sugieren que el uso de un plasma dual RF favorece a la interacción entre el nitrógeno y titanio. Además, la incorporación de parámetros adicionales como la potencia LF y HF permite tener un control de la energía de los iones de nitrógeno, lo cual ayuda al control de la rugosidad y la concentración de nitrógeno adsorbido en las películas depositadas.

INTRODUCCIÓN

La tecnología de plasma ofrece oportunidades únicas y novedosas para el procesamiento de materiales de gran valor añadido. Se ha convertido en una de las tecnologías más emergentes y efectivas debido a su tremendo impacto en la ciencia de materiales modernos. Casi todos los dispositivos de laboratorio que producen plasmas de baja o alta temperatura normalmente emiten iones y electrones energéticos. La emisión de estas partículas a menudo tiene una amplia gama de energía e intensidad y, por lo tanto, son consideradas muy útiles para aplicaciones en ciencia de materiales. Durante las últimas dos décadas, hemos sido testigos de un rápido avance en el campo de los procesos de deposición de películas delgadas utilizando técnicas de plasma, como es el caso del nitruro de (TiN), el cual es utilizado para aplicaciones en diferentes áreas de ingeniería y de la industria.

El TiN es usado ampliamente en diferentes aplicaciones debido a sus excelentes propiedades, tales como, dureza, resistencia a la corrosión, bajo coeficiente de fricción y buena conductividad térmica y eléctrica [1]. El TiN se emplea en aplicaciones industriales como barrera de difusión en semiconductores [2], película transparente selectiva [3], herramientas de corte de alto rendimiento [4], para superficie biocompatible [5], electrodos y compuertas para sensores [6, 7], entre otras. Para todas estas aplicaciones es un factor clave obtener una buena relación entre la concentración de nitrógeno adsorbido, la orientación cristalográfica, rugosidad y dureza de la película.

Existen varias técnicas para depositar películas delgadas de TiN, incluida la deposición por láser pulsada (PLD) [8-11]. En esta técnica, un rayo láser pulsado se enfoca en la superficie del material que se va a evaporar (target/blanco), que puede estar en un entorno de vacío o gas neutro. El material expulsado del target se desplaza a través del gas de fondo, interactuando con sus átomos hasta ser depositado en un sustrato cercano en forma de una película delgada. Las propiedades del plasma y la película dependen de varios parámetros, incluida la energía, la longitud de onda y la duración del pulso láser, además del material del target y el gas de fondo [12]. PLD es una técnica bien establecida para depositar películas delgadas de una gran cantidad de materiales con interés tecnológico, como carburos, óxidos,

nitruros y otros [13]. Entre las principales ventajas sobre otras técnicas se encuentran el uso de baja temperatura de deposición, bajos niveles de contaminación, conservación estequiométrica y la reproducibilidad de las características del material [14]. Sin embargo, esta técnica limita la incorporación de átomos del gas de fondo en la película depositada, ya que depende del nivel de reactividad y de las colisiones con el gas utilizado. Para superar esta desventaja diversos autores han empleado una fuente de plasma externa en combinación con el PLD convencional, técnica conocida como, PLD mejorado con plasma (PE-PLD). Usando esta nueva técnica, diferentes autores han reportado una mejora en la calidad de la película y también un aumento en las tasas de deposición debido a que aumenta la reactividad e interacción entre los átomos expulsados por el target y los átomos del gas del entorno [15-18]. Sin embargo, la física del proceso PE-PLD no es entendida por completo, y la mayoría de los trabajos hechos hasta ahora están enfocados en estudiar los cambios observados en los materiales depositados, sin una previa caracterización y descripción de la interacción entre el plasma producido por láser y el plasma RF.

La investigación del plasma juega un papel crucial en el proceso de optimización y control de las películas delgadas, ya que, conociendo los parámetros del plasma, junto con la dinámica y composición, es posible hacer correlaciones con las propiedades de las películas depositadas. Por ejemplo, la emisión de iones energéticos durante la ablación láser ayuda a la formación de especies reactivas, permite una mejor adhesión al sustrato y ayuda a un crecimiento epitaxial a bajas temperaturas [19], por tanto, la correcta elección de los parámetros de operación del sistema conduce a que el proceso sea óptimo.

En esta tesis se estudió la física detrás de la configuración PE-PLD y su influencia en la formación de películas delgadas de TiN. Las propiedades de las películas formadas en este sistema híbrido fueron estudiadas en función de los parámetros del plasma, lo cual fue útil para evaluar la posibilidad de obtener un control en la concentración de nitrógeno absorbido por la película. Con este fin, se utilizó un plasma RF acoplado capacitivamente (CCRF) para producir una atmósfera de plasma de nitrógeno, en combinación con un sistema PLD convencional, para producir un plasma de titanio. El plasma CCRF puede ser operado con una sola frecuencia (modo simple) o con dos frecuencias (modo dual), esto permite tener dos

variables adicionales en nuestra configuración, las cuales son, la potencia de la fuente de alta frecuencia (HF), 13.56 MHz y la potencia de la fuente de baja frecuencia (LF), 2.26 MHz. En esta configuración, existen dos efectos principales que pueden mejorar la calidad de las películas de TiN depositadas: i) La reactividad del nitrógeno aumenta debido a la energía suministrada por la fuente RF, lo que podría promover su interacción con el titanio antes de impactar en la superficie del sustrato. ii) Debido a que el sustrato está inmerso en un plasma de nitrógeno a un potencial flotante, se crea una diferencia de potencial entre el plasma y el sustrato que atrae iones de nitrógeno a su superficie, ayudando a su adsorción en la película formada. Además, debido a que el plasma CCRF utiliza dos frecuencias, existe la posibilidad de controlar la energía y el flujo de iones de nitrógeno en la superficie del sustrato, ya que para la fuente LF, la funda capacitiva es más gruesa y proporciona una gran impedancia, mientras que para la fuente HF, la funda capacitiva es más delgada y proporciona una impedancia más baja. Así, ajustando la potencia de LF es posible controlar la energía de bombardeo de iones, mientras que ajustando la potencia HF es posible controlar el flujo de iones [20].

Tomando en cuenta los antecedentes mencionados anteriormente y con el motivo de contribuir con una mejor comprensión de la novedosa técnica PE-PLD, esta tesis tiene como objetivo general estudiar los efectos del plasma CCRF sobre la dinámica y composición del plasma producido por láser, así como su correlación con las propiedades de las películas de TiN depositadas. Con esto en mente, el trabajo realizado se divide en tres partes: i) El estudio y caracterización del plasma CCRF de nitrógeno, ii) El estudio y caracterización del plasma de titanio en el sistema PE-PLD y iii) El estudio y caracterización del TiN depositado. Los diagnósticos fueron realizados mediante técnicas separadas. Para el análisis de la densidad y temperatura electrónica del plasma CCRF de nitrógeno se utilizó una sonda Langmuir. Por otro lado, para analizar el plasma de titanio en el sistema PE-PLD se utilizó la espectroscopía de emisión óptica, la cual permite identificar especies iónicas y excitadas, así como su interacción con el gas de fondo. Además, la técnica de espectroscopia de emisión óptica permite estimar la temperatura y la densidad electrónica del plasma de titanio a partir de las mediciones de la intensidad y el ensanchamiento de línea, respectivamente. La dinámica del

plasma de titanio fue estudiada utilizando fotografías de emisión e interferometría que además permite obtener un mapa bidimensional de densidades a tiempos tempranos. Para las caracterizaciones de las películas delgadas se utilizó la microscopía de fuerza atómica (AFM) y perfilometría 3D para estudiar la rugosidad y el grosor de las películas, respectivamente, mientras que la composición y la estructura cristalina se caracterizaron mediante espectroscopia Raman y difracción de rayos X (XRD), respectivamente.

El presente trabajo de tesis está estructurado de la siguiente manera. En el primer capítulo se describen los aspectos teóricos más relevantes de los plasmas utilizados, así como algunos parámetros importantes relacionados al láser disponible en el laboratorio, esto con el objetivo de que este trabajo sirva como una guía para futuros estudiantes y así poder avanzar en las posibles aplicaciones. En el segundo capítulo, se describe en detalle el montaje experimental y las diferentes técnicas utilizadas para diagnosticar los plasmas. En el tercer capítulo se muestran los resultados y discusión que pudieron obtenerse mediante el estudio del plasma CCRF dual. En el capítulo cuatro se muestran los resultados y discusión del plasma producido en el sistema PE-PLD. En el capítulo cinco, se muestran los resultados y discusión de la caracterización de las películas de TiN obtenida en diferentes condiciones de operación y finalmente en el capítulo seis se presenta las conclusiones generales del trabajo realizado.

Capítulo 1

Marco teórico.

En los últimos años, las tecnologías basadas en plasma se han centrado en el desarrollo de nuevas fuentes que contribuyan en la fabricación de películas delgadas nanoestructuradas de buena calidad, uniformidad y con altas tasas de deposición. Entre los diversos enfoques realizados en esta dirección se encuentran el PE-PLD, la cual es una técnica novedosa que involucra muchos procesos físicos, tales como, interacción láser-materia, láser-plasma y plasma-plasma. Estos procesos dependen a su vez de parámetros del láser (energía del pulso, longitud de onda, duración del pulso y área de enfoque), del tipo del material del target (conductor o aislante) y del entorno utilizado (neutro o plasma, que a su vez depende de la presión y reactividad del gas utilizado). Además, depende también del tipo y geometría del reactor usado para generar el entorno de plasma RF. Debido al gran número de procesos y parámetros disponibles no existe una teoría bien establecida que englobe todos los procesos para un sistema PE-PLD. Es por esta razón que en este capítulo se abordarán los aspectos más relevantes de la física detrás de la técnica PLD y plasma RF por separado, enfocado hacia los parámetros y tipo de reactor utilizados, lo cual será de gran utilidad a la hora de analizar los resultados obtenidos y servirá como guía para trabajos futuros.

1.1. Deposición por láser pulsado (PLD).

PLD es básicamente una técnica de deposición por vapor, en el cual un haz de láser es focalizado en la superficie de un target, que puede estar en un entorno de vacío o de gas neutro [21]. Si la intensidad del láser es lo suficientemente alta, parte del material del target es vaporizado e ionizado. El plasma formado en el target se expande generalmente a velocidades supersónicas a través del gas de fondo, interactuando con sus átomos, el cual dependiendo de su reactividad podría o no modificar sus propiedades. Por último, el plasma se enfría hasta ser condensado como una película delgada en un sustrato colocado varios centímetros enfrente del target.

Aun cuando experimentalmente el montaje es relativamente sencillo, el proceso de absorción láser, vaporización y ionización son fenómenos que ocurren en un tiempo muy corto y que dependen del largo del pulso, longitud de onda y fluencia del láser. La Figura 2 muestra una representación de estos procesos a diferentes escalas de tiempo. En primer lugar, para tiempos menores a 1 ns el láser es absorbido y el material comienza a calentarse hasta alcanzar la temperatura de evaporación. Luego, el vapor formado pronto absorbe energía del láser y se ioniza alcanzando el estado de plasma. Para tiempos menores a 5 ns, cuando el plasma es muy denso, las especies presentes en el plasma pueden absorber parte de la energía del láser ayudando a calentar el plasma. Luego, para tiempos en el orden de 50-2000 ns el pulso láser ha finalizado y los iones y electrones del plasma comienzan a recombinarse y hacer transiciones a estados de menor energía, emitiendo radiación característica del elemento presente que puede ser resuelta espectralmente y detectada mediante un espectrómetro. Finalmente, para tiempos mayores a 2000 ns el plasma se ha enfriado casi por completo, el material expulsado comienza a condensar y finalmente se deposita en un sustrato cercano [22].

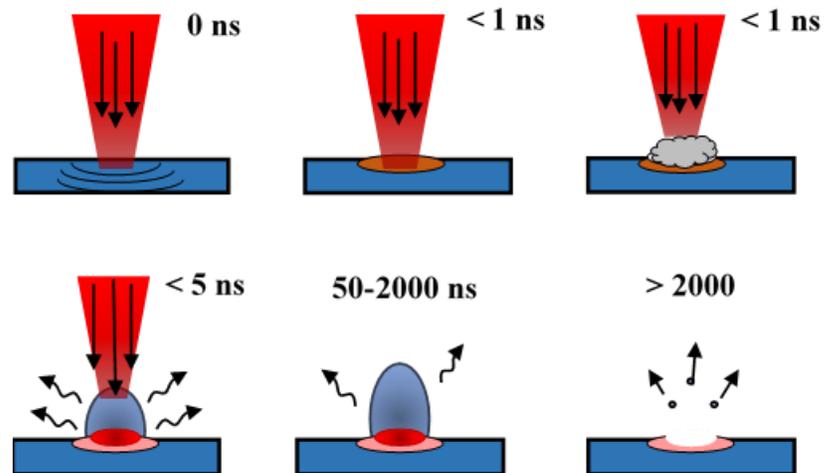


Figura 1.1. Ilustración esquemática de los principales procesos de la formación de plasma mediante láser pulsado de unos pocos nanosegundos.

Con el fin de profundizar en la ablación de target de titanio producida por un láser de 4.8 ns, en las siguientes subsecciones se discute la física de los procesos mencionados previamente para un target metálico en una escala de tiempo de nanosegundos.

1.1.1. Interacción láser – metal.

Cuando la luz láser incide en la superficie del material, parte de ella es reflejada, otra parte es absorbida y el resto es transmitida. La intensidad de la luz reflejada, absorbida o transmitida depende de las propiedades ópticas del material y de parámetros del láser (duración del pulso y longitud de onda). En materiales transparentes casi toda la luz que incide es transmitida, mientras que en materiales opacos como los metales casi toda la luz incidente es reflejada y absorbida [23]. La atenuación de un haz láser al atravesar un medio material puede describirse por la ley de Beer-Lambert [24],

$$\frac{dI(z)}{dz} = -\alpha I(z) \quad (1.1)$$

Donde α es el coeficiente de absorción y $I(z)$ es la intensidad a una profundidad z . El coeficiente de absorción es específico para cada material y depende de la interacción microscópica entre la radiación y la materia. Para los metales, las propiedades ópticas están determinadas por los electrones libres, los cuales se aceleran en el campo eléctrico y ganan energía, mientras que los electrones internos solo interactúan débilmente con el campo eléctrico aplicado. Para un pulso láser en el régimen de nanosegundos o superior, las interacciones de la radiación con el metal se simplifican significativamente, ya que el tiempo del pulso láser es mucho mayor en comparación con los tiempos típicos de relajación (picosegundos). En este régimen es posible utilizar la teoría clásica de Drude [25], a partir de la cual se obtiene una expresión para el coeficiente de absorción α en función de la frecuencia del láser ω , la cual es válida cuando $\frac{\omega}{2\pi} \ll \frac{1}{\tau}$,

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} = \sqrt{\frac{2\omega_p^2 \tau \omega}{c^2}} \quad (1.2)$$

donde k es la componente compleja del índice de refracción, conocida como el coeficiente de extinción, τ es el tiempo de relajación de los electrones en el material, c es la velocidad de la luz y $\omega_p = \sqrt{n_e e^2 / m_e \epsilon_0}$, siendo n_e la densidad de electrones libres en el metal y m_e, e, ϵ_0 son la carga y masa del electrón y la permitividad del vacío, respectivamente. A partir de α se define la profundidad de penetración óptica como $d_{opt} = 1/\alpha$. La Tabla 1.1 muestra el coeficiente de absorción y la penetración óptica en el titanio para las diferentes longitudes de ondas disponible para un láser de Nd: YAG. Se observa que la penetración óptica y la reflectividad disminuyen al disminuir la longitud de onda, lo que quiere decir que mayor energía del láser se absorbe en un volumen más pequeño, pudiendo ser este efecto útil para optimizar el proceso de ablación. Los valores fueron obtenidos a partir de parámetros ópticos tomados de la referencia [26]. Esta tabla da una idea del orden de magnitud de la penetración óptica en el titanio. Sin embargo, hay que tener en cuenta que existen muchos factores que influyen en las propiedades ópticas del material, tales como, el ángulo de incidencia, la rugosidad superficial y la temperatura del sólido; lo cual puede mejorar la absorción del material [25].

Tabla 1.1. Coeficiente de absorción y penetración óptica en titanio para longitudes de onda disponibles en un láser Nd: YAG. Los datos del coeficiente de extinción e índice de reflexión fueron tomados de [26].

λ (nm)	Energía(eV)	k	R	$\alpha(\text{nm}^{-1})$	$d_{opt}(\text{nm})$
1064	1.17	3.30	0.550	0.039	25.658
532	2.33	2.56	0.495	0.060	16.537
355	3.49	2.01	0.443	0.071	14.055
266	4.66	1.29	0.265	0.061	16.408

Una vez que el láser comienza a interactuar con los electrones del material, se transfiere energía a la red atómica dando lugar al aumento de la temperatura, en este momento el proceso puede considerarse como una fuente de energía dentro del material. Esta fuente puede ahora desarrollar su propia dinámica, la cual está determinada por las propiedades del material, la longitud de onda, la densidad de potencia del láser absorbido y del tiempo de interacción láser-materia [27]. Para las longitudes de onda disponibles en un láser de Nd:YAG, los electrones absorben los fotones a través de transiciones electrónicas entre-bandas o intra-bandas. Por lo tanto, el láser induce una distribución electrónica fuera del equilibrio que se termaliza mediante interacciones electrón-electrón y electrón-fonón. Para los metales, se deduce que el tiempo de relajación de un electrón por colisiones electrón-electrón es normalmente del orden de unos pocos femtosegundos $\tau_{e-e} \sim 1 - 10 \times 10^{-15}$ segundos. Mientras que para la interacción electrón-fonón se deduce que el tiempo de relajación de un electrón por colisiones electrón-fonón es del orden de unos pocos picosegundos $\tau_{e-f} \sim 0.1 - 1 \times 10^{-12}$ segundos [25]. Debido a la gran diferencia en órdenes de magnitud, es claro que los electrones y la red pueden desarrollar dinámicas distintas dependiendo el tiempo de duración del pulso láser.

Para las condiciones experimentales de este trabajo el pulso de láser es de 4.8 ns, lo cual es mucho mayor que τ_{e-e} y τ_{e-f} , entonces los electrones y la red se termalizan dentro de la duración del pulso y su dinámica coincide. En este régimen el transporte de energía hacia el metal puede describirse mediante el siguiente modelo de difusión [28],

$$\rho C_i \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(k_e \frac{\partial T}{\partial z} \right) + S(t) \quad (1.3)$$

donde z es la dirección perpendicular al target, T es la temperatura, C_i la capacidad calórica de la red, k_e es la conductividad térmica, ρ la densidad de masa y $S(t)$ es el término de calentamiento debido a la intensidad absorbida $S(t) = (1 - R) I(t) \alpha e^{-\alpha z}$, donde R es la reflectividad del target y $I(t)$ es el perfil gaussiano del láser incidente.

Con el objetivo de analizar el comportamiento de la temperatura en la superficie del titanio en función de las longitudes de ondas disponibles, se escribió un pequeño código que resuelve

la ecuación 1.3, el cual se muestra en el Anexo A. La solución temporal de la temperatura en la superficie del target, para un pulso gaussiano de 150 MW cm^{-2} , se muestra en la figura 1.2. Se observa que la temperatura crece rápidamente al incidir el pulso láser, alcanzando la temperatura de evaporación antes del máximo de intensidad del láser, lo cual confirma que, para tiempos posteriores, parte del láser interactúa con el gas de titanio para formar el plasma. Además, se puede observar que para longitudes de ondas menores el tiempo de subida es menor y la superficie alcanza temperaturas más altas, esto debido a que la reflexión es menor para longitudes de onda inferiores. También usando el código fue posible estimar la intensidad umbral de vaporización mediante el ajuste de la intensidad del pulso hasta alcanzar el punto de ebullición, los resultados obtenidos se listan en la Tabla 1.2.

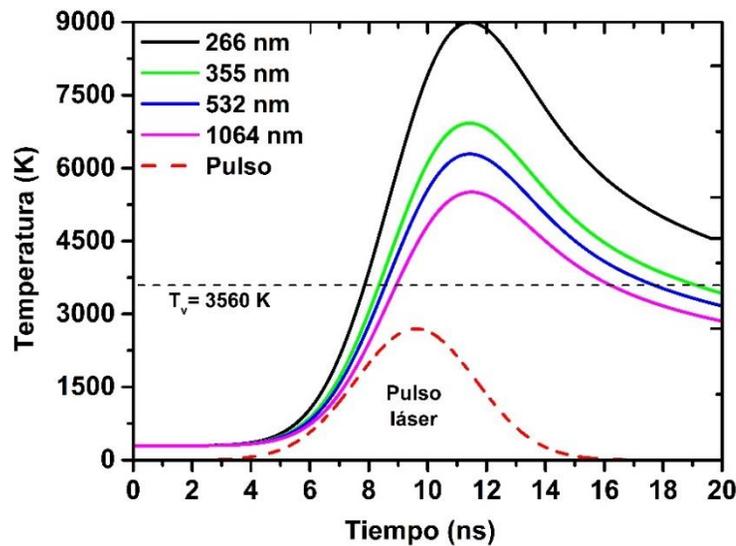


Figura 1.2. Perfil temporal de la temperatura en la superficie del target en función de las diferentes longitudes de onda del láser. El perfil fue obtenido al resolver la ecuación 1.3 para un pulso láser de 150 MW cm^{-2} y una duración de 4.8 ns .

Los resultados de la intensidad umbral de vaporización obtenidos fueron comparados con los resultados de la ecuación 1.4, la cual es una expresión analítica deducida para un pulso rectangular corto, donde la penetración térmica $d_{ter} = \sqrt{2\chi\tau_{las}}$ es pequeña comparada con las dimensiones del haz láser [29].

$$I_v = \frac{C_i \rho \sqrt{\pi \chi} (T_v - T_0)}{2(1-R) \sqrt{\tau_{las}}} \quad (1.4)$$

Donde χ , C_i , ρ , R , T_v , T_0 y τ_{las} son la difusividad térmica, la capacidad calórica, la densidad de masa, la reflectividad, la temperatura de evaporación, la temperatura ambiente y ancho del pulso láser, respectivamente. La Tabla 1.2 muestra los valores de umbral de vaporización para las diferentes longitudes de ondas del láser de Nd: YAG al usar un target de titanio. Se observa que los valores calculados con la aproximación del pulso rectangular están en el orden de los obtenidos con la simulación. Los valores de las constantes fueron tomados de la referencia [30] $C_i = 0.52 Jg^{-1}K^{-1}$, $\rho = 4.52 gcm^{-3}$, $\chi = 9.4 \times 10^{-2} cm^2s^{-1}$, y $T_v = 3560 K$. La duración del pulso láser es de 4.8 ns, lo cual implica una penetración térmica $d_{ter} \approx 30 \mu m$.

Tabla 1.2. Intensidad umbral de vaporización de titanio para longitudes de onda disponibles en un láser Nd: YAG.

λ (nm)	I_v ($MW cm^{-2}$) Ecuación 1.4	I_v ($MW cm^{-2}$) Simulación
1064	67	94
532	60	82
355	54	74
266	41	57

1.1.2. Formación del plasma.

Una vez iniciada la vaporización del target, el vapor comienza a expandirse dentro del vacío o gas de fondo. Si la evaporación ocurre en un entorno gaseoso de alta presión, el vapor disminuye su velocidad de expansión y es confinado durante más tiempo cerca del target, a su vez, el gas del entorno es comprimido por la expansión del vapor, aumentando la

frecuencia de colisión entre partículas y manteniendo una densidad alta. Para un láser de nanosegundos, tal como se observa en la figura 1.2, la vaporización del target ocurre antes de que finalice el pulso láser. Por tanto, los electrones del vapor débilmente ionizado y del gas comprimido, pueden absorber energía del láser incidente, evitando así, que toda la energía del láser incida directamente en la superficie del target.

En general, el vapor y el gas neutro comprimido pueden ser transformados en plasma por la absorción del láser mediante dos mecanismos: ionización multi-fotónica y Bremsstrahlung inverso. En el caso de un láser de nanosegundos la iniciación del plasma es dominada por el calentamiento electrónico producido por Bremsstrahlung inverso [25]. Si la intensidad del láser es lo suficientemente alta, los electrones primarios podrían ganar energía cinética superior a la energía de ionización y así producir más electrones por colisión. Generalmente, el punto crítico para que ocurra un efecto de avalancha se alcanza cuando la densidad electrónica inicial es aumentada por un factor de 10^{13} durante el pulso láser [25, 31]. En este punto, la ionización se desarrolla por un efecto de avalancha y cada electrón inicial que colisiona tiene que producir al menos dos electrones, es decir al menos $10^{13} \approx 2^{43}$. A su vez, estas 43 generaciones de electrones son impulsadas por Bremsstrahlung inverso durante las colisiones con átomos neutros. Cuando el grado de ionización es mayor que 10^{-4} , la interacción de Coulomb entre iones y electrones domina los procesos de colisión y el plasma se ioniza casi instantáneamente. Entonces, para el caso ideal donde no existan pérdidas de energía electrónica, la condición para iniciar el proceso de avalancha es que la tasa de incremento de energía del electrón sea mayor a $43\Delta_{ion}/\tau_{las}$. Sin embargo, en el caso real se deben considerar las pérdidas de energías más significativas. Lo cual lleva a la siguiente condición [25].

$$I_{las} \geq \frac{m_e c \Delta_{ion}}{4\pi e^2 \ln(2)} \frac{\omega^2 + v_{eff}^2}{v_{eff}} \left(\frac{43}{\tau_{las}} \ln(2) + \frac{D}{\Lambda^2} + \frac{2m_e}{M} \frac{\langle \varepsilon \rangle}{\Delta_{ion}} v_{eff} + \gamma_{ci} v_{eff} \right) \quad (1.5)$$

donde Δ_{ion} es la energía de ionización del átomo, ω la frecuencia del láser, M es la masa molecular del gas, m_e la masa del electrón, $\langle \varepsilon \rangle$ la energía media del electrón, v_{eff} , es la frecuencia de colisión efectiva del electrón, γ_{ci} una constante numérica que depende de la

estructura atómica del gas, D y Λ son el coeficiente de difusión y la longitud de difusión de electrones libres, respectivamente. Los tres últimos términos en la ecuación 1.5 corresponden a la pérdida de energía por difusión, colisiones elásticas y colisiones inelásticas, respectivamente. En esta expresión las pérdidas por recombinación fueron despreciadas debido a que, durante la avalancha la densidad de los iones es pequeña comparada con la densidad de los átomos neutros [25]. Es importante notar que la ecuación 1.5 depende de la frecuencia de colisión, la cual a su vez tiene una dependencia lineal con la presión del gas. Entonces, podemos separar la ecuación en dos regímenes: Para presiones muy bajas tal que $v_{eff}^2 \ll \omega^2$, la intensidad umbral disminuye al aumentar la presión, mientras que para $v_{eff}^2 \gg \omega^2$, la intensidad umbral aumenta al aumentar la presión.

Cuando el gas que va a ser ionizado proviene de la vaporización de un target metálico, el proceso de ionización puede ser favorecido por diferentes efectos. En primer lugar, debido a que la temperatura del vapor es del orden de la temperatura de evaporación, $3560 K$ para el titanio, el proceso de Bremsstrahlung inverso es mejorado. Por otro lado, el gas es pre-ionizado debido a la transferencia de energía por la onda expansiva del vapor, lo cual implica una disminución de la intensidad umbral de ionización. Para estas condiciones Hermann *et al.* [32] obtienen una buena estimación de la energía umbral considerando que las pérdidas más importantes son causadas por el término de colisiones elásticas, de la ecuación 1.5, obteniendo:

$$I_i(MW cm^{-2}) \geq 2 \times 10^3 \frac{\Delta_{ion}(eV)}{\lambda^2(\mu m^2)M(amu)} \quad (1.6)$$

Para obtener esta ecuación Hermann *et al.* utilizan el supuesto de que $\langle \varepsilon \rangle = \Delta_{ion}/3$ en el límite de presiones bajas $v_{eff}^2 \ll \omega^2$, típicamente usadas en un sistema PLD. La Tabla 1.3 muestra los valores de umbral de ionización para el titanio, usando su respectiva energía de ionización ($\Delta_{ion} = 6.83 eV$) y masa atómica ($M = 44 UMA$), en las diferentes longitudes de ondas del láser de Nd: YAG.

Tabla 1.3. Intensidad umbral de ionización para el titanio en las longitudes de onda disponibles en un láser Nd: YAG.

λ (nm)	I_i (MW cm ⁻²)
1064	273.83
532	1095.31
355	2459.83
266	4381.25

En el proceso de ionización y en la interacción del láser con el plasma se absorbe energía evitando que todo el láser incida directamente sobre el target, esto corresponde a un apantallamiento (plasma shielding) del pulso láser. De esta manera, si la densidad del plasma formado está en el orden de la densidad de corte, es decir, $n_e \approx n_c = 4\pi^2 \epsilon_0 m_e c^2 / e^2 \lambda^2 = 9.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ para un láser de 1064 nm, la energía del láser absorbida por el plasma es significativa. El apantallamiento se hace más eficiente dentro de un ambiente gaseoso a presiones altas, ya que el gas confina al plasma y ralentiza fuertemente su expansión, aumentando la frecuencia de colisión entre las partículas, manteniendo así una alta densidad de partículas.

1.1.3. Expansión del plasma.

La expansión de las especies presentes en el plasma depende fuertemente de la intensidad del láser y de su interacción con el target y el plasma formado, lo cual determina el estado de carga, energía y densidad de los iones generados en la ablación. Para una intensidad de láser moderada de unos pocos GWcm⁻², los iones emitidos en la etapa de formación del plasma pueden alcanzar energías superiores a los 100 eV, debido a que inicialmente se emite una gran cantidad de electrones que acelera los iones por atracción electrón-ion y por repulsión

ion-ion. Luego para iones emitidos a tiempos posteriores la dinámica es dominada por efectos colectivos del plasma, alcanzando energías que varían entre 1-100 eV. En la deposición de películas delgadas la presencia de estos iones energéticos representa una característica única de la técnica PLD, ya que permite su implantación en la película depositada, agregando energía a la red que influye en la orientación cristalográfica, tamaño del grano, rugosidad superficial y la adhesión entre la película y el sustrato [38].

La presión del gas de fondo influye significativamente en la dinámica del plasma, la cual puede ser descrita usando varios modelos de expansión:

Si la expansión ocurre en el vacío la pluma se propagará libremente a velocidad constante, ya que la interacción entre la pluma y partículas del entorno es despreciable. En este régimen la expansión puede ser descrita por las ecuaciones de Euler de la hidrodinámica (conservación de masa, momento y energía) y la velocidad de expansión (v_p) puede ser expresada por [33]:

$$v_p = \sqrt{\frac{4\gamma+10}{3} \frac{E}{M_v}} \quad (1.7)$$

donde γ es el coeficiente de dilatación adiabática, E es la energía liberada, y M_v es masa liberada en la ablación. En este régimen generalmente la mayor parte de la energía de la pluma es energía cinética.

Cuando la expansión ocurre en un entorno gaseoso la masa expulsada en la ablación comprime el gas que la rodea lo cual ralentiza su expansión, a su vez el gas del entorno puede realizar un trabajo sobre el plasma por lo cual generalmente la temperatura podría ser mayor a cuando se propaga en el vacío [34]. En estas condiciones el plasma es una mezcla de los iones y átomos de ambos materiales (target y gas del entorno), lo cual complica la dinámica de la expansión del plasma.

Si la masa de la pluma es más grande que la masa del gas del entorno comprimido, la expansión es considerada casi libre, debido a que el entorno prácticamente no ofrece resistencia al movimiento de la pluma. Por otro lado, si la masa del gas comprimido es mayor

a la masa de la pluma se produce una onda de choque. En esta etapa la distancia recorrida (R) puede ser descrita usando la solución de Taylor-Sedov [34]

$$R = \xi \left(\frac{E}{\rho} \right)^{1/(2+\beta)} t^{2/(2+\beta)} \quad (1.8)$$

donde E es la energía liberada en la explosión, t es el tiempo, ρ es la densidad del ambiente, β es un parámetro que depende de la geometría de la expansión, que asume valores de 1, 2, y 3 para geometría plana, cilíndrica y esférica, y ξ es una constante que depende del coeficiente de dilatación adiabática γ , dado por $\xi = \left[\left(\frac{75}{16\pi} \right) \frac{(\gamma-1)(\gamma+1)^2}{3\gamma-1} \right]^{1/5}$. Este modelo es válido cuando se cumplen que la masa del gas comprimido es mayor a la masa de la pluma de plasma, cuando la energía perdida por radiación es mucho menor a la energía liberada en la ablación y cuando la presión generada por el plasma es mucho mayor que la presión de gas de entorno [35].

Por último, se tiene el modelo de arrastre (drag model), el cual supone que el conjunto de partículas se desacelera debido a una fuerza viscosa que es proporcional a su velocidad. Su movimiento se puede describir mediante $dv/dt = -\eta v$, donde v es la velocidad del conjunto y η es el coeficiente de amortiguamiento. Al resolver esta ecuación, se obtiene la distancia recorrida (R) en función del tiempo [36]:

$$R = R_0(1 - e^{-\eta t}) \quad (1.9)$$

donde $R_0 = v_0/\eta$ es la distancia de frenado y v_0 es la velocidad inicial de la expansión.

Como se puede ver, la dinámica de la expansión depende en gran parte de los parámetros del láser, y del material del target, ya que dependiendo del acople láser-target se puede cambiar la masa y la energía liberada en la ablación. Además, depende de la presión y propiedades del gas del entorno, debido a que esto influye en la interacción con la pluma. Dependiendo de estos parámetros y del tiempo de observación es posible cambiar de un régimen a otro debido a que la masa arrastrada por la pluma aumenta con el tiempo, la energía inicial

liberada se pierde por la radiación del plasma y a que la densidad de la pluma disminuye con el tiempo.

1.2. Descarga de radiofrecuencia capacitivamente acoplada (CCRF).

En este tipo de descarga, el plasma es producido entre dos electrodos normalmente dispuestos en una geometría paralela, que puede tener igual o diferentes áreas, uno de ellos es conectado a una fuente de potencia alterna mediante un acoplador de impedancia y el otro electrodo es conectado a tierra, un diagrama esquemático de la configuración se muestra en la figura 1.3.

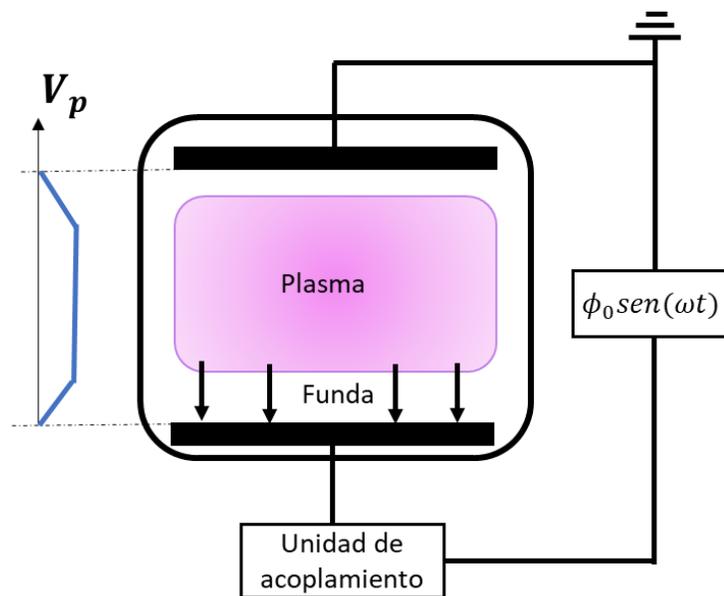


Figura 1.3. Diagrama esquemático de una descarga CCRF.

El plasma en esta configuración se produce entre los electrodos debido a las oscilaciones del campo eléctrico. Los electrones libres presentes en el gas son acelerados y ganan energía mediante estas oscilaciones, los cuales a su vez producen excitaciones mediante colisiones en los átomos y moléculas presentes en el gas. Si los electrones ganan suficiente energía pueden ionizar los átomos y moléculas generando más electrones, iones y especies reactivas que también reaccionan al campo eléctrico y colisionan con otras especies, generando un efecto de cascada, el cual da origen al plasma.

Una vez que el plasma ha sido formado, las partículas cargadas experimentan pérdidas debido a que pueden recombinarse, o difundirse en las superficies que estén en contacto con el plasma. Debido a que los electrones tienen menor masa que los iones, el flujo electrónico en las paredes es mayor al flujo iónico. Como consecuencia, se genera una caída de potencia respecto al plasma, la cual provoca que los iones aceleren hacia las superficies, mientras que los electrones son repelidos. En este espacio de carga la cuasi neutralidad del plasma es violada y el perfil de densidad de iones y electrones es similar al mostrado en la figura 1.4. Si la frecuencia de la fuente es mayor a la frecuencia iónica $\omega_{RF} \gg \omega_i = \sqrt{e^2 n_i / \epsilon_0 m_i}$, los iones no son capaces de seguir las rápidas variaciones del potencial y solo reaccionan a campos eléctricos promedios en la funda, lo cual está representado esquemáticamente por la línea roja en la figura 1.4. Por el contrario, la frecuencia de los electrones $\omega_e = \sqrt{e^2 n_e / \epsilon_0 m_e}$ es típicamente del orden de GHz, lo cual es mucho mayor a la frecuencia convencional de la fuente (13.56 MHz). Por tanto, los electrones siguen los cambios rápidos y el ancho del perfil electrónico en la funda se modula en el tiempo dentro de un período de RF, tal como se representa por la línea negra en la figura 1.4.

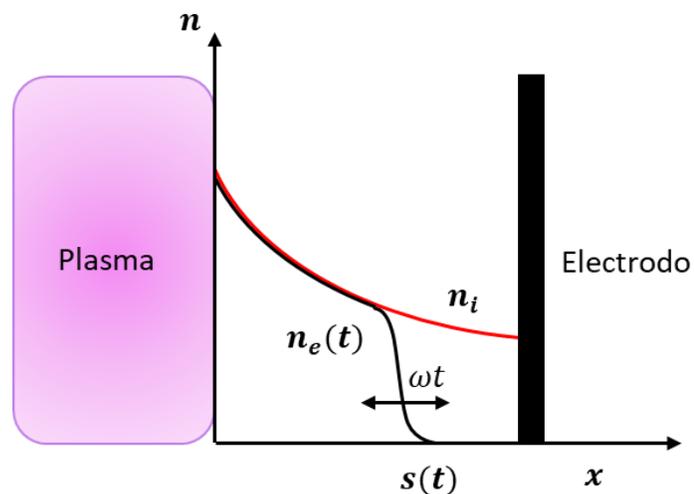


Figura 1.4. Diagrama esquemático del perfil de densidad iónica (línea roja) y electrónico (línea negra) en la funda cerca del electrodo, $S(t)$ representa el ancho temporal de la funda electrónica.

La dinámica de la funda es compleja y juega un papel fundamental en la industria de semiconductores. Sin embargo, debido a que en nuestra configuración experimental el sustrato se coloca a potencial flotante dentro del plasma y no sobre el electrodo de potencia, su dinámica no se tratará en esta tesis, ya que se escapa de los objetivos propuestos. Detalles de la dinámica de la funda RF y diferentes modelos pueden ser encontrados en [43,44].

Para ciertas aplicaciones se requiere que la energía y el flujo de iones en la superficie sean independientes. Por ejemplo, para procesos de deposición, la energía tiene que ser la suficiente para que los iones se adhieran a la superficie, mientras que el flujo de iones controla la velocidad de deposición. Por otro lado, para realizar grabados (etching), la energía tiene que ser suficientemente alta para debilitar los enlaces en la superficie, y el flujo de iones suficiente para regular la velocidad del proceso. Sin embargo, para lograr esto, se necesita una gran diferencia de potencial en la funda para acelerar los iones y suficiente densidad de plasma para producir el flujo de iones. En el plasma capacitivamente acoplado se cuenta con la propiedad de que se produce una gran caída de potencial en la funda, lo que genera altas energías de los iones. Sin embargo, para incrementar el flujo de iones se debe aumentar la densidad del plasma, lo cual se logra aumentando la potencia de la fuente RF. Esto implica un aumento del voltaje en la funda que a su vez aumenta la energía de los iones. Por tanto, no se puede tener un control independiente de la densidad del plasma (flujo de iones) y voltaje en la funda (energía de los iones). La relación entre la energía y el flujo de iones para diferentes frecuencias es mostrada en la figura 1.5 [45]. En el gráfico se puede observar que es posible producir alta densidad de plasma con baja energía iónica para una fuente de frecuencias alta y baja densidad de plasma con alta energía de iones para una fuente de frecuencia baja. Pero no es posible obtener control independiente, lo cual limita el rango de operatividad en este tipo de equipos que son operados por una sola fuente.

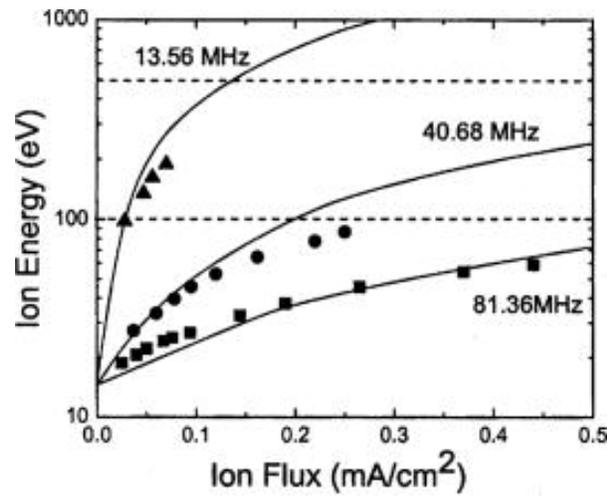


Figura 1.5. Energía iónica en función del flujo iónico con diferentes frecuencias de excitación [45].

1.2.1. Descarga CCRF dual.

Una forma de alcanzar el control independiente entre flujo y energía iónica en el plasma RF, es utilizar dos fuentes con frecuencias diferentes. Una de bajas frecuencias (LF) para controlar la energía y otra de alta frecuencias (HF) para controlar la densidad del plasma. Un diagrama esquemático de la configuración con dos fuentes de diferentes frecuencias se muestra en la figura 1.6. El control independiente de flujo y energía se puede explicar a partir de la impedancia del plasma [43], ya que la impedancia de la funda es inversamente proporcional a la frecuencia de la fuente, mientras que la impedancia del plasma es directamente proporcional a la frecuencia de la fuente para una presión dada. Por lo tanto, al tener una frecuencia alta la mayor parte del potencial cae a través de plasma.

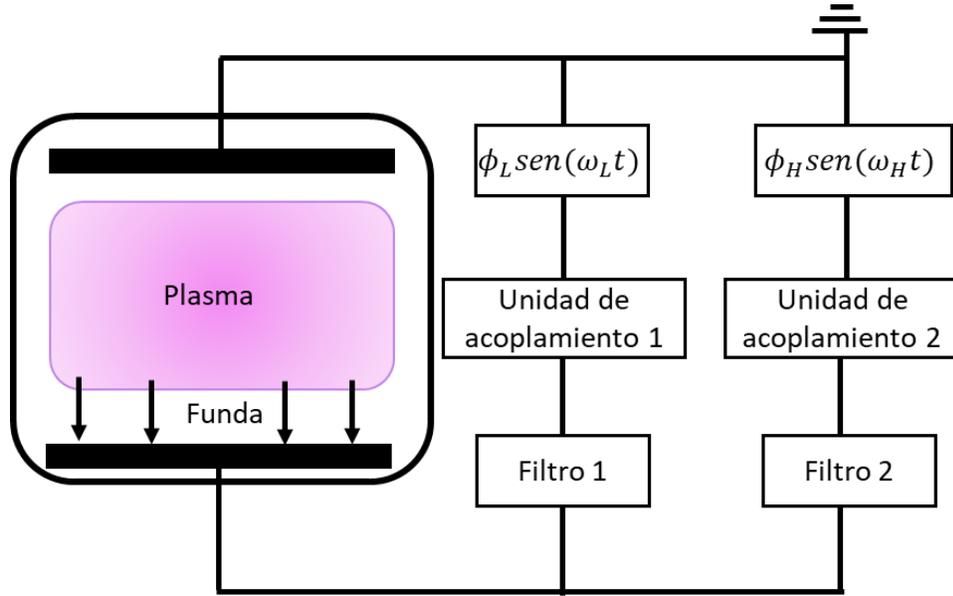


Figura 1.6. Diagrama esquemático de una descarga CCRF dual.

En una descarga RF en el límite de bajas presión, la densidad electrónica (n_e) es proporcional a la potencia absorbida por los electrones (P_e) y a su vez la potencia absorbida es proporcional al voltaje aplicado (V_{RF}) y el cuadrado de la frecuencia de la fuente (ω_{RF}) [43].

$$n_e \propto P_e \propto \omega_{RF}^2 V_{RF} \quad (1.10)$$

Para alcanzar un buen control de la densidad del plasma y por lo tanto de su flujo se debe cumplir lo siguiente [43]:

$$\omega_{HF}^2 V_{HF} \gg \omega_{LF}^2 V_{LF} \quad (1.11)$$

donde ω_{HF} y V_{HF} representan a la frecuencia y voltaje de la fuente de alta frecuencia y ω_{LF} y V_{LF} representan a la frecuencia y voltaje de la fuente de baja frecuencia, respectivamente. Por otro lado, se tiene que la energía iónica es equivalente al voltaje de la funda. Así que para alcanzar un buen control de la energía se debe cumplir lo siguiente:

$$V_{LF} \gg V_{HF} \quad (1.12)$$

Combinando las condiciones en las ecuaciones 1.11 y 1.12, se obtiene una condición para el control independiente del flujo y energía de los iones [43].

$$\frac{\omega_{HF}^2}{\omega_{LF}^2} \gg \frac{V_{LF}}{V_{HF}} \gg 1 \quad (1.13)$$

Es importante resaltar, que esta condición está hecha para el caso ideal, donde la descarga dual es considerada como una simple superposición de dos fuentes, cada una con diferente frecuencia. Sin embargo, en la práctica esta condición no se cumple por completo debido al hecho de que el comportamiento de la funda dual es altamente no lineal y también a que existen otros fenómenos que influyen en la dinámica funda como el caso del mecanismo de calentamiento y la potencia absorbida por el plasma.

1.2.2. Mecanismos de calentamiento en una descarga CCRF.

Existen dos mecanismos de calentamiento que predominan en una descarga CCRF. El calentamiento Óhmico (con colisiones) y el calentamiento Estocástico (sin colisiones). Típicamente ambos mecanismos están presentes en la descarga, y la prevalencia de cada mecanismo dependerá de las condiciones de la descarga (Tipo de gas, presión, distancia entre electrodos, geometría, potencia de la fuente, frecuencia utilizada y material del electrodo). El calentamiento Óhmico generalmente ocurre en el volumen del plasma debido a la energía ganada por los electrones entre oscilaciones del campo, la cual termaliza mediante colisiones con los átomos neutros. La potencia promedio por unidad de volumen absorbida por este mecanismo es:

$$p_{ohm} = \frac{1}{2} |j_0|^2 Re(\sigma_p)^{-1} \quad (1.14)$$

donde $\sigma_p = n_e e^2 / m_e (v_m + i\omega_{RF})$ es la conductividad del plasma y $j_0 = \sigma_p E_0$ es la amplitud de la densidad de corriente, siendo E_0 la amplitud del campo eléctrico [43]. Sin embargo, para presiones bajas la probabilidad de colisiones disminuye y los electrones pueden viajar distancias comparables a la separación entre electrodos sin experimentar colisiones con otras partículas. Luego, cuando los electrones se encuentran con el fuerte

campo eléctrico de la funda son empujados de regreso al plasma, proceso conocido como calentamiento estocástico.

El calentamiento estocástico es similar a una pelota que rebota elásticamente con una pared móvil [46]. Si la funda se está expandiendo cuando ocurre la colisión el electrón gana energía, pero si la funda se está comprimiendo el electrón pierde energía. Sin embargo, el promedio sobre un periodo de oscilación resulta en una ganancia de energía. En este enfoque la velocidad de un electrón después de colisionar con la funda es $u_r = -u + 2u_s$, donde u es la velocidad de incidencia del electrón y u_s es la velocidad de la funda. Si los electrones inciden con una distribución de velocidades $f_e(u, t)$, el número de electrones por unidad de área que colisionan con la funda es $(u - u_s)f_e(u, t)du$ y la potencia transferida por unidad de área (S_{stoc}) es:

$$S_{stoc} = -2m_e \int_{u_s}^{\infty} u_s (u - u_s)^2 f_e(u, t) du \quad (1.15)$$

Como se puede notar, la potencia absorbida en el calentamiento estocástico depende de la distribución de velocidad electrónica, la cual es complicada de conocer en el borde de la funda, debido a la constante interacción entre electrón-funda. Varios modelos han sido propuestos para resolver esta situación [43], los cuales no se mencionan aquí, ya que se escapan de los objetivos de esta tesis.

Por último, dependiendo del mecanismo de calentamiento dominante, la descarga se puede dividir en dos modos de operación, usualmente llamados modo- α y modo- γ [47, 48]. El modo- α ocurre cuando los electrones ganan energía del campo RF presente en el plasma y termalizan por colisiones con los átomos del gas de fondo, los cuales al tener suficiente energía contribuye significativamente en la dinámica de ionización para mantener la descarga. Para que este mecanismo sea dominante el camino libre medio electrón-neutro debería ser menor que las dimensiones de la descarga. Por otro lado, el modo- γ generalmente ocurre cuando los iones que son acelerados por la funda impactan los electrodos con suficiente energía para producir electrones secundarios o también cuando la ionización es producida dentro de la funda. En este caso, los electrones liberados son acelerados

fuertemente durante el paso por el campo eléctrico de la funda, ganando mucha más energía que los electrones producidos en el modo- α . Por tanto, estos electrones de alta energía mejoran el proceso de ionización y aumentan la densidad del plasma.

1.2.3. Energía y flujo de iones sobre un sustrato a potencial flotante.

Inicialmente cuando un sustrato que no está eléctricamente cargado y que tampoco está conectado a tierra se introduce en un plasma, se genera un flujo de electrones e iones que golpean su superficie. Luego, debido a la diferencia de masa y temperatura entre iones y electrones $m_e \ll m_i$ y $T_e \gg T_i$, el flujo de electrones es mayor, por tanto, el sustrato rápidamente queda cargado negativamente, adquiriendo un potencial menor que el potencial del plasma. Debido a esta diferencia de potencial ($\Delta\phi$) los electrones con baja energía son repelidos fácilmente, mientras que los más energéticos pueden acercarse más a la superficie [43]. El flujo electrónico (Γ_e) a través de la funda está descrito por la siguiente ecuación.

$$\Gamma_e = \frac{n_e \bar{v}_e}{4} e^{-\frac{e\Delta\phi}{k_B T_e}} \quad (1.16)$$

Por otro lado, cuando la funda es libre de colisiones, el flujo de iones (Γ_i) que llegan a la superficie del sustrato es constante.

$$\Gamma_i = n_i u_B \quad (1.17)$$

donde n_e y n_i son las densidades de electrones e iones en el borde de la funda, la cual es igual debido a la cuasi neutralidad del plasma, $u_B = \sqrt{k_B T_e / m_i}$ es la velocidad con la que los iones alcanzan la funda (velocidad de Bohm), $\bar{v}_e = \sqrt{8k_B T_e / m_e}$ la velocidad media de los electrones, considerando una distribución Maxwelliana y k_B es la constante de Boltzmann.

El equilibrio se alcanza cuando la diferencia de potencial es suficientemente negativa tal que el flujo de electrones es exactamente igual al flujo de iones en la superficie. Este potencial es llamado potencial flotante (V_f) [44].

$$V_f = -\Delta\phi = \frac{k_B T_e}{2e} \ln \left(\frac{2\pi m_e}{m_i} \right) \quad (1.18)$$

Sin embargo, la expresión anterior, sólo es válida para descargas continuas. Para una descarga alterna es necesario considerar las variaciones del potencial de la funda debido a la radiofrecuencia, es decir $\Delta\phi + \delta \sin \omega t$, donde δ son las variaciones del potencial de la funda y ω es la frecuencia de las perturbaciones. Durante la descarga el flujo de electrones que llegan a la superficie es modulado instantáneamente por el factor de Boltzmann, mientras que el flujo de iones se considera constante debido a su baja movilidad. Por tanto, para aplicar la condición del potencial flotante se debe promediar el flujo de electrones en un ciclo. Esto es:

$$\left\langle \frac{1}{4} n_e \bar{v}_e e^{\frac{e(\Delta\phi + \delta \sin \omega t)}{k_B T_e}} \right\rangle = n_i u_B \quad (1.19)$$

Al promediar la ecuación anterior sobre un periodo $2\pi/\omega$, y reemplazando los respectivos valores de u_B y \bar{v}_e se obtiene el potencial flotante para una descarga RF (V_{fRF}) [44, 49].

$$V_{fRF} = -\Delta\phi = \frac{k_B T_e}{e} \left[\frac{1}{2} \ln \left(\frac{2\pi m_e}{m_i} \right) - \ln \left(I_0 \left(\frac{e\delta}{k_B T_e} \right) \right) \right] \quad (1.20)$$

donde I_0 es la función de Bessel modificada de orden cero. Esta ecuación es similar a la ecuación 1.18 para descargas continuas, pero corregida por un desplazamiento, debido a las variaciones del RF. Es importante señalar que la temperatura y densidad electrónica juegan un rol importante en la deposiciones, ya que el flujo de iones en la superficie de un sustrato aislado dentro del plasma es proporcional a la densidad iónica, como indica la ecuación 1.17, mientras que la energía de los iones (E_i) es proporcional a la temperatura electrónica, como se indica en la ecuación 1.21, donde el primer término representa la velocidad térmica de los iones al alcanzar el borde de la funda, mientras que el segundo y tercer término representa la energía ganada por la diferencia de potencial en la funda, según lo calculado en la ecuación 1.20.

$$E_i = \frac{k_B T_e}{2} \left[1 + \ln \left(\frac{m_i}{2\pi m_e} \right) + 2 \ln \left(I_0 \left(\frac{e\delta}{k_B T_e} \right) \right) \right] \quad (1.21)$$

1.3. Modelos de condensación y crecimiento de película delgada.

Cuando las partículas presentes en el plasma impactan en el sustrato, experimentan diferentes procesos a nivel microscópico, tales como, adsorción, desorción, difusión superficial, nucleación y crecimiento de capa continua [50]. Un esquema ilustrativo se muestra en la figura 1.7.

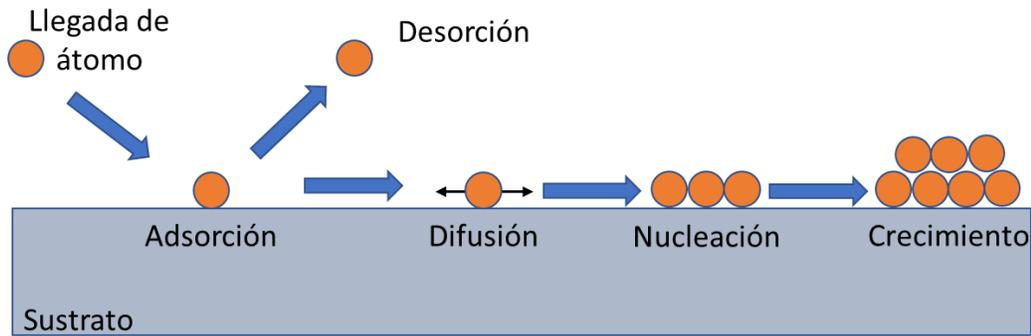


Figura 1.7. Diagrama de posibles procesos atómicos que ocurren en la superficie del sustrato durante la deposición.

En sistemas termodinámicamente estables, las fluctuaciones locales desde el equilibrio conducen a la nucleación, la cual da lugar a una transición de fase, por ejemplo, de gas a sólido. En esta transición, la nucleación ocurre si la fase gaseosa está en un estado sobresaturado, cuya probabilidad de ocurrencia está dada por la energía de activación. Sin embargo, este enfoque también ha sido utilizado para describir el modo de crecimiento de sistemas con una sobresaturación moderada [51]. Existen 3 modos de crecimiento basados en el balance entre la energía libre de la superficie de la película delgada γ_p , del sustrato γ_s , y de la interfaz entre ambos γ_i , los cuales están esquematizados en la Figura 1.8.

Si $\gamma_p + \gamma_i < \gamma_s$, ver figura 1.8a, el crecimiento está descrito por el modelo de **Frank-Van Der Merwe**, en este régimen debido a que la energía de la superficie es mayor al conjunto película-interfaz los átomos se difunden por la superficie hasta cubrirla por completo formando una monocapa y posteriormente capas sucesivas.

Si $\gamma_p + \gamma_i > \gamma_s$, ver figura 1.8b, el crecimiento está descrito por el modelo de **Volver – Weber**, característico entre aquellos materiales que tienen un enlace más fuerte entre sus propias partículas que con el sustrato, por tanto, el crecimiento se realiza por grupos, de tal forma que los átomos aislados difunden en la superficie hasta que encuentran otro átomo o grupo de átomos y se adhieren.

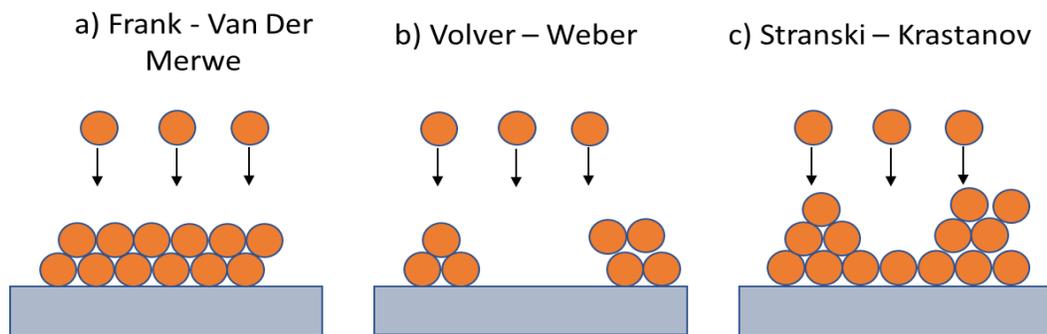


Figura 1.8. Diagrama de los diferentes modelos de crecimiento.

Por último, ver figura 1.8c, se puede encontrar una combinación entre los dos modelos anteriormente descritos, mejor conocido como modelo de **Stranski – Krastanov**. En este modo el crecimiento comienza capa por capa y posteriormente predomina el crecimiento por grupo. El desajuste entre la red del sustrato y la película da lugar a una deformación biaxial, provocando un incremento en la energía elástica a medida que aumentan las capas depositadas. Si se excede cierto espesor crítico, es muy probable que aparezcan dislocaciones en proximidades a la interfaz del sustrato-película. A este espesor, la energía elástica comienza a ser comparable con la energía interfacial, por lo cual, la formación de dislocaciones es termodinámicamente favorable, ya que ayuda a relajar el sistema y alcanzar un equilibrio en los defectos.

Una vez se han formado las primeras capas del material depositado, la dinámica de crecimiento y las propiedades de la película delgada son modificadas significativamente por las posteriores colisiones con los iones y las especies neutras presentes en el plasma. Las energías presentes en la pluma de plasma pueden variar desde 0.1-1000 eV. Siendo este rango de energía suficientemente amplio para generar diferentes tipos de modificaciones en el material, las cuales son sensibles a la superficie y a la estructura cristalina de la película depositada.

Cuando la energía de los iones incidentes está en el orden de 0.1-10 eV, algunos átomos y contaminantes de la superficie pueden ser removidos, generando así un efecto de pre-cleaning que mejora la adhesión de la película. Por otro lado, los iones que impactan en clústeres inestables promueven la difusión superficial de los átomos, pudiendo convertir un crecimiento por grupo a un crecimiento por capas. Lo cual hace que las capas sean más homogéneas y evita además la absorción de gases en los espacios entre los grupos.

Si la energía de los iones está en el orden de 10 – 40 eV, átomos ligados en la superficie con energía umbral igual o menor a la de los iones incidentes pueden ser expulsados del material, produciendo en efecto sputtering. Esto permite la reestructuración de especies ligadas con enlace débil, contribuyendo al colapso de vacíos y a la formación de microestructuras más densas. En este rango de energía también es posible la formación de defectos estructurales. Las vacancias intensifican la velocidad de nucleación, y a su vez determina el tamaño de grano del material de la película delgada y los intersticiales, que pueden alcanzar dislocaciones donde fácilmente se pueden formar pequeños clústeres que introducen un volumen extra en los bordes del grano.

Para energías en el orden de 40 – 100 eV, los iones superan la energía umbral de desplazamiento en la mayoría de los metales, pudiendo penetrar en la película, generando implantación en el material. Esta penetración puede generar daño permanente en la red y reducción del tamaño y porosidad del grano a través de la renucleación.

Finalmente, si la energía es mayor a 100 eV, las implantaciones pueden moverse debajo de la película, en la superficie del sustrato dando lugar a otro modo de crecimiento conocido como sub-plantación.

1.4. Sistema PE-PLD.

Como ya se ha mencionado anteriormente, existen varios factores que pueden influenciar en la dinámica, composición y propiedades del plasma producido por el láser y en la película depositada en un sustrato cercano. Entre estos factores se encuentra la atmósfera donde se propaga la pluma de plasma, esta puede caracterizarse como reactiva o inerte. Atmósferas inertes como argón, neón, xenón y helio pueden utilizarse principalmente para controlar la energía media de las especies producidas por la ablación, ya que el camino libre medio disminuye con el aumento de la presión [37]. Sin embargo, es importante tener en cuenta que un incremento muy grande de la presión provocaría la disminución del camino libre medio, favoreciendo la nucleación y crecimiento de clústeres en el viaje del plasma hacia el sustrato, provocando así, un aumento de las partículas micrométricas en la película depositada.

Por otro lado, atmósferas reactivas como oxígeno, nitrógeno y metano pueden ser utilizadas para incorporar átomos del gas de fondo en la película depositada, con el fin de depositar materiales compuestos y así mejorar sus propiedades [13]. A pesar de esto, la concentración de átomos absorbidos por la película delgada está limitada por la presión del gas de fondo, la cual a su vez está limitada para evitar la incorporación de partículas micrométricas en la película.

Con el objetivo de mantener una buena relación entre concentración de átomos de gas de fondo y calidad de la película, diversos autores han modificado el sistema PLD convencional, mediante la ionización del gas de fondo usando diferentes fuentes y configuraciones, las cuales abarcan fuentes DC, RF y descargas de arco [39-42], para así promover la incorporación de los átomos del gas de fondo en la película sin alterar su calidad. Un esquema ilustrativo de un sistema PLD y PE-PLD de deposición de TiN se muestra en la figura 1.9.

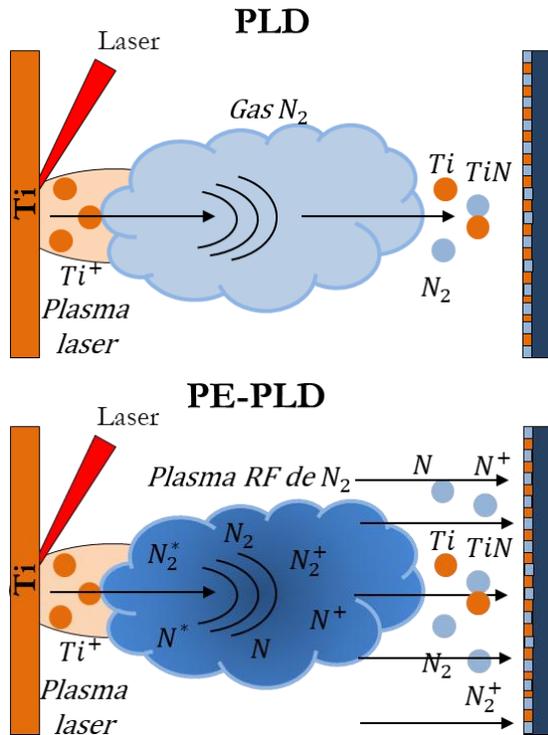


Figura 1.9. Ilustración esquemática de un sistema PLD y PE-PLD para la deposición de TiN.

En el sistema PE-PLD la deposición es mejorada debido a la presencia de nitrógeno atómico y molecular en diferentes estados de excitación e ionización que favorece a la adhesión en el material depositado. Además, debido a que el sustrato se encuentra a potencial flotante existe una caída de potencial respecto al plasma, lo cual acelera los iones atómicos y moleculares a la superficie del sustrato. Los efectos del plasma en la película delgada depositada se describen en detalle en el capítulo 5.

En este trabajo se investiga la física detrás de la configuración PE-PLD y su influencia en la composición y morfología de la película delgada de TiN. El sistema PLD se ha mejorado usando un plasma RF operado con dos frecuencias (2.26 y 13.56 MHz), el cual presenta ventajas respecto a los sistemas PE-PLD reportados en la literatura [39-42], ya que permite un mayor control en la temperatura y densidad electrónica debido a la existencia de diferentes modos de operación del reactor, lo cual es útil para evaluar la posibilidad de obtener un control en la concentración de nitrógeno absorbido por la película.

Capítulo 2

Configuración experimental.

En este capítulo se presenta una descripción detallada de la configuración y métodos de análisis utilizados para la caracterización del plasma y deposición de las películas de TiN. En primer lugar, se hace una descripción del sistema PE-PLD dando detalle de sus partes más importantes. Luego se describe el sistema de diagnóstico, el cual consiste en técnicas eléctricas (sondas de voltaje y Langmuir) y diagnósticos ópticos (imágenes de emisión, espectroscopia e interferometría).

2.1. Sistema PE-PLD.

El sistema PE-PLD está conformado principalmente por un reactor CCRF acoplado con una configuración PLD convencional.

2.1.1. Reactor CCRF dual.

El reactor CCRF está esquematizado en la figura 2.1. Este está constituido por una cámara de vacío hecha de acero inoxidable en forma cilíndrica, la cual tiene un diámetro interno de 40 cm y una altura de 35.7 cm. Dentro de la cámara se encuentran dos electrodos de acero inoxidable de 3 mm de espesor en una configuración plano paralelo y separados por una distancia de 7 cm. El electrodo superior (ánodo) tiene un diámetro de 10 cm y está conectado a tierra en conjunto con las paredes de la cámara, mientras que el electrodo inferior tiene un diámetro de 8 cm y está conectado a dos generadores RF: uno de baja frecuencia (2.26 MHz, Barthel RFG-2-300-L), el cual puede entregar una potencia máxima de 600 W y otro con una frecuencia más alta (13.56 MHz, ENI ACG-6B) que puede entregar una potencia máxima de 300 W. La conexión se hace mediante una combinación de acopladores de impedancia (ENI MWH-5-01 y MCI-2-300) que permite maximizar la potencia entregada al plasma. Además, se colocan filtros de bloqueo en las salidas de los acopladores con la finalidad de proteger las fuentes de frecuencias no deseadas. El electrodo de potencia es colocado sobre

un soporte de polietileno enfriado por aire que permite aislarlo eléctricamente de las paredes de la cámara.

La cámara cuenta con 8 ventanas laterales ubicadas a la mitad de la altura del cilindro. Estas ventanas son usadas para hacer vacío, ingresar los soportes del target y la muestra, así como también para hacer los diagnósticos ópticos o eléctricos. Para extraer los gases, una de las ventanas de la cámara se conecta con un sistema de vacío, constituido por una bomba rotatoria que permite alcanzar un vacío cercano a 1 mTorr y una bomba turbomolecular con la cual se alcanza una presión cercana a 0.01 mTorr. El ingreso y control de gases se hace a través de la tapa superior, la cual está equipada con medidores de presión tipo pirani y penning y un sistema de 3 válvulas micrométricas y fluxómetros que permite regular la cantidad de gas que entra.

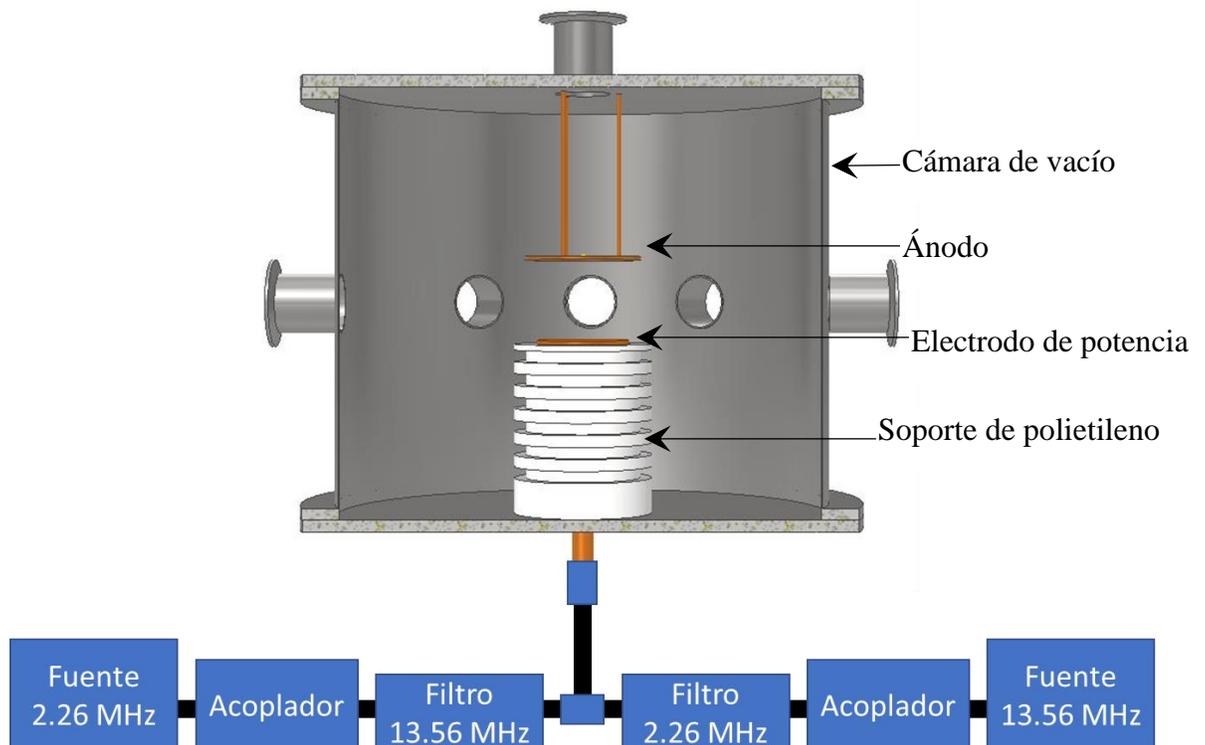


Figura 2.1. Diagrama de reactor CCRF dual.

2.1.2. Configuración PE-PLD.

Las figuras 2.2 y 2.3 muestran el montaje experimental en 3D y 2D, respectivamente de la configuración PE-PLD utilizada. Entre los electrodos del reactor RF se coloca un soporte con un target de titanio (99.9% de pureza) cuyas dimensiones son 23 mm de diámetro con 4 mm de espesor. El soporte está conectado a un rotor que permite girar el target para lograr una ablación homogénea sobre el titanio. En frente del target se coloca el soporte del sustrato ubicado a una distancia de 60 mm. El soporte del sustrato está aislado eléctricamente de las superficies de la cámara y está conectado a un rotor que gira en dirección opuesta al target para lograr una deposición homogénea sobre la superficie del sustrato de silicio [100]. A su vez, el soporte del sustrato cuenta con una ampolleta en su interior que permite calentar la superficie externa hasta una temperatura máxima de 300 C°.

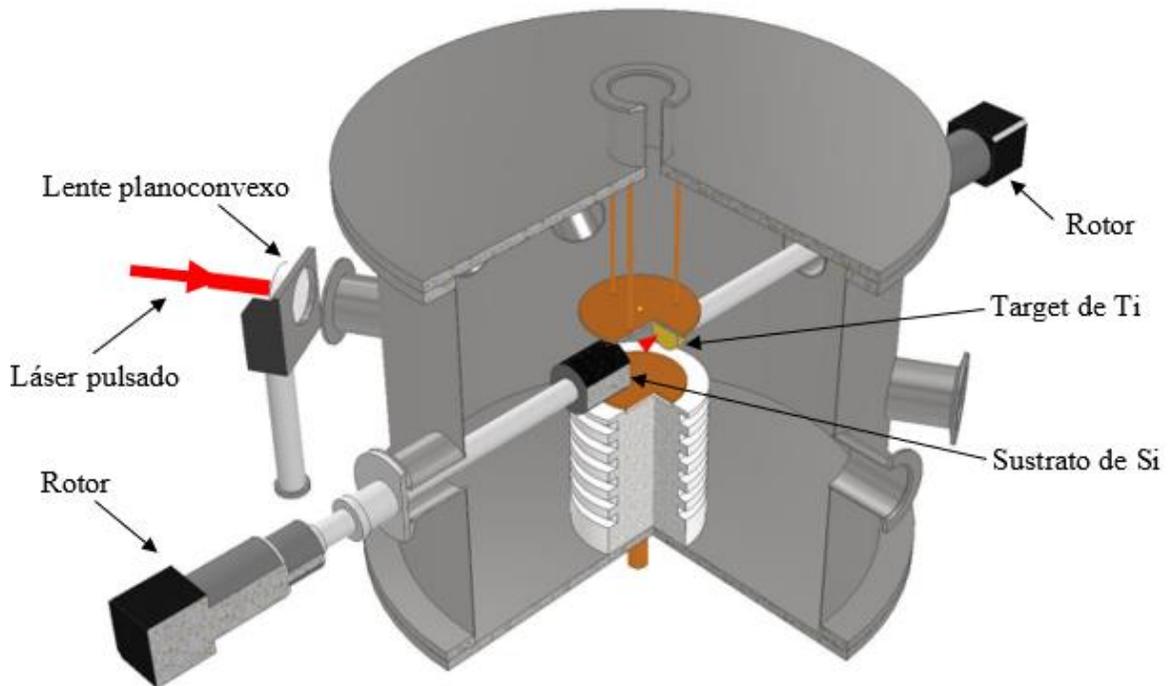


Figura 2.2. Diagrama 3D de la configuración PE-PLD.

El plasma de titanio es generado mediante un láser pulsado de Nd: YAG operado en su longitud de onda fundamental (1064 nm), con una duración del pulso de 4.8 ns, y a una

frecuencia de repetición de 10 Hz, capaz de entregar una energía máxima de 800 mJ por pulso. El láser es enfocado sobre el target de titanio usando un lente planoconvexo con una distancia focal de 300 mm. El ángulo de incidencia del láser sobre el titanio fue de aproximadamente 60° respecto a la normal logrando un área elíptica de 1.57 mm^2 en el enfoque. La energía del láser sobre el target se ajustó a 200 mJ/pulso para evitar que se depositaran partículas micrométricas sobre el sustrato, resultando en una fluencia de 12.74 J/cm^2 y una densidad de potencia de 2.65 GW/cm^2 .

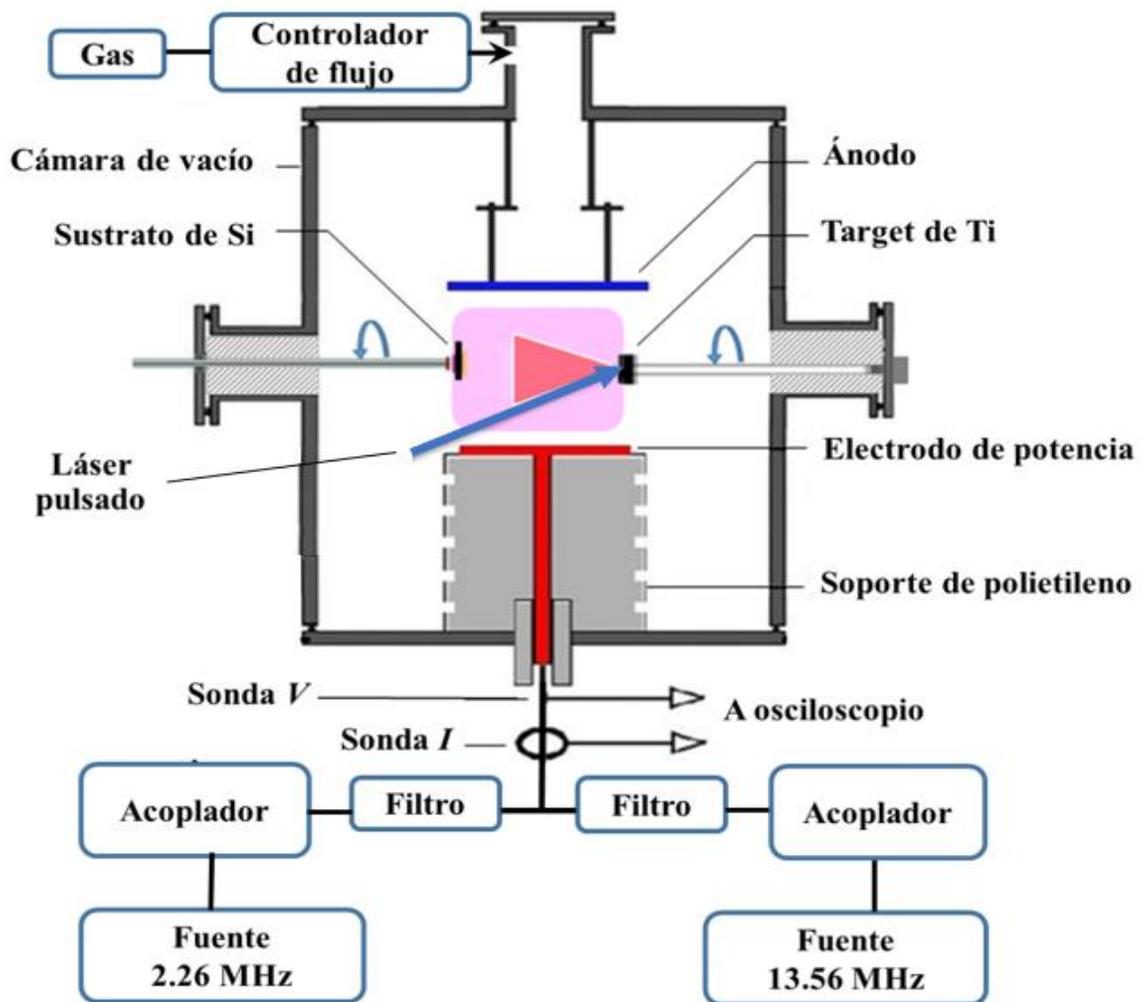


Figura 2.3. Vista 2D de la configuración PE-PLD.

2.2. Sistema de diagnóstico.

2.2.1. Diagnósticos eléctricos.

2.2.1.1. Medidas de voltaje.

La medida de voltaje en el electrodo de potencia es una herramienta útil, no invasiva que permite monitorear la descarga en tiempo real sin interrumpir el funcionamiento del reactor. Este diagnóstico guarda relación con parámetros de la descarga RF, como por ejemplo la densidad electrónica e iónica, así como la energía de impacto iónica en el electrodo de potencia. Por lo tanto, el uso de esta técnica en combinación con otras puede conducir a relaciones con las variables de entrada (presión de la cámara, potencia y frecuencia aplicada), lo cual permite una correcta optimización y control del proceso para las aplicaciones deseadas.

En el caso de una descarga capacitiva, cuando una diferencia de potencial es aplicada entre los electrodos, la impedancia no es solo debido a la capacitancia de los electrodos, sino a una combinación de la impedancia del plasma y de las fundas. La figura 2.4 muestra el circuito equivalente simplificado para una descarga RF capacitiva.

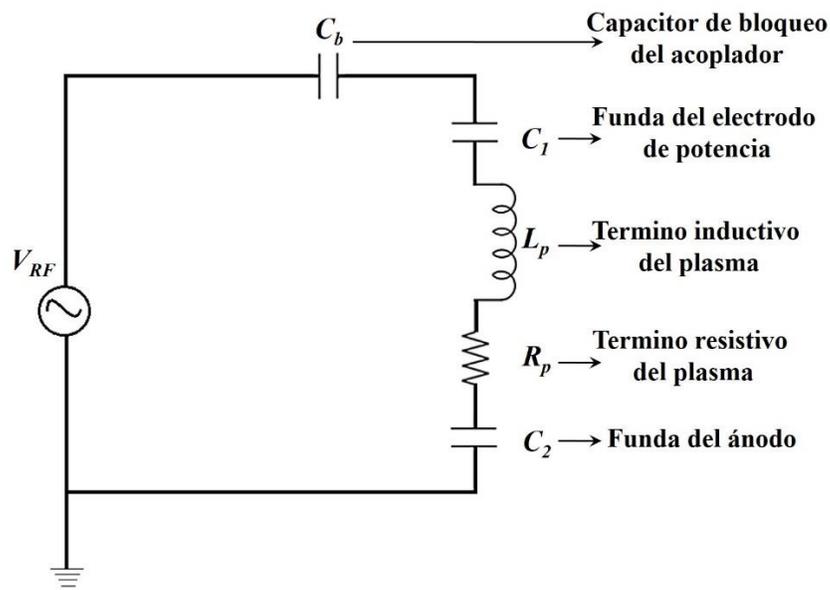


Figura 2.4. Diagrama del circuito equivalente de un plasma capacitivamente acoplado.

En el caso ideal la funda es considerada libre de electrones actuando como una barrera capacitiva (C_f) entre el plasma y los electrodos. Siendo su impedancia,

$$Z_f = \frac{1}{j\omega_{rf}C_f} \quad (2.1)$$

donde ω_{rf} es la frecuencia de la fuente, y $C_f^{-1} = C_1^{-1} + C_2^{-1}$ es la capacitancia equivalente de las fundas. Por otro lado, al plasma se le asocia un término resistido (R_p) debido a las colisiones elásticas entre los electrón-neutro y un término inductivo (L_p) debido a la inercia electrónica, el cual produce un corrimiento de fase. En este caso la impedancia es,

$$Z_p = j\omega_{rf}L_p + R_p \quad (2.2)$$

la cual en el límite de bajas presiones es proporcional a la frecuencia de la fuente, debido a que la frecuencia de colisión disminuye y por lo tanto la componente resistiva es despreciada respecto a la inductiva. Con esta condición la mayor parte del voltaje aplicado por la fuente RF cae a través de las fundas ya que $Z_f \gg Z_p$. Adicionalmente, cuando el reactor capacitivo es de tipo asimétrico, es decir, cuando el electrodo de potencia tiene menor área que el electrodo conectado a tierra (ánodo + paredes del reactor) el voltaje en funda del electrodo de potencia es mayor al electrodo conectado a tierra, dando como resultado en un voltaje DC (V_{DC}) negativo (auto-polarización DC), el cual se origina debido a que la corriente debe ser conservada a través de ambos electrodos. Este voltaje puede ser medido fácilmente por una sonda de voltaje apropiada en el electrodo de potencia con referencia a tierra. En este experimento, la medida de voltaje de auto-polarización en el electrodo de potencia se realizó utilizando una sonda de alto voltaje, Tektronix P6015A con una atenuación de 1000X (ver figura 2.3) conectadas a un osciloscopio Tektronix DPO7354C, la figura 2.5 muestra una imagen representativa de la señal del voltaje medido en el electrodo de potencia utilizando una presión de trabajo de 50 mTorr y una potencia de 60 W HF. En la figura se puede ver claramente el voltaje de auto-polarización DC generado en el reactor capacitivo.

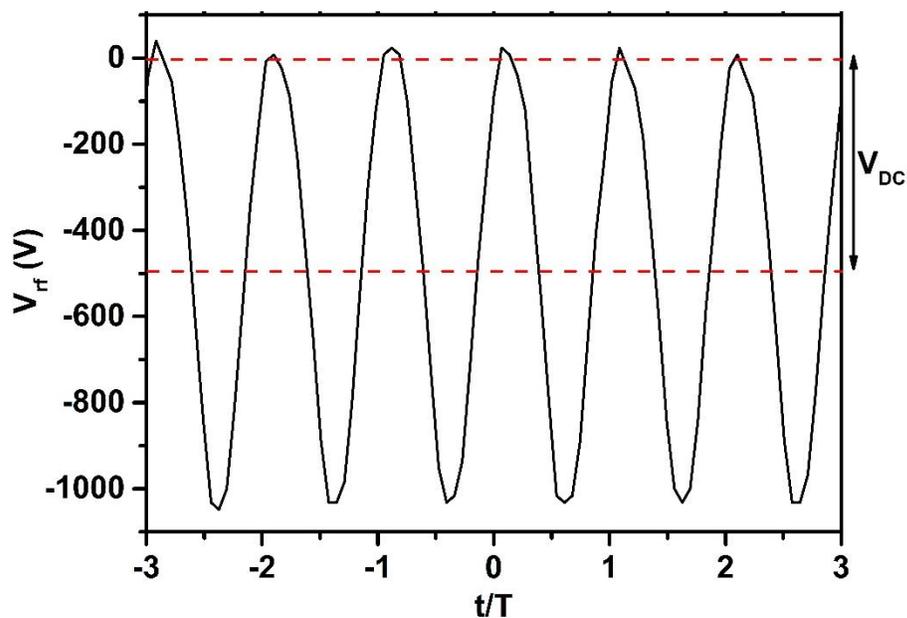


Figura 2.5. Señal de voltaje del electrodo de potencia, usando una presión de trabajo de 50 mTorr de nitrógeno y 60 W HF de potencia.

2.2.1.2. Sonda Langmuir.

Para las medidas de la temperatura y densidad electrónica del plasma RF se utilizó una sonda Langmuir comercial (Hiden ESPion), mostrada en la figura 2.6. La sonda utilizada es de geometría cilíndrica y está hecha de tungsteno con una longitud de 10 mm y un diámetro de 0.15 mm. A su vez, cuenta con un electrodo de compensación acoplado a la punta que permite seguir las variaciones del potencial del plasma. También cuenta con filtros chokes para suprimir las oscilaciones debido al estado fundamental y segundo armónico de las frecuencias de la fuente RF (2.26 MHz y 13.56 MHz) y un electrodo de referencia usado para medir y compensar los cambios imprevistos en el potencial de plasma en relación con el potencial de tierra del sistema [52].

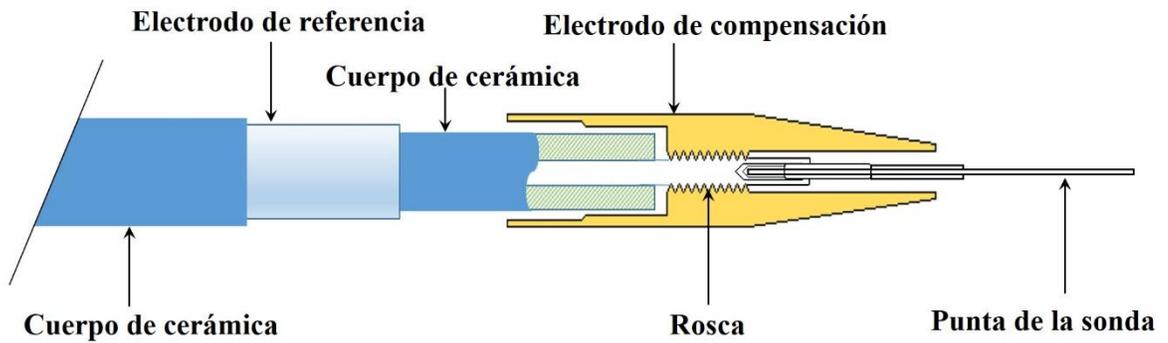


Figura 2.6. Sonda Langmuir con compensación RF.

El diagnóstico con sonda Langmuir consiste básicamente en colocar un electrodo polarizado con un voltaje variable dentro del plasma. Como consecuencia del voltaje aplicado se pueden medir la corriente en la sonda en función del voltaje, obteniendo una curva característica, como se muestra en la figura 2.7. En la figura se puede notar que existen 3 zonas importantes de la curva.

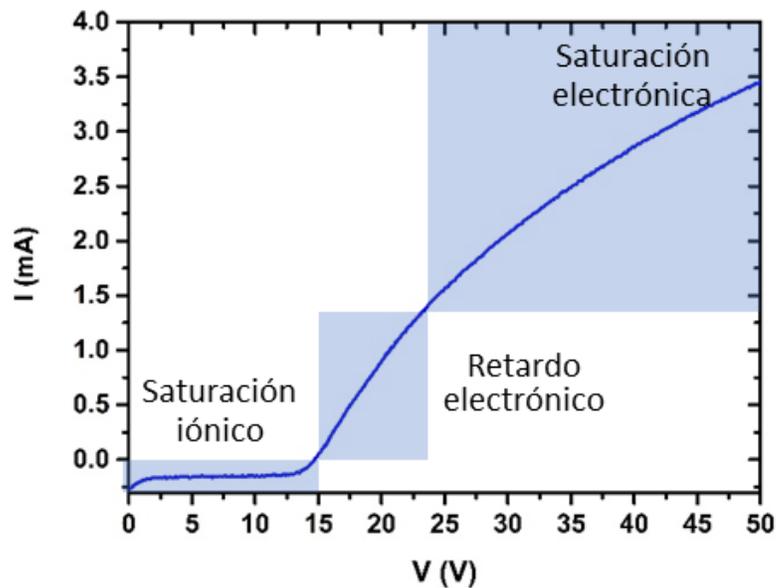


Figura 2.7. Curva característica de corriente obtenida para un plasma de nitrógeno a una presión de 130 mTorr y 30 W HF.

- Saturación iónica: Ocurre cuando el voltaje de polarización es fuertemente negativo, debido a esto muy pocos electrones alcanzan la sonda. Como consecuencia la corriente medida es mayormente iónica.
- Retardo electrónico: Al ir aumentando el voltaje, mayor cantidad de electrones pueden alcanzar la sonda. Cuando la corriente electrónica iguala la corriente iónica, la corriente neta es cero, este punto se conoce como potencial flotante (V_f). Para voltajes mayores a V_f , pero menores al potencial de plasma (V_p), la corriente electrónica incrementa exponencialmente. Esta región se conoce como retardo electrónico.
- Saturación electrónica: Para voltajes mayores a V_p los electrones son acelerados a la sonda alcanzando la saturación.

El análisis de la curva característica se hizo utilizando el modo semiautomático del software sugerido por el fabricante. El cual permite suavizar y operar manualmente las diferentes regiones de saturación de las curvas, para así obtener resultados más precisos, incluso cuando las curvas presentan ruido. El procedimiento realizado para analizar las curvas es el siguiente:

- En la primera etapa del análisis, se mide V_f y se calcula la derivada de la curva para obtener el punto donde se maximiza, el cual corresponde a una aproximación de V_p . Una vez obtenido los valores de V_f y V_p es posible seleccionar las diferentes regiones de la curva mostrada en la figura 2.7.
- Posteriormente, debido a que la corriente colectada por la sonda es la superposición de la corriente iónica y electrónica, es necesario separar ambas corrientes. De la región de saturación iónica es posible ajustar una curva de segundo orden, y luego a partir de sus valores y del punto de intersección se puede restar los valores de los datos originales para obtener una curva correspondiente solo a la corriente electrónica.
- Luego usando las pendientes de la región de retardo y saturación electrónica se calcula de nuevo V_p , el cual corresponde a un valor más preciso que el calculado por

la primera derivada. Esto debido a que la primera derivada es más sensible a cambios de la pendiente debido al ruido de la señal.

- A partir de seleccionar la región de retardo electrónico y el valor de V_p , es posible estimar la temperatura y densidad electrónica mediante la medición de la distribución de energía electrónica. De forma general, la distribución de energía (f_e) puede ser determinada mediante la segunda derivada de la corriente electrónica (I_e), usando la siguiente relación [52, 53].

$$f_e(\varepsilon) = \frac{4}{e^2 A} \sqrt{\frac{\varepsilon m_e}{2e}} \frac{d^2 I_e}{dV^2} \quad (2.3)$$

Donde $\varepsilon = (V_p - V_b)$ y A es el área de la sonda. Luego, a partir de esta distribución la densidad electrónica puede ser calculada mediante la integral en todas las energías,

$$n_e = \int_0^\infty f_e(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.4)$$

y la temperatura electrónica efectiva puede ser calculada mediante el promedio de la energía $\langle \varepsilon \rangle$ usando la siguiente relación

$$T_e = \frac{2}{3} \langle \varepsilon \rangle = \frac{2}{3} \frac{1}{n_e} \int_0^\infty \varepsilon f_e(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.5)$$

En el supuesto de que los electrones sigan una distribución Maxwelliana, se deduce de la ecuación 2.3 que la corriente electrónica está descrita por la ecuación 2.6.

$$I_e = \frac{1}{4} e n_e A \sqrt{\frac{8k_B T_e}{\pi m_e}} e^{-\frac{e(V_p - V_b)}{k_B T_e}} \quad (2.6)$$

Así pues, a partir de graficar el logaritmo de la corriente electrónica, se obtiene que el inverso de la pendiente ($k_B T_e / e$), es una buena aproximación de la temperatura en eV.

- Para remover la contribución de los iones en la corriente total se ajusta la corriente iónica mediante modelos teóricos, ya sea usando *Orbital Motion Limited (OML)* o

Allen, Boyd, Reynolds (ABR) y se sustrae de la corriente total. Más detalles de la teoría de la sonda Langmuir puede ser encontrado en [52, 53].

2.2.2. Diagnósticos ópticos.

La sonda Langmuir no es utilizada para diagnosticar el plasma láser debido a su baja resolución temporal y al hecho de que el material de la pluma puede depositarse en la punta de la sonda disminuyendo su eficiencia. Por esta razón, para estudiar la física detrás de los sistemas PLD y PE-PLD se utilizaron tres diferentes técnicas ópticas: imágenes de la emisión del plasma, espectroscopia óptica con resolución temporal e interferometría Mach-Zehnder, las cuales se describen a continuación.

2.2.2.1. Imágenes de emisión.

Uno de los métodos usados para diagnosticar el plasma de titanio producido por la ablación láser es tomar imágenes de su propagación. Esto permite estimar la velocidad y volumen del plasma con resolución espaciotemporal, permitiendo tener una noción de cómo cambia su dinámica de expansión en diferentes condiciones de operación. Sin embargo, debido a que la duración del plasma generado en la ablación láser es de unos pocos microsegundos, es necesario emplear dispositivos rápidos que permitan la adquisición de imágenes en tiempos mucho más cortos al tiempo de vida del plasma. Para ello se empleó un sistema de imágenes *Gated optical Imager* (GOI) que permite adquirir imágenes a tiempos de hasta 100 picosegundos, además cuenta con un *Micro Channel Plate* (MCP) que intensifica la señal y forma una imagen en una pantalla de fósforo, que es fotografiada por una cámara “*Canon EOS REBEL T7i*”. Además, cuenta con un circuito interno que permite sincronizar la MCP con la salida del láser. La principal desventaja de este diagnóstico es que el detector es sensible en un rango muy amplio de longitud de onda (350-900 nm), por tanto, la imagen obtenida es una superposición de la emisión del plasma en este rango.

Para tomar las imágenes del plasma se utilizó la configuración óptica que se muestra en la figura 2.8. Para recolectar y dirigir la emisión de la pluma de plasma, se utilizó un lente

biconvexo (L) con una distancia focal de 130 mm, ubicado a una distancia de 400 mm de la pluma. Usando esta configuración fue posible obtener una imagen con la mitad del tamaño original, formada a una distancia de 180 mm por detrás del lente, donde fue colocada la entrada del GOI. Posteriormente la imagen formada en la pantalla de fósforo del GOI es fotografiada por una cámara digital “*Canon EOS REBEL T7i*” ubicada a una distancia de 220 mm de la pantalla de salida del GOI. El sistema fue sincronizado al controlar el tiempo de retardo entre el pulso de respuesta del GOI y el pulso del láser medido en el osciloscopio.

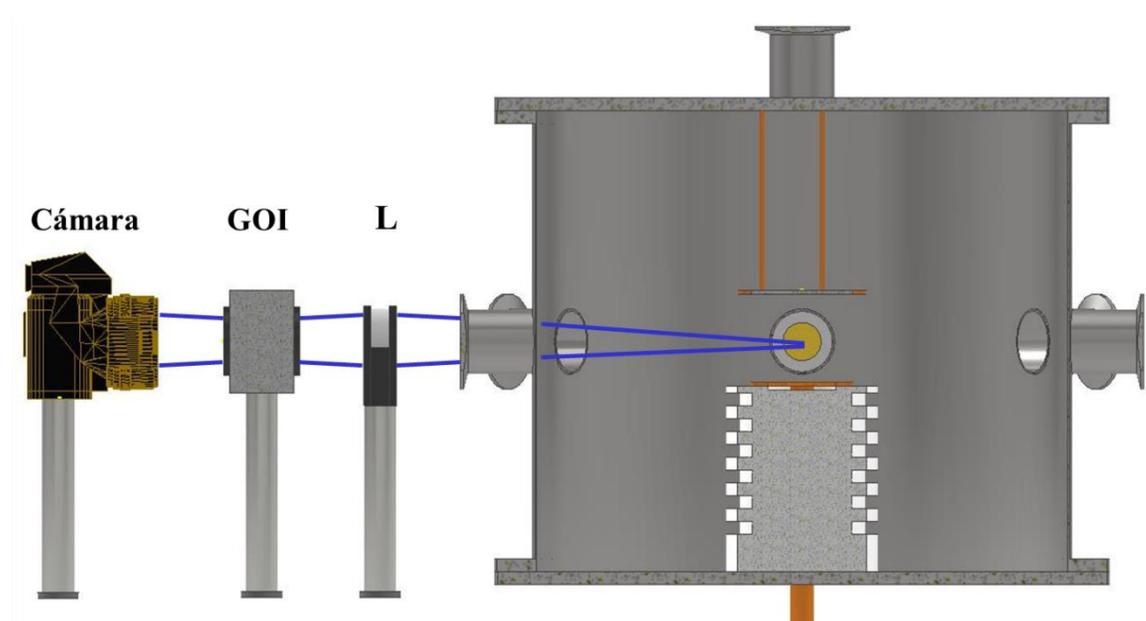


Figura 2.8. Montaje óptico utilizado para la toma de imágenes de emisión.

2.2.2.2. Espectroscopia.

La espectroscopia óptica es una poderosa herramienta no invasiva, usada para diagnosticar el plasma, con ella se puede conocer los cambios de las especies presentes, así como calcular su temperatura y densidad electrónica. Esto es posible debido a que la distribución de población de los niveles atómicos en el plasma guarda relación con dichos parámetros. Sin embargo, para poder calcular dichos parámetros usando la mecánica estadística, se deben cumplir ciertas condiciones de equilibrio termodinámico.

Se dice que un plasma está en equilibrio termodinámico (TE) si la razón de todos los procesos atómicos está exactamente equilibrada por la razón de su proceso inverso [54]. En este estado, el plasma puede expresarse completamente mediante un número finito de variables termodinámicas, entre ellas la densidad y la temperatura. En este caso, la función de distribución en un estado atómico para un plasma a temperatura T, está descrita por la distribución de Boltzmann, ecuación (2.7).

$$n_{iz} = \frac{n_z g_{iz}}{Z(T)} e^{-\frac{E_{iz}}{k_B T}} \quad (2.7)$$

donde n_{iz} es la densidad de electrones en el nivel i en átomos con estado de ionización z , n_z es la densidad total de iones z , mientras que g_{iz} , E_{iz} y $Z(T)$ es el grado de degeneración del nivel i , la energía de excitación relativa a la energía del estado fundamental y la función de partición, respectivamente.

Por otro lado, el número relativo de átomos en dos estados de ionización adyacentes se determina mediante la ecuación de ionización de Saha 2.8. En esta ecuación la población de iones con ionización z en un nivel base está relacionada con la población de iones con ionización $z+1$.

$$\frac{n_z}{n_{z+1}} = \frac{n_e}{2} \frac{g_z}{g_{z+1}} \left[\frac{h^2}{2\pi m_e k_B T} \right]^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_{iz}}{k_B T}} \quad (2.8)$$

donde E_{iz} es la energía de ionización del ion $z + 1$ desde el ion z . Para poblaciones de nivel excitado, la estadística de Boltzmann puede ser aplicada sucesivamente con las ecuaciones de ionización de Saha.

Además, se espera que el campo de radiación en un plasma en TE a una temperatura uniforme T, la energía de los fotones estén descritas por la función de Planck:

$$W(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3 \left(e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1 \right)} \quad (2.9)$$

donde h es la constante de Planck, ν es la frecuencia del fotón y k_B es la constante de Boltzmann.

Sin embargo, en un plasma producido por láser y en la mayoría de los plasmas de laboratorios rara vez es alcanzado el TE. Generalmente el equilibrio de los procesos relacionados con colisión es alcanzado (los niveles energéticos de excitación y de ionización pueden estar distribuidos según Boltzmann y Saha, respectivamente), pero el equilibrio relacionado con los procesos de radiación no necesariamente es descrito por la función de Planck, ya que el equilibrio radiativo no es alcanzado [54]. En este estado, si la energía perdida por radiación es menor que la perdida por los demás procesos, se dice que el plasma está en equilibrio termodinámico local (LTE) debido a que los procesos por colisión dependen de condiciones locales en el plasma. Generalmente el estado LTE en laboratorios se alcanza en plasmas de densidad relativamente alta y temperaturas relativamente bajas, donde los procesos de colisión son más importantes que los procesos radiativos, así los procesos radiativos no afectan la distribución de excitación o ionización de los átomos. Para que los procesos por colisión estén en equilibrio, es necesario un gran número de colisiones por electrones, por tanto, se necesita un valor mínimo en la densidad electrónica. El criterio de McWhirter establece que la tasa de excitación por colisión excede al menos diez veces la tasa de excitación por procesos radiativos [54], de donde se deduce que la densidad mínima de electrones necesaria para lograr LTE:

$$n_e (cm^{-3}) \geq 1.6 \times 10^{12} T^{1/2} \Delta E^3 \quad (2.10)$$

donde n_e es la densidad electrónica en cm^{-3} , T , y ΔE es la temperatura y energía de transición en eV.

Si el plasma está en equilibrio LTE la intensidad de la línea de emisión, está dada por [55]:

$$\ln \left(\frac{I_{ki} \lambda_{ki}}{A_{ki} g_k} \right) = \ln \left(\frac{n_e(T)}{Z(T)} \right) - \frac{E_k}{k_B T} \quad (2.11)$$

donde I_{ki} es la intensidad de la línea de transición del nivel más alto (k) a un nivel más bajo (i), λ_{ki} es la longitud de onda asociada a la transición, A_{ki} es la probabilidad de transición,

g_k es el peso estadístico, $n_e(T)$ la densidad del plasma, $Z(T)$ la función de partición, E_k es la energía del nivel más alto, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura por determinar. De esta forma, usando la ecuación 2.11 se puede obtener la temperatura del plasma mediante la pendiente del gráfico logaritmo de las intensidades relativas de las transiciones medidas.

El ensanchamiento de las líneas espectrales puede ser alterado debido a la existencia de diferentes procesos físicos, los cuales usados de manera correcta permite determinar la densidad electrónica del plasma. El primer tipo de ensanchamiento es el natural, el cual ocurre debido a que el tiempo de ocupación de los niveles de energía atómica es finito, lo cual a su vez debido al principio de incertidumbre genera un esparcimiento en la energía y por tanto en la longitud de onda de la línea observada. El segundo ensanchamiento es debido al efecto Doppler que ocurre debido a las diferentes velocidades térmicas de las fuentes emisoras. Diferentes desplazamientos pueden ocurrir dependiendo si la fuente se aleja o se acerca con respecto al punto de observación. Por tanto, el efecto acumulativo resulta en ensanchamiento de la línea espectral. Por último, la densidad de las partículas cargadas en el plasma induce campos eléctricos que alteran los niveles de energía en los átomos, resultando en el ensanchamiento de la línea de emisión. Para un plasma en LTE, la densidad electrónica debido al ensanchamiento Stark se relaciona con el ancho a mitad de altura (FWHM) de las líneas de emisión [55]

$$\Delta\lambda_{stark} = 2w \left(\frac{n_e}{10^{16}} \right) + 3.5A \left(\frac{n_e}{10^{16}} \right)^{\frac{5}{4}} \left[1 - \frac{3}{4} n_D^{-\frac{1}{3}} \right] w \quad (2.12)$$

El primer término es debido a los electrones y el segundo debido a las colisiones ion-ion. Generalmente en los plasmas de laboratorio el efecto debido a la colisión ion-ion, ensanchamiento natural y Doppler es despreciable en comparación al efecto Stark producido por los electrones. Por tanto, la ecuación para determinar la densidad electrónica se resume a:

$$\Delta\lambda_{stark} = 2w \left(\frac{n_e}{10^{16}} \right) \quad (2.13)$$

donde w es el parámetro de impacto electrónico, n_e es la densidad electrónica y $\Delta\lambda$ es la FWHM del ensanchamiento de línea.

Para la adquisición de los espectros se utilizó la configuración mostrada en la figura 2.9. La luz es recolectada por un sistema de lentes f-f. El lente L1 se escogió con distancia focal $f=250$ mm y el L2 con $f=35$ mm permitiendo enfocar el plasma producido por el láser. El sistema f-f se acopló a un tercer lente L3 con $f=125$ mm, que permite colimar y direccionar el haz a un *Light Path Collimator* (LPC) para optimizar la luz colectada en una fibra óptica de 0.22 de número de apertura. La fibra principal está formada por 17 fibras de 200 micrómetros de diámetro dispuestas en un arreglo circular, lo cual junto con el sistema de lentes permite una resolución espacial de un área de 12.56 mm^2 . El espectrómetro utilizado fue un “*Acton Research Spectra Pro-275*”, el cual posee una configuración “Czerny-Turner” que utiliza una red de difracción de 1200 g/mm, logrando una resolución de 0.53 ± 0.02 nm, medido a 532 nm. La luz difractada es recogida por un detector-amplificador “*1455 EG&G Princeton Applied Research*” que cuenta con 512 elementos activos, los cuales se asocia a una longitud de onda específica, dependiendo de la configuración utilizada. Además, cuenta con una MCP que se encarga de intensificar la señal recibida. El detector fue gatillado mediante un pulso externo de -200V, el cual tiene una duración de 20 ns (FWHM). Por último, la señal obtenida es procesada y almacenada utilizando el software “*Oma 200*”, el cual nos entrega los espectros característicos del plasma.

El sistema óptico junto con el espectrómetro fue calibrado usando lámparas de mercurio y argón para calibrar las longitudes de onda. Mientras que una lámpara de halógeno “*Ocean Optics*” que emite radiación de cuerpo negro a una temperatura de 3100 K fue utilizada para calibrar las intensidades. Más detalles sobre las calibraciones hechas en trabajos previos se pueden encontrar en [56, 57].

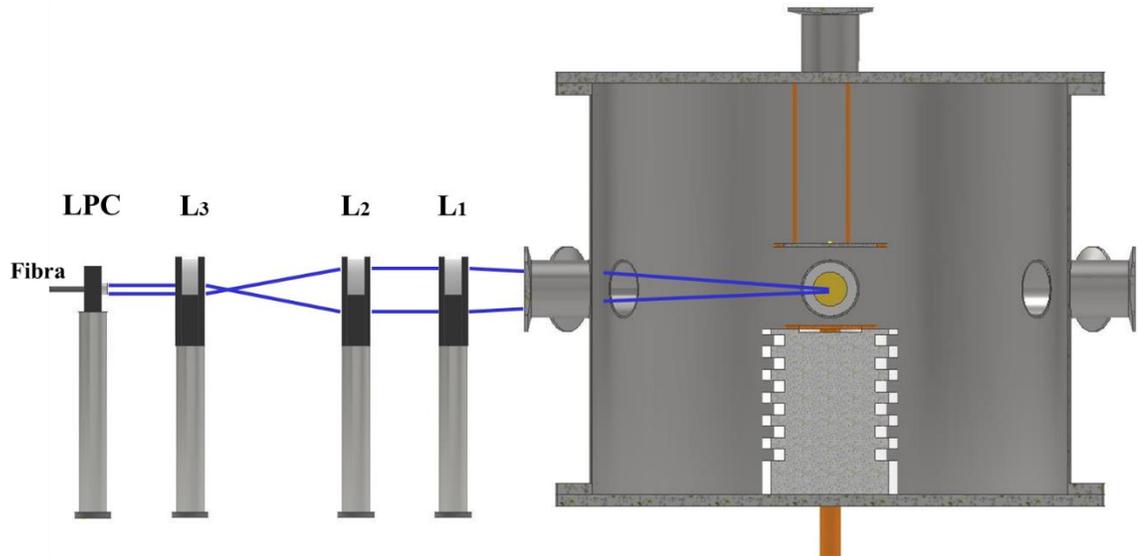


Figura 2.9. Montaje óptico utilizado para recolectar la emisión para el espectrómetro.

2.2.2.3. Interferometría.

Un análisis complementario para determinar la densidad electrónica del plasma es la interferometría. El principio fundamental de la interferencia consiste en la superposición de dos ondas electromagnéticas. Dadas dos ondas electromagnéticas con polarización lineal, paralelas y monocromáticas, la intensidad de la superposición ($I(r)$) será:

$$I(r) = E_1^2 + E_2^2 + 2E_1E_2\cos(\phi) \quad (2.14)$$

donde ϕ es la diferencia de fase entre ambas ondas y E es la intensidad máxima del campo en cada onda. La diferencia de fase puede variar debido a diferencia de caminos ópticos o diferencia de camino geométrico. Entonces si la intensidad de las ondas es igual y además ambas se propagan en medio con índice de refracción constante, se producirá un patrón de interferencias con zonas de máxima y mínimos de intensidad, idealmente franjas de intensidad $4I$ o nulas, respectivamente. Si ahora se varía el camino óptico, por ejemplo, produciendo un plasma en el camino de una de las ondas se generará un corrimiento en las líneas de interferencia, en ese caso, el desplazamiento de las franjas ($\Delta\phi$) viene dado por,

$$\Delta\phi = \frac{e^2\lambda}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2} \int n_e \cdot dl \quad (2.15)$$

donde λ es la longitud del láser usado como sonda y n_e es la densidad electrónica del plasma [58]. En esta tesis se utilizó un interferómetro Mach Zehnder para obtener un mapa bidimensional de densidades para tiempos tempranos, el montaje utilizado se muestra en la figura 2.10. Se utilizó como sonda un láser Passat Naples de 4 ns y 532 nm, el cual es

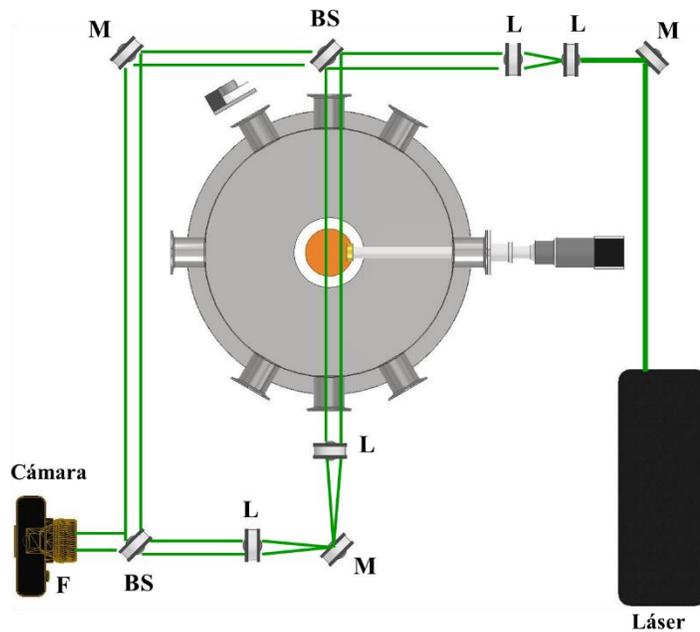


Figura 2.10. Montaje óptico de interferómetro Mach Zehnder utilizado para medir las densidades a tiempos tempranos.

direccionado dentro de la cámara usando un conjunto de lentes (L), espejos (M), filtros (F) y *Beam Splitter* (BS) como se muestra en la figura 2.10. El láser es expandido y colimado usando un lente divergente de $f=25$ mm y un lente convergente de $f=300$ mm. Luego el láser es dividido en dos, usando un primer BS. Un haz es dirigido dentro de la cámara de vacío justo en frente del target, mientras que el otro se propaga fuera de ella para ser usado como referencia. El láser que pasa en frente del target es enfocado y magnificado por un sistema de lentes en configuración $4f$, el cual permite obtener mejores imágenes del plasma. El primer

lente se escogió con una distancia focal $f=200$ mm mientras que el segundo lente con un $f=300$ mm obteniendo una magnificación $M=1.5$. Ambos lentes son de tipo acromáticos y esféricos para reducir la distorsión de las imágenes causadas por aberraciones ópticas. Debido a la configuración utilizada fue necesario usar un sistema óptico para compensar las pérdidas debido al paso del láser por las ventanas de la cámara de vacío, el cual no se muestra en la figura. Posteriormente los dos haces se recombinan usando un segundo *Beam Splitter*, asegurándose de que la distancia recorrida por ambos haces fueran la misma. Luego se utilizó un filtro neutro para reducir la intensidad de la sonda láser y así evitar saturar el detector de la cámara. A su vez se usó un filtro interferencial de 532 nm para suprimir la luz proveniente del entorno y la fuerte emisión producida por el plasma.

La figura 2.11 muestra una foto real de la configuración PE-PLD y de diagnósticos utilizados. El láser es colocado dentro de una jaula de Faraday para protegerlo del ruido externo producido por las fuentes RF.

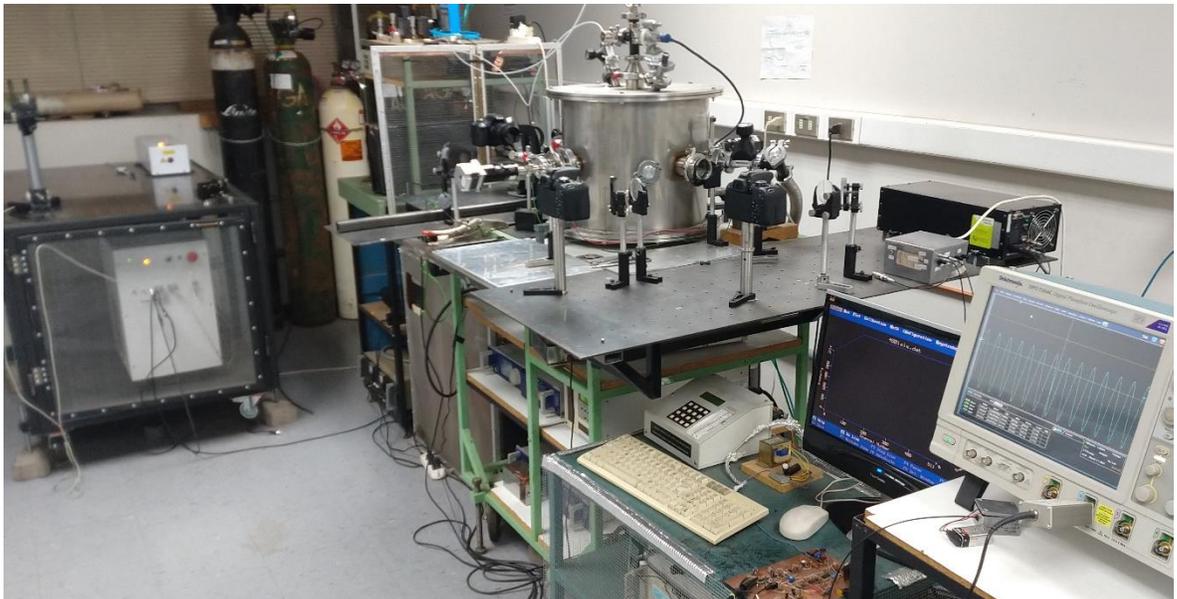


Figura 2.11. Foto de la configuración PE-PLD y diagnósticos.

Capítulo 3

Resultados de la caracterización del plasma RF usando diagnósticos eléctricos.

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización del plasma RF para diferentes condiciones de operación. La idea es caracterizar de forma independiente el plasma RF y el plasma PE-PLD para poder distinguir de forma separada los procesos que ocurren en cada sistema, para luego poder hacer una correlación entre ambos resultados y las propiedades del material depositado.

3.1. Medidas de voltaje de ruptura.

Un aspecto fundamental para entender y optimizar una descarga en gases es usando la curva del voltaje de ruptura. Debido a la gran variedad de materiales, geometrías y fuentes utilizadas, el comportamiento de la curva característica puede variar mucho entre diferentes reactores. Por esta razón se ha reservado esta sección para discutir algunos aspectos importantes de la curva característica del sistema utilizado, la cual nos ayudará a entender algunos procesos descritos en las siguientes secciones.

Para las medidas del voltaje de ruptura se estableció una separación fija de electrodos a 7 cm, la cual es la distancia adecuada para poder introducir el sustrato y target entre los electrodos. El rango de presión de nitrógeno usado estuvo entre 0.2 a 1000 mTorr. Para la medida del potencial de ruptura se fijó el valor de la presión y se fue aumentando gradualmente la potencia de la fuente hasta observar una caída de potencial en la componente DC de la señal en el osciloscopio, lo cual se debe a la formación de la funda y por tanto garantiza la formación del plasma.

La figura 3.1 muestra la curva de ruptura característica obtenida para el nitrógeno, usando una fuente de 13.56 MHz. Cada punto representa un promedio de 5 medidas realizadas y las barras de error representan la desviación estándar del conjunto de medidas. Cabe mencionar

que las barras de error no son visibles en el gráfico debido a que las variaciones en las medidas no fueron significativas. Se observa que el mínimo de la curva se alcanza en un rango de (110-160) mTorr con voltajes rms de entre (86-89) V, respectivamente. Además, se observa que la curva tiene una forma parecida a la producida por una descarga DC.

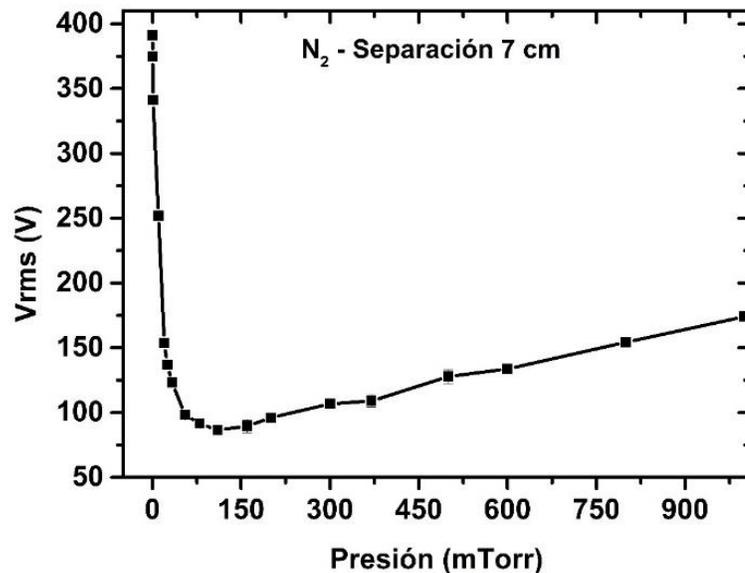


Figura 3.1. Curva de ruptura característica obtenida para el nitrógeno al utilizar una separación entre electrodos de 7 cm y una fuente RF de 13.56 MHz.

Aunque la curva característica obtenida en la figura 3.1 es muy parecida a la obtenida para una descarga DC, es importante resaltar que los mecanismos que gobiernan cada descarga son diferentes. En general para ambas descargas DC y RF es bien conocido que el voltaje necesario para ionizar el gas se logra cuando los electrones libres ganan suficiente energía cinética para producir más electrones por colisiones con otros átomos. Producto de esta ionización los electrones liberados colisionan con otros átomos repitiendo el proceso múltiples veces, resultando en un efecto cascada. Sin embargo, en una descarga DC los iones producidos golpean el cátodo produciendo electrones secundarios, los cuales contribuyen fuertemente en la descarga [59]. Por otro lado, al usar una fuente RF, el mecanismo de la descarga dependerá del régimen de presión que se utilice en la descarga, si la presión es muy elevada, tal que la frecuencia de colisión es mayor a la frecuencia de la fuente, la descarga es

gobernada por la difusión electrónica, en cambio, si la presión es muy baja el efecto producido por electrones secundarios es apreciable y la descarga es fuertemente dependiente de los electrones secundarios. Por tanto, es necesario implementar más de un modelo para describir la curva característica producida en una descarga RF [60, 61]. También en una descarga RF, los electrones son acelerados hacia delante y hacia atrás debido a las oscilaciones del campo eléctrico generado por la fuente, que a su vez incrementa las interacciones entre los electrones y el gas de fondo reduciendo sustancialmente el voltaje de ruptura al aumentar la frecuencia de la fuente.

3.2. Medidas del voltaje de auto polarización.

En la sección anterior se observó la curva característica de la ruptura eléctrica para el nitrógeno, en ella se pudo observar la región donde el reactor es más eficiente al utilizar la fuente HF. Sin embargo, la curva característica para la fuente LF no pudo ser realizada, ya que se debía aplicar mucho voltaje entre los electrodos para lograr la descarga.

Con el fin de caracterizar y comparar los modos de operación del reactor RF, se midió el voltaje de auto polarización ($-V_{DC}$) para diferentes parámetros del sistema en ambos modos de operación (simple y dual). Las figuras 3.2A y 3.2B muestran la variación de $-V_{DC}$ en función de la potencia total y la presión. Se observa un aumento monótono del valor $-V_{DC}$ al aumentar la potencia total de 20 a 60 W, tanto en el modo simple como en el modo dual, esto debido al aumento del voltaje de la fuente. Sin embargo, en el modo simple el valor de $-V_{DC}$ aumenta desde 265 V hasta 482 V, mientras que en el modo dual este valor aumenta desde 318 V hasta 562 V. El motivo por el cual el valor de $-V_{DC}$ es mayor en el modo dual se debe a que la impedancia de la funda capacitiva aumenta al agregar una componente de bajas frecuencias (según lo explicado en la sección 2.2.1.1).

Se observa que, al aumentar la presión de trabajo de 10 a 300 mTorr, el valor $-V_{DC}$ disminuye de 517 V a 358 V en el caso simple y de 602 V a 403 V en el caso dual. En este caso el aumento de la presión incrementa la frecuencia de colisión, lo cual incrementa la impedancia

del plasma, por esta razón hay una mayor caída de potencias a través del plasma, lo cual disminuye la caída de potencial en la funda capacitiva.

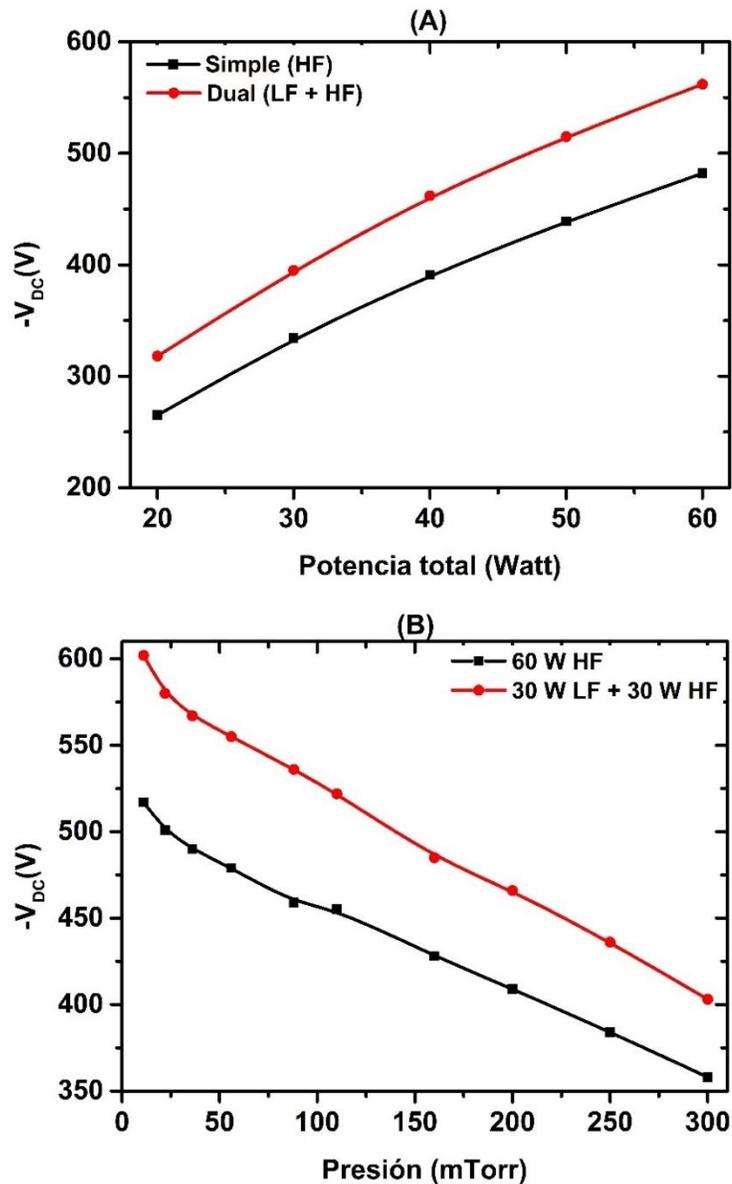


Figura 3.2. Voltaje de auto polarización en el electrodo de potencia ($-V_{DC}$): A) en función de la potencia total para una presión fija de 50 mTorr y B) en función de la presión de nitrógeno para una potencia total de 60W.

3.3. Resultados de la sonda Langmuir.

Para la medida de densidad y temperatura electrónica del plasma RF se utilizó una sonda Langmuir descrita en la sección 2.2.1.2. La figura 3.3 muestra la variación de densidad y temperatura electrónica obtenida para un rango de presión de 20-300 mTorr suministrando una potencia total de 60 W, cada punto representa el promedio obtenido en 10 mediciones y las barras de error representan la desviación estándar del conjunto de medidas. La figura 3.3A muestra la existencia de un máximo en la región de 100-120 mTorr, lo cual está dentro del rango del mínimo observado en la medición del voltaje de ruptura (sección 3.1). Además, se observó una clara diferencia al usar el sistema simple (puntos negros) y el sistema dual (puntos rojos). Se observa que para 20 mTorr la densidad electrónica es aproximadamente $0.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ con una leve diferencia entre ambas curvas. Sin embargo, a medida que la presión se acerca al mínimo de ruptura (110 mTorr) comienza a aumentar la diferencia entre las densidades, siendo $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ para el modo simple y $3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ para el modo dual. Luego para presiones más altas la diferencia entre ambas curvas comienza a disminuir hasta coincidir en 300 mTorr. Para presiones mayores no fue posible medir los parámetros, ya que la curva característica de la sonda Langmuir no es alcanzada para ese rango de presión. Por otro lado, la figura 3.3B muestra la variación de temperatura electrónica obtenida en el mismo rango de presiones (20-300 mTorr). Se observa que tiene una tendencia similar para ambos modos de operación. Sin embargo, es importante señalar que existe una leve diferencia para todo el rango de presiones, siendo mayor para el sistema dual. Además, se observa que existe una diferencia significativa de 1.5 eV al usar una presión de 10 mTorr.

La física detrás de la existencia de un máximo en la densidad electrónica en la figura 3.3 A, está relacionada con la energía ganada por los electrones y con el camino libre medio para ionización (λ_{ion}) y colisiones elásticas (λ_{elst}) entre electrón- N_2 . Utilizando los valores de la sección eficaz más favorables de colisiones elástica y ionización reportados en [62], se estimó el valor del camino libre medio en diferentes presiones. Para 10 mTorr se obtiene que $\lambda_{elst} = 3 \text{ cm}$ y $\lambda_{ion} = 31 \text{ cm}$, en estas condiciones los electrones tienen energía alta debido a que experimentan pocas colisiones elásticas, pero debido a que λ_{ion} es aproximadamente

5 veces la separación de los electrodos, la probabilidad de ionización es muy baja. Por otro lado, para 110 mTorr $\lambda_{elst} = 0.3 \text{ cm}$ y $\lambda_{ion} = 3 \text{ cm}$, en este caso la relación entre la pérdida de energía por colisión y el proceso de ionización es tal que se

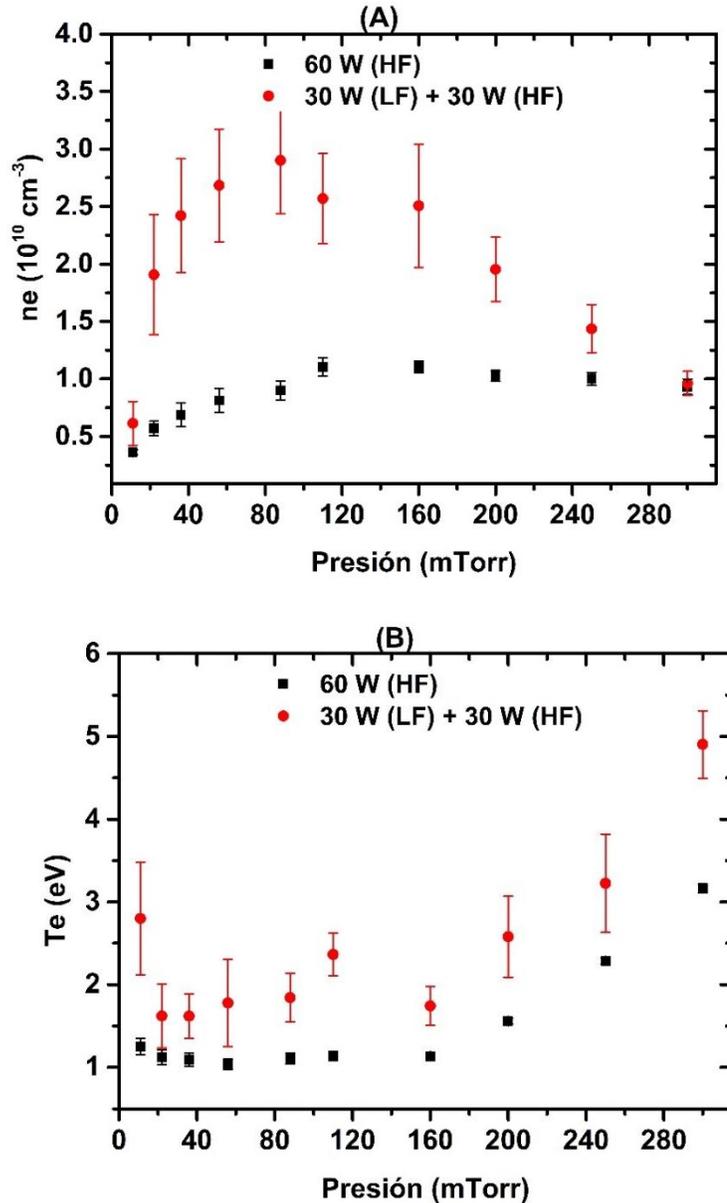


Figura 3.3. Densidad electrónica (n_e) y temperatura electrónica (T_e) en función de la presión de nitrógeno. Los puntos negros representan el modo de operación simple (60 W HF) y los puntos rojos representan el modo de operación dual (30 W LF + 30 W HF).

alcanza el máximo valor para la densidad electrónica en el sistema. Para presiones mayores a 110 mTorr, λ_{elst} sigue disminuyendo, haciendo que menos electrones alcancen la energía de ionización, por tanto, la densidad electrónica disminuye.

Además, los resultados observados en la figura 3.3 B sugieren que la transferencia de energía a los electrones en la región del mínimo de ruptura es más eficiente al agregar la fuente de LF, lo cual se debe al hecho de que para frecuencias bajas la caída de potencial en el electrodo de potencia es mayor, como se muestra en la figura 3.2. Esto hace que la contribución debido al calentamiento estocástico sea mayor, aumentando la energía de los electrones que son acelerados por la funda, y a su vez pudiendo ionizar más eficientemente al colisionar con átomos neutros. Otra posible fuente de electrones, como se discutió en la sección 1.2.2, se debe al hecho de que el efecto de emisión secundaria es más pronunciado en regiones cercanas al mínimo de ruptura [60]. Por tanto, al aumentar el potencial de la funda debido al efecto de la fuente LF, los iones que impactan en la superficie del electrodo tienen más energía cinética y por tanto es más probable que se produzcan electrones secundarios.

Con el objetivo de analizar en detalle este efecto, se escogió tres valores de presiones en torno al mínimo de ruptura (30, 120, 300) mTorr para estudiar la respuesta de la densidad y temperatura electrónica al aumentar la potencia, tanto para el sistema simple como para el dual. Para conocer el efecto de la fuente HF, se mantuvo apagada la fuente LF y se varió la potencia de la fuente HF en incrementos de 10 Watt en un rango de 10-60 Watts. Luego para conocer el efecto de la fuente LF, se fijó el valor de la fuente HF y se varió la potencia de la fuente LF en incrementos de 10 Watt en un rango de 10-60 Watts. Los resultados obtenidos se muestran a continuación en las figuras 3.4, 3.5, y 3.6. De los resultados mostrados en las figuras antes mencionadas se observa que la respuesta de los sistemas simple y dual depende fuertemente del régimen de presión de trabajo. En general, se puede ver que el sistema simple presenta una tendencia similar para todo el rango de presiones estudiadas. Es decir, al aumentar la potencia de la fuente HF de 10 a 60 Watts la densidad electrónica aumenta de forma continua de $(0.13 \text{ a } 0.80) \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, $(0.14 \text{ a } 1.27) \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ y $(0.09 \text{ a } 1.21) \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ para las presiones 30, 120 y 300 mTorr, respectivamente. Mientras que la temperatura electrónica decrece continuamente de $(2.9 \text{ a } 0.7) \text{ eV}$, $(7.1 \text{ a } 1.1) \text{ eV}$ y $(7.9 \text{ a } 1.7) \text{ eV}$,

respectivamente para las presiones 30, 120 y 300 mTorr. Esta tendencia en un sistema simple con frecuencia 13.56 MHz ha sido observada por diversos autores [63,64]. En principio al aumentar la potencia de la fuente se aumenta la energía de los electrones, luego parte de esta energía es invertida para ionizar el gas neutro, lo cual tiene como consecuencia un aumento en la densidad electrónica y una disminución en su temperatura. Este efecto evidencia que la densidad y temperatura electrónicas están vinculadas, lo cual no permite controlar de forma independiente la densidad y la temperatura tal como lo discutido en la sección 1.2. La razón por la cual las temperaturas reportadas son mayores para presiones altas y potencias bajas es debido a que $\lambda_{elastico}$ disminuye, lo cual aumenta las colisiones elásticas, evitando que los electrones alcancen la energía de ionización y permitiendo que la distribución de energía electrónica sea más localizada debido a la termalización.

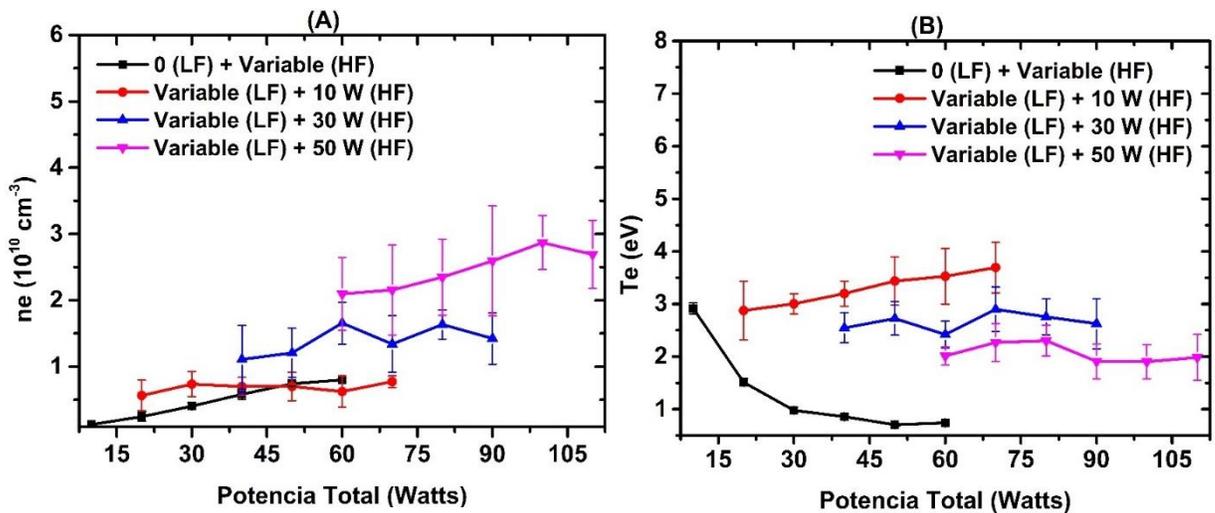


Figura 3.4. Densidad electrónica (n_e) y temperatura electrónica (T_e) en función de la potencia en diferentes modos de operación para un plasma de nitrógeno a una presión de 30mTorr.

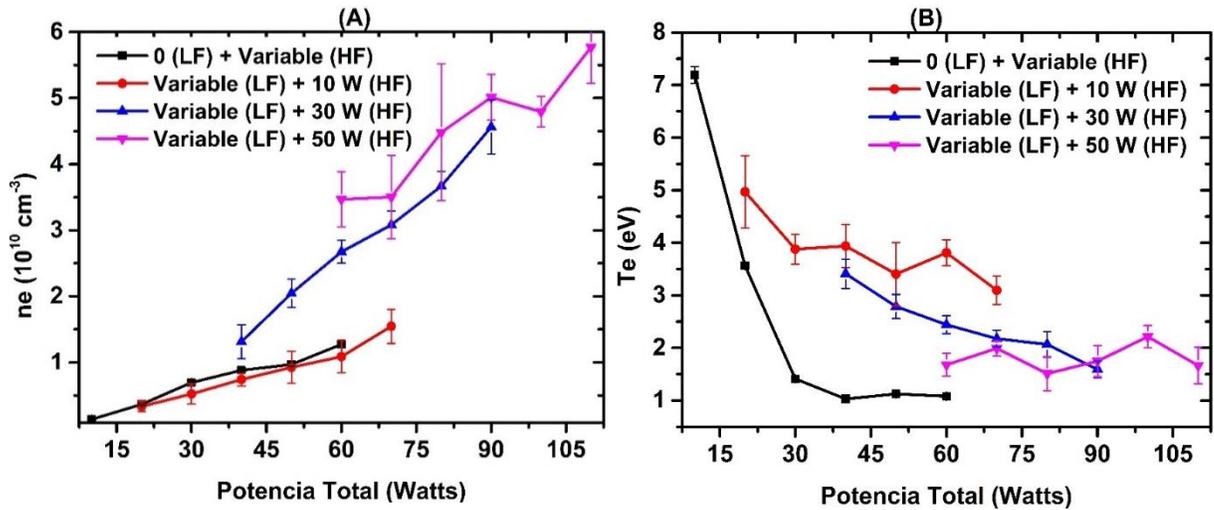


Figura 3.5. Densidad electrónica (n_e) y temperatura electrónica (T_e) en función de la potencia en diferentes modos de operación para un plasma de nitrógeno a una presión de 120 mTorr.

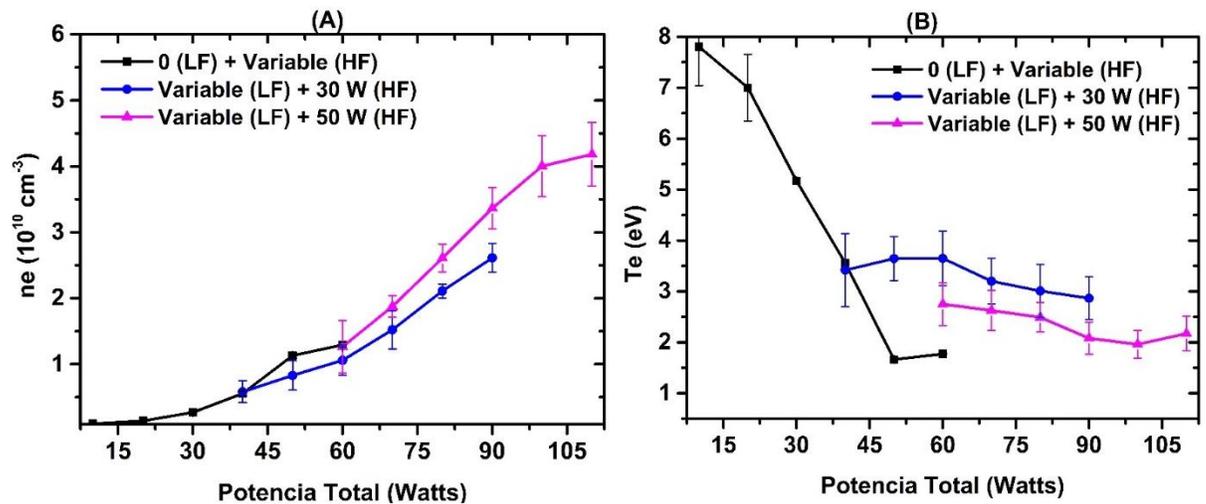


Figura 3.6. Densidad electrónica (n_e) y temperatura electrónica (T_e) en función de la potencia en diferentes modos de operación para un plasma de nitrógeno a una presión de 300 mTorr.

Por otro lado, un resultado más interesante se observa al usar el sistema dual. En este caso la respuesta a la potencia de la fuente LF es fuertemente dependiente de la presión de trabajo.

En una presión de 30 mTorr (inferior al mínimo de ruptura) se observa que al pasar de la fuente HF a la LF la densidad electrónica aumenta un poco, pero con una tendencia leve a permanecer constante al aumentar la potencia de la fuente LF, como se muestra en la figura 3.4 A. Mientras que la temperatura electrónica es significativamente mayor en comparación a la obtenida en el modo simple, con una tendencia leve a aumentar con la variación de la potencia. Por ejemplo, para una potencia total de 60 W la densidad electrónica es aproximadamente $0.7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ tanto para el modo simple (60 W HF) como para el modo dual (50 W LF + 10 W HF) pero con una temperatura electrónica de 0.7 eV en el modo simple y de 3.5 eV en el modo dual. Este efecto es de particular interés, cuando se quiere tener un control independiente de la temperatura y densidad electrónica, ya que como se observa en la figura 3.4 B la temperatura no disminuye con el aumento de la densidad en el modo dual a diferencia de como ocurre en el modo simple.

Como se muestra en la figura 3.5 B, al usar una presión de trabajo de 120 mTorr (la región del mínimo de ruptura), la razón de cambio de la densidad electrónica con la potencia LF aumenta significativamente en comparación a lo obtenido en el modo simple y en 30 mTorr. También es importante distinguir que la razón de crecimiento depende de la potencia seleccionada en la fuente HF. Por ejemplo, la razón de crecimiento al fijar 10 W HF y variar la potencia LF es significativamente menor en comparación a cuando se fija 30 W HF o 50 W HF, lo cual pudiera deberse a que la funda en la condición 10 W HF no es lo suficientemente gruesa para transferir energía a los electrones o para acelerar a los iones con suficiente energía al electrodo para producir electrones secundarios. Además, se observa que a diferencia del caso de 30 mTorr la temperatura electrónica disminuye en función de la potencia de la fuente LF, lo cual indica un aumento de colisiones inelásticas (excitación o ionización) debido al calentamiento estocástico de algunos electrones.

En el caso de 300 mTorr (mayor al mínimo de ruptura) se observa que la tendencia de la densidad electrónica es muy similar a la observada en el modo simple, como se muestra en

la figura 3.6 A. Esto puede deberse al hecho de que a presiones altas los efectos de la emisión secundaria son despreciables en el centro del plasma, según lo discutido en la sección 3.1 [60, 61]. Sin embargo, la razón de cambio es menor que los valores observados a 120 mTorr (figura 3.5 A) y aún se puede observar que la temperatura electrónica es mayor que la medida en el modo simple para la misma condición de potencia total, como se muestra en la figura 3.6 B.

3.4. Conclusiones.

En resumen, fue posible encontrar el rango de presión en el que el reactor RF es más eficiente para la configuración utilizada. Además, se realizó un estudio comparativo sobre la respuesta del reactor cuando se opera en el modo simple y en el modo dual midiendo de la densidad y temperatura electrónica. Se obtuvo que la respuesta del reactor en el modo simple es similar a la reportada en la literatura. Por otro lado, se observó que el modo dual alcanza una mayor densidad y temperatura que el modo simple, esto es debido a que la fuente LF mejora el calentamiento producido por la funda y promueve la emisión de electrones secundarios. Además, se logró identificar tres diferentes respuestas del sistema dual en torno al mínimo de ruptura medido previamente. Para presiones menores al mínimo de ruptura la tendencia es como la reportada en algunos trabajos previos [20,65] donde se logra un control independiente de la densidad y temperatura electrónica. Para presiones dentro del rango del mínimo de ruptura se observó que la fuente LF es más eficiente para ionizar y calentar el plasma, posiblemente por el efecto de la funda y la producción de electrones secundarios. Por último, para presiones mayores al mínimo de ruptura el modo dual tiene una tendencia similar al modo simple.

Capítulo 4

Resultados de la caracterización del plasma en la configuración PE-PLD usando diagnósticos ópticos.

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización del plasma producido en la configuración híbrida RF-láser. El estudio consistió en evaluar la dinámica, temperatura, densidad y composición de la pluma de plasma para diferentes condiciones del gas de fondo, ya sea al variar la presión de nitrógeno o el modo de operación del plasma RF. El estudio se hizo utilizando tres técnicas de diagnóstico; imágenes de emisión, espectroscopia óptica e interferometría Mach-Zehnder. Los resultados obtenidos se describen en las siguientes secciones.

4.1. Imágenes de emisión.

Con el fin de estudiar la forma y dinámica de la expansión del plasma en diferentes entornos, se tomaron imágenes de la pluma de plasma a diferentes tiempos. En una primera configuración, se tomaron imágenes utilizando nitrógeno neutro a diferentes presiones: 10, 50, 130, 500 y 1000 mTorr. Los resultados obtenidos son mostrados en la figura 4.1.

En un análisis general se observa que la forma e intensidad de la pluma de plasma cambia significativamente al cambiar la presión de trabajo. A 10 mTorr, se observa que la pluma se expande principalmente en la dirección axial, además, se observa que la intensidad de la pluma dura hasta los 700 ns, esto debido a que la influencia del nitrógeno sobre la pluma de titanio es débil. Para 50 mTorr la influencia del nitrógeno sobre la pluma de titanio se incrementa haciendo que la componente radial de la expansión aumente y que el frente de la pluma sea de geometría esférica, el cual es visible hasta los 900 ns. Sin embargo, cuando se aumenta la presión a 130 mTorr, se observa que la componente radial y por tanto el volumen de la pluma alcanzan un máximo, con un frente con geometría cónica, el cual es un indicativo que el titanio expulsado del target está propagándose a una velocidad mayor que la velocidad del sonido en el medio.

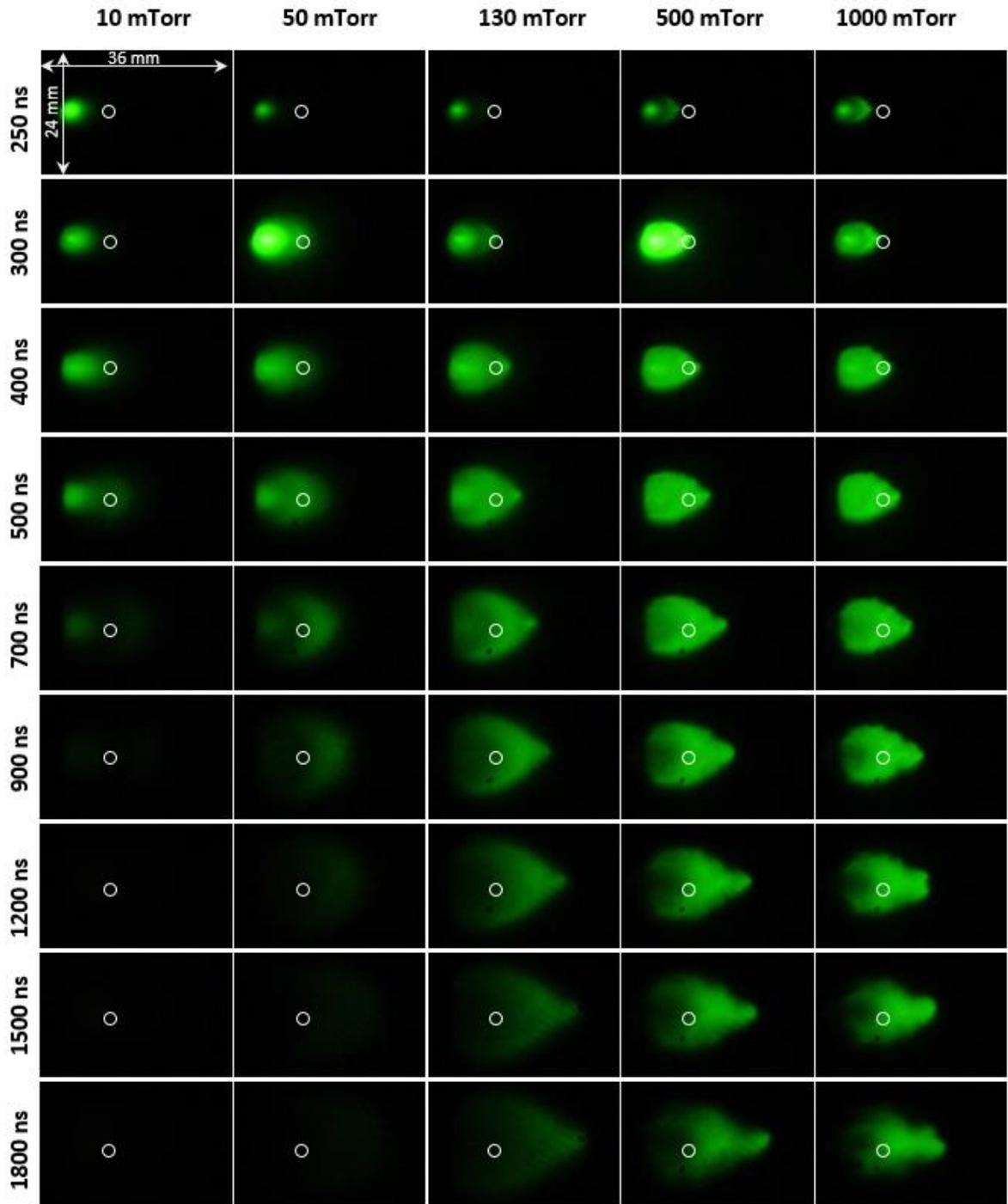


Figura 4.1. Imágenes de emisión de la pluma del plasma con resolución temporal, tomada a diferentes valores de presión de nitrógeno. El círculo blanco representa la región de enfoque para la adquisición de espectros ópticos.

Este tipo de geometría cónica también ha sido previamente observada al estudiar un plasma de aluminio en un entorno de argón [66, 67]. Ellos asocian la forma cónica a que los iones con mayor estado de carga predominan en la dirección normal al target, lo cual hace que en la etapa inicial de la expansión, cuando los electrones son eyectados del target se crea un campo eléctrico entre los electrones-iones que acelera más eficientemente los iones con mayor estado de carga. También la geometría cónica ha sido observada en plasma producido por láser de femtosegundos donde la energía cinética y la densidad de las especies de la pluma son mayores en la dirección axial debido a que la transferencia de energía es más eficiente [68].

Para presiones de 500 mTorr y 1 Torr, debido a la fuerte influencia del nitrógeno sobre la pluma, la componente radial y axial de la expansión comienza a disminuir. Además, la intensidad de la pluma aumenta y la forma cónica del frente se agudiza, observándose la pluma incluso para tiempos superiores a 1200 ns. Cabe señalar que, para una presión de 1 Torr, se observan pequeñas perturbaciones en el frente de la pluma para tiempos superiores a 400 ns. Se espera que estas perturbaciones sean producidas por inestabilidades Rayleigh-Taylor en el momento en que la densidad del nitrógeno es comparable a la densidad de la pluma de titanio. Harilal *et al.*, observaron inestabilidades Rayleigh-Taylor para un plasma de aluminio propagándose en aire a una presión de 1.3 Torr para tiempos superiores a 400 ns [67].

Con el fin de estudiar la expansión y evolución de los frentes de las plumas, se hizo un perfil de intensidades de las imágenes de emisión usando el programa *ImageJ*. A partir de los perfiles obtenidos se midió la posición del frente de la pluma a diferentes tiempos para graficar un diagrama de posición (R) en función del tiempo, el cual se muestra en la figura 4.2. En el diagrama los símbolos representan los datos experimentales y la línea continua el ajuste realizado para describir la expansión.

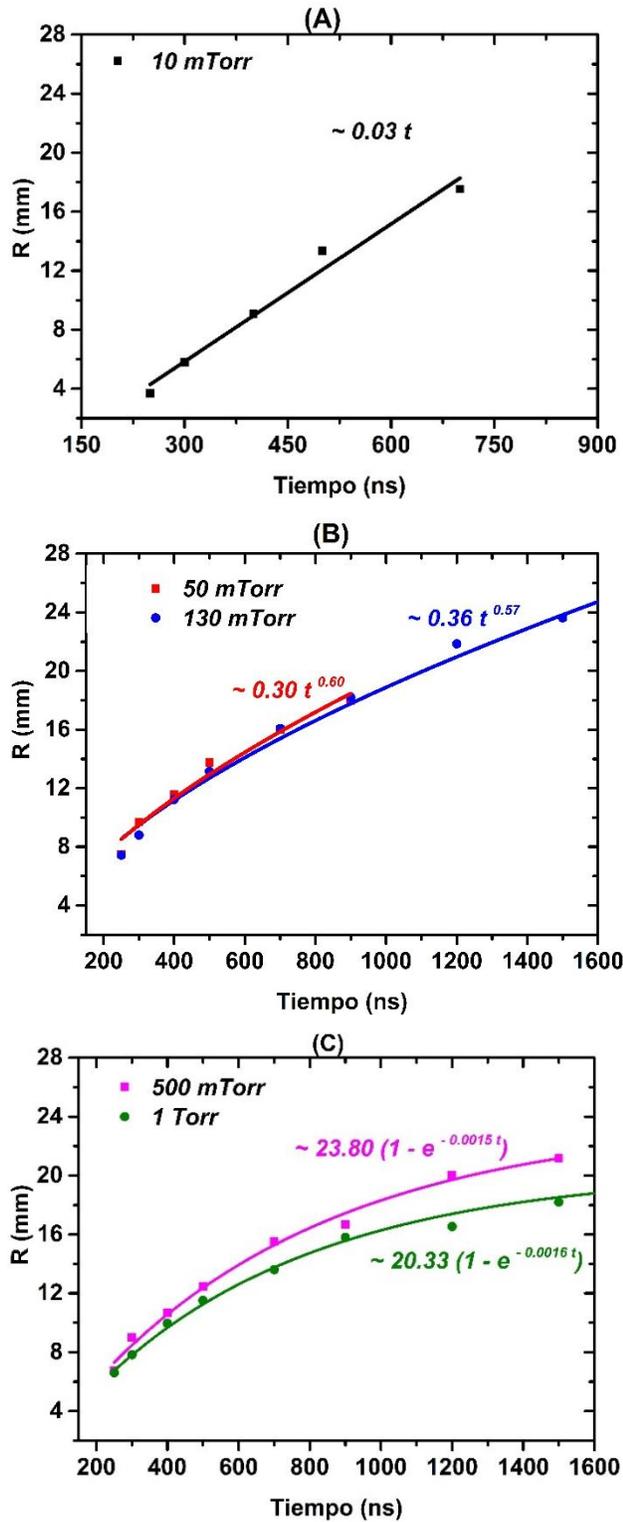


Figura 4.2. Evolución temporal del frente de la pluma a diferentes presiones de nitrógeno usando diferentes modelos de expansión. A) Libre, B) Onda de choque y C) Arrastre.

Al estudiar la propagación de la pluma utilizando 10 mTorr de nitrógeno, se observa que la expansión del frente tiene un comportamiento lineal, como se muestra en la figura 4.2 A. La velocidad estimada asociada a la expansión es de $3.1 \pm 0.3 \times 10^4$ m/s, lo cual corresponde a una energía cinética aproximada de 225 ± 45 eV. El comportamiento lineal es esperado, ya que el camino libre medio para 10 mTorr de nitrógeno es 17 mm considerando el modelo de esferas rígidas [69], el cual es comparable a la distancia recorrida por la pluma. Por tal razón la pluma se expande libremente de forma adiabática.

Para las presiones de 50 mTorr y 130 mTorr el camino libre medio es pequeño comparado con el recorrido de la pluma. En este rango de presiones, el mejor ajuste se logró utilizando el modelo de la onda de choque descrito por la ecuación 1.8, tal como se muestra en la figura 4.2 B. Las curvas que mejor se ajustaron son $0.30 t^{0.6}$ y $0.36 t^{0.57}$, respectivamente, con velocidades que varían de $(2.2 \text{ a } 1.4) \times 10^4$ m/s. Sin embargo, se observa que las curvas no se ajustan bien para tiempos menores a 400 ns. Esto se debe a que para tiempos muy cortos el plasma sigue expandiéndose linealmente debido a que la presión de la pluma es mucho mayor a la del fondo (nitrógeno) y también al hecho de que la pluma ha experimentado pocas colisiones con las moléculas de nitrógeno, en este caso, la pluma está en una etapa de transición entre los modos de propagación. Comportamientos similares han sido reportados previamente por Hussein *et al.*, al estudiar el efecto de la longitud de onda en la expansión de la pluma de plasma, donde el modelo de la onda de choque se ajusta mejor para tiempos tardíos y longitudes de ondas más grandes [70].

Para las presiones de 500 mTorr y 1 Torr se observa una desaceleración del frente de la pluma debido al aumento de las colisiones con el nitrógeno. En este rango de presión la expansión puede ser modelada introduciendo la presencia de una fuerza resistiva mediante el modelo de arrastre descrito por la ecuación 1.9, tal como se muestra en la figura 4.2 C. Las curvas usadas para el ajuste fueron $23.80 (1 - e^{-0.015t})$ y $20.22 (1 - e^{-0.016t})$, respectivamente, con velocidades que varían de $(1.8 \text{ a } 0.6) \times 10^4$ m/s. En estos casos las curvas se ajustan bien para todos los tiempos, por lo cual se espera que la región de transición para estas presiones sea menor a 200 ns.

En la segunda configuración, la presión de nitrógeno se fijó a 500 mTorr y la fuente RF se encendió, en modo simple (70 W HF) o modo dual (35 W LF + 35 W HF). Las imágenes obtenidas para los diferentes modos de operación y su correspondiente gráfico de posición versus tiempo son mostradas en la figura 4.3. Cada punto en la gráfica representa el promedio de 5 imágenes con su respectiva desviación estándar.

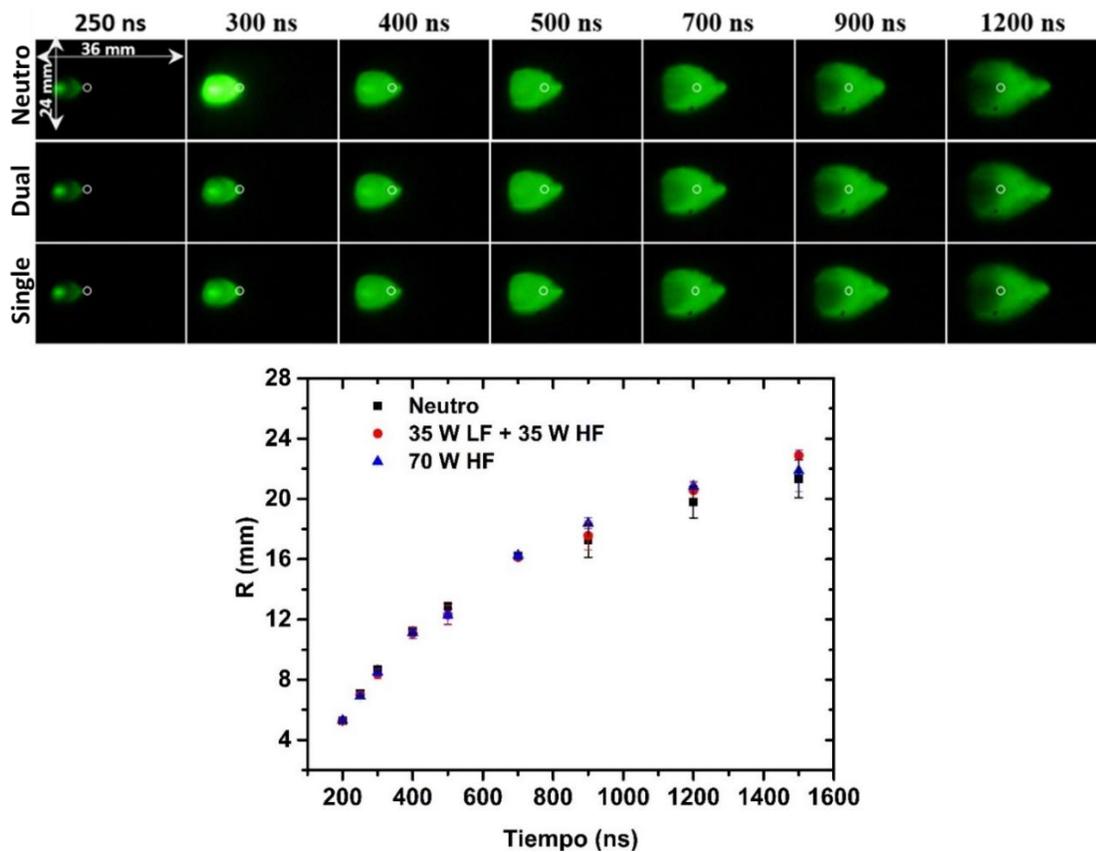


Figura 4.3. Imágenes de la evolución temporal del frente de la pluma y su correspondiente gráfico de posición vs tiempo en 500 mTorr de presión utilizando los diferentes modos de operación del reactor RF: neutro, dual y simple.

Como se puede observar no hay cambios significativos en la expansión de la pluma en los entornos neutro, simple y dual. Existen varias razones que pueden justificar este resultado: 1. El campo eléctrico dentro del plasma RF es bajo debido a su cuasi neutralidad y al hecho de que la potencia utilizada es baja, 2. La densidad del plasma láser es aproximadamente 6 órdenes mayor que la densidad del plasma RF y 3. La técnica usada no es sensible a pequeñas

variaciones de una longitud de onda específica, ya que la imagen es el resultado de la acumulación de la radiación colectada en un rango amplio de longitud de onda de 350-900 nm. Por lo tanto, es necesario utilizar métodos de diagnósticos complementarios que permitan investigar las diferencias de la pluma al usar los entornos neutro, simple y dual.

4.2. Espectroscopia.

Los efectos que más influyen en la dinámica y reactividad del plasma producido por el láser, así como en la composición y calidad del material depositado en un sustrato cercano es la interacción láser-materia, láser-plasma y plasma-ambiente. Una de las técnicas ampliamente utilizada para analizar las interacciones antes mencionadas es la espectroscopia óptica. Esta técnica además se utiliza para estudiar los cambios en la composición y concentración de las diferentes especies presentes en el plasma y para calcular su densidad y temperatura. Con este fin, se adquirieron espectros con resolución temporal, en una región de estudio

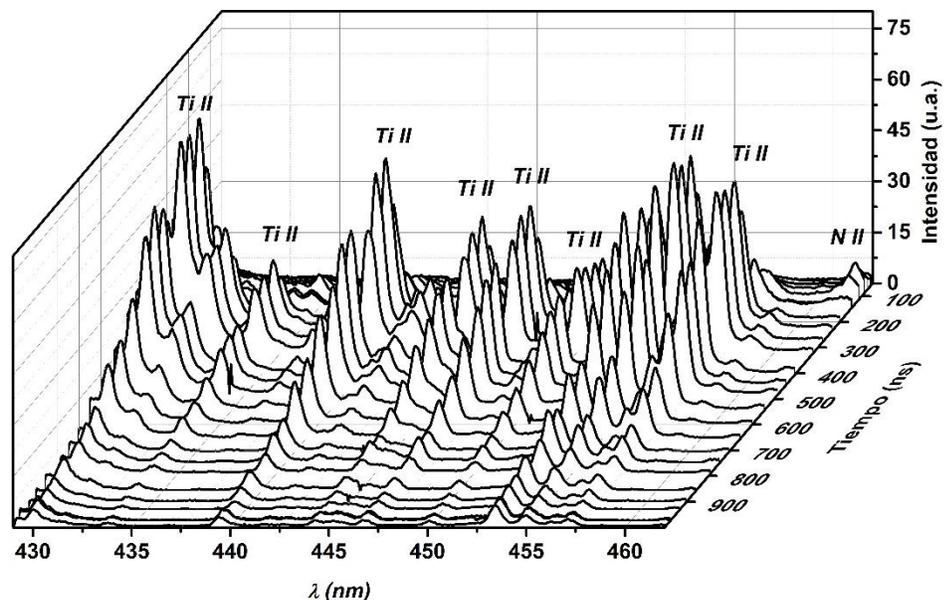


Figura 4.4. Típica evolución temporal de un espectro de plasma de titanio propagándose en una atmósfera de 50 mTorr de nitrógeno neutro.

comprendida entre 430 a 460 nm. Esta región de longitud de onda fue elegida para el estudio, ya que cuenta un gran número de emisiones de líneas de Ti II y de nitrógeno molecular e

ionizado, lo cual permitió calcular la temperatura electrónica del plasma de titanio y estudiar los cambios en la población de especies de nitrógeno al usar diferentes condiciones de operación. Cada espectro fue adquirido en un tiempo integrado de 15 ns a una separación de 5 mm del target. La Figura 4.4 muestra la evolución temporal típica de los espectros del plasma de titanio adquiridos en una atmósfera de 50 mTorr de nitrógeno neutro. En la figura se observa la presencia de dos regiones bien definidas. Para tiempos menores a 100 ns, se observa solo líneas de emisión perteneciente al nitrógeno, mientras que para tiempos mayores a 100 ns, se observa líneas provenientes del titanio. Haciendo una comparación con los tiempos y las imágenes de emisión de la figura 4.1, se tiene que para tiempos menores a 250 ns la pluma de plasma aún no había pasado por la región de observación del espectrómetro, esto sugiere la existencia de un primer frente de alta energía compuesto por nitrógeno e iones de titanio que no es detectado por el diagnóstico de imágenes debido a su baja intensidad. Por tanto, esto apunta a que las imágenes de emisión adquiridas corresponden principalmente a la pluma de titanio. Lo cual explica por qué no se observaron cambios en la dinámica de la pluma al variar las condiciones de operación del plasma RF.

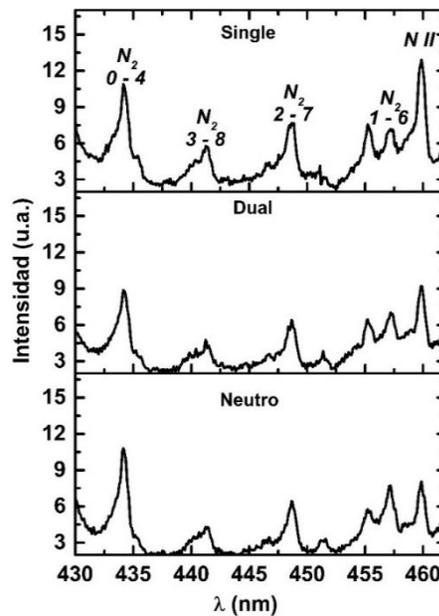


Figura 4.5. Espectro de nitrógeno observado a 37 ns al usar 500 mTorr de presión en los diferentes modos de operación del plasma RF: neutro, dual 35 W LF + 35 W HF y simple 70 W HF.

En la figura 4.5 se muestran las diferentes bandas moleculares observadas a 37 ns en diferentes modos de operación. Las bandas corresponden al “*second positive system*” en las transiciones de los estados $c^3 \Pi_u \rightarrow B^3 \Pi_g$ [71]. Estas bandas están presentes en 434.3, 441.6, 449.0 y 457.4 nm en las transiciones $\Delta v = (0 - 4), (3 - 8), (2 - 7)$ y $(1 - 6)$, respectivamente. Adicionalmente fue identificada una línea de emisión correspondiente a nitrógeno atómico una vez ionizado N II (460.1 nm), la cual se puede ver que aumenta de intensidad cuando se usa la atmósfera de plasma RF, lo que indica que el entorno RF promueve a la formación de iones N II. La figura 4.6 muestra las líneas de emisión correspondientes a titanio una vez ionizado (Ti II) observada a 460 ns en una atmósfera de 500 mTorr de nitrógeno en los diferentes modos de operación del plasma RF. Las líneas fueron identificadas usando la base de datos del NIST [72], sus correspondientes estados de transición, valores de energía y probabilidad de transición se listan en la tabla 4.1.

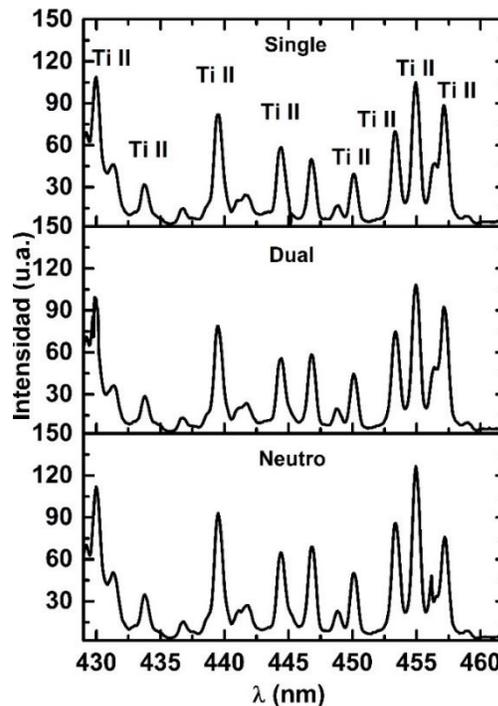


Figura 4.6. Espectro de titanio observado a 460 ns al usar 500 mTorr de presión en los diferentes modos de operación del plasma RF: neutro, dual 35 W LF + 35 W HF y simple 70 W HF.

No se observan cambios significativos en el espectro del titanio al usar los diferentes modos de operación del plasma RF. Sin embargo, se observó una aparente disminución de la línea Ti II (454.9 nm) cuando se usa la atmósfera de plasma RF. Con la finalidad de estudiar las variaciones observadas en los iones N II y Ti II se graficó la evolución temporal de las líneas N II (460.1 nm) y Ti II (454.9 nm) en diferentes modos de operación y a diferentes condiciones de presión, como se muestra en la figura 4.7. La figura 4.7 A, muestra la evolución de la línea N II, donde se observa que su intensidad es mayor al usar el plasma RF

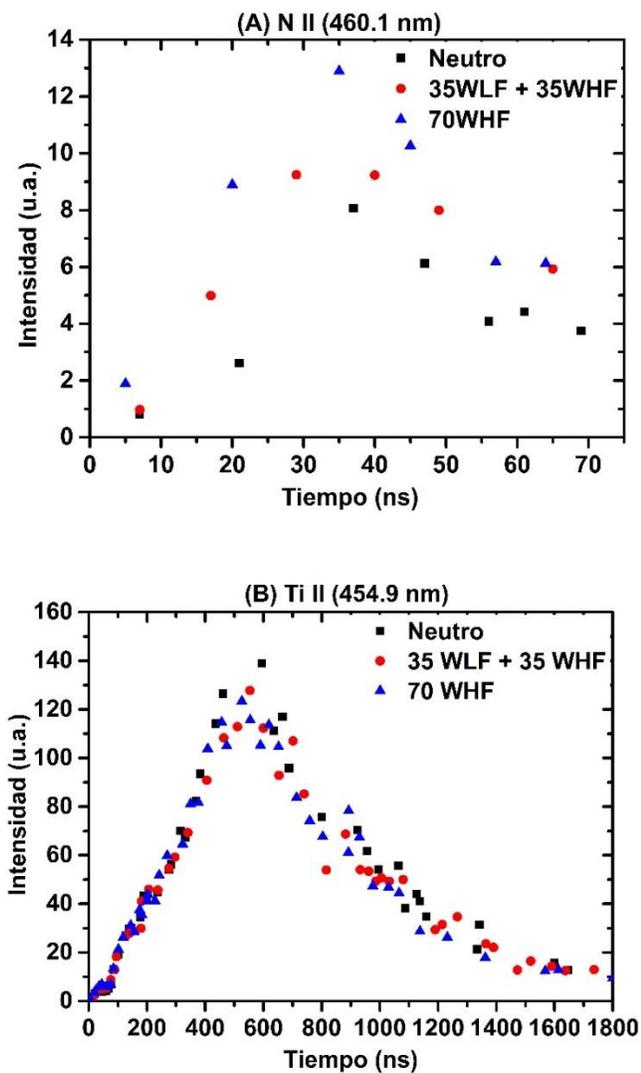


Figura 4.7. Evolución temporal de las líneas de emisión A) N II (460.1 nm) y B) Ti II (454.9 nm) en diferentes modos de operación del plasma RF: neutro, dual y simple.

para todos los tiempos de observación, además se puede observar que al usar solo la fuente HF se mejora aún más la formación de N II en comparación con el modo dual. Esto puede deberse al hecho de que en el plasma RF simple la densidad electrónica es menor que en el sistema dual, como se observó en el capítulo 3. Debido a esta diferencia de densidades es posible que mayor cantidad de moléculas de nitrógeno estén en estados excitados al usar el sistema simple, siendo más fáciles de ionizar al interactuar con las partículas provenientes de la pluma de titanio.

Por otro lado en la figura 4.7 B, se observa un comportamiento opuesto en la línea Ti II, ya que se puede observar una leve disminución de la intensidad al usar el plasma RF. El incremento en la línea N II es atribuido a la adición de energía del RF, la cual promueve la probabilidad de colisión entre los electrones y átomos presentes, siendo mayor para la fuente HF [73]. Este incremento de colisiones permite que el nitrógeno presente se encuentre en estados más energéticos y que pueden ser ionizados más fácilmente al colisionar con los iones y electrones provenientes de la pluma de titanio. Es importante mencionar que los espectros de nitrógeno observados solo corresponden a la excitación por el paso de la pluma de Ti, ya los espectros debido a la contribución de plasma RF no pueden ser observado debido al corto tiempo de adquisición (15 ns). Por otro lado, la disminución de Ti II puede ser atribuida a transiciones a diferentes estados energéticos o a la formación de TiN. Sin embargo, debido al rango de observación utilizado, no fue posible identificar los espectros correspondientes.

La figura 4.8 muestra la evolución temporal de las líneas de emisión N II (460.1 nm) y Ti II (454.9 nm) en diferentes condiciones de presión de nitrógeno neutro. Se observa que el aumento de la presión contribuye al aumento de la intensidad de las líneas N II, como se muestran en las figuras 4.8 A. El aumento en la intensidad es atribuido al aumento en la densidad de nitrógeno que rodea la pluma, lo cual aumenta el número de átomos que colisionan con la pluma en su paso. Además, se suma el hecho de que la energía umbral de ionización disminuye con la presión [32, 74]. Por lo tanto, la energía transferida por la pluma de titanio a los átomos de nitrógenos es más eficiente para ionizar.

Por otro lado, en la figura 4.8 B se observa un aumento en la intensidad de la línea Ti II con la presión, además se observa un aumento en el tiempo de duración de la emisión, junto a un desplazamiento de su máximo de intensidad. Estos efectos son atribuidos al hecho de que a mayor presión se crea un efecto de confinamiento sobre la pluma de titanio, lo cual ralentiza la pluma y estimula las colisiones entre las partículas presentes. Estos resultados están en concordancia con lo observado en la figura 4.1 en el análisis de la imagen de emisión.

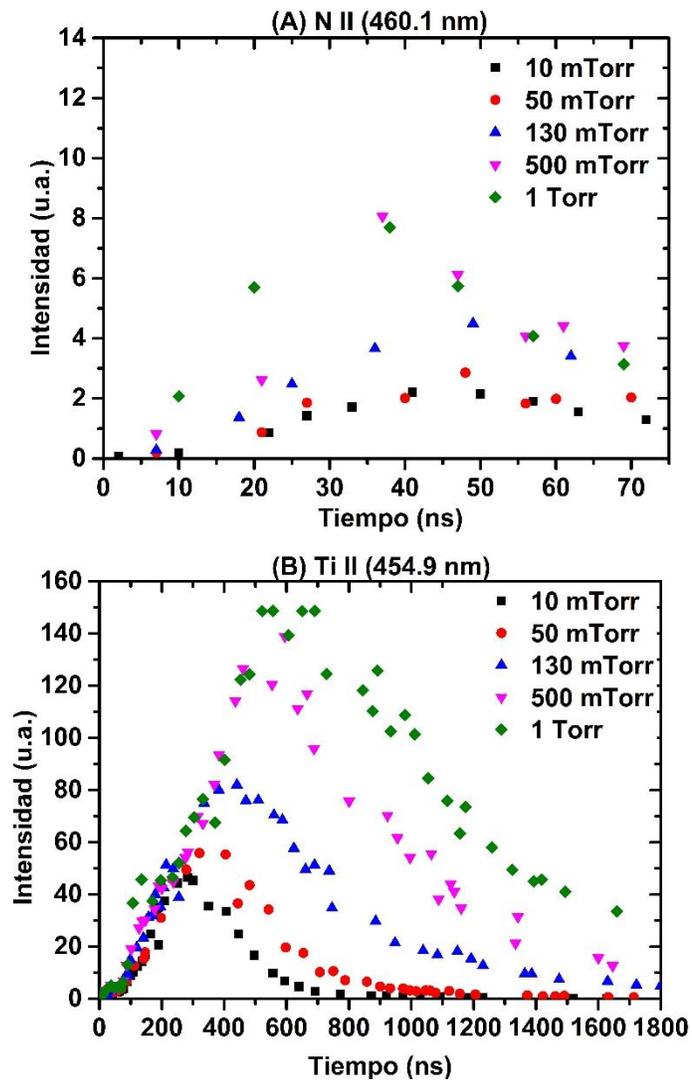


Figura 4.8. Evolución temporal de las líneas de emisión A) N II (460.1 nm) y B) Ti II (454.9 nm) en diferentes condiciones de presión.

El efecto del plasma RF sobre la composición del plasma de titanio es más evidente cuando se usan gases poliatómicos, por ejemplo, el acetileno (C_2H_2) esto debido a que la energía requerida para romper la molécula suele ser menor. Análisis preliminares hechos en atmósfera de acetileno para estudiar la factibilidad de producir carburo de titanio (TiC), se muestran en el Anexo B. Estos resultados no se agregaron a la parte central de la tesis debido a que no se pudo realizar deposiciones y análisis de las películas de TiC en los tiempos estimados para la culminación de la tesis.

4.2.1. Cálculo de la temperatura electrónica del plasma de titanio.

Para obtener la evolución temporal de la temperatura electrónica del plasma de titanio, se asumió LTE, y se utilizó la ecuación 2.11 para obtener un gráfico de Boltzmann. Los valores de las intensidades relativas fueron adquiridos de las medidas de las 8 líneas de emisión de Ti II, mientras que sus respectivas energías y constantes usadas fueron adquiridos desde la base de datos del NIST [72], las cuales se listan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Transiciones de Ti II con valores de energía y sus correspondientes valores de probabilidad de transición [72].

Wavelength λ_{ki} , nm	Lower level	Upper level	$A_{ki}g_k$, s^{-1}	E_k , eV
430.00	$3d^3a^4P$	$3d^2(^3F)4pz^4D^\circ$	1.30×10^8	4.0626
439.50	$3d^2(^1D)4sa^2D$	$3d^2(^3F)4pz^2F^\circ$	7.50×10^7	3.9043
444.38	$3d^2(^1D)4sa^2D$	$3d^2(^3F)4pz^2F^\circ$	6.48×10^7	3.8692
446.45	$3d^3a^2G$	$3d^2(^3F)4pz^2F^\circ$	8.00×10^7	3.9043
448.83	$3d4s^2c^2D$	$3d^2(^1G)4px^2F^\circ$	1.02×10^8	5.8851
450.13	$3d^3a^2G$	$3d^2(^3F)4pz^2F^\circ$	5.62×10^7	3.8692
454.96	$3d^3a^2H$	$3d^2(^3F)4pz^2G^\circ$	2.53×10^8	4.3082
457.20	$3d^3a^2H$	$3d^2(^3F)4pz^2G^\circ$	1.54×10^8	4.2828

La figura 4.9 muestra un típico gráfico de Boltzmann adquirido en un tiempo de 750 ns al usar 50 mTorr de nitrógeno neutro. La línea negra representa el ajuste realizado, el cual

corresponde a una temperatura de $0.92 \pm 0.07 \text{ eV}$. Se puede observar que los puntos se encuentran bien distribuidos alrededor de la recta ajustada, lo cual es un buen indicio de que el plasma en estas condiciones está en LTE. Por esta razón, para calcular la temperatura electrónica en diferentes tiempos se escogió el rango de observación entre 430-460 nm. La zona de recolección de los espectros fue escogida a una distancia de 5 mm de separación del target debido a que a distancias mayores el plasma se expande y se enfría perdiendo la condición de LTE.

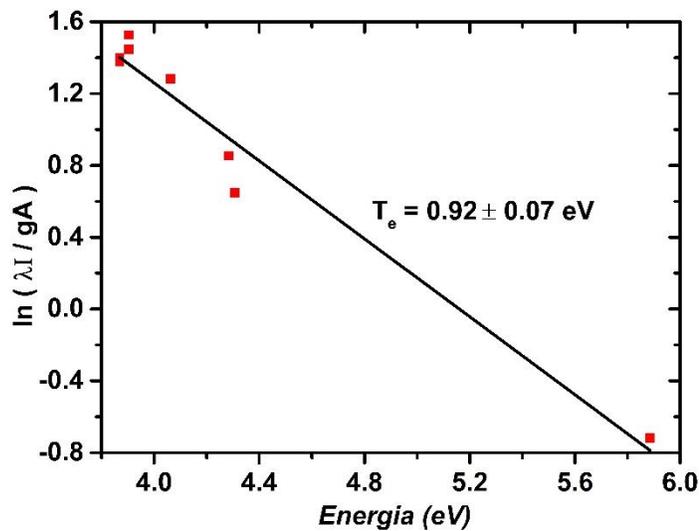


Figura 4.9. Típico gráfico de Boltzmann obtenido para el titanio en una atmósfera de 50 mTorr de nitrógeno neutro a 750 ns.

La figura 4.10 muestra la evolución temporal de la temperatura electrónica en diferentes condiciones de operación. En ambas figuras se observa una tendencia a disminuir con el tiempo, comenzando con 2 eV para tiempos cercanos a 100 ns hasta aproximadamente 1 eV, lo cual varía dependiendo de la presión utilizada. En la figura 4.10A se puede observar que no hay diferencias significativas al usar los diferentes modos de operación del RF, lo cual es de esperar, ya que a 5 mm de separación del target el plasma de titanio es más denso que el plasma RF.

Por otro lado, al utilizar diferentes valores de presión se observa que a presiones más altas la temperatura disminuye lentamente en comparación a las presiones bajas, esto se atribuye al

efecto de confinamiento de la pluma previamente reportado en el análisis de imágenes (figura 4.1) y en la evolución temporal de la línea de emisión (figura 4.8 B), donde se observó que para bajas presiones la pluma se expande rápidamente, mientras que para altas presiones la expansión se ralentiza debido a las colisiones con los átomos de nitrógeno.

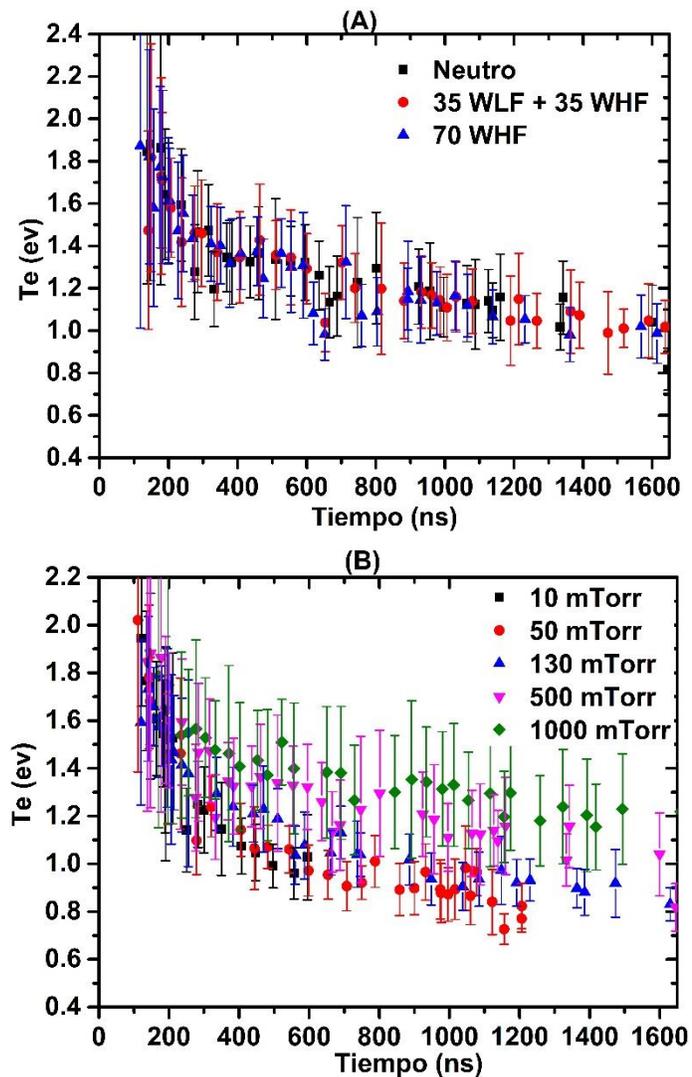


Figura 4.10. Evolución temporal de la temperatura electrónica del titanio a diferentes condiciones de operación A) plasma RF y B) presión.

4.2.2. Cálculo de la densidad electrónica del plasma de titanio.

Para obtener la evolución temporal de la densidad electrónica del plasma de titanio, se utilizó el ensanchamiento Stark, ecuación 2.13. Para ello se utilizó el FWHM de la línea de emisión Ti II (454.9 nm) y su correspondiente parámetro de impacto electrónico $w = 0.01965$ nm [75, 76]. El ancho debido al ensanchamiento Stark, se obtuvo de la deconvolución de la curva ajustada a la línea Ti II (454.9 nm), la cual se compone del ensanchamiento instrumental y el ensanchamiento Stark. Debido a que las curvas utilizadas en este ajuste son de tipo Lorentziana se resume a $\Delta\lambda_{stark} = \Delta\lambda_{tot} - \Delta\lambda_{inst}$ [58], donde $\Delta\lambda_{total}$ y $\Delta\lambda_{inst}$ es el ancho total e instrumental, respectivamente. Por tanto, al ancho de la línea le fue restado el ancho instrumental del sistema óptico, el cual fue medido usando la línea de 532 nm del láser, obteniendo (0.53 ± 0.02) nm).

La figura 4.11 muestra la evolución temporal de la densidad electrónica en diferentes condiciones de operación. En ambas figuras se observa que la densidad para tiempos menores a 300 ns aumenta hasta alcanzar densidades en torno a $1.4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. Luego de este tiempo, la densidad comienza a disminuir gradualmente debido a la expansión del plasma hasta valores en torno a $0.8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. Es importante resaltar que estos valores de densidad obtenidos son 6 órdenes de magnitud más grandes que los alcanzados por el plasma RF, motivo por el cual es difícil apreciar cambios en la pluma de titanio debido a la presencia de la fuente RF. Al igual que en las densidades, en la temperatura tampoco se observan diferencias significativas al usar los diferentes modos de operación del RF, esto debido a la gran diferencia de densidades. Por otro lado, al utilizar diferentes valores de presión se observa que a presiones más altas la densidad aumenta un poco debido a que la pluma se expande más lento por el efecto de confinamiento. En la figura 4.11B solo se muestra los valores de la presión más baja y alta, esto para representar más clara la tendencia.

Para validar que el plasma se encuentre en LTE se usó el criterio de McWhirter (ecuación 2.10), el cual nos indica el valor mínimo de la densidad requerida. Para ello, se utilizó el valor de temperatura más alto obtenido por el método de Boltzmann (2eV), lo cual usando la ecuación 2.10, se obtiene que el criterio para el experimento es $n_e \geq 4.93 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$.

Dado que la menor densidad medida fue en torno a $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, se puede asumir que el plasma está en LTE a una distancia de 5 mm del target, ya que su valor es dos órdenes de magnitud mayor a lo requerido por el criterio de McWhirter.

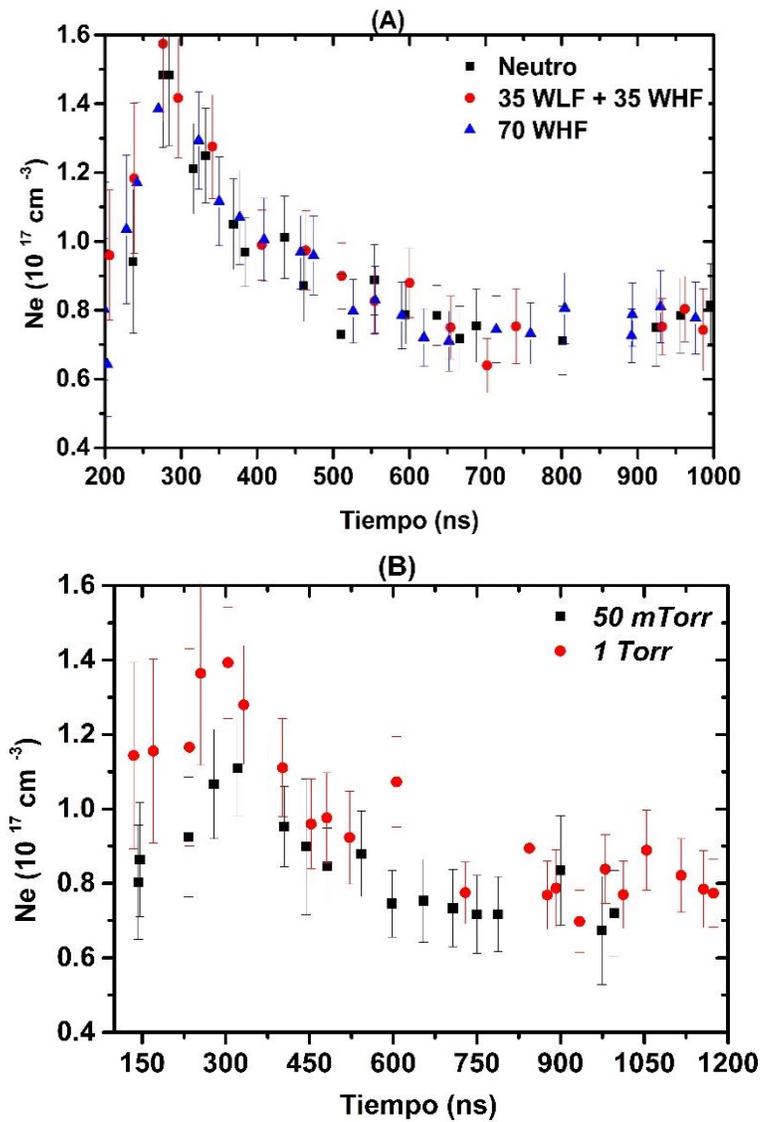


Figura 4.11. Evolución temporal de la densidad electrónica del titanio a diferentes condiciones de operación A) plasma RF y B) presión.

4.3. Interferometría.

Hasta ahora se ha determinado la dinámica, composición y algunos parámetros de la pluma de plasma usando análisis de imágenes de emisión y espectroscopia óptica. Sin embargo, cada uno de estos diagnósticos tiene limitantes. Para el diagnóstico con imágenes de emisión, la imagen recolectada es el resultado de la acumulación de la radiación recibida del plasma en un amplio rango de longitud de onda amplio de 350-900 nm, lo cual no permite distinguir las diferentes estructuras de la pluma. Además, es difícil adquirir imágenes a tiempos tempranos debido a la fuerte intensidad de la pluma. Por otro lado, el uso de espectroscopia permite medir la densidad electrónica del plasma solo para una pequeña región donde se enfoca el sistema óptico y solo cuando se cumplen las condiciones de equilibrio.

Por las razones antes expuestas se implementó el análisis de interferometría, para así obtener un mapa bidimensional de la densidad electrónica de la pluma de plasma a tiempos tempranos y poder identificar las diferentes estructuras presentes en la pluma. Para obtener patrones de franja de buena calidad, los interferogramas se obtuvieron para tiempos entre 20 y 60 ns como se muestra en la figura 4.12. Esto se debe a que, para tiempos inferiores a 20 ns se observa un hemisferio oscuro, como se puede observar en la figura 4.12A, el cual no permite distinguir las líneas del patrón debido a que la densidad del plasma es comparable a la

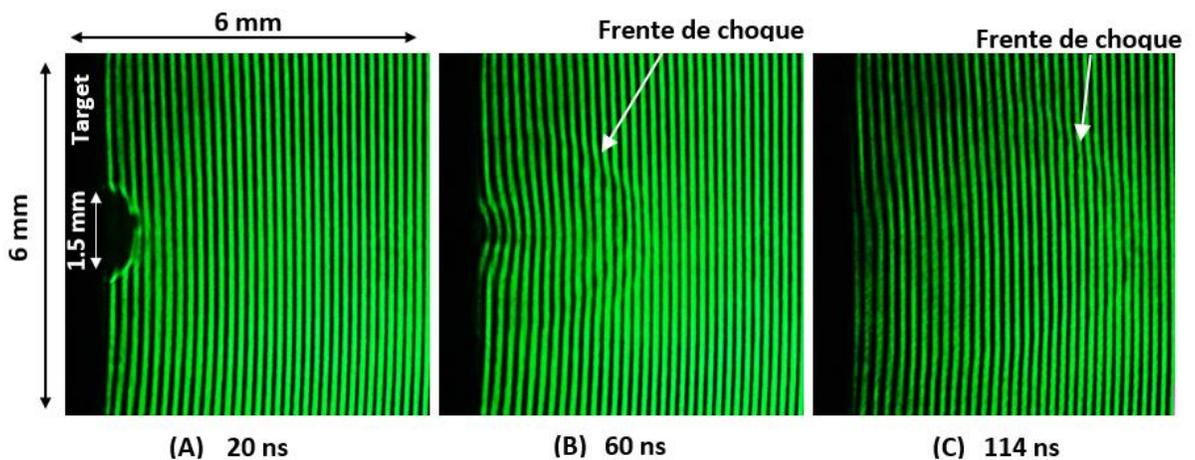


Figura 4.12. Interferogramas de la expansión de plasma de titanio en 1 Torr de nitrógeno neutro a diferentes tiempos de propagación. A) 20 ns, B) 60 ns y C) 114 ns.

densidad de corte para láser de 532 nm, $n_e \approx n_c = 4\pi^2 \epsilon_0 m_e c^2 / e^2 \lambda^2 = 3.9 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Por otro lado, para tiempos superiores a 114 ns el plasma se ha expandido lo suficiente para lograr desplazar levemente las franjas del patrón de interferencia, por tanto, el desplazamiento de las franjas pudiera ser comparable al desplazamiento debido al ruido de fondo. Por último, para tiempos intermedios, se obtuvo patrones de interferencia de buena calidad y se espera tener una buena estimación del perfil de la densidad electrónica. Es importante resaltar que el desplazamiento de las franjas puede deberse tanto a la densidad electrónica como a la densidad de átomos neutros. Sin embargo, el desplazamiento debido a neutros se distingue del electrónico ya que ocurre en dirección opuesta, el cual típicamente es apreciables en el frente de choque cuando se usa presiones cercanas a la presión atmosférica. En los interferogramas obtenidos en este trabajo, ver figura 4.12, solo se observa desplazamiento de franjas en una dirección, lo cual se produce debido a que la contribución de los neutros es despreciable ya que las presiones utilizadas son menores a 1 Torr.

Los interferogramas se tomaron en dirección perpendicular a la dirección de propagación del plasma, como se puede observar en la figura 4.12. Cabe mencionar que, antes de cada medición se tomaron interferogramas de referencia para restar el ruido de fondo al momento de realizar el análisis. La densidad de electrones se obtuvo de analizar los interferogramas mediante un software de nombre “*Interferometric Data Evaluation Algorithms*” (IDEA) [77,78]. El análisis consiste en seleccionar las regiones de interés mediante la aplicación de máscaras. Luego a las regiones seleccionadas se aplica la transformada de Fourier, se filtra y se asigna una fase a cada píxel. Por último, se restan los interferogramas obtenidos para la referencia y se calibran obteniendo un mapa bidimensional de las densidades del plasma. Es importante resaltar que los valores de densidades obtenidos es la integral de la densidad a lo largo del camino óptico del haz, en unidades de (cm^{-2}), ver ecuación 2.15.

La figura 4.13 muestra el mapa Bidimensional de densidades adquirido a 1 Torr para un entorno neutro y 70 W HF. En la figura se puede observar dos estructuras bien definidas del plasma. Se observa una zona central muy densa (color rojo), el cual corresponde a la pluma de titanio propagándose perpendicularmente y una zona menos densa (color azul claro)

formándose en frente a ella correspondiente a un frente de choque formado debido a la compresión del nitrógeno del ambiente. Se puede observar que no hay diferencias significativas entre este par de imágenes, lo cual está en concordancia con lo discutido en los análisis previos. Sin embargo, se observa una ligera variación en el tamaño de la pluma en presencia del plasma RF de fondo, donde además se observan límites bien definidos que separan la pluma del frente de choque al usar el plasma RF.

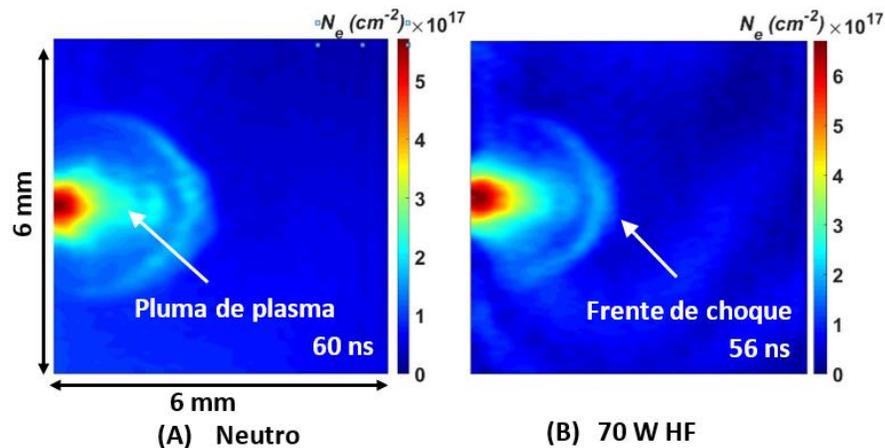


Figura 4.13. Mapa de densidad de la expansión de plasma de titanio a 1 Torr en entorno A) neutro y B) 70 W HF.

La figura 4.14 muestra los mapas de densidades del plasma en diferentes condiciones de presión y tiempo. Se observa que para tiempos menores a 30 ns no hay diferencias significativas al operar en los diferentes valores de presiones, esto debido a que aún no ha sido arrastrado suficiente nitrógeno por el plasma de titanio, lo cual no influye significativamente la dinámica de la pluma para tiempos cortos. Para tiempos mayores a 30 ns el nitrógeno arrastrado comienza a ser significativo y como consecuencia se comienza a formar un frente de choque, el cual es más dominante para presiones altas. Además, se puede observar que a medida que se aumenta la presión, el tamaño de la pluma de plasma disminuye y la densidad aumenta, esto debido al confinamiento de la pluma.

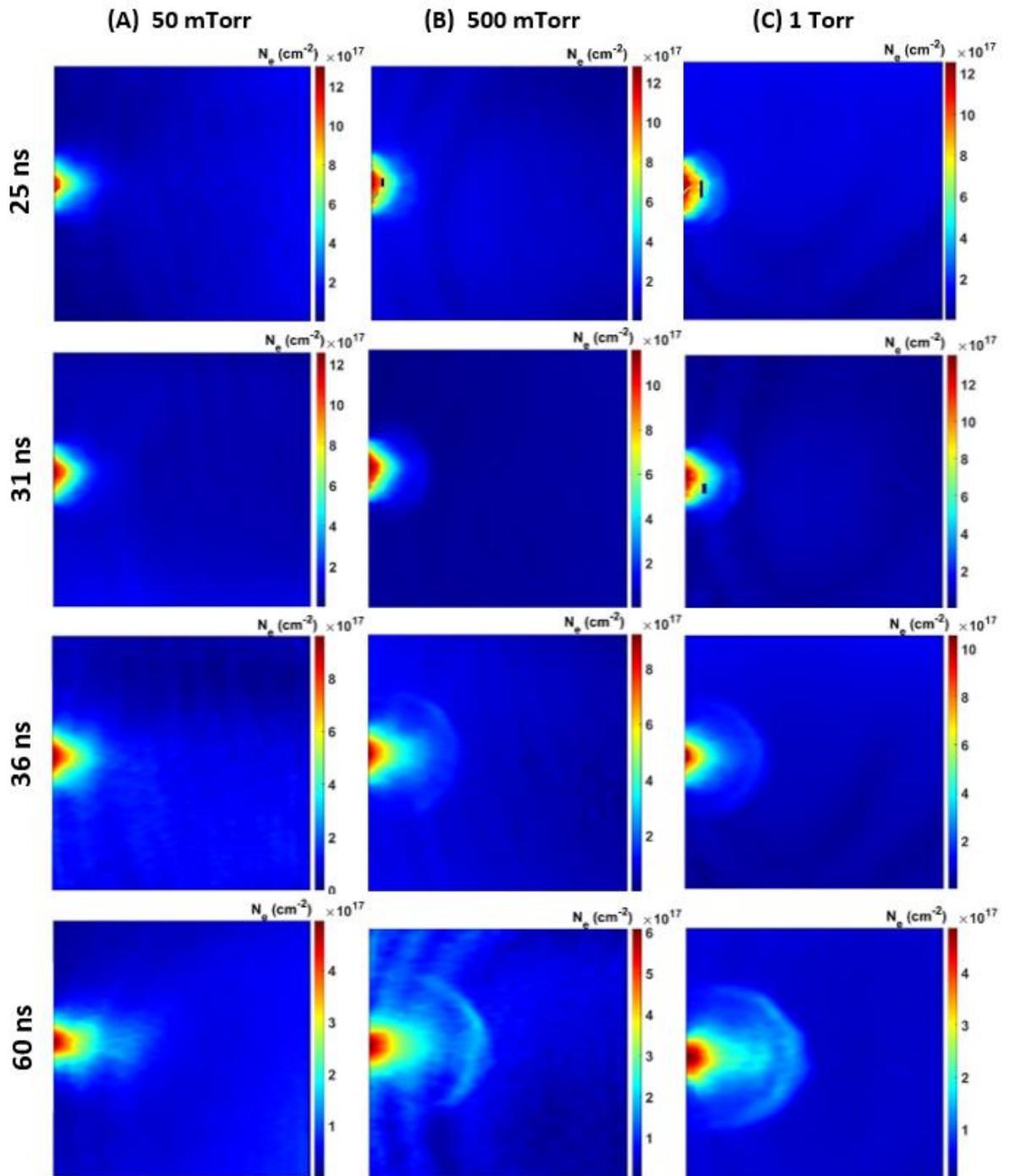


Figura 4.14. Mapa de densidades de la expansión de plasma de titanio en diferentes condiciones de presión A) 50 mTorr, B) 500 mTorr y C) 1 Torr.

4.4. Conclusiones.

Se utilizó una descarga capacitiva para estudiar el efecto de la potencia de RF en la composición y dinámica de la pluma de plasma de titanio en un sistema PE-PLD utilizando nitrógeno a diferentes presiones de fondo. Se combinaron tres técnicas no invasivas de manera de complementar el estudio realizado. A partir del análisis de imágenes, se obtuvo información sobre la velocidad y morfología para diferentes valores de presión y potencia de RF. Además, la información de las imágenes nos permite distinguir la región del plasma donde se tomaron los espectros, lo que nos permite obtener una mejor interpretación de la evolución de la densidad y temperatura del plasma.

La diferencia principal entre el sistema PLD y PE-PLD se observa en el análisis de espectros de emisión, donde se mostró un aumento de la reactividad del nitrógeno. Se observó un aumento en la línea N II (460.1 nm) con la frecuencia HF. Además, se observó una disminución en la línea Ti II (454.9 nm) al aumentar la potencia. Esto sugiere que, al aumentar la reactividad ambiental, el titanio puede recombinarse con especies de plasma de RF de fondo o realizar transiciones a otro nivel de energía, debido a los cambios en los parámetros del plasma. El aumento observado en la concentración de iones con la fuente HF se debe a la respuesta rápida de los electrones a altas frecuencias, lo que mejora la excitación por la colisión electrón-átomo. Este efecto es útil desde el punto de vista de las aplicaciones, ya que se puede obtener una mayor concentración de nitrógeno en la deposición de película delgada sin afectar a su rugosidad.

Finalmente, la interferometría permite la medición espacial y temporal de la densidad de la pluma de plasma y la onda de choque en diferentes condiciones experimentales. Además, la interferometría nos permite observar diferentes estructuras dinámicas que no pueden visualizarse únicamente mediante el análisis de imágenes. Con el aumento de la presión, el efecto de confinamiento afecta la velocidad de la pluma y, en consecuencia, la tasa de enfriamiento y la densidad del plasma. También se observó que, al aumentar la presión, la intensidad de las líneas de Ti II (454.9 nm) y N II (460.1 nm) aumentan debido a que aumenta las colisiones y se produce una onda de choque más densa.

Capítulo 5

Resultados de la deposición de películas delgadas de TiN utilizando el sistema PE-PLD.

5.1. Deposición de nitruro de titanio.

Para estudiar la factibilidad de producir nitruro de titanio (TiN) en el sistema híbrido PE-PLD y estudiar cómo afectan las condiciones del plasma en su composición, estructura y morfología se realizaron deposiciones en diferentes condiciones de presión, modo de operación del plasma RF, temperatura y tiempo. Todas las deposiciones fueron hechas con el láser en su longitud de onda fundamental (1064 nm) y manteniendo fija la densidad de potencia en 2.65 GW/cm².

Para realizar las deposiciones se utilizó un sustrato de silicio (100), el cual fue cortado en cuadros de 10 x 10 mm, aproximadamente, y limpiado mediante un baño ultrasónico de acetona por 10 minutos. Luego el sustrato fue colocado en el soporte, descrito en la figura 2.2, a una distancia de 6 cm de separación del target y aislado eléctricamente de cualquier superficie de la cámara. Finalizado el posicionamiento, la cámara es sellada y bombeada usando un sistema de bombas rotatoria y turbomolecular hasta alcanzar una presión de 0.05 mTorr. Luego la cámara es limpiada mediante un plasma de argón con una presión de 20 mTorr y 20 W HF de potencia durante 5 minutos. Después, se vuelve a vaciar la cámara hasta alcanzar una presión de 0.05 mTorr y posteriormente llenada con nitrógeno extra puro (99.995% de pureza) con la presión de trabajo correspondiente para cada deposición.

Para la caracterización de las películas depositadas, se utilizó un AFM (NanoWizard3 AFM de JPK Instruments) para determinar la morfología, un perfilómetro óptico (profil3D) para medir el espesor, un XRD (Bruker AXD D8) para la estructura y un espectrómetro Raman que utiliza un láser de 488 nm para la composición. Lamentablemente debido a la limitación y disponibilidad de los equipos previamente mencionados, no todos los análisis hechos en este capítulo corresponden al mismo set de muestra.

5.2. Resultados de la topografía en AFM.

El análisis de la topografía se hizo mediante la medida de la rugosidad (RMS) de la superficie para dos sets de muestras. El primer set de muestra se realizó a una potencia RF fija, operado en el modo dual (30 WLF + 30 WHF) para diferentes presiones de trabajo (1, 10, 30 y 50 mTorr). Mientras que el segundo set de muestras se realizó a una presión fija (10 mTorr) para diferentes valores de potencias (sin plasma RF, 10 WLF + 10 WHF, 20 WLF + 20 WHF, 30 WLF + 30 WHF y 60 WHF). Los resultados del primer set son mostrados en la figura 5.1, en ella se observa que la rugosidad es similar para 1 y 10 mTorr, siendo 1.02 y 0.98 nm, respectivamente. Mientras que para 30 mTorr y 50 mTorr la rugosidad incrementa pasando por 1.46 y 1.69 nm, respectivamente. El aumento de la rugosidad al aumentar la presión se debe a que a mayor presión el flujo de iones debido al efecto de funda aumenta y además la interacción de la pluma con los átomos del nitrógeno aumenta, provocando la pérdida de energía cinética de la pluma, según lo discutido en los capítulos 3 y 4.

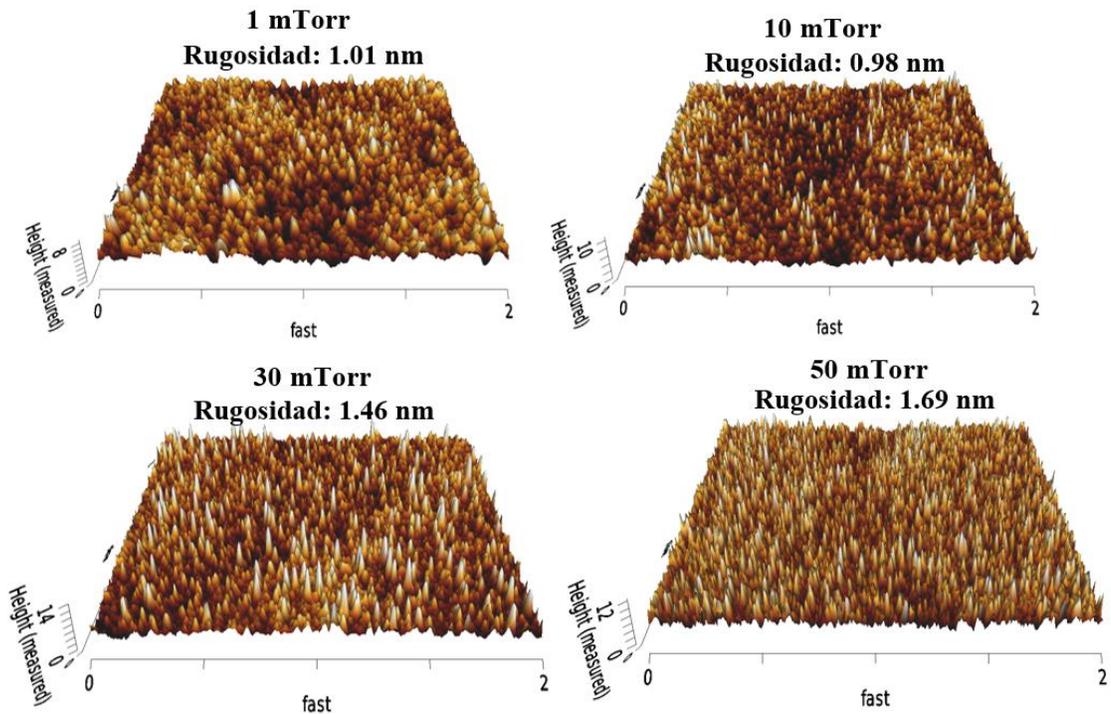


Figura 5.1. Efecto de la presión en la rugosidad de la película de TiN depositada usando el sistema dual 30 W LF + 30 W HF.

Los resultados de la rugosidad para las diferentes condiciones de RF se muestran en la figura 5.2. Se observa que la deposición hecha sin el plasma RF (solo PLD) es más rugosa que la depositada con la presencia del plasma RF. El efecto es atribuido a que el bombardeo de iones nitrógeno debido al efecto de la funda incrementa la movilidad de los átomos en la superficie, lo cual permite la agrupación para formar superficies más suaves. Otro efecto que se puede observar en la figura es que la rugosidad incrementa de 1 nm para 60 W HF a 1.15 nm para 30 W LF + 30 W HF. Lo cual puede estar atribuido a la diferencia de densidad y temperatura electrónica mostrada en la figura 3.3. Sin embargo, el efecto no es concluyente debido a que la diferencia de la rugosidad es muy baja, por lo cual se recomienda hacer más estadística sobre la rugosidad.

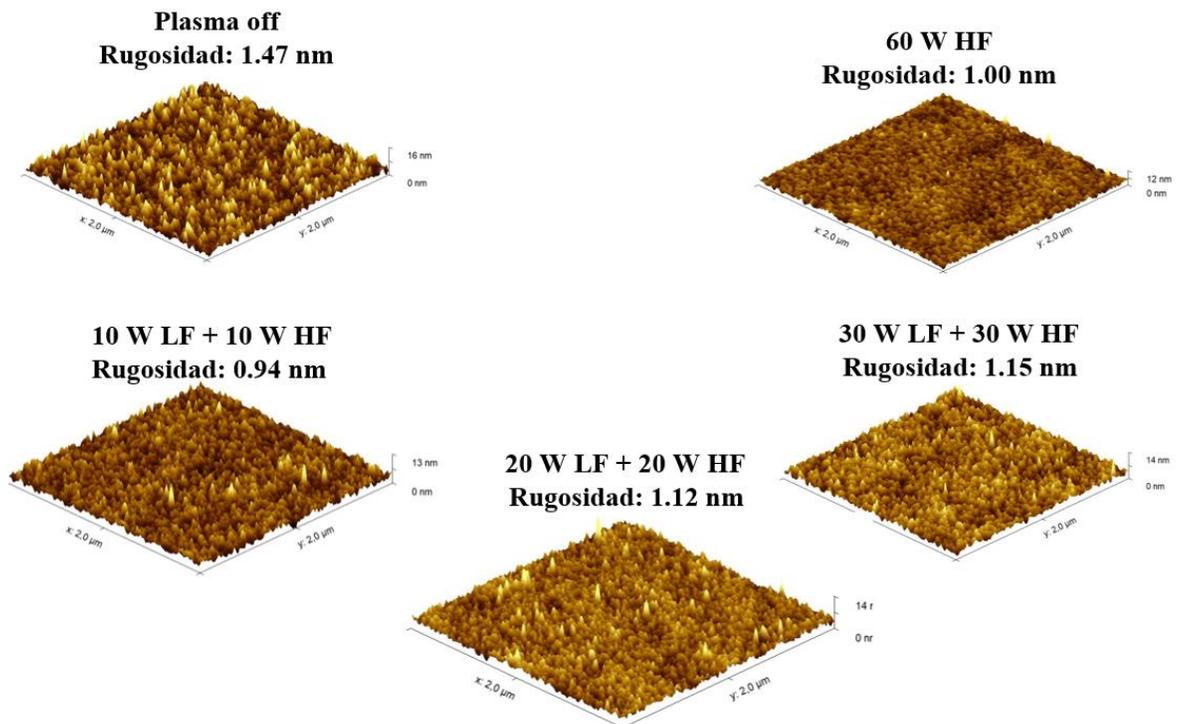


Figura 5.2. Efecto de la potencia en la rugosidad de la película de TiN depositada a 10 mTorr de presión.

5.3. Perfilometría óptica.

El espesor de las películas depositadas fue medido para 4 set de muestras, a las cuales se les varió cuatro parámetros: tiempo de deposición, temperatura del sustrato, presión, y el modo de operación RF. En la figura 5.3A se muestra una deposición realizada a 50 mTorr, 30W LF + 30 W HF, por 60 min y 200 °C. El espesor fue medido en el borde de la película, el cual fue cubierto antes de la deposición para obtener una altura de referencia y así poder calcular el espesor como la diferencia entre las alturas, como se muestra en la figura 5.3 B. El procedimiento se repitió en cuatro medidas tomadas en diferentes ubicaciones a lo largo del borde para calcular un espesor promedio.

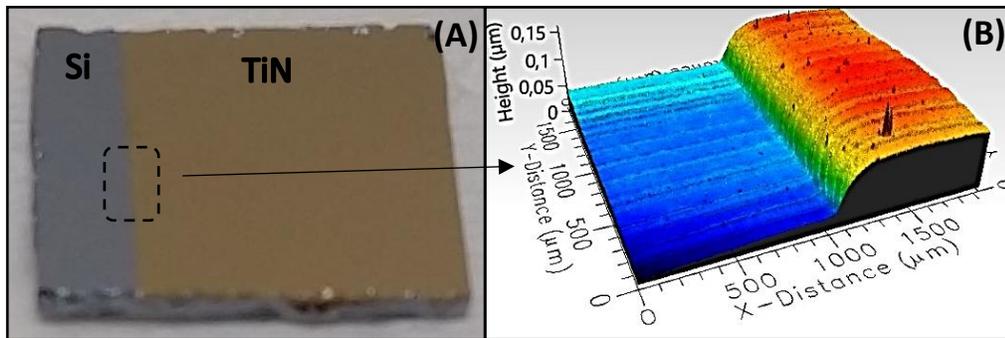


Figura 5.3. A) Muestra representativa de una película de TiN depositada a 50 mTorr, 30 W LF + 30 W HF, por 60 min y 200 °C, B) perfil de altura obtenido con el perfilómetro.

La variación del espesor en función del tiempo de deposición, manteniendo la temperatura a 200 °C, presión a 50 mTorr, y plasma RF a 30 W LF + 30 W HF, es mostrada en la figura 5.4 A. En la gráfica se observa una tendencia aparentemente lineal con el tiempo, equivalente a una tasa de deposición de 2.3 ± 0.6 nm/min. Este comportamiento lineal es de esperarse, ya que los demás parámetros no han sido modificados.

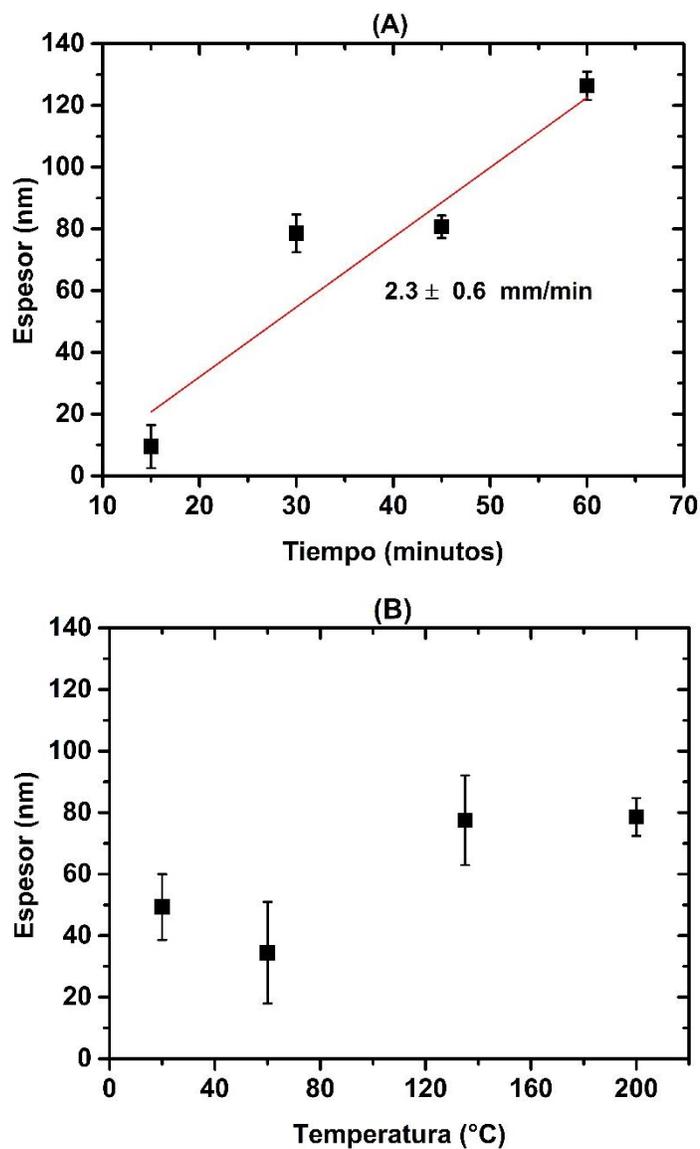


Figura 5.4. Espesor de las películas de TiN depositada en diferentes condiciones experimentales: A) Variando el tiempo a una presión a 50 mTorr, potencia de 30 W LF + 30 W HF y 200°C, B) Variando la temperatura a una presión a 50 mTorr, potencia de 30 W LF + 30 W HF por 30 minutos de deposición.

La variación del espesor a diferentes temperaturas de deposición, manteniendo la presión a 50 mTorr, el plasma RF a 30 W LF + 30 W HF con un tiempo de deposición de 30 minutos, es mostrada en la figura 5.4 B. Se observa un incremento en el espesor de aproximadamente 35 nm para las temperaturas de 150 y 200 °C en comparación a cuando se usan temperaturas

cercanas a la temperatura ambiente 20 y 60 °C. En este caso el efecto puede ser atribuido al hecho de que el incremento en la temperatura promueve a la absorción de los iones de bajas energías provenientes del plasma RF que impactan en la película, lo cual es consistente con el incremento en la concentración de nitrógeno observado en el análisis de espectroscopia Raman (discutido a continuación en la figura 5.6 B). Otra posible razón es que cuando la temperatura incrementa, los átomos adheridos a la superficie aumentan su movilidad, permitiendo un incremento en el crecimiento del grano, lo cual resulta en un mayor espesor de la película. Comportamientos similares han sido reportados previamente en la literatura [79].

La figura 5.5 A muestra la variación del espesor de la película depositada a diferentes presiones manteniendo la temperatura a 200 °C, la potencia del plasma RF a 30 W LF + 30 W HF con un tiempo de deposición de 30 minutos. Se observa que existe un mínimo de espesor de 78 ± 6 nm alcanzado a 50 mTorr. Para entender este efecto es necesario recordar que existen dos fenómenos que aportan en la adsorción de átomos en la película: Los transportados por la pluma de plasma y los iones atraídos por el efecto de la funda del plasma RF. Si solo se estuviera usando plasma producido por láser, según la información adquirida del análisis de imágenes (ver figura 4.1), a presiones típicamente bajas (<10 mTorr), el plasma se expande libremente y perpendicular a la superficie, esto permite que casi todo el titanio expulsado se deposite sobre el sustrato, alcanzando un espesor mayor (101 nm en nuestro caso). Sin embargo, a medida que aumenta la presión, la interacción de los átomos aumenta y una fracción de la energía cinética de la pluma se transfiere al gas de fondo. Al aumentar la presión a 50 mTorr, el camino libre medio disminuye, produciendo una mayor interacción entre la pluma de titanio y el plasma de nitrógeno. Esto provoca una ralentización de la pluma de titanio y una expansión esférica, que a su vez no permite que todo el titanio expulsado llegue a la superficie del sustrato, alcanzando un espesor menor (78 ± 6 nm). La expansión radial de la pluma se limita a presiones superiores a 50 mTorr, lo que evita que el titanio se deposite fuera del sustrato, lo que debería ocasionar una saturación en el espesor de la funda al aumentar la presión debido a que no se está evaporando más material por unidad de tiempo. Sin embargo, a medida que aumenta la presión, aumenta el flujo de iones

de nitrógeno sobre el sustrato debido al efecto de la funda del plasma RF, de acuerdo con la tendencia mostrada en la Figura 3.3, esto permite que el espesor siga en aumento debido a que el flujo de iones de nitrógeno aumenta a medida que se incrementa la presión hasta 130 mTorr.

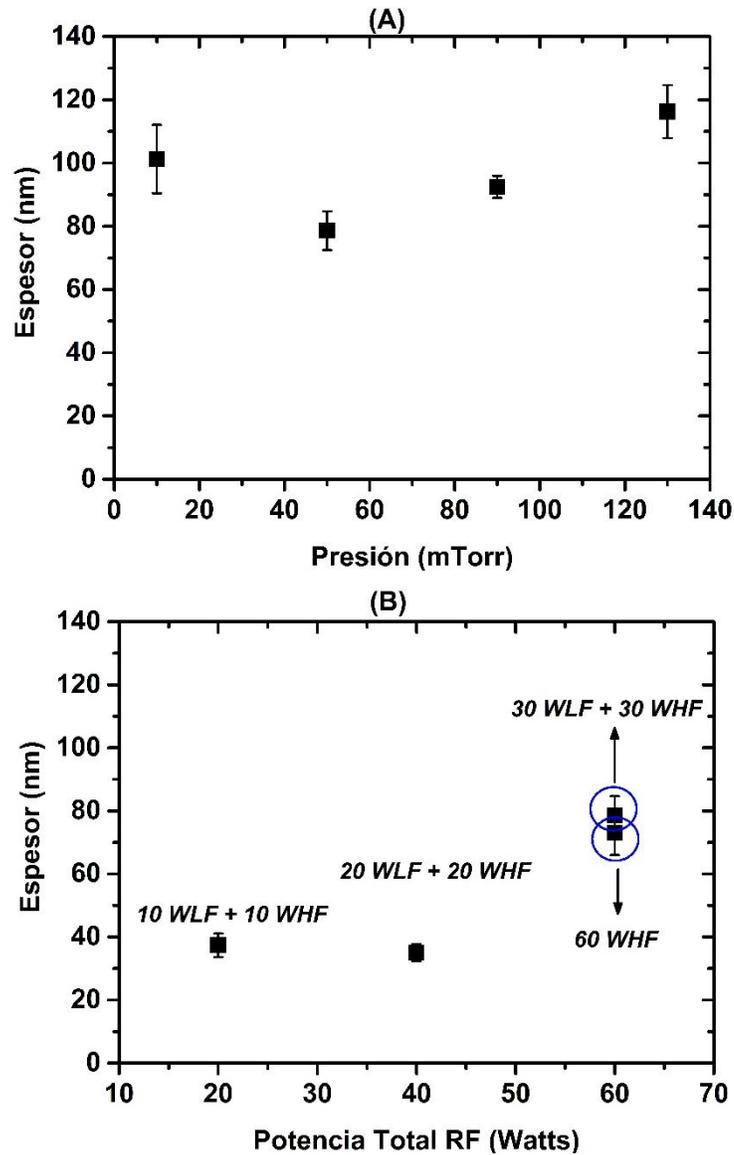


Figura 5.5. Espesor de las películas de TiN depositada en diferentes condiciones experimentales: A) Variando la presión a una potencia de 30 W LF + 30 W HF, 200°C por 30 minutos de deposición, B) Variando la potencia total a una presión a 50 mTorr, 200 °C por 30 minutos de deposición

Finalmente, la Figura 5.5 B muestra la variación del espesor de la película a diferentes potencias en los modos de operación RF, en un tiempo de deposición de 30 minutos, una temperatura 200 ° C y una presión 50 mTorr. Para las potencias totales de 20 W y 40 W, no se observan diferencias significativas en el espesor, siendo 37 ± 4 nm y 35 ± 3 nm, respectivamente. Esto es atribuido a que la energía de los iones es similar para estas potencias, según la tendencia mostrada en la figura 3.3. Por otro lado, se observa un aumento significativo en el espesor de la película al aplicar una potencia de 60 W, llegando a 78 ± 6 nm en modo simple y 75 ± 7 nm en modo dual. El aumento del espesor de la película se debe al mayor flujo de iones en estas condiciones. Resultados similares han sido observados por otros autores al usar un potencial de polarización (biasing) en el sustrato y aumentar moderadamente su valor [80]. Además, cabe señalar que se observa un pequeño aumento en el espesor de las películas al emplear el modo dual (LF + HF) en comparación con el modo simple (HF). Este aumento probablemente se deba a que la energía de bombardeo iónico sobre el sustrato aumenta cuando se agrega la fuente de LF.

5.4. Espectroscopia Raman.

El análisis de espectroscopia Raman se hizo para los mismos sets de muestras descritos en la subsección anterior. Se pudo observar una fuerte dependencia de los espectros colectados en función del tiempo de deposición, presión, temperatura y potencia RF, como se muestra en las figuras 5.6. En general se observa la presencia de bandas superpuestas en la región 200-350 cm^{-1} y 450-700 cm^{-1} , lo cual confirman la formación de nitruro de titanio en todos los sets de muestras y está en concordancia con lo reportado por otros autores [81].

Las bandas observadas se atribuyen a la existencia de defectos de tipo vacancia de Ti o N en la red. Ya que para un cristal con una estructura cúbica centrada en la cara (FCC), como el TiN, cada ion se encuentra en inversión simétrica; en consecuencia, la dispersión Raman de primer orden está prohibida. Sin embargo, la existencia de vacancias puede reducir la simetría efectiva, y ciertos desplazamientos de átomos cercanos a la vacancia permiten la aparición de modos Raman [81, 82].

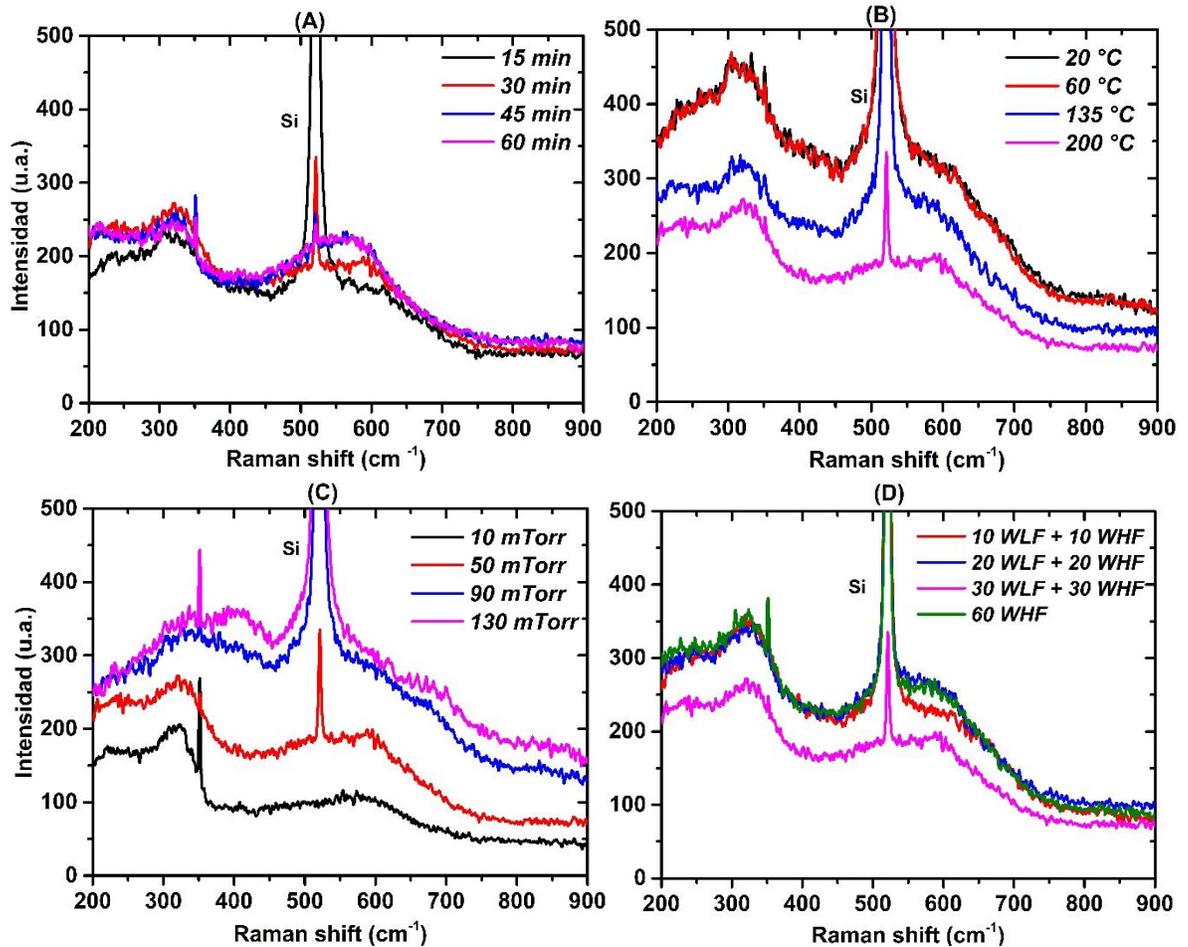


Figura 5.6. Espectros Raman de las películas de TiN depositada en diferentes condiciones experimentales: A) Variando el tiempo a 200 °C, 50 mTorr y 30 WLF + 30 WHF, B) Variando la temperatura a 50 mTorr, 30 WLF + 30 WHF por 30 minutos C) variando la presión a 200 °C, 30 WLF + 30 WHF por 30 minutos y D) Variando la potencia total a 200 °C, 50 mTorr por 30 minutos.

Con el fin de cuantificar los cambios observados en los espectros Raman se realizó la deconvolución de los espectros utilizando 6 curvas tipo Lorentziana. Un ejemplo de la deconvolución realizada a la película depositada en las condiciones, 200 °C, 50 mTorr y 30 WLF + 30 WHF es mostrada en la figura 5.7. Las bandas a 200-350 cm^{-1} se atribuyen a la vibración acústica de iones de titanio en presencia de vacancias de nitrógeno, mientras que las bandas a 450-700 cm^{-1} se atribuyen a vibraciones ópticas de iones ligeros de nitrógeno en

presencia de vacancias de titanio [83]. Las curvas centradas en 221, 326, 496 y 592 cm^{-1} surgen del primer orden transversal acústico (TA), longitudinal acústica (LA), transversal óptico (TO) y longitudinal óptico (LO), respectivamente, mientras que la curva centrada en 425 cm^{-1} surge del modo acústico de segundo orden. Además, la curva a 521 cm^{-1} corresponde al espectro del sustrato de silicio, el cual varía de intensidad dependiendo del espesor de la película y de sus propiedades ópticas influyendo en la profundidad alcanzada por el láser utilizado en el análisis Raman. Una vez realizada la deconvolución de los espectros, se midió el área bajo las curvas y se calculó la relación de áreas de los modos ópticos y acústicos $(\text{TO} + \text{LO}) / (\text{TA} + \text{LA})$, el cual ha demostrado ser un buen indicador de la relación N / Ti presente en la muestra [81, 84].

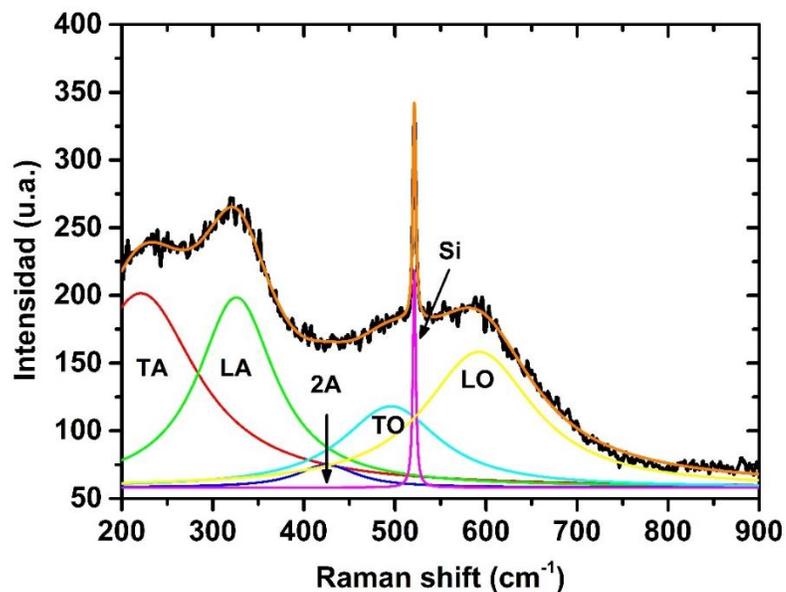


Figura 5.7. Deconvolución del espectro Raman correspondiente a la película TiN depositada en las condiciones, 200 ° C, 50 mTorr y 30 W LF + 30 W HF.

Considerando la técnica mencionada anteriormente, los resultados del análisis hecho para diferentes tiempos de deposición se muestran en la figura 5.8 A. Se observa una fuerte dependencia de la concentración elemental en la película en función del tiempo de deposición. La concentración de nitrógeno aumenta de 0.43 a 0.77 al aumentar el tiempo de deposición de 15 a 60 minutos, con una tendencia a estabilizarse en tiempos superiores a los

60 minutos. Este efecto se puede atribuir al hecho de que para tiempos tempranos el espesor de la película es muy delgada, lo cual dificulta la absorción del nitrógeno. En esta etapa el nitrógeno absorbido se debe principalmente a los iones de nitrógeno que son arrastrados por

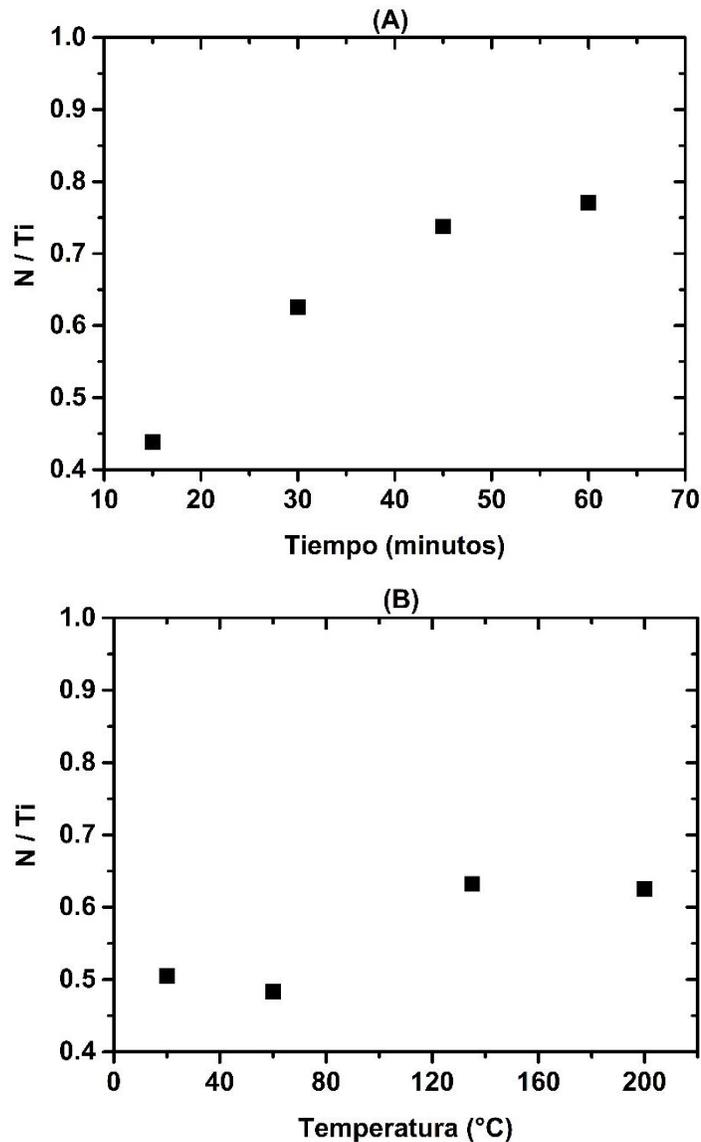


Figura 5.8. Razón N/Ti presente en las películas de TiN depositada en diferentes condiciones experimentales: A) Variando el tiempo a 200 °C, 50 mTorr y 30 WLF + 30 WHF, B) Variando la temperatura a 50 mTorr, 30 WLF + 30 WHF por 30 minutos.

por la expansión de la pluma de titanio hacia el sustrato, ya que estos son más energéticos que los acelerados por la funda y por lo tanto pueden ser absorbidos más fácilmente. Por otro lado, para tiempos mayores, el espesor de la película ha aumentado, permitiendo que los iones de nitrógeno acelerados por la funda se absorban con mayor facilidad en la película, contribuyendo en la composición de la película depositada.

Por otro lado, a medida que la temperatura del sustrato aumenta de 20 a 200 ° C, se observa un ligero aumento en la concentración de nitrógeno, siendo de 0.5 y 0.6, respectivamente, tal como se muestra en la figura 5.8 B. Este efecto se puede atribuir al hecho de que, al agregar energía térmica al sustrato, se induce una mayor movilidad de los sitios activos, lo que a su vez contribuye al crecimiento del grano y la reducción de defectos durante la deposición, un efecto similar ha sido reportado en la literatura [85]. A su vez, el aumento de temperatura puede permitir la absorción de los iones nitrógeno del plasma de RF, lo cual explica el aumento de espesor de película observado en la figura 5.4 B con el perfilómetro.

La dependencia de la relación N / Ti en las películas delgadas con el aumento de la presión del nitrógeno y la potencia de RF se muestran en las figuras 5.9 A y 5.9 B, respectivamente. Se observa un aumento significativo en la concentración de nitrógeno de 0.46 a 0.92 al aumentar la presión de 1 a 130 mTorr. Esta absorción de nitrógeno puede deberse a dos procesos diferentes: i) Nitrógeno absorbido en la película debido al nitrógeno que es empujada por la pluma de titanio en expansión, y ii) Nitrógeno absorbido por los iones acelerados debido al efecto de la funda RF. El aumento de nitrógeno observado guarda relación con el aumento de densidad mostrado en la figura 3.3 A, donde se vio que, el aumento de la presión aumenta el flujo de iones de nitrógeno en la funda. Por otro lado, un efecto similar es observado al aumentar la potencia de RF, como se muestra en la figura 5.9 B. Se observa un aumento en la concentración de nitrógeno al aumentar la potencia total en el modo de RF dual (tanto LF como HF) mientras que es menor en el caso de la operación de frecuencia en el modo simple (HF) a la misma potencia total. Esto guarda relación con los resultados presentados en la sección 3.2, ya que la energía de bombardeo de los iones es menor cuando se usa solo la fuente de HF.

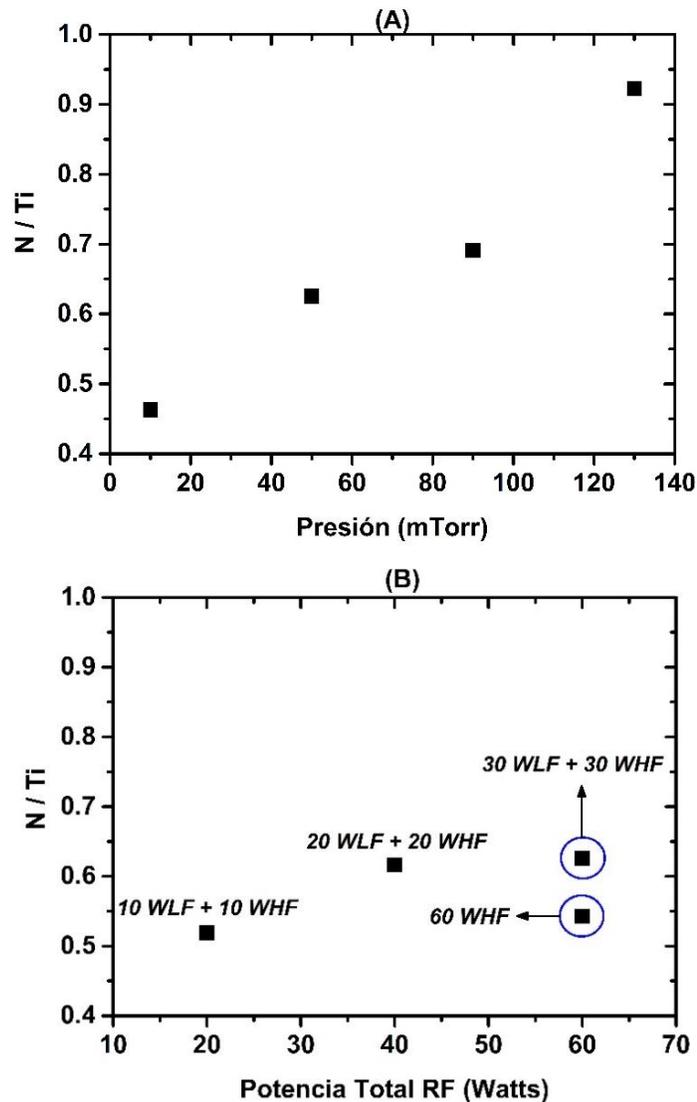


Figura 5.9. Razón N/Ti presente en las películas de TiN depositada en diferentes condiciones experimentales. A) variando la presión a 200 °C, 30 WLF + 30 WHF por 30 minutos y B) Variando la potencia total a 200 °C, 50 mTorr por 30 minutos.

5.5. Difracción de rayos X

Con el fin de analizar con más detalle la influencia del sistema PE-PLD al operar en el modo simple y dual, se utilizó la técnica XRD para identificar las fases presentes en las películas de TiN. Los resultados obtenidos en el sistema de frecuencia dual se muestran en la figura

5.10 A y los resultados del sistema de frecuencia simple se presentan en la figura 5.10 B, en ambos casos se mantuvo la presión a 50 mTorr, la temperatura a 200 ° C y el tiempo de deposición de 60 minutos. Se logró identificar diferentes fases en los ángulos de 37°, 43° y 62.7° correspondientes a los planos (111), (200) y (220) de TiN, respectivamente [86, 87], y a 40 ° correspondiente a la fase α de Ti que se relaciona con la orientación (101) del titanio [88]. Los patrones de XRD muestran claras diferencias entre el sistema simple y dual al variar la potencia. Cuando se deposita TiN con el plasma RF apagado, el difractograma muestra una orientación predominante (200). Sin embargo, cuando se utiliza el plasma RF dual, las orientaciones TiN (111), (200), (220) y Ti (101) aparecen en los difractogramas, tal como se puede ver en la figura 5.10 A.

A pesar de que no hay una tendencia clara en la intensidad de los picos al aumentar la potencia del sistema simple y dual, se puede observar que la orientación correspondiente a (111) es más favorable para el sistema simple que para el dual. Pelleg *et al.* han reportado que a espesores de película de TiN más pequeños, la energía superficial es significativa y se prefiere la orientación (200) para minimizar la energía superficial. A medida que aumenta el espesor de la película, la diferencia de energía de deformación entre diferentes planos de la red se vuelve dominante y la orientación preferida se convierte en (111) [89]. El bombardeo de iones energéticos también puede inducir la evolución de la orientación preferida de (200) a (111), incluso si el espesor de la película no cambia. Se han reportado resultados similares en diferentes sistemas al variar el voltaje de polarización (biasing) en el sustrato [87, 90, 91], donde el aumento de voltaje de polarización da como resultado un aumento lineal en la energía de los iones. Esto produce un aumento de la tensión de compresión de la película, lo que provoca cambios en la orientación del sustrato [91]. En la configuración utilizada para este trabajo, el efecto se produce debido a que los cambios en la potencia de LF y HF afectan la densidad y la temperatura de los electrones, lo que aumenta o disminuye el flujo y energía de los iones sobre el sustrato.

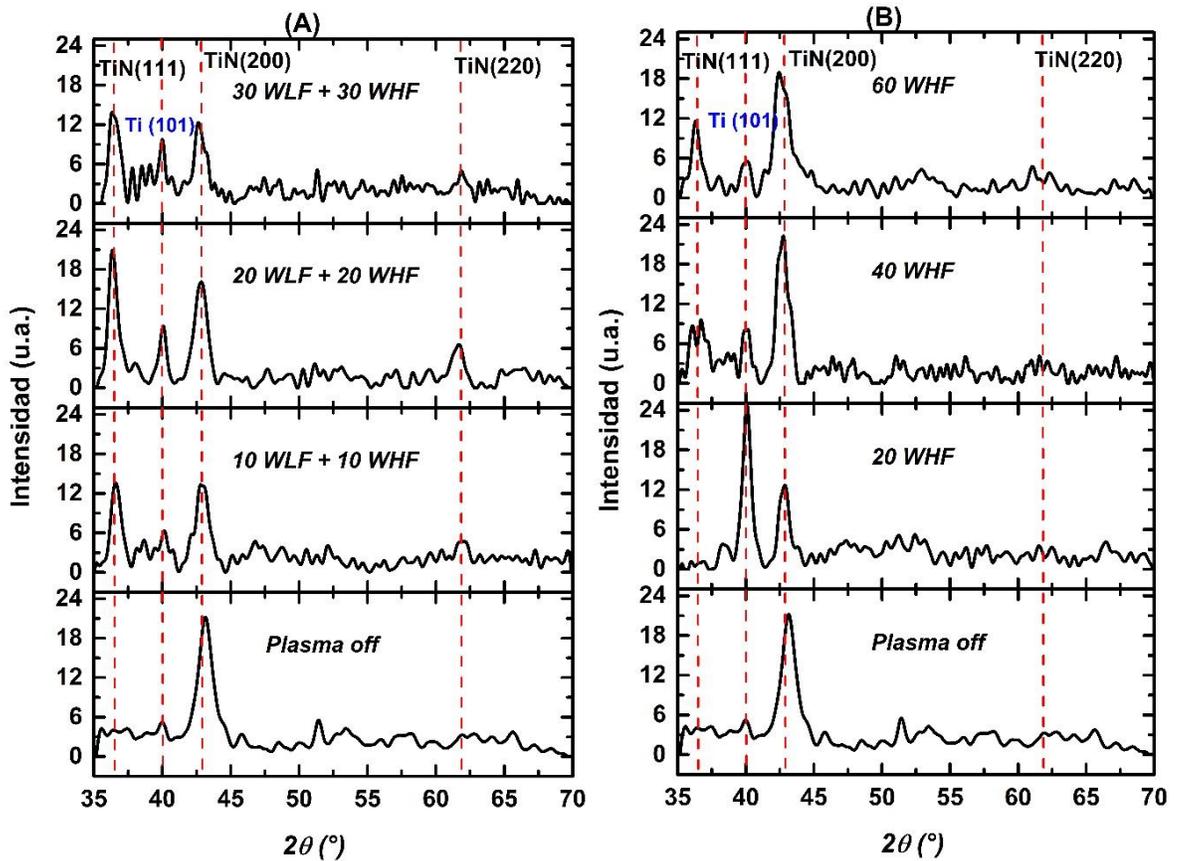


Figura 5.10. XRD de las películas de TiN depositada en un tiempo de 60 minutos, 50 mTorr, 200 °C y diferentes potencias en diferentes modos de operación, A) simple y B) potencia total RF.

Por último, es importante mencionar que en todo proceso de deposición por plasma existe una parte del material que es expulsado debido a los efectos de sputtering provocado por los iones que impactan en la película depositada. Por lo tanto, el espesor, morfología y concentración de nitrógeno dependerá de la tasa de sputtering presentes en el proceso, la cual, se espera que aumente al aumentar la densidad y temperatura del plasma RF. Sin embargo, según lo observado en la figura 3.4 la densidad aumenta al aumentar la potencia, pero la temperatura disminuye. En este caso, la tasa de sputtering dependerá de que parámetro predomine en el proceso, siendo esta una razón que explica el por qué no se observó cambios significativos en la rugosidad, espesor y concentración de nitrógeno para cierto rango de potencia del plasma RF, lo cual se observó en la figura 5.2, 5.5 B y 5.9 B, respectivamente.

5.6. Conclusiones

En este capítulo se presentaron los efectos de los parámetros de plasma RF en el proceso de crecimiento de películas de TiN en un sistema PE-PLD. Se pudo observar que el uso de un plasma de RF dual influye significativamente en las características de la película depositada. Ajustando la presión o la potencia fue posible modificar la rugosidad o topografía de la superficie, lo cual es relevante para obtener una superficie deseada. Además, se ha reportado una correlación entre la temperatura y la densidad electrónica del plasma de RF con la concentración, la tasa de deposición y el crecimiento estructural de la película delgada depositada. Mediante la correlación de los análisis de los parámetros del plasma y el análisis del material depositado se concluyó que la densidad electrónica controla el flujo de iones al sustrato, lo cual se refleja en un aumento de la concentración de nitrógeno y la tasa de deposición en la película. Mientras que la temperatura electrónica controla la energía de bombardeo de los iones de nitrógeno del plasma RF, que en algunos casos promueve la incorporación de iones. Para películas depositadas con el plasma RF apagado o con una temperatura electrónica baja, la orientación dominante es TiN (200), mientras que, a temperaturas electrónicas más altas, la orientación comienza a cambiar a TiN (111). Finalmente, dado que la temperatura y la densidad electrónica son controladas por las fuentes de energía de LF y HF, se puede concluir que ajustando las potencias de LF y HF, es posible controlar la concentración y la tasa de deposición de las películas delgadas.

Capítulo 6

Conclusiones generales.

La investigación realizada en esta tesis se desarrolló en un sistema de PE-PLD, el cual consiste en una descarga de plasma CCRF y un sistema PLD convencional. La investigación estuvo enfocada en estudiar cómo influyen ambos plasmas (CCRF y PLD) en las características de las películas delgadas de TiN depositadas. Con el fin de alcanzar este objetivo, el trabajo se dividió en tres etapas fundamentales; Primero, se estudió el comportamiento de la descarga RF en el modo simple y dual utilizando sondas eléctricas en función de la presión y potencia aplicada. En concreto, el estudio se enfocó en analizar la variación de la temperatura y densidad electrónica en diferentes condiciones experimentales, ya que estos parámetros juegan un papel fundamental en el flujo y energía de los iones sobre un sustrato en el proceso de deposición de películas delgadas. Segundo, se estudió la dinámica y composición del plasma producido por la configuración híbrida PE-PLD en diferentes condiciones de presión y modos de operación del sistema RF. Para ello, se aplicaron tres técnicas; imágenes de la emisión, espectroscopia óptica e interferometría Mach-Zehnder. Esas técnicas permitieron estudiar la expansión radial y axial de la pluma de plasma, las especies presentes en el plasma híbrido, así como la densidad y temperatura del plasma, respectivamente. Finalmente, para explorar sus aplicaciones en el crecimiento de películas delgadas, se utilizó la configuración híbrida PE-PLD para depositar TiN en diferentes condiciones experimentales. El análisis de las películas depositadas estuvo enfocado en estudiar la topografía, composición y estructura del TiN, así como correlacionar los resultados obtenidos con los parámetros del plasma observados.

Mediante el análisis de la sonda Langmuir en el sistema CCRF operado en nitrógeno, se pudo identificar varios aspectos importantes de las descargas; Primero al operar el sistema en diferentes presiones se identificó el rango en el cual el reactor RF es más eficiente, es decir, donde la tasa de ionización es más alta al usar un valor constante de potencia. Segundo, fue posible distinguir que al usar el modo dual del sistema RF se produce mayor ionización que

en el modo simple, esto debido a que al usar el modo dual favorece al calentamiento estocástico y la descarga en modo- γ , es decir, mayor transferencia de energía a los electrones en la interacción con la funda o emisión de electrones secundarios debido a que los iones colisionan con mayor energía el electrodo de potencia. También se identificó que, en el sistema dual los parámetros de plasma son sensibles a la potencia de la fuente LF y la presión de trabajo. Para presiones menores al mínimo de ruptura, la variación de la potencia LF promueve el calentamiento del plasma y mejora la ionización con muy poca variación en la densidad, lo cual es favorable para ciertas aplicaciones donde es necesario aumentar la temperatura manteniendo constante la densidad. Para presiones en torno al mínimo de ruptura, la densidad aumenta significativamente al aumentar la potencia LF, alcanzando los valores más altos de densidad electrónica. Sin embargo, no se puede lograr un control independiente de la temperatura y densidad electrónica debido a que la temperatura tiene tendencia a disminuir con el aumento de la potencia. Por último, para presiones superiores al mínimo de ruptura, la tendencia de la temperatura y densidad electrónica con la potencia LF es parecida a la observada en el modo simple. Esto se debe a que a presiones altas la frecuencia de colisión es comparable a la frecuencia de la fuente, por tanto, el efecto de las frecuencias no es apreciable.

Por otro lado, el análisis del plasma en la configuración híbrida PE-PLD proporcionó información útil para la comprensión y optimización del proceso de crecimiento de películas delgadas de TiN. A partir del análisis de imágenes, fue posible estimar las velocidades de la pluma de plasma proveniente del target en función de la presión. Lo cual permite estimar la energía con la que se depositan los iones del plasma sobre la superficie del sustrato, la cual a su vez depende de la distancia escogida para hacer la deposición. Además, se identificó la existencia de un volumen máximo de la pluma a 130 mTorr. Este punto es útil de conocer, ya que al estar las especies dispersas permite cubrir una mayor área sobre un sustrato, y lograr superficies menos rugosas.

La espectroscopia óptica destaca uno de los resultados más relevantes de este trabajo. Se observó que el aumento de la presión o potencia del plasma RF de nitrógeno aumenta la concentración de N II, lo cual favoreció en la concentración de nitrógeno adsorbido por la

película delgada de TiN. Esto debido a que los electrones en el plasma reaccionan a la frecuencia de la fuente promoviendo la excitación por colisión en las moléculas de nitrógeno. Este efecto es útil, ya que se puede lograr una mayor concentración de nitrógeno en la película depositada sin afectar su rugosidad. Además, con espectroscopia se pudo identificar una componente de iones energéticos, la cual no pudo ser identificada por el análisis de imágenes. Estos iones de alta energía pueden ser implantados en la película de TiN generando defectos en la red y agregando energía que promueve la renucleación y la adhesión al sustrato.

Finalmente, mediante el análisis de la característica de las películas de TiN, se evidencia la influencia del plasma RF y plasma láser en la formación de las películas delgadas. Se pudo notar que la variación de la presión o potencia de las fuentes RF afecta en el espesor y concentración de nitrógeno en el sustrato, lo cual se debe a que aumenta la densidad electrónica en el plasma de nitrógeno, aumentando así el flujo de iones en la superficie del sustrato. También se notó que para películas depositadas en una atmósfera neutra (sin presencia de plasma RF) o con una baja temperatura electrónica, la orientación preferida es TiN (200), mientras que, a temperaturas electrónicas más altas, la cual se logra aumentando la potencia total de la fuente RF, la orientación comienza a cambiar a TiN (111). Este efecto es evidencia de que el aumento de la temperatura influye en la energía de los iones que impactan en la superficie del sustrato.

En resumen, se ha observado que el sistema PE-PLD es una técnica potencial para depositar películas delgadas de TiN de buena calidad, con una alta concentración de nitrógeno. En particular, la principal ventaja de la configuración PE-PLD utilizado en este trabajo en comparación con las encontradas en la literatura, es que la configuración cuenta con un sistema RF dual, que permite regular la temperatura y densidad electrónica de manera independiente para ciertos rangos de presiones. Por tanto, es posible regular el flujo y energía de los iones del gas de fondo en la superficie del sustrato ajustando las potencias de las fuentes LF y HF del sistema RF.

REFERENCIAS

- [1] Yazdani, A., Soltanieh, M., Aghajani, H., & Rastegari, S. (2011). A new method for deposition of nano sized titanium nitride on steels. *Vacuum*, 86(2), 131-139. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2011.04.020>.
- [2] Wittmer, M., & Melchior, H. (1982). Applications of TiN thin films in silicon device technology. *Thin Solid Films*, 93(3-4), 397-405. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(82\)90145-6](https://doi.org/10.1016/0040-6090(82)90145-6).
- [3] Gence, L., Escalona, M., Castillo, C., Quero, F., Saikia, P., Wheatley, R., ... & Bhuyan, H. (2019). Wrinkled titanium nitride nanocomposite for robust bendable electrodes. *Nanotechnology*, 30(49), 495705. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(82\)90145-6](https://doi.org/10.1016/0040-6090(82)90145-6).
- [4] Lewis, D. B., Bradbury, S. R., & Sarwar, M. (1996). The effect of substrate surface preparation on the wear and failure modes of TiN coated high speed steel circular saw blades. *Wear*, 197(1-2), 82-88. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(95\)06835-X](https://doi.org/10.1016/0043-1648(95)06835-X).
- [5] Subramanian, B., Muraleedharan, C. V., Ananthakumar, R., & Jayachandran, M. (2011). A comparative study of titanium nitride (TiN), titanium oxy nitride (TiON) and titanium aluminum nitride (TiAlN), as surface coatings for bio implants. *Surface and Coatings Technology*, 205(21-22), 5014-5020. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.05.004>.
- [6] Kerber, A., & Cartier, E. A. (2009). Reliability challenges for CMOS technology qualifications with hafnium oxide/titanium nitride gate stacks. *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, 9(2), 147-162. <https://doi.org/10.1109/TDMR.2009.2016954>.
- [7] Nunes Kirchner, C., Hallmeier, K. H., Szargan, R., Raschke, T., Radehaus, C., & Wittstock, G. (2007). Evaluation of thin film titanium nitride electrodes for electroanalytical applications. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 19(10), 1023-1031. <https://doi.org/10.1002/elan.200703832>.
- [8] Saikia, P., Bhuyan, H., Diaz-Droguett, D. E., Guzman, F., Mändl, S., Saikia, B. K., ... & Wyndham, E. (2016). Effect of hydrogen addition on the deposition of titanium nitride thin films in nitrogen added argon magnetron plasma. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49(22), 225203. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/22/225203>.
- [9] Cisternas, M., Mellero, F., Favre, M., Bhuyan, H., & Wyndham, E. (2015, March). TiN Coatings on titanium substrates using plasma assisted ion implantation. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 591, p. 012043). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/591/1/012043>.
- [10] Giardini, A., Marotta, V., Orlando, S., & Parisi, G. P. (2002). Titanium nitride thin films deposited by reactive pulsed-laser ablation in RF plasma. *Surface and Coatings Technology*, 151, 316-319. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01563-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01563-8).

- [11] Rebenne, H. E., & Bhat, D. G. (1994). Review of CVD TiN coatings for wear-resistant applications: deposition processes, properties and performance. *Surface and Coatings Technology*, 63(1-2), 1-13. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(05\)80002-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(05)80002-7).
- [12] Harilal, S. S., O'Shay, B., Tao, Y., & Tillack, M. S. (2006). Ambient gas effects on the dynamics of laser-produced tin plume expansion. *Journal of Applied Physics*, 99(8), 083303. <https://doi.org/10.1063/1.2188084>.
- [13] Soto, G. (2004). AES, EELS and XPS characterization of Ti (C, N, O) films prepared by PLD using a Ti target in N₂, CH₄, O₂ and CO as reactive gases. *Applied surface science*, 233(1-4), 115-122. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.03.212>.
- [14] Capitelli, M., Casavola, A., Colonna, G., & De Giacomo, A. (2004). Laser-induced plasma expansion: theoretical and experimental aspects. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 59(3), 271-289. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2003.12.017>.
- [15] Rossall, A. K., van den Berg, J. A., Meehan, D., Rajendiran, S., & Wagenaars, E. (2019). Analysis of plasma enhanced pulsed laser deposition of transition metal oxide thin films using medium energy ion scattering. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 450, 274-278. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.06.023>.
- [16] Chou, C. M., Lai, C. C., Chang, C. W., Wen, K. H., & Hsiao, V. K. (2017). Radio-frequency oxygen-plasma-enhanced pulsed laser deposition of IGZO films. *AIP Advances*, 7(7), 075309. <https://doi.org/10.1063/1.4994677>.
- [17] Basillais, A., Benzerga, R., Sanchez, H., Le Menn, E., Boulmer-Leborgne, C., & Perriere, J. (2005). Improvement of the PLD process assisted by RF plasma for AlN growth. *Applied Physics A*, 80(4), 851-859. <https://doi.org/10.1007/s00339-003-2325-z>.
- [18] Bourquard, F., Maddi, C., Donnet, C., Loir, A. S., Barnier, V., Wolski, K., & Garrelie, F. (2016). Effect of nitrogen surrounding gas and plasma assistance on nitrogen incorporation in aC: N films by femtosecond pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, 374, 104-111. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.039>.
- [19] Geohegan, D. B., Chrisey, D. B., & Hubler, G. K. (1994). Pulsed laser deposition of thin films. *Chrisey and GK Hubler (eds), Wiley, New York*, 59-69.
- [20] Saikia, P., Bhuyan, H., Yap, S. L., Escalona, M., Favre, M., Wyndham, E., & Schulze, J. (2019). Experimental investigations of the effect of the neutral gas pressure on the separate control of ion energy and flux in dual frequency capacitively coupled plasmas. *Physics of Plasmas*, 26(8), 083505. <https://doi.org/10.1063/1.5094603>.
- [21] Allmen, M. V., & Blatter, A. (2013). *Laser-beam interactions with materials: physical principles and applications* (Vol. 2). Springer Science & Business Media.
- [22] Noll, R. (2012). Laser-induced breakdown spectroscopy. In *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* (pp. 7-15). Springer, Berlin, Heidelberg.

- [23] Yu, J., Ma, Q., Motto-Ros, V., Lei, W., Wang, X., & Bai, X. (2012). Generation and expansion of laser-induced plasma as a spectroscopic emission source. *Frontiers of Physics*, 7(6), 649-669. <https://doi.org/10.1007/s11467-012-0251-2>.
- [24] Fox, M. (2002). Optical properties of solids.
- [25] Schaaf, P. (Ed.). (2010). *Laser processing of materials: fundamentals, applications and developments* (Vol. 139). Springer Science & Business Media.
- [26] Lide, D. R. (Ed.). (2004). *CRC handbook of chemistry and physics* (Vol. 85). CRC press.
- [27] Majumdar, J. D., & Manna, I. (Eds.). (2012). *Laser-assisted fabrication of materials* (Vol. 161). Springer Science & Business Media.
- [28] Chichkov, B. N., Momma, C., Nolte, S., Von Alvensleben, F., & Tünnermann, A. (1996). Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids. *Applied physics A*, 63(2), 109-115. <https://doi.org/10.1007/BF01567637>.
- [29] Hermann, J., Thomann, A. L., Boulmer-Leborgne, C., Dubreuil, B., De Giorgi, M. L., Perrone, A., ... & Mihailescu, I. N. (1995). Plasma diagnostics in pulsed laser TiN layer deposition. *Journal of applied Physics*, 77(7), 2928-2936. <https://doi.org/10.1063/1.358708>.
- [30] Bäuerle, D. (2013). *Laser processing and chemistry*. Springer Science & Business Media.
- [31] Chan, C. H., Moody, C. D., & McKnight, W. B. (1973). Significant loss mechanisms in gas breakdown at 10.6 μ . *Journal of Applied Physics*, 44(3), 1179-1188. <https://doi.org/10.1063/1.1662325>.
- [32] Hermann, J., Boulmer-Leborgne, C., Mihailescu, I. N., & Dubreuil, B. (1993). Multistage plasma initiation process by pulsed CO₂ laser irradiation of a Ti sample in an ambient gas (He, Ar, or N₂). *Journal of applied physics*, 73(3), 1091-1099. <https://doi.org/10.1063/1.353271>.
- [33] Zel'Dovich, Y. B., & Raizer, Y. P. (2002). *Physics of shock waves and high-temperature hydrodynamic phenomena*. Courier Corporation.
- [34] Singh, J. P., & Thakur, S. N. (Eds.). (2020). *Laser-induced breakdown spectroscopy*. Elsevier.
- [35] Shu, F. H. (1991). *The Physics of Astrophysics: Gas Dynamics* (Vol. 2). University Science Books.
- [36] Geohegan, D. B. (1992). Fast intensified-CCD photography of YBa₂Cu₃O_{7-x} laser ablation in vacuum and ambient oxygen. *Applied physics letters*, 60(22), 2732-2734. <https://doi.org/10.1063/1.106859>.

- [37] Scharf, T., & Krebs, H. U. (2002). Influence of inert gas pressure on deposition rate during pulsed laser deposition. *Applied Physics A*, 75(5), 551-554. <https://doi.org/10.1007/s00339-002-1442-4>.
- [38] Amoroso, S., Bruzzese, R., Spinelli, N., & Velotta, R. (1999). Characterization of laser-ablation plasmas. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 32(14), R131.
- [39] Chou, C. M., Lai, C. C., Chang, C. W., Wen, K. H., & Hsiao, V. K. (2017). Radio-frequency oxygen-plasma-enhanced pulsed laser deposition of IGZO films. *AIP Advances*, 7(7), 075309. <https://doi.org/10.1063/1.4994677>.
- [40] Rajendiran, S., Meehan, D., & Wagenaars, E. (2020). Plasma-Enhanced Pulsed Laser Deposition of copper oxide and zinc oxide thin films. *AIP Advances*. <https://doi.org/10.1063/5.0008938>.
- [41] Bourquard, F., Maddi, C., Donnet, C., Loir, A. S., Barnier, V., Wolski, K., & Garrelie, F. (2016). Effect of nitrogen surrounding gas and plasma assistance on nitrogen incorporation in aC: N films by femtosecond pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, 374, 104-111. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.039>.
- [42] Rossall, A. K., van den Berg, J. A., Meehan, D., Rajendiran, S., & Wagenaars, E. (2019). Analysis of plasma enhanced pulsed laser deposition of transition metal oxide thin films using medium energy ion scattering. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 450, 274-278. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.06.023>.
- [43] Lieberman, M. A., & Lichtenberg, A. J. (2005). *Principles of plasma discharges and materials processing*. John Wiley & Sons.
- [44] Chabert, P., & Braithwaite, N. (2011). *Physics of radio-frequency plasmas*. Cambridge University Press.
- [45] Perret, A., Chabert, P., Jolly, J., & Booth, J. P. (2005). Ion energy uniformity in high-frequency capacitive discharges. *Applied Physics Letters*, 86(2), 021501. <https://doi.org/10.1063/1.1848183>.
- [46] Wilczek, S., Schulze, J., Brinkmann, R. P., Donkó, Z., Trieschmann, J., & Mussenbrock, T. (2020). Electron dynamics in low pressure capacitively coupled radio frequency discharges. *Journal of Applied Physics*, 127(18), 181101. <https://doi.org/10.1063/5.0003114>.
- [47] Donkó, Z., Schulze, J., Czarnetzki, U., Derzsi, A., Hartmann, P., Korolov, I., & Schüngel, E. (2012). Fundamental investigations of capacitive radio frequency plasmas: simulations and experiments. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 54(12), 124003. <https://doi.org/10.1088/0741-3335/54/12/124003>.

- [48] Liu, Q., Liu, Y., Samir, T., & Ma, Z. (2014). Numerical study of effect of secondary electron emission on discharge characteristics in low pressure capacitive RF argon discharge. *Physics of Plasmas*, 21(8), 083511. <https://doi.org/10.1063/1.4894223>.
- [49] Raizer, Y. P., Shneider, M. N., & Yatsenko, N. A. (1995). *Radio-frequency capacitive discharges*. CRC press.
- [50] Martín, J. M. A. (Ed.). (2003). *Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones* (Vol. 11). Editorial CSIC-CSIC Press.
- [51] Eason, R. (Ed.). (2007). *Pulsed laser deposition of thin films: applications-led growth of functional materials*. John Wiley & Sons.
- [52] Document Number: HA-085-155 (2014). *ESPionSoft User Manual*.
- [53] Chen, F. F. (2003, June). Langmuir probe diagnostics. In *IEEE-ICOPS Meeting, Jeju, Korea* (Vol. 2, No. 6).
- [54] Cristoforetti, G., De Giacomo, A., Dell'Aglio, M., Legnaioli, S., Tognoni, E., Palleschi, V., & Omenetto, N. (2010). Local thermodynamic equilibrium in laser-induced breakdown spectroscopy: beyond the McWhirter criterion. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 65(1), 86-95. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2009.11.005>.
- [55] Griem, H. R. *Principles of Plasma Spectroscopy* (Cambridge University Press, Cambridge, 1997).
- [56] Avaria, G. (2008). *Caracterización Experimental de Descarga Capilar Pulsada*. Tesis de doctorado, Facultad de Física de la Pontificia Universidad Católica de Chile.
- [57] Ruiz, M. (2012). *Caracterización Temporal y Espacial de un Plasma de Carbón Generado por Láser en un Ambiente de Argón*. Tesis de doctorado, Facultad de Física de la Pontificia Universidad Católica de Chile.
- [58] Hutchinson, I. H. (2002). Principles of plasma diagnostics. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 44(12), 2603.
- [59] Raizer, Y. P., & Allen, J. E. (1997). Gas discharge physics (Vol. 2, pp. 11-13). Berlin: Springer.
- [60] Smith, H. B., Charles, C., & Boswell, R. W. (2003). Breakdown behavior in radio-frequency argon discharges. *Physics of Plasmas*, 10(3), 875-881. <https://doi.org/10.1063/1.1531615>.
- [61] Lisovskiy, V. A., & Yegorenkov, V. D. (1998). RF breakdown of low-pressure gas and a novel method for determination of electron-drift velocities in gases. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 31(23), 3349.
- [62] Itikawa, Y. (2006). Cross sections for electron collisions with nitrogen molecules. *Journal of physical and chemical reference data*, 35(1), 31-53. <https://doi.org/10.1063/1.1937426>.

- [63] Anjum, Z., Younus, M., & Rehman, N. U. (2020). Evolution of plasma parameters in capacitively coupled He–O₂/Ar mixture plasma generated at low pressure using 13.56 MHz generator. *Physica Scripta*, 95(4), 045403. <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ab687f>.
- [64] Abdel-Fattah, E., & Sugai, H. (2003). Electron heating mode transition observed in a very high frequency capacitive discharge. *Applied physics letters*, 83(8), 1533-1535. <https://doi.org/10.1063/1.1604941>.
- [65] Saikia, P., Bora, B., Schulze, J., & Bhuyan, H. (2018). Experimental study and analytical modelling of the effect of the driving frequencies on dual frequency capacitively coupled plasmas. *Physics of Plasmas*, 25(8), 083501. <https://doi.org/10.1063/1.5032296>.
- [66] Harilal, S. S., Bindhu, C. V., Tillack, M. S., Najmabadi, F., & Gaeris, A. C. (2002). Plume splitting and sharpening in laser-produced aluminium plasma. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 35(22), 2935.
- [67] Harilal, S. S., Bindhu, C. V., Tillack, M. S., Najmabadi, F., & Gaeris, A. C. (2003). Internal structure and expansion dynamics of laser ablation plumes into ambient gases. *Journal of applied physics*, 93(5), 2380-2388. <https://doi.org/10.1063/1.1544070>.
- [68] Sankar, P., Nivas, J. J., Smijesh, N., Tiwari, G. K., & Philip, R. (2017). Optical emission and dynamics of aluminum plasmas produced by ultrashort and short laser pulses. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32(6), 1177-1185. <https://doi.org/10.1039/c7ja00133a>.
- [69] Chapman, S., Cowling, T. G., & Burnett, D. (1990). *The mathematical theory of non-uniform gases: an account of the kinetic theory of viscosity, thermal conduction and diffusion in gases*. Cambridge university press.
- [70] Hussein, A. E., Diwakar, P. K., Harilal, S. S., & Hassanein, A. (2013). The role of laser wavelength on plasma generation and expansion of ablation plumes in air. *journal of applied physics*, 113(14), 143305. <https://doi.org/10.1063/1.4800925>.
- [71] Pearse, R. W. B., & Gaydon, A. G. (1976). *Identification of molecular spectra*. Chapman and Hall.
- [72] NIST Atomic Spectra Database (2019). <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>.
- [73] Godyak, V. A., Piejak, R. B., & Alexandrovich, B. M. (1999). Effective electron collision frequency and electrical conductivity of radio frequency plasmas. *Journal of applied physics*, 85(6), 3081-3083. <https://doi.org/10.1063/1.369646>.
- [74] Boulmer-Leborgne, C., Hermann, J., & Dubreuil, B. (1993). Plasma formation resulting from the interaction of a laser beam with a solid metal target in an ambient gas. *Plasma Sources Science and Technology*, 2(3), 219. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/2/3/013>.

- [75] Manrique, J., Aguilera, J. A., & Aragon, C. (2016). Experimental Stark widths and shifts of Ti II spectral lines. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 462(2), 1501-1507. <https://doi.org/10.1093/mnras/stw1641>.
- [76] Tankosić, D., Popović, L. Č., & Dimitrijević, M. S. (2001). Electron-impact Stark broadening parameters for Ti II and Ti III spectral lines. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 77(2), 277-310. <https://doi.org/10.1006/adnd.2000.0856>.
- [77] Hipp, M., Reiterer, P., Woisetschlaeger, J., Philipp, H., Pretzler, G., Fliesser, W., & Neger, T. (1999, August). Application of interferometric fringe evaluation software at Technical University Graz. In *Interferometry'99: Applications* (Vol. 3745, pp. 281-292). International Society for Optics and Photonics. <https://doi.org/10.1117/12.357789>.
- [78] Hipp, M., & Reiterer, P. (2003). User manual for IDEA 1.7. *Institut für Experimental Physik Technische Universität Graz*.
- [79] Guo, H., Chen, W., Shan, Y., Wang, W., Zhang, Z., & Jia, J. (2015). Microstructures and properties of titanium nitride films prepared by pulsed laser deposition at different substrate temperatures. *Applied Surface Science*, 357, 473-478. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.061>.
- [80] Saikia, P., Joseph, A., Rane, R., Saikia, B. K., & Mukherjee, S. (2013). Role of substrate and deposition conditions on the texture evolution of titanium nitride thin film on bare and plasma-nitrided high-speed steel. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 7(1), 66. <https://doi.org/10.1186/2251-7235-7-66>.
- [81] Cheng, Y. H., Tay, B. K., Lau, S. P., Kupfer, H., & Richter, F. (2002). Substrate bias dependence of Raman spectra for TiN films deposited by filtered cathodic vacuum arc. *Journal of applied physics*, 92(4), 1845-1849. <https://doi.org/10.1063/1.1491588>.
- [82] Constable, C. P., Yarwood, J., & Münz, W. D. (1999). Raman microscopic studies of PVD hard coatings. *Surface and Coatings Technology*, 116, 155-159. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00072-9](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00072-9).
- [83] Chen, C. C., Liang, N. T., Tse, W. S., Chen, I. Y., & Duh, J. G. (1994). Raman spectra of titanium nitride thin films. *Chinese journal of physics*, 32(2), 205-210.
- [84] Vasconcellos, M. A. Z., Hinrichs, R., Javorsky, C. S., Giuriatti, G., & Da Costa, J. B. (2007). Micro-Raman characterization of plasma nitrided Ti6Al4V-ELI. *Surface and Coatings Technology*, 202(2), 275-279. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.05.038>.
- [85] Rasic, D., Sachan, R., Chisholm, M. F., Prater, J., & Narayan, J. (2017). Room temperature growth of epitaxial titanium nitride films by pulsed laser deposition. *Crystal Growth & Design*, 17(12), 6634-6640. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01278>.
- [86] Cheng, Y. H., Tay, B. K., & Lau, S. P. (2002). Electrical properties of TiN films deposited by filtered cathodic vacuum arc. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 20(5), 2000-2006. <https://doi.org/10.1116/1.1505957>.

- [87] de Sousa, R. R., Sato, P. S., Viana, B. C., Alves Jr, C., Nishimoto, A., & Nascente, P. A. (2015). Cathodic cage plasma deposition of TiN and TiO₂ thin films on silicon substrates. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 33(4), 041502. <https://doi.org/10.1116/1.4919770>.
- [88] Höche, D., Schikora, H., Zutz, H., Emmel, A., Queitsch, R., & Schaaf, P. (2008). TiN-coating formation by pulsed Nd: YAG laser irradiation of titanium in nitrogen. *Journal of Coatings Technology and Research*, 5(4), 505-512. <https://doi.org/10.1007/s11998-008-9093-9>.
- [89] Pelleg, J., Zevin, L. Z., Lungo, S., & Croitoru, N. (1991). Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates. *Thin solid films*, 197(1-2), 117-128. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(91\)90225-M](https://doi.org/10.1016/0040-6090(91)90225-M).
- [90] Park, C. H., Sung, Y. M., & Lee, W. G. (1998). TiN hard coating prepared by sputter ion plating system with facing target sputtering source and RF discharge. *Thin Solid Films*, 312(1-2), 182-189. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00719-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00719-0).
- [91] McKenzie, D. R., McFall, W. D., Nguyen, H. H., & Yin, Y. (1996). Production of dense and oriented structures including titanium nitride by energetic condensation from plasmas. *Surface science*, 357, 954-960. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(96\)00298-1](https://doi.org/10.1016/0039-6028(96)00298-1).

Anexo A

Código para resolver la ecuación de difusión.

```
clear all
clc

%% last edition by J. C. Valenzuela, 2 Jan 2021

Ci=0.52; % Jg-1K-1 heat capacity
ke=21.9; % Wm-1K-1 thermal conductivity
R=0.265; % reflection index
alpha=0.061*1e9; % absorption coefficient
rho=4.52e6;% mass density g/m^3
D=ke/(rho*Ci);%diffusion coefficient

L=50/alpha;% target thickness
n=500; %number of spatial layer

T0=293; %initial material temperature
T1s=T0;% initial temperature left boundary
T2s=T0;% initial temperature right booundary

dx=L/n;

% max time step for stability
dtsb=dx^2/(2*D)

tfinal=2e-8; % simulation time
dt=dtsb; %time step
x=dx/2:dx:L-dx/2; % position vector

t=0:dt:tfinal;

% laser
I0=1.5e12; % laser peak intensity
wd=4.8e-9;% laser width
s=wd/(2*sqrt(2*log(2)));
I=I0*exp(-(t-2*wd).^2/(2*s^2));

T=ones(1,n)*T0;% initial condition
Tzt=ones(length(t),n)*T0;
dTdt=zeros(1,n);
```

```

% figure(1)

for j=1:length(t)
    for i=2:n-1
        dTdt(i)=D*( (T(i+1)-2*T(i)+T(i-1))/dx^2 )+(1-R)*alpha/(rho*Ci)*(I(j)-I(1))*exp(-
alpha*x(i));
    end
    %dTdt(1)=D*(-(T(1)-T1s)/dx^2+(T(2)-T(1))/dx^2)+(1-R)*alpha/(rho*Ci)*(I(j)-
I(1))*exp(-alpha*x(1));

    %dTdt(1)=D*( (T(2)-2*T(1)+T1s)/dx^2 );
    dTdt(1)=2*D*(T(2)-T(1))/dx^2+(1-R)*alpha/(rho*Ci)*(I(j)-I(1))*exp(-alpha*x(1));
    dTdt(n)=D*( (T2s-2*T(n)+T(n-1))/dx^2 )+(1-R)*alpha/(rho*Ci)*(I(j)-I(1))*exp(-
alpha*x(n));

    %T(j)=;
    T=T+dTdt*dt;
    Tzt(j,:)=T(:);
end

% plot T
tp=11.4e-9;
[d, it]=min(abs(t-tp)); % find index it such as t(it)=tp

figure(1)
PLOTDEFAULTS
plot(x*1e6,Tzt(it,:),'linewidth',3)
% axis([0 L*1e6 T0 10*T0])
xlim([0 L*1e6])
xlabel('position/\mu m')
ylabel('temperature/K')

% plot position
xp=2e-8;
[d, ix]=min(abs(x-xp));% find index ix such as x(ix)=xp

figure(2)
PLOTDEFAULTS
plot(t*1e9,Tzt(:,ix),'linewidth',3)
% axis([0 tfinal*1e9 T0 12*T0])
xlim([0 tfinal*1e9])
xlabel('times/ns')
ylabel('temperature/K')
% save('A','Tzt','-ascii')

```

Anexo B

Resultados preliminares de la propagación de plasma de titanio en una atmósfera de acetileno.

Un análisis similar al hecho en la sección 4.2 se hizo al usar una atmósfera de acetileno. El primer paso fue identificar cuáles líneas de emisión cambiaban al variar la potencia de plasma RF. En la figura B1, muestra el espectro observado a 100 ns en diferentes potencias de la fuente. Se puede notar que existen diferencias significativas en la línea de carbono una vez ionizado C II (426.7 nm), la cual aumenta en función de la potencia aplicada. Por otro lado, la figura B2, muestra el espectro observado para el titanio en un tiempo 300 ns correspondientes a las líneas de titanio una vez ionizado, el cual es similar al obtenido en la figura 4.6 al utilizar una atmósfera de nitrógeno. Sin embargo, al usar acetileno se muestra una clara disminución de las líneas de titanio con el aumento de la potencia. Lo cual puede deberse a que los iones se están combinando con las especies presentes en el plasma RF.

Para estudiar la evolución en el tiempo, se hizo el seguimiento de las líneas C II (426.7 nm) y Ti II (454.9 nm) a diferentes potencias del plasma y diferentes presiones.

Cuando se utiliza un entorno de plasma de acetileno, efectos similares al usar el nitrógeno. Se observa que la intensidad de la línea C II (426.7 nm) aumenta con la potencia de RF mientras que la línea T II (454.9 nm) disminuye, como se muestra en la figura B3a y la Figura B3b. Además, al aumentar la presión, aumenta la intensidad de las líneas Ti II (454.9 nm) y C II (426.7 nm), ver figura B4a y B4b. Sin embargo, existen dos diferencias con respecto al uso de un ambiente de nitrógeno. La primera es que el efecto del plasma RF y la presión es más pronunciado cuando se usa ambiente de acetileno debido a que la energía de disociación del acetileno es menor que la del nitrógeno, es decir 9.7 y 6.4 eV, respectivamente. La segunda diferencia es que cuando se usa nitrógeno, la línea N II desaparece a los 70 ns, antes de que comience la línea Ti II. Mientras que, al usar acetileno, se observa que las líneas de C II y Ti II coexisten en un intervalo de 100-250 ns o más, lo que podría promover la formación

de compuestos entre titanio y carbono. Para corroborar esta hipótesis, es necesario hacer deposiciones en diferentes condiciones de operación y medir la concentración de carbono en las muestras.

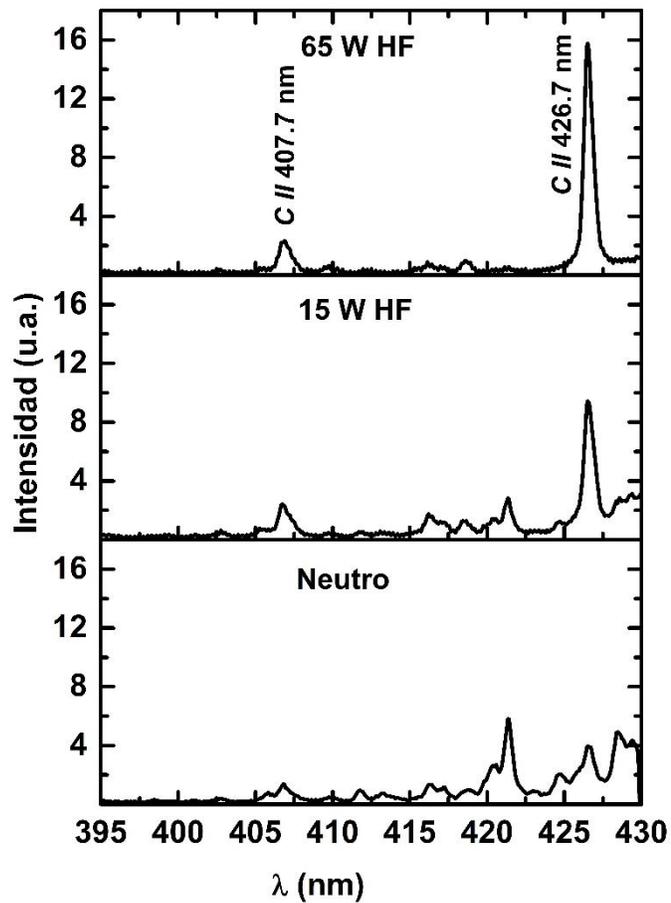


Figura B1. Espectro de carbono observado a 100 ns al usar 50 mTorr de acetileno en los diferentes modos de operación del plasma RF: neutro, 15 WHF y 65 WHF.

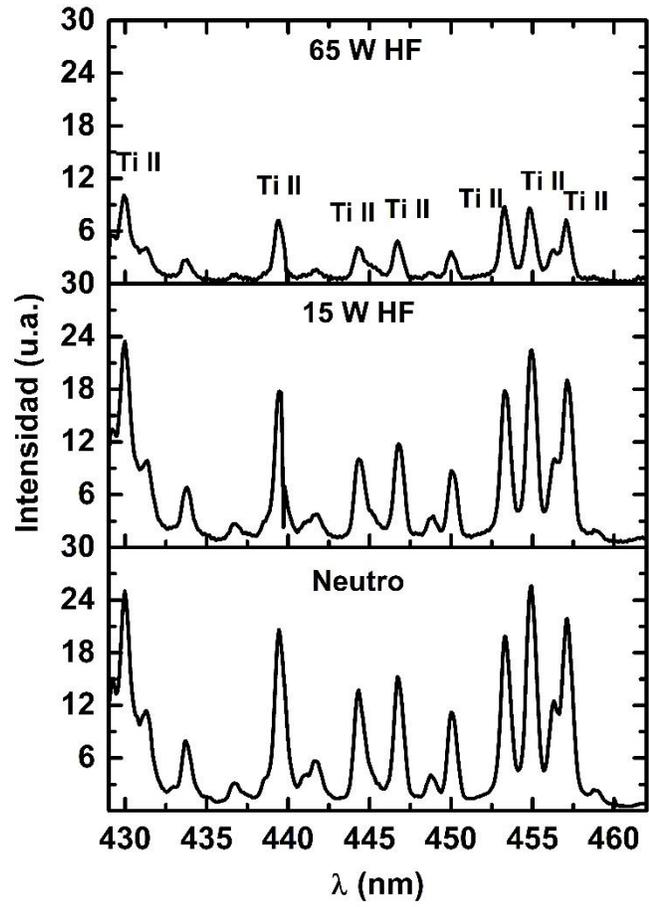


Figura B2. Espectro de titanio observado a 300 ns al usar 50 mTorr de acetileno en los diferentes modos de operación del plasma RF: neutro, 15 WHF y 65 WHF.

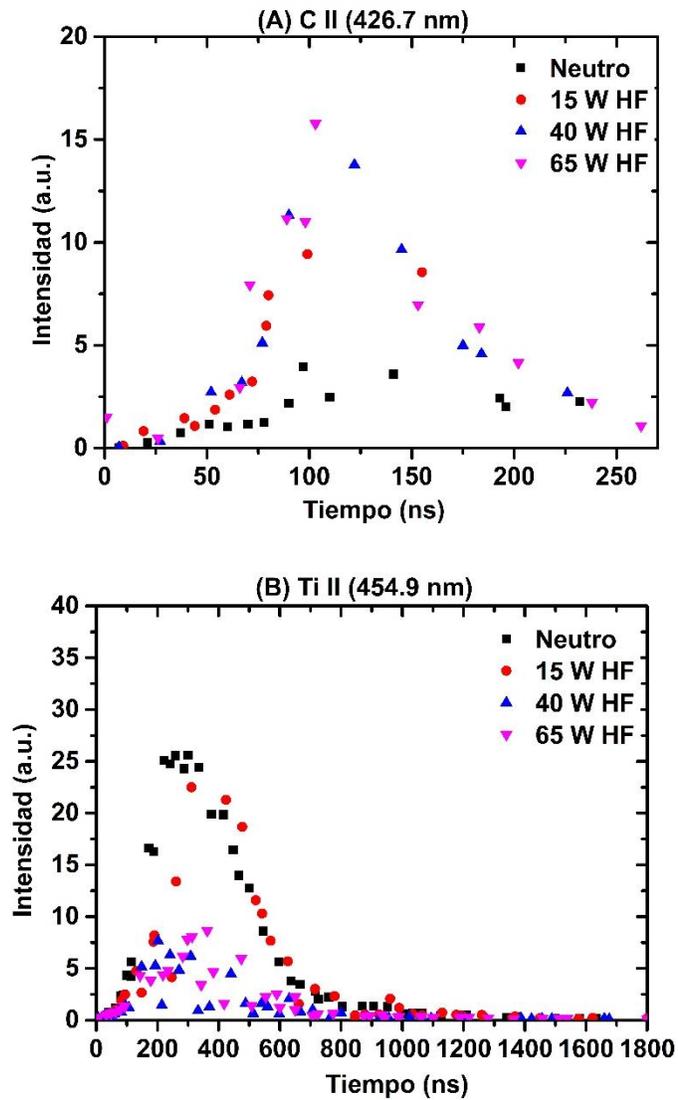


Figura B3. Evolución temporal de las líneas de emisión A) C II (426.7 nm) y B) Ti II (454.9 nm) en los diferentes modos de operación del plasma RF: neutro, 15 WHF, 40 WHF y 65 WHF.

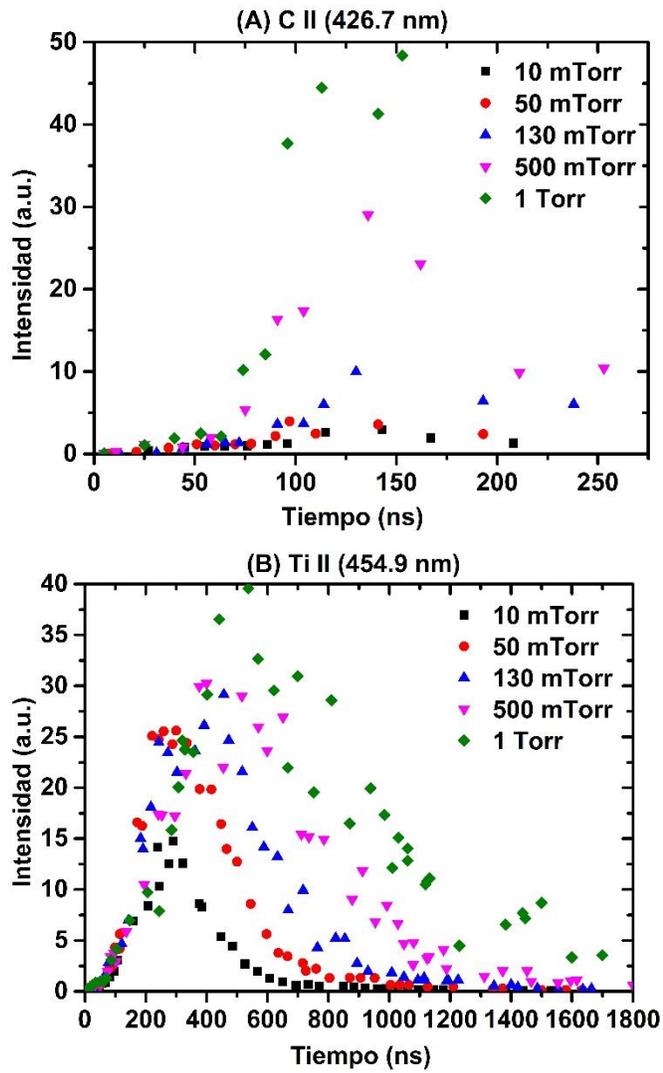


Figura B4. Evolución temporal de las líneas de emisión A) C II (426.7 nm) y B) Ti II (454.9 nm) a diferentes presiones de acetileno.

Anexo C

Publicaciones en revistas.

Escalona, M., Bhuyan, H., Valenzuela, J. C., Ibacache, S., Wyndham, E., Favre, M., ... & Wagenaars, E. (2021). “Comparative study on the dynamics and the composition between a pulsed laser deposition (PLD) and a plasma enhanced PLD (PE-PLD)”. *Results in Physics*, 104066.

Escalona, M., Bhuyan, H., Ibacache, S., Retamal, M. J., Saikia, P., Borgohain, C., ... & Wyndham, E. (2021). “Study of titanium nitride film growth by plasma enhanced pulsed laser deposition at different experimental conditions”. *Surface and Coatings Technology*, 405, 126492.

Gence, L., **Escalona, M.**, Castillo, C., Quero, F., Saikia, P., Wheatley, R., ... & Bhuyan, H. (2019). “Wrinkled titanium nitride nanocomposite for robust bendable electrodes”. *Nanotechnology*, 30(49), 495705.

Saikia, P., Bhuyan, H., Yap, S. L., **Escalona, M.**, Favre, M., Wyndham, E., & Schulze, J. (2019). “Experimental investigations of the effect of the neutral gas pressure on the separate control of ion energy and flux in dual frequency capacitively coupled plasmas”. *Physics of Plasmas*, 26(8), 083505.

Saikia, P., Bhuyan, H., **Escalona, M.**, Favre, M., Bora, B., Kakati, M., ... & Schulze, J. (2018). “The electrical asymmetry effect in a multi frequency geometrically asymmetric capacitively coupled plasma: A study by a nonlinear global model”. *Journal of Applied Physics*, 123(18), 183303.

Saikia, P., Bhuyan, H., **Escalona, M.**, Favre, M., Rawat, R. S., & Wyndham, E. (2018). “A nonlinear global model of single frequency capacitively coupled plasma and its experimental validation”. *AIP Advances*, 8(4), 045113.

Saikia, P., Bhuyan, H., **Escalona, M.**, Favre, M., Wyndham, E., Maze, J., & Schulze, J. (2018). “Study of dual radio frequency capacitively coupled plasma: an analytical treatment matched to an experiment”. *Plasma Sources Science and Technology*, 27(1), 015014.