ESTUDIO DE LA DEPOSICIÓN ASISTIDA POR PLASMA DE LÁMINAS DELGADAS DE ÓXIDO DE SILICIO Y SILICONAS

Ángel Yanguas Gil

Sevilla, Octubre 2005

TESIS DOCTORAL

Estudio de la Deposición Asistida por Plasma de Láminas Delgadas de Óxido de Silicio y Siliconas

Ángel Yanguas Gil

Trabajo presentado para optar al grado de
Doctor en Ciencias Físicas

Sevilla, Noviembre 2005

Fdo. Ángel Yanguas Gil

Directores de la Tesis Doctoral:

Dr. José Cotrino Bautista

Dr. Agustín Rodríguez González-Elipe

...

A mis padres y a Pablo
A Elsa

A university is very much like a coral reef. It provides calm waters and food particles for delicate yet marvelously constructed organisms that could not possibly survive in the pounding surf of reality, where people ask questions like 'Is what you do of any use?'

Terry Pratchett

This is not the end. It is not even the beginning of the end. But it is, perhaps, the end of the beginning.

Winston Churchill

Esta Tesis ha sido realizada en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC - Universidad de Sevilla) dentro del grupo 'Superficies, Intercaras y Láminas Delgadas' bajo la supervisión de los doctores José Cotrino Bautista y Agustín Rodríguez González-Elipe.

El trabajo presentado ha dado lugar a las siguientes publicaciones aceptadas:

- *Collisional radiative model of an argon atmospheric capillary surface-wave discharge*, A. Yanguas-Gil, J. Cotrino y A. R. González-Elipe, Phys. Plasmas **11**, 5497 (2004).
- *An update of argon inelastic cross sections for plasma discharges*, A. Yanguas-Gil, J. Cotrino y L. L. Alves, J. Phys. D: Appl. Phys. **38**, 1588 (2005).
- *Influence of the excited states on the electron-energy distribution function in low-pressure microwave argon plasmas*, A. Yanguas-Gil, J. Cotrino y A. R. González-Elipe, Phys. Rev. E **72**, 016401 (2005).
- *Growth mechanisms of* SiO_2 *thin films prepared for plasma enhanced chemical vapour deposition*, A. Yanguas-Gil, J. Cotrino, F. Yubero y A. R. González-Elipe, Surf. Coatings Technol. **200**, 881 (2005).

Los siguiente trabajos están pendientes de publicación:

- *Kinetic study of the 4s excited configuration in low-pressure argon discharges*, A. Yanguas-Gil, J. Cotrino y A. R. González-Elipe.
- *Measuring the electron temperature by optical emission spectroscopy in two temperature plasmas at atmospheric pressure: a critical approach*, A. Yanguas-Gil, J. Cotrino y A. R. González-Elipe.
- *Global model of a low pressure ECR oxygen plasma used in the deposition of* SiO_2 *thin films*, A. Yanguas-Gil, J. Cotrino y A. R. González-Elipe.
- *Plasma chemistry and tetramethylsilane fragmentation in* $SiO_xC_yH_z$ *plasma enhanced chemical vapor deposition*, A. Yanguas-Gil, A. Barranco, J. Cotrino, P. A. Gröning y A. R. González-Elipe.

- *Influence of the angular distribution function in the microstructure and the anomalous scaling of thin films*, A. Yanguas-Gil, J. Cotrino, A. Barranco y A. R. González-Elipe.

Otros trabajos publicados durante la realización de la Tesis:

- *Reforming of ethanol in a microwave surface-wave plasma discharge*, A. Yanguas-Gil, J. L. Hueso, J. Cotrino, A. Caballero and A. R. González-Elipe, Appl. Phys. Lett. **85**, 4004 (2004).

Agradecimientos

Los agradecimientos no son sólo posiblemente la parte más entretenida de una tesis para el que la lee, sino también para el que la escribe. Cuatro años dan para mucho, es mucha la gente a la que conoces y, afortunadamente, es mucha la gente que te ayuda.

En primer lugar me gustaría agradecer a mis directores de Tesis, el Dr. José Cotrino Bautista y el Dr. Agustín Rodríguez González-Elipe, su dedicación, apoyo, consejo, entusiasmo y paciencia conmigo. Asimismo, les agradezco que me hayan hecho un hueco dentro del grupo Superficies Intercaras y Láminas Delgadas y que hayan puesto a mi disposición todos los medios humanos y materiales necesarios para poder llevar a cabo esta Tesis. Evidentemente, no podría haber realizado todo este trabajo (ni haber conocido tanto mundo) de no haber sido por ellos.

También me gustaría expresar mi agradecimiento a los doctores A. Barranco, A. Caballero, J. P. Espinós, J. P. Holgado y F. Yubero del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, a los doctores Luis Lemos Alves y Francisco Marques Días del Instituto Superior Técnico de Lisboa, al Dr. Pier Angelo Gröning del EMPA y a los doctores Richard M. Lambert y Mintcho Tichov de la Universidad de Cambridge. La posibilidad de trabajar al lado de tantos investigadores dedicados a temas tan distintos es un privilegio al alcance de muy pocos. Asimismo, al Dr. A. Barranco le agradezco que me haya dejado invadir su vida durante dos meses en Suiza y que me haya dado la oportunidad de conducir durante un día y medio desde Thun (Suiza) hasta Sevilla.

Y qué decir de los compañeros de laboratorio... Simplemente que sois los mejores, desde los que ya estaban cuando llegué, como Ana, Ani, Jorge, Paco, Raúl y Víctor Rico, hasta como los que habéis llegado más tarde, como Ana, Carmen, Javi, Marcela, Oliver y Víctor (aunque realmente siempre has estado ahí), pero sobre todo a las personas que han vivido a la vez que yo todo el proceso de realizar una Tesis durante estos cuatro años: Catina, Diego, Flora (perdón, doctora Carrera) y Jose. Todos habéis hecho que cada día de trabajo mereciera la pena y me marcho de Sevilla con la satisfacción de saber que no sólo me llevo conmigo (espero) una Tesis Doctoral, sino también verdaderos amigos.

También me gustaría agradecer a toda esa gente (abuelos, tíos, primos y amigos de toda la vida) que no me hayan retirado la palabra a pesar de no haberme visto

el pelo durante estos cuatro años (al final va a ser verdad que estaba haciendo la Tesis...), aunque posiblemente ha sido mi familia quien se ha llevado la peor parte: a mi madre, mi padre y a Pablo les agradezco su comprensión y su paciencia (lo sé, sigo siendo un desastre...), su apoyo, su cariño y sobre todo el que hayan aceptado con resignación tener que convivir con un fantasma.

Finalmente me quedo sin palabras al referirme a la persona más importante de todas. Elsa, gracias por tu amor y tu cariño, por tu ayuda, tus consejos, por tu comprensión, por tus ánimos, tus críticas, por devolverme la ilusión, pero sobre todo, gracias por hacer del trabajo algo secundario en mi vida comparado contigo.

Oook.

ÍNDICE

1 Introducción y antecedentes **1**

1.1 Deposición asistida por plasma de láminas delgadas 3

1.2 Cinética de descargas a baja presión 4

1.2.1 Introducción 4

1.2.2 Cinética de los electrones 5

1.2.3 Cinética de las partículas pesadas 7

1.2.4 Reacciones superficiales 8

1.3 Descargas de microondas 10

1.4 Deposición asistida por plasma de láminas delgadas de óxido de silicio y siliconas 12

1.5 Modelos de descargas aplicadas a la deposición de láminas delgadas . 14

1.6 Objetivos y estructura de la Tesis 16

Referencias 18

2 Plasmas de argón a baja y alta presión **21**

2.1 Introducción 23

2.2 Modelo colisional radiativo de argón 25

2.2.1 Procesos considerados 25

2.2.2 Secciones eficaces 28

2.3 Descargas a baja presión: influencia de los estados excitados en la FDEE 42

2.3.1 Cálculo de la función de distribución de de energía de los electrones 43

2.3.2 Influencia de los estados excitados en la FDEE 46

2.3.3 Cinética a baja presión de los estados excitados 51

2.4 Descargas a presión atmosférica: cinética de los estados excitados . . 55

2.5 Conclusiones 61

Referencias 61

3 Plasmas de Ar/O_2 en condiciones ECR **67**
3.1 Introducción . . . 69
3.2 Modelo de un plasma ECR . . . 70
3.2.1 Ecuaciones del modelo global . . . 72
3.2.2 Plasma de argón . . . 76
3.2.3 Plasma de oxígeno . . . 78
3.2.4 Mezclas Ar/O_2 . . . 82
3.3 Aplicación del modelo ECR a un reactor de tipo SLAN . . . 83
3.3.1 Descripción del dispositivo experimental . . . 83
3.3.2 Resultados del modelo para un plasma de Ar . . . 84
3.3.3 Resultados del modelo para un plasma de O_2 . . . 89
3.3.4 Resultados para mezclas Ar/O_2 . . . 95
3.4 Aplicación del modelo global al proceso de deposición en plasmas O_2/precursor . . . 97
3.4.1 Estudio de la influencia del precursor en la descarga . . . 98
3.4.2 Distribución del precursor en el plasma . . . 101
3.4.3 Estudio de la velocidad de deposición en mezclas O_2/$SiCl(CH_3)_3$ 104
3.4.4 Discusión . . . 105
3.5 Conclusiones . . . 107
Referencias . . . 108

4 Deposición de láminas delgadas de SiO_2 y $SiO_xH_yO_z$ en plasmas de Ar/O_2/tetrametilsilano **111**
4.1 Introducción . . . 113
4.2 Diseño experimental . . . 113
4.3 Descargas de Ar/O_2 . . . 116
4.4 Descargas en O_2/TMS . . . 119
4.4.1 Diagnosis del plasma . . . 119
4.4.2 Caracterización de las láminas delgadas . . . 126
4.5 Descargas de Ar/O_2/TMS . . . 134
4.6 Discusión de los resultados . . . 137
4.6.1 Fragmentación y oxidación del tetrametilsilano . . . 137
4.6.2 Procesos secundarios . . . 141
4.6.3 Procesos superficiales: composición química de las láminas delgadas . . . 142
4.6.4 Modelo simplificado del proceso de deposición . . . 144

Referencias 146

5 Crecimiento de láminas de SiO_2 y $SiO_xC_yH_z$ por PECVD: cinética superficial y teoría del escalado dinámico 149

5.1 Introducción 151
5.2 Teoría del escalado dinámico 152
5.2.1 Fundamento teórico 153
5.2.2 Determininación experimental de los exponentes 157
5.3 Láminas delgadas de SiO_2 y $SiO_xC_yH_z$ crecidas por PECVD en un reactor de microondas en condiciones ECR 159
5.3.1 Sistema experimental 159
5.3.2 Protocolo de análisis 159
5.3.3 Resultados experimentales 160
5.4 Láminas delgadas de SiO_2 crecidas por PECVD en un reactor de microondas de onda de superficie 173
5.4.1 Sistema experimental 173
5.4.2 Resultados 175
5.5 Simulación del proceso de crecimiento mediante técnicas de Monte Carlo 183
5.5.1 Introducción 183
5.5.2 Simulación del proceso de crecimiento en superficies con reactividad superficial: aproximación monoparticular 187
5.6 Conclusiones 198
Referencias 199

6 Conclusiones 203

Índice de Figuras

1.1 Forma típica del potencial de interacción entre una partícula y una superficie en función de la distancia r a la misma 9

1.2 Reactores de plasma de microondas: (a) generado por una onda de superficie (b) generado por un sistema de antenas 11

1.3 Densidades electrónicas en un reactor con y sin sistema ECR (de Korcec *et al.*[20]) 12

2.1 Coeficientes de excitación de los estados $4s$ para el argón: (a) Estados metaestables; (b) Estados radiativos. En todos los casos se presenta la comparación con los datos experimentales de Tachibana[23] 33

2.2 Coeficiente de excitación total para la configuración $4p$ del argón: comparación entre los resultados del modelo y los datos experimentales de Tachibana[23] 34

2.3 Coeficiente de ionización de Townsend para el argón y su comparación con distintas medidas experimentales[35] 34

2.4 Comparación entre las medidas experimentales de Boffard con las secciones eficaces calculadas a partir de Kimura (línea de puntos) y Bretagne (línea continua): (a) $4s'[1/2]_0 \longrightarrow 4p'[1/2]_1$; (b) $4s'[1/2]_0 \longrightarrow 4p'[3/2]_1$; (c) $4s[3/2]_2 \longrightarrow 4p'[1/2]_1$; (d) $4s[3/2]_2 \longrightarrow 4p'[3/2]_2$. 37

2.5 Comparación entre las secciones dadas por Bogaerts *et al.*[13] y los valores teóricos de Bartschat *et al.*[41] para dos transiciones: (a) $4s[3/2]_2 \longrightarrow 4s[3/2]_1$; (b) $4s[3/2]_2 \longrightarrow 4s'[1/2]_0$. 39

2.6 Coeficientes de las secciones eficaces de excitación $np \rightarrow n'p$ calculados por Kimura *et al.*[38] 40

2.7 Variación de T_e en función de la presión por efecto de los estados excitados ($E/N = 10^2$ Td, $\omega/N = 10^{-12}$ s^{-1}m^3 y $n_e/N = 10^{-5}$) 48

2.8 Variación de la FDEE con el grado de ionización: (a) despreciando y (b) considerando la influencia de los estados excitados 48

2.9 Variación de la función de distribución con el grado de ionización . . 49

2.10 Variación de T_e en función de E/N y n_e/N (a) despreciando y (b) considerando la influencia de los estados excitados 50

2.11 Poblaciones de los estados excitados para dos grados de ionización ($E/N = 10^2$ Td, $p = 1$ mbar) 51

2.12 (a) Evolución de T^* y T_e con el grado de disociación; (b) Poblaciones relativas a los valores de equilibrio 53

2.13 Evolución de los estados $4s$: (a) En función del campo reducido E/N ($n_e/N = 10^{-5}$); (b) En función del grado de ionización n_e/N ($E/N = 10^2$ Td) 55

2.14 Temperaturas de excitación calculadas por el modelo en función de la temperatura electrónica T_e. La línea recta corresponde a la igualdad $T_{exc} = T_e$. 57

2.15 Plots Boltzmann de los estados excitados considerando y despreciando las interacciones inelásticas por impacto de los neutros ($T_e = 0.60$ eV, $T_0 = 1300$ K) 58

2.16 Evolución de la temperatura de excitación con T_e para dos densidades electrónicas: (a) 3x10^{20} m^{-3}; (b) 6x10^{20} m^{-3} 60

2.17 Influencia del ion Ar_2^+ en la población de los estados excitados ($T_e = 0.65$ eV, $n_e = 6 \times 10^{20}$ m^{-3}) 61

3.1 Esquema del reactor ECR de microondas SLAN 83

3.2 Valores de densidad electrónica para una descarga de argón en función de la presión: (a) Influencia de la potencia ($T_0 = 300$K); (b) Influencia de la temperatura del gas ($P = 150$ W) 85

3.3 Valores de la temperatura electrónica T_e para una descarga de argón en función de la presión: (a) Influencia de la potencia ($T_0 = 300$K); (b) Influencia de la temperatura del gas ($P = 150$ W) 85

3.4 Variación de las poblaciones de los estados $4s$ con la presión ($T_0 = 300$ K, $P = 150$ W): $^3P_2$ ($n = 1$, metaestable); $^3P_1$ ($n = 2$, radiativo); $^3P_0$ ($n = 3$, metaestable); $^1P_1$ ($n = 4$, radiativo) 86

3.5 Espectro de emisión de un plasma de Ar 87

3.6 Comparación entre la población del nivel $i = 12$ predicha por el modelo con la intensidad medida experimentalmente de la línea 738 nm del Argón 88

3.7 Comparación entre la población del nivel $i = 21$ predicha por el modelo con la intensidad medida experimentalmente de la línea 415 nm del Argón 88
3.8 Temperatura de la pared (cara externa del cuarzo) para un plasma de oxígeno en el reactor SLAN 90
3.9 Variación de la densidad electrónica con la presión: (a) Influencia de la potencia (300 K); (b) Influencia de la temperatura del gas (150 W) 90
3.10 Variación de la temperatura electrónica con la presión: (a) Influencia de la potencia (300 K); (b) Influencia de la temperatura del gas (150 W) 91
3.11 Comparación entre los valores de n_e y T_e en una descarga de argón y una de oxígeno (150 W, 300 K) 91
3.12 Variación de la población de oxígeno atómico n_O con la presión: (a) Influencia de la potencia (300 K); (b) Influencia de la temperatura del gas (150 W) 92
3.13 Poblaciones de las distintas especies consideradas en el modelo para una potencia incidente $P = 150$ W y una temperatura del gas $T_0 = 300$ (a) Especies neutras; (b) Iones 93
3.14 Población del nivel excitado $i = 5$ del oxígeno atómico en función de la presión. Comparación con los datos de OES 94
3.15 Población del nivel excitado $i = 6$ del oxígeno atómico en función de la presión. Comparación con los datos de OES 95
3.16 Variación de la densidad electrónica en función de la concentración de oxígeno en la descarga ($p = 1$ Pa, $P = 150$ W) 96
3.17 Densidad relativa de los iones en una descarga de Ar/O_2 ($p = 1$ Pa, $P = 150W$) 97
3.18 Influencia del precursor en la densidad electrónica en una descarga de oxígeno ($p = 1$ Pa, $P = 150W$) 99
3.19 Influencia del precursor en la energía media de los electrones en una descarga de oxígeno ($p = 1$ Pa, $P = 150W$) 100
3.20 Influencia del precursor en la población de oxígeno atómico en una descarga de oxígeno ($p = 1$ Pa, $P = 150W$) 101
3.21 Distribución espacial de la densidada normalizada de precursor n/n_0 en una descarga de oxígeno para dos valores del parámetro γ_0: (a) $\gamma_0 = 10^3$; (b) $\gamma_0 = 10^4$ 103

3.22 Velocidad de deposición experimental obtenida en mezclas $O_2/SiCl(CH_3)_3$ en el reactor SLAN[4] 104
3.23 Variación con la presión de las frecuencias de ionización disociativa ν_e y de abstracción de hidrógeno por impacto con el oxígeno atómico ν_O ($P = 150$ W) 106

4.1 Esquema del reactor ECR de microondas 114
4.2 Esquema del interior de un Plasma Process Monitor PPM 421 de Balzers 115
4.3 Concentraciones relativas determinadas por espectrometría de masas de los iones Ar^+ y O_2^+ en una descarga de Ar/O_2 ($P = 400$ W, $p = 1$ Pa) 117
4.4 Espectro de emisión obtenido en una descarga de Ar/O_2 con un 80% de oxígeno ($P = 400$ W, $p = 1$ Pa) 117
4.5 Comparación entre la población de oxígeno atómico obtenida por el modelo de oxígeno descrito en el Capítulo 3 para el reactor SLAN y para el reactor ECR en acero, considerando dos coeficientes de recombinación del O en el acero: $\gamma_O = 0.1$ y $\gamma_O = 0.5$ ($p = 1$ Pa) . . . 118
4.6 Intensidades de los iones obtenidas en mezclas O_2/TMS para tres concentraciones de oxígeno distintas en la descarga: 50% (superior) 30% (intermedia) y 0% (inferior); ($P = 400$ W, $p = 1$ Pa) 122
4.7 Espectro de emisión de un plasma de TMS puro ($P = 400$ W, $p = 1$ Pa) 123
4.8 Evolución de las intensidades relativas de los principales iones en función de la concentración de oxígeno en la descarga ($P = 400$ W, $p = 1$ Pa) 123
4.9 Función de distribución de energía de los iones: (a) Energía media del ion $Si(CH_3)_3^+$ en función de la concentración de oxígeno en el plasma; (b) Comparación de las funciones de distribución de energía de dos iones: $Si(CH_3)_3^+$ y O_2^+ ($P = 400$ W, $p = 1$ Pa) 124
4.10 Velocidad de deposición en función de la concentración de oxígeno en mezclas O_2/TMS ($P = 400$ W, $p = 1$ Pa) 126
4.11 Espectros de FT-IR de muestras depositadas en mezclas O_2/TMS para diferentes concentraciones de oxígeno ($P = 400$ W, $p = 1$ Pa) . . 127
4.12 Espectros XPS de fotoemisión obtenidos ($P = 400$ W, $p = 1$ Pa) . . . 129

4.13 Composición superficial de las muestras obtenidas en función de la concentración de oxígeno en la descarga ($P = 400$ W, $p = 1$ Pa): (a) Composición de las muestras (b) Cociente Carbono-Oxígeno de las mismas 130
4.14 Posición del pico de fotoemisión correspondiente al Si 2p para muestras obtenidas a distintas concentraciones de oxígeno ($P = 400$ W, $p = 1$ Pa) 131
4.15 Descomposición en componentes del pico de fotoemisión correspondiente al Si 2p para muestras obtenidas a distintas concentraciones de oxígeno en el plasma ($P = 400$ W, $p = 1$ Pa) 132
4.16 Imágenes de AFM de dos muestras de espesores semejantes con diferente composición: (a) Si:C:H ($R = 0$); (b) SiO_2 ($R = 0.5$) ($P = 400$ W, $p = 1$ Pa) 133
4.17 Principales iones detectados en función de la presencia de Ar en plasmas de Ar/O_2/TMS ($P = 400$ W, $p = 1$ Pa) 134
4.18 Velocidad de deposición en función de la concentración de oxígeno en mezclas Ar/O_2/TMS ($P = 400$ W, $p = 1$ Pa) 135
4.19 Velocidad de deposición en función de la concentración de Ar en mezclas Ar/TMS ($P = 400$ W, $p = 1$ Pa) 136
4.20 Composición superficial de las muestras crecidas en plasmas de Ar/O_2/TMS en función de la concentración de oxígeno en las mismas ($P = 400$ W, $p = 1$ Pa) 136
4.21 Imagen de AFM de la superficie de una lámina delgada de SiO_2 (165 nm) crecida en presencia de Ar ($R_{Ar} = 0.1$, $P = 400$ W, $p = 1$ Pa) . . 137
4.22 Topografía superficial para láminas de Si:C:H crecidas en plasmas de TMS: (a) 0% Ar; (b) 75% Ar ($P = 400$ W, $p = 1$ Pa) 138
4.23 Cociente C/O superficial de las muestras depositadas en mezclas Ar/O_2/TMS y O_2/TMS ($P = 400$ W, $p = 1$ Pa). En este último caso se incluyen los resultados correspondientes a dos posiciones distintas del portasustratos 143
4.24 Velocidad de deposición en un plasma de TMS puro en función de la presión ($P = 400$ W) 146

5.1 Evolución de la topografía superficial de láminas delgadas de SiO_2 en función del tiempo de deposición (1 Pa, 400 W) 161

5.2 Perfiles de línea de láminas delgadas de SiO_2 en función del tiempo de deposición: (a) 30 min; (b) 1 h; (c) 2 h (1 Pa, 400 W) 162
5.3 Función de distribución de alturas de los puntos de las superficies de láminas delgadas de SiO_2 en función del tiempo de deposición: (a) 30 min; (b) 1 h; (c) 2 h (1 Pa, 400 W) 162
5.4 Evolución de la topografía superficial de láminas delgadas de Si:C:H en función del tiempo de deposición (1 Pa, 400 W) 163
5.5 Perfiles de línea de láminas delgadas de Si:C:H en función del tiempo de deposición: (a) 5 min; (b) 15 min; (c) 30 min; (d) 60 min (1 Pa, 400 W) 164
5.6 Función de distribución de alturas de los puntos de las superficies de láminas delgadas de Si:C:H en función del tiempo de deposición: (a) 5 min; (b) 15 min; (c) 60 min (1 Pa, 400 W) 164
5.7 Evolución de la rugosidad con el tiempo de deposición para muestras de SiO_2 y Si:C:H crecidas en un plasma ECR (1 Pa, 400 W) 165
5.8 Evolución de la rugosidad con la escala de medida para distintos tiempos de deposición: (a) SiO_2; (b) Si:C:H (1 Pa, 400 W) 166
5.9 Evolución de la rugosidad para dos escalas de medida distintas: $L =$ 62.5 nm y $L = 1000$ nm (1 Pa, 400 W) 168
5.10 Dependencia del exponente β medido con la escala de medida para muestras de SiO_2 y Si:C:H (1 Pa, 400 W) 168
5.11 Función de correlación $C(L)$ para distintos tiempos de deposición: (a) SiO_2; (b) Si:C:H (1 Pa, 400 W) 170
5.12 Densidad de Potencia Espectral de las superficies de SiO_2 crecidas en una descarga ECR (1 Pa, 400 W) 171
5.13 Densidad de Potencia Espectral de las superficies de Si:C:H crecidas en una descarga ECR (1 Pa, 400 W) 172
5.14 Esquema del reactor de plasma generado por onda de superficie . . . 174
5.15 Espectros de infrarrojos obtenidos para las muestras crecidas en remoto (120 W) 176
5.16 Evolución de topografía de las muestras crecidas en remoto en función del tiempo de deposición (15 Pa, 120 W) 176
5.17 Perfiles de línea de las muestras crecidas en remoto en función del tiempo de deposición: (a) $t = 0.5$ h; (b) $t = 1$ h; (c) $t = 2$ h; (d) $t = 3$ h (15 Pa, 120 W) 177

5.18 Evolución de topografía de las muestras crecidas en el plasma en función del tiempo de deposición (15 Pa, 120 W) 178
5.19 Perfiles de línea de las muestras crecidas en el plasma en función del tiempo de deposición (a) $t = 1$ min; (b) $t = 2$ min; (c) $t = 5$ min (15 Pa, 120 W) 178
5.20 Evolución de la rugosidad en función del tiempo de deposición para las muestras depositadas: (a) serie crecida en remoto; (b) serie crecida en el plasma (15 Pa, 120 W) 179
5.21 Curvas de densidad de potencia espectral $PSD(k)$ para las muestras depositadas en función del tiempo de deposición: (a) serie crecida en remoto; (b) serie crecida en el interior del plasma (15 Pa, 120 W) . . 180
5.22 Evolución del exponente α con el tiempo de deposición para muestras depositadas en remoto (15 Pa, 120 W) 182
5.23 Modelo de Lai-Das Sarma 184
5.24 Variación del exponente β con la temperatura de acuerdo con el modelo de Lai-Das Sarma no determinista 185
5.25 Modelo de deposición balística 187
5.26 Esquema del modelo de deposición desarrollado 188
5.27 Evolución de la rugosidad frente al tiempo en ausencia de difusión para cuatro valores distintos del coeficiente γ. En la Figura interior se representan los valores del exponente β_2 191
5.28 Variación de la densidad de la lámina simulada en función del coeficiente γ 192
5.29 Variación de la densidad de la lámina con el espesor de la misma para distintos valores de γ 192
5.30 Densidad de probabilidad de incidencia con un ángulo θ respecto a la vertical en función del parámetro z definido en el texto 195
5.31 Influencia de la distribución angular de las partículas incidentes en la evolución de la rugosidad frente al tiempo ($N = 256$) 196
5.32 Variación del exponente β con la distribución angular de las partículas incidentes ($N = 256$) 196
5.33 Influencia de la distribución angular de las partículas incidentes en la microestructura de superficies con idénticos espesores ($N = 256$) . . . 197
5.34 Variación de la topografía superficial en función del tiempo de simulación (unidades arbitrarias) ($N = 256$) 198

5.35 Variación del exponente β con la escala de simulación N para diferentes valores de la velocidad reducida z 199

Índice de Tablas

2.1 Descripción de los niveles del modelo colisional-radiativo de argón . . 26
2.2 Secciones eficaces de los procesos por impacto electrónico desde el estado fundamental 32

3.1 Niveles del modelo CR de argón 77
3.2 Niveles considerados del oxígeno atómico 79
3.3 Procesos por impacto electrónico considerados 80
3.4 Procesos entre especies pesadas 80
3.5 Procesos considerados en el modelo CR del oxígeno atómico 80
3.6 Procesos adicionales considerados en las mezlas Ar/O_2 82

4.1 Asignaciones de las masas observadas en la detección de iones en descargas de Ar/O_2 116
4.2 Asignaciones de las masas observadas en la detección de iones en descargas de O_2/TMS. 120
4.3 Asignación de las diferentes bandas de absorción observadas por FT-IR para muestras de $SiO_xC_yH_z$ 127

5.1 Exponentes correspondientes a las principales clases de universalidad . . . 156
5.2 Propiedades de las series de muestras estudiadas en el reactor ECR (1 Pa, 400 W) 161
5.3 Valores del exponente de Fourier γ y el exponente de rugosidad α obtenidos para las láminas de SiO_2 171
5.4 Valores del exponente de Fourier γ y el exponente de rugosidad α obtenidos para las láminas de Si:C:H 172
5.5 Índices de Fourier y exponentes de rugosidad obtenidos para las muestras depositadas en remoto (15 Pa, 120 W) 181
5.6 Valores del exponente de Fourier γ y del exponente de rugosidad α obtenidos para las láminas de SiO_2 depositadas en la descarga 181

Introducción y antecedentes

1.1 Deposición asistida por plasma de láminas delgadas

La deposición de láminas delgadas asistida por plasma ha cobrado en los últimos años una gran importancia debido a su versatilidad y a la posibilidad de obtener materiales con propiedades de gran interés industrial y comercial.

Dentro de las técnicas de deposición asistidas por plasma es necesario distinguir entre los denominados métodos físicos y los métodos químicos de deposición. En el primer caso se engloban por ejemplo las técnicas de *sputtering* o desbastado, donde la descarga se emplea para arrancar partículas de un blanco, las cuales se propagan por el gas hasta depositarse en el sustrato. En función del tipo de material y de la técnica empleada, estas partículas pueden reaccionar en fase gaseosa antes de depositarse sobre la superficie (*reactive sputtering*).

En el caso de los métodos químicos de deposición asistidos por plasma (*plasma enhanced chemical vapour deposition*, PECVD), la descarga es generada en una mezcla de gases que incluye una o más moléculas que aportan los componentes necesarios para la creación de la lámina delgada. Un ejemplo concreto es la deposición de silicio hidrogenado Si:H amorfo o policristalino a partir de mezclas basadas en silano (SiH_4). En este tipo de descargas, los procesos por impacto electrónico producen la fragmentación de la molécula y por tanto la producción de una serie de radicales, como por ejemplo el SiH_3. Estos fragmentos se adsorben en las paredes del reactor, dando lugar así a la formación del recubrimiento.[1]

Por tanto, una diferencia esencial entre la deposición asistida por plasmas y otras técnicas de deposición como la deposición química en fase gaseosa térmica (*chemical vapour deposition*, CVD) es que la energía necesaria para la descomposición del precursor y la posterior formación de la lámina delgada no proviene del calentamiento

térmico de las moléculas, sino de la generación de especies energéticas (electrones, iones y radicales) en el propio plasma.

1.2 Cinética de descargas a baja presión*

1.2.1 Introducción

A la hora de estudiar los procesos cinéticos que tienen lugar en un plasma, es posible distinguir entre tres tipos de procesos:[2]

- *Procesos electrónicos*
- Reacciones en fase gaseosa de las partículas pesadas (*Química del plasma*)
- *Reacciones superficiales*

Estos tres tipos de procesos suelen estar fuertemente interrelacionados, de modo que frecuentemente es difícil realizar el estudio de uno de estos tres bloques por separado.

Desde el punto de vista histórico, los estudios actuales de plasmas a baja presión generados en el laboratorio se remontan a los primeros trabajos de Langmuir[3] en la década de los años veinte. A diferencia de los plasmas térmicos de alta temperatura, como por ejemplo los plasmas de fusión, en los denominados plasmas fríos las especies moleculares se encuentran parcialmente disociadas. Esto hace que los procesos cinéticos entre las diferentes especies jueguen un papel muy importante a la hora de determinar las propiedades de este tipo de plasmas, dado que los electrones pueden interactuar de forma muy distinta con cada una de las especies.

Desde estos primeros trabajos, numerosos autores se han centrado en el estudio de plasmas de baja presión de gases nobles[4] y moléculas diatómicas tales como el hidrógeno,[5] el oxígeno[6] o el nitrógeno,[7] y en concreto en cómo los diferentes procesos colisionales pueden afectar a parámetros de la descarga como, por ejemplo, la densidad electrónica o la función de distribución de energía de los electrones.

Paralelamente a estos estudios de tipo fundamental, el desarrollo de modelos de las capas altas de la atmósfera y de la ionosfera ha impulsado el estudio de la

*En esta Tesis se utilizará el término *cinética* como traducción del término anglosajón *kinetics*, conjunto de procesos y reacciones que tienen lugar en el interior del plasma.

cinética de descargas de baja presión de mezclas más complejas, lo cual ha ampliado el conocimiento que actualmente se tiene sobre la química en el plasma de las especies mayoritarias en dichas regiones, como pueden ser el nitrógeno, el oxígeno o el NO.[8] En los últimos diez años han aparecido asimismo numerosos estudios cinéticos para este tipo de mezclas en presencia y ausencia de hidrocarburos en conexión con la aplicación de descargas a presión atmosférica a la eliminación de compuestos contaminantes a baja temperatura.[9, 10]

En el caso de la deposición asistida por plasma, el estudio de los procesos cinéticos que tienen lugar en la descarga es fundamental para entender los mecanismos principales que dan lugar a la formación de la lámina delgada. La identificación de estos procesos no sólo es importante a la hora de potenciar determinadas propiedades en un material, sino que además el estudio de las variables que determinan el crecimiento de la lámina delgada es importante de cara a reproducir los resultados obtenidos en el laboratorio a escala industrial. Por ejemplo, algunos autores han tratado de identificar leyes de semejanza en la deposición de materiales en descargas de RF de tipo capacitivo. Así, en el trabajo de Hellerman *et al.*[11] el estudio de la deposición de láminas delgadas de SiO_2 en diferentes reactores permite a los autores determinar las variables que controlan la velocidad de deposición en mezclas de oxígeno y hexametildisililoxano (HMDSO).

1.2.2 Cinética de los electrones

La cinética de los electrones en un plasma se encuentra determinada por la ecuación de Boltzmann:

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla F + \mathbf{a} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} F = \left.\frac{\partial F}{\partial t}\right|_C$$

donde el término a la derecha de la igualdad incluye todas las colisiones elásticas e inelásticas de los electrones con el resto de especies presentes en el plasma y con los otros electrones. Conocida la función de distribución pueden extraerse las dos variables fundamentales que caracterizan la cinética de los electrones, la densidad electrónica n_e:

$$n_e = \int d\mathbf{v} F(\mathbf{v}, \mathbf{r})$$

y la temperatura electrónica T_e:

$$T_e = \frac{m_e}{3n_e} \int d\mathbf{v} v^2 F(\mathbf{v}, \mathbf{r})$$

siendo m_e la masa del electrón.

En un plasma a baja presión, el principal mecanismo de producción de electrones es la ionización colisional electrónica:

$$e + A \rightarrow e + e + A^+$$

siendo A un átomo o molécula del plasma. Asimismo, es necesario mencionar los procesos de ionización en dos pasos (*stepwise ionisation*), mediante los cuales se produce la ionización de una especie A mediante la colisión de un electrón con un estado excitado A^* de la misma. Estos procesos pueden jugar un papel importante especialmente en el caso de gases como el argón en los que la energía umbral de ionización es elevada (~ 15 eV).

La recombinación de las partículas cargadas en la pared del reactor es el principal mecanismo de pérdida de los electrones, ya que los procesos de recombinación en volumen de éstos, ya sea mediante procesos de tres cuerpos como de la recombinación radiativa, suelen ser a baja presión muy poco importantes.

La densidad electrónica en un plasma a baja presión va a venir dada por el balance entre estos procesos de ganancia y pérdida. Asimismo, en este tipo de descargas a baja presión los electrones e iones generados en las zonas más energéticas difunden hacia las paredes del reactor, donde principalmente tienen lugar los mecanismos de pérdida de estas partículas. La consecuencia principal de este proceso de difusión es la aparición de un gradiente en la densidad electrónica y por lo tanto de una dependencia del valor de este parámetro con la posición.[12]

La temperatura electrónica va a venir dada asimismo por un balance entre los procesos de ganancia y pérdida de energía: los electrones aumentan su energía cinética a través de su interacción con el campo electromagnético responsable de la generación del plasma. Por otra parte, las colisiones elásticas e inelásticas con las partículas pesadas son los mecanismos principales de disipación de esta energía. Debido a la gran diferencia de masa entre los electrones y el resto de las partículas, la transferencia de energía a través de colisiones es poco efectiva, por lo que en un plasma a baja presión los electrones se caracterizan por poseer energías cinéticas medias bastante más elevadas que las de los iones y las especies neutras, las cuales son capaces de disipar de forma más efectiva la energía a través de colisiones con la pared. De este modo, si a baja presión los electrones suelen poseer temperaturas superiores a los 10000 K (~ 1 eV), las temperaturas de las partículas pesadas sue-

len ser mucho más bajas, normalmente del orden de o ligeramente superiores a la temperatura ambiente.

Los valores concretos de densidad y temperatura electrónica del plasma van a depender de magnitudes tales como la presión, la potencia utilizada, el tipo de descarga, el diseño y tamaño del reactor y, por supuesto, de la composición del gas. Sin embargo, es importante señalar que la densidad y la temperatura electrónica no pueden variar de forma arbitraria en un mismo sistema experimental. Ambas variables están relacionadas a través de la dependencia que existe entre la frecuencia de ionización y la energía media de los electrones. La determinación de esta relación constituye uno de los objetivos principales del estudio de la cinética de los electrones.

1.2.3 Cinética de las partículas pesadas

En un reactor de PECVD, la deposición se produce a partir de la disociación del precursor. Dicha disociación puede producirse a través de distintos procesos, como pueden ser la disociación por impacto electrónico:

$$\mathrm{e} + \mathrm{AB} \rightarrow \mathrm{e} + \mathrm{A} + \mathrm{B}$$

la ionización disociativa por impacto electrónico:

$$\mathrm{e} + \mathrm{AB} \rightarrow \mathrm{e} + \mathrm{e} + \mathrm{A}^{+} + \mathrm{B}$$

la disociación por impacto de una partícula pesada:

$$\mathrm{C} + \mathrm{AB} \rightarrow \mathrm{C} + \mathrm{A} + \mathrm{B}$$

o a través de una reacción química:

$$\mathrm{C} + \mathrm{AB} \rightarrow \mathrm{AC} + \mathrm{B}$$

Los procesos de pirólisis suelen ser despreciables en la deposición asistida por plasma.

Como consecuencia de estos mecanismos aparecen nuevas especies en la descarga, las cuales van a reaccionar entre sí generando otras especies y van a afectar asimismo a la cinética de los electrones.

La complejidad de la química de las partículas pesadas en un plasma depende, evidentemente, de la composición del gas en el que se genere. En el caso de gases

nobles tales como el He o el Ar, la cinética de ambos va a involucrar principalmente a estados excitados e iones del átomo en cuestión.[13] No obstante, en un plasma de una especie diatómica como el H_2, O_2 o el N_2 no sólo hay que considerar especies excitadas e ionizadas de tipo molecular (incluyendo las excitaciones vibracionales y rotacionales), sino que además hay que tener en cuenta otras especies tales como átomos disociados (N,O) y especies triatómicas y poliatómicas (N_4^+, O_3, H_3^+). El estudio de mezclas añade la dificultad adicional de tener que incluir la química entre las diferentes especies, como sucede con los compuestos del tipo N_xO_y en el caso de descargas de N_2/O_2.[9]

En la bibliografía existen pocos sistemas para los que haya una descripción detallada de la cinética de las partículas pesadas. Aparte del caso ya mencionado de las mezclas con especies N_xO_y, otros sistemas bien conocidos son el metano, el acetileno o el silano, debido a su aplicación a la deposición de láminas delgadas, y los compuestos C_xF_y utilizados para el *etching* o grabado de superficies.[14–16]

1.2.4 Reacciones superficiales

En las descargas de laboratorio a baja presión, la pared del reactor tiene gran importancia incluso en plasmas de gases nobles puesto que, como ya se ha mencionado, la recombinación en la pared es el principal mecanismo de pérdida de las partículas cargadas.

En plasmas de especies diatómicas, los procesos de recombinación de especies disociadas como el O o el N y especies excitadas metaestables tales como el $O(^1D)$ y $O(^1S)$ o el $O_2(a)$ son determinantes como mecanismos de pérdida de estas especies.[8]

La adsorción y la desorción de especies sobre una superficie son dos procesos fundamentales que están presentes en la deposición de láminas delgadas. La probabilidad de que una determinada especie se adsorba sobre una superficie se conoce como coeficiente de pegado o *sticking coefficient*, y va a depender tanto de la naturaleza de la partícula incidente como de la superficie. El coeficiente de pegado va a estar determinado no sólo por el potencial de interacción entre la partícula y la superficie, sino además por la capacidad de la especie incidente de disipar la energía cinética suficiente para quedar atrapada en la zona atractiva de dicho potencial. Esta energía se disipa en forma de energía vibracional en el material.

Generalmente es posible distinguir entre dos tipos de adsorción, la adsorción física o fisisorción y la adsorción química o quimisorción. En el caso de la fi-

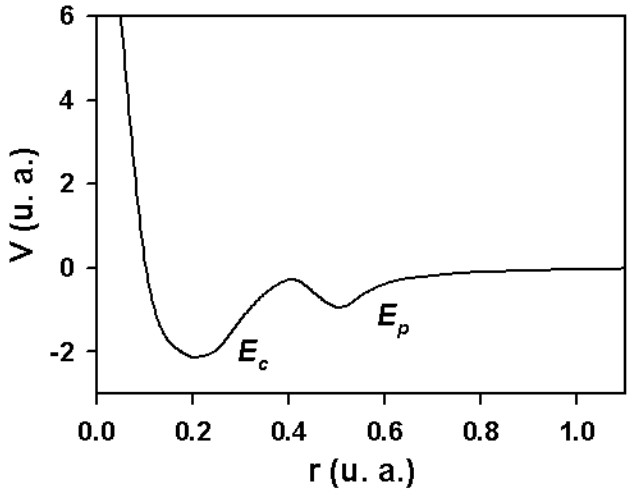

Figura 1.1: Forma típica del potencial de interacción entre una partícula y una superficie en función de la distancia r a la misma

sisorción, la interacción entre superficie y adsorbato se produce a través de fuerzas débiles de tipo Van der Waals, y se caracteriza por una posición de equilibrio mayor y una energía de enlace E_p menor que la energía de quimisorción E_c, donde las fuerzas que entran en juego son más intensas y normalmente de naturaleza química. Gráficamente, una curva típica de interacción entre una partícula y una superficie aparece representada en la Figura 1.1. En los sistemas en los que existe un estado fisisorbido, la transición al estado quimisorbido suele ser un proceso térmicamente activado, al igual que sucede con la desorción o la difusión.[2]

El valor concreto del coeficiente de pegado varía mucho en función del sistema estudiado. Por ejemplo, en el caso de la deposición de láminas delgadas de carbono amorfo se ha determinado que la probabilidad de reacción de la especie CH_3 con la superficie es de 10^{-3} mientras que el de la especie SiH_3 en la deposición de silicio hidrogenado amorfo a-Si:H es de 0.25.[17]

Cuando una especie reactiva llega a una superficie puede reaccionar con alguna especie sobre la misma para dar lugar a nuevos compuestos que a su vez pueden desorber. Esta clase de mecanismos es fundamental en el *etching* o grabado de superficies pero también pueden estar presentes durante el proceso de deposición de láminas delgadas.

Hay dos mecanismos principales para procesos de este tipo, como son las reacciones de Eley-Rideal y las reacciones de Langmuir-Hinstelwood. En el primer caso, una especie en fase gaseosa directamente reacciona con una especie adsorbida de

modo que el producto de la reacción desorbe:

$$A_{(g)} + B_{(ads)} \rightarrow AB_{(des)}$$

mientras que en el segundo tipo, la especie que llega a la superficie se adsorbe primero y tras termalizarse reacciona con la especie adsorbida:

$$A_{(g)} \rightarrow A_{(ads)}$$

$$A_{(ads)} + B_{(ads)} \rightarrow AB_{(des)}$$

Ambos procesos se caracterizan por una cinética distinta, y en el caso de las reacciones de tipo Eley-Rideal el producto desorbido puede poseer una energía superior a la energía térmica del resto de las especies. Un ejemplo de reacción de tipo Eley-Rideal en la deposición asistida por plasma de láminas delgadas es la eliminación de hidrógeno de la superficie a través de la reacción con hidrógeno atómico en fase gaseosa durante la deposición de láminas delgadas de a-C:H.[17]

1.3 Descargas de microondas

Entre los diferentes tipos de plasmas a baja presión, las descargas de microondas ofrecen algunas ventajas respecto a las descargas RF o descargas DC; en primer lugar, los plasmas de microondas están libres de electrodos, de modo que se elimina cualquier tipo de contaminación en las capas como consecuencia de la presencia de éstos. Por otra parte, el uso de microondas como fuente de excitación de la descarga permite crear volúmenes de plasmas muy elevados con altas densidades electrónicas. Además, al ser descargas de frecuencia muy elevada el efecto de los campos electromagnéticos sobre los iones es prácticamente nulo debido a la gran inercia de éstos. Finalmente, en las descargas de microondas la aceleración de los iones en la vaina es menor, de modo que se reducen los problemas de *sputtering*.[18] Por todas estas características las descargas de microondas han sido ampliamente utilizados en la síntesis de recubrimientos a baja presión.

A pesar de que existen múltiples configuraciones descritas en la bibliografía, el principio operacional es similar en todas ellas: la descarga se crea a partir de campos electromagnéticos, los cuales son generados en el interior del reactor bien mediante antenas, bien mediante el acoplamiento directo de la guía de ondas al reactor a

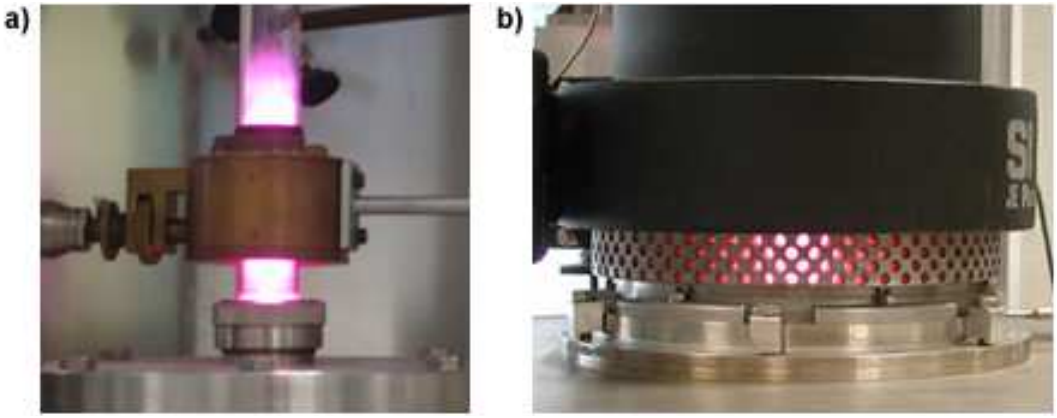

Figura 1.2: Reactores de plasma de microondas: (a) generado por una onda de superficie (b) generado por un sistema de antenas

través de una ventana de cuarzo. Para esta configuración cabe destacar que en el caso de que la longitud de onda sea superior al tamaño de la cámara se generará un único modo (*resonant cavity reactor*), mientras que si el tamaño de la cámara es superior a ésta, entonces se generan múltiples modos (*multimode cavity*). En una tercera configuración posible, la descarga se genera en un resonador que rodea a un cilindro de cuarzo por el que fluye el gas. En esta situación normalmente los campos pueden adoptar la estructura de una onda de superficie propagativa.[19]

En las descargas de microondas de tipo ECR (resonancia ciclotrónica electrónica, *electron cyclotron resonance*), se maximiza la absorción de potencia por parte de los electrones acoplando un campo magnético tal que la frecuencia ciclotrónica electrónica $\omega_{ce} = eB/m_e$ coincida con la frecuencia de microondas ω, de modo que se produzca la absorción resonante de potencia por parte de los electrones. Este tipo de configuración permite generar grandes volúmenes de plasma a presiones inferiores. Así, en la Figura 1.3 se incluye una comparación entre las densidades electrónicas medidas por Korcec *et al.*[20] para un mismo reactor con y sin el sistema ECR. Como puede apreciarse, la presencia del sistema ECR permite trabajar a presiones hasta tres órdenes de magnitud más bajas que sin el sistema ECR. Para reactores de pequeño tamaño, los imanes se disponen todos con la misma orientación. En sistemas más grandes, por el contrario, los dipolos se suelen colocar con orientaciones alternas, de modo que la condición ECR se alcanza cerca de la pared (*distributed electron cyclotron resonance*, DECR).[18]

En todas estas descargas las frecuencias más comunes de trabajo suelen ser 0.965 y 2.45 GHz y la potencia suministrada suele oscilar entre 20 y 5000 W. Ello da lugar, dependiendo de la presión y la potencia, a densidades electrónicas del orden

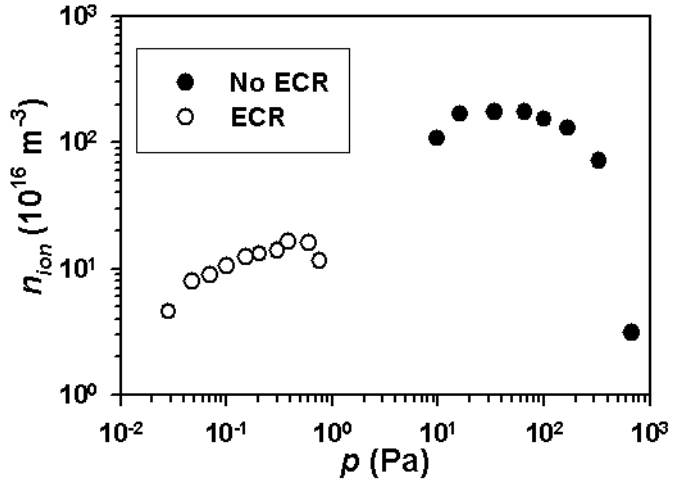

Figura 1.3: Densidades electrónicas en un reactor con y sin sistema ECR (de Korcec *et al.*[20])

de 10^{-15}-10^{-17} m^{-3} y temperaturas electrónicas entre 1 y 10 eV.

1.4 Deposición asistida por plasma de láminas delgadas de óxido de silicio y siliconas

La deposición asistida por plasma de láminas delgadas de SiO_2 y siliconas ha sido ampliamente estudiada en la bibliografía por su aplicación directa en el campo de la microelectrónica.[21] En el caso de las siliconas, una de sus principales aplicaciones es su uso como materiales de baja constante dieléctrica (*low k*) que permitan minimizar el riesgo de ruptura dieléctrica que conlleva la miniaturización de los circuitos integrados.[22] Actualmente, diferentes autores han presentado siliconas *low k* crecidas en distintas condiciones con valores de la constante dieléctrica relativa incluso inferiores a 2.4 (denominados ultra *low k*).[23, 24]

Los estudios sobre los procesos cinéticos en mezclas O_2/precursor usadas en la deposición de láminas delgadas de óxidos de silicio y siliconas existentes en la bibliografía buscan entender el proceso de formación del recubrimiento a partir del análisis conjunto del plasma y la composición y microestructura de la superficie. Así, algunos trabajos tratan de determinar la identidad de los fragmentos responsables de la formación del recubrimiento, mientras que otros se centran en la influencia de los diferentes parámetros de la descarga en las características de las láminas depositadas.

Los precursores más estudiados en la deposición de láminas de SiO_2 y $SiO_xC_yH_z$

son el silano (SiH_4) y el tetraetoxisilano (TEOS, $Si(OC_2H_5)_4$), posiblemente porque ambos se usan habitualmente como precursores en la deposición de SiO_2 por CVD térmico.[2] Otros precursores estudiados son el hexametildisililoxano ($(CH_3)_3Si\text{-}O\text{-}Si(CH_3)_3$)[25] y, en menor medida, el trimetilsilano ($SiH(CH_3)_3$),[26] el clorotrimetilsilano ($SiCl(CH_3)_3$)[27] o el tetrametilsilano (TMS, $Si(CH_3)_4$).[28]

En el caso del silano, la disociación por impacto electrónico parece ser el mecanismo principal de creación del radical SiH_3, el cual se considera el precursor de las láminas de a-Si:H. En mezclas O_2/SiH_4 se ha observado experimentalmente la formación de enlaces Si-O en fase gaseosa y, de acuerdo con la bibliografía, serían las reacciones del SiH_3 con el oxígeno molecular y el oxígeno atómico las responsables de la formación de estos enlaces.[29] Cuando la presión es lo suficientemente elevada, a partir de estas primeras especies oxidadas puede producirse un proceso de polimerización en fase gaseosa que genera la aparición de nanopartículas en el óxido de silicio en el interior del plasma.[30] Esto es especialmente favorable en el caso de descargas RF en las que las nanopartículas poseen carga negativa y por tanto quedan confinadas entre los dos electrodos de la descarga, al igual que sucede en el caso de la deposición de carbono amorfo hidrogenado a-C:H a partir de mezclas de metano o acetileno.[31]

En las mezclas O_2/TEOS, a partir de la dependencia observada de la velocidad de deposición con la temperatura del gas y la presencia de O en la descarga, diferentes autores han concluido que el oxígeno atómico es el principal agente responsable de la eliminación de los sustituyentes etilo a través de una cadena de reacciones.[32] De acuerdo con los resultados experimentales de espectroscopía de infrarrojos *in situ*, parece que los procesos de disociación del precursor en la descarga tienden a preservar el enlace Si-O presente en la molécula. Como consecuencia de esto, incluso en ausencia de oxígeno las siliconas obtenidas a partir de plasmas de TEOS puro preservan un esqueleto de tipo Si-O-Si en el que los enlaces restantes estarían ocupados por cadenas terminales de metilos y etilos.[25]

Diversos autores consideran asimismo a la disociación por impacto electrónico como otro mecanismo importante de fraccionamiento del precursor. Debido a la baja energía de ionización del TEOS ($\sim$ 10 eV) comparada con las energías de ionización de otras especies como el argón (15.76 eV) o el oxígeno (12.06 eV),[33] la ionización colisional electrónica del TEOS es una fuente importante de creación de partículas cargadas, de modo que en mezclas Ar/TEOS y O_2/TEOS la presencia de una pequeña cantidad de precursor puede afectar enormemente a la cinética de los

electrones.

En el caso del HMDSO, existen pocos trabajos que presenten en detalle posibles rutas de formación del recubrimiento a partir de la molécula del precursor. Sin embargo, la mayoría de los autores coinciden en asignar al oxígeno atómico un papel fundamental en la eliminación de los grupos metilo.[34]

Comparado con los anteriores precursores, el tetrametilsilano ha sido mucho menos utilizado en la bibliografía, a pesar de que su presión de vapor es inferior a las del TEOS y el HMDSO y su toxicidad menor que la del silano. En el trabajo de Favia *et al.*[35] se presenta un estudio detallado de mezclas Ar/TMS aplicadas a la deposición de láminas delgadas de carburo de silicio. Otros autores han empleado este precursor para obtener láminas delgadas de SiO_2 o siliconas, pero la mayoría de estos trabajos están enfocados a la obtención del material y no se centran en la cinética del plasma.[36, 37] Sin embargo, comparado con el TEOS o el HMDSO, el tetrametilsilano es una molécula bastante mejor estudiada. Así, se conoce su reactividad con el oxígeno atómico,[38] la sección eficaz de ionización por impacto electrónico[40] y la cinética tanto del radical trimetilsililo como de los iones más comunes resultado de la ionización disociativa del TMS.[39, 40] Desde el punto de vista de los recubrimientos obtenidos, una de las principales ventajas de este precursor es que permite obtener láminas cuya composición varía desde óxido de silicio a carburo de silicio.

1.5 Modelos de descargas aplicadas a la deposición de láminas delgadas

En la bibliografía existen numerosos modelos de descargas que tratan de reproducir diferentes aspectos de la cinética del plasma, ya sea de los electrones o de las partículas pesadas. La complejidad de la química que tiene lugar en el interior del plasma convierte la modelización detallada de los procesos cinéticos de mezclas con precursor en una tarea muy complicada. Esto se debe no sólo al elevado número de especies involucradas, sino también a la ausencia de información acerca de las secciones eficaces o los coeficientes de reacción de la mayoría de los procesos.

Uno de los enfoques más usados en la bibliografía es el estudio de descargas sin precursor, modelizando únicamente plasmas de los gases mayoritarios (normalmente Ar u oxígeno) y considerando la presencia del precursor como una perturbación que

posiblemente va a afectar a los valores absolutos de las poblaciones pero no a las tendencias observadas. Normalmente este tipo de enfoques permite una resolución detallada de la cinética de los electrones, dado que para este tipo de gases se conocen con bastante detalle las secciones eficaces de los procesos elásticos e inelásticos que van a intervenir en el cálculo de la función de distribución.[41]

No obstante, en el caso de los precursores más comunes diversos autores han propuesto distintos juegos de secciones eficaces de modo que la influencia de dichos precursores pueda ser incluida en la cinética de los electrones. Esto sucede, por ejemplo, para moléculas como el silano y el metano,[42] el acetileno y más recientemente el TEOS.[33]

En lo que se refiere a la cinética de las partículas pesadas, los dos sistemas más estudiados son el metano y el silano, usados para la deposición de carbono amorfo y recubrimientos de tipo diamante (*diamond-like coatings*), y de silicio hidrogenado amorfo y óxido de silicio, respectivamente. De este modo, Meeks *et al.*[29] presentan un modelo cinético detallado de mezclas $Ar/O_2/SiH_4$ en el que incluyen una cinética de descomposición del silano. Asimismo, Suh *et al.*[43] han desarrollado un modelo de la polimerización del silano como primer estadío en la formación de nanopartículas de óxido de silicio.

Un problema frecuente en este tipo modelos es la descripción de las reacciones en superficie, dado que éstas son aún menos conocidas que las reacciones en fase gaseosa. El trabajo de 1993 de Stout y Kushner[9] es uno de los primeros modelos disponibles en la bibliografía de la cinética superficial de la deposición asistida por plasma de SiO_2 a partir de TEOS y oxígeno. Debido a la elevada conformalidad[†] de las láminas de SiO_2 crecidas con este precursor, se supone que los fragmentos incidentes poseen una elevada movilidad superficial, de modo que pueden difundir hasta encontrar una posición más favorable antes de anclarse en la superficie. Estos autores consideran fragmentos incidentes de la forma $Si(OH)_n(OC_2H_5)_{4-n}$ y aparte de la difusión tienen en cuenta otros procesos superficiales tales como la pirólisis térmica del precursor, las reacciones con oxígeno atómico o la desorción. Un modelo similar incluyendo una cinética simplificada de la fase gaseosa de mezclas O_2/TEOS ha sido presentado por Kim.[45] Puesto que muchos de los coeficientes de reacción de los procesos superficiales son desconocidos, sus valores se obtienen buscando un buen ajuste con los resultados experimentales.

[†]Se ha usado el término *conformalidad* como una traducción directa del anglosajón *conformality*, o capacidad de lograr un recubrimiento de espesor homogéneo sobre sustratos irregulares o litografiados.

Finalmente, cabe destacar que la mayor parte de los modelos encontrados en la bibliografía se centran principalmente en el estudio de la velocidad de deposición y conformalidad de las láminas a tamaño micrométrico. En general, son pocos los modelos centrados en el desarrollo de la microestructura de las láminas que traten de estudiar, por ejemplo, la influencia de los diferentes parámetros experimentales en la rugosidad, porosidad o densidad de las capas. Sin embargo, recientemente se han publicado modelos sencillos que buscan entender la evolución con el tiempo de deposición de la rugosidad de láminas delgadas de SiO_2[46] o a-Si:H[47] en relación con la denominada teoría del escalado dinámico.[48]

1.6 Objetivos y estructura de la Tesis

El objetivo principal de esta Tesis es el estudio teórico y experimental de los procesos cinéticos que tienen lugar en la deposición asistida por plasma de láminas delgadas de SiO_2 y siliconas en mezclas Ar/O_2/tetrametilsilano. Por tanto, se estudiará tanto la cinética de los electrones en la descarga como la fragmentanción del precursor y los procesos que tienen lugar en la superficie del material en este tipo de mezclas.

En el aspecto teórico se modelizará la cinética de los electrones y las partículas pesadas en plasmas de Ar/O_2 de microondas a baja presión a través de un modelo global de la descarga. De este modo se obtendrán la función de distribución de energía de los electrones y las poblaciones de las especies consideradas en el modelo mediante la resolución acoplada de la ecuación de Boltzmann y un modelo colisional-radiativo que incluya las ecuaciones de balance de cada una de las especies.

En esta Tesis Doctoral no se pretende realizar un modelo detallado acerca de la dependencia espacial de las variables consideradas en el interior de la descarga o de la cinética de fragmentación del precursor. En su lugar, el efecto del precursor se estudiará mediante un modelo sencillo que permita entender en primera aproximación el efecto que la inserción del mismo tiene sobre los parámetros de la descarga y la importancia relativa de los diferentes mecanismos de fragmentación del precursor.

Asimismo, se abordará el problema de la simulación del proceso de crecimiento de las láminas delgadas mediante la aproximación de Monte Carlo a través de modelos sencillos que permitan estudiar la influencia que diferentes variables (difusión, función de distribución de las partículas incidentes...) tienen en la topografía y microestructura de la superficie, dentro del marco de la teoría del escalado dinámico.

Desde el punto de vista experimental, se realizará la caracterización de un plasma ECR de microondas a baja presión de mezclas O_2/ tetrametilsilano y Ar/O_2/ tetrametilsilano así como de las láminas delgadas de SiO_2 y siliconas obtenidas en dicho reactor.

Finalmente, se estudiará la evolución de la rugosidad y la microestructura de las superficies de láminas delgadas de SiO_2 y $SiO_xC_yH_z$ en función del tiempo de deposición y la escala de medida, en relación con la teoría del escalado dinámico. Los resultados obtenidos en el reactor ECR se compararán con los de láminas delgadas crecidas en un reactor de microondas de onda de superficie.

La estructura de la memoria de Tesis es la siguiente:

- En el *Capítulo 2* se realiza un estudio teórico de descargas de microondas en argón. Se ha desarrollado un modelo colisional-radiativo del argón constituido por 32 niveles, el cual se resuelve de forma acoplada con la ecuación de Boltzmann. A partir de este modelo se estudiará la cinética de los estados excitados y la influencia que éstos tienen en la función de distribución de energía de los electrones.

- En el *Capítulo 3* se describe un modelo global de plasmas de Ar/O_2 particularizado para un reactor de deposición asistido por un plasma ECR de microondas. En plasmas de argón, la aplicación del modelo desarrollado en el Capítulo anterior permite la comparación de los resultados teóricos con medidas experimentales de espectroscopía óptica de emisión. En el caso del oxígeno, se describe un modelo cinético de las diferentes especies presentes en la descarga, haciendo especial énfasis en la cinética del oxígeno atómico. Los resultados experimentales obtenidos se comparan asimismo con medidas experimentales. Finalmente, el modelo se aplica a la deposición de láminas delgadas de SiO_2 y siliconas.

- En el *Capítulo 4* se presentan los principales resultados obtenidos del estudio experimental de plasmas en Ar/O_2/tetrametilsilano en un reactor ECR de microondas a baja presión, así como de la caracterización de las láminas delgadas depositadas en dicho reactor. A partir de estos resultados se propone un modelo del proceso de deposición.

- El *Capítulo 5* aborda el estudio de la evolución de la rugosidad de láminas delgadas de SiO_2 y $SiO_xC_yH_z$ crecidas mediante PECVD en función del tiempo

de deposición y la escala de medida, en el marco de la teoría del escalado dinámico. Se establece una comparación entre los resultados obtenidos para las láminas delgadas depositadas en el reactor ECR de microondas y en un reactor de plasma generado por una onda de superficie. Asimismo, en este Capítulo se describen las simulaciones mediante el método de Monte Carlo del proceso de crecimiento de las láminas delgadas. A partir de estas simulaciones se intentará interpretar los resultados experimentales obtenidos y estudiar la influencia que diferentes procesos superficiales pueden tener en la evolución de la rugosidad y la microestructura de las superficies.

- Finalmente, en el *Capítulo 6* se presentan las conclusiones de la Tesis.

Referencias

[1] D. C. Marra, W. M. M. Kessels, M. C. M. van de Sanden, K. Kashefizadeh y E. S. Aydil, Surf. Sci. **530**, 1 (2003).

[2] M. Ohring, *The material science of thin films* (Academic Press, San Diego, 2001).

[3] I. Languir y H. A. Jones, Phys. Rev. **31**, 357 (1928).

[4] L. S. Frost y A. V. Phelps, Phys. Rev. **136**, 1538 (1964).

[5] A. G. Engelhardt y A. V. Phelps, Phys. Rev. **131**, 2115 (1963).

[6] S. A. Lawton y A. V. Phelps, J. Chem. Phys. **691**, 1055 (1978).

[7] L. C. Pitchford y A. V. Phelps, Phys. Rev. A **25**. 540 (1982).

[8] M. Capitelli, C. M. Ferreira, B. F. Gordiets y A. I. Osipov, *Plasma Kinetics in Atmospheric Gases* (Springer-Verlag, Berlín, 2000).

[9] A. C. Gentile y M. J. Kushner, J. Appl. Phys. **78**, 2074 (1995).

[10] M. Baeva, A. Pott y J. Uhlenbusch, Plasma Sources Sci. Technol. **11**, 135 (2002).

[11] D. Hegemann, C. Oehr y A. Fischer, J. Vac. Sci. Technol. A **23**, 5 (2005).

[12] R. N. Franklin, *Plasma phenomena in gas discharges* (Clarendon Press, Oxford, 1976).

[13] A. Yanguas-Gil, J. Cotrino y A. R. González-Elipe Phys. Rev. E, **72**, 016401 (2005).

[14] I. B. Denysenko, S. Xu, J. D. Long, P. P. Rutkevych, N. A. Azarenkov y K. Ostrikov, J. Appl. Phys. **95**, 2793 (2004).

[15] F. J. Gordillo-Vázquez y J. M. Albella, Plasma Sources Sci. Technol. **13**, 50 (2004).

[16] A. V. Vasenkov, X. Li, G. S. Oehrlein y M. J. Kushner, J. Vac. Sci. Technol. A **22**, 511 (2004).

[17] A. von Keudell, Plasma Sources Sci. Technol. **9**, 455 (2000).

[18] J. R. Roth, *Industrial Plasma Engineering: Principles* (Institute of Physics Publishing, London, 1995).

[19] M. Moisan y Z. Zakrzewski, en *Microwave excited plasmas*, editado por M. Moisan y J. Pelletier (Elsevier, Amsterdam, 1992), Cáp. 5, p. 123.

[20] D. Korcec, F. Werner, R. Winter and J. Engemann, Plasma Sources Sci. Technol. **5**, 216 (1996).

[21] Y. Kuo, IBM J. Res. Development 43 (1999).

[22] K. Maex, M. R. Baklanov, D. Shamiryan, F. Iacopi, S. M. Brongersma y Z. S. Yanovitskaya, J. Appl. Phys. **93**, 8793 (2003).

[23] A. Grill J. Appl. Phys. **93**, 1785 (2003).

[24] A. Zenasni, P. Raynaud, S. Sahli, S. Rebiai y Y. Segui, Surf. Coatings Technol. **174**, 162 (2003).

[25] K. Aumaille, C. Vallée, A. Granier, A. Goullet, F. Gaboriau y G. Turban, Thin Solid Films **359**, 188 (2000).

[26] J. Zhang, D. S. Warhal y E. R. Fisher, J. Vac. Sci. Technol. A **22**, 201 (2004).

[27] A. Barranco, J. Cotrino, F. Yubero, J. P. Espinós, J. Benítez, C. Clerc y A. R. González-Elipe, Thin Solid Films **401**, 150 (2001).

[28] A. Grill y V. Patel, J. Appl. Phys. **85**, 3314 (1999).

[29] E. Meeks, R. S. Larson, P. Ho, C. Apblett, S. M. Han, E. Edelberg y E. S. Aydil, J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 544 (1998).

[30] Ch. Hollenstein, A. A. Howling, C. Courteille *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **31**, 74 (1998).

[31] Y. Suda, T. Ono, M. Akazawa, Y. Sakai, J. Tsujino y N. Homma, Thin Solid Films **415**, 15 (2002).

[32] A. M. Wrobel, A. Walkiewicz-Pietrzykowska, S. Wickramanaya y Y. Hatanaka, J. Electrochem. Soc. **145**, 1866 (1998).

[33] W. L. Morgan, C. Winstead y V. McKoy, J. Appl. Phys. **92**, 1663 (2002).

[34] G. F. Leu, A. Brockhaus y J. Engemann, Surf. Coatings Technol. **174**, 928 (2003).

[35] P. Favia, R. Lamendola y R. d'Agostino, Plasma Sources Sci. Technol. **1**, 59 (1992).

[36] N. C. da Cruz, S. F. Durrant y M. A. Bica de Moraes, J. Pol. Sci. B: Pol. Phys. **36**, 1873 (1998).

[37] M. Park, C. W. Teng, V. Sakhrani, M. B McLaurin, R. M. Kolbas, R. C. Sanwald, R. J. Nemanish, J. J. Hren y J. J. Cuomo, J. Appl. Phys. **89**, 1130 (2001).

[38] L. Ding y P. Marshall, J. Phys. Chem. **97**, 3758 (1993).

[39] J. T. Niiranen y D. Gutman, J. Phys. Chem. **97**, 4106 (1993).

[40] R. Basner, R. Foest, M. Schmidt, F. Sigeneger, P. Kurunczi, K. Becker y H. Deutsch, Int. J. Mass Spectrom. Ion. Proc. **153**, 65 (1996).

[41] W. Morscheidt, K. Hassouni, N. Bauduin, F. Arefi-Khonsari y J. Amouroux, Plasma Chem. Plasma Processing **23**, 117 (2003).

[42] W. L. Morgan, Plasma Chem. Plasma Processing **12**, 477 (1992).

[43] S.-M. Suh, S. L. Girshick, U. R. Kortshagen y M. R. Zachariah, J. Vac. Sci. Technol. A **21**. 251 (2003).

[44] P. J. Stout y M. J. Kushner, J. Vac. Sci. Technol. A **11**, 2562 (1993).

[45] M. T. Kim, Thin Solid Films **360**, 60 (2000).

[46] F. Elshotz, E. Schöll y A. Rosenfeld, Appl. Phys. Lett. **84**, 4167 (2004).

[47] A. H. M. Smets, W. M. M. Kessels y M. C. M. van de Sanden, Appl. Phys. Lett. **82**, 865 (2003).

[48] A. L. Barabasi y H. E. Stanley, *Fractal Concepts in Surface Growth* (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).

Plasmas de argón a baja y alta presión

2.1 Introducción

El argón es un gas ampliamente utilizado en los plasmas de laboratorio. En los últimos veinte años se han publicado numerosos trabajos que abordan el estudio de las descargas de argón y de sus aplicaciones tanto desde una perspectiva teórica como experimental. El argón presenta una serie de ventajas que lo convierten en un candidato ideal para abordar el estudio de las descargas: en primer lugar, al tratarse de un gas noble el abanico de reacciones posible es bastante más reducido que en el caso de otras especies tales como el oxígeno, el hidrógeno o el nitrógeno. Por otra parte, su potencial de ionización (15.76 eV) es sensiblemente inferior al del helio, con lo que las descargas en argón se generan más fácilmente. La prácticamente nula reactividad del argón ha hecho que sea ampliamente utilizado en numerosas aplicaciones, ya sea para producir sputtering de superficies o como actinómetro para determinar grados de disociación de especies diatómicas.[1, 2]

Uno de los principales problemas que presenta la modelización de plasmas fríos es la necesidad de conocer las secciones eficaces de todos los procesos colisionales que sufren los electrones. En este sentido, a pesar de la relativa simplicidad de la cinética de los gases nobles y que los estudios del argón en tubos de descarga se remontan a principios del siglo XX,[3] los primeros juegos de secciones eficaces capaces de reproducir los valores experimentales de los diferentes parámetros de transporte (coeficiente de difusión, velocidad de deriva, energía característica, coeficiente de Townsend...) no aparecen hasta los años sesenta. En los trabajos de Phelps y otros autores en la década de los sesenta[4] se desarrollan métodos de obtención de secciones eficaces basados en el uso de estas medidas experimentales. Así, en 1964 se publica uno de los primeros juegos autoconsistentes de secciones eficaces de impacto electrónico del argón.[5] Este juego de secciones, que desde entonces ha sufrido algu-

nas modificaciones y ha sido ampliamente utilizado en la bibliografía, se obtenía por el simple procedimiento de modificar unas determinadas secciones eficaces de partida hasta que los resultados teóricos, obtenidos de la resolución de la ecuación de Boltzmann, coincidieran con las medidas experimentales de los diferentes coeficientes de transporte.

Durante las décadas de los años ochenta y noventa del siglo XX aparecieron otros juegos de secciones eficaces, la mayoría de ellos basados en expresiones analíticas cuyos coeficientes se ajustaban a las pocas medidas de secciones eficaces y resultados teóricos disponibles en la época. Así, en la bibliografía destacan los de Drawin,[6] Bretagne *et al.*,[7] Puech y Torchin,[8] Vlcek[9] o Hayashi.[10] Estos modelos se caracterizan por ofrecer una descripción muy detallada del conjunto de los estados excitados del argón, pero una de sus grandes limitaciones, como ya se ha mencionado, es que las secciones eficaces que presentan están basadas en su mayoría en secciones eficaces analíticas. Resulta llamativo que, a pesar de ser bastante más recientes, algunos de estos modelos ofrecieran un peor ajuste a los coeficientes de transporte experimentales que los primeros trabajos de Phelps.[11]

La evolución de los modelos cinéticos del argón ha avanzado paralelamente a la de los juegos de secciones eficaces. Uno de los principales problemas de los modelos colisionales radiativos es que además de necesitar un juego de secciones eficaces desde el estado fundamental requieren conocer asimismo las secciones de los procesos inelásticos entre estados excitados, con lo que la mayoría de modelos desarrollados en la década de los ochenta recurrían a aproximaciones teóricas apenas sin posibilidad de contraste experimental.[7, 9]

Esta ausencia de datos experimentales o teóricos se ha ido paliando en la última década, al aparecer numerosos trabajos tanto teóricos como experimentales que presentan nuevas medidas de secciones eficaces de los diferentes procesos que tienen lugar en el plasma. Estos trabajos no sólo presentan medidas más detalladas y con mayor resolución en la escala de energía de procesos ya conocidos, sino que incluyen datos experimentales de secciones eficaces de procesos de excitación impacto electrónico que hasta la fecha no habían sido caracterizados. Uno de los principales objetivos de este Capítulo ha sido precisamente elaborar un modelo cinético del argón que tenga en cuenta estos nuevos resultados.

2.2 Modelo colisional radiativo de argón

En la bibliografía pueden encontrarse numerosos trabajos que describen modelos colisionales radiativos de argón. Aparte de los resultados pioneros de Drawin,[6] posiblemente los más importantes sean los de Bretagne *et al.*,[12] Vlcek[9] y las modificaciones posteriores de este modelo realizadas por Bogaerts *et al.*[13] y Bultel *et al.*[14] Salvo el trabajo más reciente de Bultel, todos ellos se basan en secciones eficaces anteriores a 1985.

El modelo colisional radiativo que se presenta en este Capítulo está compuesto por 32 estados excitados reales y efectivos del átomo de argón que abarcan desde el estado fundamental del argón neutro hasta el estado fundamental del primer estado ionizado del argón. Se han considerado, ya sea individualmente o agrupados en niveles efectivos, todos los estados excitados del argón hasta energías de 15 eV. La degeneración de cada nivel efectivo es igual a la suma de las degeneraciones de los estados excitados que lo componen.

En la Tabla 2.1 se presenta una lista de los niveles considerados en el presente modelo: los niveles primados corresponden a aquellos con un *core* (los electrones que forman la configuración $3s^2p^5$) con momento angular $j_c = 1/2$, siendo los niveles no primados aquéllos con $j_c = 3/2$. Las configuraciones electrónicas de los estados excitados se han expresado siguiendo la notación habitual del acoplamiento $j - K$. En este trabajo no se han considerado de forma explícita los niveles con energías superiores a la configuración $4d'$ debido a la mezcla de estados pertenecientes a diferentes configuraciones que tiene lugar en esas energías. En su lugar, dichos niveles han sido considerados de forma indirecta, a través de su contribución a las cascadas radiativas.

2.2.1 Procesos considerados

En el modelo colisional-radiativo se han considerado tres tipos de procesos: procesos inelásticos por impacto electrónico, procesos inelásticos por impacto atómico y procesos radiativos. La influencia de los procesos inelásticos por impacto de una partícula pesada se ha incluido a pesar de que su poca importancia a bajas presiones con objeto de hacer el modelo lo más general posible.

Procesos inelásticos por impacto electrónico:

Tabla 2.1: Descripción de los niveles del modelo colisional-radiativo de argón

Nivel	Configuración	Deg.	Energía (eV)
0	$3s^2p^6$	1	0
1	$4s[3/2]_2$, $^3P_2$	5	11.548
2	$4s[3/2]_1$, $^3P_1$	3	11.623
3	$4s'[1/2]_0$, $^3P_0$	1	11.723
4	$4s'[1/2]_1$, $^1P_1$	3	11.828
5	$4p[1/2]_1$	3	12.907
6	$4p[5/2]_3$	7	13.076
7	$4p[5/2]_2$	5	13.095
8	$4p[3/2]_1$	3	13.153
9	$4p[3/2]_2$	5	13.172
10	$4p[1/2]_0$	1	13.273
11	$4p'[2/2]_1$	3	13.283
12	$4p'[3/2]_2$	5	13.302
13	$4p'[1/2]_1$	3	13.328
14	$4p'[1/2]_0$	1	13.480
15	$3d5s$	48	14.019
16	$3d'5s'$	24	14.246
17	$5p[1/2]_0$	3	14.464
18	$5p[5/2]_3$	7	14.499
19	$5p[5/2]_2$	5	14.506
20	$5p[3/2]_1$	3	14.525
21	$5p[3/2]_2$	5	14.529
22	$5p[1/2]_0$	1	14.564
23	$5p'[3/2]_1$	3	14.681
24	$5p'[1/2]_1$	3	14.687
25	$5p'[3/2]_2$	5	14.688
26	$5p'[1/2]_0$	1	14.738
27	$4d$	40	14.780
28	$6s$	8	14.842
29	$4f$	56	14.906
30	$4d'$	20	14.967
31	$3s^2p^5$	6	15.76

- Ionización por impacto electrónico y recombinación de tres cuerpos al estado fundamental:

$$\mathrm{e} + \mathrm{Ar} \rightleftharpoons \mathrm{e} + \mathrm{e} + \mathrm{Ar}^+$$

- Ionización por impacto electrónico y recombinación desde un estado excitado:

$$\mathrm{e} + \mathrm{Ar}^* \rightleftharpoons \mathrm{e} + \mathrm{e} + \mathrm{Ar}^+$$

- Excitación y desexcitación por impacto electrónico:

$$\mathrm{e} + \mathrm{Ar}^* \rightleftharpoons \mathrm{e} + \mathrm{Ar}^{**}$$

Todo proceso de tipo electrónico está caracterizado por un coeficiente de reacción K_{ij}. En el caso de una transición directa ($\varepsilon_j > \varepsilon_i$), este coeficiente puede obtenerse a partir de la sección eficaz asociada σ_{ij} mediante:

$$K_{ij} = \sqrt{\frac{2}{m}} \int_{\varepsilon_{ij}}^{\infty} \sigma_{ij}(\varepsilon)\varepsilon F(\varepsilon) d\varepsilon$$

con la función de distribución de energía normalizada tal que $\int \varepsilon^{1/2} F(\varepsilon) d\varepsilon = 1$ y siendo ε_{ij} el umbral de energía de la transición y m la masa del electrón.

El coeficiente para los procesos inversos puede aproximarse aplicando el principio de balance detallado:[9]

$$K_{ji} = \frac{g_i}{g_j} \sqrt{\frac{2}{m}} \int_{\varepsilon_{ij}}^{\infty} \sigma_{ij}(\varepsilon)\varepsilon F(\varepsilon - \varepsilon_{ij}) d\varepsilon$$

y

$$K_{ci} = \frac{g_i}{g_e g_c} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T_e} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{2}{m}} \int_{\varepsilon_{ic}}^{\infty} \sigma_{ic}(\varepsilon)\varepsilon F(\varepsilon - \varepsilon_{ic}) d\varepsilon$$

con g_i, g_c, g_e la degeneración de los niveles excitados, del estado fundamental del ion de argón y la degeneración de espín del electrón, respectivamente, T_e la temperatura electrónica definida tal que $\langle u \rangle = \frac{3}{2} k_B T_e$ y k_B la constante de Boltzmann.

Los procesos radiativos considerados son:

- Recombinación radiativa al estado fundamental:

$$\mathrm{Ar}^+ + \mathrm{e} \rightarrow \mathrm{Ar} + \mathrm{h}\nu$$

- Recombinación radiativa a estados excitados:

$$\mathrm{Ar}^{+} + \mathrm{e} \rightarrow \mathrm{Ar}^{*} + \mathrm{h}\nu$$

- Desexcitación radiativa:

$$\mathrm{Ar}^{**} \rightarrow \mathrm{Ar}^{*} + \mathrm{h}\nu$$

Los coeficientes de recombinación radiativa pueden expresarse como:[9]

$$A_{ci} = \sqrt{\frac{2}{m}} \int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} q_{ci}(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon$$

siendo q_{ci} la sección eficaz de recombinación radiativa.

A partir de los coeficientes de reacción ya definidos, la ecuación de balance colisional para el nivel excitado i puede expresarse de la forma:

$$\begin{aligned} \left.\frac{\partial n_i}{\partial t}\right|_{CR} &= \textstyle\sum_{j\neq i} \left(K_{ji} n_e + A_{ji}\right) n_j + K_{ci} n_e^3 + A_{ci} n_e^2 \\ &\quad - \left(\textstyle\sum_{j\neq i} K_{ij} n_e + \sum_{j\neq i} A_{ij} + K_{ic} n_e\right) n_i \end{aligned} \tag{2.1}$$

mientras que el balance colisional para los electrones viene dado por:

$$\left.\frac{\partial n_e}{\partial t}\right|_{CR} = \sum_j K_{jc} n_j n_e - \sum_j \left(K_{cj} n_e + A_{cj}\right) n_e^2 \tag{2.2}$$

2.2.2 Secciones eficaces

En este trabajo se ha tratado de hacer una puesta al día de las secciones eficaces empleadas, estudiando los resultados que recientemente han aparecido en la bibliografía y que no han sido tenidos en cuenta por otros autores.

Los procesos inelásticos por impacto electrónico constituyen la parte fundamental de la cinética de un plasma en Ar. Por tanto, la elección de las secciones eficaces asociadas a estos procesos juega un papel determinante a la hora de obtener un buen ajuste con los datos experimentales. Las secciones eficaces desde el estado fundamental son con diferencia las mejores estudiadas, existiendo un gran abanico de medidas experimentales y resultados teóricos sobre todo para los estados excitados de menor energía. Debido a esta abundancia de resultados, el criterio que se ha seguido para determinar un juego de secciones eficaces de los procesos inelásticos por impacto electrónico desde el estado fundamental ha sido mediante la comparación

de las medidas experimentales de coeficientes de transporte disponibles en la bibliografía con los resultados obtenidos a partir de la resolución de la ecuación de Boltzmann en su expansión en dos términos en armónicos esféricos.[11]

En el caso de las secciones eficaces por impacto electrónico entre estados excitados y los procesos inelásticos por impacto atómico, el número de resultados disponibles en la bibliografía es mucho menor. Asimismo, tampoco es posible validar las secciones eficaces escogidas mediante un procedimiento similar al empleado para las secciones eficaces por impacto electrónico desde el estado fundamental, por lo que es necesario confiar en la validez de los resultados experimentales publicados.

Secciones eficaces de impacto electrónico desde el estado fundamental

De todos los trabajos que presentan estudios sobre las secciones eficaces de impacto electrónico desde el estado fundamental del argón, probablemente los citados con mayor frecuencia son los de Peterson y Allen[15] y Chutjian y Cartwright,[16] cuyos resultados son usados por Bretagne *et al.*[7] y Vlcek[9] en sus conjuntos de secciones eficaces de excitación. Chutjian y Cartwright determinaron las secciones eficaces de excitación por impacto electrónico desde el estado fundamental hasta hasta 23 niveles efectivos por debajo de la configuración $5p$ del argón. Dichos valores han sido hasta hace poco prácticamente las únicas medidas absolutas disponibles para las transiciones a estados por encima de la configuración $4p$ del argón.

De todos los procesos electrónicos, las transiciones a los estados $4s$ por impacto electrónico son sin duda las mejor estudiadas en el argón, y desde los trabajos de Borst[17] y Mentall y Morgan[18] en los años setenta se han publicado un gran número de resultados. Como ya se ha mencionado, Bretagne *et al.*[12] se basaron en los resultados experimentales de Chutjian y Cartwright para modelar las secciones eficaces por impacto electrónico para estos estados. El modelo de Bretagne utiliza expresiones analíticas asintóticas obtenidas para altas energías multiplicadas por un factor de corrección para poder extenderlas a las zonas de baja energías, ajustando los parámetros libres para lograr el mejor acuerdo con las medidas de estos autores. Vlcek[9] parte asimismo de expresiones analíticas para las secciones eficaces, si bien su caso utiliza las expresiones propuestas por Drawin.[6]

Entre las medidas recientes de las secciones eficaces por impacto electrónico a los estados $4s$ destacan las de Schappe *et al.*,[19] quienes presentan resultados para la excitación a los estados $4s$ metaestables y Tsurubuchi *et al.*,[20] quienes estudian las

transiciones a los estados radiativos. Ambos autores usan técnicas de tipo óptico que proporcionan valores integrales de estas secciones, frente a los trabajos de Filipovic *et al.*[21] y Khakoo *et al.*,[22] en los que utilizan espectrómetros de electrones de alta resolución que permiten obtener información acerca de la dependencia angular de las secciones. En el presente trabajo se han escogido las secciones presentadas en este último trabajo, si bien en el caso de los metaestables éstas se han reducido en un factor 2 para obtener un buen ajuste con los coeficientes de excitación medidos por Tachibana *et al.*[23] [Figs. 2.1(a) y 2.1(b)].

En lo que respecta a las secciones eficaces de excitación a los niveles superiores, la cantidad de datos disponible es sensiblemente inferior: para la configuración $4p$, tanto Vlcek como Bretagne *et al.* usan los valores experimentales de Chutjian y Cartwright siguiendo el procedimiento descrito para los estados $4s$. No obstante, en 1998 Chilton *et al.*[24] presentan mediciones detalladas de las secciones eficaces de excitación para cada uno de los diez niveles individuales comprendidos en el nivel $4p$. Aunque sus valores son superiores a los presentados por Ballou *et al.*[25] en 1973 y por Chutjian y Cartwright,[16] concuerdan con los presentados por Bogdanova y Yurgenson[13] y Tsurubuchi *et al.*[20] Respecto a los juegos de secciones descritos en la bibliografía, Vleck considera 6 niveles efectivos (frente a los 10 individuales que forman la configuración $4p$) mientras que Hayashi considera una sección eficaz conjunta para las secciones eficaces de excitación por impacto electrónico a los estados $4\mathrm{p}[1/2]_0$ y $4p'[3/2]_1$. En este modelo hemos usado los valores presentados por Chilton *et al.*[24] para las secciones eficaces de excitación a cada uno de los niveles de esta configuración.

Los valores experimentales de secciones eficaces de excitación por impacto electrónico a las configuraciones $5s$ y $3d$ más utilizados en la bibliografía son los presentados por Chutjian y Cartwright. El modelo de Vlcek[9] usa para estas transiciones las expresiones analíticas de Drawin,[6] ajustando los parámetros a los datos experimentales de estos autores. Tanto Bretagne *et al.*[12] como Hayashi[10] presentan secciones eficaces muy parecidas para niveles de ambas configuraciones, si bien éstas sobreestiman las secciones usadas por Vlcek. Dado que el juego de secciones propuesto por Vlcek logra ajustar peor las medidas experimentales de los coeficientes de transporte del argon que los de Bretagne y Hayashi, se ha preferido utilizar las secciones presentadas por este último.

Sólo se ha encontrado un trabajo reciente que proporcione secciones eficaces de excitación para los estados excitados de la configuración $5p$. En el trabajo de Weber

et al.[27] de 2003, se obtienen medidas experimentales aparentes* de las secciones eficaces de excitación desde el estado fundamental hasta los diez estados individuales de la configuración $5p$ y algunos de las configuraciones $6p$ y $7p$ usando una técnica de fluorescencia. La comparación con resultados previos permite concluir a los autores que las contribuciones de las cascadas son despreciables y que por tanto la contribución principal a esta sección eficaz es la excitación por impacto electrónico desde el estado fundamental. Hay que destacar que Hayashi no presenta ninguna sección eficaz de excitación a estos niveles y que Vlcek obtiene estas secciones simplemente sustrayendo el resto de contribuciones a la sección eficaz total de excitación obtenida por Ferreira y Loureiro.[28] Por tanto, se han usado las secciones de Webb *et al.*[27] para los estados $5p$.

En el caso de los estados excitados por encima de la configuración $5p$, únicamente se han tenido en cuenta la excitación por impacto electrónico a los niveles ópticamente ligados al estado fundamental, y para ellos se ha supuesto una sección eficaz con la forma analítica propuesta por Drawin[6] para este tipo de procesos:

$$\sigma_i(u) = 4\pi a_0^2 \left(\frac{E_H}{\varepsilon_i}\right)^2 f_{ij} \frac{(u-1)}{u^2} \log(1.25u)$$

siendo f_{ij} las amplitudes de oscilador de la transición radiativa (tomadas de Lee y Lu[29]). $E_H = 13.6$ eV, a_0 el radio de Bohr y $u = \varepsilon/\varepsilon_i$.

En lo que respecta a la ionización desde el estado fundamental, las medidas de Rapp y Englander-Golden[30] de 1965 son sin duda las más usadas y han sido incluidas por tanto en este modelo. Tanto Bretagne *et al.*[12] en 1986 como Vlcek[9] en 1989, así como todos los modelos derivados de ambos trabajos, ajustan expresiones analíticas a los resultados de Rapp y Englander-Golden. Desde entonces han aparecido bastantes trabajos, como por ejemplo los de Wetzel *et al.*[31] de 1987, Straub *et al.*[32] de 1995, Sorokin *et al.*[33] de 2000 o Rejoub *et al.*[34] de 2002, los cuales proporcionan medidas que en su mayoría coinciden dentro del margen de error experimental con las secciones de Rapp y Englander-Golden.

Las secciones experimentales escogidas basadas en datos experimentales se caracterizan por describir de forma muy detallada la región de baja energía próxima al umbral, pero no proporcionan valores de estas secciones para energías superiores a 50-100 eV. En modelos anteriores este problema no estaba presente ya que se usa-

*Las secciones eficaces aparentes, además de la excitación desde el estado fundamental, incluyen las contribuciones de las cascadas radiativas.

Tabla 2.2: Secciones eficaces de los procesos por impacto electrónico desde el estado fundamental

Nivel	Configuración	Fuente
1	$4s[3/2]_2$	Khakoo *et al.*[22]
2	$4s[3/2]_1$	Khakoo *et al.*[22]
3	$4s'[1/2]_0$	Khakoo *et al.*[22]
4	$4s'[1/2]_1$	Khakoo *et al.*[22]
5-14	$4p$	Chilton *et al.*[24]
15	$3d5s$	Hayashi[10]
16	$3d'5s'$	Hayashi[10]
17-26	$5p$	Weber *et al.*[27]
27	$4d$	fórmula de Drawin[6]
28	$6s$	fórmula de Drawin[6]
30	$4d'$	fórmula de Drawin[6]
31	$3s^2p^5$	Rapp and Englander-Golden[30]

ban expresiones analíticas para las secciones eficaces. En nuestro caso, con idea de obtener un juego de secciones eficaces lo más versátil posible, se han utilizado las expresiones asintóticas obtenidas por Bretagne *et al.*[12] para modelar las secciones eficaces en la zona de alta energía. Los parámetros de estas expresiones se han escogido de modo que se asegure una transición suave (continuidad e igualdad de derivada) entre la zona experimental de baja energía y la analítica a alta energía.

En la Tabla 3.1 se presentan las secciones eficaces para procesos por impacto electrónico desde el estado fundamental usadas en este trabajo. Como ya se ha mencionado, el criterio para la elección del juego de secciones ha sido la búsqueda del mejor ajuste con los resultados experimentales de los diferentes coeficientes de transporte y los coeficientes de ionización y excitación. Para los estados $4s$ se han escogido las secciones eficaces de Khakoo *et al.*,[22] si bien como se ha mencionado algunas de éstas han sido ponderadas por un factor 0.5 para obtener el mejor ajuste a los coeficientes de excitación medidos por Tachibana *et al.*[23] Las secciones eficaces de excitación para los estados pertenecientes a las configuraciones $4p$ y $5p$ escogidas son las presentadas por Chilton *et al.*[24] y Weber *et al.*,[27] respectivamente, mientras que para los dos niveles efectivos correspondientes a las configuraciones $5s$ y $3d$ se han utilizado las secciones eficaces proporcionadas por Hayashi. Asimismo, se ha usado la sección eficaz de ionización de Rapp y Englander-Golden.[30]

La validez del juego de secciones presentado en la Tabla 3.1 va a depender del ajuste entre los parámetros de transporte y los coeficientes de ionización y excitación

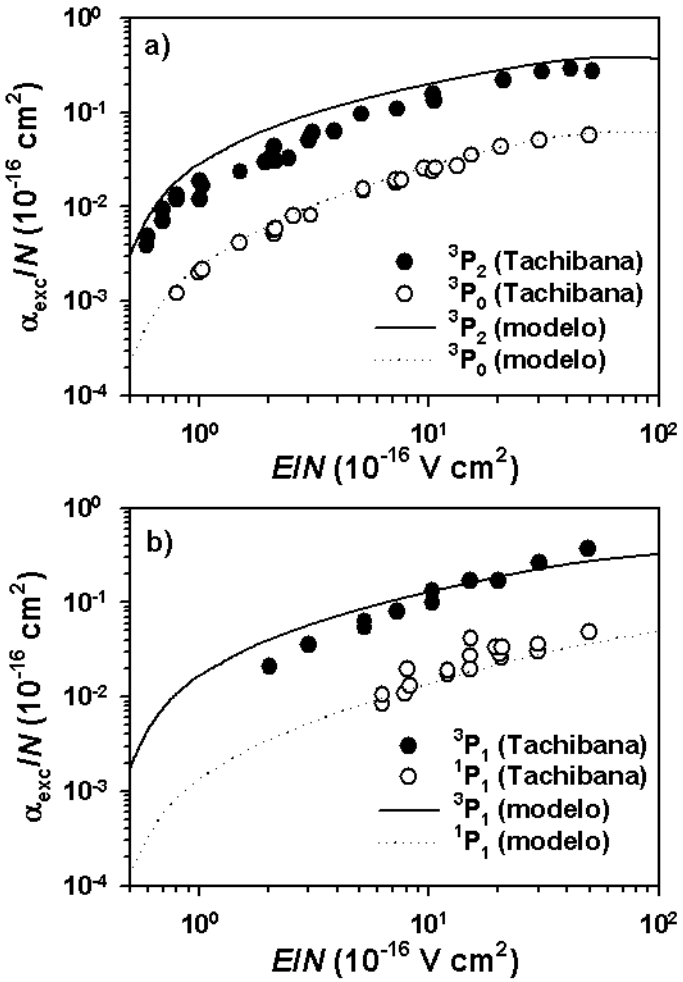

Figura 2.1: Coeficientes de excitación de los estados $4s$ para el argón: (a) Estados metaestables; (b) Estados radiativos. En todos los casos se presenta la comparación con los datos experimentales de Tachibana[23]

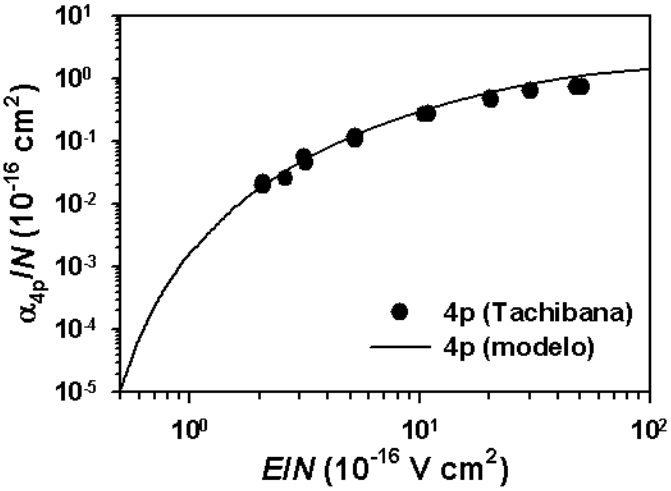

Figura 2.2: Coeficiente de excitación total para la configuración $4p$ del argón: comparación entre los resultados del modelo y los datos experimentales de Tachibana[23]

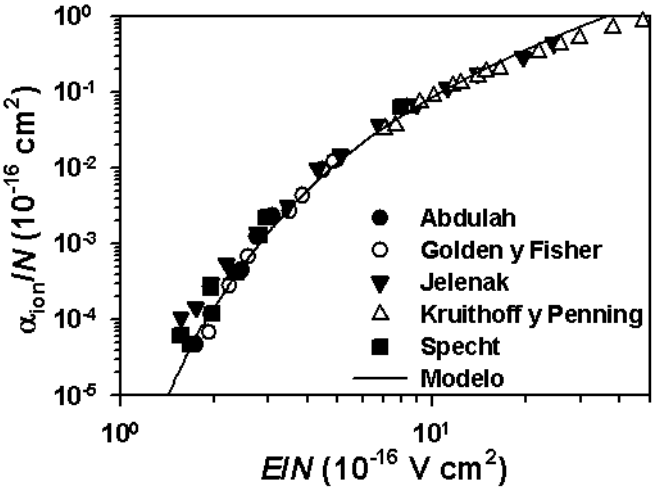

Figura 2.3: Coeficiente de ionización de Townsend para el argón y su comparación con distintas medidas experimentales[35]

experimentales y los calculados teóricamente. En el trabajo de Yanguas-Gil *et al.*[11] se puede obtener una descripción detallada del proceso de cálculo así como comparaciones con los juegos de secciones presentados por otros autores. A manera de resumen se presentan en la Figuras 2.1-2.3 las comparaciones con las medidas experimentales de los coeficientes de ionización y excitación realizadas por diversos autores. Los valores teóricos fueron obtenidos a partir de la resolución de la ecuación de Boltzmann homogénea en su expansión en dos términos en armónicos esféricos, usando una versión ampliada del juego presentado en la Tabla 2.1, en la que se ha aumentado la discriminación de los estados excitados, pasando de 2 a 10 niveles efectivos para representar las configuraciones $3d$, $3d'$, $5s$ y $5s'$.[11] La sección eficaz de transferencia de cantidad de movimiento se ha calculado sumando a la sección elástica proporcionada por Hayashi[10] la contribución inelástica calculada a partir del presente juego de secciones eficaces.

Secciones eficaces de impacto electrónico desde los estados excitados

Como ya se ha mencionado, la cantidad de datos disponibles en la bibliografía sobre secciones eficaces de excitación por impacto electrónico entre estados excitados del argón es reducida. Desde el punto de vista teórico, la sección eficaz total σ_T de excitación entre la configuración excitada $4s$ y la $4p$ ha sido estudiada por Hyman en 1978[36] y 1981[37] así como por Kimura *et al.*[38] en 1985. En este último caso, los resultados teóricos fueron obtenidos bajo la aproximación $j-K$, de modo que hay dos juegos de secciones eficaces teóricas, uno correspondiente a las transiciones entre niveles con $j_c = 1/2$ y otro a los niveles con $j_c = 3/2$. Bretagne *et al.*[7] proporcionan asimismo en su modelo de 1981 valores para la sección eficaz en bloque entre los diferentes estados. Tanto Kimura *et al.* como Bretagne *et al.* hacen uso de la fórmula analítica de Drawin para transiciones ópticamente permitidas.

En la bibliografía existen varios modelos CR que descomponen los bloques $4s$ y $4p$ en diferentes subniveles. Así, Vlcek[9] toma los cuatro niveles individuales del estado $4s$ y subdivide el bloque $4p$ en seis niveles efectivos. Guimaraes y Bretagne,[49] por el contrario, consideran los diez estados $4p$ de manera individual, mientras que los modelos de Bogaerts *et al.*[13] y Bultel *et al.*[14] usan el esquema de Vlcek.

En todos estos casos, el procedimiento utilizado para determinar las secciones eficaces es partir de la sección eficaz total de excitación del bloque $4s$ al bloque $4p$ σ_T y obtener la sección eficaz de excitación entre estados individuales σ_{ij}, ponderándola en función del valor de la amplitud del oscilador (*oscillator strength*) f_{ij}

de la transición radiativa:

$$\sigma_{ij} = f_{ji}\frac{\sigma_T}{\sum_j f_{ji}} \tag{2.3}$$

En el modelo de Guimaraes y Bretagne[49] se utiliza un valor de σ_T próximo al valor teórico de Hyman[36] y se utilizan las amplitudes de oscilador experimentales. En el trabajo de Vlcek se parte de las secciones eficaces teóricas totales obtenidas a partir de los datos de Kimura *et al.*[38]

No obstante, existen trabajos experimentales y teóricos recientes que han tratado de determinar las secciones eficaces de excitación desde los estados $4s$ metaestables a los estados $4p$. Así, en 1996 Boffard *et al.*[39] obtienen secciones eficaces de excitación desde los niveles metaestables de la configuración $4s$ al estado $J = 3$ del bloque $4p$. Piech *et al.*[40] determinan experimentalmente en 1998 secciones eficaces aparentes desde los metaestables a 8 niveles del bloque $4p$, estimando en un 20% la contribución de las cascadas radiativas. En 1999 Bartschat *et al.*[41] presentan resultados teóricos que ajustan bien a los valores experimentales de Piech *et al.*, especialmente para las secciones eficaces más intensas. En ese mismo año, Boffard *et al.*[42] presentan resultados experimentales más extensos; aunque obtienen secciones eficaces aparentes, en el trabajo se estima que las cascadas contribuyen asimismo menos de un 20% al valor total. Los resultados de Boffard *et al.* parecen apuntar a que experimentalmente se verifica la existencia de una correlación entre intensidad de la sección eficaz y probabilidad de decaimiento. Las secciones eficaces teóricas calculadas por Maloney *et al.*[43] en 2002 logran un buen ajuste con los de Boffard *et al.* para las secciones eficaces más intensas.

Usando estos resultados experimentales, Bultel *et al.*[14] realizan en 2002 ajustes usando la fórmula de Drawin y teniendo en cuenta los valores experimentales medidos, si bien en su caso no se llegan a tratar los diez estados individualmente, sino que, como ya se ha mencionado, éstos son englobados en seis estados efectivos siguiendo el esquema de niveles propuesto por Vlcek. Evidentemente los ajustes se realizan únicamente para las transiciones que parten de los estados metaestables, ya que hasta la fecha no hay resultados que partan desde los niveles radiativos.

En la Figura 2.4 se presenta una comparación entre los valores experimentales de Boffard *et al.* y secciones individuales obtenidas a partir de la Ecuación (2.3) usando los valores de secciones eficaces totales dados por Kimura y Bretagne. Las medidas de Boffard parecen indicar que efectivamente hay una relación entre la intensidad de las secciones eficaces y la intensidad de la transición radiativa, con lo que el uso

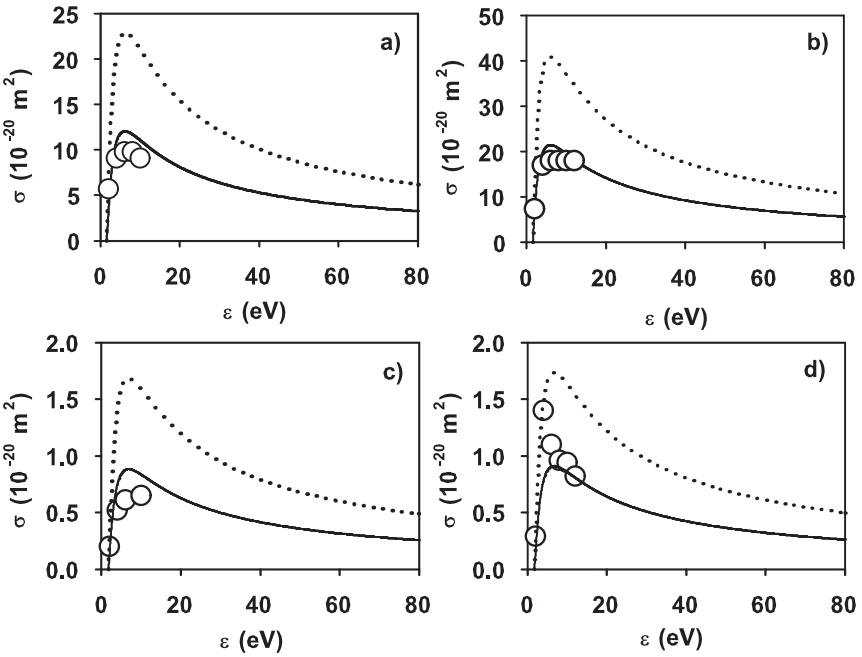

Figura 2.4: Comparación entre las medidas experimentales de Boffard con las secciones eficaces calculadas a partir de Kimura (línea de puntos) y Bretagne (línea continua): (a) $4s'[1/2]_0 \longrightarrow 4p'[1/2]_1$; (b) $4s'[1/2]_0 \longrightarrow 4p'[3/2]_1$; (c) $4s[3/2]_2 \longrightarrow 4p'[1/2]_1$; (d) $4s[3/2]_2 \longrightarrow 4p'[3/2]_2$.

de la Ec. (2.3) está justificada. El ajuste es sensiblemente mejor para la sección eficaz de Bretagne que para la de Kimura. En el caso de las transiciones desde los estados radiativos, no existen datos experimentales que permitan establecer una comparación similar. En este trabajo se ha usado la sección eficaz de Bretagne ponderada por la Ec. (2.3) para obtener la sección eficaz de excitación para cada una de las transiciones individuales tanto para las transiciones desde los estados radiativos como de los metaestables.

En lo que respecta al resto de transiciones entre estados excitados de diferentes configuraciones, para las transiciones ópticamente permitidas se ha utilizado la Ec. (2.3) a partir de las secciones eficaces totales proporcionadas por Kimura *et al.*[38] Las transiciones prohibidas entre bloques se han obtenido a partir de las fórmulas de Drawin para las transiciones prohibidas por espín y paridad:

$$\sigma_{ij}(\varepsilon) = 4\pi a_0^2 \alpha_{ij}^S \frac{(u^2-1)}{u^3}$$

$$\sigma_{ij}(\varepsilon) = 4\pi a_0^2 \alpha_{ij}^P \frac{(u^3-1)}{u^5}$$

usando de nuevo los coeficientes de Kimura *et al.*[38]

Pese a su gran importancia, existen relativamente pocos resultados experimentales acerca de los intecambios de excitación dentro del bloque $4s$ del argón. Tanto en el modelo de Vlcek[9] como en la modificación posterior de Bogaerts *et al.*[13] se hace referencia a los resultados de Baranov (citado por Bogaerts *et al.*[13]) para las transiciones $4s[3/2]_1 \rightarrow 4s[3/2]_2$ y $4s'[3/2]_1 \rightarrow 4s'[1/2]_0$, postulándose las otras transiciones por analogía con los resultados conocidos para el neón.

No obstante, en el trabajo de 1999 de Bartschat *et al.*[41] se ofrecen resultados teóricos de secciones eficaces de excitación por impacto electrónico entre los estados metaestables del $4s$ y los $4s$ radiativos y el bloque $4p$. Sus resultados concuerdan bien con los experimentales de Piech *et al.*[40] para las transiciones $4s$-$4p$, por lo que el modelo proporciona una buena aproximación de las secciones eficaces reales a altas energías. Como puede verse en la Figura 2.5, existe un buen ajuste entre los valores teóricos de Bartschat *et al.* y las expresiones proporcionadas por Bogaerts *et al.* salvo en el caso de la transición $4s[3/2]_1 \rightarrow 4s[3/2]_2$, en la que ambas secciones se diferencian en un factor 4. Es por ello que se usarán las transiciones proporcionadas por Bogaerts *et al.*,[13] normalizando la sección correspondiente a la transición $4s[3/2]_1 \rightarrow 4s[3/2]_2$ para lograr el ajuste con Bartschat *et al.*.

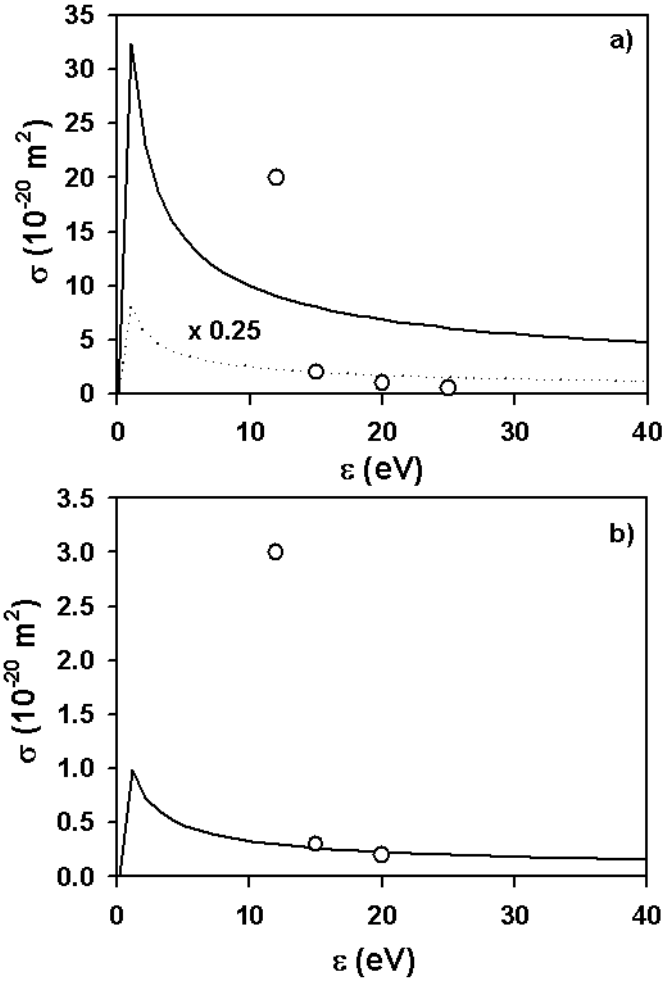

Figura 2.5: Comparación entre las secciones dadas por Bogaerts *et al.*[13] y los valores teóricos de Bartschat *et al.*[41] para dos transiciones: (a) $4s[3/2]_2 \longrightarrow 4s[3/2]_1$; (b) $4s[3/2]_2 \longrightarrow 4s'[1/2]_0$.

No se han encontrado apenas datos relativos a secciones eficaces entre estados pertenecientes a una misma configuración excitada que no sea la $4s$ (por ejemplo entre estados $4p$ o estados $5p$). Tan sólo en el modelo de Bultel *et al.*[14] se propone el uso de la fórmula de Drawin para transiciones prohibidas por paridad multiplicadas por un determinado coeficiente, idéntico para todas ellas. La influencia del valor de esta constante puede ser importante a la hora de determinar las transiciones entre estados $4p$ o $5p$ y por tanto afectar a la población de los $4s$ por decaimiento radiativo. Salvo para la configuración $4p$, no se ha encontrado bibliografía alguna donde se presenten resultados, ya sea teóricos o experimentales, de secciones eficaces o coeficientes de reacción para transiciones entre estados pertenencientes a la misma configuración excitada por impacto electrónico. Nguyen y Sadeghi[44] estudian transiciones entre los $4p$ mediadas por impacto atómico, mientras que Sadeghi[45] proporciona coeficientes de reacción de excitaciones por electrones térmicos.

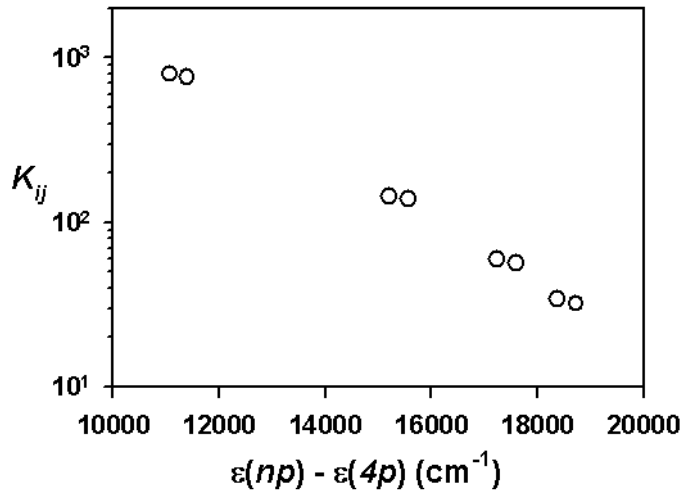

Figura 2.6: Coeficientes de las secciones eficaces de excitación $np \rightarrow n'p$ calculados por Kimura *et al.*[38]

En el presente modelo, las transiciones dentro de una misma configuración por impacto electrónico son importantes para las configuraciones excitadas $4p$ y $5p$, al considerarse por separado los niveles que pertenecen a dichas configuraciones. Para este tipo de transiciones se ha utilizado el perfil de sección eficaz propuesto por Drawin para transiciones ópticamente no permitidas, y a la hora de obtener valores absolutos de las secciones eficaces se han estudiado las secciones eficaces para las transiciones $4p$-np y $5p$-np obtenidas por Kimura *et al.*[38] Al representar los valores de los coeficientes de de dichas secciones eficaces en función de la energía de las transiciones se observa una tendencia que permite obtener los coeficientes para las

transiciones $4p$-$4p$ y $5p$-$5p$ extrapolando hacia diferencias de energía iguales a cero (Fig. 2.6).

Al contrario con lo que sucede con la ionización desde el estado fundamental, apenas hay referencias sobre la ionización del argón desde estados excitados: los trabajos teóricos habitualmente citados son los de Ton-That,[46] Hyman,[47] o Vriens y Smeets.[48] En el primero de ellos, de 1976, se obtiene teóricamente la sección eficaz de ionización desde los estados metaestables del argón. Hyman en 1979 calcula las secciones para los bloques $4s$ y $4p$ y Vriens y Smeets presentan en 1980 un modelo genérico particularizable para el caso del argón.

En el trabajo de Bretagne *et al.*[7] de 1982 se establece una comparación entre estos modelos y las medidas experimentales de Dixon (citado por Bretagne *et al.*[7]) para la ionización desde el estado $4s$. Además, se propone una expresión genérica para la ionización desde el estado excitado que ajusta bien a los resultados anteriores. El modelo de Guimaraes y Bretagne[49] se basa en las mismas secciones de ionización.

Por otra parte, en el modelo presentado por Vlcek en 1989 se usa una fórmula propuesta por Drawin[6] para la ionización, ajustando los coeficientes a los resultados de Rapp y Englander-Golden[30] en el caso de la ionización desde el estado fundamental y a los de Hyman para los $4s$ y los $4p$. Para los estados superiores postula unos valores de acuerdo con los resultados de Drawin. Estos mismos valores son usados por los modelos derivados de él (Kelkar *et al.*,[50] Bogaerts *et al.*[13] o Bultel *et al.*,[14] por ejemplo), y son los utilizados en este modelo.

Procesos inelásticos por impacto atómico

Los procesos inelásticos por impacto atómico han sido tratados por varios autores. Bultel *et al.*[14] realizan una revisión de los principales resultados disponibles para los procesos desde el estado fundamental, mientras que Vlcek[9] proporciona una expresión genérica para los procesos entre estados excitados a partir de un análisis de las medidas experimentales disponibles.

La principal aproximación que se realiza para este tipo de procesos es suponer que dado que las energías umbrales suelen ser mucho mayores que la energía térmica de los átomos neutros, la principal contribución al coeficiente de reacción va a provenir de la zona del umbral, de modo que la sección eficaz puede expresarse aproximadamente como

$$\sigma_{ij}^{A}(\varepsilon) = b_{ij}(\varepsilon - \varepsilon_{ij})$$

siendo ε_{ij} la energía umbral del proceso. Esta expresión ha sido la que se ha utilizado en este trabajo, con los valores de los coeficientes b_{ij} dados por Bultel *et al.*.

Probabilidades de decaimiento radiativo

Para los procesos radiativos se han usado las probabilidades de decaimiento experimentales de Wiese *et al.*[51] para los estados excitados inferiores, mientras que para las transiciones procedentes de los estados excitados superiores se han utilizado valores teóricos de Lilly,[52] Lee y Lu,[29] Katsonis y Drawin[53] y Kimura *et al.*[38]

La desexcitación radiativa está caracterizada por el coeficiente de Einstein A_{ij}. Sin embargo, para las transiciones al estado fundamental la existencia de autoabsorción debe ser tenida en cuenta debido a la elevada población de este estado. El tratamiento habitual de la autoabsorción es usar los coeficientes propuestos por Holstein,[54] de manera que los coeficientes de Einstein son corregidos por unos factores κ_{sg}, denominados *coeficientes de Holstein* o *factores de escape*. De este modo $A_{ij}^{ef} = \kappa_{ij} A_{ij}$, siendo el coeficiente de Holstein igual a la unidad cuando el efecto de la autoabsorción es despreciable. Dichos coeficientes dependen de la presión, temperatura del gas y la configuración de la descarga. En este caso hemos usado las expresiones de Holstein aplicadas para el caso de una descarga cilíndrica, por lo que los coeficientes de escape van a depender del radio de la misma.

Para las secciones eficaces de recombinación radiativa se ha aplicado el principio de balance detallado para obtener expresiones a partir de las secciones eficaces de fotoionización: se ha considerado únicamente recombinación radiativa al estado fundamental y a los bloques $4s$ y $4p$ del argón, usando las secciones descritas por Vlcek.[9]

2.3 Descargas a baja presión: influencia de los estados excitados en la FDEE

El objetivo de esta sección es aplicar el modelo desarrollado anteriormente para una descarga de microondas a baja presión. Para ello, se resolverá la ecuación de Boltzmann para obtener la función de distribución de energía de los electrones y se estudiará la cinética de los estados excitados del argón en este tipo de descargas, así como la influencia de éstos como mecanismo de pérdida de energía de los electrones.

2.3.1 Cálculo de la función de distribución de de energía de los electrones

La función de distribución de energía de los electrones $F(\varepsilon)$ se ha obtenido a partir de la resolución de la ecuación de Boltzmann homogénea en su expansión en dos términos en armónicos esféricos. En el caso de un plasma generado por un campo eléctrico alterno con frecuencia angular ω lo suficientemente elevada como para que $\omega \gg \kappa\nu_m$, siendo ν_m la frecuencia de colisión electrón-neutro y $\kappa = \frac{m}{M}$, con m la masa del electrón y M la masa del átomo de argón, $F(\varepsilon)$ se encuentra débilmente modulada ya que el tiempo característico de tranferencia de energía de los electrones a los neutros es muy grande comparado con el periodo del campo. En estas condiciones, los electrones se comportan como si estuviesen sometidos a un campo efectivo[55] y por tanto es posible determinar la función de distribución a partir de la ecuación de Boltzmann independientemente del tiempo.

Suponiendo la condición de normalización $\int \varepsilon^{1/2} F(\varepsilon) d\varepsilon = 1$, la función de distribución de energía de los electrones viene dada por

$$-\frac{2}{3}\frac{e^2E^2}{m}\varepsilon^{-1/2}\frac{\partial}{\partial\varepsilon}\left[\frac{\nu_m}{\omega^2+\nu^2}\varepsilon^{3/2}\frac{\partial F}{\partial\varepsilon}\right] = S_{0n} + S_{0in} + S_{0e} \tag{2.4}$$

siendo S_{0n} el término responsable de las interacciones elásticas electrón-neutro, S_{0e} el término responsable de las colisiones electrón-electrón y S_{0in} el debido a las colisiones inelásticas.

Debido a la diferencia de masa entre el electrón y los átomos y moléculas neutras del plasma, los electrones pierden una fracción muy pequeña de su energía en cada colisión. Es por ello, que el término de colisión electrón-neutro puede aproximarse como un término de tipo Fokker-Planck,[55] de modo que

$$S_{0n} = \varepsilon^{-1/2}\frac{\partial}{\partial\varepsilon}\left[\frac{2m}{M}\nu_m\left(\varepsilon^{3/2}F + k_B T_0 \varepsilon^{3/2}\frac{\partial F}{\partial\varepsilon}\right)\right] \tag{2.5}$$

con T_0 la temperatura del gas.

Como consecuencia de las colisiones inelásticas los electrones pierden gran parte de su energía, la cual es destinada a la creación de nuevos electrones en el caso de la ionización, o a la excitación de las especies neutras en el caso de la excitación. Si despreciamos la contribución a la función de distribución de los términos de creación de nuevos electrones, las colisiones inelásticas actúan despoblando las zonas de alta

energía de la distribución y poblando las zonas de menor energía. Por tanto, el término debido a las colisiones inelásticas puede representarse como:[56]

$$S_{0in} = \sum_j \nu_j(\varepsilon+\varepsilon_j)F(\varepsilon+\varepsilon_j)(\varepsilon+\varepsilon_j)^{1/2} - \sum_j \nu_j(\varepsilon)F(\varepsilon)\varepsilon^{1/2} \tag{2.6}$$

siendo $\nu_j = N\sigma_j v$ la frecuencia del proceso inelástico j.

La forma habitual de tratar el término electrón-electrón en la bibliografía es considerar por una parte que el potencial se encuentra apantallado y que como consecuencia de la velocidad de las partículas la mayoría de las deflexiones se producen a ángulos pequeños. Bajo estas aproximaciones es posible realizar un desarrollo perturbativo[57] de modo que el término de colisión electrón-electrón puede expresarse como:[7]

$$S_{0e} = \varepsilon^{-1/2}\frac{\partial}{\partial\varepsilon}\left[2\nu_{ee}\varepsilon^{3/2}\left(I(\varepsilon)F + J(\varepsilon)\frac{\partial F}{\partial\varepsilon}\right)\right] \tag{2.7}$$

con

$$I(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon F(x)x^{1/2}dx$$

$$J(\varepsilon) = \frac{2}{3}\left[\int_0^\varepsilon F(x)x^{3/2}dx + \varepsilon^{3/2}\int_\varepsilon^\infty F(x)dx\right]$$

y

$$\nu_{ee} = 4\pi\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 m}\right)^2\frac{\log\Lambda}{v^3}n_e$$

siendo $\log\Lambda$ el denominado logaritmo Coulombiano. Desde el punto de vista numérico, la dificultad de introducir las colisiones electrón-electrón estriba en que la ecuación de Boltzmann se vuelve no lineal en F.

Con los términos colisionales definidos, tenemos entonces que la función de distribución de energía de los electrones puede expresarse como:

$$\begin{array}{rcl} \frac{\partial J_F}{\partial\varepsilon} + \frac{\partial J_{en}}{\partial\varepsilon} + \frac{\partial J_{ee}}{\partial\varepsilon} & = & \sum_j \nu_j(\varepsilon+\varepsilon_j)F(\varepsilon+\varepsilon_j)(\varepsilon+\varepsilon_j)^{1/2} \\ & & -\sum_j \nu_j(\varepsilon)F(\varepsilon)\varepsilon^{1/2} \end{array} \tag{2.8}$$

con

$$J_F = -\frac{2}{3}\frac{e^2E^2}{m}\frac{\nu_m}{\omega^2+\nu^2}\varepsilon^{3/2}\frac{\partial F}{\partial\varepsilon}$$

$$J_{en} = \frac{2m}{M}\nu_m\left(\varepsilon^{3/2}F + k_BT_a\varepsilon^{3/2}\frac{\partial F}{\partial\varepsilon}\right)$$

y

$$J_{ee} = 2\nu_{ee}\varepsilon^{3/2}\left(I(\varepsilon)F + J(\varepsilon)\frac{\partial F}{\partial\varepsilon}\right)$$

La expresión anterior se basa en despreciar la contribución de los armónicos esféricos de grado mayor que dos. La importancia de despreciar dichos términos ha sido estudiada en la bibliografía.[58] Uno de los criterios habituales es suponer que la velocidad de deriva como consecuencia del campo debe ser menor que la velocidad térmica de los electrones:[59]

$$\frac{eE}{m\langle v\rangle\sqrt{\omega^2+\nu_m^2}} < 1$$

Para la resolución numérica de la FDE se ha utilizado el discretizado propuesto por Bretagne *et al.*[7] en su trabajo de 1982 basado en el trabajo de Rockwood,[56] con un mallado uniforme. Dicho método se basa en la representación de la ecuación de Boltzmann en la forma:

$$\frac{\partial J}{\partial \varepsilon} = S$$

y plantea la discretización inicial:

$$\frac{J(u_i) - J(u_{i-1})}{h} = S(\varepsilon_i) = S_i$$

con $u_i = hi$ y $\varepsilon_i = u_{i-\frac{1}{2}}$.

Dado que en general $J(\varepsilon)$ es de la forma

$$J(\varepsilon) = \alpha(\varepsilon)F(\varepsilon) + \beta(\varepsilon)\frac{\partial F}{\partial \varepsilon}$$

propone la discretización

$$J(u_i) = \alpha(u_i)\frac{F(u_{i+1}) + F(u_i)}{2} + \beta(u_i)\frac{F(u_{i+1}) - F(u_i)}{h}$$

así como las condiciones de contorno $J(u_0) = J(u_M) = 0$. Con estas condiciones de contorno se garantiza la anulación del flujo de electrones más allá de los límites del discretizado. Este sistema de discretizado ha sido ampliamente utilizado, como por ejemplo por Morgan y Penetrante[60] o Petrov *et al.*[61]

Si se desprecian las colisiones electrón-electrón, el sistema discretizado forma un sistema de M ecuaciones lineales en F_i. La introducción de las interacciones electrón-electrón añade un grado extra de complejidad, ya que convierte el sistema anterior en un sistema no lineal. El enfoque seguido en este trabajo ha sido emplear un método de relajación transformando el sistema no lineal en un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias y dejando a la función relajar en el tiempo tal y como

proponen Morgan y Penetrante.[60]

2.3.2 Influencia de los estados excitados en la FDEE

Una de las consecuencias de que $\omega \gg \nu_c$ es que en principio es posible simplificar el término de campo eléctrico de modo que

$$J_F = -\frac{2}{3}\frac{e^2E^2}{m}\frac{\nu_m}{\omega^2}\varepsilon^{3/2}\frac{\partial F}{\partial \varepsilon}$$

En estas condiciones la función de distribución de los electrones va depender de las siguientes tres variables reducidas: E/N, n_e/N y ω/N, de modo que

$$F(\varepsilon) = f(E/N, n_e/N, \omega/N) \tag{2.9}$$

Ahora bien, para que la anterior relación de semejanza sea válida la contribución de los estados excitados a la función de distribución debe ser despreciable. Dicha contribución se produciría principalmente a través de los procesos de tipo inelástico y superelástico entre distintos niveles excitados, de modo que en la ecuación de Boltzmann sería necesario introducir dos términos adicionales que tengan en cuenta estos procesos. Para los procesos inelásticos:

$$S_{0in}^{exc} = \sum_j \nu_j(\varepsilon+\varepsilon_j)F(\varepsilon+\varepsilon_j)(\varepsilon+\varepsilon_j)^{1/2} - \sum_j \nu_j(\varepsilon)F(\varepsilon)\varepsilon^{1/2} \tag{2.10}$$

donde esta vez el sumatorio estaría extendido a todos los procesos inelásticos entre estados, la frecuencia de colisión $\nu_j = n_i\sigma_j v$ dependería de la población del estado excitado n_i y la energía umbral del proceso ε_j sería igual a la diferencia de energía de los dos estados excitados excitados.la frecuencia del proceso inelástico j. Mientras que para los procesos superelásticos el término sería:

$$S_{0sup} = \sum_j \nu_j^*(\varepsilon-\varepsilon_j)F(\varepsilon-\varepsilon_j)(\varepsilon-\varepsilon_j)^{1/2} - \sum_j \nu_j^*(\varepsilon)F(\varepsilon)\varepsilon^{1/2} \tag{2.11}$$

con ν_j^* la frecuencia del proceso superelástico j.

Introduciendo ambas modificaciones en la ecuación de Boltzmann, obtenemos la

expresión:

$$\begin{aligned}\frac{\partial J_F}{\partial \varepsilon}+\frac{\partial J_{en}}{\partial \varepsilon}+\frac{\partial J_{ee}}{\partial \varepsilon} &= \sum_j \nu_j(\varepsilon+\varepsilon_j)F(\varepsilon+\varepsilon_j)(\varepsilon+\varepsilon_j)^{1/2}-\sum_j \nu_j(\varepsilon)F(\varepsilon)\varepsilon^{1/2} \\ &\quad +\sum_j \nu_j^*(\varepsilon-\varepsilon_j)F(\varepsilon-\varepsilon_j)(\varepsilon-\varepsilon_j)^{1/2}-\sum_j \nu_j^*(\varepsilon)F(\varepsilon)\varepsilon^{1/2}\end{aligned} \tag{2.12}$$

En ambos casos, (2.10) y (2.11) van a depender de las poblaciones de los estados excitados, de modo que cuando su contribución sea importante nos encontraremos con que la relación de semejanza anterior dejará de ser válida dado que las poblaciones de los estados excitados por lo general no van a ser función de las variables reducidas.

Con la idea de determinar la influencia de estos procesos en la función de distribución en descargas de microondas a baja presión en el caso del argón, se ha resuelto la ecuación de Boltzmann dada por la Ec. (2.12) acoplada al modelo colisional-radiativo desarrollado en la sección anterior, de modo que tanto la FDEE como las poblaciones de los estados excitados han sido resueltos de forma autoconsistente. Aunque este problema ha sido tratado anteriormente por algunos autores, el desarrollo de un modelo colisional-radiativo actualizado nos permite abordar el estudio de este problema de forma más realista, dado que los resultados obtenidos van a depender completamente de las densidades calculadas de los diferentes estados excitados, las cuales son calculadas a través del modelo CR.

En la Figura 2.7 se representa la temperatura electrónica T_e para valores de $E/N = 10^2$ Td, $\omega/N = 10^{-12}$ $\mathrm{s^{-1}m^3}$ y $n_e/N = 10^{-5}$ en función de la densidad del gas N, poniéndose claramente de manifiesto que la importancia de los procesos inelásticos en la cinética de electrones crece con la presión. De ser válida la relación de semejanza (2.9), la función de distribución y por tanto la temperatura de los electrones debería ser independiente de la presión. No obstante, se observa cómo al aumentar la presión esta temperatura decrece significativamente, poniendo de manifiesto la enorme importancia que los procesos inelásticos pueden tener como mecanismo de pérdida de energía a presiones en torno a 1 mbar. El resto de resultados presentados en esta sección han sido obtenidos para este valor de presión.

En la Figura 2.8 se han representado las FDEE obtenidas para tres grados de ionización despreciando [Fig. 2.8(a)] y considerando [Fig. 2.8(b)] la influencia de los estados excitados en la ecuación de Boltzmann.

Cuando se desprecia la influencia de los estados excitados, la función de distribución evoluciona con el grado de ionización hacia una FDE Maxwelliana de

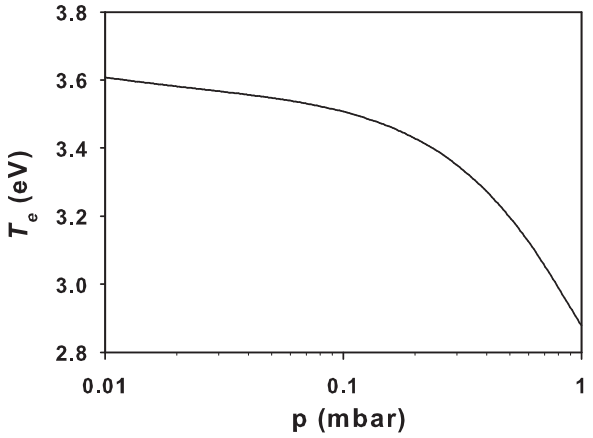

Figura 2.7: Variación de T_e en función de la presión por efecto de los estados excitados ($E/N = 10^2$ Td, $\omega/N = 10^{-12}$ s^{-1}m^3 y $n_e/N = 10^{-5}$)

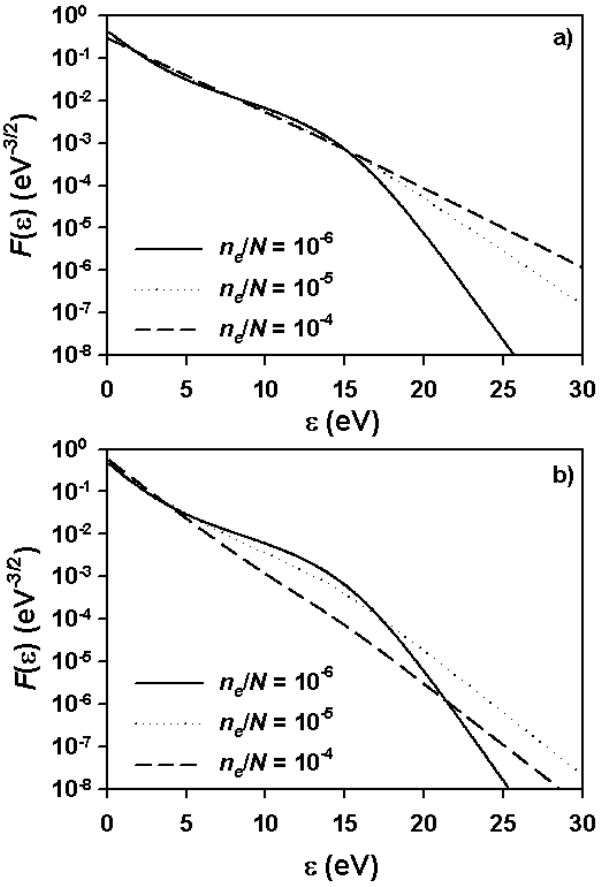

Figura 2.8: Variación de la FDEE con el grado de ionización: (a) despreciando y (b) considerando la influencia de los estados excitados

modo que el valor de la energía media permanece constante. Sin embargo, cuando se introducen los procesos inelásticos y superelásticos entre estados excitados, la pendiente de la FDE Maxwelliana es mayor debido a que los procesos inelásticos entre estados excitados actúan como un mecanismo adicional de pérdida de energía de los electrones. En la Figura 2.9 se representa la evolución de la FDE con el grado de ionización teniendo en cuenta este tipo de procesos.

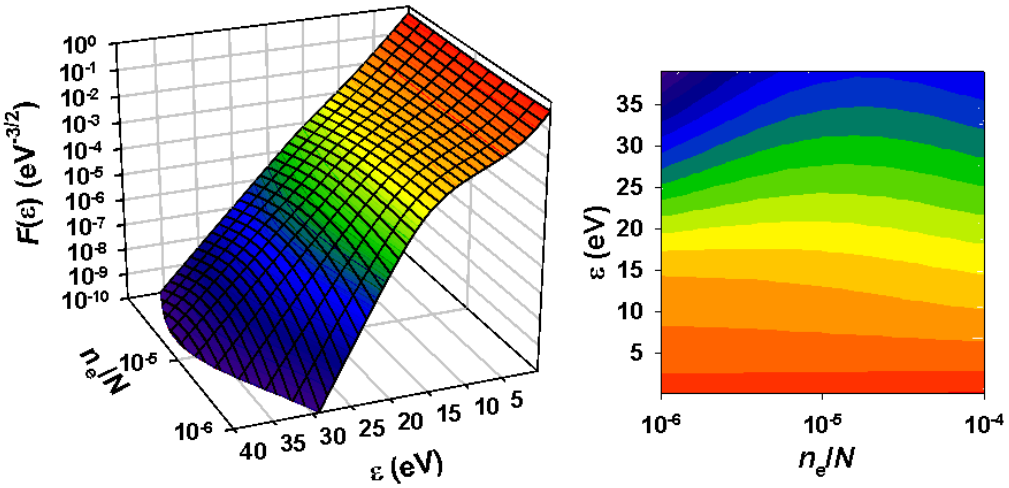

Figura 2.9: Variación de la función de distribución con el grado de ionización

Al representar la temperatura electrónica en función del campo reducido y el grado de ionización (Fig. 2.10), se observa que la inclusión de los estados excitados afecta a la energía media de los electrones para grados de ionización elevados. Dado que la población de los estados excitados es el factor determinante, esta influencia es especialmente importante para E/N elevados, mientras que para E/N más pequeños el efecto es de segundo orden.

El hecho de que los procesos inelásticos tengan tanta influencia no es extraño en el caso del argón teniendo en cuenta la elevada energía umbral de los procesos inelásticos, siempre por encima de los 11 eV. Los procesos inelásticos entre estados excitados, por el contrario, involucran energías umbrales del orden de 1 eV. Dado que la fracción de electrones a bajas energías es superior en varios órdenes de magnitud a la de energías del orden de 10 eV, cuando la población de los estados excitados es lo suficientemente elevada la contribución neta de estos procesos se hace comparable a la de los procesos inelásticos desde el estado fundamental.

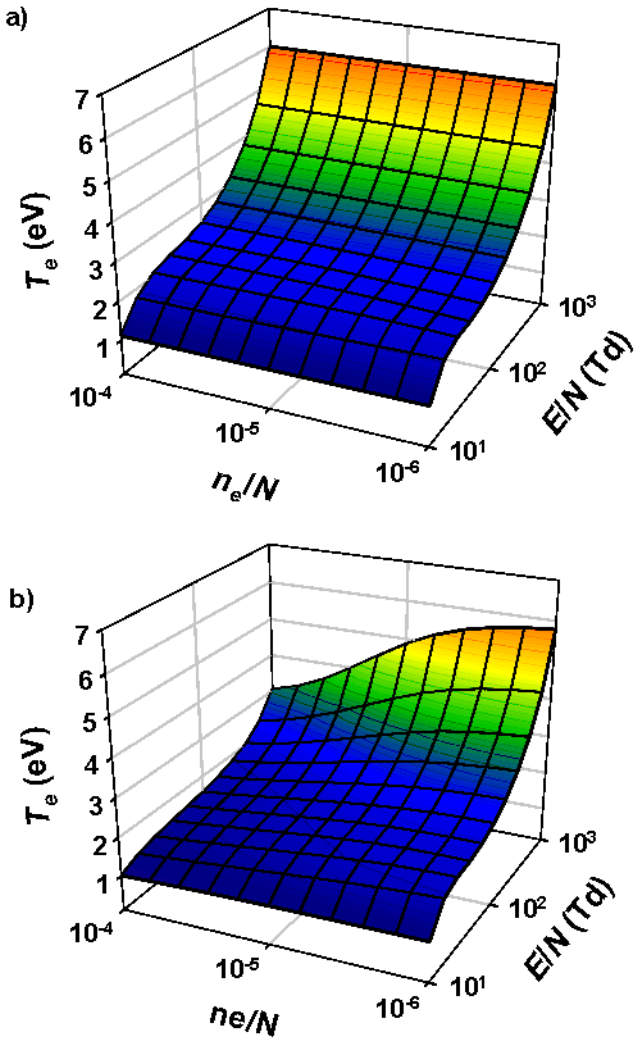

Figura 2.10: Variación de T_e en función de E/N y n_e/N (a) despreciando y (b) considerando la influencia de los estados excitados

2.3.3 Cinética a baja presión de los estados excitados

Como se ha visto, los estados excitados pueden jugar un papel muy importante como mecanismo de pérdida de energía de los electrones. En este apartado vamos a detenernos brevemente para comentar los aspectos más significativos de la cinética de los estados excitados a baja presión.

Para ello, vamos a centrarnos en el comportamiento de los estados excitados obtenidos según el modelo anterior a partir de la resolución autoconsistente del modelo colisional-radiativo del argón y la ecuación de Boltzmann teniendo en cuenta la influencia de dichos estados excitados en la misma. Al igual que en el apartado anterior, los resultados han sido obtenidos para una presión de 1 mbar y una temperatura del gas de 300 K.

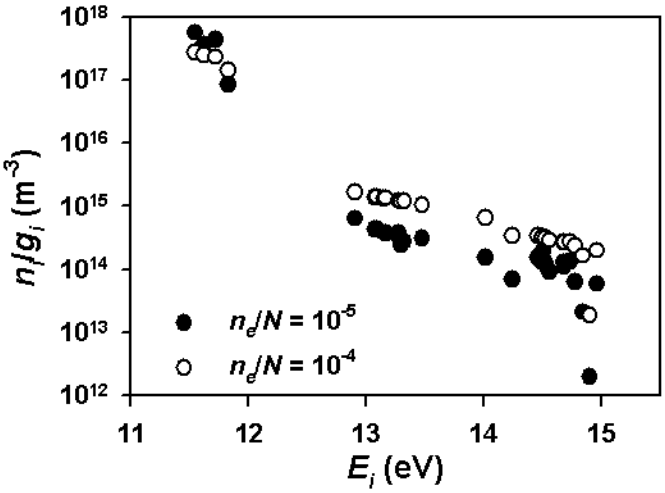

Figura 2.11: Poblaciones de los estados excitados para dos grados de ionización ($E/N = 10^2$ Td, $p = 1$ mbar)

En la Figura 2.11 se representan las poblaciones de los 30 estados excitados considerados en el modelo para un campo reducido de 100 Td y dos grados de ionización 10^{-5} y 10^{-4}. Uno de los principales resultados es que los estados excitados por encima de la configuración $4s$ (es decir, $i > 5$) parecen seguir un comportamiento con la energía de excitación de tipo Boltzmann, de modo que

$$n_i = n_0 \frac{g_i}{g_0} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T^*}\right) \tag{2.13}$$

especialmente para grados de ionización elevados. Ello es debido a la influencia de los procesos de excitación y desexcitación por impacto electrónico entre los niveles,

la cual es más importante mientras mayor sea el grado de ionización de la descarga. El nivel $n = 29$ parece en ese sentido la excepción, y eso es debido a que corresponde a la configuración excitada $4f$ del argón, la cual se encuentra débilmente ligada al resto de los niveles, siendo la sección eficaz por impacto electrónico importante tan sólo para los procesos con los estados nd del argón.

Del ajuste de la población de los estados excitados por encima de la configuración $4s$ (con la excepción del nivel $n = 29$) a la expresión anterior es posible obtener este valor de temperatura de excitación T^*. Para un grado de ionización de 10^{-4} el valor que se obtiene es $T^* = 0.9$ eV, sensiblemente inferior al de la temperatura electrónica en esas condiciones, $T_e = 1.6$ eV.

En la Figura 2.12(a) se representan los valores de T^* en función del grado de ionización, así como las correspondientes temperaturas electrónicas. Como puede observarse, ambas temperaturas se aproximan al aumentar el grado de ionización.

Asimismo, en la Figura 2.12(b) aparecen para tres grados de ionización distintos las poblaciones de los estados excitadas normalizados a sus valores de equilibrio a través de la relación de Boltzmann (2.13) con $T^* = T_e$. $n_i/n_i(\text{eq}) = 1$ implicaría que las poblaciones coinciden con el modelo de equilibrio dado por la Ecuación (2.13) para $T^* = T_e$. Sin embargo, se observa cómo los valores del cociente son mucho menores que la unidad. Conforme aumenta el grado de ionización el valor del cociente se hace más grande, de modo que las poblaciones tienden a acercarse al valor de equilibrio.

Este comportamiento de los estados excitados se debe a la influencia en la cinética de los estados excitados de los procesos radiativos. Los procesos de desexcitación óptica son unos de los mecanismos de pérdida más importante en la cinética de los estados excitados a baja presión, de modo que su acción sobre el conjunto de los estados excitados se traduce en un "enfriamiento" de los mismos como conjunto. De este modo, al aumentar el grado de ionización los procesos de desexcitación por impacto electrónico comienzan a ser importantes, y por tanto la temperatura de excitación comienza a acercarse a la temperatura electrónica. Dado que los procesos de excitación y desexcitación por impacto electrónico son los responsables de la aparición de esta tendencia en la población de los estados excitados, conforme el grado de ionización es más bajo las poblaciones de los estados excitados se alejan de este comportamiento hasta que se acaba alcanzando el régimen corona, en el que los procesos de excitación por impacto electrónico son despreciables en comparación con los procesos radiativos y la excitación desde el estado fundamental.

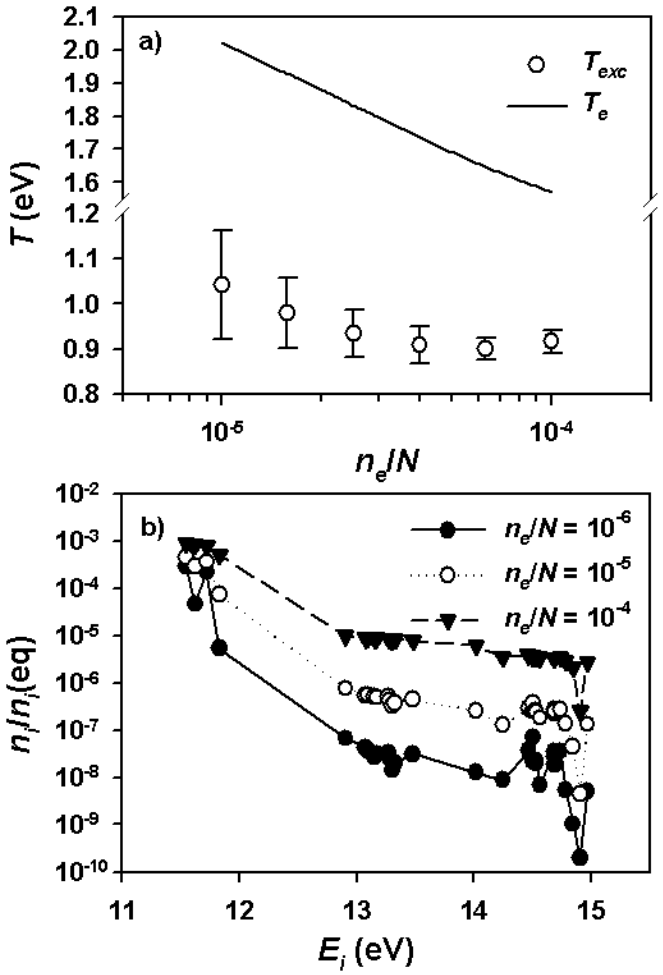

Figura 2.12: (a) Evolución de T^* y T_e con el grado de disociación; (b) Poblaciones relativas a los valores de equilibrio

Los estados $4s$ presentan un comportamiento diferente al del resto de los estados excitados. En el caso del Ar, dos de los cuatro niveles, los correpondientes a las configuraciones $^3P_2$ y $^3P_0$ son estados metaestables. Ello quiere decir que las vidas medias de estos dos estados van a ser superiores a las de los estados excitados y que por tanto las pérdidas en la pared por difusión van a ser el mecanismo predominante de estos niveles frente a la desexcitación radiativa en el caso de los estados $^3P_1$ y $^1P_1$, ópticamente ligados al estado fundamental.

En la Figura 2.13(a) podemos apreciar cómo la población de los cuatro niveles aumenta monótonamente con el campo eléctrico reducido, pero las poblaciones relativas de los estados permanecen prácticamente inalteradas. En este sentido, como se pone de manifiesto en la Figura 2.13(b), el grado de ionización es el parámetro fundamental que controla la cinética de los estados excitados a densidad constante, de modo que en función del cociente n_e/N es posible encontrar a los estados $4s$ siguiendo tres ordenamientos distintos.

Cuando el grado de ionización es lo suficientemente bajo, los procesos de intercambio de excitación son despreciables, de modo que los dos estados metaestables son los dos más densamente poblados. Conforme el grado de ionización aumenta, las poblaciones de los estados radiativos crece hasta alcanzar un segundo ordenamiento en el que los estados excitados se encuentran ordenados en función de su energía de excitación. Finalmente, para los grados de ionización más elevados se alcanza un tercer ordenamiento, esta vez en función de la degeneración de los mismos, de modo que el estado metaestable $^3P_2$ es el menos densamente poblado.

Desde el punto de vista experimental, estudios en descargas de argón a baja presión en distintas condiciones han puesto de manifiesto la existencia de estos tres ordenamientos. En 2000 Lao *et al.*[62] registraron las poblaciones de los estados $4s$ para un plasma de onda de superficie, obteniendo un ordenamiento de los niveles compatible con la situación de alto grado de ionización, es decir, en función de la degeneración de los mismos. La existencia de los otros dos ordenamientos ha sido puesta de manifiesto experimentalmente por Ferreira *et al.*[63] para una descarga DC, caracterizada por un menor grado de ionización.

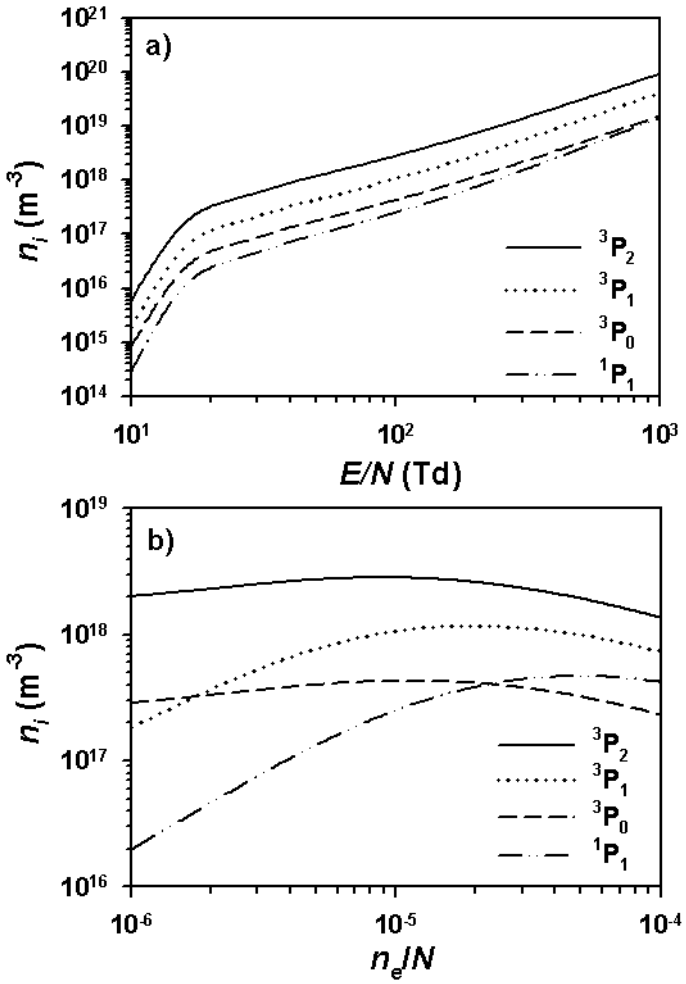

Figura 2.13: Evolución de los estados $4s$: (a) En función del campo reducido E/N ($n_e/N = 10^{-5}$); (b) En función del grado de ionización n_e/N ($E/N = 10^2$ Td)

2.4 Descargas a presión atmosférica: cinética de los estados excitados

El modelo descrito en las secciones anteriores para los estados excitados puede extenderse fácilmente a descargas a presiones más elevadas, e incluso a presión atmosférica. Desde mediados de los años noventa, los plasmas a presión atmosférica han cobrado una gran importancia dado el evidente interés desde el punto de vista aplicado de lograr recubrimientos de buena calidad sin la necesidad de lograr un vacío previo.[64]

La principal dificultad que presenta el estudio de este tipo de descargas es que

las densidades de las especies son muy altas, lo cual hace que las colisiones sean muy importantes y que procesos como la autoabsorción comiencen a tener importancia incluso para transiciones entre estados excitados. Por ello, en los trabajos previos en la bibliografía es frecuente recurrir a una descripción de la descarga suponiendo la hipótesis de equilibrio termodinámico local,[65] de modo que las poblaciones de los estados excitados vendrían dadas directamente por

$$n_i = n_0 \frac{g_i}{g_0} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T_e}\right) \tag{2.14}$$

El objetivo de esta Sección es estudiar hasta qué punto la aproximación anterior es correcta. Suponiendo que la función de distribución de energía de los electrones y la de los neutros son ambas maxwellianas, desde el punto de vista energético el plasma va a estar caracterizado únicamente por dos parámetros, como son la temperatura electrónica T_e y la temperatura del gas T_0. En descargas de microondas a presión atmosférica, a diferencia de lo que sucede por ejemplo en descargas de tipo arco, la temperatura del gas es generalmente elevada pero bastante inferior a la de los electrones.[66] Además, en este tipo de plasmas las densidades del ion molecular Ar_2^+ pueden llegar a ser del orden o superiores a las del Ar^+,[68] al contrario de lo que sucede a baja presión.

Los procesos colisionales que involucran al Ar_2^+ son variados, y han sido bien estudiados en relación con los láseres basados en la emisión de radiación por el excímero Ar_2^*.[69] La presencia del Ar_2^+ afecta a los estados excitados fundamentalmente en dos formas: en primer lugar, la presencia del ion molecular implica una reducción en la densidad del ion Ar^+, y por tanto la contribución de los procesos de recombinación será menor. Por otra parte, los procesos de recombinación disociativa:

$$Ar_2^+ + e \longrightarrow Ar + Ar(4s)$$

y la ionización asociativa

$$Ar(4s) + Ar(4s) \longrightarrow Ar_2^+ + e$$

van a afectar a las poblaciones del nivel excitado $4s$.[70] De este modo, la cinética de los estados excitados en descargas de argón a presión atmosférica va a estar controlada por la temperatura electrónica, la densidad electrónica, la temperatura del gas y la población de Ar_2^+.

En primer lugar, vamos a estudiar la influencia que posee la temperatura del gas en la cinética de la descarga. La temperatura del gas va a jugar un papel importante a través sobre todo de los procesos inelásticos por impacto de los átomos de argón. Para ello, vamos a despreciar en un primer momento la influencia del Ar_2^+ y consideraremos que la densidad electrónica va a venir dada por un balance puramente colisional entre la excitación y la desexcitación. Como medida de lo cerca que los estados excitados se encuentran del equilibrio termodinámico local determinaremos la temperatura de excitación de los mismos al igual que en el apartado anterior para todos los estados por encima de la configuración $4s$, cuyas transiciones se encuentran por debajo de 200 nm y por tanto no son accesibles sin usar técnicas de espectroscopía de vacío.

En la Figura 2.14 se han representado las temperaturas de excitación de los estados excitados para dos temperaturas del gas distintas 1300 K y 2500 K. Como comparación, se presentan los resultados despreciando los procesos inelásticos por impacto de los neutros. Tal y como cabría esperar, cuando estos procesos son despreciables la temperatura de excitación coincide con la temperatura de los electrones excepto para temperaturas electrónicas muy bajas para las cuales las densidades electrónicas resultantes son tan pequeñas que los estados excitados se rigen por un modelo corona.

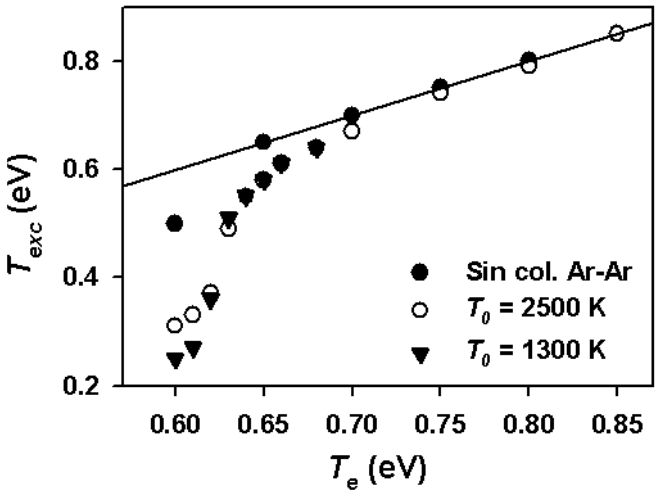

Figura 2.14: Temperaturas de excitación calculadas por el modelo en función de la temperatura electrónica T_e. La línea recta corresponde a la igualdad $T_{exc} = T_e$.

No obstante, al considerar los procesos inelásticos por impacto del Ar neutro, se produce una reducción a baja energía bastante considerable de la temperatura

de excitación (ver Figura 2.15). Al aumentar la temperatura electrónica, no obstante, ambas temperaturas van convergiendo hasta que por encima de una determinada temperatura se hacen iguales, y por tanto se puede hablar de equilibrio termodinámico local para los estados excitados.

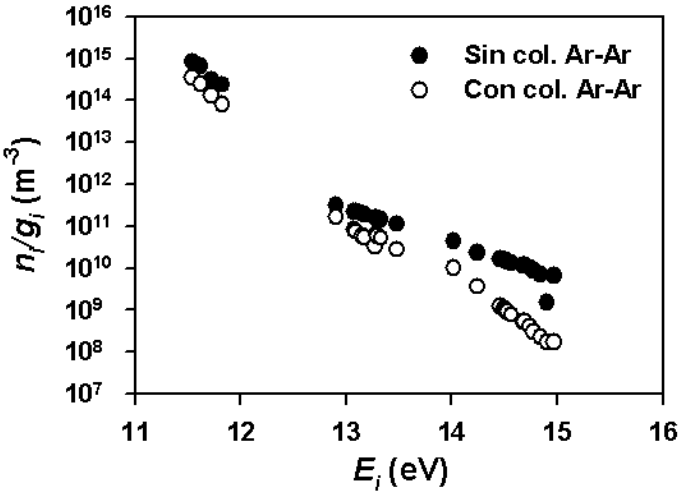

Figura 2.15: Plots Boltzmann de los estados excitados considerando y despreciando las interacciones inelásticas por impacto de los neutros ($T_e = 0.60$ eV, $T_0 = 1300$ K)

La interpretación de este fenómeno es similar a la ofrecida en el caso de baja presión, sólo que en esta ocasión no son las transiciones radiativas sino los procesos inelásticos por impacto de los neutros los responsables. El hecho de que los estados excitados se caractericen en ausencia de este tipo de procesos por una temperatura de excitación $T^* = T_e$ es consecuencia directa de que los coeficientes de excitación y desexcitación por impacto electrónico satisfagan el denominado principio de balance detallado. En el caso de los procesos inelásticos por impacto de los neutros este principio involucra la temperatura del gas, la cual es inferior a la temperatura electrónica. La diferencia entre temperatura de excitación y temperatura electrónica aparece como consecuencia de la importancia relativa de los dos mecanismos colisionales presentes en la descarga. Cuando la temperatura electrónica es lo suficientemente elevada, la densidad electrónica crece (dado que estamos suponiendo un equilibrio puramente colisional y por tanto la densidad de los electrones se rige por una ecuación de tipo Saha) y por tanto los procesos colisionales electrónicos se vuelven dominantes en la cinética de los estados excitados, de modo que la temperatura de excitación tiende a la temperatura electrónica.

Una de las principales implicaciones de este fenómeno es una limitación de la

validez del método de obtención de la temperatura electrónica a través de la temperatura de excitación mediante medidas experimentales de espectroscopía óptica. Así, en el trabajo de García *et al.*[66] se obtienen mediante este método temperaturas electrónicas entre 0.3 y 0.5 eV, mientras que las densidades obtenidas oscilan entre 2 y 6×10^{20} m^{-3}, las cuales son varios órdenes de magnitud superiores a las obtenidas silos electrones se encontrasen en equilibrio termodinámico local.[68] Una posible interpretación de estos resultados es que como consecuencia de los procesos inelásticos se está subestimando la temperatura electrónica al equipararla directamente con la temperatura de excitación.

En la Figura 2.16 se presentan las temperaturas de excitación obtenidas en función de la temperatura electrónica para dos densidades electrónicas constantes: 3×10^{20} m^{-3} [Fig. 2.16(a)] y 6×10^{20} m^{-3} [Fig. 2.16(b)]. En este caso los electrones no están en equilibrio colisional sino que la densidad electrónica viene impuesta como parámetro. Los resultados indican cómo incluso despreciando los procesos inelásticos atómicos la temperatura de excitación se aleja de la temperatura electrónica a partir de un valor determinado de ésta. La situación en la que nos encontramos es equivalente a la existencia de pérdidas no colisionales debidas a la difusión, por ejemplo a la pared, de modo que para temperaturas lo suficientemente elevadas la densidad electrónica es inferior a la densidad electrónica de equilibrio. Debido a la elevada densidad de las especies la interconexión entre los niveles excitados y el nivel ionizado del argón es muy elevado, de modo que el efecto de tener una densidad electrónica por debajo de su valor de equilibrio se propaga fácilmente a los estados excitados, reduciendo el valor de su temperatura de excitación.

Finalmente, en la Figura 2.17 se presenta el efecto que la presencia del Ar_2^+ tiene en los estados excitados. Puede apreciarse cómo en general las densidades dependen enormemente de la población de esta especie. Este aumento se produce sobre todo a partir de la población de los $4s$, cuya población aumenta enormemente como consecuencia de los procesos de recombinación disociativa del Ar_2^+. Sin embargo, las temperatura de excitación no se ve afectada, ya que los procesos colisionales electrónicos y atómicos son muy importantes a presión atmosférica y este exceso de población se transmite muy eficazmente al resto de los estados excitados.

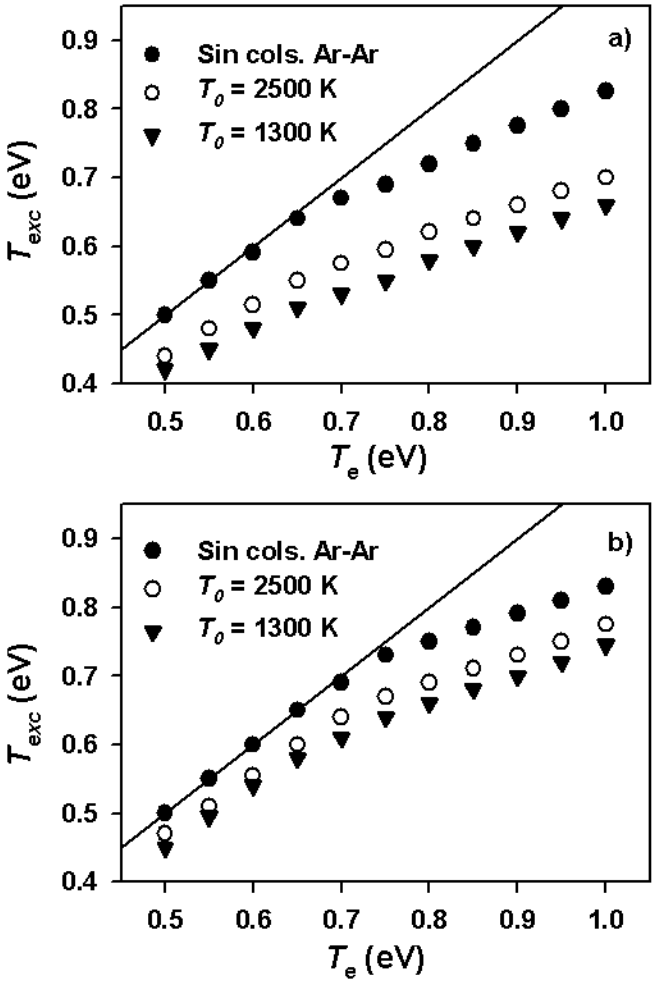

Figura 2.16: Evolución de la temperatura de excitación con T_e para dos densidades electrónicas: (a) 3x10^{20} m^{-3}; (b) 6x10^{20} m^{-3}

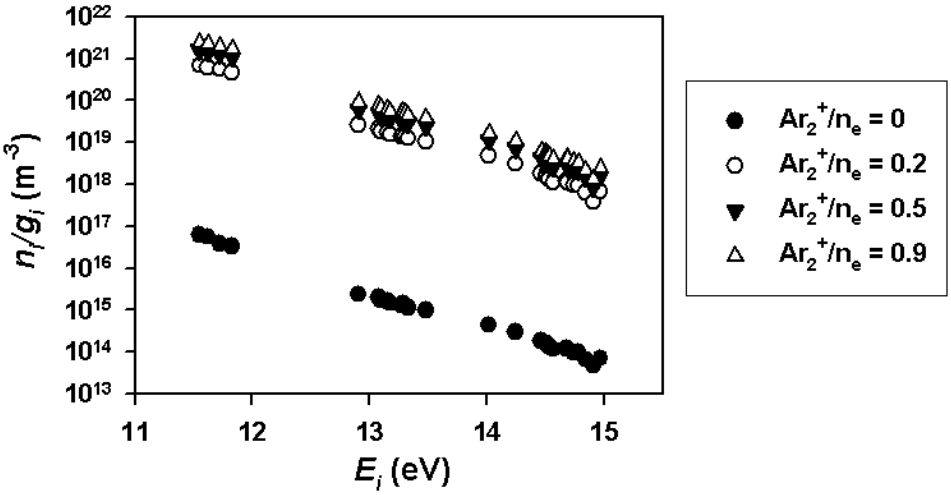

Figura 2.17: Influencia del ion Ar_2^+ en la población de los estados excitados ($T_e = 0.65$ eV, $n_e = 6 \times 10^{20}$ m^{-3})

2.5 Conclusiones

En este Capítulo se ha desarrollado un modelo colisional-radiativo del argón, incluyendo una puesta al día de las secciones eficaces de excitación por impacto electrónico. Mediante este modelo se ha estudiado la influencia que los estados excitados tienen en la función de distribución de energía de los electrones a baja presión, encontrándose que éstos tienen un efecto importante como mecanismo de pérdida adicional de energía para presiones en torno a 1 mbar.

Asimismo, se ha estudiado la cinética de los estados excitados tanto a baja presión como a presión atmosférica. Según los resultados del modelo, la temperatura de excitación, la cual puede medirse experimentalmente mediante espectroscopía óptica de emisión, es por lo general es menor que la temperatura electrónica. De acuerdo con el modelo, esto sucede incluso a presiones elevadas si la densidad electrónica es lo suficientemente baja.

Referencias

[1] H. M. Katsch, A. Tewes, E. Quandt, A. Goehlich, T. Kawetzki y H. F. Döbele, J. Appl. Phys. **88**, 6232 (2000).

[2] A. Palmero, N. Tomozeiu, A. M. Vredenberg, W. M. Arnoldbik y F. H. P. M. Habraken, Surf. Coatings Technol. **177**, 215 (2004).

[3] I. Langmuir y H. A. Jones, Phys. Rev. **31**, 357 (1928).

[4] L. S. Frost y A. V. Phelps, Phys. Rev. **127**, 1621 (1962); A. G. Engelhardt y A. V. Phelps, Phys. Rev. **131**, 2115 (1963).

[5] A. G. Engelhardt y A. V. Phelps, Phys. Rev. **133**, A375 (1964).

[6] H. W. Drawin, *Fontenay-aux-Roses Report EUR-CEA–FC-383* (1967).

[7] J. Bretagne, J. Godart y V. Puech, J. Phys D: Appl. Phys. **15**, 2205 (1982).

[8] V. Puech y L. Torchin, J. Phys D: Appl. Phys. **19**, 2309 (1986).

[9] J. Vlcek, J. Phys D: Appl. Phys. **22**, 623 (1989).

[10] M. Hayashi, *Bibliography of Electron and Photon cross sections with Atoms and Molecules Published in the 20th Century: Argon* (NIFS-DATA-72, National Institute for Fusion Science (Jpn), ISSN 0915-6364, 2003).

[11] A. Yanguas-Gil, J. Cotrino y L. L. Alves, J. Phys D: Appl. Phys. **38**, 1588 (2005).

[12] J. Bretagne, G. Callede, M. Legentil y V. Puech, J. Phys D: Appl. Phys. **19**, 761 (1986).

[13] A. Bogaerts, R. Gijbels y J. Vlcek, J. Appl. Phys. **84**, 121 (1998).

[14] A. Bultel, B. van Ootegem, A. Bourdon y P. Vervisch, Phys. Rev. E **65**, 046406 (2002).

[15] L. R. Peterson y J. E. Allen Jr., J. Chem. Phys. **56**, 6068 (1972).

[16] A. Chutjian y D. C. Cartwright, Phys. Rev. A **23**, 2178 (1981).

[17] W. L. Borst, Phys. Rev. A **9**, 1195 (1974).

[18] J. E. Mentall y H. D. Morgan, Phys. Rev. A **14**, 954 (1976).

[19] R. S. Schappe, M. B. Schulman, L. W. Anderson and C. C. Lin, Phys. Rev. A **50**, 444 (1994).

[20] S. Tsurubuchi, T. Miyazaki y K. Motohashi, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **29**, 1785 (1996).

[21] D. M. Filipovic, B. P. Marinkovic, V. Pejcel y L. Vuskovic, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **33**, 677 (2000); J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **33**, 2081 (2000).

[22] M. A. Khakoo, P. Vandeventer, J. G. Childers, I. Kanik, C. J. Fontes, K. Bartschat, V. Zeman, D. H. Madison, S. Saxena, R. Srivastava y A. D. Stauffer, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **37**, 247 (2004).

[23] K Tachibana, Phys. Rev. A **34**, 1007 (1986).

[24] J. E. Chilton, J. B. Boffard, R. S. Schappe y C. C. Lin, Phys. Rev. A **57**, 267 (1998).

[25] J. K. Ballou, C. C. Lin y F. G. Fajen, Phys. Rev. A **8**, 1797 (1973).

[26] I. P. Bogdanova y S. V. Yurgenson, Opt. Spectrosc. USSR **62**, 281 (1987).

[27] T. Weber, J. B. Boffard y C. C. Lin, Phys. Rev. A **68**, 032719 (2003).

[28] C. M. Ferreira y J. Loureiro, J. Phys. D, Appl. Phys. **16**, 1611 (1983).

[29] C. M. Lee y K. T. Lu, Phys. Rev. A **8**, 1241 (1973).

[30] D. Rapp y P. Englander-Golden, J. Chem. Phys. **43**, 1464 (1965).

[31] R. C. Wetzel, F. A. Baiocchi, T. R. Hayes y R. S. Freund, Phys. Rev. A **35**, 559 (1987).

[32] H. C. Straub, P. Renault, B. G. Lindsay, K. A. Smith y R. F. Stebbings, Phys. Rev. A **52**, 1115 (1995).

[33] A. A. Sorokin, L. A. Shmaenok, S. V. Bobashev, B. Möbus, M. Richter y G. Ulm, Phys. Rev. A **61**, 022723 (2000).

[34] R. Rejoub, B. G. Lindsay y R. F. Stebbings, Phys. Rev. A **65**, 042713 (2002).

[35] Abdullah, citado por Puech y Torchin;[8] D. E. Golden y L. H. Fisher, Phys. Rev. **123**, 1076 (1961); Z. M. Jelenak, Z. B. Velikic, J. V. Bozin, Z. Lj. Petrovic y B. M. Jelenkovic, Phys. Rev. E **47**, 3566 (1993); A. A. Kruithoff y F. M. Penning, Physica **3**, 515 (1936); L. T. Specht, S. A. Lawton y T. A. de Temple, J. Appl. Phys. **51**, 166 (1980).

[36] H. A. Hyman, Phys. Rev. A **18**, 441 (1978).

[37] H. A. Hyman, Phys. Rev. A **24**, 1094 (1981).

[38] A. Kimura, H. Kobayashi, M. Nishida y P. Valentin, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. **34**, 189 (1985).

[39] J. B. Boffard, G. A. Piech, M. F. Gehrke, M. E. Lagus, L. W. Anderson y C. C. Lin, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **29**, L795 (1996).

[40] G. A. Piech, J. B. Boffard, M. F. Gehrke, L. W. Anderson y C. C. Lin, Phys. Rev. Lett. **81**, 309 (1998).

[41] K. Bartschat y V. Zeman, Phys. Rev. A **54**, R2552 (1999).

[42] J. B. Boffard, G. A. Piech, M. F. Gehrke, L. W. Anderson y C. C. Lin, Phys. Rev. A **59**, 2749 (1999).

[43] C. M. Maloney, J. L. Peacher, K. Bartschat y D. H. Madison, Phys. Rev. A **61**, 022701 (2000).

[44] T. D. Nguyen y N. Sadeghi, Phys. Rev. A, **18**, 1388 (1978).

[45] N. Sadeghi, Ph.D. thesis, Grenoble, 1974.

[46] D. Ton-That y M. R. Flannery, Phys. Rev. A **15**, 517 (1977).

[47] H. A. Hyman, Phys. Rev. A **20**, 855 (1979).

[48] L. Vriens y A. H. M. Smeets, Phys. Rev. A **22**, 940 (1980).

[49] F. Guimaraes y J. Bretagne, Plasma Sources Sci. Technol. **2**, 127 (1993).

[50] U. M. Kelkar, M. H. Gordon, L. A. Roe y Y. Li, J. Vac. Sci. Technol. A **17**, 125 (1999).

[51] W. L. Wiese, J. W. Brault, K. Danzmann, V. Helbig y M. Kock, Phys. Rev. A **39**, 2461 (1989).

[52] R. A. Lilly, J. Opt. Soc. Am. **66**, 245 (1976).

[53] K. Katsonis y H. W. Drawin, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. **23**, 1 (1980).

[54] T. Holstein, Phys. Rev. **72**, 1212 (1947); Phys. Rev. **83**, 1159 (1951); P. J. Walsh, Phys. Rev. **116**, 511 (1959).

[55] V. E. Golant, A. P. Zhilinsky, I. E. Sakharov y S. C. Brown, *Fundamentals of Plasma Physics* (John Wiley & Sons, 1980).

[56] S. D. Rockwood, Phys. Rev. A **8**, 2348 (1973).

[57] M. N. Rosenbluth, W. M. MacDonald y D. L. Judd, Phys. Rev. **107**, 1 (1957).

[58] L. C. Pitchford y A. V. Phelps, Phys. Rev. A **25**, 540 (1982).

[59] U. Kortshagen, H. Schlüter y A. Shivarova, J. Phys. D: Appl. Phys. **24**, 1751, (1991).

[60] W. L. Morgan y B. M. Penetrante, Comp. Phys. Commun. **8**, 127 (1990).

[61] G. M. Petrov, J. P. Matte, I. Pères, J. Margot, T. Sadi, J. Hubert, K. C. Tran, L. L. Alves, J. Loureiro, C. M. Ferreira, V. Guerra y G. Gousset, Plasma Chem. Plasma Processing **20**, 183 (2000).

[62] C. Lao, A. Gamero, A. Sola, Ts. Petrova, E. Benova, G. M. Petrov y I. Zhelyazkov, J. Appl. Phys. **87**, 7652 (2000).

[63] C. M. Ferreira, J. Loureiro y A. Ricard, J. Appl. Phys. **57**, 82 (1985).

[64] K. Inomata, H. Ha, K. A. Chaudhary y H. Koinuma, Appl. Phys. Lett. **64**, 46 (1994).

[65] H. Nowakowska, Z. Zakrzewski, M. Moisan y M. Lubanski, J. Phys. D: Appl. Phys. **31**, 1422 (1998).

[66] M. C. Garcia, A. Rodero, A. Sola y A. Gamero, Spectrochim. Acta B **55**, 1733 (2000).

[67] S. Y. Moon, W. Choe, H. S. Uhm, Y. S. Hwang y J. J. Choi, Phys. Plasmas **9**, 4045, (2002).

[68] A. Yanguas-Gil, J. Cotrino y A. R. González-Elipe, Phys. Plasmas **11**, 5497 (2004).

[69] S. Neeser, T. Kunz y H. Langhoff, J. Phys. D: Appl. Phys. **30**, 1489 (1997).

[70] J. Jonkers, M. van de Sande, A. Sola, A. Gamero, A. Rodero y J. van der Mullen, Plasma Sources Sci. Technol. **12**, 324 (2003).

Plasmas de Ar/O_2 en condiciones ECR

3.1 Introducción

En este Capítulo desarrollaremos un modelo sencillo de descargas ECR (*electron ciclotron resonance*, resonancia ciclotrónica electrónica) en Ar, O_2 y mezclas Ar/O_2 para un reactor de estas características. En este tipo de reactores, el plasma se crea mediante campos electromagnéticos de frecuencia ω y las partículas son sometidas a la acción de un campo magnético constante $\mathbf{B}$ cuya intensidad es tal que la frecuencia ciclotrónica electrónica ω_{ce} definida como

$$\omega_{ce} = \frac{Be}{m},$$

siendo m y e la masa y carga del electrón, es igual a la frecuencia de excitación del campo ω.

En estas condiciones se produce una absorción resonante de energía por parte de los electrones y es por ello que a las descargas donde esta igualdad se satisface se las denomina descargas ECR.[1] Para el caso particular de un plasma de microondas caracterizado por una frecuencia de excitación de 2.45 GHz, $B \approx 875$ Gauss.

Las descargas ECR han sido ampliamente estudiadas en la bibliografía, tanto para plasmas de tipo RF como para microondas y se han usado tanto para la deposición de láminas delgadas como para aplicaciones de *etching* o grabado y modificación superficial (por ejemplo, para la oxidación de materiales como el silicio).[2, 3]

El objetivo principal que se plantea en este Capítulo es modelizar esta clase de plasmas de modo que a partir de variables experimentales como la presión, potencia de microondas y temperatura del gas se obtengan los principales parámetros del plasma (densidad electrónica, temperatura electrónica y densidad de las principales

especies) para los gases argón, oxígeno y mezclas argón/oxígeno. El interés de este tipo de gases es que son utilizados con frecuencia en la deposición de láminas delgadas asistida por plasma.

El modelo se aplicará a un reactor ECR de tipo SLAN. Dicho reactor se usa actualmente para la deposición asistida por plasma de láminas delgadas en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, y su principal característica es que el plasma se genera a partir de una distribución de antenas que irradian radiación de microondas al interior del reactor.

Finalmente, se estudiará la posible aplicación del modelo a descargas usadas para la deposición de láminas delgadas, en las cuales el precursor puede jugar un papel importante en las características del plasma. Concretamente, se estudiará en primera aproximación la influencia del precursor en la cinética de los electrones en mezclas de O_2 y clorotrimetilsilano ($SiCl(CH_3)_3$) usadas para la deposición asistida por plasma de láminas delgadas de SiO_2.[4]

3.2 Modelo de un plasma ECR

Aunque existen distintas estrategias a la hora de abordar el estudio teórico de un plasma, por lo general los modelos de descargas pueden dividirse en modelos numéricos, simulaciones y modelos híbridos.

Los modelos numéricos se basan en la resolución de un conjunto de ecuaciones que describen los aspectos fundamentales del plasma, como pueden ser la ecuación de Boltzmann o las ecuaciones de fluidos.[5]

En el caso de las simulaciones, el planteamiento es completamente distinto, ya que se parte de primeros principios y se simula la evolución de un conjunto de partículas del plasma, obteniendo los distintos parámetros de la descarga a partir de métodos estadísticos sobre dicho conjunto. Un caso particular de simulaciones son las simulaciones de Monte Carlo, en las cuales las colisiones entre partículas se modelizan como procesos estadísticamente independientes cuyo resultado se determina a partir de una serie de variables aleatorias. Otro lo constituyen los denominados modelos *particle in cell* (PIC), en los que cada partícula en la simulación representa a un número elevado de partículas del sistema real.[6]

Finalmente, en los denominados modelos híbridos se combinan los dos enfoques anteriores, de modo que normalmente una parte del sistema se modela usando un

modelo de tipo fluido, mientras que el resto del sistema se simula mediante un método PIC o Monte Carlo.[7]

En este Capítulo hemos realizado un modelo del plasma basado en un conjunto de ecuaciones que permiten obtener los diferentes parámetros de la descarga en función de las condiciones experimentales. Dado que estamos interesados en valores promediados de las principales magnitudes del plasma, en este Capítulo se ha desarrollado un modelo global del mismo. En la bibliografía este tipo de modelos se ha utilizado en numerosas ocasiones para describir otros tipos de descargas,[8–12] y conceptualmente se podrían describir como modelos 0D+D, es decir, modelos que trabajan con magnitudes promediadas pero que tienen en cuenta la influencia de los procesos difusivos como pérdidas en la pared.

A diferencia del modelo colisional-radiativo desarrollado en el Capítulo 2, en el que la densidad electrónica era un parámetro de entrada, en el modelo global desarrollado en este Capítulo los parámetros de entrada van a ser la presión de trabajo p, la potencia de microondas P y la temperatura del gas T_0. A partir de estos valores se obtendrán la función de distribución de energía de los electrones $F(\varepsilon)$ (y por tanto la temperatura electrónica T_e), la densidad electrónica n_e y las densidades n_i de las diferentes especies consideradas. Dado que se trata de un modelo global, éste va a estar constituido por un conjunto de ecuaciones no lineales en las que no aparecen términos diferenciales.

Frente a este enfoque, los modelos 1D, 2D o 3D están constituidos por un conjunto de ecuaciones diferenciales y ofrecen la ventaja de proporcionar información acerca de las variaciones espaciales de las variables estudiadas, y en concreto de las densidades de las distintas especies.[13–15] No obstante, en los plasmas ECR de baja presión existen factores que dificultan la resolución de este tipo de modelos; en primer lugar, es necesario tener en cuenta la presencia de un campo magnético cuya intensidad y dirección varía con la posición; además, en un modelo de este tipo sería necesario considerar el problema de la propagación de la radiación de microondas emitida por las antenas hacia el interior de la descarga y por tanto la estructura espacial de los campos electromagnéticos. Finalmente, la resolución del modelo depende enormemente de la forma del reactor, de modo que en función de la simetría del mismo puede ser necesario, como sucede en el caso del reactor SLAN, considerar un modelo 3D.

Otro aspecto delicado de los modelos basados en las ecuaciones de fluidos es el acoplamiento de estas ecuaciones y las ecuaciones de Maxwell con el cálculo de la

función de distribución de los electrones a través de la ecuación de Boltzmann. Una simplificación usada frecuentemente es recurrir a funciones de distribución Maxwellianas o a coeficientes globales para los procesos electrónicos.[13] No obstante, si se desea tener en cuenta la cinética de los electrones, una de las aproximaciones comúnmente utilizadas en la bibliografía es la denominada aproximación de energía local.[5] En este enfoque la función de distribución de energía de los electrones $F(\varepsilon, \mathbf{r})$ se determina a partir de la ecuación de Boltzmann homogénea usando los valores locales de los principales parámetros (como densidad o grado de ionización). El valor del campo eléctrico se ajusta de modo que la energía media de los electrones coincida con la energía media calculada mediante el modelo de fluidos a través del balance de energía de los electrones.

Desde nuestro punto de vista, sin embargo, la resolución combinada del modelo de fluido, las ecuaciones de Maxwell y la ecuación de Boltzmann en la aproximación de energía local (la cual dependería de la densidad electrónica, densidad de neutros, campo magnético y grado de disociación locales en el caso de una descarga de oxígeno) escapa de los objetivos de esta Tesis. Dado que estamos interesados principalmente en el estudio de los procesos que tienen lugar en el plasma, se ha preferido utilizar un enfoque global.

3.2.1 Ecuaciones del modelo global

El modelo global desarrollado está constituido por cuatro bloques distintos:

1. Ecuación de Boltzmann homogénea: a partir de los valores del campo eléctrico promedio $\mathbf{E}$, el campo magnético $\mathbf{B}$, la presión de trabajo p, la densidad electrónica n_e y las poblaciones de las distintas especies n_i se obtiene la función de distribución de energía de los electrones $F(\varepsilon)$.

2. Ecuación de balance de los electrones: la densidad electrónica se obtiene a partir de un balance entre los procesos colisionales de ionización, recombinación y captura (*attachment*) y las pérdidas en la pared.

3. Balance de potencia: la potencia absorbida por los electrones y los iones debe ser igual a la potencia de microondas incidente.

4. Modelo colisional-radiativo de las especies presentes en el plasma: se plantean ecuaciones de balance ganancia-pérdida para las distintas especies, de modo

que se obtienen las poblaciones n_i de éstas en función de la densidad electrónica, la función de distribución de energía de los electrones y los parámetros de entrada del modelo.

Todas las ecuaciones comprendidas en los anteriores cuatro bloques deben ser resueltas de forma autoconsistente. Las ecuaciones de los tres primeros bloques van a tener la misma forma genérica independientemente del tipo concreto de gases en los que se genera la descarga y a continuación se presenta una discusión más detallada de todas ellas. Los detalles del modelo colisional-radiativo dependen de las especies concretas consideradas, por lo que posteriormente se hará una descripción por separado del modelo colisional-radiativo empleado para cada composición estudiada.

Ecuación de Boltzmann

Tal y como se describió en el Capítulo 2, la ecuación de Boltzmann se ha resuelto en su expansión en dos términos considerando los procesos electrón-electrón mediante un método de relajación.[16] En el caso del argón, se han incluido las contribuciones de los estados excitados pese a que éstas son poco importantes a presiones tan reducidas. En el caso del oxígeno, se ha considerado asimismo la contribución del oxígeno atómico además de la de la especie O_2.

En una descarga ECR, existe un campo magnético $\mathbf{B}$ independiente del tiempo. Al tratarse de un modelo global, se consideran valores promediados de los campos eléctrico $\mathbf{E}$ y magnético $\mathbf{B}$. Por lo general, el campo eléctrico va a tener una componente paralela al campo magnético y otra perpendicular, de modo que $\mathbf{E} = E_{\parallel}\mathbf{e}_{\parallel} + E_{\perp}\mathbf{e}_{\perp}$. En este modelo vamos a despreciar la componente paralela del campo eléctrico, ya que en condiciones ECR la mayor parte de la absorción de potencia se va a producir para la componente del campo eléctrico perpendicular al campo magnético.[1] De esta manera, si la ecuación de Boltzmann podía expresarse según se vio en el Capítulo 2 como:

$$\begin{aligned}\frac{\partial J_F}{\partial \varepsilon} + \frac{\partial J_{en}}{\partial \varepsilon} + \frac{\partial J_{ee}}{\partial \varepsilon} \quad = \quad & \textstyle\sum_j \nu_j(\varepsilon+\varepsilon_j)F(\varepsilon+\varepsilon_j)(\varepsilon+\varepsilon_j)^{1/2} - \sum_j \nu_j(\varepsilon)F(\varepsilon)\varepsilon^{1/2} \\ & \textstyle+\sum_j \nu_j^*(\varepsilon-\varepsilon_j)F(\varepsilon-\varepsilon_j)(\varepsilon-\varepsilon_j)^{1/2} - \sum_j \nu_j^*(\varepsilon)F(\varepsilon)\varepsilon^{1/2},\end{aligned}$$

la componente J_F correspondiente a la absorción de potencia debido a un campo eléctrico perpendicular al campo magnético queda de la forma:

$$J_F = -\frac{2}{3}\frac{e^2E_{\perp}^2}{m}\frac{\nu_m+\omega_{ce}}{\omega^2+(\nu_m+\omega_{ce})^2}\varepsilon^{3/2}\frac{\partial F}{\partial \varepsilon},$$

siendo la frecuencia ciclotrónica electrónica $\omega_{ce} = eB/m$, ν_m la frecuencia de transferencia de cantidad de movimiento y ω la frecuencia angular del campo de microondas. La condición ECR se produce cuando $\omega_{ce} = \omega - \nu_m \approx \omega$, lo cual para una frecuencia de 2.45 MHz corresponde, como ya se ha mencionado, a una intensidad del campo magnético de 875 G.

Balance de los electrones

A diferencia del modelo presentado en el Capítulo 2, la densidad electrónica no es un parámetro de entrada del modelo sino que es obtenida autoconsistentemente con ayuda de la ecuación de balance para los electrones. En el caso del modelo global, ésta puede expresarse como:

$$K_{ion}N - \nu_p = 0$$

siendo N la densidad total, K_{ion} un coeficiente de ionización efectivo donde se incluyen tanto la ionización directa como por etapas de todas las especies (K_{ic}), como los procesos de recombinación en volumen (K_{ci}):

$$K_{ion} = \sum_i \left(\frac{n_i}{N} K_{ic} - K_{ci} \frac{n_e^2}{N} \right),$$

y ν_p la frecuencia de recombinación en la pared.

Es posible obtener una expresión de ν_p realizando un promedio de la ecuación de continuidad de los electrones respecto al volumen de la descarga, de modo que:

$$\nu_p = \frac{1}{V n_e|_p} \int_V \nabla \cdot (\mathbf{u_e} n_e) dV$$

donde V es el volumen de la descarga, $\mathbf{u_e}$ es la velocidad de los electrones y n_e la densidad electrónica. Dada la cuasineutralidad del plasma, este término de pérdidas es el mismo tanto para los electrones como para los iones positivos (eso es cierto incluso para plasmas electronegativos dado que generalmente los iones negativos se encuentran confinados en el interior del plasma debido a la presencia del potencial de plasma[11]).

En condiciones de baja presión es razonable suponer que el flujo de iones J_i en la pared será igual a

$$J_i = n_i^{sh} u_B$$

donde u_B es la velocidad de Bohm y n_i^{sh} es la densidad de los iones antes de la vaina,

de modo que

$$\nu_p = \sum_i \frac{S}{V} \frac{n_i^{sh}}{n_e} u_B^{(i)}$$

siendo S la superficie de las paredes y donde la suma está extendida a todos los iones positivos del plasma.

A la hora de aproximar la densidad de los iones en la vaina existen diferentes criterios según los autores. En algunos trabajos, se considera que n_i^{sh} puede expresarse como $n_i^{sh} = h_i n_i$, siendo h_i un coeficiente que se obtendría mediante aproximaciones analíticas del perfil.[17] En el trabajo de Chung *et al.*[18] se ha estudiado la variación de este parámetro con la presión en ausencia de campo magnético, encontrando que el valor de éste no varía excesivamente con la misma. Sin embargo, en presencia de campo magnético el uso de aproximaciones analíticas es cuestionable para este tipo de descargas, ya que la difusión va a depender del valor del éste y, en nuestras condiciones experimentales, **B** varía tanto en magnitud como en sentido en función de la posición. Por tanto, al igual que otros autores, en el modelo hemos supuesto que $n_i^{sh} \approx n_i$.[9]

Ecuación de balance de potencia

Finalmente, con el objeto de poder expresar los resultados del modelo en función de la potencia de microondas P, es necesario introducir una ecuación de balance de la potencia. La principal aproximación que se realiza es suponer que el 100% de la potencia medida es utilizada en la creación de la descarga. Se han considerado dos mecanismos principales de pérdida de potencia: el primero es la absorción de energía por parte de los electrones del plasma, la cual puede obtenerse directamente de la ecuación de Boltzmann como

$$P_{el} = V \sigma E^2,$$

siendo σ la conductividad eléctrica de los electrones, la cual se obtiene a partir de la función de distribución de energía de éstos:

$$\sigma = \frac{2}{3} \frac{e^2}{m} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{(\nu_m + \omega_{ce})}{\omega^2 + (\nu_m + \omega_{ce})^2} \varepsilon^{3/2} \frac{\partial F}{\partial \varepsilon}.$$

El segundo involucra las pérdidas de los electrones y los iones en la pared, si bien, dada la aproximación de cuasineutralidad, la contribución de los primeros es

despreciable respecto a la de los segundos, ya que los iones pueden ser acelerados en la vaina hasta energías del orden de 5-6 veces la temperatura electrónica. Dicho término puede expresarse como

$$P_p = Sn_i|_p u_B E_p,$$

siendo E_p la energía con la que los iones llegan a la pared. Esta energía puede expresarse en primera aproximación como:[19]

$$E_p = -\frac{k_B T_e}{2} \log\left(\frac{m}{2\pi M}\right)$$

y al igual que en el caso anterior suponemos que $n_i^{sh} \approx n_i$.

Por tanto, la ecuación de balance de potencia queda como:

$$P = V\sigma E^2 + Sn_i u_B \frac{k_B T_e}{2} \log\left(\frac{m}{2\pi M}\right)$$

Modelo colisional-radiativo de las especies

El modelo colisional radiativo está formado por n ecuaciones de balance para cada una de las especies presente en el plasma:

$$\left.\frac{\partial n_i}{\partial t}\right|_{CR} = G_i - P_i = 0,$$

siendo G_i los términos de ganancia y P_i los de pérdida. A través de estas ecuaciones, se determinan las densidades n_i de todas las especies. No obstante, las ecuaciones anteriores junto con la ecuación de balance electrónico no son todas independientes, ya que se debe satisfacer tanto la condición de cuasineutralidad del plasma como la conservación de la materia, de modo que independientemente de las poblaciones de las distintas especies, el número cada tipo de átomos presente en el plasma sea siempre el mismo.

3.2.2 Plasma de argón

El modelo colisional-radiativo usado en este Capítulo para un plasma de argón es el desarrollado en el Capítulo 2. Por tanto, el modelo va a constar del estado fundamental del argón, 30 estados excitados del argón neutro y el ion Ar^+. En la Tabla 3.1 se presentan de forma resumida los niveles considerados.

Tabla 3.1: Niveles del modelo CR de argón

Nivel	Configuración	Energía (eV)
0	$3s^2p^6$	0
1	$4s[3/2]_2$, $^3P_2$	11.548
2	$4s[3/2]_1$, $^3P_1$	11.623
3	$4s'[1/2]_0$, $^3P_0$	11.723
4	$4s'[1/2]_1$, $^1P_1$	11.828
5-14	$4p$	12.907-13.480
15	$3d5s$	14.019
16	$3d'5s'$	14.246
17-26	$5p$	14.464-14.738
27	$4d$	14.780
28	$6s$	14.842
29	$4f$	14.906
30	$4d'$	14.967
31	$3s^2p^5$	15.76

De nuevo se han considerado tres tipos de procesos: procesos por impacto electrónico, procesos por impacto atómico y procesos radiativos, y para el caso de los estados metaestables pertenecientes a la configuración $4s$ se han considerado una frecuencia de desexcitación en la pared ν_{met}. Esta frecuencia puede expresarse como:[20]

$$\nu_{met} = \gamma_{Ar}\frac{Sv_T}{2V}$$

siendo v_T la velocidad térmica de los neutros y γ_{Ar} la probabilidad de recombinación en la pared, la cual se ha supuesto igual a la unidad. La ecuación de balance para el nivel i va a estar dada por tanto por:

$$\begin{aligned}\left.\frac{\partial n_i}{\partial t}\right|_{CR} &= \textstyle\sum_{j\neq i}\left(K_{ji}n_e + A_{ji}\right)n_j + K_{ci}n_e^3 + A_{ci}n_e^2 \\ &\quad - \left(\textstyle\sum_{j\neq i}K_{ij}n_e + \sum_{j\neq i}A_{ij} + K_{ic}n_e\right)n_i\end{aligned}$$

siendo el significado de los distintos coeficientes el mismo que el descrito en el Capítulo 2, y donde se ha tenido en cuenta la condición de cuasineutralidad:

$$n_e = [\mathrm{Ar}^+].$$

Finalmente, hay que considerar la ecuación de conservación de las partículas:

$$\frac{p}{k_B T_0} = N = \sum_i [Ar(i)]$$

3.2.3 Plasma de oxígeno

Formalmente el modelo de oxígeno es idéntico al de argón, siendo la principal diferencia en el caso del oxígeno la presencia de múltiples iones en la descarga, incluyendo iones negativos tales como el O^-, así como diversas especies neutras. Esto hace que sea necesario tener en cuenta no sólo procesos cinéticos por impacto electrónico, sino también reacciones entre las distintas especies presentes en el plasma.

Afortunadamente, la cinética del oxígeno ha sido estudiada en profundidad por numerosos autores,[11, 20, 23–26] de modo que el valor de los coeficientes cinéticos de la mayoría de las reacciones está bien contrastado.

También en un plasma de oxígeno destaca la importancia que la pared juega a la hora de determinar el grado de disociación en la descarga. En el caso del oxígeno atómico, la recombinación en la pared constituye el mecanismo principal de pérdida de modo que el grado de disociación de la descarga viene en gran medida determinado por el valor del coeficiente que se escoja. Generalmente a la hora de determinar estas pérdidas se acude al denominado coeficiente de recombinación γ, definido de manera que dicho coeficiente determina la probabilidad de que un átomo de oxígeno que colisiona con una pared sufra un proceso de recombinación.

Mientras que para las especies cargadas el criterio de Bohm proporciona una estimación de las pérdidas en la pared, la cinética de las reacciones en superficies depende enormemente no sólo del proceso en cuestión sino también del tipo de material. Diversos autores han proporcionado valores del coeficiente de recombinación para el oxígeno atómico para distintos materiales[27, 28] y, en general, se obtiene que en función del tipo de superficie puede existir una dependencia importante no sólo con la temperatura de la pared, sino también con la presión.[29] En el primer caso, la variación de γ con la temperatura es consecuencia de la existencia de una energía de activación genérica del proceso. Aunque formalmente estamos considerando la recombinación como un proceso de un solo paso, ésta realmente involucra varios procesos de distinta naturaleza, tales como la adsorción del átomo de oxígeno, la difusión a través de la superficie y la reacción de recombinación, cada uno de ellos caracterizado por un coeficiente cinético distinto.[30] Por tanto, la dependencia con la temperatura va a recoger la dependencia combinada de los coeficientes de cada uno de los procesos. Por otra parte, la dependencia con la presión proviene probablemente de la necesidad de encontrar un sitio activo en la superficie para que el átomo incidente pueda adsorberse. A presiones lo suficientemente elevadas los sitios activos

Tabla 3.2: Niveles considerados del oxígeno atómico

Nivel	Configuración	Degeneración	Energía (eV)
0	$2s^2p^4\ ^3P$	9	0
1	$2s^2p^4\ ^1D$	5	1.967
2	$2s^2p^4\ ^1S$	1	4.190
3	$2s^2p^3 3s\ ^5S$	5	9.146
4	$2s^2p^3 3s\ ^3S$	3	9.521
5	$2s^2p^3 3p\ ^5P$	15	10.74
6	$2s^2p^3 3p\ ^3P$	9	10.99
7	$2s^2p^3 4s\ ^5S,^3S$	8	11.87
8	$2s^2p^3 3d\ ^5D,^3D$	40	12.08
9	$2s^2p^3 4p\ ^5P,^3P$	24	12.32
10	$2s^2p^3 3s\ ^3D$	15	12.54
11	$2s^2p^3 5s\ ^5S,^3S$	8	12.67
12	$2s^2p^3 3s\ ^1D$	5	12.73
13	$2s^2p^3 4d4f\ ^5D,^3D,^5F,^3F$	96	12.76
14	$2s^2p^3 5p\ ^5P,^3P$	24	12.86
15	$2s^2p^3\ ^4S$	4	13.62

se encuentran en su mayoría ocupados, de modo que la probabilidad de adsorción es baja. A baja presión, no obstante, la probabilidad de adsorción se favorece.

El modelo cinético que se ha desarrollado comprende las siguientes especies: el oxígeno molecular en estado fundamental O_2(X) los dos primeros estados excitados del oxígeno molecular O_2(a) y O_2(b), el oxígeno atómico en su estado fundamental O, el ozono O_3, los iones positivos O_2^+ y O^+, el ion negativo O^- y los electrones. Asimismo, se han considerado los 15 primeros niveles del oxígeno atómico, incluyendo todos los niveles desde el estado fundamental hasta el estado excitado $2s^2p^3\ ^4S$ (ver Tabla 3.2).

En las Tablas 3.3 y 3.4 se enumeran las principales reacciones que se han tenido en cuenta en el modelo de oxígeno molecular. Se han seleccionado las reacciones más importantes que involucran a las especies consideradas de acuerdo con lo que describe en la abundante bibliografía tanto para modelos de baja presión (del orden de los pascales) como para modelos de presión intermedia ($\approx$ 100 Pa) de modo que el modelo cinético sea válido para un amplio rango de presiones.[11, 20, 23–26]

Las secciones eficaces para los procesos electrónicos desde el estado fundamental enumerados en la Tabla 3.3 han sido tomados del trabajo de Lawton y Phelps.[31] Para los procesos de ionización desde los estados excitados, se ha utilizado la misma sección eficaz que desde el estado fundamental desplazada para el umbral de energía

Tabla 3.3: Procesos por impacto electrónico considerados

Proceso	Ref.
$O_2(X) + e \rightarrow O_2^+ + e + e$	31
$O_2(X) + e \rightleftharpoons O_2(a) + e$	31
$O_2(X) + e \rightleftharpoons O_2(b) + e$	31
$O_2(a) + e \rightleftharpoons O_2(b) + e$	31
$O_2(a) + e \rightarrow O_2^+ + e + e$	ver texto
$O_2(b) + e \rightarrow O_2^+ + e + e$	ver texto
$O_2(X) + e \rightarrow O^- + O$	31
$O_2(a) + e \rightarrow O^- + O$	ver texto
$O_2(X) + e \rightarrow O + O + e$	31
$O_2(a) + e \rightarrow O + O + e$	ver texto
$O_3 + e \rightarrow O + O_2 + e$	20
$O + e \rightarrow O^+ + e + e$	ver texto

Tabla 3.4: Procesos entre especies pesadas

Proceso	Ref.
$O + O^- \rightarrow O_2(X) + e$	20
$O_2(a) + O^- \rightarrow O_3 + e$	20
$O_2(X) + O_2(X) + O \rightarrow O_3 + O_2(X)$	20
$O_2(X) + O + O \rightarrow O_3 + O$	20
$O_3 + O \rightarrow O_2(X) + O_2(a)$	20
$O_3 + O_2(a) \rightarrow O_2(X) + O_2(X) + O$	20
$O_3 + O_2(b) \rightarrow O_2(X) + O_2(X) + O$	20
$O_2(a) + O_2(a) + O \rightarrow O_3 + O_3$	20
$O^+ + O_2(X) \rightarrow O + O_2^+$	14
$O^+ + O_3(X) \rightarrow O_2(X) + O_2^+$	20
$O^+ + O^- \rightarrow O + O$	20
$O_2^+ + O^- \rightarrow O_2(X) + O$	20
$O + \text{pared} \rightarrow \frac{1}{2}O_2(X)$	20
$O_2(a) + \text{pared} \rightarrow O_2(X)$	20
$O_2(b) + \text{pared} \rightarrow O_2(X)$	20
$O_2^+ + \text{pared} \rightarrow O_2(X)$	11
$O^+ + \text{pared} \rightarrow O$	11

Tabla 3.5: Procesos considerados en el modelo CR del oxígeno atómico

Proceso	Ref.
$O(i) + e \rightleftharpoons O(j) + e$	20
$O(i) + e \rightleftharpoons O^+ + e + e$	9
$O(i) \rightarrow O(j) + h\nu$	22
$O(m) + \text{pared} \rightarrow O(0)$	ver texto

adecuado. Los coeficientes de los procesos entre partículas pesadas han sido tomados de diversas fuentes,[11, 14, 20] y de acuerdo con los modelos previos son los procesos susceptibles de jugar algún papel en el rango de presiones considerado (0.1-10 Pa). Dado que el objetivo de este modelo es tratar de reproducir el comportamiento con la presión y potencia de las principales especies, no se han tenido en cuenta otras especies minoritarias tales como el O_2^- o los estados excitados superiores del O_2.

En lo que respecta al modelo colisional-radiativo del oxígeno atómico (ver Tabla 3.5), los procesos de excitación e ionización por impacto electrónico desde el estado fundamental son los mejor conocidos, y en este modelo se han utilizado las secciones propuestas en Capitelli *et al.*[20] Para las secciones eficaces por impacto electrónico entre los estados metaestables del O se han tomado los cálculos presentados por Henry *et al.*,[32] mientras que para las secciones eficaces de excitación entre el resto de los estados excitados se ha usado el mismo enfoque que el seguido por Trehnepohl *et al.*[9] y se han considerado únicamente procesos entre niveles ópticamente ligados. Para este tipo de procesos se ha usado la sección eficaz propuesta por Drawin, anteriormente utilizada en el modelo CR del argón:

$$\sigma_i(u) = 4\pi a_0^2 \left(\frac{E_H}{\varepsilon_i}\right)^2 f_{ij} \frac{(u-1)}{u^2} \log(1.25u)$$

siendo f_{ij} las amplitudes del oscilador para la transición radiativa y $u = \varepsilon/\varepsilon_i$. Para las secciones eficaces de ionización por impacto electrónico desde los estados excitados, se ha usado la misma sección que para el estado fundamental desplazando de forma adecuada la posición de la energía umbral. Finalmente, al igual que en caso del argón, en la desexcitaciones radiativas al estado fundamental O(^1P) del oxígeno atómico se ha tenido en cuenta la autoabsorción mediante la fórmula de Holstein.[33]

Los procesos que tienen lugar en la pared, ya sea de recombinación en el caso del oxígeno atómico o de desexcitación de los estados excitados del oxígeno atómico y molecular, pueden expresarse mediante un coeficiente del tipo

$$K_p = \gamma \frac{4 v_T S}{V}$$

donde v_T es la velocidad térmica de las partículas, V es el volumen de descarga, S es la superficie y γ es el coeficiente de desexcitación o recombinación.[20] El valor del coeficiente de desexcitación del oxígeno molecular se ha tomado de Capitelli *et al.*,[20] mientras que para los estados excitados del oxígeno atómico estos coeficientes se han tomado de Trehnepohl *et al.*[9]

Para el cálculo de la función de distribución se ha tenido en cuenta no sólo el oxígeno molecular sino también el oxígeno atómico. Para el oxígeno molecular se han usado las secciones eficaces propuestas por Lawton y Phelps,[31] las cuales producen un buen ajuste entre los coeficientes de transporte teóricos y experimentales para un amplio rango de energías. En el caso del oxígeno atómico, se han usado las mismas secciones eficaces que en el modelo colisional radiativo junto con la sección eficaz de transferencia de cantidad de movimiento dada por Capitelli *et al.*[20]

A partir de las reacciones enumeradas en las Tablas 3.3 a 3.5 es posible escribir las ecuaciones de balance para cada una de las especies. Ahora bien, las poblaciones de todas ellas no son independientes, sino que están relacionadas por dos ligaduras, la hipótesis de cuasineutralidad:

$$n_e + [O^-] = [O_2^+] + [O^+]$$

y la relación con la presión a través de la conservación de la masa y la ecuación de estado:

$$\frac{p}{k_B T_0} = [O_2(X)] + [O_2(a)] + [O_2(b)] + [O_2^+] + 0.5\left([O] + [O^+]\right) + 1.5[O_3]$$

3.2.4 Mezclas Ar/O_2

Para el estudio de la mezcla Ar/O_2 se han acoplado los modelos de cada una de las dos especies, a los que se han añadido las reacciones que se detallan en la Tabla 4.1.

Tabla 3.6: Procesos adicionales considerados en las mezclas Ar/O_2

Proceso	Ref.
$Ar^+ + O_2 \rightarrow Ar + O_2^+$	14
$Ar^+ + O \rightarrow Ar + O^+$	14
$Ar^+ + O^- \rightarrow Ar + O$	14
$Ar^* + O_2 \rightarrow Ar + O + O$	14

La hipótesis de cuasineutralidad se expresa por tanto como:

$$n_e + [O^-] = [O_2^+] + [O^+] + [Ar^+]$$

mientras que se plantean las siguientes dos ecuaciones de conservación:

$$\frac{p_{\mathrm{Ar}}}{k_B T_0} = \sum_i [Ar(i)]$$

y

$$\frac{p_{\mathrm{O_2}}}{k_B T_0} = [\mathrm{O_2(X)}] + [\mathrm{O_2(a)}] + [\mathrm{O_2(b)}] + [\mathrm{O_2^+}] + 0.5\left([\mathrm{O}] + [\mathrm{O^+}]\right) + 1.5[\mathrm{O_3}]$$

siendo $p = p_{\mathrm{Ar}} + p_{\mathrm{O_2}}$.

3.3 Aplicación del modelo ECR a un reactor de tipo SLAN

3.3.1 Descripción del dispositivo experimental

En la Figura 3.1 puede verse un esquema del diseño del reactor ECR empleado para la deposición de láminas delgadas que se pretende modelizar. La zona de la descarga está formada por una campana de cuarzo de 16 cm de diámetro, la cual está rodeada por el sistema de imanes y el conjunto de antenas por las que se irradia la potencia de microondas generada por un magnetrón. Unida a esta cámara de cuarzo se encuentra el reactor de deposición de acero. El vacío se hace en el conjunto del sistema mediante una bomba de vacío turbomolecular mientras que los gases son introducidos con ayuda de controladores de flujo másico. La presión es determinada mediante un medidor todo rango de Balzers localizado en la zona del reactor para minimizar la influencia de la descarga.

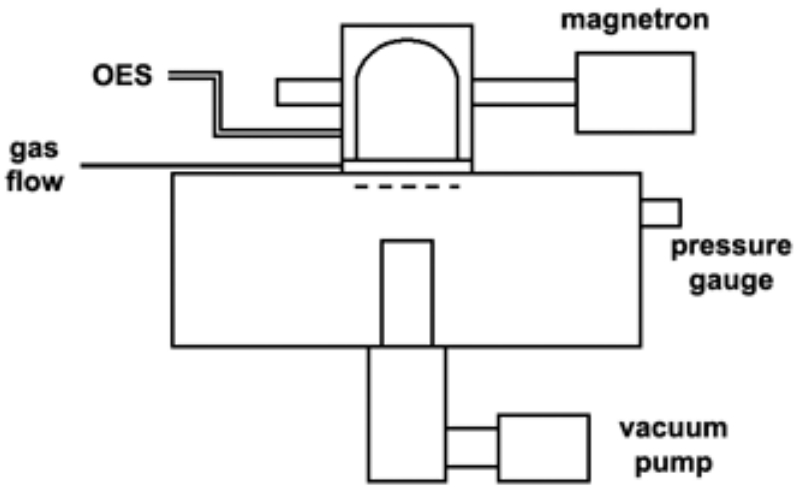

Figura 3.1: Esquema del reactor ECR de microondas SLAN

Las medidas de espectroscopía óptica de emisión han sido realizadas usando un monocromador Jobin Yvon HR250 equipado con un fotomultiplicador Hamamatsu R928. El sistema consta básicamente de una red de difracción sobre la que incide la radiación emitida por la descarga a través de una fibra óptica. La cantidad de luz que entra y sale del monocromador se regula mediante dos rendijas. Dado que la posición angular del primer máximo de intensidad depende de la longitud de onda de la radiación incidente, al obtener el espectro para distintos ángulos se produce una discriminación de la radiación incidente en función de la longitud de onda. La resolución del aparato depende esencialmente del ángulo sólido recogido por el detector y el tamaño de la red de difracción, de modo que mientras mayor sea la distancia entre la red y la rendija y menor sea la apertura de la rendija de salida mayor es la resolución. Las medidas que se presentan en este Capítulo se realizaron a baja resolución con una rendija de 0.1 mm, proporcionando una resolución en longitud de onda de aproximadamente 0.3 nm.

La intensidad de las medidas está tomada en unidades arbitrarias, al no disponerse de una fuente de calibración para obtener intensidades absolutas o determinar la función de respuesta del aparato. Ésta varía con la longitud de onda λ debido a la distinta respuesta del fotomultiplicador y la red de difracción para diferentes valores de λ.

3.3.2 Resultados del modelo para un plasma de Ar

A continuación se presentan los resultados obtenidos para un plasma de argón particularizados para el reactor presentado en la Fig. 3.1. En la Figuras 3.2 y 3.3 se presentan los valores de densidad electrónica y temperatura electrónica en función de la presión para dos valores de potencia, 150 W y 300 W y dos valores de temperatura del gas: 300 K y 500 K. Como puede apreciarse, se obtienen valores de la densidad electrónica del orden de 10^{16} m^{-3} crecientes con la presión dentro del rango considerado, mientras que los valores de T_e decrecen con este parámetro. Tanto la tendencia como el orden de magnitud coinciden con los valores que habitualmente se recogen en la bibliografía para este tipo de descargas.[21, 34]

El comportamiento de la densidad electrónica con la potencia es prácticamente lineal, mientras que la temperatura electrónica se ve poco afectada por este parámetro, de modo que la potencia absorbida por electrón θ_e, definida tal que $P_{el} = V n_e \theta_e$ es prácticamente independiente de la potencia, siendo la presión el parámetro fundamental que determina el valor de la misma.

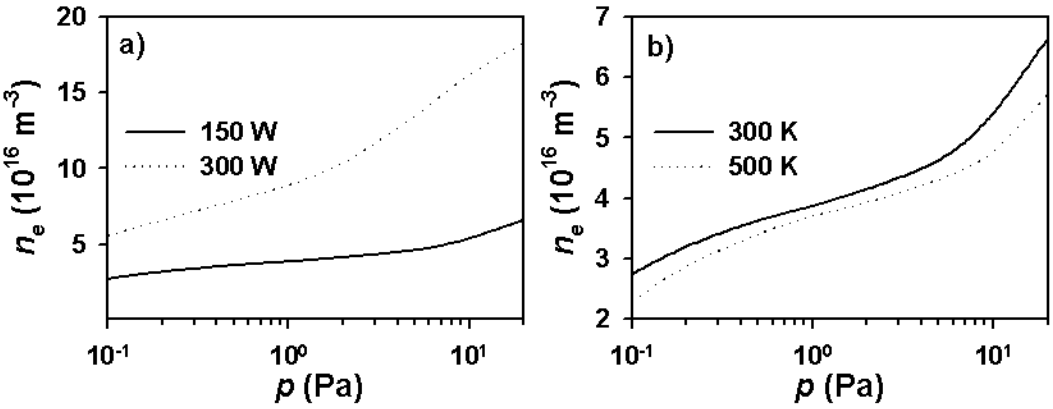

Figura 3.2: Valores de densidad electrónica para una descarga de argón en función de la presión: (a) Influencia de la potencia (T_0 = 300K); (b) Influencia de la temperatura del gas (P = 150 W)

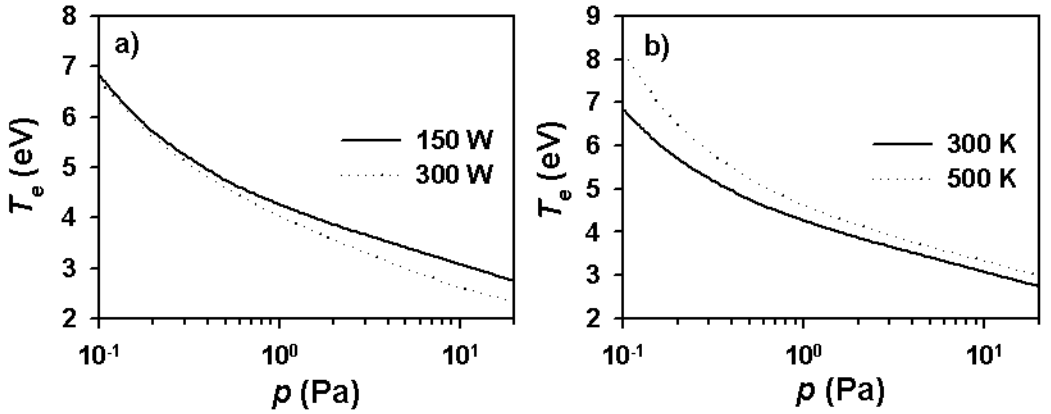

Figura 3.3: Valores de la temperatura electrónica T_e para una descarga de argón en función de la presión: (a) Influencia de la potencia (T_0 = 300K); (b) Influencia de la temperatura del gas (P = 150 W)

En lo que respecta a los estados excitados, en la Figura 3.4 aparecen representadas las poblaciones de los estados $4s$. La población de éstos crece con la presión y la potencia, y asimismo se pone de manifiesto cómo al aumentar la presión se produce un reordenamiento de los estados excitados, como consecuencia del aumento de la frecuencia en los intercambios de excitación entre los estados $4s$.

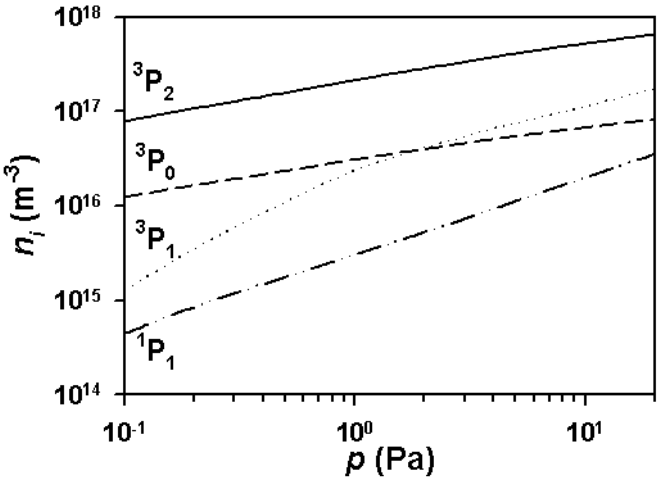

Figura 3.4: Variación de las poblaciones de los estados $4s$ con la presión ($T_0 = 300$ K, $P = 150$ W): $^3P_2$ ($n = 1$, metaestable); $^3P_1$ ($n = 2$, radiativo); $^3P_0$ ($n = 3$, metaestable); $^1P_1$ ($n = 4$, radiativo)

En el Capítulo 2, la resolución del modelo CR de los estados excitados permitía deducir como conclusión que el grado de ionización n_e/N es el parámetro fundamental que a presión constante determina el ordenamiento de los estados excitados. Sin embargo, en dichos resultados no se tenía en cuenta una ecuación de balance de potencia y por tanto la ligadura $P \equiv$ cte.. En este caso, la introducción de esta condición adicional hace que la presión sea otro parámetro determinante. A partir de los resultados presentados en la Figura 3.4 se puede apreciar que al aumentar la presión cambia el ordenamiento observado en las poblaciones de los estados $4s$. Esto se debe a que al incrementar la presión se provoca un aumento tanto de la frecuencia de ionización de los estados radiativos como del intercambio de excitación entre los estados $4s$, de modo que uno de los principales mecanismos de ganancia de los estados radiativos es la excitación y la desexcitación por impacto electrónico desde los estados metaestables.

Los estados pertenecientes a las configuraciones $4p$ y $5p$ son los responsables de las principales líneas observadas en el espectro de emisión de un plasma de argón. Así, como puede verse en la Figura 3.5, en un espectro típico del argón se distinguen dos conjuntos principales de líneas: uno en la región del visible en la zona entre los

400 y los 450 nm y otro que se extiende por la zona roja e infrarroja del espectro, entre 700 y 850 nm aproximadamente.[35]

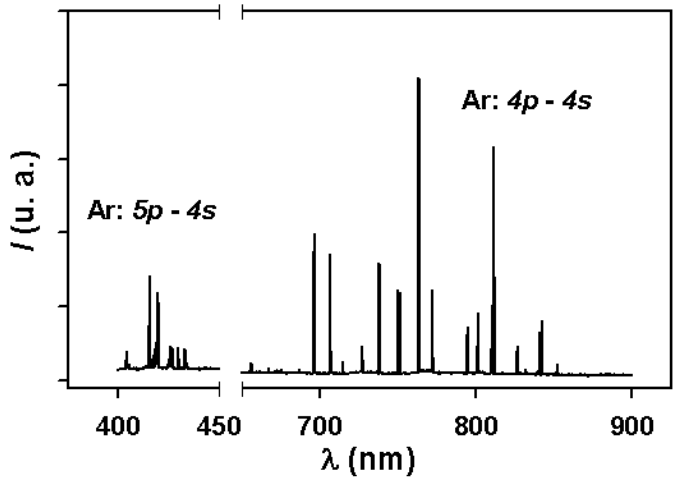

Figura 3.5: Espectro de emisión de un plasma de Ar

Las líneas situadas en la zona de los 400 nm son debidas a transiciones radiativas $5p \rightarrow 4s$ mientras que las líneas situadas sobre los 700 nm se deben principalmente a transiciones radiativas $4p \rightarrow 4s$. En particular, los niveles $n = 12$ y $n = 21$ corresponden a los estados excitados $4p'[3/2]_2$ y $5p[3/2]_2$ del argón, los cuales son responsables en particular de dos líneas de emisión situadas en $\lambda = 738$ nm y $\lambda = 415$ nm respectivamente. Evidentemente, las intensidades de estas líneas van a ser proporcionales a la población del estado emisor.

En las Figuras 3.6 y 3.7 se presenta la evolución con la presión de los estados $i = 12$ $(4p)$ e $i = 21$ $(5p)$ según el modelo global junto con las intensidades de las líneas recogidas por espectroscopía óptica de emisión para una potencia de 150 W. Al igual que sucede con las poblaciones de los $4s$, en el rango de presión considerado las intensidades crecen monótonamente con la presión. Esto quiere decir que, a pesar del descenso de la temperatura electrónica recogido en la Figura 3.3, el incremento en la densidad electrónica es lo suficientemente importante como para mantener una tasa de excitación e ionización crecientes con la presión. En este mecanismo, el papel de los estados $4s$ es fundamental ya que la importancia de los procesos de excitación e ionización por etapas crecen con este parámetro.

De los resultados anteriores pueden extraerse dos conclusiones importantes: la primera es que el modelo global es capaz, pese a su simplicidad, de arrojar resultados que reproducen las tendencias observadas experimentalmente, y en segundo lugar que los valores absolutos de densidad electrónica obtenidos son coherentes con los

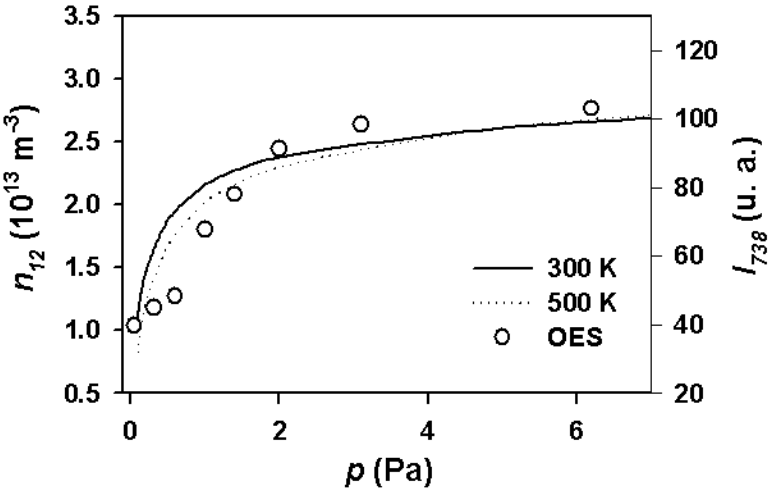

Figura 3.6: Comparación entre la población del nivel $i = 12$ predicha por el modelo con la intensidad medida experimentalmente de la línea 738 nm del Argón

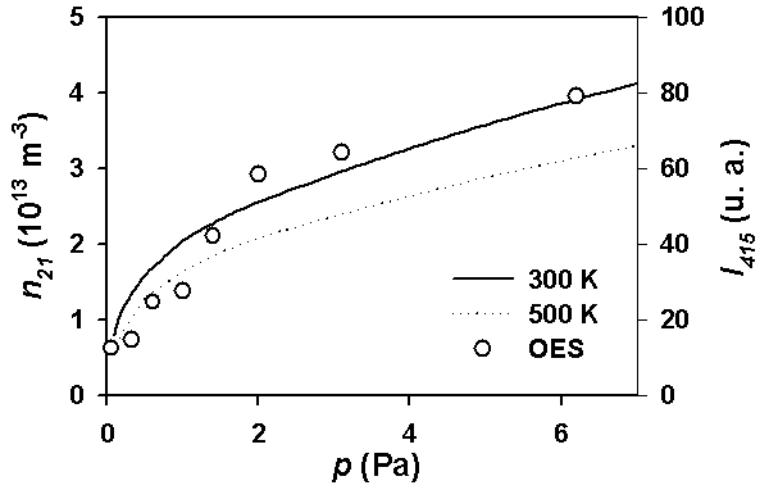

Figura 3.7: Comparación entre la población del nivel $i = 21$ predicha por el modelo con la intensidad medida experimentalmente de la línea 415 nm del Argón

resultados disponibles en la bibliografía para descargas similares. El siguiente paso es por tanto describir mediante el modelo global un plasma de oxígeno en las mismas condiciones experimentales.

3.3.3 Resultados del modelo para un plasma de O_2

Al igual que para el argón, se ha resuelto el modelo global de la descarga de microondas en condiciones ECR para un plasma de oxígeno. De nuevo, los resultados se presentan para presiones entre 0.1 y 10 Pa, para valores de potencia de 150 y 300 W y valores de temperatura del gas de 300 y 500 K.

La temperatura del gas es un parámetro que de acuerdo con la bibliografía puede afectar mucho a los coeficiente de recombinación del oxígeno atómico en la pared. No obstante, cabe esperar que a potencia constante la temperatura del gas no varíe significativamente con la presión, al ser la conductividad térmica del oxígeno independiente de la misma.[36] Aparte de la temperatura del gas, la naturaleza química de la superficie es otro factor que afecta al valor del coeficiente de recombinación, y por tanto al grado de disociación de la descarga. En el reactor SLAN los principales materiales que constituyen la pared del reactor son el óxido de silico amorfo y el acero, del cual está hecha la zona inferior del reactor, mientras que la rejilla que separa ambas regiones está hecha de aluminio. Para los estados excitados O_2(a) y O_2(b) se han tomado coeficientes de desexcitación en la pared iguales a 10^{-3} y 10^{-5} respectivamente, mientras que para los estados metaestables O(^1D) y O(^1S) se ha considerado $\gamma = 1$.[9, 20] Finalmente, en el caso de la recombinación hay que distinguir entre el metal y el cuarzo. Para el acero, diversos trabajos asignan un coeficiente entre 0.1 y 1 que es prácticamente independiente de la temperatura. En el caso del cuarzo la dependencia con la temperatura en la pared es grande, y en general los autores consideran coeficientes de recombinación que oscilan entre 2×10^{-2} y 5×10^{-4}. En el trabajo hemos considerado un valor constante e independiente de la presión igual a 10^{-2}, siguiendo las recomendaciones de Takechi y Lieberman[13] y el hecho de que medidas experimentales de la temperatura realizadas en la cara externa del cuarzo en el reactor (Figura 3.8) determinan que la temperatura en la pared T_p es prácticamente igual a la temperatura ambiente.

En la Figura 3.9 se representa la densidad electrónica en función de la presión para dos valores de potencia [Fig. 3.9(a)] y de temperatura del gas [Fig. 3.9(b)]. El hecho más destacable es que frente al comportamiento monótonamente creciente

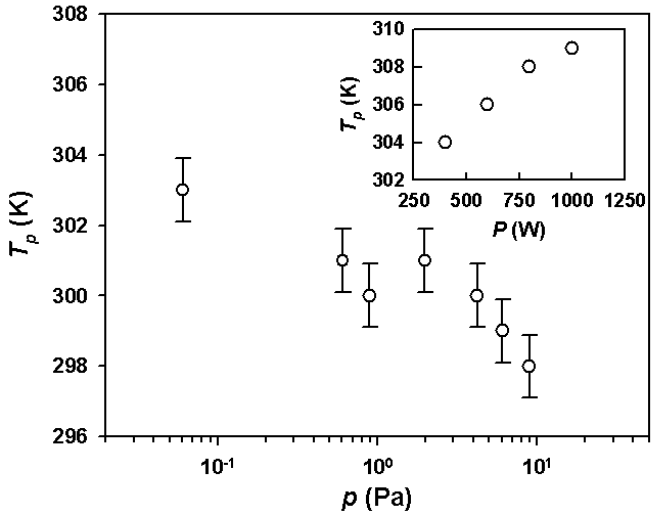

Figura 3.8: Temperatura de la pared (cara externa del cuarzo) para un plasma de oxígeno en el reactor SLAN

de n_e con la presión, en el caso del oxígeno la densidad electrónica alcanza un valor máximo para una presión determinada, la cual depende de la temperatura del gas. Este comportamiento es característico en las descargas de oxígeno y ha sido obtenido por otros autores, por ejemplo, por Chung *et al.*[18] para el caso de descargas inductivas o Popov *et al.*[37] en plasmas ECR. Los valores absolutos de densidad electrónica obtenidos son comparables con los determinados experimentalmente para descargas similares.[21, 38]

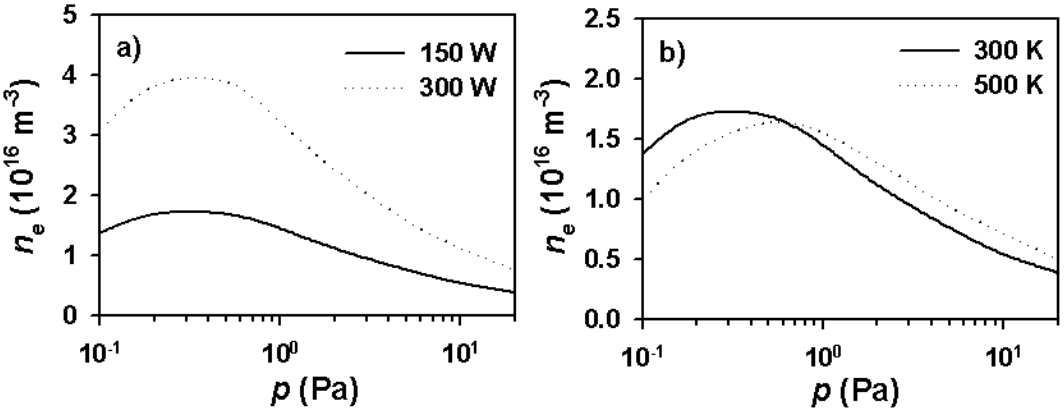

Figura 3.9: Variación de la densidad electrónica con la presión: (a) Influencia de la potencia (300 K); (b) Influencia de la temperatura del gas (150 W)

En la Figura 3.10 se representa la variación de la temperatura electrónica con

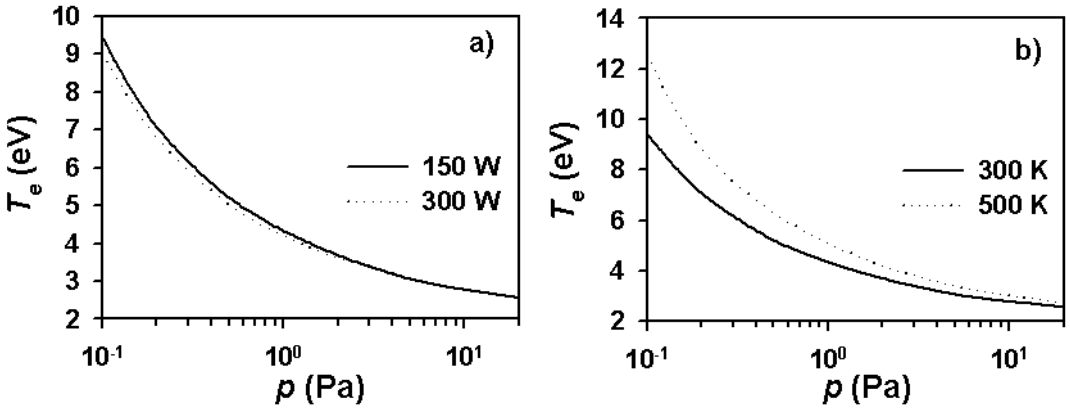

Figura 3.10: Variación de la temperatura electrónica con la presión: (a) Influencia de la potencia (300 K); (b) Influencia de la temperatura del gas (150 W)

la presión. Al igual que sucede en el caso del argón, la temperatura posee una tendencia decreciente con este parámetro y es prácticamente independiente de la potencia.

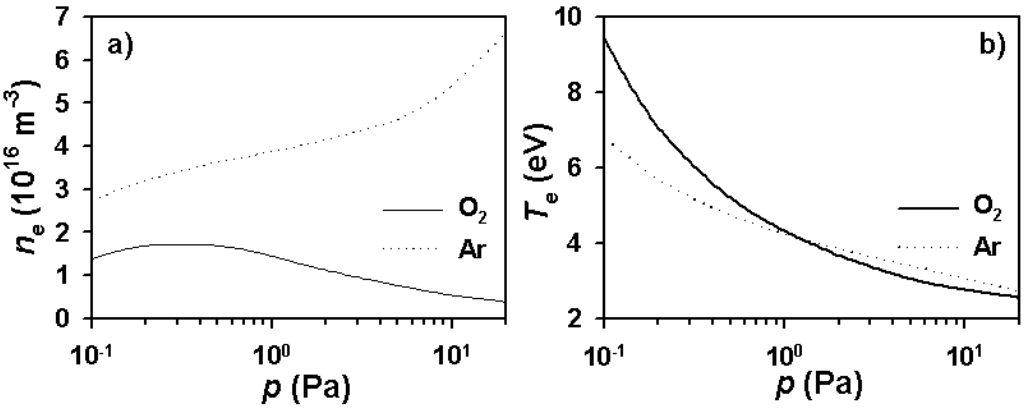

Figura 3.11: Comparación entre los valores de n_e y T_e en una descarga de argón y una de oxígeno (150 W, 300 K)

Resulta interesante comparar los resultados obtenidos para un plasma de oxígeno con los presentados en la Sección anterior para el caso del argón. En la Figura 3.11 se presenta una comparación entre los resultados obtenidos para ambas especies. Como puede apreciarse, los valores de densidad electrónica son en general superiores en el caso del argón, mientras que los valores de T_e son comparables salvo a baja presión, donde es superior en el caso del oxígeno.

A baja presión el comportamiento de la densidad electrónica en ambos casos es similar, y es una consecuencia directa de los balances de partícula y potencia: la frecuencia de ionización ν_{ion} es proporcional a la densidad del gas de modo que al disminuir la presión es necesario que la energía de los electrones aumente para lograr densidades electrónicas del mismo orden de magnitud. Ahora bien, el aumento de esta temperatura no puede ser arbitrario, dado que la potencia disponible está limitada. La diferencia de comportamiento en la densidad electrónica a alta presión, es consecuencia de la existencia de mecanismos disipativos adicionales, los cuales hacen que para una misma potencia absorbida por electrón θ la temperatura electrónica sea inferior que en el caso del argón. Esta menor temperatura electrónica implica una frecuencia de ionización decreciente con la presión, de modo que la densidad electrónica tiene un comportamiento decreciente con este parámetro.

Dado que el mecanismo principal de disociación del oxígeno molecular es por impacto electrónico:

$$e + O_2 \rightarrow e + O + O$$

resulta lógico que la población del oxígeno atómico siga un comportamiento similar al de la densidad electrónica, tanto con la presión como con la potencia. De este modo, en la Figura 3.12, puede verse cómo al igual que la densidad electrónica, la densidad de oxígeno atómico alcanza un valor máximo a presiones intermedias.

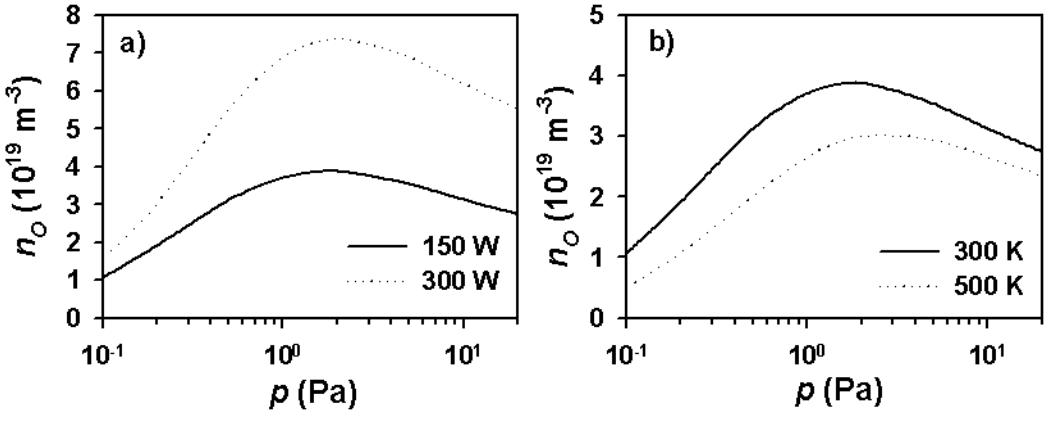

Figura 3.12: Variación de la población de oxígeno atómico n_O con la presión: (a) Influencia de la potencia (300 K); (b) Influencia de la temperatura del gas (150 W)

El comportamiento con la presión del resto de las especies consideradas en el modelo aparece recogido en la Figura 3.13, para una potencia incidente de 150 W

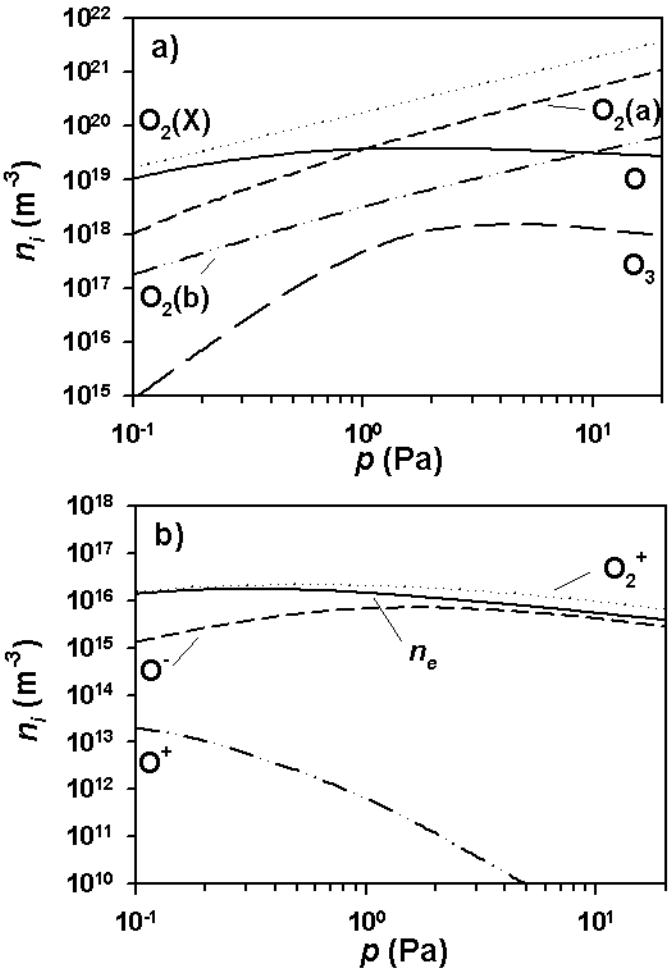

Figura 3.13: Poblaciones de las distintas especies consideradas en el modelo para una potencia incidente $P = 150$ W y una temperatura del gas $T_0 = 300$ (a) Especies neutras; (b) Iones

y una temperatura del gas de 300 K. Al igual que sucede en el caso del argón, las poblaciones de los estados excitados del oxígeno molecular crecen monótonamente con la presión, mientras que el oxígeno atómico y el ozono alcanzan un valor máximo a presiones intermedias. En lo que respecta al comportamiento de los iones, cabe destacar la baja población del ion O^+, la cual es varios órdenes de magnitud inferior a la del ion molecular. Esto es consecuencia de la gran importancia en la cinética de los iones el proceso de transferencia de carga

$$O^+ + O_2 \rightarrow O + O_2^+$$

el cual es un mecanismo muy eficaz de eliminación del ion O^+.

Respecto a las poblaciones del oxígeno atómico, especialmente importantes son las correspondientes a los niveles $i = 5$ e $i = 6$ de la Tabla 3.2, ya que estos dos niveles son los responsables de las dos líneas de emisión más importantes en el rango del UV/Vis, situadas en 777 nm y 845 nm respectivamente. Por tanto, es posible al igual que en caso del argón establecer una comparación directa entre los resultados del modelo y las intensidades experimentales.

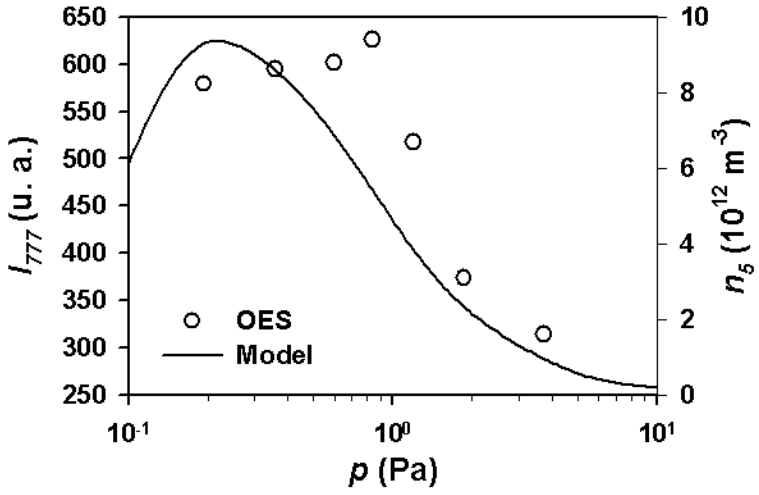

Figura 3.14: Población del nivel excitado $i = 5$ del oxígeno atómico en función de la presión. Comparación con los datos de OES

En las Figuras 3.14 y 3.15 se recogen las comparaciones entre las poblaciones de estos estados y las intensidades (en unidades arbitrarias) medidas por espectroscopía óptica de emisión en el reactor SLAN. Al igual que sucede con el estado fundamental, los estados excitados del oxígeno atómico según el modelo presentan un máximo

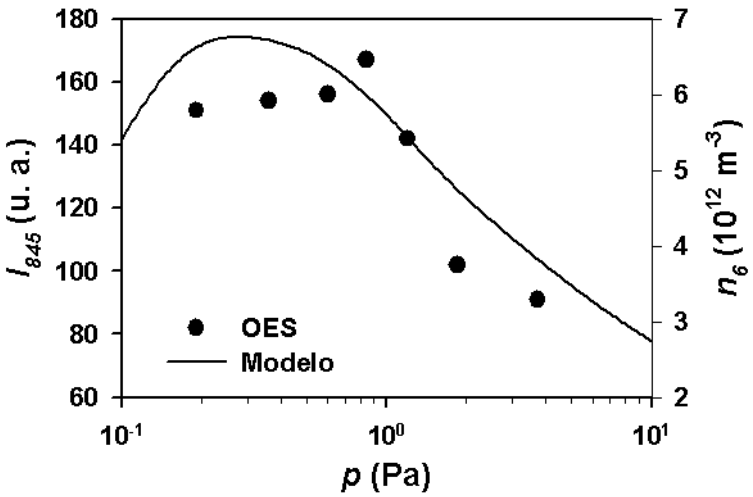

Figura 3.15: Población del nivel excitado $i = 6$ del oxígeno atómico en función de la presión. Comparación con los datos de OES

para una determinada presión. Las medidas de espectroscopía ponen en evidencia la existencia de esta tendencia, si bien la posición del máximo aparece ligeramente desplazada a presiones inferiores en el modelo teórico.

Entre las posibles causas de este desajuste se podrían mencionar la influencia del perfil radial en la difusión del oxígeno atómico a la pared, la dependencia del coeficiente de recombinación con la presión o el efecto (no considerado en el modelo) del bombeo, que limita el tiempo de residencia de las especies. La temperatura del gas parece ser un factor asimismo importante a la hora de determinar la posición del máximo.

3.3.4 Resultados para mezclas Ar/O_2

Una vez estudiadas las descargas de argón y de oxígeno resulta natural iniciar el estudio de las mezclas Ar/O_2. En particular, resulta especialmente interesante el estudio de la influencia que puede tener la presencia de oxígeno en una descarga de argón. Debido a la presencia del mínimo de Ramsauer en la sección eficaz elástica del argón y al menor potencial de ionización del oxígeno, cabe esperar que la adición de incluso una pequeña cantidad de oxígeno puede afectar a los parámetros de la descarga.

En la Figura 3.16 se presenta la influencia que tiene la presencia de oxígeno en

la densidad y temperatura electrónicas para una presión de 1 Pa y una temperatura de 350K. Se aprecia que para concentraciones de oxígeno por encima de un 5% las variaciones en la densidad electrónica comienzan a ser importantes, produciéndose una disminución de aproximadamente un 20% al alcanzarse el 10% de oxígeno en la descarga. Esta tendencia se reproduce en todo el rango de presiones estudiado.

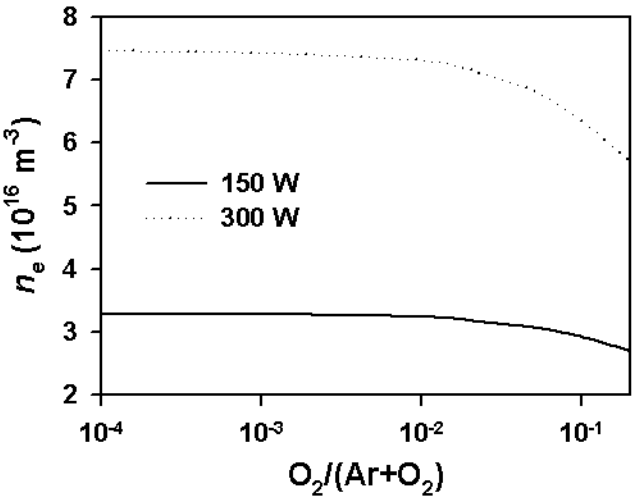

Figura 3.16: Variación de la densidad electrónica en función de la concentración de oxígeno en la descarga ($p = 1$ Pa, $P = 150$ W)

Sin embargo, las variaciones más importantes se producen en la cinética de los iones. Tal y como sucedía con el ion O^+ en las descargas de oxígeno puro, en las mezclas Ar/O_2 el proceso de transferencia de carga

$$Ar^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + Ar$$

tiene una gran importancia. Como puede verse en la Figura 3.17, el simple hecho de añadir un 0.1% de oxígeno a la descarga provoca un descenso de un orden de magnitud en la población del Ar^+, de modo que el ion O_2^+ se convierte en el ion predominante. Tal y como se verá en el Capítulo 4, las medidas de espectrometría de masas de las poblaciones de los iones en plasmas de Ar/O_2 reproducen este mismo comportamiento. De nuevo este mecanismo es muy poco sensible con la presión.

A causa de la importancia del proceso de transferencia de carga entre el argón y el oxígeno, la inserción de una pequeña cantidad de oxígeno va a hacer que el ion O_2^+ sea siempre el ion predominante. Como el orden de magnitud de la densidad electrónica en una descarga de argón y de oxígeno a igual potencia es el mismo, esto

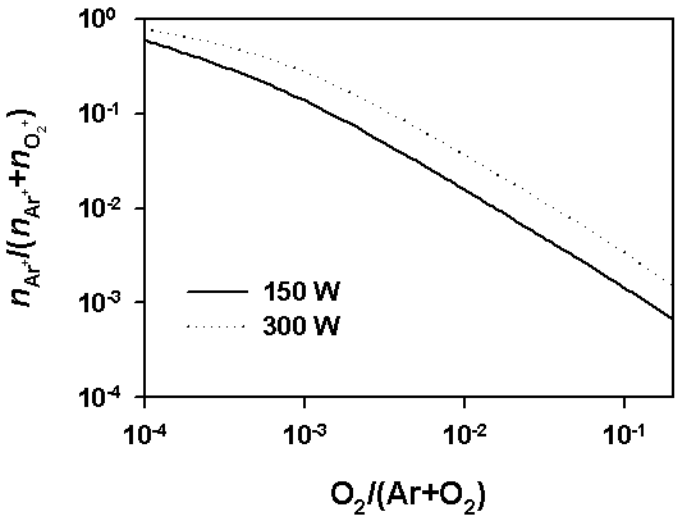

Figura 3.17: Densidad relativa de los iones en una descarga de Ar/O_2 ($p = 1$ Pa, $P = 150W$)

implica que la población de los iones O_2^+ va a ser muy parecida independientemente de la cantidad de Ar presente en la descarga. Este hecho es de gran importancia a la hora de estudiar la posible influencia de los iones O_2^+ en el proceso de deposición, ya que su comportamiento frente al Ar va a ser distinto a los de las especies neutras O_2 y O.

3.4 Aplicación del modelo global al proceso de deposición en plasmas O_2/precursor

El reactor SLAN ha sido usado en la deposición de láminas delgadas de óxido de titanio,[40] óxido de zinc y óxido de zinc dopado con aluminio[39] y siliconas y óxidos de silicio.[4] En este último caso se llevó a cabo de un estudio sistemático en función de la presión, con lo que se conoce el comportamiento de la velocidad de deposición con este parámetro. Sin embargo, antes de usar el modelo para tratar de identificar cuáles son los parámetros importantes en la deposición del SiO_2, es necesario estudiar la influencia que el precursor puede tener en una descarga de oxígeno.

3.4.1 Estudio de la influencia del precursor en la descarga

Los modelos desarrollados en las secciones anteriores proporcionan una idea de las condiciones del plasma dentro de un reactor ECR del tipo SLAN descrito en la Figura 3.1. No obstante, en los procesos de deposición la presencia del precursor en la descarga puede llegar a influir en los parámetros característicos de ésta.

En general, la presencia del precursor puede afectar a la descarga de tres formas distintas:

- Alterando la función de distribución de energía de los electrones: al igual que sucede en las mezclas Ar/O_2, la inserción del precursor implica la aparición de nuevos procesos elásticos e inelásticos que pueden afectan a la cinética de los electrones.

- Alterando el balance de los electrones: el precursor es una especie que por lo general posee una energía de ionización y una sección eficaz diferente a la del argón o la del oxígeno. Dependiendo del valor de éstas puede alterar el balance en la descarga aumentando o reduciendo el valor de la densidad electrónica para una potencia dada.

- Introduciendo nuevas especies como consecuencia del fraccionamiento del mismo: los precursores suelen ser especies moleculares que no sólo sufren procesos de disociación por impacto electrónico sino que además sus procesos de ionización suelen ser de tipo disociativo, como puede ser el caso del TMS o el TEOS. Se inicia entonces una cadena de reacciones que conduce a la aparición de nuevas especies que pueden cambiar por completo la química del plasma y, por tanto, alterar la función de distribución de los electrones y el balance de especies cargadas dentro del mismo.

Los estudios de espectroscopía óptica de emisión realizados por Barranco *et al.*[4] en mezclas de O_2 y clorotrimetilsilano (ClTMS, $SiCl(CH_3)_3$) muestran cómo la admisión del precursor provoca la aparición de especies como OH, hidrógeno atómico y posiblemente otras especies oxidadas de carbono tales como CO o CO_2, que no emiten tan fácilmente en la región UV/Vis. Tener en cuenta la influencia de estas especies implicaría conocer sus poblaciones y, por tanto, realizar un modelo cinético detallado de la descomposición del precursor.

En primera aproximación vamos a considerar por tanto sólo la influencia del propio precursor en la función de distribución de energía y el balance de electrones. Para ello es necesario conocer no sólo la sección eficaz de ionización por impacto electrónico, sino también la sección eficaz de transferencia de cantidad de movimiento.

De los precursores principales utilizados en la deposición de SiO_2, en la bibliografía tan sólo se encuentran secciones eficaces de impacto electrónico para el silano[41] y el tetraetoxisilano.[42] La sección eficaz de ionización por impacto electrónico ha sido medida y calculada para otros precursores, como por ejemplo el tetrametilsilano.[43] Sin embargo, no se ha encontrado información acerca de la ionización del $SiCl(CH_3)_3$. En este trabajo, hemos escogido la sección eficaz de ionización del TMS y la sección eficaz de transferencia de cantidad de movimiento del TEOS normalizada a un valor intermedio entre los valores típicos del SiH_4 y el TEOS.

En las Figuras 3.18-3.20 se representa la influencia que tiene la adición de precursor en una descarga de oxígeno en magnitudes como la densidad electrónica, energía de los electrones y población del oxígeno atómico.

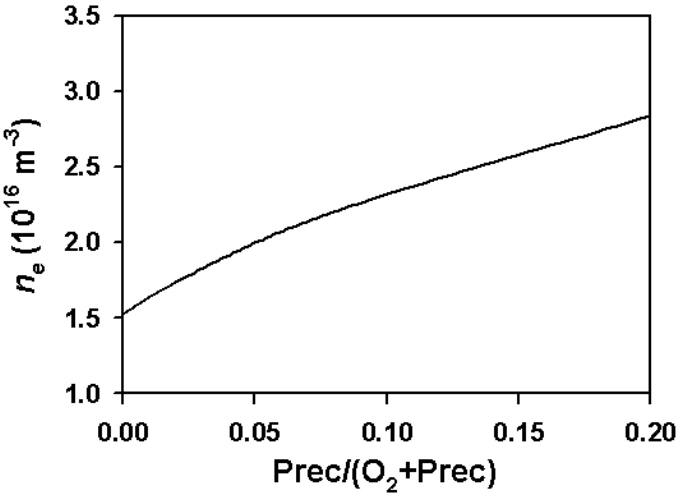

Figura 3.18: Influencia del precursor en la densidad electrónica en una descarga de oxígeno ($p = 1$ Pa, $P = 150W$)

Dado que la sección eficaz de transferencia de cantidad de movimiento es mayor en el caso del precursor que en el oxígeno, los procesos colisionales cobran mayor importancia disminuyendo el valor de T_e. Al mismo tiempo, sin embargo, el potencial de ionización del Precursor (10.74 eV) es inferior al potencial de ionización del

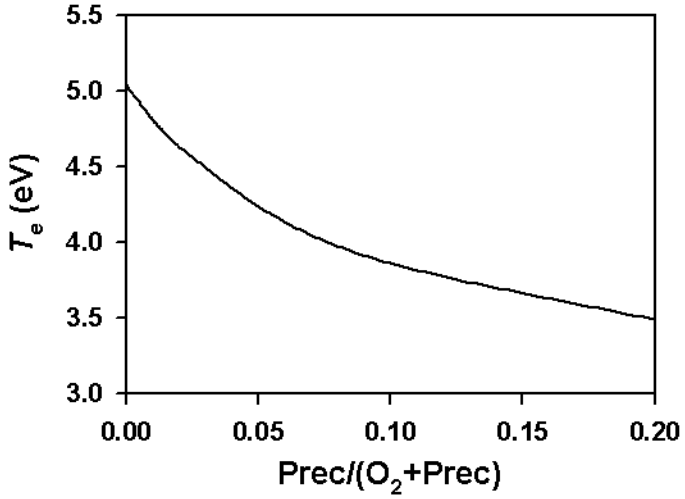

Figura 3.19: Influencia del precursor en la energía media de los electrones en una descarga de oxígeno ($p = 1$ Pa, $P = 150W$)

oxígeno (12.2 eV), de modo que pese a la disminución de la temperatura se produce un aumento en la densidad electrónica. Ambas contribuciones tienden a afectar de forma contraria a la población de oxígeno atómico, el cual, como se aprecia en la Figura 3.20, disminuye con la cantidad de precursor introducida.

No obstante, en el caso del oxígeno atómico es necesario mencionar que no se han tenido en cuenta procesos adicionales que pueden tender a disminuir aún más la población de oxígeno, como pueden ser los procesos de abstracción de hidrógeno:[44]

$$\mathrm{R-CH_3 + O \rightarrow R-CH_2 + OH},$$

la oxidación del hidrógeno procedente de la fragmentación del precursor[20]

$$\mathrm{H_2 + O \rightarrow H + OH}$$

o la oxidación de fragmentos de hidrocarburos. Este tipo de reacciones son comunes asimismo en otros precursores como el tetrametilsilano o el silano.[41]

La conclusión más importante que se puede extraer de estos resultados es que el precursor puede llegar a afectar de manera importante a la descarga, siendo este efecto aún más importante en el caso del argón, ya que como hemos visto los procesos de transferencia de carga pueden cambiar radicalmente las poblaciones de los iones en el interior del plasma.

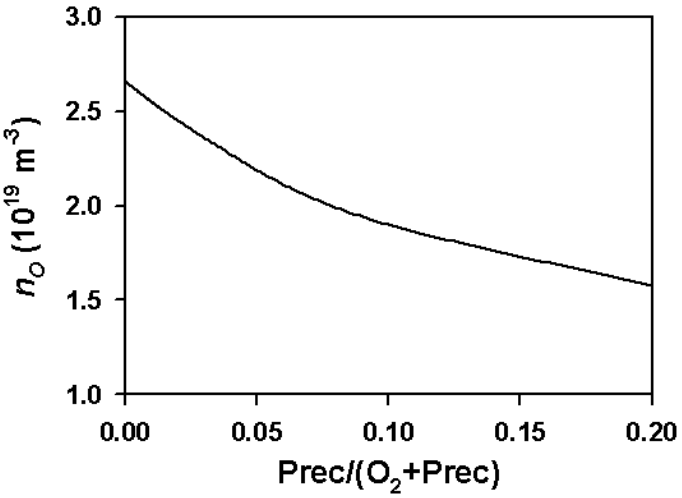

Figura 3.20: Influencia del precursor en la población de oxígeno atómico en una descarga de oxígeno ($p = 1$ Pa, $P = 150W$)

3.4.2 Distribución del precursor en el plasma

Una cuestión importante que cabe plantearse es hasta qué punto cuando el precursor se introduce en la zona remota (*downstream*) éste llega a la zona de la descarga. Evidentemente, en ausencia del plasma es razonable suponer que la mezcla en el reactor sea completamente homogénea, debido a la baja presión de trabajo de las condiciones habituales de deposición. No obstante, en presencia del plasma esta situación puede ser muy diferente, dado que los procesos de disociación del precursor pueden hacer que éste se rompa fácilmente, de modo que sólo fragmentos más pequeños lleguen al plasma.

Una forma muy sencilla de estudiar este proceso es suponer que la ecuación de continuidad del precursor puede expresarse como

$$\nabla \cdot (\mathbf{u}n) = -\nu n,$$

siendo n la densidad de precursor, $\mathbf{u}$ la velocidad y ν la frecuencia de disociación del mismo.

Si suponemos que la velocidad del precursor viene dada por la ley de Fick, de modo que

$$n\mathbf{u} = -D\nabla n,$$

siendo D el coeficiente de difusión del mismo en el gas mayoritario, directamente

resulta la ecuación

$$\nabla \cdot (D\nabla n) = \nu n \tag{3.1}$$

En el caso del reactor SLAN, el precursor es introducido en el reactor de acero, justo debajo de la rejilla que separa éste de la zona de la descarga. Suponiendo una estructura cilíndrica de la campana de cuarzo, la distribución espacial del precursor puede obtenerse de forma sencilla simplemente resolviendo la Ec. (3.1) en el cilindro con las condiciones de contorno

$$n|_{pared} = n_0$$

en la zona inferior en contacto con la rejilla y

$$(\nabla n))\,|_{pared} = 0$$

en la pared del cuarzo. Si suponemos que la temperatura del gas es constante, la expresión anterior se transforma simplemente en

$$\nabla^2 n = \gamma n$$

con $\gamma = \nu/D$.

Suponiendo que la disociación del precursor se produce principalmente a través de procesos por impacto electrónico, la frecuencia de disociación del precursor va a estar dada por $\nu = n_e K_{dis}$, siendo K_{dis} el coeficiente de disociación por impacto electrónico, el cual va a depender de la temperatura electrónica T_e. Por tanto, la frecuencia de disociación va a ser proporcional a la densidad electrónica, la cual a su vez va a variar con la posición. Suponiendo un perfil $f(r,z)$ de esta densidad de tipo Bessel, podemos suponer que $\nu = \nu_0 f(r,z)$, siendo ν_0 el valor promedio de la frecuencia de disociación. De este modo, γ puede expresarse como $\gamma = \gamma_0 f(r,z)$, con $\gamma_0 = \nu_0/D$.

Por tanto, la densidad de precursor sin disociar en el interior de la descarga va a ser función de dos parámetros: la cantidad de precursor insertada n_0 y el parámetro γ_0.

En la Figura 3.21 se representan los valores de densidad de precursor normalizada a la cantidad inicial n_0 para dos valores del parámetro γ_0, $\gamma_0 = 10^3$ y $\gamma_0 = 10^4$. En el primer caso puede verse cómo la densidad de precursor es prácticamente constante

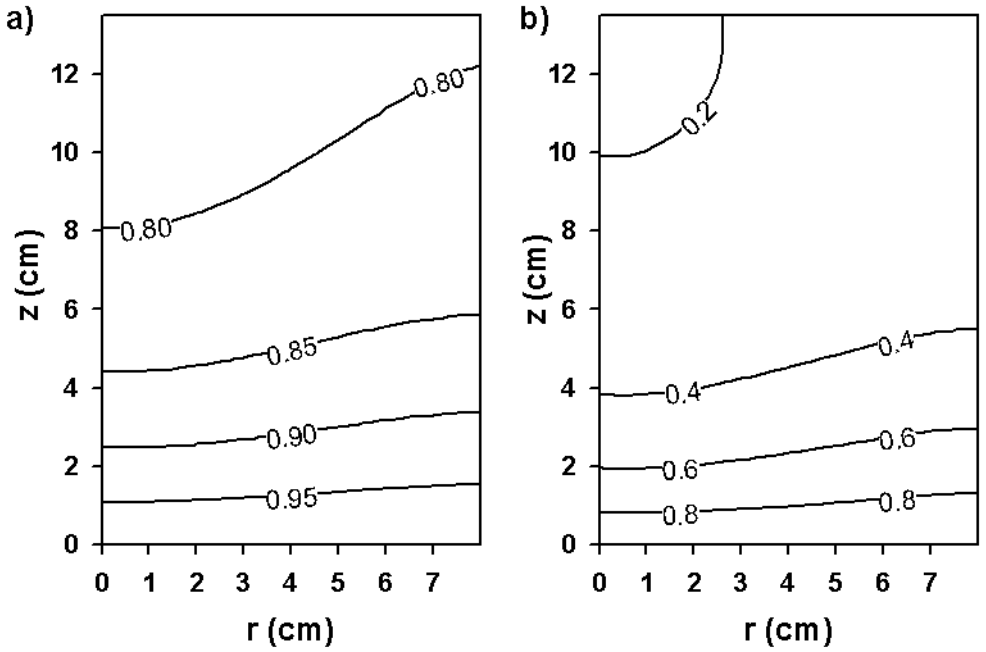

Figura 3.21: Distribución espacial de la densidada normalizada de precursor n/n_0 en una descarga de oxígeno para dos valores del parámetro γ_0: (a) $\gamma_0 = 10^3$; (b) $\gamma_0 = 10^4$

en la zona de la descarga, de modo que el precursor, pese a ser insertado en la zona remota, "sube" hasta la zona del plasma. En el segundo caso, los procesos de disociación son lo suficientemente importantes como para que el recorrido libre medio del precursor sea más pequeño que el tamaño del cuarzo, de modo que prácticamente todo el precursor es roto en la zona inferior de la descarga.

El parámetro γ_0 es igual al cociente de la frecuencia de disociación y el coeficiente de difusión. Ya hemos visto que, suponiendo que los procesos electrónicos son los que juegan el papel más importante en la disociación del precursor, se tiene que $\nu_0 = n_e K_{dis}(T_e)$. Por otro lado, el coeficiente de difusión puede expresarse como

$$D = \frac{k_B T_0}{M \nu_c}$$

siendo M la masa molecular del precursor y $\nu_c = N_A \sigma v_T$ la frecuencia de colisión del precursor con el gas neutro. De ambas expresiones se obtiene que

$$\gamma_0 \sim n_e p T_0^{3/2} K_{dis}(T_e) \tag{3.2}$$

Es decir, de acuerdo con el modelo, conforme la presión aumenta es más probable

que el precursor sea destruido en la zona remota, si bien la variación exacta con la presión va a depender sobre todo de la dependencia del coeficiente K_{dis} con la temperatura electrónica.

3.4.3 Estudio de la velocidad de deposición en mezclas $O_2/SiCl(CH_3)_3$

Los estudios de crecimiento de láminas delgadas de SiO_2 en mezclas $O_2/SiCl(CH_3)_3$ realizados en función de la presión por Barranco *et al.*[4] arrojan la dependencia de la velocidad de deposición mostrada en la Figura 3.22. La dependencia con la presión es similar a la de la densidad electrónica y la población de oxígeno atómico representadas en las Figuras 3.9 y 3.12.

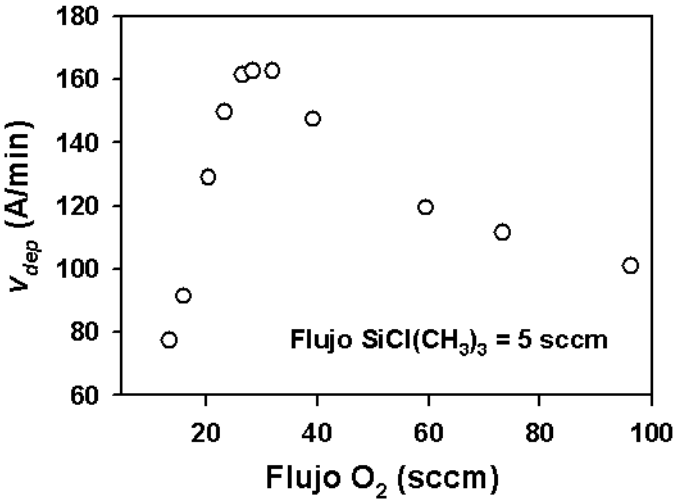

Figura 3.22: Velocidad de deposición experimental obtenida en mezclas $O_2/SiCl(CH_3)_3$ en el reactor SLAN[4]

En general, la formación de una lámina delgada de SiO_2 a partir de un precursor como el $SiCl(CH_3)_3$ involucra una cadena de reacciones en las que básicamente los enlaces Si-C son rotos y nuevos enlaces Si-O son creados. En general, estas reacciones se producen a través de dos tipos de procesos: procesos por impacto electrónico y a través de especies como el oxígeno atómico. Dos ejemplos de estos mecanismos serían la ionización disociativa del $SiCl(CH_3)_3$ por impacto electrónico y la reacción de abstracción de hidrógeno con el oxígeno atómico.

En el caso del proceso por impacto electrónico no se han encontrado en la bibliografía datos experimentales sobre la sección eficaz o los principales productos del proceso. Por analogía con el tetrametilsilano, podría suponerse que un posible

proceso sería:

$$e + SiCl(CH_3)_3 \rightarrow SiCl(CH_3)_2^+ + CH_3 + e + e$$

si bien, también es posible que se produzca la ruptura del enlace Si-Cl:

$$e + SiCl(CH_3)_3 \rightarrow Si(CH_3)_3^+ + Cl + e + e$$

Por el contrario, el coeficiente de reacción del $SiCl(CH_3)_3$ con el oxígeno atómico ha sido determinado experimentalmente por Buchta *et al.*,[45] quienes asimismo identificaron que el principal resultado de la reacción es la abstracción de un átomo de hidrógeno de la molécula del precursor:

$$O + SiCl(CH_3)_3 \rightarrow SiCl(CH_3)_2CH_2 + OH$$

Utilizando la sección eficaz de ionización del tetrametilsilano, y el coeficiente de reacción de la reacción con el oxígeno atómico determinado por Buchta *et al.*[45] las frecuencias de disociación por impacto electrónico $\nu_e = n_e K_{ion}$ y por el oxígeno atómico $\nu_O = n_O K_O$ calculadas en función de la presión aparecen representadas en la Figura 3.23. Se observa cómo la disociación por impacto electrónico puede ser hasta varios órdenes de magnitud superior que la reacción con el oxígeno atómico. Sin embargo, la gran dependencia del coeficiente K_{ion} con la temperatura electrónica hace que la frecuencia de colisión sea máxima a baja presión.

De la Figura 3.23 puede extraerse que la disociación por impacto electrónico no es el proceso que condiciona la velocidad de deposición a baja presión. Pero además, dado que todos los procesos por impacto electrónico van a exhibir una dependencia similar con la temperatura electrónica, sería posible asimismo descartar este tipo de procesos. En cambio, a baja presión la deposición parece estar controlada por los procesos de oxidación, los cuales tienen lugar entre partículas pesadas, por lo que sus coeficientes de reacción dependen de la temperatura del gas y no de la temperatura electrónica.

3.4.4 Discusión

Los resultados anteriores parecen indicar que son los procesos relacionados con el oxígeno atómico los que controlan la velocidad de deposición en mezclas O_2/ClTMS. Sin embargo, debido a la falta de resultados experimentales no es posible saber el mecanismo concreto de oxidación del ClTMS.

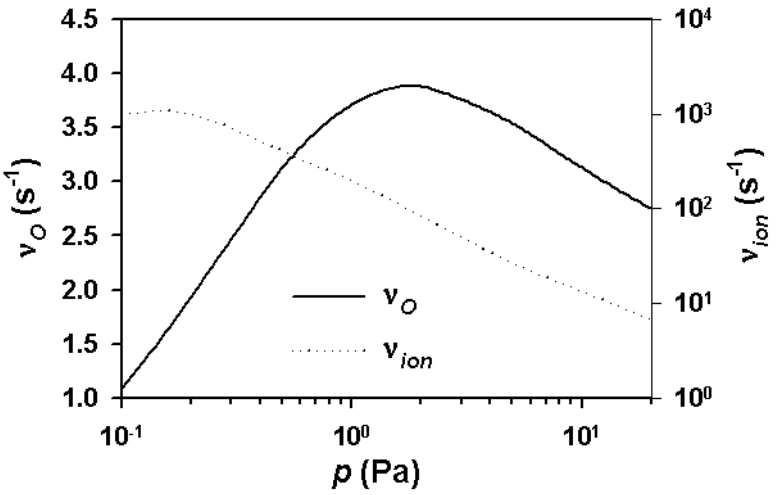

Figura 3.23: Variación con la presión de las frecuencias de ionización disociativa ν_e y de abstracción de hidrógeno por impacto con el oxígeno atómico ν_O ($P = 150$ W)

Tanto para el TMS como para el ClTMS, los coeficientes de la reacción con el oxígeno atómico son conocidos,[45] y en ambos casos se produce como resultado la abstracción de un átomo de hidrógeno procedente de uno de los grupos metilo, de modo que es un mecanismo de producción de OH. En la deposición asistida por plasma de láminas delgadas de SiO_2, los enlaces Si-O-Si en la superficie se producen posiblemente a través de una reacción de condensación, de modo que

$$R_1Si(OH) + (HO)SiR_2 \rightarrow R_1SiOSiR_2 + H_2O$$

Por tanto, para la formación del recubrimiento es necesario que a la superficie lleguen fragmentos parcialmente oxidados.

En cambio, en el caso del ClTMS se sabe que el enlace Si-O-Si puede formarse a través de reacciones del tipo:[46]

$$SiCl(CH_3)_3 + Si(CH_3)_2O \rightarrow (CH_3)_3SiOSiCl(CH_3)_2$$

De este modo, el ClTMS puede formar enlaces Si-O-Si sin que sea necesaria la fragmentación y posterior oxidación de las moléculas de precursor. Por tanto, mecanismos de este tipo podrían ser los responsables de la formación de enlaces Si-O-Si en la superficie.

Asimismo, en el caso del $SiCl_4$ son comunes las reacciones de hidrólisis:[47]

$$SiCl_4 + H_2O \rightarrow HCl + SiCl_3OH$$

permitiendo la formación de un enlace Si-O en fase gaseosa a partir del precursor sin fragmentar. Este tipo de procesos conlleva la eliminación del Cl en fase gaseosa, lo cual correlaciona con las evidencias experimentales que sugieren una ausencia casi por completa de Cl en las capas depositadas a partir de mezclas O_2/ClTMS.[4]

Ambos mecanismos facilitarían el crecimiento de las láminas delgadas de SiO_2 a partir del ClTMS y en ambos casos la cinética de los procesos estaría controlada indirectamente por la presencia de oxígeno atómico en la descarga. En el primer caso, sería posible el crecimiento de SiO_2 únicamente a partir de la oxidación de la superficie, la cual va a venir dada principalmente por la concentración de oxígeno atómico. En el segundo caso, la formación en fase gaseosa de enlaces Si-O a través de reacciones con moléculas de agua o con radicales OH, el oxígeno atómico jugaría asimismo un papel esencial, ya que ambas especies van a crearse a través de reacciones del tipo:

$$O + SiCl(CH_3)_3 \rightarrow SiCl(CH_3)_2CH_2 + OH$$

$$H_2 + O \rightarrow H + OH$$

cuya cinética va a estar controlada precisamente por la densidad de oxígeno atómico presente en la descarga. Por tanto, estos dos mecanismos van a estar controlados por la población de oxígeno atómico en la descarga y podrían explicar la dependencia de la velocidad de deposición observada con la presión.

3.5 Conclusiones

En este Capítulo se ha desarrollado un modelo global de descarga que ha sido aplicado a un reactor ECR de microondas para descargas en Ar y O_2. Mediante este modelo, se han determinado los valores de densidad electrónica, temperatura electrónica y las poblaciones de las distintas especies en función de dos parámetros experimentales como son la presión y la potencia. Para ambas especies los resultados del modelo reproducen las tendencias observadas por espectroscopía óptica de emisión.

Asimismo, se ha realizado un estudio sencillo para tratar de determinar la in-

fluencia que la adición del precursor puede tener en las propiedades de la descarga, encontrándose que en primer orden los efectos más importantes son un incremento de la densidad electrónica y una disminución de la energía media de los electrones.

Finalmente, a través de la aplicación del modelo a mezclas $O_2/SiCl(CH_3)_3$ usadas para la deposición de láminas delgadas de SiO_2 se ha tratado de identificar el tipo de proceso que controla la velocidad de deposición en este tipo de descargas. Los resultados parecen apuntar a que son procesos de oxidación relacionados con el oxígeno atómico los responsables de la dependencia con la presión observada experimentalmente.

Referencias

[1] J. R. Roth, *Industrial Plasma Engineering: Principles* (Institute of Physics Publishing, London, 1995).

[2] S. Summers, H. S. Reehal y G. H. Shirkoohi, J. Phys. D: Appl. Phys. **34**, 2782 (2001).

[3] D. A. Carl, D. W. Hess y M. A. Lieberman, J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 2924 (1990).

[4] A. Barranco, J. Cotrino, F. Yubero, J. P. Espinós, J. Benítez, C. Clerc y A. R. González-Elipe, Thin Solid Films **401**, 150 (2001).

[5] A. Salabas, G. Gousset y L. L. Alves, Plasma Sources Sci. Technol. **11**, 448 (2002).

[6] C. K. Birdsall, IEEE Trans. Plasma Sci. **19**, 65 (1991).

[7] A. Bogaerts y R. Gijbels, Spectrochim. Acta B **57** 1071 (2002).

[8] C. Lee y M. A. Lieberman, J. Vac. Sci. Technol. A **13**, 368 (1995).

[9] W. Trehnepohl Jr, J. Bretagne, G. Gousset, D. Pagnon y M. Touzeau, Plasma Sources Sci. Technol. **5**, 607 (1996).

[10] T. Kimura y K. Ohe J. Appl. Phys. **89**, 4240 (2001).

[11] W. Morscheidt, K. Hassouni, N. Bauduin, F. Arefi-Khonsari y J. Amouroux, Plasma Chem. Plasma Processing **23**, 117 (2003).

[12] M. H. Lee y C. H. Chung, Phys. Plasmas **12**, 073501 (2005).

[13] K. Takechi y M. A. Lieberman, J. Appl. Phys. **90**, 3205 (2001).

[14] A. V. Vasenkov, X. Li, G. S. Oehrlein y M. J. Kushner, J. Vac. Sci. Technol. A **22**, 511 (2004).

[15] D. Hemmers, M. David, H. Kempkens y J. Uhlenbusch, J. Phys. D: Appl. Phys. **31**, 2155 (1998).

[16] W. L. Morgan y B. M. Penetrante, Comp. Phys. Commun. **58**, 127 (1990).

[17] T. Kimura, A. J. Lichtenberg y M. A. Lieberman, Plasma Sources Sci. Technol. **10**, 430 (2001).

[18] T. H. Chung, H. J. Moon y D. C. Seo, J. Appl. Phys. **86**, 3536 (1999).

[19] R. N. Franklin, *Plasma phenomena in gas discharges* (Clarendon Press, Oxford, 1976).

[20] M. Capitelli, C. M. Ferreira, B. F. Gordiets y A. I. Osipov, *Plasma Kinetics in Atmospheric Gases* (Springer-Verlag, Berlín, 2000).

[21] D. Korzec, F. Werner, R. Winter y J. Engemann, Plasma Sources Sci. Technol. **5**, 216 (1996).

[22] W. L. Wiese, J. R. Fuhr y T. M. Deters, J. Phys. Chem. Ref. Data Monograph, 7 (1996).

[23] M. J. Pinheiro, G. Gousset, A. Granier y C. M. Ferreira, Plasma Sources Sci. Technol. **7**, 524 (1998).

[24] G. Gousset, C. M. Ferreira, M. Pinheiro, P. A. Sa, M. Touzeau, M. Vialle y J. Loureiro, J. Phys. D: Appl. Phys. **24**, 290 (1991)

[25] D. S. Stafford y M. J. Kushner, J. Appl. Phys. **96**, 2451 (2004).

[26] J. T. Gudmundsson, I. G. Kouznetsov, K. K. Patel y M. A. Lieberman, J. Phys. D: Appl. Phys **34**, 1100 (2001).

[27] P. Macko, P. Veis y G. Cernogora, Plasma Sources Sci. Technol. **13**, 251 (2004).

[28] H. Singh, J. W. Coburn y D. B. Graves, J. Appl. Phys. **88**, 3748 (2000).

[29] S. Gomez, P. G. Steen y W. G. Graham, Appl. Phys. Lett. **81**, 19 (2002).

[30] G. Cartry, L. Magne y G. Cernogora, J. Phys. D: Appl. Phys. **33**, 1303 (2000).

[31] S. A. Lawton y A. V. Phelps, J. Chem. Phys. **691**, 1055 (1978).

[32] R. J. W. Henry, P. G. Burke y A. L. Sinfalain, Phys. Rev. **178**, 218 (1969).

[33] T. Holstein, Phys. Rev. **72**, 1212 (1947); Phys. Rev. **83**, 1159 (1951); P. J. Walsh, Phys. Rev. **116**, 511 (1959).

[34] D. Hemmers, H. Kempkens y J. Uhlenbusch, J. Phys. D: Appl. Phys., **34**, 2315 (2001).

[35] W. L. Wiese, J. W. Brault, K. Danzmann, V. Helbig y M. Kock, Phys. Rev. A **39**, 2461 (1989).

[36] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry & Physics, 84 ed.* (CRC, Boca Raton, FL, 2003).

[37] O. A. Popov, S. Y. Shaporal, M. D. Yoderal y A. A. Chumakov, J. Vac. Sci. Technol. A **12**, 300 (1994).

[38] M. W. Kiehlbauch y D. B. Graves, J. Vac. Sci. Technol. A **21**, 660 (2003).

[39] A. Martín, J. P. Espinós, A. Justo, J. P. Holgado, F. Yubero y A. R. González-Elipe, Surf. Coatings Technol. **151**, 289 (2002).

[40] F. Gracia, J. P. Holgado, L. Contreras, T. Girardeau y A. R. González-Elipe, Thin Solid Films **429**, 84 (2003).

[41] E. Meeks, R. S. Larson, P. Ho, C. Apblett, S. M. Han, E. Edelgerg y E. S. Aydil, J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 544 (1998).

[42] W. L. Morgan, C. Winstead y V. McKoy, J. Appl. Phys. **92**, 1663 (2002).

[43] R. Basner, R. Foest, M. Schmidt, F. Sigeneger, P. Kurunczi, K. Becker y H. Deutsch, Int. J. Mass Spectrom. Ion. Proc. **153**, 65 (1996).

[44] L. Ding y P. Marshall, J. Phys. Chem. **97**, 3758 (1993).

[45] C. Buchta, D. V. Stucken, J. T. Volmer y H. Gg. Wagner, Z. Phys. Chem. **177**, 1 (1992).

[46] I. M. T. Davidson y A. Fenton, Organometallics **4**, 2060 (1985).

[47] S. K. Ignatov, P. G. Sennikov, A. G. Razuvaev, L. A. Chuprov, O. Schrems and B. S. Ault, J. Chem. Phys. A **107**, 8705 (2003).

Deposición de láminas delgadas de SiO_2 y $SiO_xH_yO_z$ en plasmas de Ar/O_2/tetrametilsilano

4.1 Introducción

El objetivo de este Capítulo es abordar el estudio experimental de la deposición asistida por plasma de láminas delgadas de $SiO_xC_yH_z$ y SiO_2 en mezclas de Ar/O_2/tetrametilsilano.

En este Capítulo se describe el estudio experimental de la descarga así como la caracterización de las láminas delgadas en función de las condiciones de deposición, con idea de adquirir una visión global del proceso de deposición. De este modo, se ha obtenido información tanto de las diferentes especies presentes en la descarga como sobre la composición y estructura del material. A partir de estos datos es posible extraer información acerca de los procesos que pueden estar controlando tanto la velocidad de deposición como la composición de las capas, así como de la química del tetrametilsilano en presencia y en ausencia de oxígeno.

4.2 Diseño experimental

En la Figura 4.1 se presenta un esquema del reactor utilizado para la deposición de las láminas delgadas. Se trata de una cámara de acero cilíndrica de 8 cm de diámetro y 30 cm de altura. La descarga es generada a partir de un magnetrón acoplado a una guía de ondas que inyecta la radiación de microondas en el interior de la cámara a través de una ventana de cuarzo. Alrededor de la zona de descarga se han dispuesto una serie de imanes en una configuración que permite trabajar en condiciones ECR, maximizando de este modo la absorción de potencia por parte de los electrones.

Los gases son introducidos a través de controladores de flujo másico calibrados

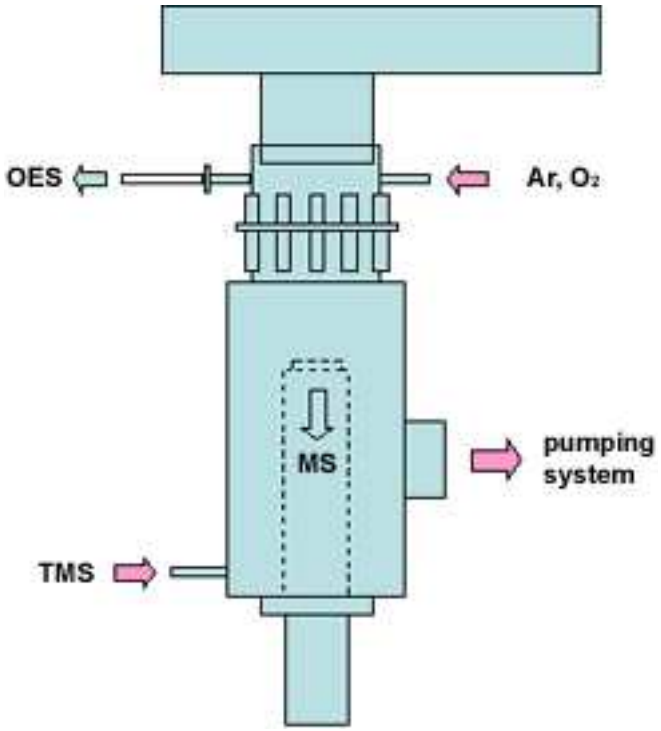

Figura 4.1: Esquema del reactor ECR de microondas

y la presión es controlada mediante un dispositivo de tipo Baratron, en el cual de forma automática se regula el bombeo con el objeto de mantener una presión de trabajo constante.

Las medidas de espectroscopía han sido realizadas a través de una ventana de sílice fundida situada directamente en la zona de descarga, con un monocromador Jobin Yvon HR250 acoplado a un fototubo Hamamatsu R928.

Los iones presentes en la descarga han sido detectados usando un espectrómetro de masas Plasma Process Monitor PPM 421 de Balzers. En la Figura 4.2 se presenta un esquema de este dispositivo. A través de un poro de 0.5 mm de diámetro las partículas del plasma penetran en el interior de una cámara de ionización donde opcionalmente pueden ser ionizadas mediante un filamento emisor de electrones, en función de si el objeto de estudio son los neutros o los iones. Posteriormente, las partículas cargadas pasan por un selector de energía y un espectrómetro de masas y finalmente son detectadas por un analizador de iones. De este modo, es posible obtener intensidades de corriente en función del cociente carga-masa e/m del ion y la energía incidente del mismo. Con objeto de minimizar las colisiones entre las partículas, mediante un sistema de bombeo independiente se genera un vacío diferencial entre la cámara de trabajo y la cámara de análisis del masas, de modo

que la presión en el interior de la misma durante el análisis sea siempre inferior a 10^{-3} Pa.

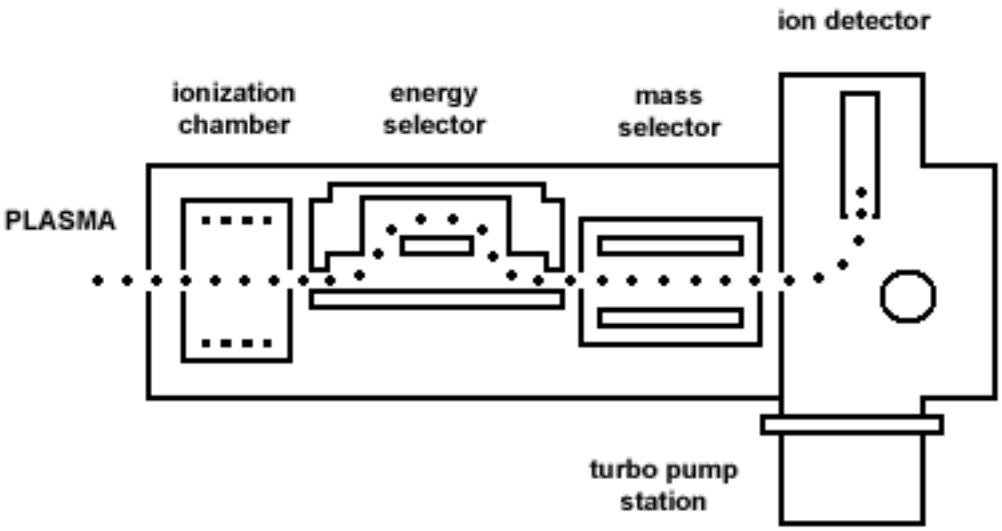

Figura 4.2: Esquema del interior de un Plasma Process Monitor PPM 421 de Balzers

El espectrómetro de masas permite identificar especies neutras ionizando el gas mediante una corriente de electrones emitida por un filamento. Al ser la energía de los iones generados en el interior de esta cámara de ionización generalmente del orden de la temperatura del gas, no se produce solapamiento entre las intensidades de los iones procedentes del plasma y los iones generados por la corriente de electrones. No obstante, la corriente procedente de la ionización de los neutros suele ser bastante pequeña debido a que el tiempo de residencia de las especies en la cámara de ionización es sensiblemente inferior al de los masas convencionales, lo cual obliga a unos tiempos de adquisición mayores para los neutros. Por este motivo, en este estudio nos hemos centrado principalmente en la caracterización de los iones.

Asimismo, la zona por la que entran los iones puede colocarse a un potencial arbitrario. Dado que estamos interesados en conocer los iones que están llegando a la superficie de las muestras todas las medidas han sido adquiridas con el orificio conectado a tierra. Ello quiere decir que sólo se han detectado iones positivos, debido al potencial positivo de la vaina, el cual hace que los iones negativos queden confinados en el interior de la descarga.[1]

Las muestras fueron depositadas en la misma posición del detector. Las láminas delgadas se caracterizaron por espectroscopía de infrarrojos usando un espectrómetro Nicolet 510 en transmisión e incidencia normal. Las medidas de fotoemisión han sido realizadas con un analizador hemiesférico Phoibos 100 de Specs usando la línea K_α

Tabla 4.1: Asignaciones de las masas observadas en la detección de iones en descargas de Ar/O_2

m/z (uma)	Especie asignada
16	O^+
19	H_3O^+
30	NO^+
32	O_2^+
40	Ar^+
46	NO_2^+
80	Ar^{+2}

no monocromática del Al como fuente de excitación. Las medidas fueron adquiridas con un *pass energy* constante de 20 eV, y la composición superficial fue obtenida a partir de las intensidades de los picos Si 2p, C 1s y O 1s corregidas por los correspondientes factores de sensibilidad.[2]

La topografía superficial de las muestras fue caracterizada mediante AFM. Las imágenes de las muestras fueron adquiridas en un Dimension 3100 de Digital Electronics en contacto intermitente (*tapping mode*) usando puntas de Si con un recubrimiento posterior de Al para aumentar su reflectividad montadas sobre un cantilever de frecuencia de resonancia nominal de 300 kHz.

4.3 Descargas de Ar/O_2

Como primer paso antes de estudiar las mezclas de TMS se ha realizado la caracterización de descargas de Ar/O_2 sin precursor.

En la Tabla 4.1 se presentan las principales masas detectadas, incluyendo aquellas que corresponden al vacío residual. De todas ellas, el O_2^+ es en la mayoría de los casos el ion predominante, mientras que las masas 19, 30 y 46 corresponden al vacío residual y están presentes en pequeñas cantidades incluso en ausencia de oxígeno. En la Figura 4.3 se presenta la proporción de Ar^+ en la descarga en función de la presencia de O_2 en mezclas Ar/O_2 sin precursor para una potencia de 400 W y una presión de 1 Pa. La masa 32 correspondiente al ion O_2^+ es la masa predominante frente al Ar^+ incluso para concentraciones del orden del 20%, mientras que la intensidad del O^+ (masa 16) es despreciable en todos los casos.

Los resultados presentados en la Figura 4.3 ponen de manifiesto la importancia de los procesos de transferencia de carga en la cinética de los iones, ya resaltada por

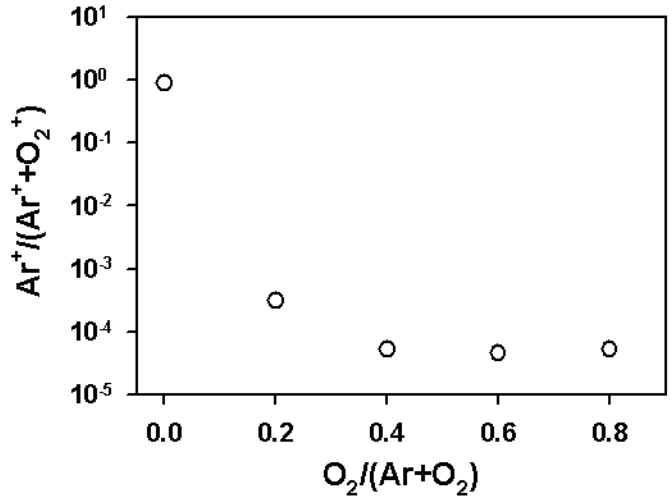

Figura 4.3: Concentraciones relativas determinadas por espectrometría de masas de los iones Ar^+ y O_2^+ en una descarga de Ar/O_2 ($P = 400$ W, $p = 1$ Pa)

el modelo teórico desarrollado en el Capítulo 3. Concretamente, en las mezclas de Ar/O_2 los procesos:

$$Ar^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + Ar$$

y

$$O^+ + O_2 \rightarrow O + O_2^+$$

parecen controlar la cinética de los iones. La principal consecuencia que se puede extraer de este resultado es que la población de O_2^+ va a ser prácticamente la misma para un amplio rango de concentraciones de Ar en las mezclas Ar/O_2.

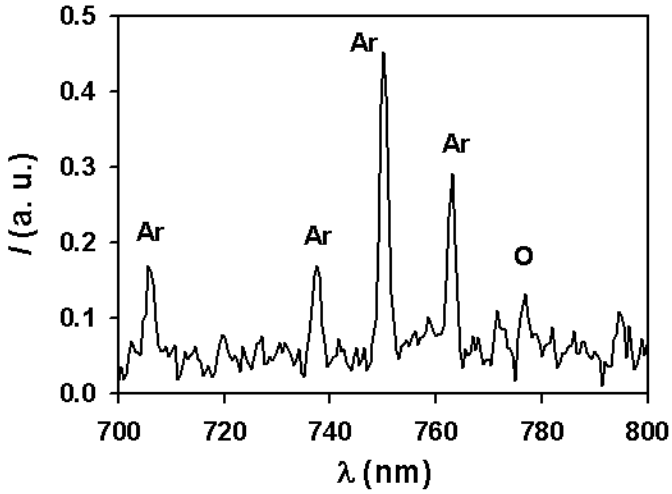

Figura 4.4: Espectro de emisión obtenido en una descarga de Ar/O_2 con un 80% de oxígeno ($P = 400$ W, $p = 1$ Pa)

Las medidas de OES obtenidas para mezclas Ar/O_2 en el reactor descrito en la

Figura 4.1 muestran que, al contrario de lo que sucede en el reactor SLAN , el grado de disociación del oxígeno en la descarga es lo suficientemente bajo como para que las intensidades de las líneas de emisión del O sean indistinguibles del ruido de fondo.[3] Así, en la Figura 4.4 se recoge una zona del espectro de emisión para una descarga Ar/O_2 a 1 Pa de presión, 200 W de potencia y un 80% de oxígeno, destacando el reducido valor de la línea 777 del oxígeno atómico, prácticamente indistinguible del fondo. Ello puede interpretarse debido a dos factores: por un lado, el tamaño del reactor es más pequeño, de modo que las pérdidas por procesos superficiales son más importantes. Por otro, el reactor está realizado en acero, mientras en el reactor SLAN las paredes están realizadas en este caso en cuarzo, de modo que cabe esperar coeficientes de recombinación más elevados.[4]

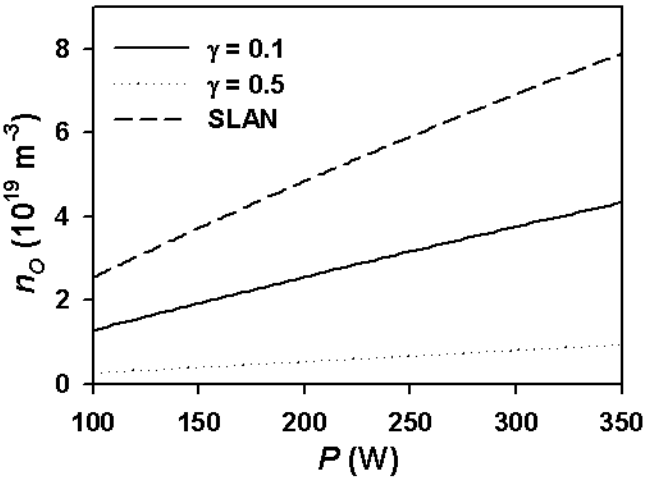

Figura 4.5: Comparación entre la población de oxígeno atómico obtenida por el modelo de oxígeno descrito en el Capítulo 3 para el reactor SLAN y para el reactor ECR en acero, considerando dos coeficientes de recombinación del O en el acero: $\gamma_O = 0.1$ y $\gamma_O = 0.5$ ($p = 1$ Pa)

En la Figura 4.5 se compara la población de O en una descarga de oxígeno en función de la potencia para los dos tipos de reactores, el reactor de tipo SLAN descrito en el Capítulo 3 y el reactor representado en la Figura 4.1, usando el modelo descrito en el capítulo anterior y suponiendo coeficientes de recombinación en el acero de 0.1 y 0.5. Se observa cómo la población de oxígeno atómico es inferior en la presente configuración que en el reactor SLAN, a pesar de que el volumen de descarga en el reactor ECR de la Figura 4.1 es la mitad y por tanto las densidades electrónicas tienden a ser superiores para un mismo valor de potencia incidente.

4.4 Descargas en O_2/TMS

En esta sección se presentan los resultados del análisis del plasma y las láminas delgadas obtenidas en mezclas O_2/TMS a una presión de 1 Pa y para una potencia de microondas de 400 W. El parámetro fundamental de este estudio es la concentración de oxígeno en la descarga, de modo que los resultados son presentados en función del parámetro R, definido como:

$$R = \frac{[O_2]}{[O_2] + [TMS]}$$

4.4.1 Diagnosis del plasma

La introducción del precursor tiene como consecuencia la aparición de numerosas especies ionizadas en la descarga. En la Tabla 4.2 aparece una lista de las masas detectadas con las asignaciones correspondientes según la bibliografía y el estudio de la dependencia de las intensidades con la cantidad de oxígeno.

El patrón de fragmentación del TMS observado concuerda con lo observado experimentalmente por otros autores. Así, Basner *et al.*[5] determinan que como consecuencia directa de la ionización disociativa del TMS por impacto electrónico aparecen los fragmentos 15, 28, 29, 31, 42, 43, 44, 45, 74 y 73. Este último es el fragmento principal resultante de la ionización del TMS. Asimismo la masa 88, correspondiente al ion $Si(CH_3)_4^+$, también se detecta por estos autores pese a que el ion tetrametilsilano presenta una inestabilidad Jahn-Teller y, por tanto, es un canal de ionización muy poco probable comparado con la ionización disociativa. La masa 91, correspondiente al ion $Si(CH_3)_3H_3O^+$ aparece normalmente como subproducto de la ionización del TMS incluso en ausencia de oxígeno.[6] Los fragmentos no oxidados de TMS concuerdan asimismo con los experimentos de masas realizados por Jauberteau *et al.*[7] en descargas de Ar/TMS a baja presión.

En lo que se refiere al resto de fragmentos, en general las masas observadas experimentalmente en las mezclas O_2/TMS coinciden con las determinadas experimentalmente en otro tipo de descargas. Así, en descargas helicón de mezclas de oxígeno y silano Charles[8] obtiene que los iones H_3^+, H_3O^+ y O_2^+ son los tres más abundantes junto con el ion $SiOH^+$. En lo que respecta a los fragmentos de hidrocarburos e hidrocarburos parcialmente oxidados, existen en la bibliografía numerosos trabajos que describen la composición de iones de plasmas de H_2/CH_4 y O_2/CH_4

Tabla 4.2: Asignaciones de las masas observadas en la detección de iones en descargas de O_2/TMS.

m/z (uma)	Especie asignada
3	$\mathbf{H_3^+}$
15	CH_3^+
16	O^+
17	OH+
18	H_2O^+
19	$\mathbf{H_3O^+}$
27	C_2H_3
28	CO^+, $C_2H_4^+$
29	$C_2H_5^+$
30	$C_2H_6^+$, NO^+
31	$\mathbf{CH_3O^+}$
32	$\mathbf{O_2^+}$
33	HO_2^+
39	$C_3H_3^+$
41	$C_3H_5^+$, $SiCH^+$
42	$C_3H_6^+$, $SiCH_2^+$
43	$C_3H_7^+$, $SiCH_3^+$
44	$C_3H_8^+$, $HSiCH_3^+$, CO_2^+, N_2O^+, SiO^+
45	$\mathbf{SiH_2CH_3^+}$,$SiOH^+$, $COOH^+$
46	$HSiOH^+$, NO_2^+, $HCOOH^+$ ($SiH_2CH_3^+$)
47	H_2SiOH^+, $CH(OH)_2^+$
48	H_3SiOH^+, $CH_2(OH)_2^+$
49	C_4H^+
50	$C_4H_2^+$
51	$C_4H_3^+$
52	$C_4H_4^+$
53	$C_4H_5^+$
55	$C_4H_7^+$
58	$Si(CH_3)_2^+$
59	$\mathbf{SiH(CH_3)_2^+}$, $SiOCH_3^+$
60	$SiH_2(CH_3)_2^+$, SiO_2^+
61	$Si(CH_3)OH^+$, SiO_2H^+
62	$SiO_2H_2^+$
63	$SiO_2H_3^+$
73	$\mathbf{Si(CH_3)_3^+}$
74	$SiH(CH_3)_3^+$, $SiO(CH_3)_2^+$
75	$SiOH(CH_3)_2^+$
77	$Si(OH)_3^+$
88	$Si(CH_3)_4^+$
91	$\mathbf{Si(CH_3)_4H_3O^+}$

debido a la aplicación de estas descargas a la deposición de láminas de DLC o carbono amorfo. De este modo, una comparación entre las masas detectadas en las mezclas O_2/TMS con los resultados presentados por Tanaka y Mutsukura[9] muestran cómo en efecto la distribución de iones obtenida experimentalmente se asemeja bastante a la que se encuentra en descargas de O_2/CH_4, lo cual es razonable dado que los grupos metilos se producen rápidamente en el plasma como consecuencia de la ionización por impacto electrónico del TMS.

En la Figura 4.6 se presentan los espectros de iones en mezclas O_2/TMS para una presión de 1 Pa para diferentes concentraciones de O_2. Uno de los principales problemas que presentan las mezclas O_2/TMS es que, en la mayoría de los casos, las masas pueden ser asignadas a más de una especie, de modo que la identificación de iones que contengan enlaces Si-O en fase gaseosa es complicada. Sin embargo, aparte de la masa 91 anteriormente mencionada, las masas 60-63 y 75-77 sí que pueden ser asignadas de forma inequívoca a fragmentos oxidados del tetrametilsilano, presentando además el comportamiento esperado con la concentración de oxígeno en la descarga, tal y como se pone de manifiesto en la Figura 4.6, donde dejan de ser observadas en ausencia de oxígeno.

Cuando la cantidad de precursor es pequeña el ion $O_2{}^+$ es el ion predominante y, aparte del ion H_3O^+, el fragmento más significativo es el de la masa 73 correspondiente al ion trimetilsililo $Si(CH_3)_3^+$. Este ion es el principal fragmento procedente de la ionización disociativa del TMS.[5] Al reducir la cantidad de oxígeno la importancia del $O_2{}^+$ se va reduciendo hasta que iones correspondientes a especies parcialmente oxidadas se convierten en los principales iones de la descarga. Aparte del ion H_3O^+, la masa 31, asignada al ion CH_3O^+ o bien CH_2OH^+ es la más relevante. A medida que la cantidad de oxígeno disminuye, los fragmentos con oxígeno dejan de ser importantes, e iones no oxidados como el $Si(CH_3)_3^+$ dominan en la descarga. De forma pareja, el hidrógeno en la descarga comienza a aparecer, como se pone en evidencia con la aparición del sistema Fülcher del H_2 en la espectroscopía óptica de emisión (Figura 4.7) y en el masas a través del ion H_3^+. Finalmente, en ausencia de oxígeno el ion H_3^+ se convierte en la especie predominante, eclipsando al resto de especies presentes en la descarga.

En la Figura 4.8 se representan las intensidades relativas de los iones más importantes en función de la concentración de oxígeno presente en el plasma, poniéndose de manifiesto de forma cuantitativa el comportamiento descrito anteriormente. Se observan tres regiones en las que dominan iones de distinta naturaleza: cuando hay

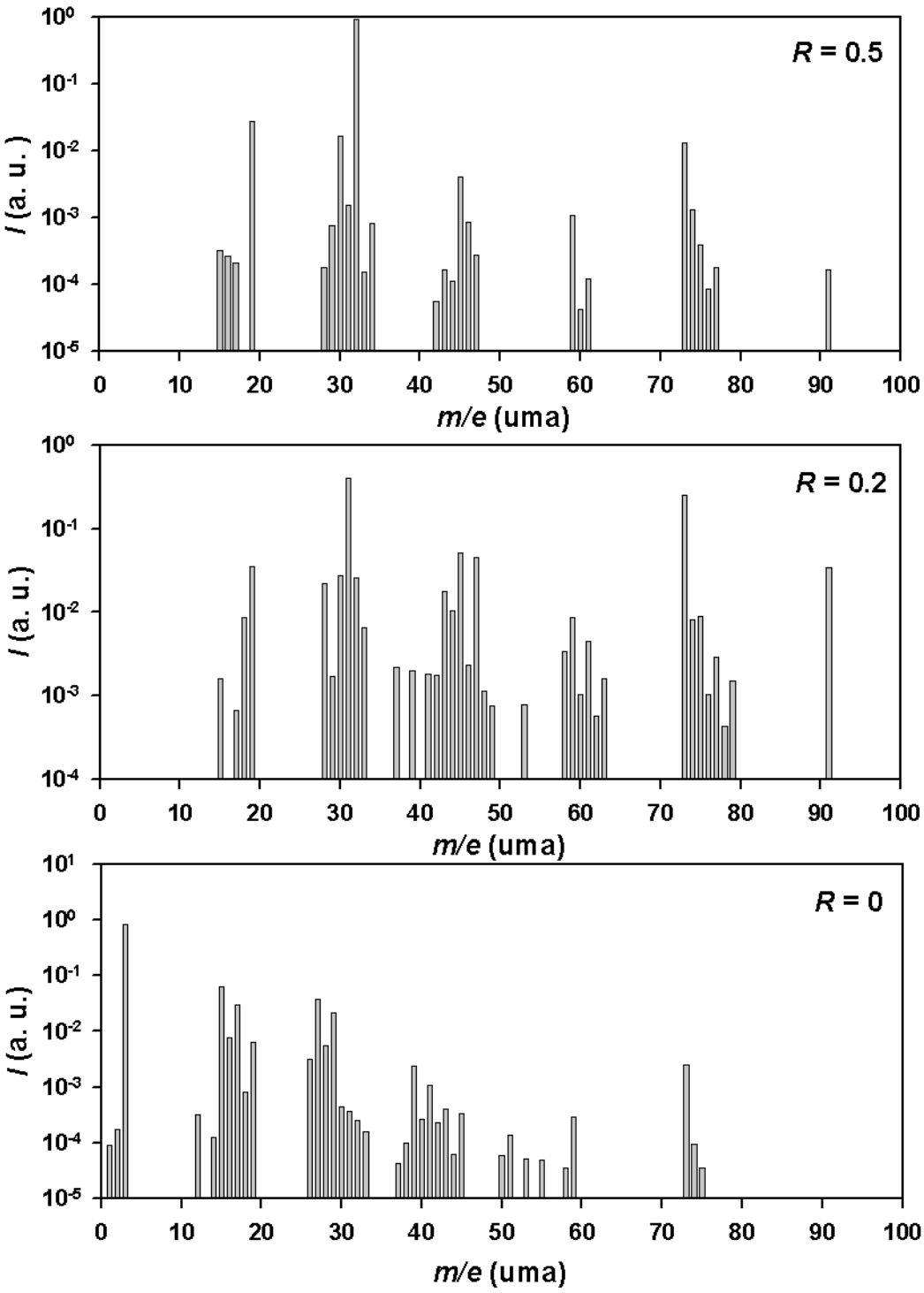

Figura 4.6: Intensidades de los iones obtenidas en mezclas O_2/TMS para tres concentraciones de oxígeno distintas en la descarga: 50% (superior) 30% (intermedia) y 0% (inferior); (P = 400 W, $p = 1$ Pa)

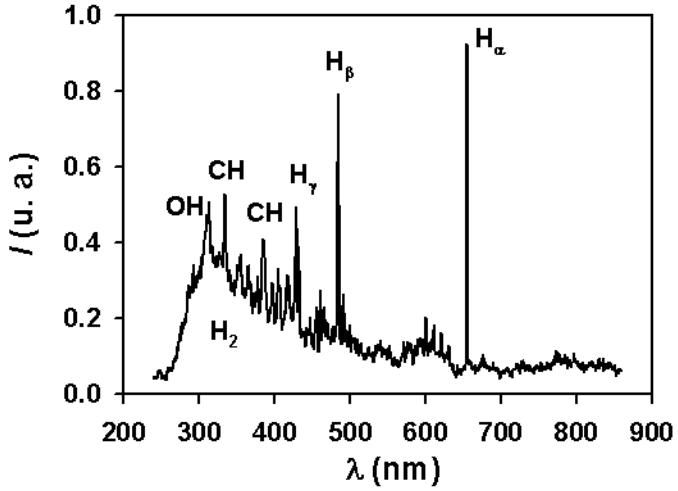

Figura 4.7: Espectro de emisión de un plasma de TMS puro ($P = 400$ W, $p = 1$ Pa)

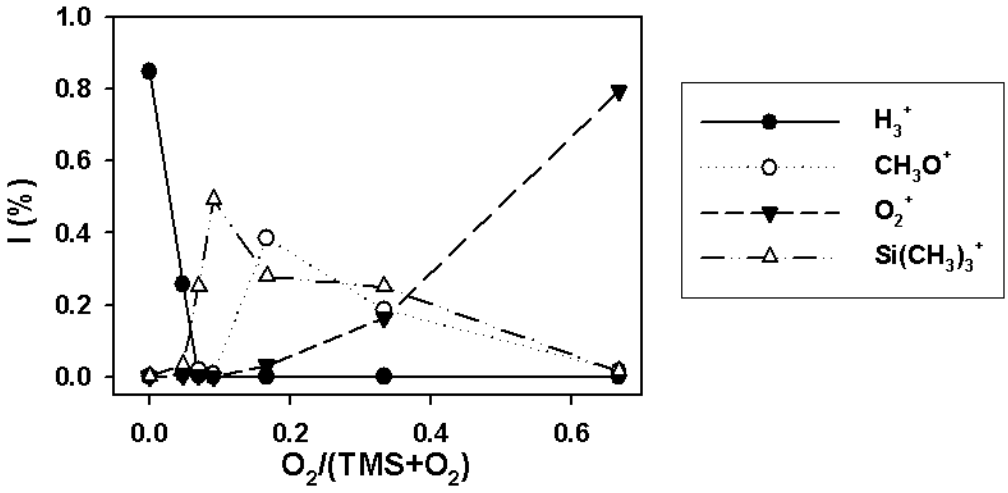

Figura 4.8: Evolución de las intensidades relativas de los principales iones en función de la concentración de oxígeno en la descarga ($P = 400$ W, $p = 1$ Pa)

oxígeno en exceso el ion $O_2{}^+$ es el ion mayoritario. Al ir reduciendo la concentración de oxígeno en la mezcla predominan iones parcialmente oxidados como el H_3O^+ o el CH_3O^+ hasta que finalmente, al reducir aún más la concentración de oxígeno, el ion H_3^+ se convierte en el componente mayoritario en el plasma.

Respecto a la energía de los iones, en la Figura 4.9(a) se representa la energía media medida por el espectrómetro de masas del ion trimetilsililo $Si(CH_3)_3^+$ para distintas concentraciones de oxígeno en la descarga. Como puede verse, la energía del ion decrece con la cantidad relativa de precursor introducida. De acuerdo con los resultados experimentales, todos los iones parecen llegar con la misma energía independientemente de la naturaleza de los mismos [Fig. 4.9(b)].

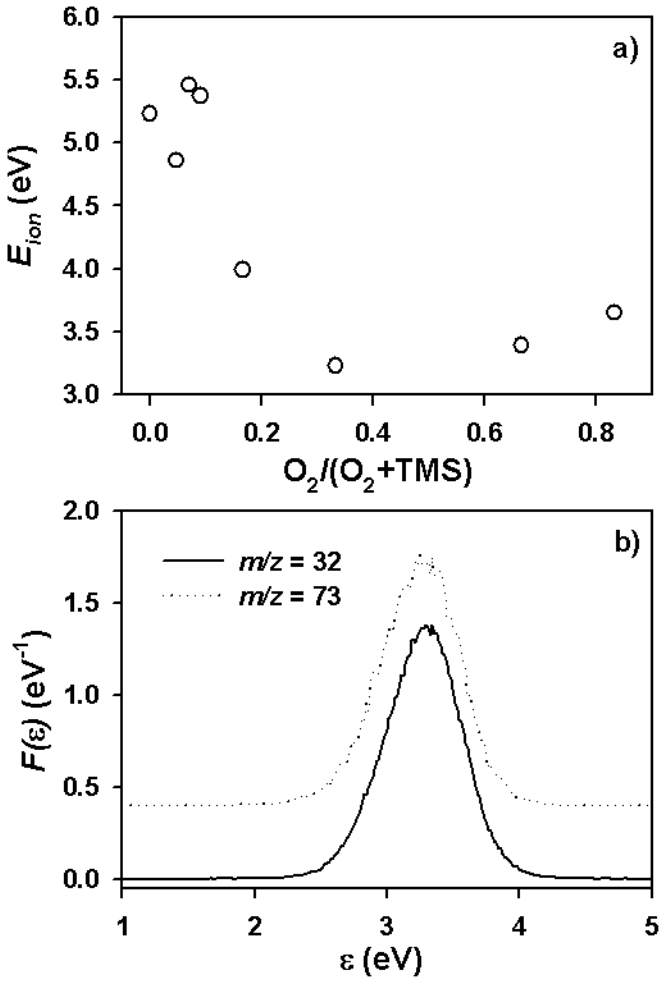

Figura 4.9: Función de distribución de energía de los iones: (a) Energía media del ion $Si(CH_3)_3^+$ en función de la concentración de oxígeno en el plasma; (b) Comparación de las funciones de distribución de energía de dos iones: $Si(CH_3)_3^+$ y O_2^+ ($P = 400$ W, $p = 1$ Pa)

En el caso de las descargas de microondas, la energía de los iones proviene de la

aceleración de éstos hacia la pared como consecuencia de la aparición del potencial de plasma. Cuando la concentración de TMS es pequeña, según se aprecia en la Fig. 4.9(a), la energía de los iones parece descender con la concentración de TMS. Este hecho puede entenderse debido a que la presencia de precursor como perturbación en una descarga de oxígeno, de acuerdo con los resultados del modelo presentado en el Capítulo 3, produce una disminución en la energía media de los electrones como consecuencia de la inferior energía umbral del proceso de ionización por impacto electrónico en el TMS ($\sim$ 10 eV) comparado con el del oxígeno ($\sim$ 12 eV). Si el potencial de plasma, despreciando la presencia del campo magnético, puede expresarse aproximadamente como:[10]

$$V_p = \frac{k_B T_e}{2} \log\left(\frac{m}{2\pi M}\right)$$

siendo m la masa del electrón y M la masa de las partículas pesadas, en una descarga de microondas en la que no hay ningún potencial aplicado sobre la superficie, la energía de llegada de los iones va a ser del orden del potencial del plasma. Por tanto, de acuerdo con la expresión anterior podemos considerar que la energía de los iones va a ser aproximadamente proporcional a la energía media de los electrones en las proximidades de la pared.

Al reducirse aún másvla proporción de oxígeno en la mezcla la energía de los iones comienza a crecer. La cantidad de precursor es lo suficientemente elevada como para que los fragmentos de precursor afecten significativamente a la cinética de los electrones y las aproximaciones empleadas en el Capítulo 3 para modelizar el efecto del precursor dejan de ser válidas. Finalmente, de acuerdo con lo presentado en la Figura 4.9(a), cuando la cantidad de oxígeno es muy pequeña se produce de nuevo un cambio en el comportamiento: aunque sería razonable pensar que la abundancia de hidrógeno en la descarga puede ser el factor responsable de este cambio de tendencia, no es posible descartar otras posibilidades como por ejemplo un cambio en el acoplamiento de la potencia de microondas en la descarga o bien que sea una consecuencia directa del cambio de composición de la pared debido a la formación de un depósito de SiC:H en la misma. De acuerdo con resultados previos encontrados en la bibliografía, la influencia del depósito en el potencial de plasma puede llegar a ser bastante importante, detectándose variaciones de hasta un 50% en la energía de los iones en descargas de argon en un reactor de acero antes y después de la deposición de SiO_2.[8]

4.4.2 Caracterización de las láminas delgadas

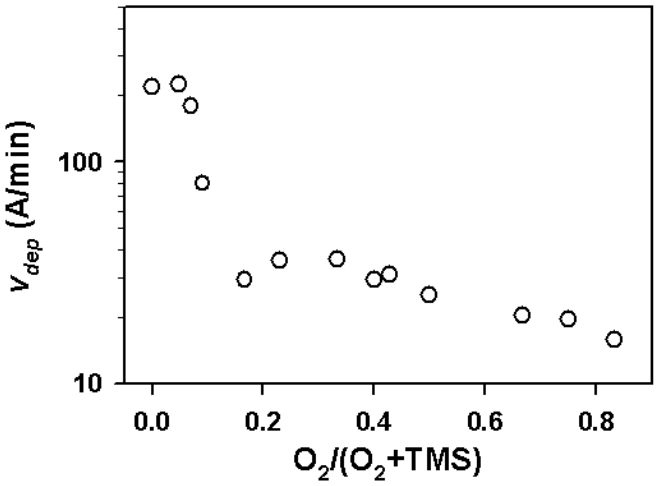

Figura 4.10: Velocidad de deposición en función de la concentración de oxígeno en mezclas O_2/TMS ($P = 400$ W, $p = 1$ Pa)

En la Figura 4.10 se recoge la velocidad de deposición registrada con la balanza de cuarzo en función de la concentración de oxígeno en el plasma. Como puede apreciarse, por debajo de un cierto porcentaje de O_2 se detecta un incremento importante en la velocidad de deposición, la cual para un plasma de TMS puro llega a ser prácticamente un orden de magnitud superior a la obtenida en presencia de oxígeno. Este cambio de comportamiento se correlaciona con la aparición del hidrógeno molecular en la descarga de acuerdo con lo observado en la Figura 4.8, y podría poner de manifiesto un cambio en el tipo de procesos involucrados en el crecimiento de la lámina delgada. Asimismo, parece que en presencia de oxígeno existe una concentración óptima en torno al 50% por ciento en la que la velocidad de deposición es máxima. Por encima de esta concentración la velocidad de deposición decrece, al igual que sucede cuando reducimos la cantidad de oxígeno en la mezcla.

Los espectros de FT-IR están representados en la Figura 4.11 para muestras obtenidas a distintas concentraciones de oxígeno en el plasma. En la Tabla 4.3 se presentan las asignaciones de los diferentes bandas de absorción de acuerdo con la bibliografía.[11–13] Cuando la proporción de oxígeno es $R > 0.15$ se obtiene el espectro característico del SiO_2,[3] con la banda asociada a la tensión* (*stretching*) asimétrica de los enlaces Si-O-Si en torno a 1060 cm^{-1}, mientras que en la zona de 3500 cm^{-1} aparece una banda ancha asociada con la presencia de OH en la muestra.

*La traducción al español de los modos se ha realizado de acuerdo con la monografía: M. Hesse, H. Meier y B. Zeeh, *Métodos espectroscópicos en química orgánica* (Síntesis, Madrid, 1997). Versión Española: A. Herrera, R. Martínez y M. Söllhuber

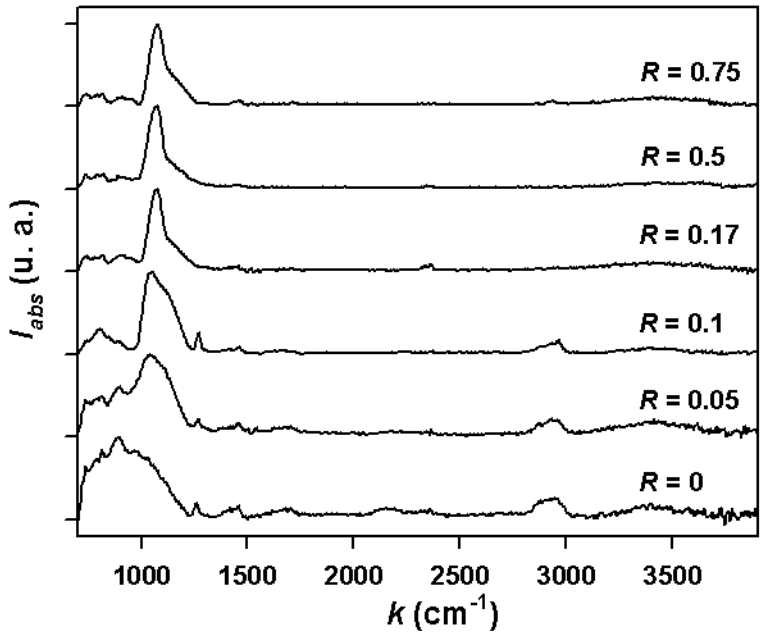

Figura 4.11: Espectros de FT-IR de muestras depositadas en mezclas O_2/TMS para diferentes concentraciones de oxígeno ($P =$ 400 W, $p = 1$ Pa)

Tabla 4.3: Asignación de las diferentes bandas de absorción observadas por FT-IR para muestras de $SiO_xC_yH_z$

k cm^{-1}	Grupo funcional	Modo de vibración
800-820	Si-$(CH_3)_n$	tensión (*stretching*)
800,850,885	Si-$(CH_3)_n$	balanceo (*rocking*)
820	Si-O-Si	vib. tijera (*bending*)
	Si-(CH_2)-	cabeceo (*wagging*)
940	Si-OH	vib. tijera
1000- 1030	Si-O-R	tensión
1020-1050	Si-O-Si	tensión
1260	Si-CH_3	deformación
2900	CH_n	tensión
3500	Si-OH	

Conforme se va reduciendo la cantidad de oxígeno en la descarga se produce un desplazamiento en la banda situada aproximadamente en 1060 cm^{-1} hacia valores de k más reducidos, debido al stretching asimétrico de estructuras de tipo Si-O-R, y se acentúa la presencia de un hombro en torno a 1200 cm^{-1}, el cual se ha identificado con la existencia de un mayor desorden estructural del material.[14] Asimismo, aparece en torno a 1250 cm^{-1} la banda asociada con la existencia de enlaces Si-CH_3 terminales. Este comportamiento se va acentuando conforme la cantidad de oxígeno va disminuyendo, hasta que finalmente en ausencia de oxígeno la absorción en la zona 700-1200 cm^{-1} cambia completamente, al dominar las componentes situadas en la zona del 750-850 asociadas con enlaces de tipo Si-$(CH_3)_n$.

Los resultados parecen demostrar que a medida que la presencia de oxígeno se reduce, el carbono parece incorporarse a las muestras, al pricipio formando preferentemente enlaces de tipo Si-O-C o Si-CH_3. No obstante, cuando la concentración de oxígeno es lo suficientemente baja las bandas asignadas a estructuras de tipo Si-O-Si o Si-O-C se vuelven poco importantes comparadas con las bandas correspondientes a estructuras de tipo C-Si-C, características de las láminas de carburo de silicio amorfo crecidas por PECVD.[15]

Las láminas de $SiO_xC_yH_z$ se han caracterizado asimismo por XPS. En la Figura 4.12 se presenta un espectro general de la energía de los electrones recogidos para una energía de los rayos X incidentes igual a la línea de emisión K_α del Al, caracterizada por una energía de excitación de 1486.6 eV. Entre las principales componentes recogidas en el espectro destacan los picos de fotoemisión correspondientes a los niveles internos 1s del Oxígeno, 1s Carbono, 2s y 2p del Silicio, así como la banda de valencia para energías de enlace entre 0 y 20 eV y los picos Auger KLL del oxígeno y KVV del carbono. Aparte de estos elementos ha sido recogidos los electrones procedentes de la transición Auger KLL del Si, a partir de la componente del Bremsstrahlung del Al K_α.

A partir de los picos O 1s, C 1s y Si 2p se ha determinado la composición superficial de las muestras en función de la cantidad de oxígeno presente en la descarga. Los porcentajes atómicos calculados se presentan en la Figura 4.13(a). Éstos se han obtenido a partir de las áreas de estos picos ponderadas por los factores de sensibilidad propuestos por Wagner *et al.*[2] La comparación de las composiciones superficiales obtenidas con el tipo de iones predominantes en la descarga muestra una correlación clara entre los iones presentes en la muestra gaseosa y la composición superficial de las láminas delgadas. En exceso de oxígeno el material que se obtiene

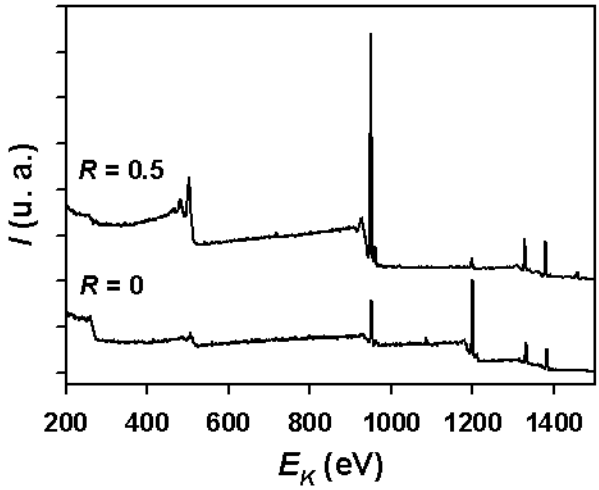

Figura 4.12: Espectros XPS de fotoemisión obtenidos ($P = 400$ W, $p = 1$ Pa)

es óxido de silicio, y la composición es prácticamente independiente de la cantidad de oxígeno en la descarga hasta que finalmente se alcanza un valor por debajo del cual comienza a crecer la cantidad de carbono presente en la muestra: en estas condiciones el oxígeno del plasma es incapaz de oxidar efectivamente el tetrametilsilano, de modo que crece la cantidad de carbono presente en la muestra. La correspondiente relación C/O de las muestras aparece representada en la Figura 4.13(b).

Experimentalmente se observa un desplazamiento en la energía de enlace del pico de fotoemisión del Si 2p en función de la cantidad de oxígeno presente en la descarga. En la Figura 4.14 se pone de manifiesto este desplazamiento, el cual va acompañado de un aumento en la anchura del pico a medida que disminuye la cantidad de oxígeno en la descarga. Según Alexander *et al.*, el desplazamiento de este pico en los óxidos de silicio está relacionado con el número de átomos de oxígeno enlazados al silicio.[16] Este hecho ha sido asimismo estudiado para muestras de tipo $SiC_xO_yH_z$.[11, 17] De acuerdo con estos autores, la sustitución de un átomo de oxígeno por un átomo de carbono en el entorno del Si provoca un desplazamiento en el pico del Si 2p del orden de un electronvoltio.[16] De este modo, suponiendo que pico del Si 2p está formado por cuatro componentes separadas por aproximadamente 1 eV es posible realizar una deconvolución de este pico y determinar las contribuciones de cada una de las componentes.

En la Figura 4.15 aparece recogida la deconvolución del Si 2p para cuatro muestras distintas en función del parámetro R definido anteriormente. La anchura de cada una de las componentes se ha tomado como la anchura del pico del Si 2p de la lámina delgada crecida en exceso de oxígeno, el cual se ha supuesto que está formado

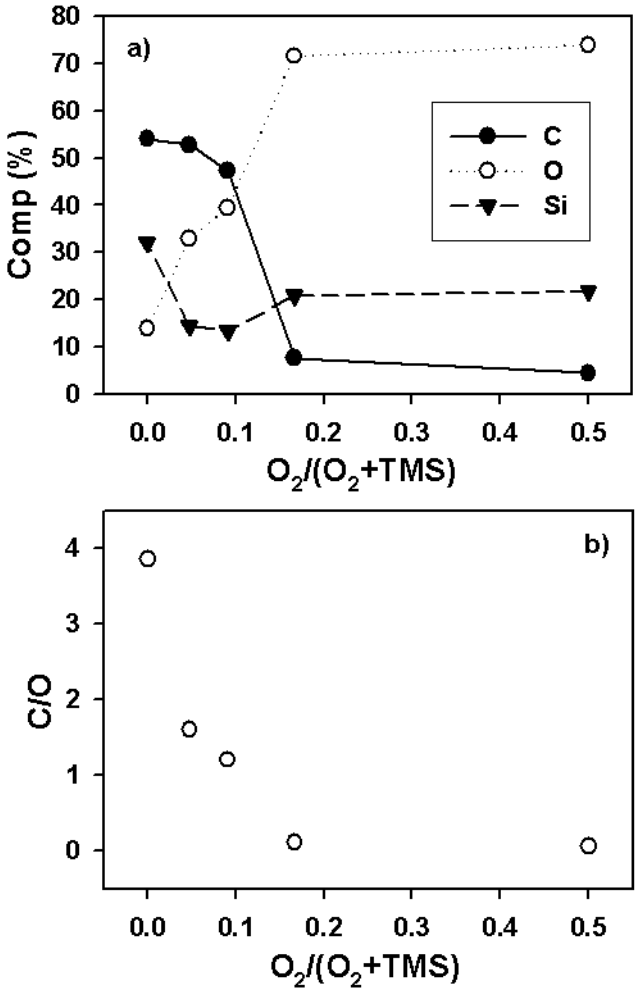

Figura 4.13: Composición superficial de las muestras obtenidas en función de la concentración de oxígeno en la descarga ($P = 400$ W, $p = 1$ Pa): (a) Composición de las muestras (b) Cociente Carbono-Oxígeno de las mismas

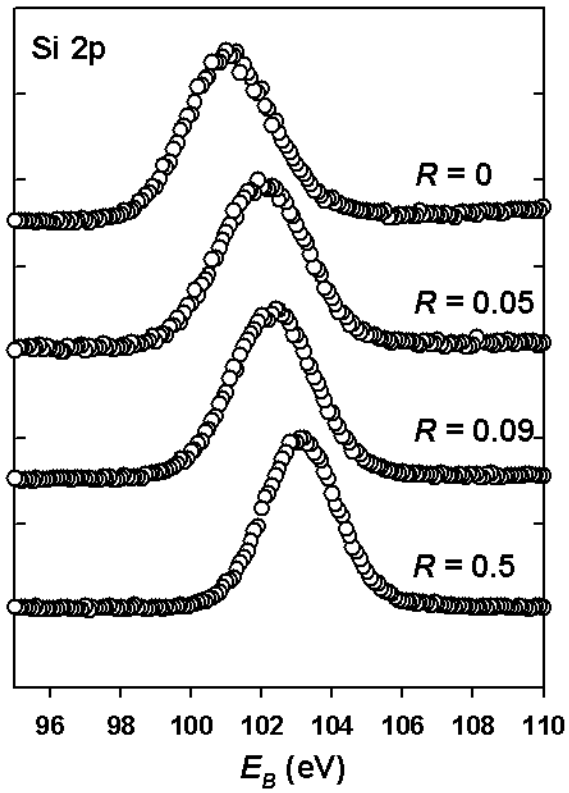

Figura 4.14: Posición del pico de fotoemisión correspondiente al Si 2p para muestras obtenidas a distintas concentraciones de oxígeno ($P = 400$ W, $p = 1$ Pa)

por una única componente correspondiente a un entorno del silicio tipo SiO_4.

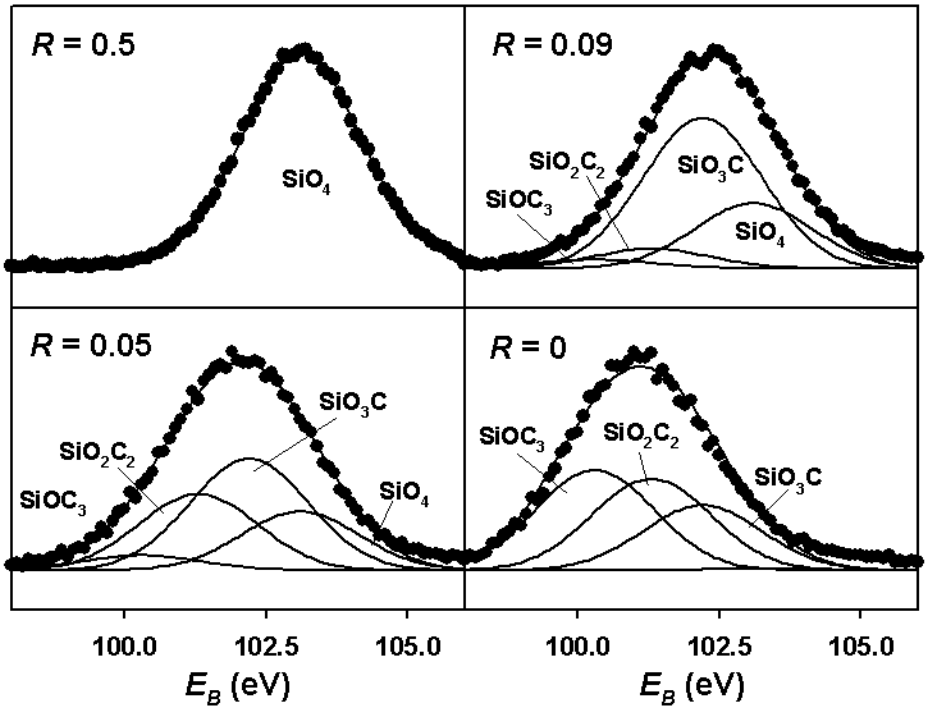

Figura 4.15: Descomposición en componentes del pico de fotoemisión correspondiente al Si 2p para muestras obtenidas a distintas concentraciones de oxígeno en el plasma ($P = 400$ W, $p = 1$ Pa)

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que conforme la cantidad de oxígeno se reduce la importancia de las componentes ricas en carbono aumenta, lo cual indica que una fracción importante del carbono incorporado a las muestras se encuentra directamente ligado al silicio. Este hecho está de acuerdo con los resultados obtenidos por FT-IR.

En la Figura 4.16 se presenta la topografía superficial de dos muestras de espesores equivalentes para una misma escala de 1×1 micras y distinta composición química. La Figura 4.16(a) corresponde a una lámina delgada crecida en ausencia de oxígeno, mientras que la Figura 4.16(b) es un óxido de silicio crecida para un valor $R = 0.5$. Puede apreciarse cómo en ambos casos las muestras parecen poseer una estructura granular, si bien la rugosidad de la muestra de SiO_2 (2.84 nm) es superior a la muestra de Si:C:H (1.50 nm). Un análisis más detallado de la evolución de la topografía superficial con el tiempo de deposición será presentado en el Capítulo 5.

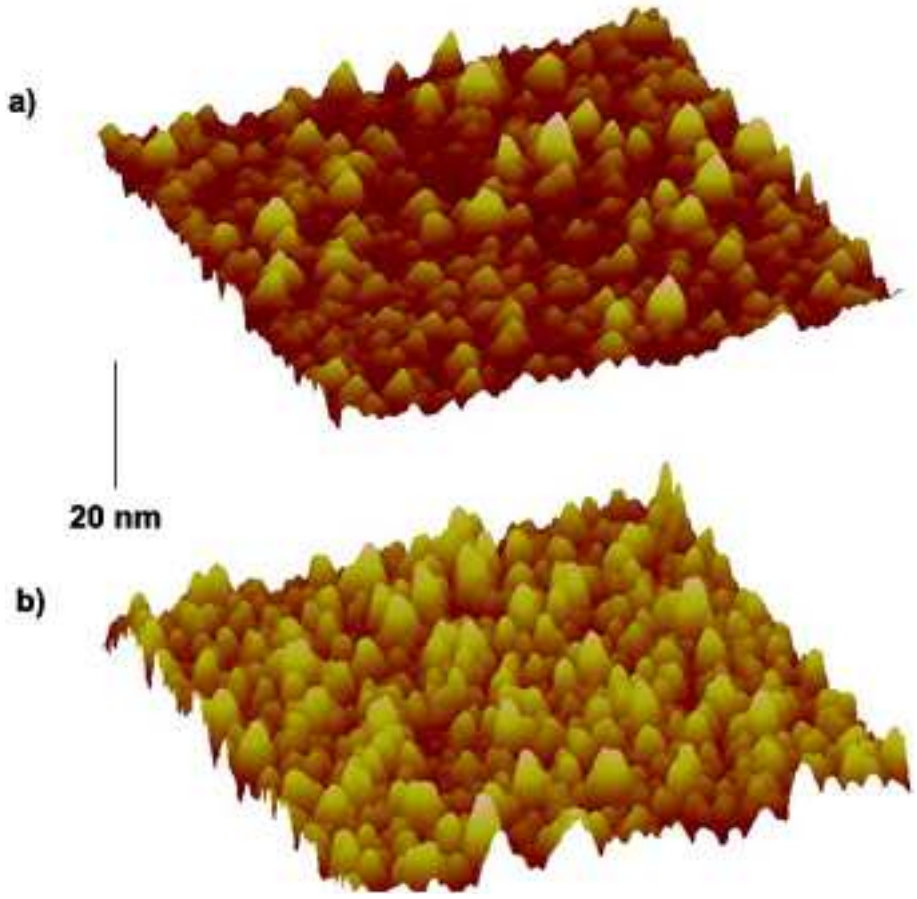

Figura 4.16: Imágenes de AFM de dos muestras de espesores semejantes con diferente composición: (a) Si:C:H ($R = 0$); (b) SiO_2 ($R = 0.5$) ($P = 400$ W, $p = 1$ Pa)

4.5 Descargas de Ar/O_2/TMS

La influencia del Ar en la descarga se ha estudiado considerando mezclas Ar/O_2/TMS a la misma potencia y presión que en el apartado anterior (1 Pa y 400 W), manteniendo la fracción de TMS constante (25%) y variando la proporción Ar/O_2 restante. La variable fundamental en este caso es la concentración de Ar en la descarga, de modo que los resultados experimentales se representan en función del parámetro R_{Ar} definido como:

$$R_{Ar} = \frac{[O_2]}{[Ar] + [O_2]}$$

Los fragmentos recogidos en el caso de las mezclas Ar/O_2/TMS son los mismos que los enumerados en la Tabla 4.2 para las mezclas O_2/TMS, salvo por la presencia de los iones Ar^+ y ArH^+, los cuales aparecen cuando la concentración de oxígeno es pequeña.

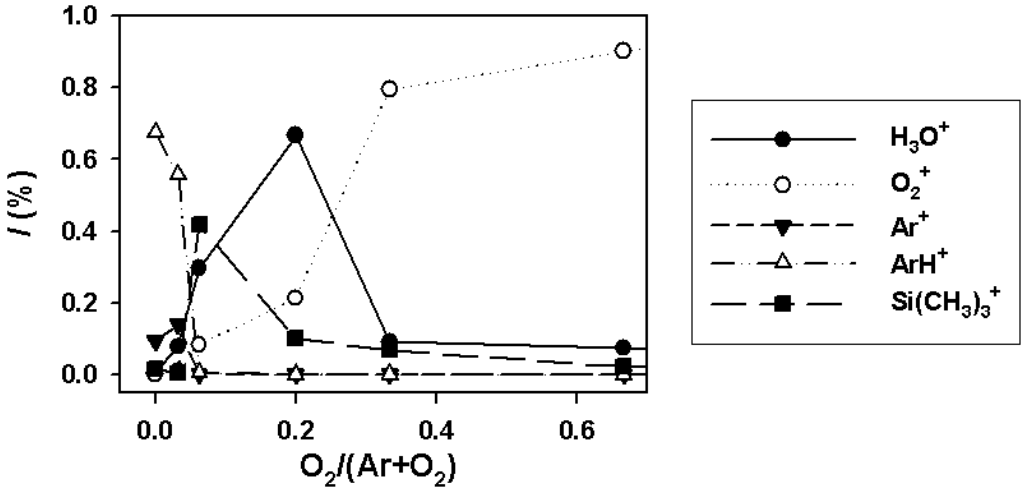

Figura 4.17: Principales iones detectados en función de la presencia de Ar en plasmas de Ar/O_2/TMS ($P = 400$ W, $p = 1$ Pa)

En la Figura 4.17 se representan los principales iones en función del cociente oxígeno/argón introducido en el plasma. Al igual que sucede en el caso estudiado en el apartado anterior, cuando el oxígeno predomina en la descarga, el O_2^+ es el ion más importante. Conforme aumentamos la cantidad de argón y reducimos la de oxígeno los fragmentos parcialmente oxidados cobran una mayor importancia, hasta que, finalmente, cuando la cantidad de oxígeno es muy pequeña los iones predominantes son el ion ArH^+ y fragmentos no oxidados de precursor.

Pese a que cualitativamente se produce el mismo comportamiento que en las mezclas O_2/TMS, conviene resaltar que hay importantes diferencias en el tipo de

especies que predominan a bajas concentraciones de oxígeno: mientras que en las mezclas O_2/TMS la especie H_3^+ es el ion predominante para pequeños valores de R, en el caso de las mezclas Ar/O_2/TMS es el ion ArH^+ el que es más importante, siendo el ion Ar^+ el segundo más intenso en ausencia de oxígeno. Estas tres especies (H_3^+, ArH^+ y Ar^+) son asimismo los iones dominantes en plasmas de mezclas Ar/H_2 a baja potencia.[18]

En la Figura 4.18 se presenta la velocidad de deposición para las mezclas Ar/O_2/TMS en función de la proporción oxígeno/argón en la muestra manteniendo fija la cantidad de TMS (25%). De nuevo, al igual que sucedía en las mezclas O_2/TMS parece haber dos zonas de distinto comportamiento, con un mínimo en la velocidad de deposición en la zona de transición. Sin embargo, destaca el hecho de que la velocidad de deposición en ausencia de oxígeno es inferior en el caso del Ar que en ausencia del mismo. Por tanto, parece que la presencia de Ar en la descarga tiende a reducir la velocidad de de deposición. Este hecho se pone claramente de manifiesto en la Figura 4.19, donde se representa la influencia del Ar en la velocidad de deposición para mezclas Ar/TMS.

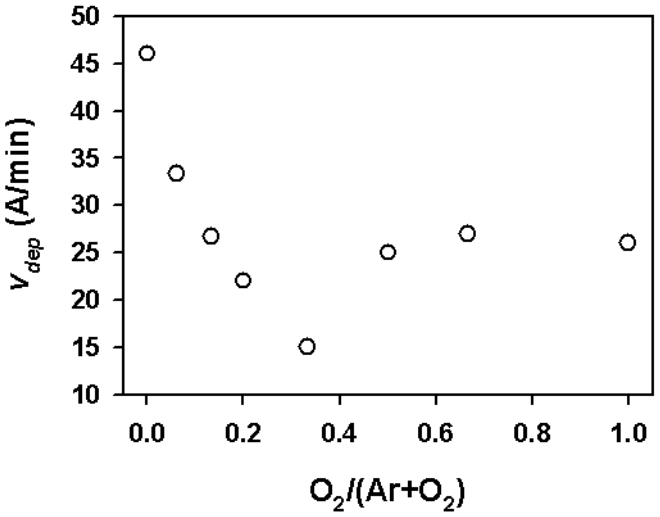

Figura 4.18: Velocidad de deposición en función de la concentración de oxígeno en mezclas Ar/O_2/TMS (P = 400 W, p = 1 Pa)

La composición química superficial de las muestras ha sido determinada por XPS de forma análoga a las láminas crecidas en mezclas O_2/TMS. La variación de la composición con la cantidad de oxígeno presente en el plasma es similar a la obtenida para las mezclas binarias O_2/TMS. Como puede verse en la Figura 4.20, la dependencia con la concentración de oxígeno de la composición superficial de las láminas determinada por XPS es esencialmente la misma, de modo que tal y como

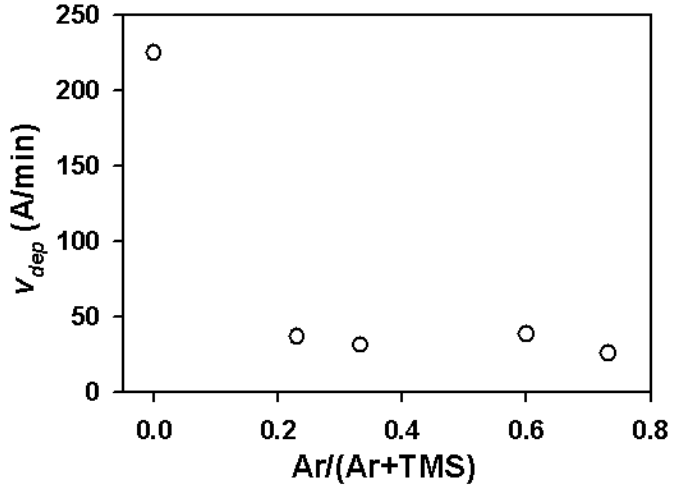

Figura 4.19: Velocidad de deposición en función de la concentración de Ar en mezclas Ar/TMS ($P = 400$ W, $p = 1$ Pa)

sucede en el caso del O_2/TMS, el cociente C/O de las muestras correlaciona con los cambios en la naturaleza de los principales iones presentes en la descarga.

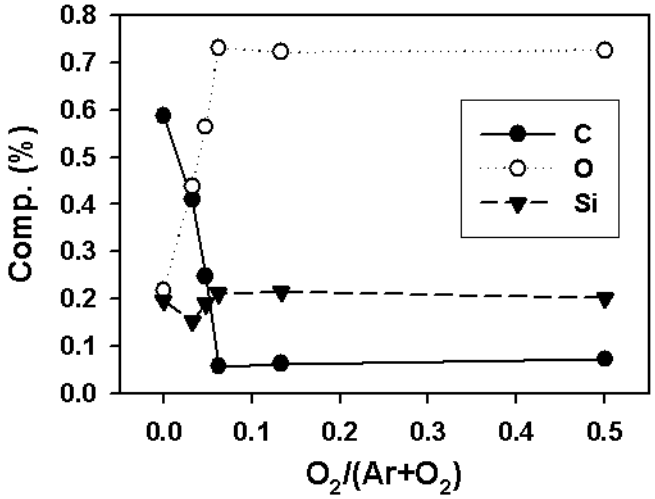

Figura 4.20: Composición superficial de las muestras crecidas en plasmas de Ar/O_2/TMS en función de la concentración de oxígeno en las mismas ($P = 400$ W, $p = 1$ Pa)

En presencia de oxígeno, la topografía superficial de las muestras es prácticamente independiente de la concentración de Ar y, como pone de manifiesto la Figura 4.21, presentan un aspecto granular muy similar a las muestras crecidas en mezclas O_2/TMS (nótese que las rugosidades entre la Figura 4.21 y la Figura 4.16(b) no son comparables debido a los diferentes espesores de las capas) . No obstante, en la Figura 4.22 se representa la topografía superficial de dos láminas delgadas obtenidas a partir de una descarga de TMS puro y otra en una mezcla Ar/TMS. A pesar de que la velocidad de deposición en este último caso es varias veces inferior,

la rugosidad de la muestra es prácticamente el doble (2.88 nm en el caso Ar/TMS frente a 1.50 nm para la muestra crecida en un plasma de TMS puro) para espesores semejantes.

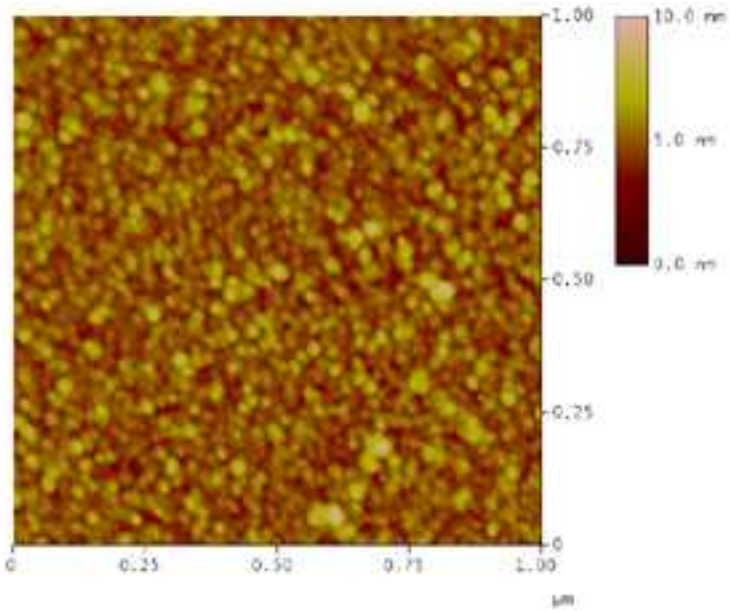

Figura 4.21: Imagen de AFM de la superficie de una lámina delgada de SiO_2 (165 nm) crecida en presencia de Ar ($R_{Ar} = 0.1$, $P = 400$ W, $p = 1$ Pa)

4.6 Discusión de los resultados

4.6.1 Fragmentación y oxidación del tetrametilsilano

Los resultados presentados en las secciones anteriores recogen una serie de aspectos característicos del proceso de deposición en descargas de tetrametilsilano que son consistentes con los resultados disponibles en la bibliografía. De este modo, según la espectrometría de masas el fragmento principal obtenido corresponde con la masa 73, la cual corresponde con el ion trimetilsililo $Si(CH_3)_3^+$. Según la bibliografía, éste es el fragmento principal resultado de la ionización por impacto electrónico, debido a que, como ya se ha mencionado, este proceso es de tipo disociativo debido a la inestabilidad Jahn-Teller del ion $SiMe_4^+$.[5] Por tanto, la reacción:

$$Si(CH_3)_4 + e \rightarrow Si(CH_3)_3^+ + CH_3 + e + e \tag{4.1}$$

sería el principal mecanismo de creación de los iones y radicales trimetilsililo.

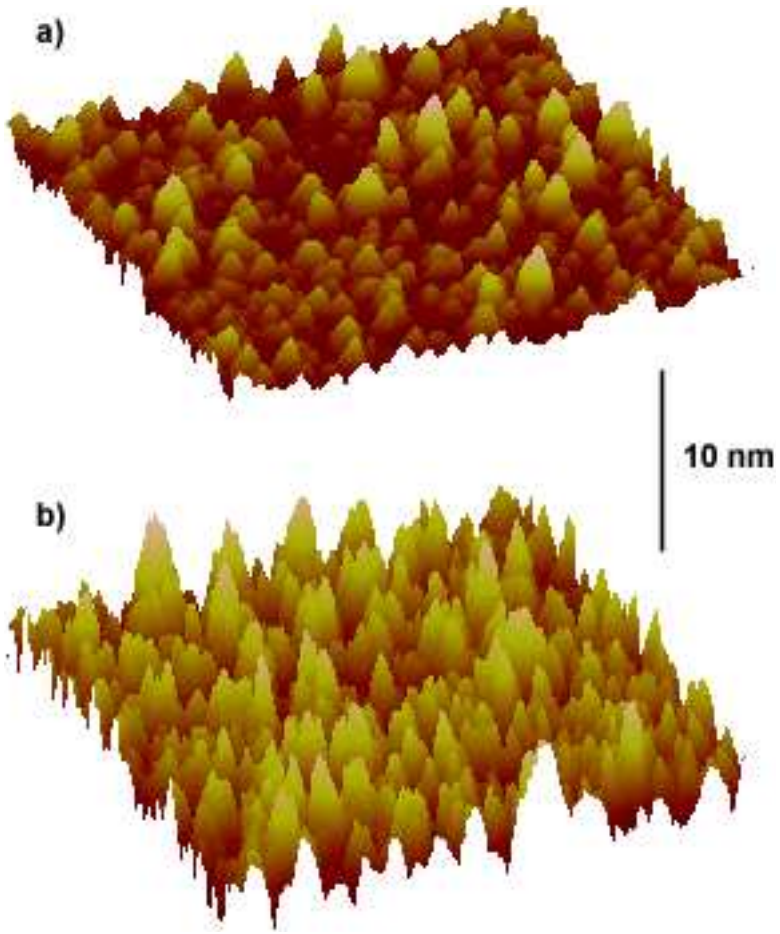

Figura 4.22: Topografía superficial para láminas de Si:C:H crecidas en plasmas de TMS: (a) 0% Ar; (b) 75% Ar ($P = 400$ W, $p = 1$ Pa)

La espectrometría de masas asimismo ha revelado la existencia de fragmentos oxidados de precursor en fase gaseosa en presencia de oxígeno. Cabe plantearse hasta qué punto estos fragmentos proceden realmente de la fase gaseosa o son subproductos desorbidos de la oxidación en superficie. No obstante, el hecho de que las energías cinéticas de estos iones sean similares a las de otros componentes mayoritarios, tales como el $O_2{}^+$ o el $Si(CH_3)_3^+$, indica que estos iones han sido acelerados por la vaina y que por tanto proceden de la zona de la descarga. Los iones parcialmente oxidados que se han detectado son principalmente del tipo $Si(CH_3)_{2-i}O_i^+$, $Si(CH_3)_{2-i}OH_i^+$, $Si(CH_3)_{3-i}(OH)_i^+$ y $Si(CH_3)_{3-i}O_i{}^+$.

Existen varios mecanismos de reacción posibles que pueden dan lugar a la aparición de estos fragmentos oxidados en fase gaseosa. La reacción del TMS con el oxígeno atómico sería uno de los candidatos posibles, ya que en precursores como el TEOS o el HMDSO diversos autores han propuesto al oxígeno atómico como el principal responsable de la eliminación de los grupos metilo. Así, en el trabajo de Leu *et al.*[19] se propone al O como el responsable de la ruptura de los enlaces Si-C en el HMDSO, mientras que Wrobel *et al.*[20] proponen al oxígeno atómico como principal responsable de la ruptura de los enlaces O-C en el tetraetoxisilano (TEOS). El papel del O en la oxidación del TEOS ha sido asimismo destacado por otros autores.[21, 22]

La reacción del TMS con el oxígeno atómico ha sido estudiada por Ding y Marshall,[23] los cuales obtuvieron que, al igual que sucede con otros precursores como por ejemplo el trimetilsilano, el $SiCl(CH_3)_3$ o el silano, el resultado principal es la abstracción de hidrógeno de uno de los grupos metilo para generar OH:

$$Si(CH_3)_4 + O \rightarrow Si(CH_3)_3CH_2 + OH \tag{4.2}$$

de modo que como resultado de la interacción del O con el TMS no se produce la ruptura de enlaces Si-C.

Por otra parte, la reactividad de radicales sililos, y en concreto los procesos de oxidación con el oxígeno, ha sido estudiada en disolución por diversos autores.[24] En lo que respecta a las reacciones de esta especie en fase gaseosa, Niiranen y Gutman[25] estudiaron la cinética de la reacción entre el oxígeno molecular y el trimetilsililo, encontrando una dependencia de la cinética con la temperatura y un valor del coeficiente de reacción ($k_{TMS} \sim 10^{-17}$ $s^{-1}m^{-3}$) muy similar a los del silano. De este modo, aunque los autores no proporcionan información detallada acerca de los productos, cabe esperar que por analogía con la reacción del sililo con el oxígeno

molecular:[26]

$$SiH_3 + O_2 \rightarrow SiH_2O + OH$$

en el caso del tetrametilsilano la reacción de oxidación del trimetilsililo con el oxígeno molecular sea de la forma:

$$Si(CH_3)_3 + O_2 \rightarrow Si(CH_3)_2O + CH_2OH$$

Esta posibilidad se ve reforzada por el hecho de que las masas 31 y 74, asignables a los iones CH_2OH^+ y $Si(CH_3)_2O^+$, se han detectado experimentalmente (ver Tabla 4.2), siendo incluso la masa 31 el fragmento más importante a concentraciones de oxígeno intermedias.

Finalmente, una tercera posibilidad sería que el oxígeno atómico participe en la oxidación del trimetilsililo al igual que sucede con el silano, a través de reacciones del tipo:

$$Si(CH_3)_3 + O \rightarrow Productos$$

Sin embargo, estudios sobre la interacción del trimetilsilano y el dimetilsilano con el oxígeno atómico muestran que el principal producto que se produce es la abstracción del hidrógeno directamente ligado al átomo de silicio.[27, 28] Asimismo, los resultados de espectroscopía para muestras O_2/TMS confirman que al igual que sucede en las mezclas Ar/O_2, las intensidades recogidas de las especies atómicas O y H son muy débiles. Por tanto, es probable que la oxidación en fase gaseosa del precursor se lleve a cabo principalmente a través del oxígeno molecular y que el oxígeno atómico juegue un papel secundario.

Resulta interesante realizar una comparación entre los fragmentos y procesos identificados para el caso del tetrametilsilano y aquéllos presentes en las mezclas SiH_4/O_2. En primer lugar, cabe destacar que en las descargas de silano se observa la presencia de fragmentos oxidados de precursor en fase gaseosa en condiciones experimentales similares a las empleadas en el reactor ECR. De hecho, para presiones ligeramente superiores los procesos de oxidación en el fase gaseosa del precursor conducen a la formación de partículas de SiO_2 en el plasma.[29]

Por otra parte, para este tipo de mezclas Kushner[26] y Meeks *et al.*[30] han elaborado modelos cinéticos muy detallados a partir de los datos experimentales disponibles en la bibliografía. Según ambos autores, en el caso del silano las especies SiH_2O y SiH_3O serían los principales fragmentos parcialmente oxidados, y

ambos constituirían intermedios en la cadena de reacciones que da lugar a la formación de la lámina delgada de SiO_2 para ese tipo de mezclas. Por tanto, parece que la fragmentación y oxidación del TMS es más parecida a la del SiH_4 que a la de precursores como el TEOS o el HMDSO.

4.6.2 Procesos secundarios

Las reacciones (4.1) y (4.2) dan lugar a la aparición de productos secundarios tales como OH y CH_3. El OH liberado por la abstracción de hidrógeno va a reaccionar con otros productos para dar lugar a especies como H_2O o el ion H_3O^+. Los grupos metilo, por otra parte, tienen una reactividad bien conocida, tanto en presencia como en ausencia de oxígeno.[9, 31]

En ausencia de oxígeno el plasma se caracteriza por la presencia de iones con hidrógeno, ya sea en forma de H_3^+ o bien como ArH^+ en el caso de las mezclas con argón, y de fragmentos de hidrocarburos, especialmente del tipo CH_x y C_2H_x. Estos fragmentos, que también han sido detectados por otros autores como Jauberteau *et al.*[7] o Raynaud *et al.*,[32] proceden de la disociación por impacto electrónico del precursor e intervienen en reacciones secundarias que liberan hidrógeno a través de procesos por impacto electrónico del tipo:[33]

$$CH_x + e \rightarrow CH_{x-1} + H + e$$

o bien interactúan con el TMS a través de reacciones de abstracción de hidrógeno:[34]

$$Si(CH_3)_4 + CH_3 \rightarrow Si(CH_3)_3CH_2 + CH_4$$

En presencia de oxígeno, los fragmentos de hidrocarburos sufren procesos de oxidación como por ejemplo:[9]

$$O_2 + CH_3^+ \rightarrow CHO^+ + OH$$

o

$$C_2H_4 + O \rightarrow CH_2O + CH_2$$

Esta última reacción sería asimismo responsable de la desaparición de hidrocarburos superiores observada en presencia de oxígeno, dado que cabe esperar que los hidrocarburos superiores C_xH_y observados experimentalmente en plasmas de TMS puro

se formen mediantes reacciones del tipo:

$$C_2H_2^+ + CH_4 \rightarrow C_3H_5^+ + H$$

por analogía con lo obtenido para mezclas metano/oxígeno.[9]

4.6.3 Procesos superficiales: composición química de las láminas delgadas

En presencia de oxígeno, los procesos de oxidación en superficie pueden tener asimismo gran importancia. Las dos principales especies que pueden jugar un papel importante en la oxidación superficial de las capas son de nuevo el O y el O_2^+. Según los experimentos de oxidación llevados a cabo por diversos autores,[35, 36] parece que es el oxígeno atómico es la especie de mayor relevancia en la eliminación de la parte orgánica de las láminas en descargas a baja presión. En el trabajo de van Hest *et al.*[36] se estudia la oxidación de láminas de tipo $SiO_xC_yH_z$ mediante una descarga de Ar/O_2 obteniendo velocidades de oxidación en función del tiempo de exposición y la composición de la descarga. En particular se propone un proceso de oxidación en varias etapas, en el que los enlaces Si-CH_3 reaccionan con el oxígeno atómico para dar lugar a enlaces de tipo Si-OH. Este tipo de enlaces Si-OH favorecerían la formación de los puentes Si-O-Si a través de reacciones de condensación del tipo:[37, 38]

$$Si(OH)_n + Si(OH)_n \rightarrow (OH)_{n-1}Si - O - Si(OH)_{n-1} + H_2O \qquad (4.3)$$

Debido a la importancia de procesos de transferencia de carga

$$Ar^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + Ar$$

puesto de manifiesto tanto por los resultados experimentales para mezclas Ar/O_2 como por el modelo cinético de este tipo de descargas presentado en el Capítulo 3, o también procesos como

$$CH_4^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + CH_4$$

presente en la oxidación de hidrocarburos,[9] si el ion O_2^+ jugara un papel determinante en la oxidación en volumen del precursor cabría esperar que la presencia de Ar en el plasma favoreciera la concentración de oxígeno en las muestras.

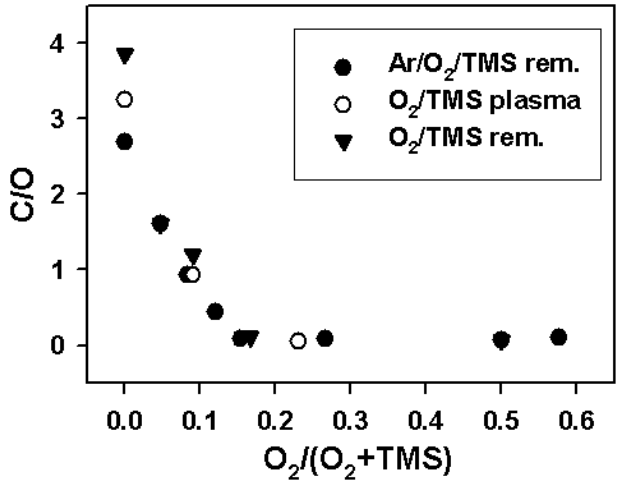

Figura 4.23: Cociente C/O superficial de las muestras depositadas en mezclas $Ar/O_2/TMS$ y O_2/TMS ($P = 400$ W, $p = 1$ Pa). En este último caso se incluyen los resultados correspondientes a dos posiciones distintas del portasustratos

Sin embargo, los resultados presentados en la Figura 4.23 evidencian la concentración de oxígeno va a estar controlada únicamente por la concentración de oxígeno relativa a la de precursor. En esta Figura se representa el cociente C/O determinado experimentalmente por XPS en función de la concentración de oxígeno relativa a la de precursor, tanto en mezclas O_2/TMS como en mezclas $Ar/O_2/TMS$. En el caso de las mezclas O_2/TMS se han incluido asimismo los resultados para muestras situadas cinco centímetros más cerca de la descarga. Como puede apreciarse, las tres series presentan el mismo comportamiento con R, de modo que es la concentración relativa de O_2 respecto al precursor el parámetro fundamental que determina la cantidad de carbono presente en las capas independientemente de la presencia de Ar en el plasma o de la posición del portasustrato en el interior del reactor.

El hecho de que el crecimiento de la capa se produzca principalmente a través de reacciones de condensación del tipo (4.3), implicaría que para que tuviese lugar la formación del enlace, y por tanto el crecimiento de la capa, sería necesaria la existencia de fragmentos parcialmente oxidados de precursor en fase gaseosa. Los modelos existentes en la bibliografía que estudian a nivel superficial la deposición asistida por plasma de láminas delgadas de SiO_2, como por ejemplo el modelo de Stout y Kushner,[39] consideran estos fragmentos parcialmente oxidados como los precursores en la formación de la lámina delgada. En el caso del TMS, teniendo en cuenta los resultados de espectrometría de masas obtenidos, parece probable que especies del tipo $Si(CH_3)_{3-n}(OH)_n$ jueguen un papel importante en la formación del recubrimiento.

Al disminuir la concentración de oxígeno desaparecen las masas correspondientes a los fragmentos oxidados del TMS y con ellos la velocidad de deposición. Aunque no tenemos información acerca de la oxidación de la superficie en descargas pobres en oxígeno, supuestamente ésta va a producirse incluso si la cantidad de oxígeno es muy pequeña. El efecto conjunto de una importante oxidación superficial y una escasez de fragmentos oxidados en fase gaseosa favorecería la formación de enlaces del tipo Si-O-C así como los enlaces Si-CH_3 terminales identificados en los espectros de infrarrojos de las muestras depositadas.

Desde el punto de vista de los recubrimientos, cabe destacar que, a diferencia de lo que sucede con precursores como el TEOS o el HMDSO,[17, 40] es posible lograr materiales con una composición química superficial que varía desde el óxido de silicio hasta prácticamente carburo de silicio amorfo Si:C:H, lográndose eliminar casi por completo las estructuras Si-O-Si. Esto es por una parte consecuencia de la ausencia de oxígeno en la propia molécula de precursor, pero también está relacionado con las características de la descarga, ya que en otro tipo de reactores no se ha logrado la deposición con este tipo de precursores en ausencia de oxígeno.[3] Posiblemente una elevada densidad electrónica y el menor volumen de plasma y por tanto mayor densidad de potencia lograda en el reactor sean dos variables influyentes en este sentido.

Los espectros de infrarrojos y el comportamiento del pico de fotoemisión correspondiente al Si 2p indican que una parte importante del carbono contenido en las láminas se encuentra directamente ligado al silicio, por lo que cabe esperar que las propiedades superficiales de los materiales obtenidos varíen significativamente en función de la concentración de oxígeno en la descarga. Estudios preliminares de la hidrofobicidad de las láminas obtenidas para distintas mezclas indican que es posible obtener una variación de más de 50 grados en el ángulo de contacto para el agua destilada. Por tanto, los materiales obtenidos pueden ser un buen sistema modelo para el estudio de propiedades superficiales de los materiales de tipo $SiO_xC_yH_z$.

4.6.4 Modelo simplificado del proceso de deposición

En los apartados anteriores se ha postulado a las reacciones de condensación de tipo (4.3) como uno de los posibles mecanismos responsables del proceso de deposición. Una de las consecuencias de este tipo de procesos es que para que se produzca depósito es necesaria la existencia fragmentos de precursor parcialmente oxidados en fase gaseosa.

Si suponemos, que la velocidad de deposición va a ser proporcional a la población de este tipo de especies, ésta va a estar entonces controlada por la frecuencia de creación de estos fragmentos oxidados ν_{ox}, de modo que $v_{dep} \sim \nu_{ox}$.

De forma aproximada, la frecuencia de producción de estos fragmentos será proporcional a la concentración de oxígeno y a la concentración de precursor, de modo que $\nu_{ox} \approx K[O_2][TMS]$. Por tanto, la velocidad de deposición v_{dep} va a venir dada por

$$v_{dep} \sim [O_2][TMS] \sim R(1-R)$$

siendo R el parámetro definido anteriormente como la concentración relativa de oxígeno en la descarga.

Al comparar la expresión anterior con los resultados experimentales se obtiene una coincidencia entre la dependencia de la velocidad de deposición y la concentración de oxígeno predicha por la expresión anterior y la observada experimentalmente tanto en mezclas O_2/TMS como en las mezclas ternarias en presencia de Ar. De este modo, la existencia de una concentración óptima de precursor que maximiza la velocidad de deposición en presencia y ausencia de Ar tendría su origen en un máximo en la producción de los fragmentos parcialmente oxidados necesarios para el proceso de deposición.

Sin embargo, cuando la concentración de oxígeno es lo suficientemente baja, experimentalmente se observa un incremento en la velocidad de deposición. Este hecho pondría de manifiesto la existencia de un cambio en el tipo de procesos responsables de la formación del recubrimiento, de modo que del modelo anteriormente descrito pasaríamos a una situación en la que cabe esperar que los procesos sean similares a los observados en la deposición de carburo de silicio amorfo.

Si en el caso del CVD térmico es la pirólisis del TMS $Si(CH_3)_4 \rightarrow Si(CH_3)_3 + CH_3$ el proceso que da lugar a la formación del recubrimiento,[41] en el caso de la deposición asistida por plasma se trataría de la disociación del precursor, posiblemente a través de la ionización disociativa por impacto electrónico:[5]

$$Si(CH_3)_4 + e \rightarrow Si(CH_3)_3^+ + CH_3 + e + e$$

De este modo, mientras que en el CVD térmico es la temperatura el parámetro que controla disociación del TMS, en el caso de la deposición asistida por plasma sería la cinética de los electrones el factor controlante de la misma.

En la Figura 4.24 se presenta la variación de la velocidad de deposición en plasmas de TMS puro en función de la presión. La tendencia monótonamente decreciente con la presión es consistente con la idea de que los procesos por impacto electrónico controlen la velocidad de deposición en ausencia de oxígeno, dado que tal y como se puso de manifiesto en el Capítulo 3 la temperatura electrónica decrece con la presión, lo cual a su vez afecta a la frecuencia de los procesos por impacto electrónico.

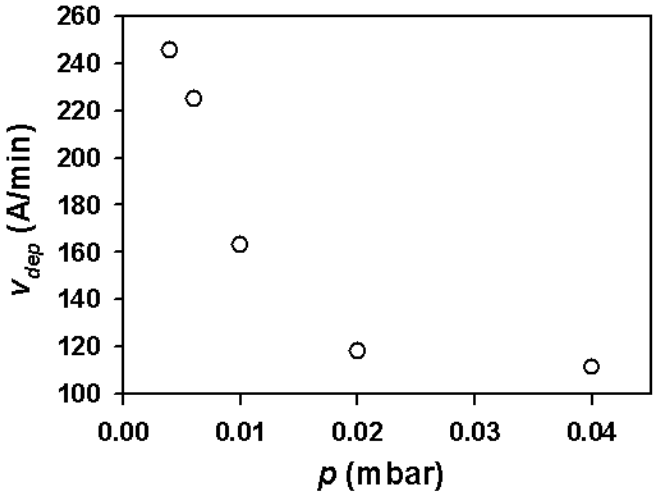

Figura 4.24: Velocidad de deposición en un plasma de TMS puro en función de la presión ($P = 400$ W)

No obstante, a diferencia del CVD térmico, es esperable que a nivel superficial los iones jueguen un papel importante en la activación de la superficie. Así, en el trabajo de Favia *et al.*[15] se estudia la dependencia con la temperatura de la velocidad de deposición de carburo de silicio amorfo en descargas de Ar/TMS y se propone a los iones como uno de los principales canales de creación de sitios activos en la superficie en los cuales se produciría la adsorción del precursor. En nuestro caso, las medidas de AFM indican que las muestras crecidas en presencia de Ar poseen una rugosidad mayor que las muestras depositadas en plasmas de TMS puro, pese a que la velocidad de deposición es menor. Este cambio en la rugosidad observado podría estar relacionado con el efecto de bombardeo de los iones ArH^+, los cuales podrían estar favoreciendo procesos de *etching* sobre la superficie.

Referencias

[1] A. J. Lichtenberg, V. Vahedi, M. A. Lieberman y T. Rognlien, J. Appl. Phys. **75**, 2339 (1994).

[2] C. D. Wagner, L. E. Davis, M. V. Zeller, J. A. Taylor, R. H. Raymond y L. H. Gale, Surf. Interface Anal. **3**, 211 (1981).

[3] A. Barranco, J. Cotrino, F. Yubero, J. P. Espinós, J. Benítez, C. Clerc y A. R. González-Elipe, Thin Solid Films **401**, 150 (2001).

[4] M. Capitelli, C. M. Ferreira, B. F. Gordiets y A. I. Osipov, *Plasma Kinetics in Atmospheric Gases* (Springer-Verlag, Berlín, 2000).

[5] R. Basner, R. Foest, M. Schmidt, F. Sigeneger, P. Kurunczi, K. Becker y H. Deutsch, Int. J. Mass Spectrometry Ion Processes **253**, 65 (1996).

[6] C.-Y. Lin, R. C. Dunbar, C. L. Haynes, P. B. Armentrout, D. S. Tomner y T. B. McMahon, J. Phys. Chem. **100**, 19659 (1996).

[7] J. L. Jauberteau, I. Jauberteau y J. Aubreton, Int. J. Mass Spectrometry **228**, 49 (2003).

[8] C. Charles, J. Phys. D: Appl. Phys. **36**, 2076 (2003).

[9] K. Tanaka y N. Mutshmukura, Plasma Chem. Plasma Processing **19**, 217 (1999).

[10] R. N. Franklin, *Plasma phenomena in gas discharges* (Clarendon Press, Oxford, 1976).

[11] A. Barranco, J. Cotrino, F. Yubero, T. Girardeau, S. Camelio y A. R. González-Elipe, Surf. Coatings Technol. **180**, 244 (2004).

[12] F. Benitez, E. Martinez y J. Esteve, Thin Solid Films **377**, 109 (2000).

[13] M. P. Deplancke, J. M. Powers, G. J. Vandentop, M. Salmeron y G. A. Somorjai, J. Vac. Sci. Technol. A **9**, 450 (1990).

[14] R. M. Almeida y C. G. Pantano, J. Appl. Phys. **68**, 4225 (1990).

[15] P. Favia, R. Lamendola y R. d'Agostino, Plasma Sources Sci. Technol. **1**, 59 (1992).

[16] R. M. Alexander, R. D. Short, F. R. Jones, W. Michaeli y C. J. Blomfield, Appl. Surf. Sci. **137**, 179 (1999).

[17] J. Zhang, D. S. Wavhal y E. R. Fisher, J. Vac. Sci. Technol A **22**, 201 (2004).

[18] A. Bogaerts y R. Gijbels, Spectrochimica Acta Part B **57**, 1071 (2002).

[19] G. F. Leu, A. Brockhaus y J. Engemann, Surf. Coatings Technol. **174**, 928 (2003).

[20] A. M. Wrobel, A. Walkiewicz-Pietrzykowska, S. Wickramanayaka and Y. Hatanaka, J. Electrochem. Soc. **145**, 2866 (1998).

[21] G. B. Raupp y T. S. Cale, J. Vac. Sci. Technol. B **10**, 37 (1992).

[22] M. T. Kim, Thin Solid Films **360**, 60 (2000).

[23] L. Ding y P. Marshall, J. Phys. Chem. **97**, 3758 (1993).

[24] C. Chatgilialoglu, Chem. Rev. **95**, 1229 (1995).

[25] J. T. Niiranen y D. Gutman, J. Phys. Chem. **97**, 4106 (1993).

[26] M. J. Kushner, J. Appl. Phys. **74**, 6538 (1993).

[27] A. Misra, L. Ding, P. Marshall, Chr. Buchta, D.-V. Stucken, J.-T. Vollmer and H. Gg. Wagner, J. Phys. Chem. **98**, 4020 (1994).

[28] Q. Zhang, Y. Gu y S. Wang, J. Chem. Phys. **118**, 633 (2003).

[29] T. Kim, S-M. Suh, S. L. Girshick, M. R. Zachariah, P. H. McMurry, R. M. Massel, Z. Shen y S. A. Campbell, J. Vac. Sci. Technol. A **20**, 413 (2002).

[30] E. Meeks, R. S. Larson, P. Ho, C. Apblett, S. M. Han, E. Edelberg y E. S. Aydil, J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 544 (1998).

[31] E. Gogolides, C. Buteau, A. Rhallabi y G. Turban, J. Phys. D: Appl. Phys.

[32] P. Raynaud, T. Amilis y Y. Segui, Appl. Surf. Sci. **138**, 285 (1999).

[33] W. L. Morgan, Plasma Chem. Plasma Processing **12**, 477 (1992).

[34] E. R. Morris y J. C. J. Thynne, J. Phys. Chem. **73**. 3295 (1969).

[35] A. Granier, C. Vallée, A. Goullet, K. Aumaille and G. Turban, J. Vac. Sci. Technol. A **17**, 2470 (1999).

[36] M. F. A. M. van Hest, A. Klaver, D. C. Schram y M. C. M. van de Sanden, Thin Solid Films **449**, 40 (2004).

[37] N. Selamoglu, J. A. Mucha, D. E. Ibbotson and D. L. Flamm, J. Vac. Sci. Technol. B **7**, 1345 (1989).

[38] S. M. Han y E. S. Aydil, J. Vac. Sci. Technol. A **14**, 2062 (1996).

[39] P. J. Stout y M. J. Kushner, J. Vac. Sci. Technol. A **11**, 2562 (1993).

[40] K. Aumaille, C. Vallée, A. Granier, A. Goullet, F. Gaboriau y G. Turban, Thin Solid Films **359**, 188 (2000).

[41] N. Herlin, M. Lefebvre y M Péalat, J. Phys. Chem. **96**, 7063 (1992).

Crecimiento de láminas de SiO_2 y $SiO_xC_yH_z$ por PECVD: cinética superficial y teoría del escalado dinámico

5.1 Introducción

En todo proceso de deposición de láminas delgadas la morfología superficial de éstas varía en función de las condiciones experimentales. Características microestructurales como la rugosidad, densidad y porosidad de las láminas, el carácter cristalino o amorfo de las mismas o la presencia de granos o columnas van a estar determinadas por los procesos que tienen lugar en la superficie y la naturaleza e identidad de las especies que llegan a la misma.

Conocer cómo variables experimentales tales como la presión, temperatura o velocidad de deposición pueden afectar a las propiedades microestructurales de las láminas delgadas es de gran importancia no sólo para obtener información acerca de la cinética superficial y los procesos que tienen lugar en la fase de crecimiento, sino también de cara a las posibles aplicaciones del recubrimiento en las que las propiedades microestructurales poseen gran importancia. De este modo, ya se ha mencionado que la obtención de recubrimientos conformes es deseable de cara al uso de un recubrimiento en microelectrónica.[1]

Asimismo, en los últimos veinte años han cobrado gran importancia los estudios que tratan de explicar la evolución de la rugosidad de las láminas delgadas en función del tiempo de deposición y la escala de medida. De acuerdo con la denominada *teoría del escalado dinámico*, la rugosidad varía con estas dos variables siguiendo unas leyes bien definidas.[2] Algunos autores han tratado de determinar la validez de estas leyes de crecimiento para láminas delgadas preparadas por plasma para una gran variedad de materiales, como pueden ser el silicio hidrogenado amorfo,[3] recubrimientos de tipo polimérico[4] o nitruros de silicio.[5] Asimismo, los resultados publicados por diferentes autores, como por ejemplo Ojeda *et al.*,[6] demuestran que las hipótesis de la teoría

del escalado dinámico se verifican en el crecimiento de láminas delgada de óxido de silicio por CVD térmico.

Normalmente la interpretación de los resultados obtenidos suele sustentarse en la comparación de los resultados experimentales con distintos modelos teóricos sobre el crecimiento de la lámina. Estos modelos generalmente son de dos tipos: simulaciones dinámicas de Monte Carlo o modelos basados en ecuaciones diferenciales estocásticas.[2]

Por lo general los sistemas mejor estudiados desde el punto de vista teórico suelen ser recubrimientos de metales o aleaciones sobre diferentes sustratos, normalmente depositados mediante métodos de crecimiento epitaxial de haces moleculares (*molecular beam epitaxy*, MBE). En estas condiciones la química de la superficie es más simple que en procesos de deposición por CVD térmico, de modo que son la difusión y el balance adsorción-desorción los dos mecanismos principales que controlan la morfología superficial de las láminas delgadas. De hecho, en la mayoría de los modelos de Monte Carlo relacionados con la teoría del escalado dinámico la difusión juega un papel fundamental como mecanismo de relajación superficial.[8]

En este capítulo vamos a determinar hasta qué punto se verifican los postulados de esta teoría para las láminas de óxido de silicio y siliconas crecidas por PECVD. Asimismo, se desarrollarán modelos sencillo de cinética superficial que traten de dar cuenta de algunos de los resultados obtenidos, haciendo especial énfasis, además de en la difusión, en otros tipos de procesos que pueden aparecer fácilmente en la deposición asistida por plasma. Como se verá, un proceso de especial importancia es la incidencia no normal de partículas y su influencia en la microestructura de las láminas depositadas.

5.2 Teoría del escalado dinámico

El interés por la influencia que el tiempo de deposición y la escala de medida tienen en la rugosidad superficial de un recubrimiento tiene su origen en los artículos de Family y Vicsec[9] en los que se estudió desde el punto de vista teórico la estructura fractal de recubrimientos en islas. Desde entonces, numerosos autores han profundizado en estos aspectos teóricos y han tratado de aplicar la teoría del escalado dinámico a multitud de sistemas diferentes. El libro de E. Barabasi y E. Stanley[2] se ha convertido en una de las referencias habituales en este tipo de análisis.

5.2.1 Fundamento teórico

La teoría del escalado dinámico trata de construir un formalismo matemático a partir de dos observaciones experimentales básicas, a saber que la rugosidad superficial de las láminas, definida como la desviación cuadrática media respecto del espesor del recubrimiento:

$$\sigma(L,t) = \sqrt{\sum_{\mathbf{x}} (h(\mathbf{x},t) - \bar{h})^2},$$

varía con el tiempo de deposición t y la escala de medida L.

La teoría establece que, partiendo de un sustrato plano, en los estadíos iniciales de crecimiento de las láminas, la rugosidad superficial σ varía siguiendo la ley potencial:

$$\sigma(t) \sim t^{\beta}.$$

El exponente β se conoce como *exponente de crecimiento*. La rugosidad no crece indefinidamente siguiendo esta ley, sino que tras un tiempo $t_{\times}$ acaba por alcanzar un valor asintótico constante σ_{sat}. Este valor de saturación varía con la escala de medida L de la superficie, siendo el también el tipo de dependencia que se postula de forma potencial:

$$\sigma_{sat}(L) \sim L^{\alpha},$$

siendo α el denominado *exponente de rugosidad*. La existencia de esta relación de escala de la rugosidad implica que la superficie es una superficie *autoafín*. En el caso en el que $\alpha = 1$ hablaríamos de una superficie *autosemejante* y la rugosidad poseería un carácter fractal.

El comportamiento general de la rugosidad propuesto por la teoría del escalado dinámico queda recogido de forma compacta mediante la relación de Family-Vicsek:

$$\sigma(L,t) \sim L^{\alpha} f\left(\frac{t}{L^{z}}\right) \tag{5.1}$$

siendo $z = \alpha/\beta$ el denominado *exponente dinámico* y con $f(u) \sim u^{\beta}$ para $u \ll 1$ y $f(u) \equiv$ cte. cuando $u \gg 1$.

La variación de la rugosidad con el tiempo ha sido interpretada por diversos autores como una consecuencia de la aparición de correlaciones entre los puntos de la superficie como consecuencia de los mecanismos de relajación superficial. Cuando estos procesos no están presentes tenemos una deposición aleatoria de partículas sobre el sustrato. En este caso sencillo los exponentes pueden obtenerse de forma

analítica, simplemente teniendo en cuenta que en una superficie con N posibles sitios para las partículas la probabilidad de deposición en cualquiera de ellos es $p = 1/N$, de modo que tras la deposición de M partículas la probabilidad de que se hayan depositado h partículas sobre un punto de la superficie va a venir dada por:

$$P(h, M) = \binom{M}{h} p^h (1-p)^{M-h}.$$

Si la velocidad de deposición es constante el tiempo de deposición será proporcional al número de monocapas depositadas de modo que $t = M/L$, y simplemente operando obtenemos que

$$\sigma(t) \sim t^{1/2}.$$

Es decir, en ausencia de correlaciones se verifica que:

$$\beta = \frac{1}{2}$$

Dado que nunca se alcanza la saturación, tenemos que el exponente α no está definido en este caso.

La presencia de mecanismos de relajación superficiales tiende a disminuir el valor de β y hacen que aparezcan correlaciones entre los diferentes puntos de la superficie. Cuando la longitud de correlación ζ alcanza el tamaño de la escala de medida, $\zeta \sim L$ se produce la saturación del valor de la rugosidad. Entre los posibles mecanismos de relajación superficial la difusión es uno de los más estudiados.[10]

El interés que ha despertado desde un punto de vista experimental este tipo de comportamiento de las superficies reside en que a través de modelos teóricos puede ser posible establecer una correlación entre el valor de los exponentes α, β y el modo de crecimiento de la superficie. En general hay dos tipos de modelos distintos: los modelos continuos en forma de ecuaciones diferenciales estocásticas y los modelos discretos de tipo Monte Carlo. Diversos trabajos en la bibliografía han tratado de establecer puentes entre ambos enfoques con el objetivo de encontrar equivalencias entre los resultados obtenidos en ambos casos.[11]

Posiblemente, las ecuaciones diferenciales estocásticas han sido las más utilizadas a la hora de interpretar los resultados experimentales debido a que existe un número reducido de ellas que proporcionan un conjunto finito de valores de los exponentes α y β. Estos han sido reproducidos experimentalmente en diferentes sistemas, lo que ha motivado la aparición del concepto de *clases de universalidad*. Este concepto se basa

en la suposición de la mayoría de los sistemas experimentales están caracterizados por unos valores de los exponentes que van a estar muy próximos a los predichos por las diferentes ecuaciones estocásticas, de modo que es posible clasificar y obtener información del *modo de crecimiento* a partir de los valores experimentales de los exponentes y del estudio teórico de dichas ecuaciones.

Todos los modelos basados en ecuaciones diferenciales estocásticas poseen una misma estructura, consistente en una ecuación de la forma:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = G[h] + \eta$$

siendo $G[h]$ un término determinista que depende de la altura h y η un término estocástico de ruido gaussiano que da cuenta de la aleatoriedad existente en la llegada de las partículas a la superficie. Esencialmente la forma de $G[h]$ va a depender de la forma en la que las partículas incidentes relajan en la superficie.

A continuación se enumeran los modelos más importantes:

- *Modelo de Edwards-Wilkinson*:[2] La ecuación característica es

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nu\nabla^2 h + F + \eta$$

  El término $\nabla^2 h$ posee múltiples interpretaciones, como pueden ser el efecto de la tensión superficial, la existencia de campo gravitatorio o un equilibrio adsorción-desorción.

- *Modelo de Kardar, Parisi y Zhang* (Ecuación KPZ):[12]

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nu\nabla^2 h + \frac{\lambda}{2}(\nabla h)^2 + F + \eta$$

  Este modelo se caracteriza por ser no lineal, y representar situaciones en las que se permiten la existencia de poros en el interior y se puede producir un crecimiento en la dirección perpendicular al flujo de partículas.

- *Modelo de Wolf-Villain / Das Sarma-Tamborenea*:[13]

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -K\nabla^4 h + F + \eta$$

  Desarrollado para MBE, el término representa la difusión superficial de las partículas, las cuales tratan de minimizar el potencial químico de la superficie.

La difusión es el proceso controlante y existe una preferencia a adherirse a las esquinas donde el número de enlaces libres es mayor.

- *Modelo no lineal de Lai-Das Sarma para MBE*:[13]

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -K\nabla^4 h + \lambda\nabla^2(\nabla h)^2 + F + \eta$$

Se trata de una ampliación del modelo anterior, en la que se añade un término no lineal que representa la tendencia a situarse en las zonas de menor pendiente de la superficie.

Cada uno de estos modelos define una clase de universalidad diferente[2] y vienen caracterizados por los valores de α y β presentados en la Tabla 5.1. La comparación entre los exponentes obtenidos experimentalmente y los predichos por estas ecuaciones permiten obtener información acerca de los procesos que tienen lugar en la superficie, así como la escala en la que éstos son predominantes.

Tabla 5.1: Exponentes correspondientes a las principales clases de universalidad

Modelo	α	β	z
Deposición aleatoria	-	0.5	-
Edward-Wilkinson	0	0	2
KPZ	0.38	0.24	1.58
Lai-Das Sarma (MBE)	1	0.25	4
MBE no lineal	0.67	0.2	3.33

Las ecuaciones descritas en los párrafos anteriores constituyen la descripción más simple mediante ecuaciones diferenciales estocásticas de los procesos de crecimiento. No obstante, existen otras formulaciones más complejas en las que se consideran efectos que no han sido tenidos en cuenta en las ecuaciones anteriores. Posiblemente uno de los efectos más importancia por su capacidad de afectar al valor de los exponentes es el *shadowing* o efecto sombra a causa de la incidencia no normal de las partículas que alcanzan la superficie. Para este tipo de situaciones se han llegado a obtener valores de β grandes, próximos a $\beta = 1$.

El segundo tipo de modelos empleados son los modelos de Monte Carlo. En este tipo de modelos las partículas caen aleatoriamente sobre la superficie, donde posteriormente evolucionan siguiendo unas reglas determinadas de difusión antes de quedar fijadas en sus posiciones finales. La suposición básica de estos modelos es

que se trabaja en una escala temporal lo suficientemente pequeña como para que no se produzcan dos eventos simultáneamente, de modo que los procesos se suceden de manera consecutiva.

Entre los modelos publicados, posiblemente los más conocidos son el modelo de deposición balística (ballistic deposition, BD),[2] o los modelos de tipo *solid-on-solid*,[14] como por ejemplo el de Das Sarma-Tamborenea.[10] En el modelo de deposición balística las partículas incidentes se fijan rápidamente sin que haya difusión pero permitiendo la existencia de vacantes en el interior del recubrimiento. En los modelos *solid-on-solid* las partículas difunden siguiendo determinadas leyes, pero sin permitirse la existencia de vacantes en el interior de las capas. Estos modelos se explican con detalle más adelante en este mismo Capítulo, en la Sección 5.5.

En el caso de los modelos más simples algunos autores han logrado establecer equivalencias entre los modelos de Monte Carlo y las ecuaciones estocásticas anteriores. Así, Huang *et al.* dedujeron la equivalencia del modelo discreto de Das Sarma-Tamborenea con la ecuación estocástica de MBE lineal propuesta por Villain-Das Sarma.[11] No obstante, cuando las reglas de movimiento de la partícula sobre la superficie dejan de ser deterministas y se introduce una probabilidad de salto, el rango de exponentes posibles aumenta al depender los valores de β de dicha probabilidad.[10]

5.2.2 Determininación experimental de los exponentes

Desde el punto de vista experimental, los exponentes α y β pueden obtenerse a través de experimentos de reflexión de rayos X, AFM o STM, siendo éstas dos últimas las utilizadas con mayor frecuencia.[2]

El cálculo del exponente β se realiza directamente a través del ajuste de la evolución de la rugosidad obtenida experimentalmente en función del tiempo, mientras que para el cálculo de α diferentes autores usan distintos procedimientos que van desde la partición directa de las imágenes de AFM,[15] el análisis de la función de correlación[5] o mediante el análisis de la densidad de potencia espectral 1D[16] o 2D.[6]

- *Obtención de α a partir de la relación de escala*: En este caso, se utiliza directamente el hecho de que $\sigma_{sat}(L) \sim L^{\alpha}$ para obtener el exponente α simplemente a partir de la representación de la variación de la rugosidad con L. Dada una imagen de AFM de tamaño $N \times N$ a partir de ésta se obtienen las

rugosidades de subimágenes de tamaño $n \times n$ $(1 < n \leq N)$ obtenidas a partir de la imagen original.

- *Función de correlación*: Se define la función de correlación de alturas $C(L)$ como:

$$C(L) = \langle (h(\mathbf{x}) - h(\mathbf{x}', t))^2 \rangle_{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|=L},$$

donde $\langle \ldots \rangle$ quiere decir que se realiza un promedio sobre toda la superficie. Cuando la distancia L entre los puntos es inferior a la longitud de correlación ζ, en el caso de sistemas que satisfagan la relación de escala de Family-Vicsec (5.1) por lo general se cumple que

$$C(L) \sim L^{2\alpha} \qquad L \ll \zeta$$

- *Densidad de Potencia Espectral*: La densidad de potencia espectral $PSD(k)$ se obtiene a partir de la transformada de Fourier de la superficie:

$$PSD(k) = \langle (h(\mathbf{k}, t) h(-\mathbf{k}, t) \rangle_{|\mathbf{k}|=k}$$

siendo

$$h(\mathbf{k}, t) = \sum_{\mathbf{x}} h(\mathbf{x}, t) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x})$$

Bajo los supuestos de la teoría del escalado dinámico se verifica que

$$PSD(k) = k^{-\gamma} g(t/k^{-z})$$

con $g(u) \equiv$ cte para $u \gg 1$. El exponente γ, conocido como exponente de Fourier, está relacionado con el exponente α a través de la relación[2]

$$\gamma = 2\alpha + d$$

siendo d el número de dimensiones de la transformada de Fourier.

5.3 Láminas delgadas de SiO_2 y $SiO_xC_yH_z$ crecidas por PECVD en un reactor de microondas en condiciones ECR

5.3.1 Sistema experimental

El sistema experimental utilizado es el descrito en el Capítulo 4 de esta memoria. Se trata de un reactor de microondas el cual tiene acoplado un sistema de imanes de modo que se satisfaga la condición ECR para los electrones. Las muestras han sido depositadas usando mezclas O_2/TMS y la caracterización superficial se ha realizado con un microscopio Dimension 3100 de Digital Electronics, en modo *tapping* o contacto intermitente usando puntas de Si con una frecuencia de resonancia de 265 kHz y con la parte posterior recubierta de aluminio para aumentar su reflectividad. Las mayoría de las imágenes han sido tomadas con una resolución de 256 puntos en una región de 1×1 micras, si bien también se han tomado imágenes de 500×500 nanometros y 2.5×2.5 micras para muestras preparadas en las condiciones más relevantes.

5.3.2 Protocolo de análisis

A partir del estudio por AFM de las muestras se ha tratado de extraer información cualitativa acerca de la topografía de las mismas. Como ya se ha mencionado, la rugosidad es un parámetro fundamental ya que la teoría del escalado dinámico se basa completamente en éste. Definimos la rugosidad de la capa como la desviación cuadrática media de las alturas de la superficie respecto de su altura media, de modo que

$$\sigma(L,t) = \sqrt{\sum_{\mathbf{x}} (h(\mathbf{x},t) - \bar{h})^2},$$

Por tanto, mientras mayor sea la rugosidad, mayores van a ser por lo general las diferencias en altura entre los distintos puntos de la superficie.

Sin embargo, para que los estudios sean correctos es necesario comprobar que la rugosidad es realmente un parámetro representativo de la superficie. Una forma de corroborar esto es a través de la función de distribución de alturas de la superficie.

La función de distribución de alturas $F(z)$ se define de modo que $F(z)dz$ es la probabilidad de que un punto de la superficie se encuentre a una altura z respecto de la altura media de la misma. La rugosidad es una variable representativa de la morfología superficial únicamente si $F(z)$ puede expresarse con buena aproximación

únicamente a partir de la altura media y la desviación cuadrática media de la misma * esto es, cuando la función $F(z)$ se aproxima a una distribución Gaussiana.[17]

Asimismo, el exponente β se obtendrá a partir de la variación de la rugosidad con el tiempo de deposición. La dependencia de la rugosidad con la escala de medida se verificará usando directamente el método de partición de imágenes, pero sobre todo a partir de la densidad de potencia espectral de las mismas. Tal y como se puso de manifiesto en la Sección anterior, bajo las hipótesis del escalado dinámico, si la densidad de potencia espectral varía de la forma

$$PSD(k) \sim k^{-\gamma}$$

para valores de k grandes, es posibles obtener α como $\gamma = 2\alpha + d$, siendo d el número de dimensiones sobre el que se integra.

Sin embargo, es necesario destacar que la dependencia de la densidad de potencia espectral con k a través del índice de Fourier γ no es exclusiva de la teoría del escalado dinámico, sino que es una consecuencia natural de toda función que sea autosemejante. De este modo, el valor del exponente γ estaría relacionado con la denominada dimensión fractal D_F de la superficie a través de la relación:[21]

$$D_f = \frac{6 + \gamma + d}{2}$$

siendo $d = 1$ en el caso de la densidad de potencia espectral 1D y $d = 2$ en el caso de la densidad de potencia espectral 2D.

5.3.3 Resultados experimentales

Se han caracterizado dos series de muestras en función del tiempo, una depositada usando una mezcla O_2/TMS con un 25% de TMS y otra usando un plasma de TMS puro a una presión de 1 Pa y una potencia de 400 W. Aparte de su caracterización por AFM, tal y como se mostró en el Capítulo 4 las muestras depositadas han sido analizadas por XPS, FT-IR y su velocidad de deposición fue determinada mediante una balanza de cuarzo. Las principales propiedades de las muestras se presentan en la Tabla 5.2. De las composiciones superficiales obtenidas puede extraerse que las muestras crecidas en la mezcla O_2/TMS son óxidos de silicio, mientras las láminas

*Matemáticamente, cuando es posible despreciar los términos de tercer orden y superiores desarrollo en momentos de $F(z)$.

depositadas en el plasma de precursor indican que son carburos de silicio amorfos tipo Si:C:H. Asimismo, es importante destacar las diferencias observadas en la velocidad de deposición, siendo ésta prácticamente un orden de magnitud superior en la deposición de las láminas delgadas de Si:C:H comparadas con las de SiO_2.

Tabla 5.2: Propiedades de las series de muestras estudiadas en el reactor ECR (1 Pa, 400 W)

Serie	$O_2/(O_2 + TMS)$	v_{dep} (A/min)	Si(%)	C(%)	O(%)
SiO_2	0.5	25	22	4	74
Si:C:H	0	220	32	54	14

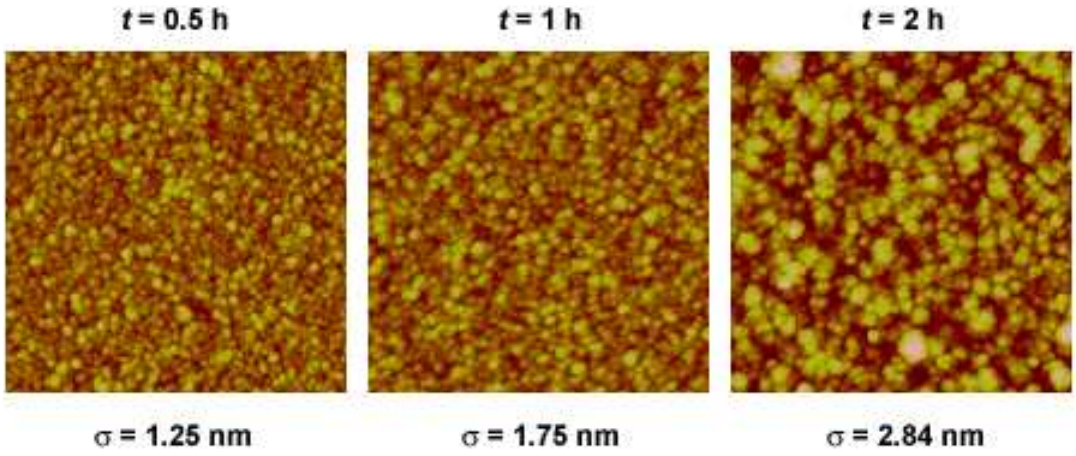

Figura 5.1: Evolución de la topografía superficial de láminas delgadas de SiO_2 en función del tiempo de deposición (1 Pa, 400 W)

En la Figura 5.1 se presentan tres imágenes de AFM de láminas de SiO_2 para diferentes tiempos de deposición para una escala de 1×1 μm junto con sus rugosidades correspondientes, poniéndose de manifiesto la evolución de la microstructura superficial de las mismas. Las muestras presentan una estructura granular bien definida, de modo que a medida que aumenta el tiempo de deposición crecen tanto el tamaño de los granos como la rugosidad de las capas. Los perfiles de líneas características de las tres imágenes aparecen recogidos en la Figura 5.2.

La función de distribución de alturas $F(z)$ de las imágenes obtenidas se representa en la Figura 5.3 para las láminas de SiO_2 y los tres tiempos de deposición anteriores. Para cada una de las tres condiciones se han representado ajustes de tipo Gaussiano a esta función de distribución. De acuerdo con los resultados obtenidos, la función de distribución de alturas $F(z)$ en el caso de las láminas de SiO_2 crecidas en la descarga ECR tiene una forma muy próxima a una distribución Gaussiana, de

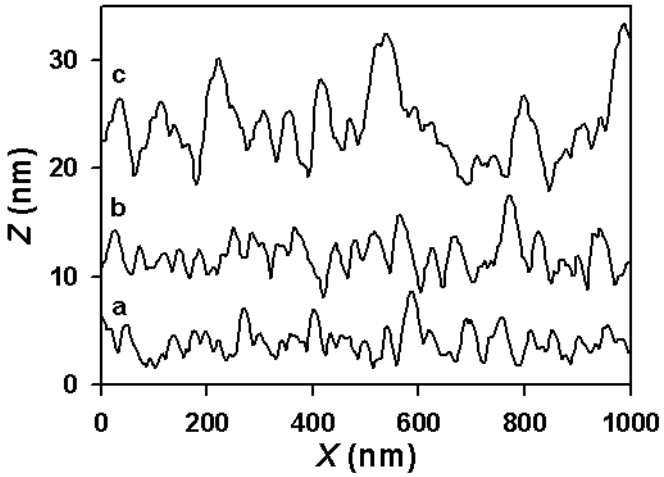

Figura 5.2: Perfiles de línea de láminas delgadas de SiO_2 en función del tiempo de deposición: (a) 30 min; (b) 1 h; (c) 2 h (1 Pa, 400 W)

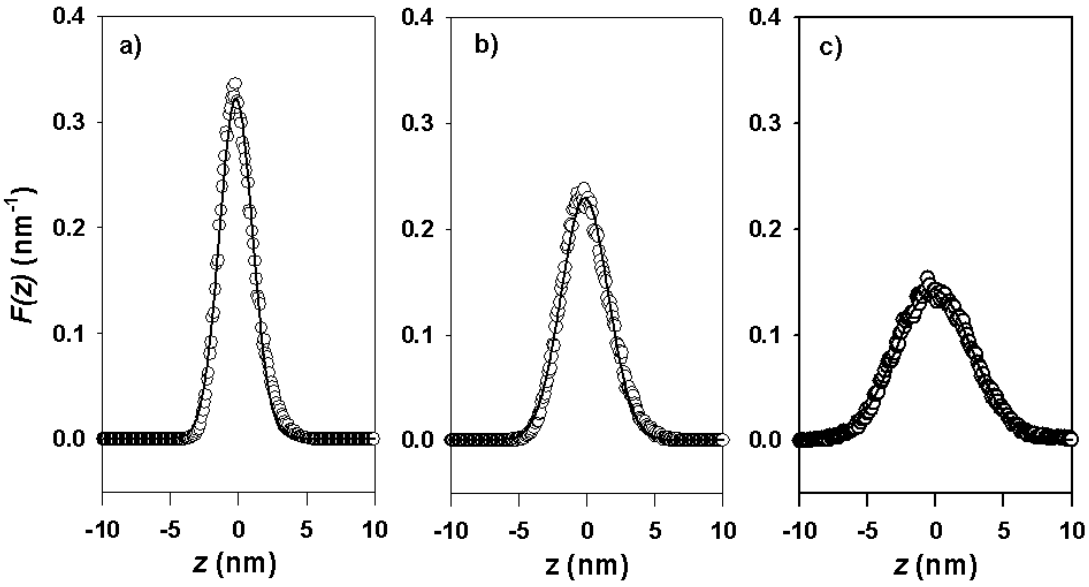

Figura 5.3: Función de distribución de alturas de los puntos de las superficies de láminas delgadas de SiO_2 en función del tiempo de deposición: (a) 30 min; (b) 1 h; (c) 2 h (1 Pa, 400 W)

modo que, en efecto, la rugosidad se puede considerar como parámetro representativo de las diferencias en altura de la superficie. No obstante, la rugosidad no ofrece información acerca de la microestructura o sobre las correlaciones entre las alturas de diferentes puntos de la superficie.

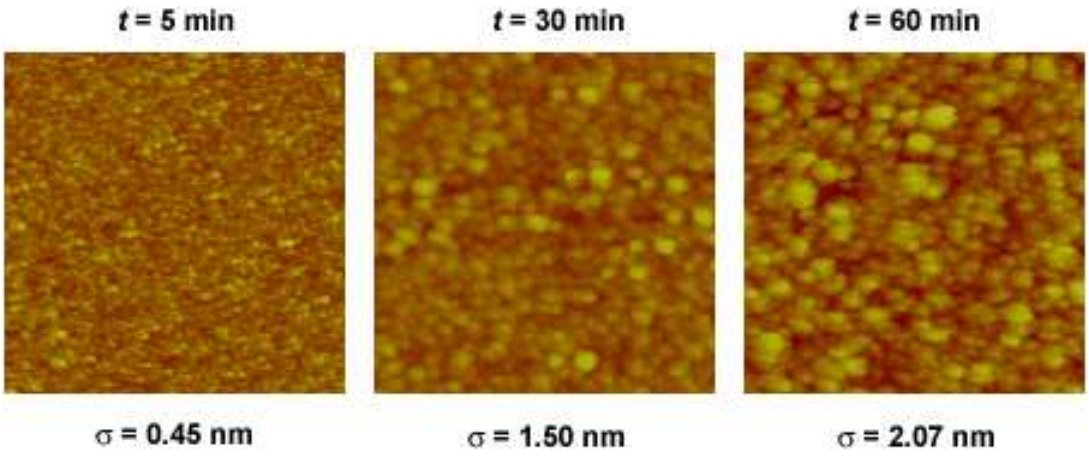

Figura 5.4: Evolución de la topografía superficial de láminas delgadas de Si:C:H en función del tiempo de deposición (1 Pa, 400 W)

Del mismo modo, en la Figura 5.4 aparecen recogidas imágenes de topografía superficial de AFM correspondientes a láminas delgadas de Si:C:H crecidas en descargas de tetrametilsilano. Como puede apreciarse, las superficies poseen de nuevo una estructura granular, si bien ésta aparece menos definida que en el caso de las láminas de SiO_2. Los perfiles de líneas obtenidos para distintos tiempos de deposición aparecen representados en la Figura 5.5, donde puede apreciarse el aumento de los tamaños de los motivos superficiales con el tiempo de deposición.

Al igual que sucede con el caso de las láminas delgadas de SiO_2, la función de distribución de alturas, representada en la Figura 5.6 para tres tiempos de deposición distintos, es muy próxima a una función de distribución Gaussiana, de modo que se puede concluir que la rugosidad es un buen parámetro a la hora de caracterizar las diferencias en altura medidas.

Tanto en las muestras de SiO_2 como en las de Si:C:H la rugosidad obtenida crece con el tiempo de deposición. En la Figura 5.7 se representa la rugosidad medida para una escala de 1x1 μm en función de este parámetro. Como puede observarse, tanto para el SiO_2 como para las muestras de Si:C:H se verifica una ley de la forma:

$$\sigma(t) \sim t^{\beta}$$

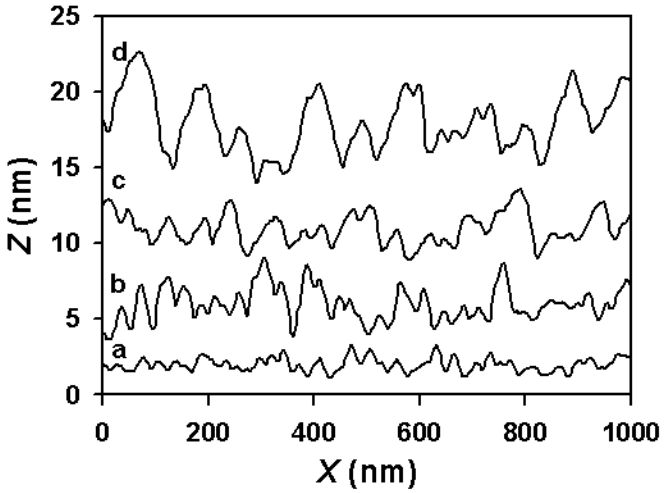

Figura 5.5: Perfiles de línea de láminas delgadas de Si:C:H en función del tiempo de deposición: (a) 5 min; (b) 15 min; (c) 30 min; (d) 60 min (1 Pa, 400 W)

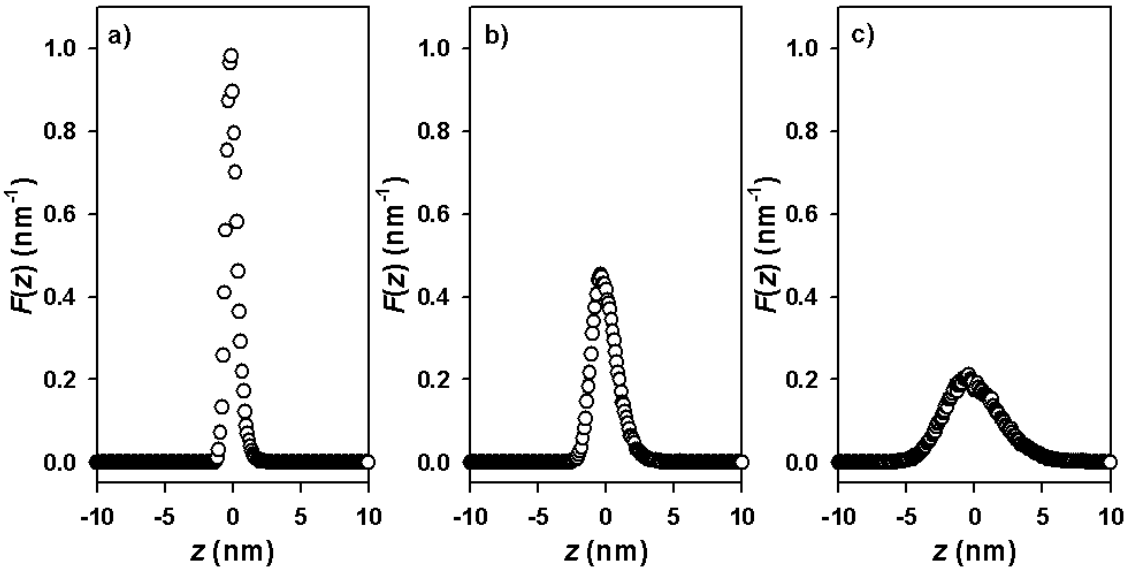

Figura 5.6: Función de distribución de alturas de los puntos de las superficies de láminas delgadas de Si:C:H en función del tiempo de deposición: (a) 5 min; (b) 15 min; (c) 60 min (1 Pa, 400 W)

lo cual está en principio de acuerdo con lo postulado por la teoría del escalado dinámico.

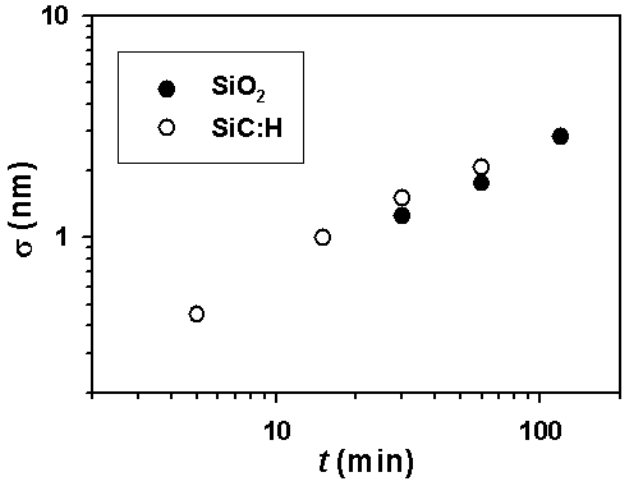

Figura 5.7: Evolución de la rugosidad con el tiempo de deposición para muestras de SiO_2 y Si:C:H crecidas en un plasma ECR (1 Pa, 400 W)

Los valores de β obtenidos son $\beta = 0.57 \pm 0.02$ para la serie crecida en presencia de oxígeno y $\beta = 0.59 \pm 0.02$ para las muestras crecidas en un plasma de TMS puro. Resulta llamativo el hecho de que, a pesar de que tal y como se ha descrito en el Capítulo 4 la química en ambas muestras es completamente distinta, se obtienen en ambos casos valores muy próximos de este exponente. Asimismo cabe destacar que los valores obtenidos no coinciden con ninguno de los valores de β de las distintas clases de universalidad definidas en la bibliografía (Tabla 5.1), estando si acaso más próximo del modelo de deposición aleatoria. Sin embargo, diferentes autores han obtenido valores similares para el crecimiento de óxidos de silicio, tanto mediante *sputtering*[7] como por CVD térmico.[6]

En lo que se refiere a la variación de la rugosidad con la escala de medida, los resultados obtenidos parecen indicar que existen importantes diferencias entre los resultados experimentales y lo que cabría esperar según la teoría del escalado dinámico. Así, en la Figura 5.8 se representan las rugosidades de las superficies de SiO_2 y Si:C:H para tiempos de deposición distintos en función de la escala de medida. Como puede apreciarse, aparecen dos comportamientos bien diferenciados: por debajo de una determinada distancia crítica la rugosidad varía en función de la escala de medida, mientras que por encima de dicho parámetro la rugosidad obtenida es prácticamente constante. Esta longitud característica está relacionada con la longitud de correlación del sistema ζ, de modo que las alturas de dos puntos

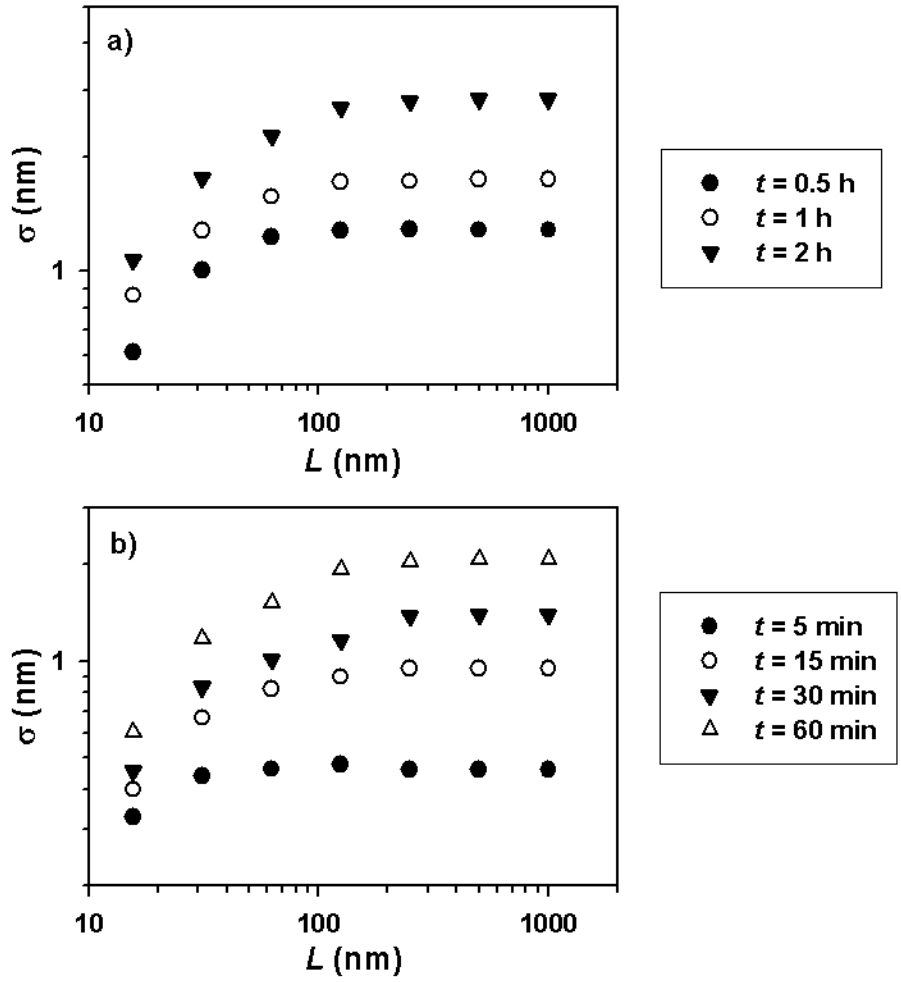

Figura 5.8: Evolución de la rugosidad con la escala de medida para distintos tiempos de deposición: (a) SiO_2; (b) Si:C:H (1 Pa, 400 W)

separados por una distancia mayor que esta distancia crítica son estadísticamente independientes. La distancia crítica obtenida en nuestro caso tanto para las capas de SiO_2 como de Si : C : H es de 100 nm aproximadamente para tiempos de deposición elevados.

En términos generales el comportamiento obtenido está de acuerdo de forma cualitativa con lo predicho por la teoría, en el sentido de que σ aumenta con L hasta alcanzar un valor constante. Sin embargo, los valores de rugosidad obtenidos para L pequeño representados en la Figura 5.8 varían con el tiempo de deposición, lo cual contradice una de las hipótesis fundamentales de la teoría. En efecto, tal y como se vio en el apartado anterior el comportamiento global de la rugosidad con la escala de medida y el tiempo de deposición se expresa en la denominada relación de escala de Family-Vicsec (5.1):

$$\sigma(L,t) \sim L^{\alpha} f\left(\frac{t}{L^{z}}\right).$$

En concreto, en el caso de que u sea grande se verifica que $f(u) \equiv$ cte la rugosidad es independiente del tiempo, de modo que $\sigma(L,t) \sim L^{\alpha}$. Dado que $u = t/L^{z}$, la condición $u \gg$ implica que $L \ll$, y por tanto la rugosidad para valores pequeños de escala debe ser independiente del tiempo de deposición.

Es decir, para que nuestro sistema cumpla los postulados de la teoría del escalado dinámico sería necesario que todos los puntos en la Figura 5.8 coincidieran para valores pequeños de L en una única recta. Por lo tanto, los resultados de la Fig. 5.8 muestran que el modo de crecimiento de las muestras no satisface la relación de Family-Vicsec. Este tipo de comportamiento ha sido anteriormente descrito en la bibliografía por algunos autores y recibe el nombre de escalado anómalo (*anomalous scaling*).[4, 18, 19]

Una de las principales consecuencias de que no se satisfaga la relación de Family-Vicsec es que la variación de la rugosidad con el tiempo se vuelve dependiente de la escala de medida. Así, en la Figura 5.9 se representa la dependencia de la rugosidad en función del tiempo para dos escalas $L = 1000$ nm y $L = 62.5$ nm. Tanto para la serie de muestras de SiO_2 como la serie de Si:C:H se aprecia que las pendientes obtenidas son distintas y por tanto el valor de β varía con la escala de medida.

La variación de β en función de la escala de medida aparece representada en la Figura 5.10 tanto para la serie de muestras de SiO_2 como la de Si:C:H. En ambos casos aparece un comportamiento característico: por encima de una determinada longitud se mantienen los valores de beta constante, mientras que al disminuir la

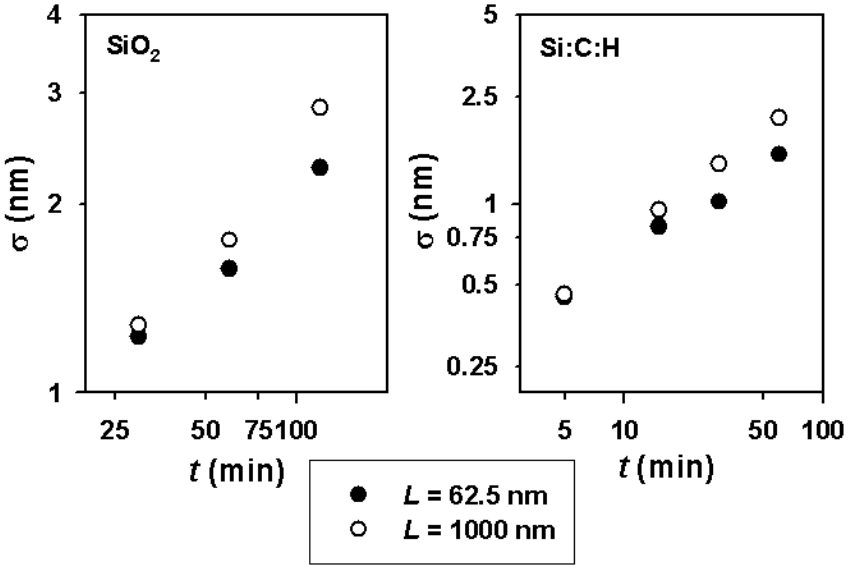

Figura 5.9: Evolución de la rugosidad para dos escalas de medida distintas: $L = 62.5$ nm y $L = 1000$ nm (1 Pa, 400 W)

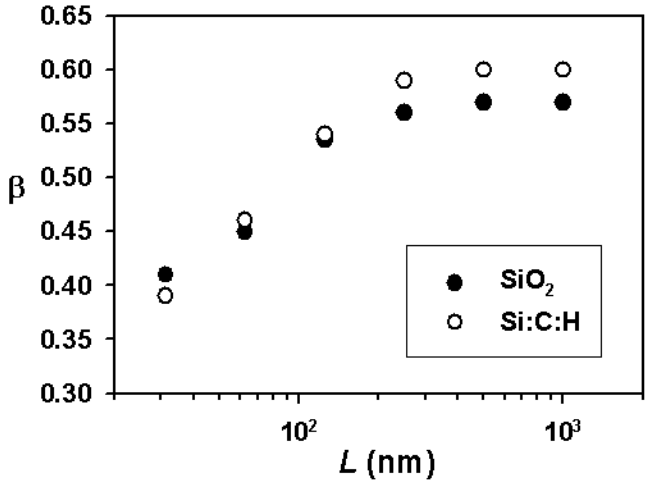

Figura 5.10: Dependencia del exponente β medido con la escala de medida para muestras de SiO_2 y Si:C:H (1 Pa, 400 W)

escala los valores de beta disminuyen en ambas series.

Uno de los posibles enfoques a la hora de interpretar estos resultados es tratar de correlacionar las escalas de variación de beta con la microestructura de las láminas obtenidas. La comparación entre la escala de longitud para la cual comienza a variar el valor de β en la Figura 5.10 y las imágenes de AFM obtenidas así como los perfiles de línea (Figuras 5.2 y 5.5) revela que este valor ($\sim$ 30 nm) es aproximadamente del mismo orden de magnitud que los agregados granulares apreciables en ambas figuras. Por tanto, una posible interpretación de este escalado anómalo es la existencia de diferentes tipos de mecanismos superficiales en función de la escala de medida.

Cabe plantearse hasta qué punto en condiciones de escalado anómalo y dado que el sistema no satisface la relación Family-Vicsec sería posible obtener valores del exponente de rugosidad α para ambas series de muestras. En el trabajo de Hasan *et al.*[19] α se determina mediante la medición de σ para distintas escalas, mientras que Lita y Sanchez[18] usan la densidad de potencia espectral. Estudios teóricos sobre el escalado anómalo han revelado que cuando no se satisface la ecuación de Family-Vicsec las relaciones asintóticas entre la función de correlación $C(L)$ y el exponente α:

$$C(L) \sim L^{2\alpha} \qquad L \ll \zeta$$

y la relación de alpha con la Densidad de Potencia Espectral

$$PSD(k) = k^{-\gamma} g(t/k^{-z}), \qquad \gamma = 2\alpha + d$$

no tienen por qué ser válidas.[20]

No obstante, la evolución de la longitud de correlación del sistema puede estudiarse a partir de la función de correlación $C(L)$ y, como ya se ha mencionado, aunque no se satisface la relación de escala de Family-Vicsek sí que podemos seguir estudiando el carácter autosemejante de la superficie a partir de la densidad de potencia espectral.

En la Figura 5.11 se presenta la variación de la función de correlación $C(L)$ en función de la distancia L para las serise de óxido de silicio y de Si:C:H. Como puede observarse, para pequeños valores de L es posible en principio obtener una relación de tipo potencial similar a la esperable en el caso de la teoría del escalado dinámico. La función de correlación tiene un comportamiento inicialmente creciente con la distancia L hasta que para una determinada longitud alcanza un valor constante. El punto de transición marca la longitud máxima de correlación entre las alturas de

la superficie ζ. De los resultados obtenidos se aprecia que la distancia ζ aumenta con el tiempo de deposición en ambos casos.

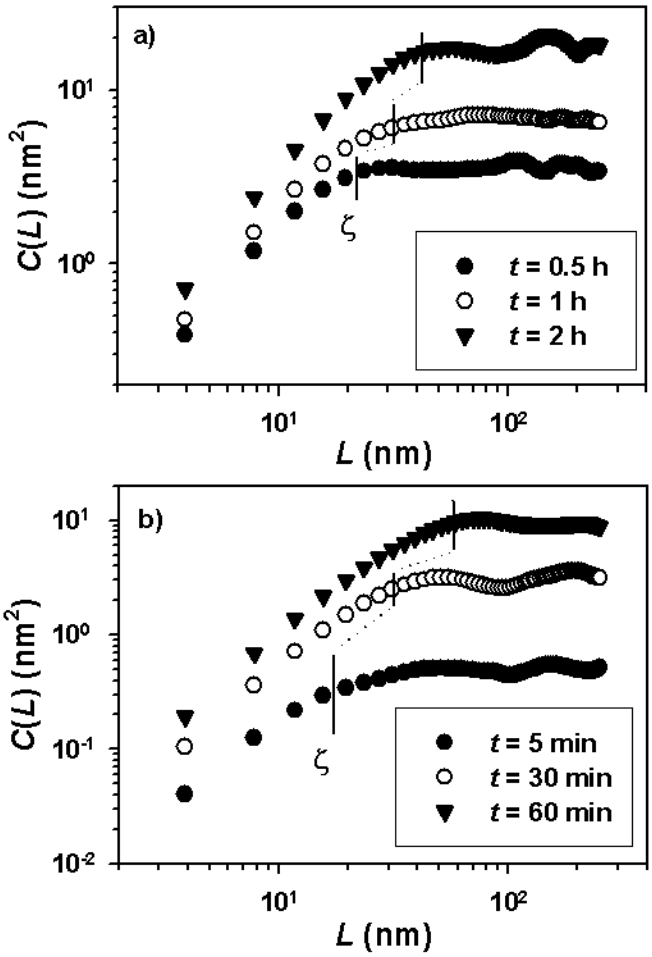

Figura 5.11: Función de correlación $C(L)$ para distintos tiempos de deposición: (a) SiO_2; (b) Si:C:H (1 Pa, 400 W)

El estudio de la densidad de potencia espectral $PSD(k)$ 1D para las muestras depositadas revela que tanto en la serie del SiO_2 como en la del Si:C:H la superficie posee una estructura autosimilar, de modo que para pequeñas longitudes de onda se satisface una relación del tipo $PSD(k) \sim k^{-\gamma}$. En la Figura 5.12 se representan las densidades de potencia espectral correspondientes a las superficies de las láminas delgadas de SiO_2 para distintos tiempos de deposición, y puede observarse que conforme el tiempo de deposición aumenta parece desarrollarse una zona intermedia en la que aparece una segunda pendiente γ_2. La transición entre ambas pendientes tiene lugar para un valor de $k \approx 3 \cdot 10^{-2}$ nm^{-1}, lo cual corresponde con una escala de longitud del orden de 30 nm. Los valores del índice de Fourier obtenidos aparecen detallados en la Tabla 5.3.

Suponiendo que la relación entre α y el índice de Fourier γ fuese válida, los

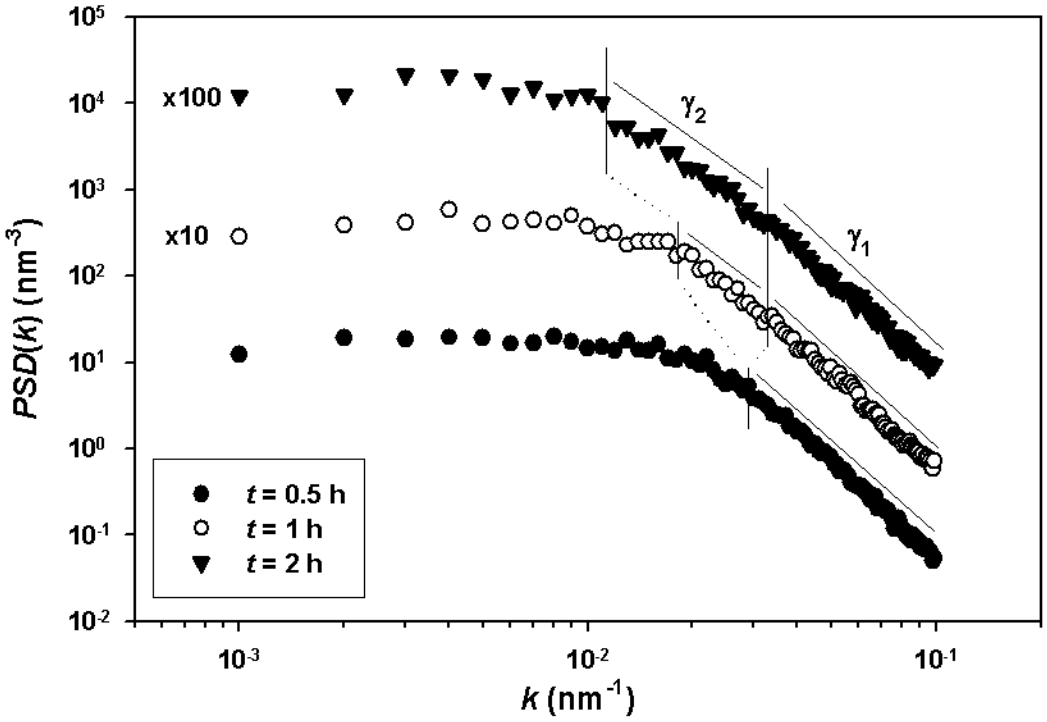

Figura 5.12: Densidad de Potencia Espectral de las superficies de SiO_2 crecidas en una descarga ECR (1 Pa, 400 W)

Tabla 5.3: Valores del exponente de Fourier γ y el exponente de rugosidad α obtenidos para las láminas de SiO_2

t (min)	γ_1	γ_2	α_1	α_2
30	3.76 ± 0.03	-	1.38 ± 0.02	-
60	3.68 ± 0.04	3.0 ± 0.2	1.34 ± 0.02	1.0 ± 0.05
120	3.60 ± 0.04	2.8 ± 0.1	1.30 ± 0.02	0.90 ± 0.05

Tabla 5.4: Valores del exponente de Fourier γ y el exponente de rugosidad α obtenidos para las láminas de Si:C:H

t (min)	γ_1	γ_2	α_1	α_2
5	4.2 ± 0.1	-	1.60 ± 0.05	-
15	3.51 ± 0.06	-	1.25 ± 0.03	-
30	3.53 ± 0.04	-	1.26 ± 0.02	-
60	3.65 ± 0.05	2.7 ± 0.1	1.32 ± 0.03	0.85 ± 0.05

valores obtenidos corresponderían con un valor de $\alpha_1 = 1.3$ para distancias pequeñas y $\alpha_2 = 0.9$ para distancias más grandes. Los resultados para las láminas delgadas de Si:C:H (Figura 5.13) muestran asimismo que las muestras presentan un carácter fractal y que, al igual que en el caso del SiO_2, es posible identificar dos zonas de distinta pendiente para la muestra de mayor espesor.

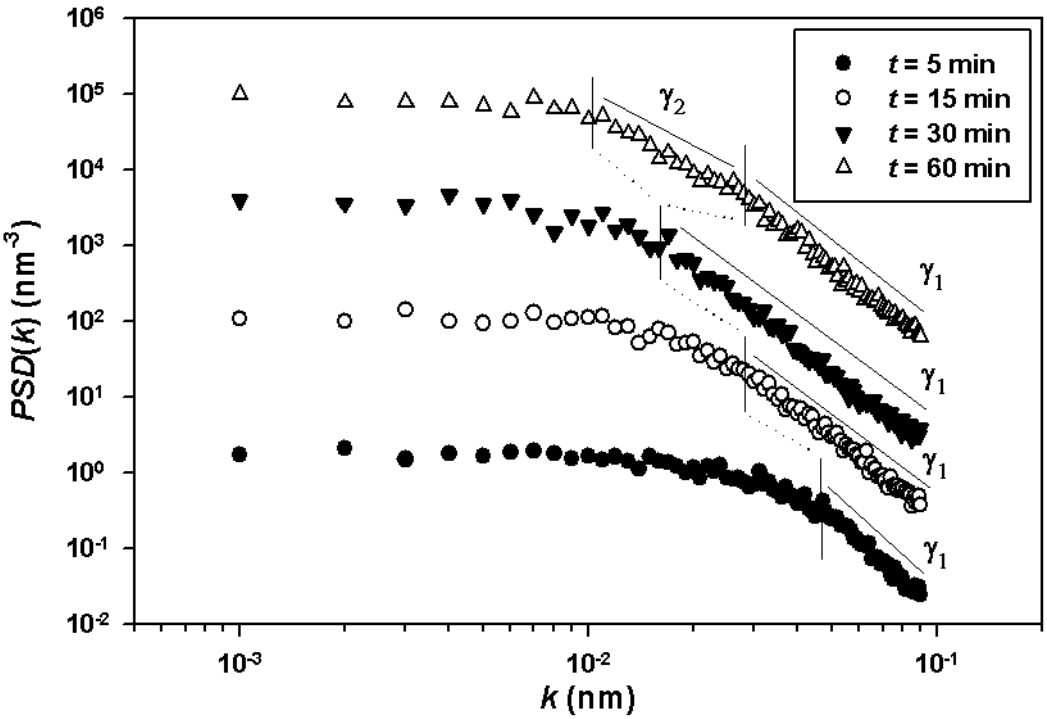

Figura 5.13: Densidad de Potencia Espectral de las superficies de Si:C:H crecidas en una descarga ECR (1 Pa, 400 W)

En la Tabla 5.4 se presentan los valores de los índices de Fourier obtenidos para cada una de las muestras. Salvo en la muestra de menor espesor, las otras tres muestras presentan valores similares de γ, pero ligeramente decrecientes con el tiempo de deposición. En la muestra de mayor espesor el cambio de pendiente se produce para un valor de $k \approx 20\text{nm}^{-1}$.

De los valores obtenidos del índice de Fourier γ es posible deducir unos valores

de α de $\alpha_1 = 1.6$ para $t = 5$ min y $\alpha_1 = 1.3$ para tiempos superiores, mientras que para la muestra de mayor espesor $\alpha_2 = 0.85$. Estos valores son muy parecidos a los obtenidos para las muestras de SiO_2.

Por tanto parece que ambos sistemas presentan un comportamiento con el tiempo de deposición y la escala de medida muy similares, no sólo desde el punto de vista cualitativo como del cuantitativo. En ambos casos se satisfacen parcialmente las hipótesis de la teoría del escalado dinámico pero no la relación de escala de Family-Vicsec. Por otro lado, en ambos casos se obtienen valores muy elevados tanto del exponente β como del exponente α comparado con los resultados disponibles en la bibliografía. En particular, resulta especialmente interesante el hecho de que $\alpha > 1$, cuando en la mayoría de los modelos teóricos el valor de este parámetro se encuentra entre cero y uno. Sin embargo, precisamente la existencia de un valor $\alpha > 1$ es frecuente en sistemas que presentan escalado anómalo (denominados sistemas superrugosos)[22] y, según varios autores, el hecho de que $\alpha > 1$ parece estar relacionado con la existencia de efectos de sombra (*shadowing*) debido a la llegada a la superficie de fragmentos con ángulos variables.[4, 18]

En nuestro caso, este tipo de exponentes podría relacionarse con la existencia de una marcada estructura granular en la superficie. En efecto, las curvas $PSD(k)$ parecen coincidir en proporcionar una distancia del orden de 30 nm por debajo de la cual se tienen los valores de α superiores a la unidad. Esta distancia se correlaciona bastante bien con el tamaño de los agregados de granos observados en las imágenes de AFM registradas, ligando por tanto la existencia de este valor elevado del exponente con la estructura granular de las capas. La variación en el tamaño de estos granos podría ser responsable asimismo de la variación de la rugosidad que tiene lugar para estas escalas.

5.4 Láminas delgadas de SiO_2 crecidas por PECVD en un reactor de microondas de onda de superficie

5.4.1 Sistema experimental

El reactor de microondas empleado aparece descrito en la Figura 5.14. En esta configuración el plasma es producido en el interior de un tubo de cuarzo por una onda de superficie de tipo propagativa generada por una cavidad resonante (surfatrón). Este tipo de ondas se propaga fundamentalmente por la interfase entre un dieléctrico

(en este caso la cara interna del tubo de cuarzo) y un conductor (el plasma) de modo que los campos electromagnéticos suelen ser máximos cerca de las paredes de la descarga. En el caso de un plasma radialmente homogéneo, la estructura radial de los campos viene aproximadamente descrita por funciones de Bessel complejas.[23]

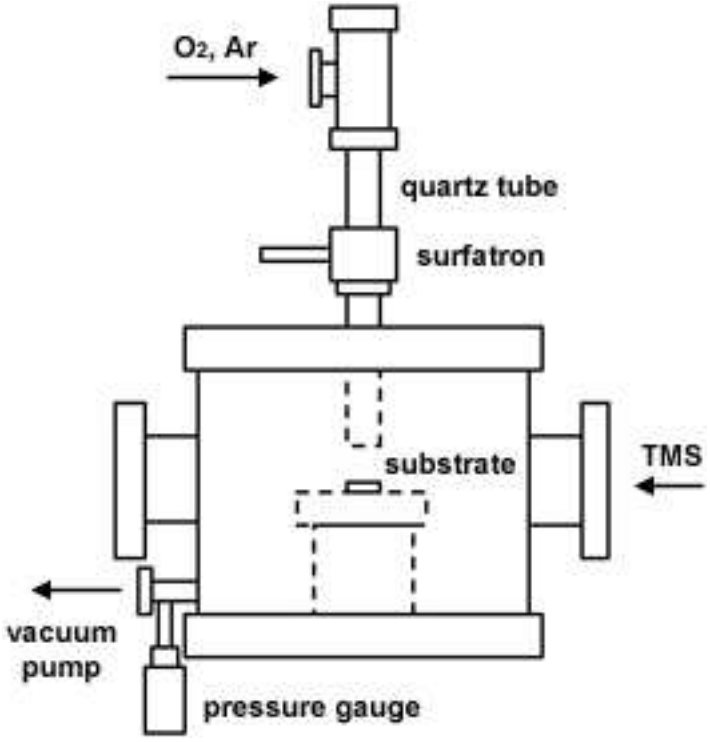

Figura 5.14: Esquema del reactor de plasma generado por onda de superficie

Como puede apreciarse en la Figura 5.14, el tubo de cuarzo está unido por una unión vidrio-metal a una cámara de vacío de acero donde se coloca el sustrato a una altura variable. Por tanto, la deposición tiene lugar en remoto. Como gases de arrastre se han utilizado O_2 o mezclas Ar/O_2, mientras que el precursor (TMS) se ha insertado directamente en la cámara de deposición. La presión de trabajo ha variado entre 10 y 100 Pa, por tanto entre uno y dos órdenes de magnitud por encima de la utilizada en el reactor ECR de microondas descrito en el Capítulo 4.

Todas las muestras se han analizado usando un AFM tipo Dimension 3100 de Digital Electronics en modo de contacto intermitente (modo *tapping*) usando puntas de Si con un recubrimiento de aluminio en la parte posterior y frecuencia de resonancia de 300 kHz. Los espetros de FT-IR han sido tomados en transmisión sobre sustratos de Si monocristalino usando asimismo un Nicolet 510, mientras que la velocidad de deposición ha sido obtenida por fluorescencia de rayos X.

Las muestras crecidas mediante un plasma de onda de superficie han sido deposi-

tadas en dos configuraciones experimentales diferentes: la primera con el sustrato en remoto y la segunda en una posición cercana al plasma, en el extremo inferior del tubo de cuarzo. La concentración de oxígeno en la mezcla en la deposición dentro del plasma fue del 60%, mientras que en remoto fue del 80%. De este modo se consigue trabajar en dos condiciones muy distintas, siendo la velocidad de deposición en el interior de la descarga del orden de 50 nm/min y en remoto de 3 nm/min.

5.4.2 Resultados

Las muestras fueron depositadas con mezclas O_2/TMS durante varios tiempos de deposición. En todos los casos las muestras obtenidas presentan una composición y unos espectros de infrarrojos característicos del óxido de silicio. Así, en la Figura 5.15 se representan los espectros de infrarrojos para la región 700-1300 cm^{-1} para muestras depositadas a diferentes presiones en remoto. De acuerdo con las asignaciones disponibles en la bibliografía (ver Barranco *et al.*[24] y referencias que allí se citan), las bandas son las características del óxido de silicio. En particular, la banda principal situada en torno a 1060 cm^{-1} corresponde con la tensión (*stretching*) asimétrica Si-O-Si, mientras que la banda situada en 980 cm^{-1} ha sido asignada al modo balanceo (*rocking*) de enlaces Si-OH terminales. La posición del máximo de la banda de tensión Si-O-Si coincide con el rango típico observado para el SiO_2 estequiométrico.[24]

Las imágenes obtenidas para tres muestras depositadas en remoto para distintos tiempos de deposición y una presión de 10 Pa se presentan en la Figura 5.16. Como puede comprobarse, de nuevo existe una estructura de tipo granular semejante a la de las láminas crecidas en condiciones ECR. Tal y como se pone de manifiesto, esta estructura evoluciona al aumentar el tiempo de deposición, de modo que para $t = 2$ horas la estructura granular aparece perfectamente desarrollada. La evolución de los perfiles de línea en función del tiempo de deposición está recogida en la Figura 5.17.

Las muestras depositadas en el interior de la descarga presentan una estructura parecida. Así, puede verse en la Figura 5.18 cómo la microestructura de láminas depositadas en el interior de la descarga sigue una evolución similar con el tiempo de deposición, si bien la escala temporal es mucho menor debido a la mayor velocidad de deposición. Asimismo, una diferencia esencial entre los dos tipos de muestra es el hecho de que la rugosidad en la serie depositada en el interior de la descarga es

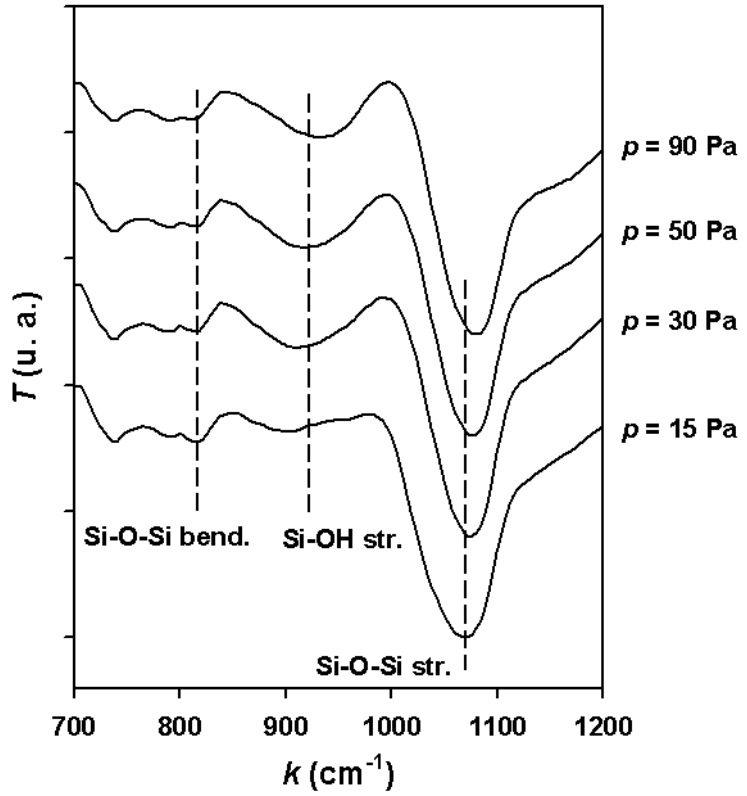

Figura 5.15: Espectros de infrarrojos obtenidos para las muestras crecidas en remoto (120 W)

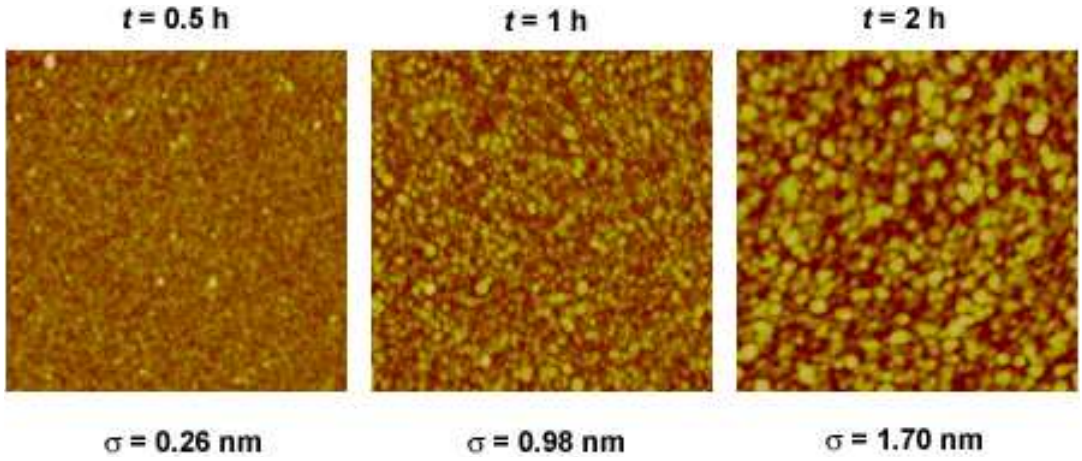

Figura 5.16: Evolución de topografía de las muestras crecidas en remoto en función del tiempo de deposición (15 Pa, 120 W)

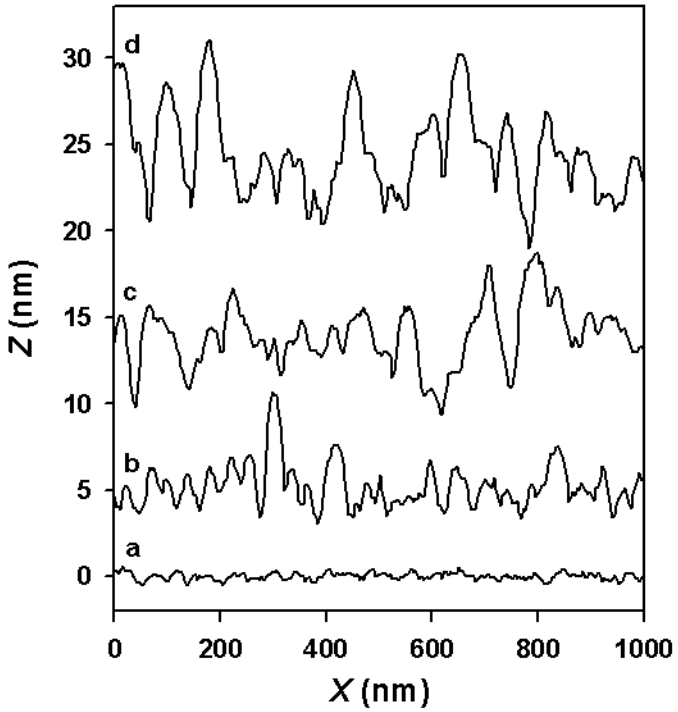

Figura 5.17: Perfiles de línea de las muestras crecidas en remoto en función del tiempo de deposición: (a) $t = 0.5$ h; (b) $t = 1$ h; (c) $t = 2$ h; (d) $t = 3$ h (15 Pa, 120 W)

sensiblemente superior, de modo que la microestructura presenta un nivel adicional de complejidad con la existencia de agregados granulares de mayor tamaño, como puede verse en la Figura 5.19.

Tanto en las muestras depositadas en remoto como dentro del plasma, la función de distribución de alturas es muy próxima a una gaussiana, de modo que se puede considerar que la rugosidad es un parámetro representativo de la morfología superficial. En ambos casos se ha comprobado que la rugosidad de las láminas crece con el tiempo de deposición. Así, como puede apreciarse en la Figura 5.20(a), en el caso de las muestras crecidas en remoto la rugosidad para una escala de 1×1 micras aumenta con el tiempo de deposición. Sin embargo, aunque parece que se satisface la relación

$$\sigma(t) \sim t^{\beta}$$

postulada por la Teoría del Escalado Dinámico, a diferencia de lo que sucedía en el caso de las láminas crecidas en el reactor ECR, en la Figura 5.20(a) puede apreciarse la existencia de dos pendientes bien diferenciadas, de modo que es posible definir dos exponentes de crecimiento distintos: $\beta_1 = 1.4$ y $\beta_2 = 0.3$. La saturación no llega a alcanzarse dentro del rango de tiempos considerados. Por el contrario, las muestras

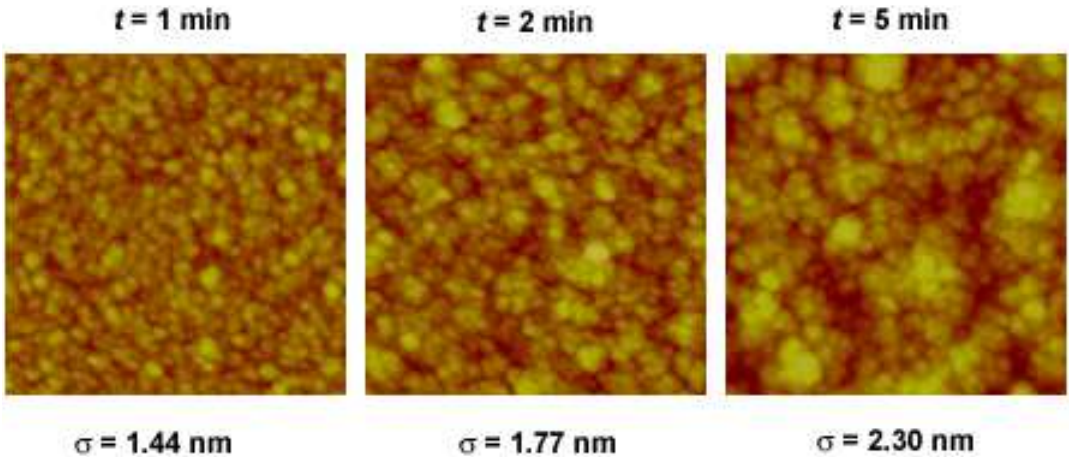

Figura 5.18: Evolución de topografía de las muestras crecidas en el plasma en función del tiempo de deposición (15 Pa, 120 W)

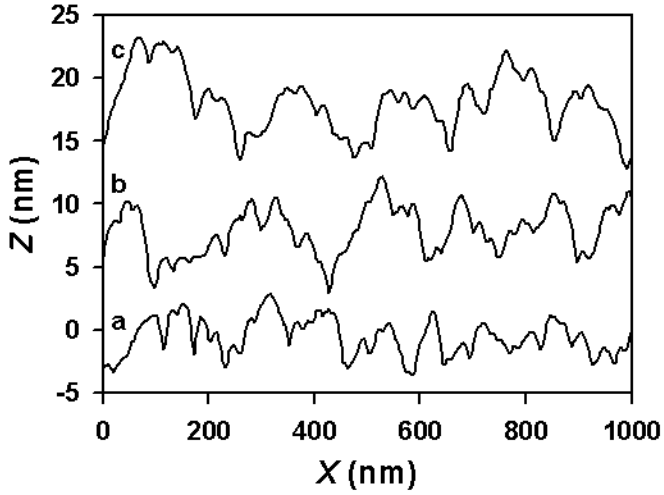

Figura 5.19: Perfiles de línea de las muestras crecidas en el plasma en función del tiempo de deposición (a) $t = 1$ min; (b) $t = 2$ min; (c) $t = 5$ min (15 Pa, 120 W)

crecidas dentro de la descarga [Fig. 5.20(b)] sí que se caracterizan por poseer un único exponente $\beta = 0.3$, alcanzándose además aparentemente la saturación.

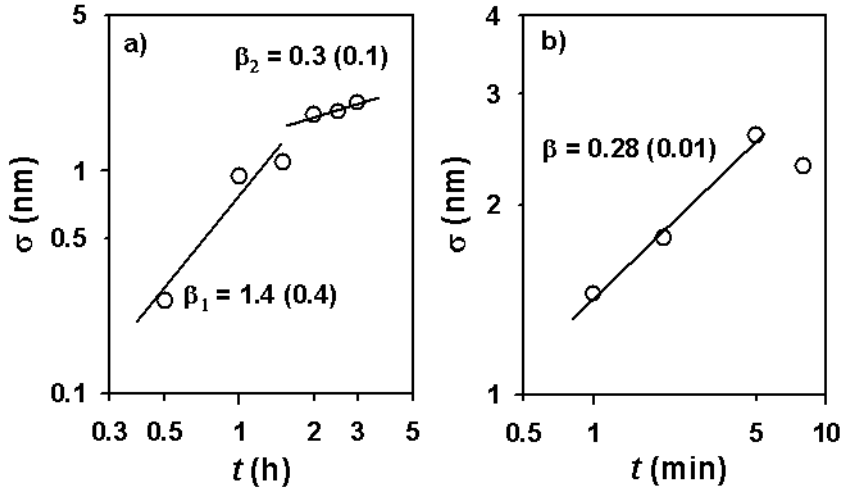

Figura 5.20: Evolución de la rugosidad en función del tiempo de deposición para las muestras depositadas: (a) serie crecida en remoto; (b) serie crecida en el plasma (15 Pa, 120 W)

Al comparar el tiempo de transición entre las dos tendencias distintas en la variación de β observada para las muestras crecidas en la post-descarga con las imágenes de AFM, se obtiene una correlación entre la formación de la estructura granular recogida en la Figura 5.16 y el valor tan elevado del exponente β_1. Es interesante asimismo resaltar que el valor de β_2 obtenido en remoto coincide con el valor del exponente β determinado para las muestras crecidas dentro del plasma [Fig. 5.20(b)], las cuales siempre presentan la estructura granular completamente desarrollada. Valores de β tan elevados ($\beta > 0.5$) se han asociado en la bibliografía a situaciones en las que el efecto sombra juega un papel importante.[4]

Las variaciones del exponente β con la escala de medida muestran que a diferencia de lo que sucedía con el reactor ECR, éstas son poco importantes. Así, para una escala de 30 nm se ha obtenido un valor del exponente de $\beta = 1.2 \pm 0.2$ a tiempos de deposición bajos, mientras que para grandes espesores parece alcanzarse la saturación. No obstante, la rugosidad sigue aumentando con el tiempo de deposición para escalas inferiores a la longitud de correlación, en contra de lo supuesto por la teoría del escalado dinámico.

A partir de la densidad de potencia espectral es posible concluir que las láminas depositadas poseen un carácter fractal, encontrándose una dependencia del tipo $PSD(k) \sim k^{-\gamma}$ en las mismas. En la Figura 5.21 se representan las curvas $PSD(k)$ para las muestras crecidas en remoto [Fig. 5.21(a)] y en el interior del plasma [Fig.

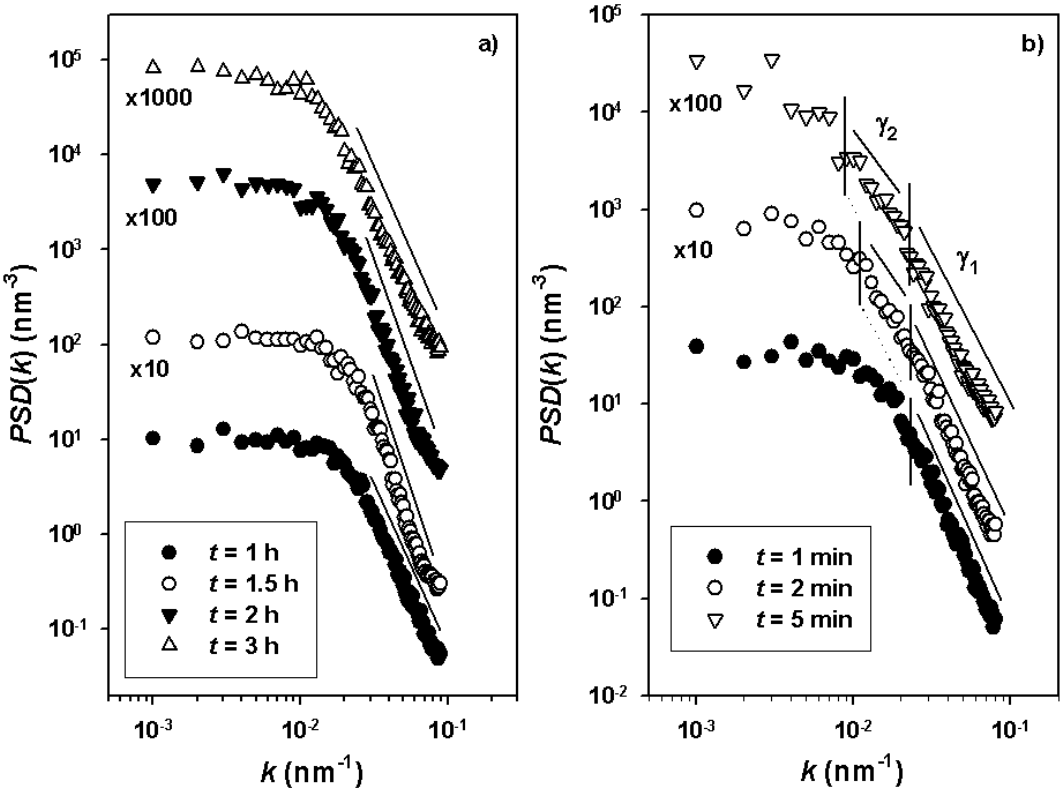

Figura 5.21: Curvas de densidad de potencia espectral $PSD(k)$ para las muestras depositadas en función del tiempo de deposición: (a) serie crecida en remoto; (b) serie crecida en el interior del plasma (15 Pa, 120 W)

5.21(b)]. En el caso de la serie depositada en remoto se observa que el valor del índice de Fourier γ cambia enormemente en función del tiempo de deposición, lo cual se manifiesta en un cambio en la pendiente de las curvas que se aprecia directamente en la Fig. 5.20(a). En la Tabla 5.5 se presentan los valores de γ obtenidos en función del tiempo de deposición para la serie de muestras crecidas en remoto. Las pendientes de las gráficas varían sensiblemente en función del espesor, encontrándose un valor máximo para tiempos de deposición intermedios.

Tabla 5.5: Índices de Fourier y exponentes de rugosidad obtenidos para las muestras depositadas en remoto (15 Pa, 120 W)

t (h)	γ	α
0.5	3.08 ± 0.05	1.04 ± 0.03
1	3.47 ± 0.06	1.23 ± 0.03
1.5	4.9 ± 0.1	1.95 ± 0.05
2	4.4 ± 0.1	1.70 ± 0.05
2.5	3.66 ± 0.05	1.33 ± 0.03
3	3.62 ± 0.05	1.31 ± 0.03

Por el contrario, en las muestras crecidas dentro del plasma el comportamiento es mucho más parecido al observado en las láminas crecidas en el reactor ECR. De acuerdo con las curvas $PSD(k)$ obtenidas parece que a tiempos de deposición más elevados aparece una zona con una segunda pendiente. La dispersión de los valores de γ_1 y γ_2 correspondientes, representados en la Tabla 5.6, es sensiblemente menor que en el caso de las muestras crecidas en remoto.

Tabla 5.6: Valores del exponente de Fourier γ y del exponente de rugosidad α obtenidos para las láminas de SiO_2 depositadas en la descarga

t (min)	γ_1	γ_2	α_1	α_2
1	3.70 ± 0.05	-	1.35 ± 0.03	-
2	3.67 ± 0.06	2.1 ± 0.1	1.33 ± 0.03	0.55 ± 0.05
5	3.6 ± 0.1	2.2 ± 0.2	1.3 ± 0.05	0.66 ± 0.1

En la Figura 5.22 se representan los valores de α resultantes en función del tiempo de deposición para las muestras depositadas en remoto. Como puede apreciarse éstos son siempre superiores a la unidad, alcanzando el exponente α un valor máximo de 1.95, mientras que para tiempos de deposición prolongados parece que se estabiliza en torno a 1.3, coincidiendo con el valor de α medido para las muestras depositadas

en el reactor ECR. En el caso de las muestras crecidas dentro del plasma, los valores de α resultantes son $\alpha_1 = 1.3$ y $\alpha_2 = 0.6$.

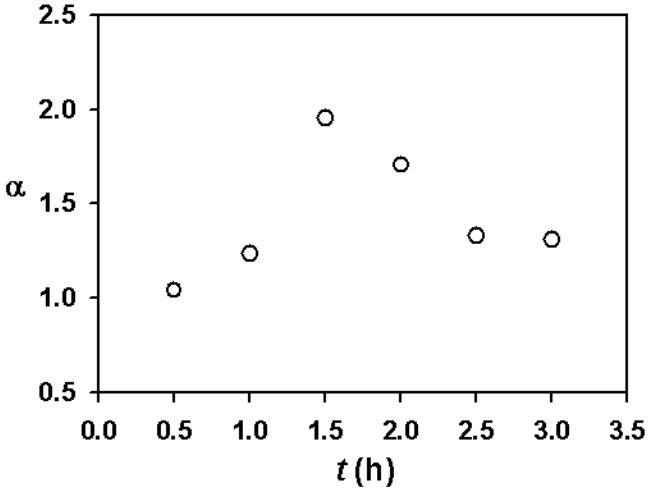

Figura 5.22: Evolución del exponente α con el tiempo de deposición para muestras depositadas en remoto (15 Pa, 120 W)

Los resultados obtenidos indican que tanto las muestras depositadas en remoto como en la descarga poseen características típicas del escalado anómalo, incluyendo valores $\alpha > 1$. El hecho de que tanto las muestras ECR como las muestras crecidas en el plasma de onda de superficie presenten un valor $\alpha \approx 1.3$ parece indicar que dicho valor está relacionado con la presencia de una estructura granular en las láminas. Teniendo esto en cuenta, las fluctuaciones detectadas en el exponente α para las muestras crecidas en remoto para tiempos intermedios de deposición podrían ser inestabilidades relacionadas con el desarrollo de estas estructuras, ya que el tiempo de deposición para el que se obtiene el valor de α más elevado coincidiría con la transición entre los dos regímenes de distinta dependencia de la rugosidad frente al tiempo. Por encima de este tiempo, la estructura granular aparece perfectamente desarrollada y se obtiene un valor de $\beta = 0.3$, el cual coincide con el obtenido en las muestras depositadas en el interior de la descarga. Las muestras depositadas en estas condiciones presentan una estructura granular bien desarrollada incluso para $t = 1$ min. Esta coincidencia confirmaría que el valor $\beta = 0.3$ obtenido de nuevo puede relacionarse con una situación en la que las columnas están plenamente desarrolladas. La presencia de una segunda pendiente en las curvas de densidad de potencia espectral para las muestras crecidas dentro del plasma podría estar relacionada, al igual que sucedía en el caso de las descargas de tipo ECR, con la existencia en la superficie de estructuras de mayor tamaño formadas por agregados granulares.

En este punto, cabe plantearse hasta qué punto la diferencia entre los valores de β obtenidos puede relacionarse con el tipo de partículas que están incidiendo en la superficie y/o con posibles procesos superficiales. En el caso de las muestras crecidas en el reactor ECR se obtenían valores globales del exponente $\beta = 0.58$, significativamente superiores a los obtenidos en la descarga de onda de superficie cuando la microestructura está desarrollada ($\beta = 0.3$). Los modelos discretos del proceso de crecimiento serán bastante útiles a la hora de interpretar estos resultados.

5.5 Simulación del proceso de crecimiento mediante técnicas de Monte Carlo

5.5.1 Introducción

Los modelos de deposición discretos suponen, desde el punto de vista teórico, una aproximación alternativa a las ecuaciones diferenciales estocásticas. En los modelos discretos, la morfología de una superficie crecida a partir de un sustrato plano se estudia mediante la simulación directa del proceso de deposición, normalmente a través de una descripción simplificada de este proceso.

En la bibliografía existen numerosos trabajos en los que se estudian tanto este tipo de modelos como su relación con las ecuaciones diferenciales estocásticas. Posiblemente una de las familias más estudiadas son los denominados modelos *solid-on-solid*.[14] En este tipo de simulaciones se supone que la lámina delgada crece sobre el sustrato sin dejar vacantes o poros en sus interior, y posiblemente el más citado de ellos sea el modelo de Das Sarma-Tamborenea.[10]

En los modelos *solid-on-solid* las partículas caen arbitrariamente sobre una superficie, modelizada generalmente como una matriz bidimensional NxN, de modo que la lámina se modela como una red cúbica sin vacantes. Tras llegar a la superficie las partículas difunden siguiendo un conjunto de reglas deterministas en función del entorno del punto de contacto.

En el modelo de Das Sarma-Tamborenea, tal y como se muestra en la Figura 5.23, las partículas incidentes tienen la posibilidad de difundir únicamente si en las posiciones vecinas es posible establecer un número de enlaces superior al de la posición actual. Por tanto, en el modelo de Lai-Das Sarma la difusión va a favorecer la deposición en las esquinas y los huecos de la superficie. En el caso de la situación representada en la Figura 5.23, la partícula 1 se moverá hacia la esquina, buscando

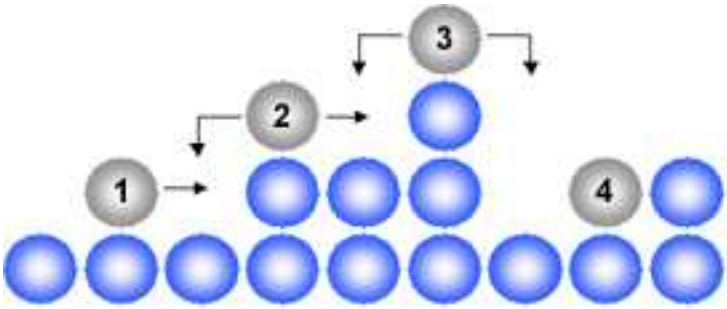

Figura 5.23: Modelo de Lai-Das Sarma

maximizar el número de vecinos, la partícula 3 puede situarse en cualquiera de las dos esquinas que tiene a ambos lados mientras que las partículas 2 y 4 van asimismo de aumentar su número de coordinación moviéndose a la posición lateral con la esquina.

Las superficies obtenidas mediante el modelo de Lai-Das Sarma se caracterizan por un exponente $\beta = 0.18$ en el caso 2D, y formalmente es posible demostrar una equivalencia entre el modelo y la ecuación estocástica:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -K\nabla^4 h + F + \eta$$

correspondiente al modelo MBE lineal.[11] Sin embargo, la situación cambia cuando se introduce una probabilidad de salto p. Cuando $p = 1$ se reproduce el modelo anteriormente descrito, mientras que para $p = 0$ la deposición es de tipo aleatorio.[10] El modelo de Das Sarma-Tamborenea no determinista[10] permite explorar un número mayor de situaciones, y desde el punto de vista del proceso de deposición la aparición de esta probabilidad de difusión p equivale a suponer que la difusión es un proceso térmicamente activado, de modo que la probabilidad de que una partícula difunda va a venir dada por una expresión de la forma:

$$p = \exp\left(-\frac{E_{act}}{k_B T}\right)$$

Si definimos la variable τ como

$$\tau = \frac{k_B T}{E_{act}}$$

entonces:

$$p = \exp\left(-\frac{1}{\tau}\right)$$

En la Figura 5.24 se presentan los exponentes β obtenidos en función del valor del parámetro τ a partir de la simulación del proceso de crecimiento usando el modelo

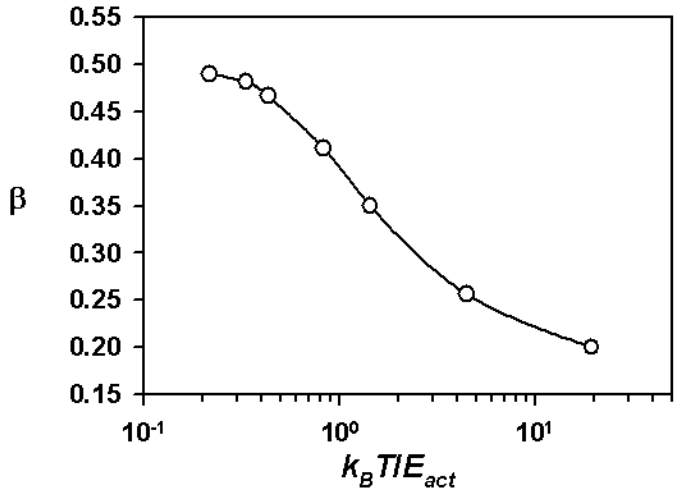

Figura 5.24: Variación del exponente β con la temperatura de acuerdo con el modelo de Lai-Das Sarma no determinista

de Das Sarma-Tamborenea no determinista. Los resultados ponen de manifiesto una variación continua del valor del exponente β obtenido en función del valor de esta variable. Si interpretamos el parámetro τ como una medida de la temperatura normalizada al valor de la energía de activación, de acuerdo con este modelo para valores elevados de este parámetro (es decir, temperaturas elevadas o una energía de activación muy baja)la difusión va a estar muy favorecida y por tanto los valores de β son pequeños, mientras que para valores pequeños la difusión es muy poco probable, las partículas tienden a fijarse a la superficie inmediatamente y por tanto se tiene un modo de crecimiento de tipo aleatorio.

Por tanto, en relación con nuestros resultados experimentales, los valores pequeños de β obtenidos, por ejemplo, en la deposición en el la descarga de microondas de onda de superficie ($\beta \leq 0.3$) implicarían una baja reactividad de los fragmentos incidentes, que permitiría una difusión elevada de las partículas sobre la superficie. En el caso de la deposición en el plasma de tipo ECR, las partículas serían más reactivas y por tanto la difusión superfical menos probable. No obstante, una explicación únicamente basada en los términos anteriores no es convincente para la situación ECR, donde las especies implicadas en la deposición del SiO_2 y el Si : C : H son tan diferentes.

Esta interpretación de los valores de β obtenidos basada en modelos de tipo *solid-on-solid* ha sido usada por otros autores en la bibliografía para explicar las variaciones en este exponente obtenidas experimentalmente. Sin embargo, uno de las limitaciones de este modelo es que es incapaz de proporcionar valores de β superiores a 0.5. En la bibliografía, existen autores que han tratado de superar

esta limitación introduciendo otro tipo de términos en el modelo. En el trabajo de Elsholz *et al.*,[7] por ejemplo, la energía de difusión se supone formada por la suma de una componente fija más una componente aleatoria. Variando arbitrariamente la importancia de esta componente es posible obtener valores de β superiores. La justificación de este término aleatorio es que en un material amorfo las distancias entre los átomos no están fijas, de modo que pueden producirse variaciones locales en la energía de activación que un modelo reticular es incapaz de reflejar. No obstante, desde el punto de vista del material, la posibilidad de variar de forma arbitraria el término aleatorio es bastante discutible, ya que incluso en los materiales amorfos las distancias de enlace en este tipo de materiales suele estar bien determinadas.

Uno de los principales inconvenientes de los modelos *solid-on-solid* es la no existencia de vacantes en su interior. Cuando la difusión es importante, en principio es posible esperar la formación de capas compactas. No obstante, conforme la movilidad de las partículas en la superficie disminuye es más probable que aumente la presencia de vacantes y por tanto aumente la porosidad.

El denominado modelo de deposición balística (*ballistic deposition* o BD) parte de esta premisa al proponer una cinética superficial caracterizada por la ausencia de difusión de las partículas incidentes, pero que permite la formación de vacantes en el interior del recubrimiento.[2] Las partículas que caen verticalmente sobre la superficie se unen a ésta en cuanto encuentran un vecino en su entorno, sin esperar a llegar a una esquina para depositarse. Así, en la Figura 5.25 se muestra una situación típica del modelo BD. A diferencia de los modelos *solid-on solid*, la partícula 3 no se deposita justo encima de la partícula situada debajo de ella, sino que permanece unida en la posición de la Figura al vecino situado a su izquierda. Dado que se supone un flujo de las partículas completamente perpendicular a las mismas y se desprecia la difusión superficial, el espacio situado bajo la partícula 3 va a permanecer como una vacante, de modo que el modelo BD da lugar al crecimiento de una capa de tipo poroso.

El modelo BD es conceptualmente opuesto a los modelos *solid-on-solid*, dado que la difusión no juega ningún papel. El exponente β calculado para este modelo es $\beta \sim 0.2$ para el caso 2D. Sin embargo, el modelo BD se basa en una incidencia normal de las partículas a la superficie. La consideración de una incidencia no normal de las mismas da lugar a la aparición de valores de β superiores. En el caso del modelo BD, existen trabajos en la bibliografía que indican que el valor de β obtenido para una función de distribución incidente de las partículas de tipo maxwelliano es $\beta \sim 0.6$,[25]

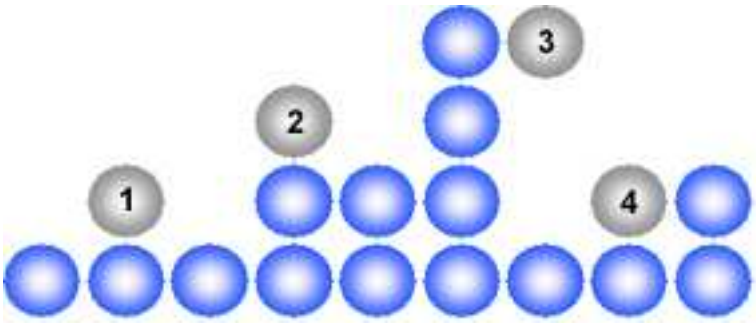

Figura 5.25: Modelo de deposición balística

mientras que en el caso de los modelos *solid-on-solid* el valor de este exponente es aún mayor.[26]

Por tanto, parece que es necesario tener en cuenta este tipo de efectos para explicar los exponentes β obtenidos experimentalmente. Ello está de acuerdo con el hecho de que los valores de α obtenidos a partir de la densidad de potencia espectral son superiores a la unidad. Como se ha planteado en el apartado anterior, estos valores de α elevados han sido atribuidos en la bibliografía a situaciones en las que el efecto sombra es importante.

5.5.2 Simulación del proceso de crecimiento en superficies con reactividad superficial: aproximación monoparticular

En el apartado anterior se ha puesto de manifiesto cómo las simulaciones discretas permiten dar una interpretación a los valores del exponente β obtenidos experimentalmente. No obstante, las interpretaciones de la variación del exponente β se basan en dos modelos distintos los cuales describen situaciones opuestas: los modelos *solid-on-solid* parecen ofrecer valores de los exponentes bajos a costa de no permitir la formación de vacantes. Esto correspondería con una situación en la que los procesos de difusión son importantes. Por otro lado, el modelo de deposición balística desprecia la difusión suponiendo que las partículas quedan fuertemente adsorbidas al llegar a la superficie.

El objetivo de este apartado es desarrollar un modelo intermedio que permita describir todo el rango de situaciones, de modo que puedan obtenerse con un mismo modelo diferentes valores del exponente de crecimiento y que, por tanto, permita extraer información a partir de los valores de β experimentales.

Descripción del modelo

La estructura del modelo es similar a lo descrito en el apartado anterior: el espacio de simulación está formado por una red tridimensional $N \times N \times M$, formada por una superficie de tamaño $N \times N$ sobre la que se produce el proceso de crecimiento, concretamente hasta formar un recubrimiento de M partículas de espesor, tal y como se describe en la Figura 5.26.

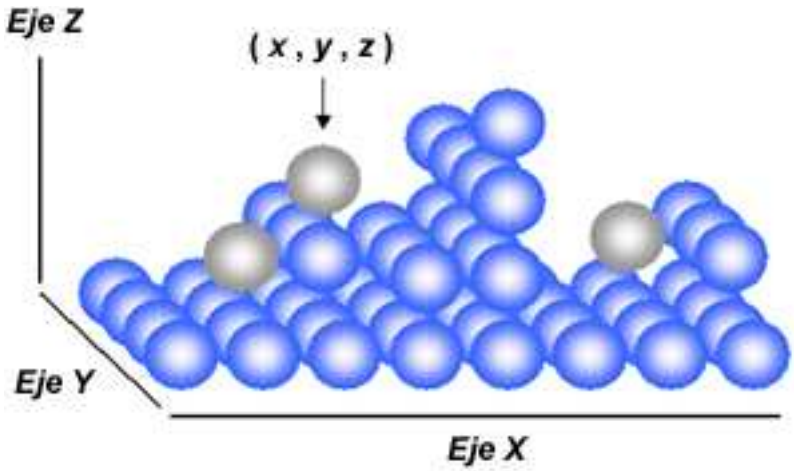

Figura 5.26: Esquema del modelo de deposición desarrollado

Las partículas incidentes que se adsorben en la superficie pueden difundir con una determinada probabilidad p entre sitios adyacentes un número determinado de veces hasta que la partícula por lo general se fija a la superficie o desorbe de la misma.

A partir de este esquema tan sencillo es posible incluir otro tipo de efectos, como por ejemplo:

- Distintas reglas de difusión: En el modelo de Lai-Das Sarma no determinista se considera una única energía de activación independientemente del entorno de la partícula. No obstante, es posible realizar descripciones más exactas del proceso de difusión que calculen la energía de activación del proceso teniendo en cuenta tanto el punto de activación del punto de partida como el de llegada. Asimismo, ampliando el cálculo de la energía de ligadura de la partícula teniendo en cuenta los segundos y terceros vecinos es posible tener en cuenta la existencia de potenciales de Schwoebel[2] que dificulten la difusión a través de terrazas en el material.

- Existencia de un coeficiente de pegado: es posible establecer una probabilidad de que las partículas incidentes se fijen sobre la superficie.

- Probabilidad de adsorción en función del entorno: la probabilidad de que la partícula incidente se adsorba puede ser modificada en función del número de vecinos.

- Función de distribución de las partículas incidentes: la mayoría de los modelos disponibles en la bibliografía suponen que las partículas llegan perpendiculares a la superficie. Es posible introducir una función de distribución que determine la probabilidad de que una partícula llegue con un ángulo determinado respecto a la vertical.

- Desorción: si la temperatura es lo suficientemente elevada los procesos de desorción pueden ser importantes. Es posible introducir la desorción a través de una probabilidad p considerando que este proceso está térmicamente activado. La probabilidad de desorción puede ser dependiente del entorno de la partícula, favoreciendo por ejemplo la desorción de las partículas con pocos átomos como primeros vecinos.

- Existencia de partículas de distinta naturaleza: es posible suponer la llegada de diferentes fragmentos con distinta cinética.

En la aproximación monoparticular se determina de forma aleatoria el punto de incidencia de la partícula y se sigue la evolución de ésta hasta que tiene lugar el proceso de fijación sobre la superficie. Durante este proceso se considera que el resto de las partículas se encuentran fijas sobre la superficie. Esta aproximación es sólo válida cuando la velocidad de deposición es muy baja, de modo que las partículas evolucionan de forma aislada sobre la misma.

Resultados: Modelo de deposición balística probabilístico

El modelo de deposición balística supone que las partículas se adsorben al entrar en contacto con un punto de la superficie. Este modelo lleva implícito dos suposiciones: la primera es que se desprecia la existencia de difusión, de modo que las partículas permanecen adsorbidas en el lugar de contacto. La segunda es que la probabilidad de pegado es igual a la unidad, esto es, todas las partículas se adsorben al primer contacto con la superficie. En esta sección presentamos una aplicación sencilla del

modelo anteriormente descrito al problema de la deposición balística, en la que se relajan estas dos hipótesis.

En primer lugar, en el modelo que planteamos permitimos a las partículas que se adsorben difundir con una probabilidad p dada por

$$p = \exp\left(-\frac{1}{\tau}\right)$$

siendo $\tau = k_B T / E_{act}$.

Por otra parte, introducimos un coeficiente de compacidad γ, de modo que las partículas que caen verticalmente tienen una probabilidad γ de adsorberse al entrar en contacto con la misma, independientemente de la existencia de vacantes por debajo de ellas. Si las partículas no se adsorben al primer contacto, éstas siguen su trayectoria descendente de modo que cada vez que entran en contacto con la superficie tienen una probabilidad γ de ser adsorbidas. Cuando la partícula llega a la posición más baja posible queda fijada sobre la misma. En el caso del modelo BD descrito en la sección anterior se tiene que $\gamma = 1$, de modo que las partículas incidentes se adsorben al alcanzar el primer punto de contacto con la superficie. En los modelos *solid-on-solid*, por el contrario, este coeficiente es muy bajo de modo que la partícula incidente desciende sin dejar que se formen vacantes entre ésta y la superficie. Esta situación correspondería a un valor $\gamma = 0$. Por tanto, variando el valor de este parámetro es posible fluctuar entre la situación típica del modelo BD y los modelos *solid-on-solid*. Hay que destacar, que la probabilidad de desorción, no considerada en este modelo sencillo, puede también jugar un papel muy importante a la hora de crear una selectividad en la adsorción que favorezca los sitios con un mayor número de enlaces libres.

En la Figura 5.27 se presentan los resultados del modelo en función del valor de γ para una situación en la que el efecto de la difusión es despreciable. Cuando $\gamma = 1$ se obtiene un comportamiento idéntico al del modelo de deposición balística, caracterizado por la existencia de dos zonas con distinto valor de β. Para tiempos de deposición pequeños, β evoluciona en el rango de 0.5-0.6 alcanzando un valor de 0.5 exacto en el caso de $\gamma = 0$. Dado que estamos en ausencia de difusión, el modelo en este caso recupera el comportamiento esperado de la deposición aleatoria. Conforme disminuye el valor de γ la transición de un régimen a otro se produce a espesores mayores, hasta que finalmente para $\gamma = 0$, en el caso de deposición aleatoria, tenemos una única pendiente de valor $\beta = \frac{1}{2}$, característica de este modelo. Los valores

de β para grandes espesores aparecen representados en la Figura interior: como puede apreciarse, la variación de los exponentes en función de γ es pequeña y están caracterizados por unos valores muy bajos, de modo que $0.1 < \beta < 0.2$.

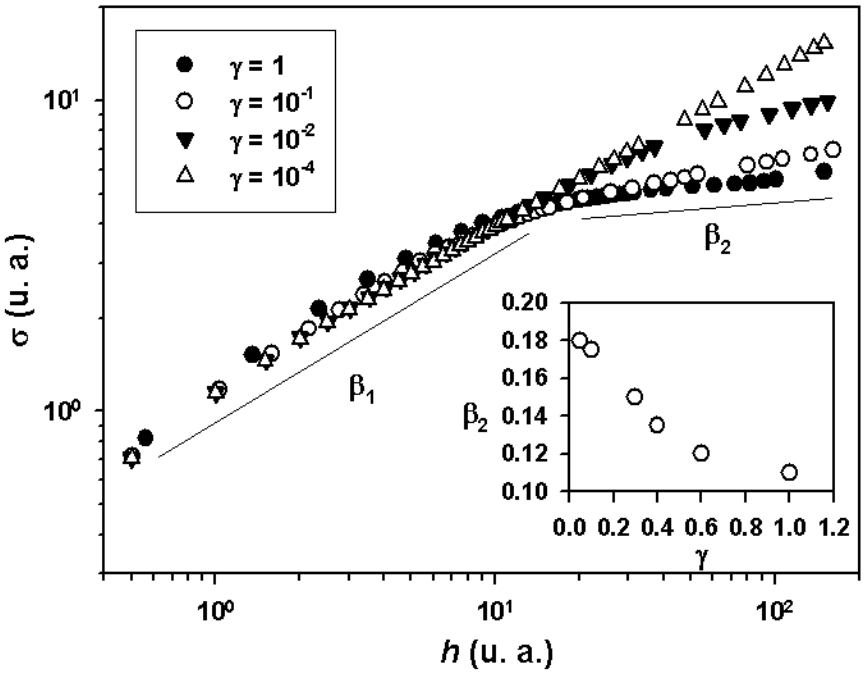

Figura 5.27: Evolución de la rugosidad frente al tiempo en ausencia de difusión para cuatro valores distintos del coeficiente γ. En la Figura interior se representan los valores del exponente β_2

De los resultados del modelo es posible extraer asimismo información de la densidad de la lámina delgada. Así, en la figura 5.28 se representa la variación de la densidad de las capas en unidades arbitrarias para un espesor constante, apreciándose cómo la difusión en superficie favorece la compacidad de las mismas. Es importante notar que de la Figura 5.28 únicamente tiene sentido fijarse en la tendencia, dado que debido no se ha tenido en cuenta la naturaleza de las partículas incidentes. Asimismo, de acuerdo con el modelo la densidad de las capas va a depender del espesor de las mismas. Como muestra la Figura 5.29, ésta disminuye inicialmente con el espesor hasta alcanzar un valor prácticamente constante.

Cuando se incluyen los efectos de la difusión, los valores de β obtenidos, salvo en el caso en el que $\gamma \ll$, de modo que estemos cerca de los modelos *solid-on-solid*, se mantienen en el rango entre 0.1 y 0.2. Por tanto, según nuestro modelo cuando se permite la presencia de vacantes en la superficie y un crecimiento lateral de la superficie el papel de la difusión en el valor de los exponentes es menor que el predicho por los modelos de crecimiento compacto. No obstante, la difusión sí que juega un

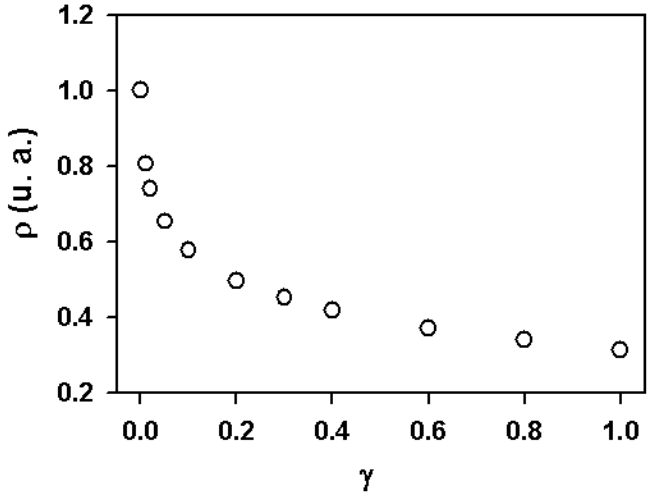

Figura 5.28: Variación de la densidad de la lámina simulada en función del coeficiente γ

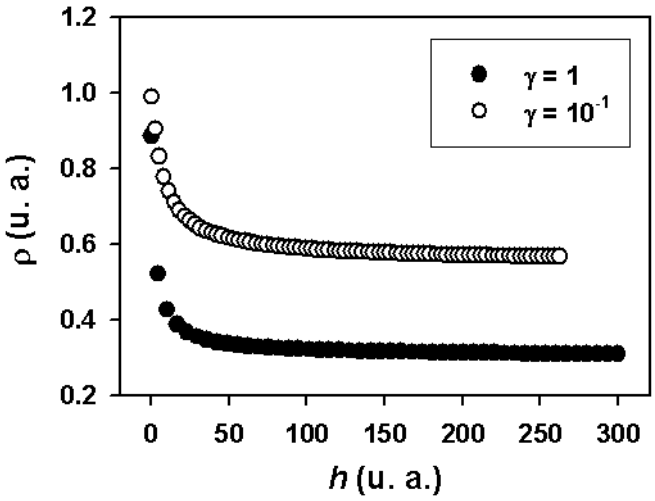

Figura 5.29: Variación de la densidad de la lámina con el espesor de la misma para distintos valores de γ

papel importante a la hora de determinar la compacidad de la capa. Al aumentar la difusión, se obtienen superficies más compactas, de modo que la densidad de las láminas, es mayor mientras más importante sea la difusión superficie.

Pese a su simplicidad, los resultados del modelo de deposición balística probabilístico permiten extraer algunas conclusiones acerca del significado de la variación del exponente β. Así, de acuerdo con el modelo la obtención de un valor de β elevado no tiene por qué indicar que nos encontremos en una situación donde la porosidad de las láminas sea elevada, dado que es en las condiciones características de los modelos *solid-on-solid* cuando se obtienen valores de β más elevados. Asimismo, se han logrado valores de β muy similares en condiciones en la que la importancia de la difusión es muy distinta. Por tanto, cabe concluir que los valores de β elevados parecen obtenerse únicamente en las condiciones de los modelos *solid-on-solid* donde los recubrimientos son compactos y a la vez la difusión es poco importante. Paradójicamente, estas situaciones son las contrarias a las que habitualmente se encuentran en la deposición asistida por plasma.

Resultados: Influencia de la función de distribución de las partículas incidentes

En el apartado anterior se han relajado las suposiciones del modelo de deposición balística suponiendo a existencia de un coeficiente de compacidad que permitía la disminución de la porosidad del recubrimiento y una probabilidad de difusión de las partículas adsorbidas. Sin embargo, se ha supuesto que las partículas llegan todas perpendiculares al sustrato. En condiciones reales de deposición es posible que las partículas lleguen a la superficie con diferentes ángulos. La existencia de una función de distribución de las partículas incidentes puede dar lugar a la aparición de procesos de *shadowing* que afecten a la microestructura y por tanto a la evolución de la rugosidad de la superficie en función del tiempo. Con el objetivo de estudiar la influencia de la orientación de los fragmentos que llegan a la superficie en el crecimiento de la capa, hemos introducido esta variable en el modelo resuelto en el capítulo anterior.

Para modelizar la función de distribución de las partículas incidentes hemos supuesto que ésta viene dada por una función de tipo Maxwelliana en la que las partículas poseen una velocidad dirigida hacia la superficie $\mathbf{v_0} = v_0\mathbf{e_z}$, de modo que

$f(\mathbf{v})$ viene dada por:

$$f(\mathbf{v}) = A \exp\left(-\frac{m(\mathbf{v}-\mathbf{v_0})^2}{2k_BT}\right) \tag{5.2}$$

A partir de esta expresión, la probabilidad de que una partícula incida sobre la superficie con un ángulo entre θ y $\theta + d\theta$, siendo θ es el ángulo que las partículas incidentes forman respecto a la vertical de la superficie, vendrá dada por:

$$f(\theta) = 2\pi \int_0^\infty dv v^2 \sin\theta f(\mathbf{v})$$

La probabilidad de que las partículas caigan con un ángulo θ menor que Θ, $P[\theta < \Theta]$, se obtendría integrando la expresión anterior:

$$F(\Theta) = P[\theta < \Theta] = \int_0^\Theta f(\theta) d\theta$$

Esta probabilidad $P[\theta < \Theta]$ va a depender del valor de la velocidad dirigida v_0. Para valores altos de v_0 la mayor parte de las partículas incidirán verticalmente sobre la superficie. En el caso $v_0 = 0$ la función de distribución será de tipo Maxwelliano. A partir de la ecuación (5.3), la probabilidad $P[\theta < \Theta]$ puede expresarse de forma analítica como:

$$P[\theta < \Theta] = 1 - \cos\Theta \frac{\exp\left(z^2\cos^2\Theta\right)\left[1 + \mathrm{erf}\left(z\cos\Theta\right)\right]}{\exp\left(z^2\right)\left[1 + \mathrm{erf}\left(z\right)\right]} \tag{5.3}$$

donde $\mathrm{erf}(x)$ es la función error y z es un parámetro adimensional definido como:

$$z^2 = \frac{Mv_0^2}{2k_BT}$$

es decir, es el cociente entre la energía cinética dirigida de las partículas y la energía térmica de las mismas. La probabilidad de que una partícula llegue con un ángulo entre θ y $\theta + d\theta$ vendrá dada por la derivada de la expresión anterior $F(\theta)$ y va a depender del parámetro z. En la Figura 5.30 se representa esta función para diferentes valores de z. Como puede apreciarse, la probabilidad de que la partícula llegue en ángulos próximos a la vertical aumenta evidentemente con el valor de este parámetro.

En la deposición asistida por plasma, cabe esperar que las partículas no incidan completamente verticales, sino que tengan una determinada distribución angular. Por tanto, para entender el proceso de deposición mediante este tipo de técnicas es importante estudiar el efecto que la distribución angular de partículas incidentes

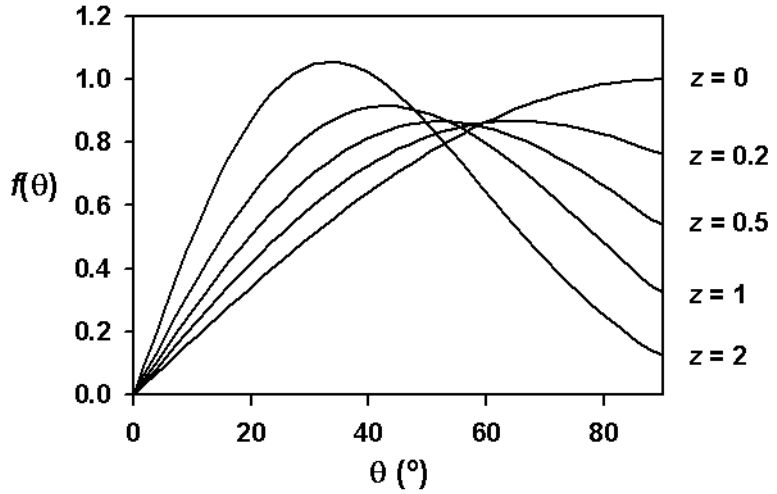

Figura 5.30: Densidad de probabilidad de incidencia con un ángulo θ respecto a la vertical en función del parámetro z definido en el texto

puede tener en el crecimiento de las láminas. En la Figura 5.31 se representa la evolución de la rugosidad con el tiempo de deposición para distintos valores del parámetro z. Cuando $z = 0$, se obtiene un valor de $\beta \sim 0.6$ de acuerdo con lo obtenido anteriormente en la bibliografía. Conforme z aumenta, la rugosidad de las capas disminuye de modo que aparecen dos zonas de comportamiento distinto, caracterizadas cada una de ellas por un valor de β distinto. En la primera región, el valor de β siempre está próximo a 0.5, mientras que el valor de β en el segundo estadío depende enormemente de la velocidad dirigida de la partícula z. En la Figura 5.32, se representan los valores de este exponente en función de z. Para $z = 2$ la situación está próxima a la incidencia vertical y se reobtiene un valor de β muy próximo al del modelo de deposición balística. Conforme z se reduce aumenta la probabilidad de que las partículas alcancen la superficie con un cierto ángulo y por tanto la influencia del efecto sombra sobre las capas.

Como es de esperar, la función de distribución de las partículas incidente no sólo afecta a los parámetros de escalado como puede ser el valor de β, sino que tiene una gran influencia en la microestructura de la capa. En la Figura 5.33 se presentan imágenes correspondientes a simulaciones de superficies obtenidas para distintos valores de z y como puede apreciarse para valores elevados de z aparece una estructura de tipo granular, mientras que para valores más pequeños de este parámetros las capas obtenidas no poseen una microestructura tan bien definida. Por tanto, de acuerdo con el modelo, el efecto sombra derivado de la incidencia no normal de las partículas es una posible causa de la aparición de este tipo de

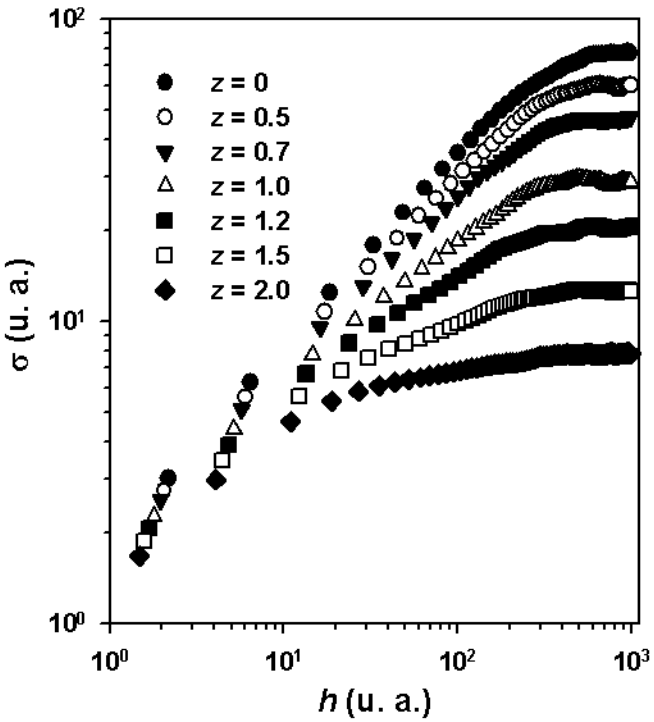

Figura 5.31: Influencia de la distribución angular de las partículas incidentes en la evolución de la rugosidad frente al tiempo ($N = 256$)

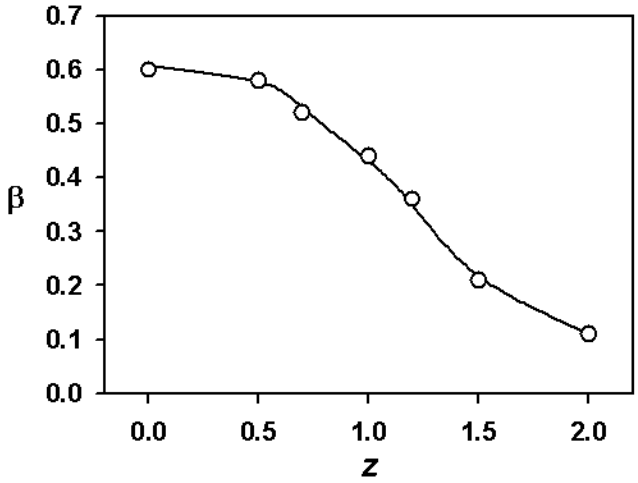

Figura 5.32: Variación del exponente β con la distribución angular de las partículas incidentes ($N = 256$)

microestructura granular.

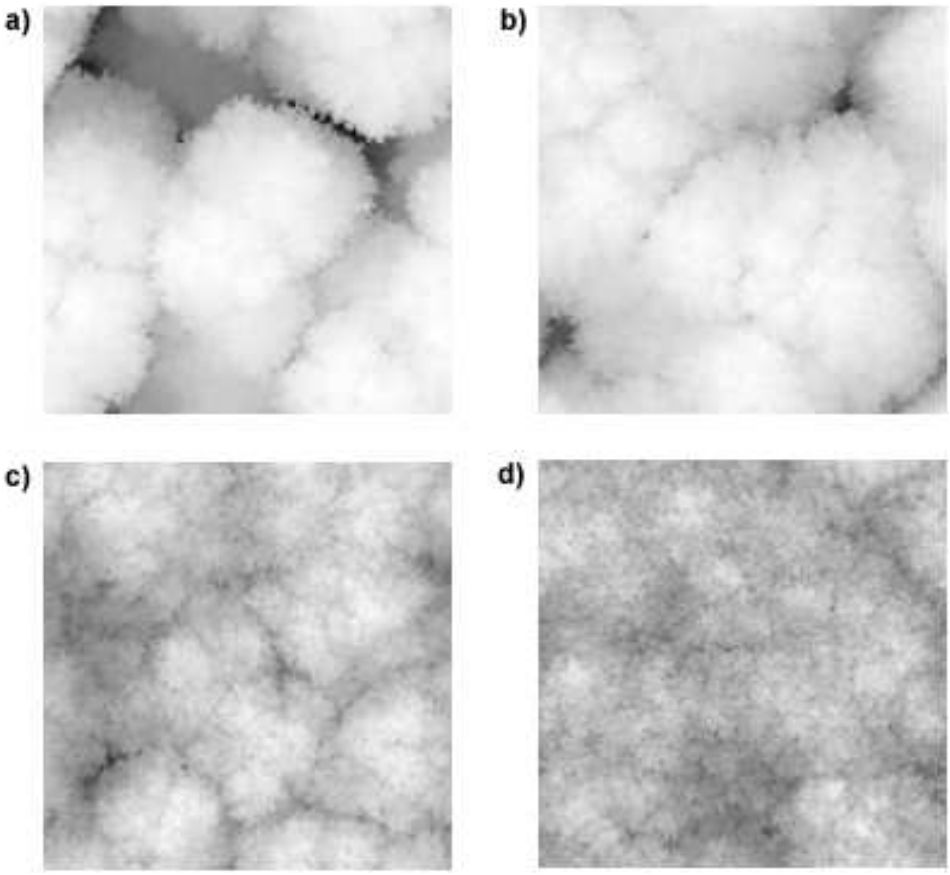

Figura 5.33: Influencia de la distribución angular de las partículas incidentes en la microestructura de superficies con idénticos espesores ($N = 256$)

Asimismo, en la Figura 5.34 se presentan imágenes correspondientes a distintos tiempos de simulación de una misma superficie, donde se aprecia la existencia de distintos estadíos en el crecimiento de la lámina delgada: a tiempos bajos se produce una etapa de crecimiento de granos en la que los granos crecen en altura y en grosor sin interaccionar prácticamente unos con otros. Por encima de un tamaño crítico los granos se van fundiendo unos con otros y se van rellenando los huecos, de modo que aparece una estructura granular más compacta. El primer estadío se caracteriza por poseer un valor de β muy elevado, y la duración del mismo, tal y como se ponía de manifiesto en la Figura 5.31, va a depender de la direccionalidad del flujo de partículas sobre la superficie. En el periodo de coalescencia de granos está caracterizado por valores de este exponente más pequeños.

Hay que destacar que el crecimiento lateral juega un papel esencial en la microestructura de la superficie. Este tipo de crecimientos es característico del modelo

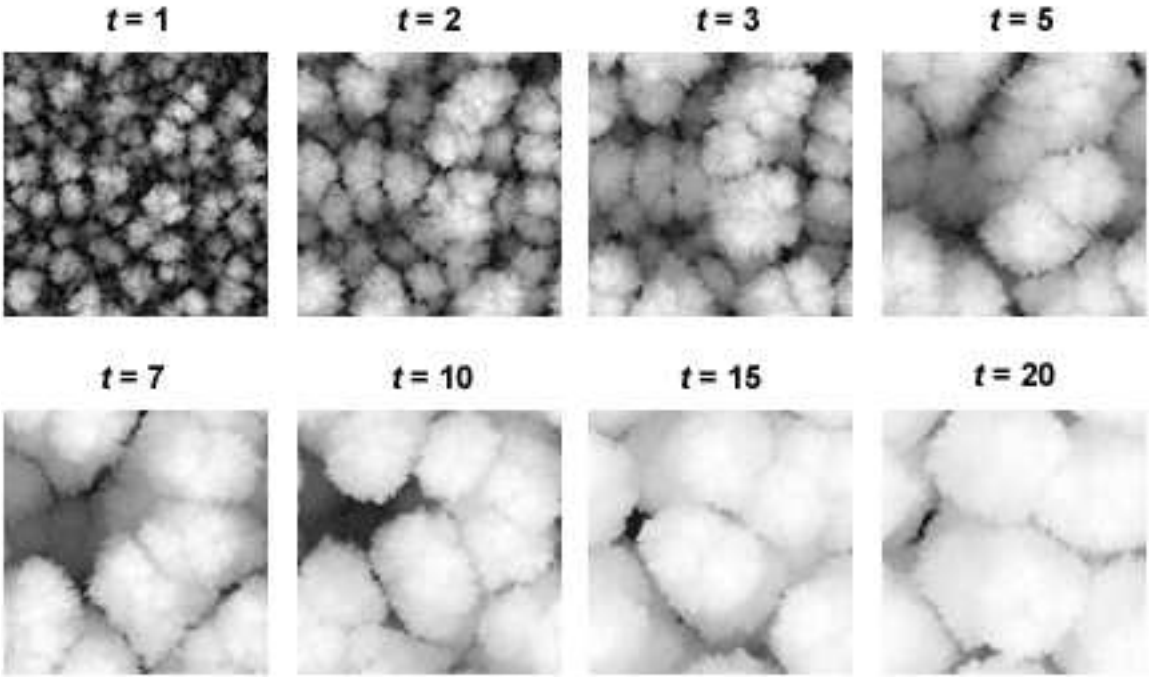

Figura 5.34: Variación de la topografía superficial en función del tiempo de simulación (unidades arbitrarias) ($N = 256$)

de deposición balística en el que se permite la formación de vacantes y la existencia de microporosidad en la lámina delgada.

Finalmente, la comparación entre los valores del exponente β para simulaciones realizadas para diferentes escalas laterales (es decir, diferentes valores de N) muestra que el valor de este exponente varía con la escala de medida (Fig. 5.35). Por tanto, las superficies simuladas presentan asimismo el escalado anómalo descrito para las muestras experimentales en este mismo Capítulo.

5.6 Conclusiones

El estudio de la variación de la rugosidad de las muestras de óxido de silicio y siliconas crecidas por PECVD indica que los postulados de la Teoría del Escalado Anómalo se satisfacen parcialmente, y que la rugosidad posee un comportamiento característico del escalado anómalo. Según se ha visto, las relaciones $\sigma \sim t^{\beta}$ y $\sigma \sim L^{\alpha}$ se satisfacen por separado, pero no así la relación de escala de Family-Vicsec.

Las láminas se caracterizan por tener una microestructura de tipo granular, y los valores elevados del exponente de crecimiento β, $\beta \approx 0.6$ en el caso del reactor ECR y los valores $\beta > 1$ obtenidos en el reactor de onda de superficie en remoto parecen estar asociados con la formación de este tipo de microestructura.

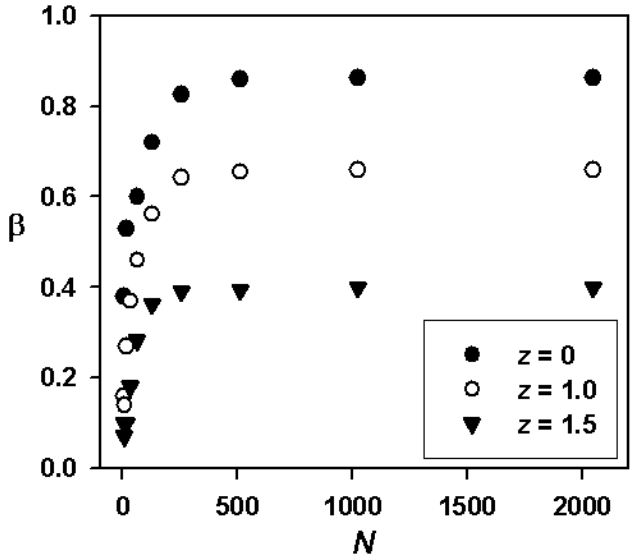

Figura 5.35: Variación del exponente β con la escala de simulación N para diferentes valores de la velocidad reducida z

Los estudios de densidad de potencia espectral de las láminas obtenidas muestran un índice de Fourier γ situado en torno a $\gamma \approx 3.5$, y por tanto, suponiendo que en la situación de escalado anómalo la relación

$$PSD(k) \sim k^{-\gamma}, \qquad \gamma = 2\alpha + d$$

fuese válida, los valores del exponente de rugosidad α verificarían siempre que $\alpha > 1$. De nuevo esta situación ha sido identificada en la bibliografía como característica del escalado anómalo.

Las simulaciones realizadas suponiendo el crecimiento de láminas con microporosidad y teniendo en cuenta la función de distribución angular de las partículas incidentes es capaz de reproducir parcialmente los resultados obtenidos. De este modo, el efecto sombra (*shadowing*) debido a una incidencia no normal de algunas de las partículas sería el responsable tanto de la aparición de la microestructura granular como de los valores elevados del exponente β obtenido. Finalmente, cabe destacar que el modelo predice asimisma la existencia de un escalado anómalo en este tipo de sistemas, de modo que los valores del exponente β obtenidos varían con la escala de medida.

Referencias

[1] S. M. Gates, Chem. Rev. **96**, 1519 (1996).

[2] A. L. Barabasi y H. E. Stanley, *Fractal Concepts in Surface Growth* (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).

[3] K. R. Bray y N. G. Parsons, Phys. Rev. E **65**, 035311 (2001).

[4] G. W. Collins, S. A. Letts, E. M. Fearon, R. L. McEachern y T. P. Bernat, Phys. Rev. Lett. **73**, 708 (1994).

[5] T. Karabacak, Y.-P. Zhao, G.-C. Wang y T. M. Lu, Phys. Rev. B **66**, 075329 (2002).

[6] F. Ojeda, R. Cuerno, R. Salvarezza y L. Vázquez, Phys. Rev. Lett. **84**, 3125 (2000).

[7] F. Elshotz, E. Schöll y A. Rosenfeld, Appl. Phys. Lett. **84**, 4167 (2004).

[8] C. S. Deo y D. J. Srolovitz, Phys. Rev. B **63**, 165411 (2001).

[9] F. Family y T. Vicsec, J. Phys. A **18**, L75 (1985); F. Family, Physica A **168**, 571 (1990).

[10] S. Das Sarma y P. Tamborenea, Phys. Rev. Lett. **66**, 325 (1991).

[11] Z.-F. Huang y B.-L. Gu, Phys. Rev. E **54**, 5935 (1996).

[12] M. Kardar, G. Parisi y Y.-C. Khang, Phys. Rev. Lett. **56**, 889 (1986).

[13] Z.-W. Lai y S. Das Sarma Phys. Rev. Lett. **66**, 2348 (1991).

[14] M. R. Wilby, D. D. Vvedensky y A. Zangwill, Phys. Rev. B **46**, 12896 (1992).

[15] H. A. Durand, K. Sekine, K. Etoh, K. Ito y I. Kotaoka, J. Appl. Phys. **84**, 2591 (1998).

[16] F. Biscarini, P. Samorí, O. Greco y R. Zamboni, Phys. Rev. Lett. **78**, 2389 (1997).

[17] N. G. van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry* (North Holland, Amsterdam, 1981).

[18] A. E. Lita y J. A. Sanchez Jr., Phys. Rev. B **61**, 7692 (2000).

[19] N. M. Hasan, J. J. Mallet, S. G. dos Santos Filho, A. A. Pasa y W. Schwarzacher, Phys. Rev. B **67**, 081401 (2003).

[20] J. M. Lopez, M. A. Rodríguez y R. Cuerno, Physica A **246**, 329 (1997).

[21] A. I. Oliva, J. L. Sacedón, E. Anguiano, M. Aguilar y J. A. Méndez, Surf. Sci. **417**, L1139 (1998).

[22] J. M. López, M. Castro y R. Gallego, Phys. Rev. Lett. **94**, 166103 (2005).

[23] M. Moisan y J. Pelletier (ed.), *Microwave Excited Plasmas* (Elsevier, Amsterdam, 1992).

[24] A. Barranco, J. Cotrino, F. Yubero, J. P. Espinós, J. Benítez, C. Clerc y A. R. González-Elipe, Thin Solid Films **401**, 150 (2001).

[25] J. Yu y J. G. Amar, Phys. Rev. E **66**, 021603 (2002).

[26] J. T. Drotar, Y.-P. Zhao, T. M. Lu y G. C. Wang, Phys. Rev. B **62**, 2118 (2000).

[27] J. Yu y J. G. Amar, Phys. Rev. E **65**, 021603 (2002).

Conclusiones

A continuación se presentan las conclusiones más importantes que pueden extraerse de esta memoria de Tesis:

Estudio teórico de las descargas de microondas de Ar/O_2

1. Se han elaborado modelos cinéticos de las descargas de Ar, O_2 y mezclas Ar/O_2. En el caso del Ar, se ha realizado una puesta al día de las secciones eficaces de excitación por impacto electrónico y se ha compilado un modelo colisional-radiativo de 32 niveles. En el caso del oxígeno, se ha realizado un modelo del oxígeno molecular que incluye las principales especies presentes en la descarga, el cual se ha acoplado a un modelo cinético del oxígeno atómico.

2. Se ha resuelto la ecuación de Boltzmann homogénea e independiente del tiempo en la aproximación de dos términos en el desarrollo en armónicos esféricos. Aparte de las colisiones elásticas e inelásticas con las partículas pesadas, se han tenido en cuenta las colisiones electrón-electrón. En el caso del argón, se ha estudiado la influencia que los estados excitados tienen en la forma de la función de distribución de energía de los electrones, encontrándose que ésta crece con la presión y que, por tanto, a la hora de realizar el balance de energía de los electrones en descargas de argón es necesario tener en cuenta los procesos de excitación entre estados excitados del mismo. En el caso del oxígeno, la ecuación de Boltzmann se ha resuelto teniendo en cuenta la contribución del oxígeno atómico. En consecuencia, tanto para el argón como para el oxígeno es necesario tener en cuenta la cinética de las partículas pesadas para obtener una descripción más aproximada de la cinética de los electrones.

3. Se ha desarrollado un modelo global para una descarga de microondas de tipo ECR a baja presión en Ar, O_2 y mezclas Ar/O_2. Mediante este modelo se

han obtenido la densidad electrónica, la temperatura electrónica y las poblaciones de las distintas especies en función de las condiciones experimentales de presión y potencia de microondas para un reactor de plasma de tipo SLAN. La comparación entre las poblaciones predichas por el modelo y medidas de espectroscopía óptica de emisión arrojan un buen ajuste entre las tendencias predichas por el modelo y las obtenidas experimentalmente.

4. El modelo global se ha aplicado a mezclas O_2/ClTMS usadas para la deposición asistida por plasma de láminas delgadas de SiO_2. Así, se ha estudiado en primer grado de aproximación la influencia que el precursor tiene en las descargas de Ar y O_2, obteniéndose que la introducción de aquél produce una disminución de la temperatura electrónica y un aumento de la densidad de electrones como consecuencia del menor umbral de ionización del ClTMS comparado con el Ar y el O_2. Asimismo, se ha tratado de identificar los mecanismos que controlan la velocidad de deposición en mezclas O_2/ClTMS. Los procesos que involucran al oxígeno atómico parecen dan cuenta de los cambios que se observan en la velocidad de deposición en función de la presión.

Estudio de la deposición de láminas delgadas en mezclas Ar/O_2/TMS

1. Se ha realizado la caracterización experimental de la descarga y las láminas delgadas crecidas en un reactor ECR de microondas a partir de mezclas Ar/O_2/TMS. El plasma ha sido estudiado mediante espectroscopía óptica de emisión y espectrometría de masas, mientras que las láminas delgadas han sido caracterizadas por FT-IR, XPS y AFM. Del análisis conjunto del plasma y las láminas delgadas se ha logrado relacionar las características del plasma con las de las capas depositadas y se ha propuesto un modelo del proceso de deposición.

2. Los resultados mediante espectrometría de masas en el plasma permiten identificar tres regiones distintas del proceso de deposición en función de la cantidad de oxígeno. En cada una de estas regiones predominan iones de distinta naturaleza: el oxígeno molecular es el ion más abundante en presencia de oxígeno, mientras que al reducir la cantidad de éste en la mezcla se vuelven predominantes los iones procedentes de fragmentos oxidados. Finalmente se forman fragmentos sin oxidar y compuestos con hidrógeno.

3. Del análisis de la descarga ha sido posible extraer información acerca de los procesos cinéticos que involucran al tetrametilsilano y las posibles reacciones que tiene lugar en el plasma y que son responsables de la formación de la lámina delgada. La disociación por impacto electrónico del TMS y la oxidación mediante el oxígeno molecular en volumen de estos fragmentos parecen ser dos procesos clave para este tipo de mezclas.

4. Se han obtenido láminas delgadas en un gran rango de composiciones, que abarcan desde SiO_2 a prácticamente Si:C:H. A diferencia de lo que sucede con otros precursores estudiados en la bibliografía, los espectros de infrarrojos indican que se ha logrado eliminar por completo la estructura Si-O-Si de las láminas con bajo contenido en oxígeno, lográndose estructuras de tipo Si-$(CH_3)_n$. Este cambio en la estructura del material se correlaciona con el cambio observado tanto en la velocidad de deposición como con el tipo de iones del plasma.

5. Se ha detectado una correlación muy clara entre la naturaleza de los iones presentes en la descarga, la composición de las láminas delgadas y la composición de la mezcla de reacción. En particular, la proporción de oxígeno-precursor parece ser el parámetro fundamental del que depende el cociente C/O de las muestras. En presencia de oxígeno, la velocidad de deposición parece estar controlada por la oxidación de los fragmentos de tetrametilsilano en volumen, mientras que en ausencia de oxígeno, es la disociación del TMS por impacto electrónico el proceso que parece controlar el crecimiento de la lámina delgada.

6. De los resultados anteriores, se ha propuesto un mecanismo en el que los procesos por impacto electrónico son el principal mecanismo de disociación del precursor. En función de la presencia de oxígeno, los fragmentos de precursor reaccionan en fase gaseosa, posiblemente con el oxígeno molecular para dar fragmentos parcialmente oxidados. Estos fragmentos serían los precursores de la lámina delgada, y en presencia de oxígeno se incorporarían a la superficie a través de reacciones de condensación, mientras que en ausencia del mismo lo harían directamente a través de enlace Si-C-Si.

Estudio de la topografía superficial de las láminas: teoría del escalado dinámico

1. Se ha realizado el estudio en función del tiempo de deposición y la escala de medida de la rugosidad de la superficie de láminas delgadas de SiO_2 y $SiO_xC_yH_z$ bajo distintas condiciones experimentales. Los resultados obtenidos se han analizado dentro del contexto de la teoría del escalado dinámico.

2. La rugosidad de las muestras depositadas en el reactor ECR de microondas posee un comportamiento con respecto al tiempo de deposición y a la escala de medida que no se ajusta totalmente a lo esperable de acuerdo con la teoría del escalado dinámico. Concretamente, las láminas presentan un escalado anómalo, en el que la evolución conjunta de la rugosidad con estos parámetros experimentales no satisface la relación de escala de Family-Vicsec, al encontrarse un valor del exponente de crecimiento β variable con la escala de medida y valores del exponente de crecimiento $\alpha > 1$.

3. La comparación con láminas delgadas de SiO_2 crecidas en una descarga de microondas de onda de superficie revela que estas muestras presentan asimismo este escalado anómalo. De los valores de los exponentes α y β obtenidos ($\alpha > 1$ y $\beta = 0.3$) y del análisis de la microestructura se ha deducido que los efectos de *shadowing* durante la formación de la estructura granular que se aprecia en las capas son probablemente los responsables de la aparición de este comportamiento anómalo observado.

4. El estudio de láminas delgadas crecidas en un reactor de microondas de onda de superficie muestra un comportamiento análogo al obtenido en el reactor ECR, caracterizado por la presencia de escalado anómalo. En el caso de las muestras crecidas en remoto en el reactor de onda de superficie, se han obtenido dos dependencias temporales distintas ($\beta_1 = 1.4$ y $\beta_2 = 0.3$), que han sido atribuidas al crecimiento y coalescencia de la estructura granular de la superficie de las láminas.

5. Se ha simulado el crecimiento de láminas delgadas mediante un método de Monte Carlo monoparticular. Mediante este modelo se ha estudiado la evolución de la rugosidad con el tiempo de deposición en función principalmente de tres parámetros: la probabilidad de pegado, la importancia de la difusión y la distribución angular de las partículas incidentes. Los resultados del modelo ponen

de manifiesto que para obtener valores altos de los exponentes, indicativos de un comportamiento anómalo, es necesario suponer una distribución angular y permitir la existencia de porosidad en las láminas delgadas.

6. El comportamiento obtenido en función del tiempo es semejante al obtenido experimentalmente, de modo que hay dos regímenes distintos en el crecimiento caracterizados por dos valores diferentes del exponente β, uno correspondiente al crecimiento individual de las estructuras superficiales y otro relacionado con la coalescencia de dichas estructuras. Asimismo, el modelo es capaz de reproducir la dependencia del exponente β con la escala de medida observada experimentalmente.

He took a deep breath. -Well, I am back -he said.

J. R. R. Tolkien