



UNIVERSITAT DE BARCELONA



DEPARTAMENT D ELECTRÒNICA
Facultat de Física

ANÁLISIS DE ÓXIDOS DE SILICIO
Y
ESTRUCTURAS MULTICAPA
PARA
APLICACIONES MICROELECTRÓNICAS

José Antonio Moreno Pastor

Barcelona, Septiembre de 2000

CAPÍTULO II

ANÁLISIS DE LA
ESPECTROSCOPIA INFRARROJA
DE CAPAS DIELECTRICAS

II.1 INTRODUCCIÓN

Como ya hemos comentado en el capítulo I, la espectroscopía de transmisión infrarroja es una técnica ampliamente usada como herramienta para obtener información cualitativa y cuantitativa acerca de la composición y la estructura de materiales semiconductores y dieléctricos. Interesantes propiedades físicas y microestructurales están relacionadas con los diferentes parámetros de las bandas de absorción del material: posición del máximo de la banda, anchura, perfil, intensidad, área, etc.

En la figura 1 se observan las diferentes regiones que componen el espectro electromagnético junto con los fenómenos de absorción que tienen lugar en cada una de ellas. Los electrones de las capas más internas de los átomos tienen frecuencias de oscilación alrededor de 10^{19} Hz, en la región de los rayos X. A frecuencias superiores, las ondas electromagnéticas no excitan ningún tipo de transición electrónica. A frecuencias algo inferiores, los electrones internos presentan fenómenos de resonancia y, a frecuencias menores a las de estas resonancias, los electrones internos contribuyen a la polarización del material. En la región del infrarrojo

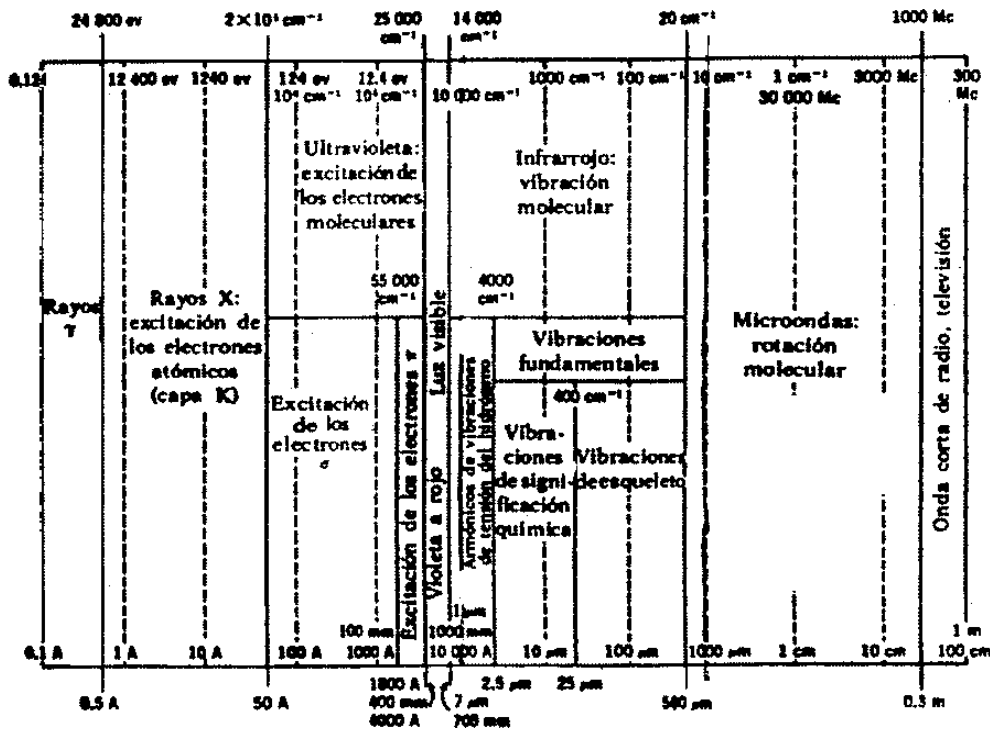


Figura 1. Regiones del espectro electromagnético y fenómenos de absorción que se producen en cada una de ellas.

próximo-visible-ultravioleta hay numerosos picos de absorción debidos a transiciones de los electrones entre las bandas de valencia y conducción (sólidos) o entre niveles de energía discretos (líquidos y gases). Por debajo de estas frecuencias de resonancia todos los electrones intervienen en la polarización. El resultado es la polarización electrónica, la cual contribuye con un cierto valor a la constante dieléctrica. Este valor de la constante dieléctrica, que nosotros simbolizaremos como ϵ_4 , es el que obtenemos en nuestras muestras con la medición elipsométrica del índice de refracción a frecuencias ópticas. En la región del infrarrojo medio-lejano aparecen resonancias ligadas a las vibraciones atómicas. A frecuencias inferiores se tiene la polarización iónica, con su propia contribución a la constante dieléctrica. La contribución de los dipolos permanentes se presenta en la región de las microondas (entre 10^6 y 10^8 Hz), cuya contribución es la polarización orientacional. El valor de la constante dieléctrica que resulta es el que simbolizamos con ϵ_s . Por último, sobre todo en materiales compuestos de diferentes fases aparecen fenómenos de relajación interfacial con frecuencias de pocos Hz debidos al desplazamiento de la carga atrapada en las interfases o dentro del propio dieléctrico.

Tanto la polarización electrónica como la iónica responden a fenómenos de resonancia, mientras que las otras descritas corresponden a fenómenos de relajación.

En el estudio de la estructura del óxido de silicio, la región que nos interesa es el infrarrojo medio (número de onda entre 400 y 4000 cm^{-1}), pues es donde se producen las absorciones por resonancia de los enlaces entre los átomos que contiene el óxido (Si, O e impurezas).

Los espectros de infrarrojo permiten identificar y analizar cuantitativamente los fenómenos de absorción correspondientes a cada tipo de vibración. La espectroscopía infrarroja puede dividirse en dos grandes tipos: la espectroscopía dispersiva y la interferométrica.

La composición del óxido de silicio suele ser medida a partir de la posición, perfil, área u otras características de los picos de IR [NAIMA85, GRUNT86, LANGE89, DEVIN92, STOLZ93]. La concentración de impurezas en el óxido se determina de manera habitual a partir de la posición e intensidad de sus resonancias en el espectro de infrarrojo [BRODS77, LUCOV83]. Recíprocamente, las diferencias entre los espectros de muestras diferentes se atribuyen normalmente a variaciones en las propiedades físicas de los materiales. Sin embargo, las características de los espectros de infrarrojo dependen notablemente de las

condiciones de la medida (transmisión o reflexión, ángulo de incidencia, polarización de la luz incidente), así como de los espesores y disposición de las diferentes capas en la multicapa en estudio. Los resultados experimentales son, en general, coherentes si nos limitamos a la comparación de muestras de espesores similares y medidas en condiciones experimentales similares. Sin embargo, las comparaciones entre los resultados de diferentes autores son siempre difíciles debido a la gran dispersión de valores relativos a posición, anchura, etc. de los picos. Una buena ilustración de este hecho la tenemos en el estudio del esfuerzo en capas de SiO₂ térmico a partir de la posición de la banda TO₃. La frecuencia del máximo de la banda de absorción del TO₃ para capas de SiO₂ térmico de 400 Å de espesor tras un recocido y la consiguiente relajación de la estructura es de unos 1075 cm⁻¹. Sin embargo, óxidos relajados con espesores de 1000 Å presentan una frecuencia de máximo de alrededor de 1084 cm⁻¹ y, para espesores de entre 4000 y 5000 Å, siempre después de un recocido, las frecuencias que se encuentran en la bibliografía están entre 1090 y 1095 cm⁻¹. Por todo ello, es necesario desarrollar métodos de simulación de espectros de infrarrojo que nos permitan determinar qué variaciones en los parámetros de las bandas experimentales son debidas a variaciones estructurales, y cuáles son debidas únicamente a las condiciones de medida o a los diferentes espesores y disposición de las capas en la muestra. A estas últimas nos referiremos en adelante con el nombre de **efectos geométricos**.

La sección 2 de este capítulo contiene los procedimientos de simulación de la transmitancia y reflectancia de estructuras multicapa para cualquier conjunto de condiciones de estudio (ángulo de incidencia, polarización, etc.) en función de las funciones dieléctricas de los diferentes materiales que la componen.

En la sección 3 presentamos los desarrollos analíticos de la reflectancia y transmitancia en función del espesor para capas delgadas. Estos desarrollos son muy útiles para la interpretación de las características de los espectros experimentales, así como para determinar la evolución de los mismos al variar el espesor.

Por otra parte, resulta conveniente disponer de una característica del material susceptible de ser medida directa o indirectamente de forma experimental, y que no se vea afectada por los efectos geométricos. Esta característica es la función dieléctrica. Para capas de menos de 500 D, es posible obtener la función dieléctrica de una capa depositada sobre un sustrato indefinido a partir de las aproximaciones de capa delgada descritos en la sección 3. Para

espesores mayores, dichas expresiones no son útiles. Es por ello que hemos investigado y desarrollado la manera de obtener la función dieléctrica a partir de los espectros experimentales.

En la sección 4 se analiza el estado de la cuestión de la obtención de la función dieléctrica y se describen las soluciones adoptadas y los procedimientos que hemos diseñado para el cálculo de la misma a partir de espectros experimentales.

Todos los procedimientos de cálculo que hemos desarrollado y que presentamos en este capítulo han sido incorporados a un programa informático desarrollado en lenguaje C++, al cual nos referiremos con el nombre de CAPAS. El programa CAPAS nos ha sido de gran ayuda en este trabajo para la caracterización de óxidos de silicio obtenidos mediante diferentes tecnologías, la cual exponemos en el capítulo IV.

II.2 CÁLCULO DE LA TRANSMITANCIA Y LA REFLECTANCIA DE UNA MULTICAPA

II.2.1 MATRICES DE TRANSFERENCIA DE LOS CAMPOS ELÉCTRICO Y MAGNÉTICO A TRAVÉS DE UNA MULTICAPA EN INCIDENCIA NORMAL

Supondremos nuestra muestra constituida por una colección de medios separados por superficies plano-paralelas y perpendiculares al eje z, tal como ilustra la figura 2. Centrémonos en la superficie S_1 de separación entre los medios l y l-1. En el caso de incidencia normal, los coeficientes de Fresnel de reflexión y transmisión de amplitudes complejas para el campo eléctrico vienen dados por las expresiones siguientes:

$$\rho_{l,l\&l} = \frac{n_l \&n_{l\&l}}{n_l \&n_{l\&l}}, \quad \tau_{l,l\&l} = \frac{2n_l}{n_l \&n_{l\&l}} \quad (1)$$

El campo en cada medio puede suponerse como superposición de dos ondas

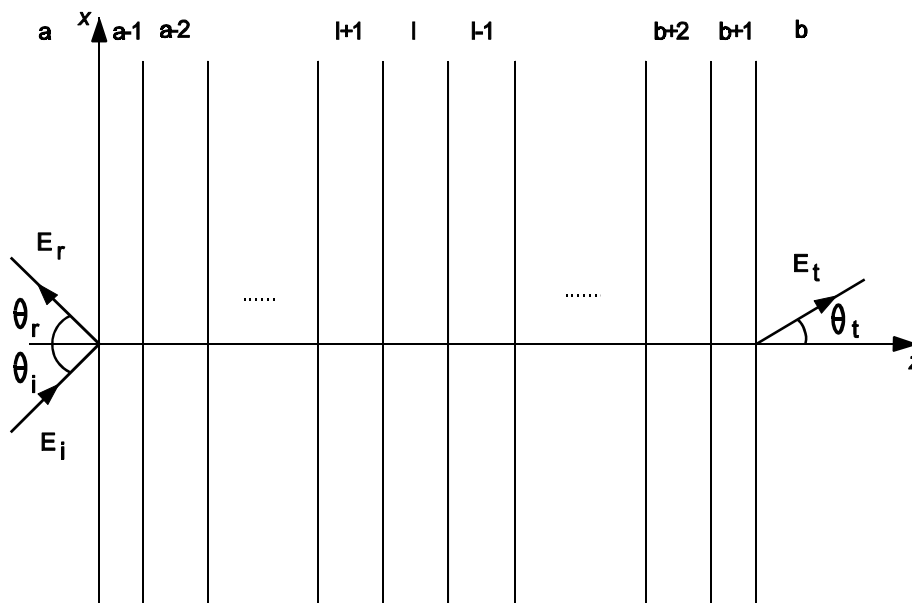


Figura 2. Multicapa genérica mostrando la disposición de los ejes de coordenadas utilizados en el texto así como la definición de los campos y ángulos incidente, reflejado y transmitido.

electromagnéticas: la onda progresiva \mathbf{E}^+ que se propaga en el sentido de las z positivas, y la onda regresiva \mathbf{E}^- que se propaga en sentido contrario. La transformación de dichos campos al atravesar una capa se puede descomponer en dos operaciones de transformación [HARBE85]:

a) Transformación a través de la superficie S_l de separación entre los medios adyacentes l y $l-1$:

$$\begin{pmatrix} E^+ \\ E^- \end{pmatrix}_{S_l} = \frac{1}{\tau_{l,l-1}} \begin{pmatrix} 1 & \rho_{l,l-1} \\ \rho_{l,l-1} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E^+ \\ E^- \end{pmatrix}_{S_{l-1}} \quad (2)$$

b) Transformación a través de la capa l :

$$\begin{pmatrix} E^+ \\ E^- \end{pmatrix}_{S_{l+1}} = \begin{pmatrix} \Phi_l & 0 \\ 0 & \Phi_l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E^+ \\ E^- \end{pmatrix}_{S_l} \quad (3)$$

siendo $\Phi_l = \exp(i(\omega/c)\mathbf{N}_l d_l)$.

Multiplicando todas las matrices de paso de superficie y de medio obtenemos la matriz de transferencia de la multicapa, la cual nos relaciona los campos en los medios extremos a, b de la multicapa. Suponiendo estos medios extremos semiindefinidos y llamando \mathbf{E}_i , \mathbf{E}_r y \mathbf{E}_t a los campos incidente, reflejado y transmitido por la multicapa, tenemos que,

$$\begin{pmatrix} E_i \\ E_r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_t \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4)$$

y dividiendo miembro a miembro la igualdad anterior por \mathbf{E}_i , obtenemos los coeficientes de transmisión y reflexión desde el medio a de incidencia:

$$t_{ab} = \frac{1}{T_{11}}, \quad r_{ab} = \frac{T_{21}}{T_{11}} \quad (5)$$

De manera análoga podemos obtener los coeficientes de transmisión y reflexión desde el medio b considerando la luz incidente por la cara posterior de la multicapa:

$$t_{ba}' = (T_{11}T_{22} + T_{12}T_{21})/T_{11}, \quad r_{ba}' = T_{12}/T_{11} \quad (6)$$

Estas expresiones nos permiten relacionar los campos en los medios extremos i, j de una pila de capas aunque no se trate de los medios de incidencia y de transmisión, es decir, eliminando la condición de que los medios sean semiindefinidos:

$$\begin{pmatrix} E_i \\ E_i' \end{pmatrix} = \frac{1}{t_{ij}} \begin{pmatrix} 1 & r_{ij} \\ r_{ij} & t_{ij}t_{ji} + r_{ij}r_{ji} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_j \\ E_j' \end{pmatrix} \quad (7)$$

En todo el desarrollo anterior se ha supuesto la condición de que las amplitudes de las ondas producidas por las reflexiones múltiples en las superficies de separación de los medios que componen la multicapa se suman de manera coherente, esto es, en fase. Ello es cierto si la longitud de onda λ de la radiación utilizada es mucho mayor que los espesores de las capas. En nuestro caso, las medidas de IR se realizan en el rango infrarrojo (λ del orden de μm), mientras que los sistemas de nuestro interés constan de capas de varios miles de angstroms de espesor como máximo. Por consiguiente, la condición de coherencia óptica se cumple para nuestras capas. En cambio, el substrato que soporta las capas tiene un espesor de varios centenares de μm . Un espesor tan grande destruye la coherencia óptica; por lo tanto, es preciso utilizar un tratamiento incoherente para el substrato: no se suman las amplitudes de las ondas, sino sus intensidades.

El procedimiento utilizado por nosotros para incluir la incoherencia óptica en nuestro formalismo matricial es el siguiente:

i) Dividimos la multicapa en pilas de capas con tratamiento coherente y calculamos los coeficientes de transmisión y reflexión de cada pila a partir de la matriz de transferencia de cada una de ellas.

ii) Eliminamos la influencia de la fase substituyendo en las matrices de transferencia (7) los coeficientes r y t por los cuadrados de sus módulos, para obtener reflectancias y transmitancias.

iii) En las capas incoherentes se toman los cuadrados de los módulos de los coeficientes r , t y ϕ

$$\frac{1}{|t_{ij}|^2} \begin{pmatrix} 1 & |r_{ji}|^2 \\ |r_{ij}|^2 & (|t_{ji}|^2 + |r_{ij}|^2) \end{pmatrix} \quad (8)$$

$$\frac{1}{|\phi_j|^2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & |\phi_j|^2 \end{pmatrix} \quad (9)$$

iv) Se evalúa el producto matricial completo con las matrices obtenidas.

v) Se calculan la transmitancia y reflectancia incoherentes:

$$T = 1/T_{11}, \quad R = T_{21}/T_{11}$$

II.2.2 GENERALIZACIÓN PARA INCIDENCIA A CUALQUIER ÁNGULO

Estudiaremos en primer lugar el comportamiento de una onda plana sinusoidal polarizada de forma que el vector \mathbf{A} (el campo eléctrico \mathbf{E} o el campo magnético \mathbf{H} según los casos) sea paralelo a la superficie S de separación entre dos medios. La dirección y el sentido de propagación vienen dados por el vector \mathbf{u} . En cada medio, la propagación viene gobernada por la ecuación de Helmholtz [JACKS80]:

$$\Delta \mathbf{A} + \gamma^2 \mathbf{A} = 0 \quad (10)$$

donde $\gamma^2 = -\omega^2 \mu \epsilon$, siendo ϵ la permitividad dieléctrica compleja y μ la permeabilidad magnética del material; o de otra forma, $\gamma = i(\omega/c)\mathbf{n}$ con \mathbf{n} el índice de refracción complejo del material.

Las soluciones de la ecuación de propagación son de la forma [JACKS80]:

$$A = A_0 \exp(\pm i \frac{\omega}{c} \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}) \quad (11)$$

escogiendo el signo según se trate de una onda progresiva o regresiva.

Para la incidencia en la superficie S son de aplicación las **leyes de Snell** [PANOF62]:

- Las direcciones de propagación de todas las ondas (incidente, reflejada y transmitida) son coplanarias.
- El ángulo de incidencia y el de reflexión son iguales.
- El ángulo de incidencia y el de transmisión están relacionados por:

$$n_c \sin\theta_c = n_d \sin\theta_d$$

Por tanto, todas las ondas **A** pueden escribirse en la forma

$$A = A_0 \exp(i \frac{\omega}{c} \mathbf{n} \cdot (y \sin\theta \pm z \cos\theta)) \quad (12)$$

Supongamos los medios c, d inmersos en una multicapa. Si α es el ángulo de incidencia desde el primer medio (medio a, normalmente aire) se cumple que

$$n_a \sin\alpha = \dots = n_c \sin\theta_c = n_d \sin\theta_d$$

y podemos reescribir

$$A = A_0 \exp(i \frac{\omega}{c} n_a y \sin\alpha) \exp(\pm i \frac{\omega}{c} \mathbf{n} z \cos\theta) \quad (13)$$

donde la primera exponencial solamente afecta como una fase variable siempre que n_a sea real, y no importará a la hora de calcular módulos. De ahora en adelante prescindiremos de este término. Fijémonos en la otra exponencial. Si definimos

$$N = n \cos\theta = \sqrt{n^2 - n_a^2 \sin^2\alpha} \quad (14)$$

ahora la onda se expresa por

$$A = A_0 \exp(i \frac{\omega}{c} N z) \quad (15)$$

fórmula análoga a la que se tiene para incidencia normal. El factor N se llama **índice de refracción generalizado** y, como hemos visto, su uso reduce el problema general al de incidencia normal.

Los coeficientes de reflexión y transmisión para los campos eléctrico y magnético en la superficie de separación de dos medios adyacentes a y b están definidos mediante las expresiones siguientes:

$$\rho_E = \frac{E_{r_0}}{E_{i_0}}, \quad \rho_H = \frac{H_{r_0}}{H_{i_0}} \quad (16)$$

$$\tau_E = \frac{E_{t_0}}{E_{i_0}}, \quad \tau_H = \frac{H_{t_0}}{H_{i_0}} \quad (17)$$

cumpléndose que $\rho_E = -\rho_H$ y $\tau_E = (\eta_b/\eta_a)\tau_H$, siendo $\eta = (\mu/\epsilon)^{1/2}$ la **impedancia intrínseca del medio** considerado, es decir, el cociente entre las amplitudes de los campos eléctrico y magnético.

Los coeficientes de reflexión y transmisión se relacionan con el ángulo de incidencia y con las impedancias de los medios mediante las ecuaciones de Fresnel [ISHIM91] para polarización s (campo eléctrico paralelo a la superficie) y para polarización p (campo magnético paralelo a la superficie):

Polarización s

$$\rho_E = \frac{\frac{1}{\eta_a} \cos\theta_a \& \frac{1}{\eta_b} \cos\theta_b}{\frac{1}{\eta_a} \cos\theta_a \% \frac{1}{\eta_b} \cos\theta_b} \quad (18)$$

$$\tau_E = \frac{2 \frac{1}{\eta_a} \cos\theta_a}{\frac{1}{\eta_a} \cos\theta_a \% \frac{1}{\eta_b} \cos\theta_b} \quad (19)$$

Polarización p

$$\tau_E = \frac{2\eta_a \cos\theta_a}{\eta_a \cos\theta_a \% \eta_b \cos\theta_b} \quad (20)$$

$$\rho_H = \frac{\eta_a \cos\theta_a \& \eta_b \cos\theta_b}{\eta_a \cos\theta_a \% \eta_b \cos\theta_b} \quad (21)$$

Vemos que, para ambos tipos de polarización, las expresiones anteriores son formalmente idénticas salvo la substitución de impedancias por admitancias. Ello nos lleva a definir unos *índices equivalentes* $\hat{\eta}$ de la forma:

$$\hat{\eta} = N/\mu \quad \text{para polarización s}$$

$$\hat{\eta} = N/\varepsilon \quad \text{para polarización } p$$

con μ, ε la permeabilidad magnética y la permitividad dieléctrica relativas del material respectivamente, lo cual nos permite escribir las leyes de Fresnel de una misma forma para ambos tipos de polarización y para cualquier ángulo de incidencia:

$$\rho = \frac{\hat{\eta}_a \& \hat{\eta}_b}{\hat{\eta}_a \% \hat{\eta}_b}, \quad \tau = \frac{2\hat{\eta}_a}{\hat{\eta}_a \% \hat{\eta}_b} \quad (22)$$

Estas expresiones son formalmente idénticas a las de incidencia normal, salvo la puntualización de que para polarización *s* nos proporcionan ρ_E, τ_E mientras que para polarización *p* dan ρ_H, τ_H .

El formalismo presentado hasta aquí permite realizar el cálculo de la transmitancia y la reflectancia de una multicapa cualquiera en cualquier conjunto de condiciones de medida, y es la base para todos los procedimientos de cálculo de la función dieléctrica que se presentan en la sección 4. A partir de estas expresiones, hemos desarrollado nuestro programa de cálculo para espectroscopía infrarroja CAPAS. Se trata de un programa de simulación versátil y con múltiples aplicaciones, entre las cuales se encuentra la posibilidad de desconvolucionar los efectos geométricos en las medidas experimentales, la obtención a partir de ellas de la función dieléctrica de cualquiera de las capas o la elección de la disposición experimental más adecuada para las medidas a efectuar.

II.3 DESARROLLOS ANALÍTICOS DE R Y T PARA CAPAS DELGADAS

II.3.1 DESARROLLOS DE TAYLOR EN FUNCIÓN DEL ESPESOR

El procedimiento descrito en los subapartados anteriores permite el cálculo de la transmitancia y la reflectancia de una pila genérica de capas en una disposición cualquiera. Es por consiguiente, un procedimiento general y versátil. No obstante, resulta conveniente disponer de expresiones analíticas sencillas que permitan analizar la influencia de diversos parámetros en los espectros. Por otra parte, el formalismo matricial no permite obtener la función dieléctrica a partir de los espectros experimentales de una forma analítica, requiriendo un procesamiento numérico. Por todo ello, hemos desarrollado en serie de Taylor hasta segundo orden las expresiones analíticas de R y T y particularizado finalmente para el caso habitual de una capa delgada sobre un sustrato semiindefinido [MOREN92].

Consideremos una multicapa que finaliza en un sustrato semiindefinido y supongamos que estamos interesados en el estudio de una cierta capa x , es decir, deseamos obtener su respuesta dieléctrica conocida su respuesta óptica (T y/o R), o bien queremos estudiar la influencia de los parámetros de esa capa en el espectro de la multicapa ¹.

Mediante el método matricial podemos obtener los coeficientes de transmisión y reflexión, los cuales adoptan la forma general siguiente:

$$\mathbf{t}_{as} = \frac{A \Phi_x}{A + B \Phi_x^2}, \quad \mathbf{r}_{as} = \frac{C + D \Phi_x^2}{A + B \Phi_x^2} \quad (23)$$

El espesor d_x de la capa solamente interviene en el parámetro $\Phi_x = \exp(iN_x(\omega/c)d_x)$. Si definimos $\delta_x = (\omega/c)d_x$ y derivamos \mathbf{t}_{ab} y \mathbf{r}_{ab} respecto de δ_x obtenemos los siguientes desarrollos de Taylor de segundo orden:

¹ Para el seguimiento del razonamiento puede ser de utilidad la figura 2 de la sección II.2.1

$$t_{ab} = T_0 \left[1 - \frac{T_1 N_x \delta_x}{2} \left(i + \frac{1}{2} T_2 N_x \delta_x \right) \right] \quad (24)$$

$$r_{ab} = R_0 \left[1 - \frac{R_1 N_x \delta_x}{2} \left(i + \frac{1}{2} R_2 N_x \delta_x \right) \right] \quad (25)$$

y a partir de estas expresiones, la transmitancia y la reflectancia quedan escritas de la siguiente forma:

$$T_{as} = T_0^2 \left[1 - 2 \operatorname{Im} [T_1 N_x] \delta_x + (T_1 N_x)^2 + \operatorname{Re} [T_1 T_2 N_x^2] \delta_x^2 \right] \operatorname{Re} \left[\frac{\eta_s}{\eta_a} \right] \quad (26)$$

$$R_{as} = R_0^2 \left[1 - 2 \operatorname{Im} [R_1 N_x] \delta_x + (R_1 N_x)^2 + \operatorname{Re} [R_1 R_2 N_x^2] \delta_x^2 \right] \quad (27)$$

Para el caso de una única capa delgada sobre substrato semiindefinido se tiene que:

$$\begin{aligned} A &= t_{ax} t_{xs}, & B &= r_{ax} r_{xs}, \\ C &= r_{ax}, & D &= r_{xs} \end{aligned}$$

con t_{ij} y r_{ij} los coef. de Fresnel obtenidos por el formalismo matricial aplicado a los medios comprendidos entre el i y el j . El subíndice a corresponde al primer medio (el aire, en general), s corresponde al último medio (el substrato) y x a la capa en estudio. Substituyendo estos valores en las expresiones anteriores y tras laboriosos cálculos se obtienen los coeficientes del desarrollo:

$$T_0 = \frac{2\hat{\eta}_a}{\hat{\eta}_a + \hat{\eta}_s} \quad (28)$$

$$T_1 = \left(\frac{\hat{n}_s \& \hat{n}_x}{\hat{n}_x \& \hat{n}_a} \right) \frac{T_0}{2} \quad (29)$$

$$T_2 = \frac{2T_1^2 \& 1}{T_1} \quad (30)$$

$$R_0 = \frac{\hat{n}_a \& \hat{n}_s}{\hat{n}_a \& \hat{n}_s} \quad (31)$$

$$R_1 = \frac{2 \hat{n}_a (\hat{n}_x^2 \& \hat{n}_s^2)}{\hat{n}_x (\hat{n}_a \& \hat{n}_s)^2} R_0 \quad (32)$$

$$R_2 = 2T_1 \quad (33)$$

Si nos fijamos en los coeficientes R_0 y T_0 , observamos que las aproximaciones de orden cero nos devuelven las expresiones de la transmitancia y reflectancia del sistema aire/substrato, tal y como cabía esperar, dado que se trata del límite $d_x=0$.

II.3.2 APROXIMACIONES DE 1^{er} ORDEN

La función dieléctrica compleja de la capa x es $\epsilon_x = \epsilon_x' + i\epsilon_x''$. Teniendo en cuenta las definiciones del índice equivalente para polarización s y para polarización p se obtienen tras algunos cálculos y simplificaciones las expresiones analíticas aproximadas a primer orden para R y T en función del espesor de la capa:

$$T_{as}^{(s)} = \frac{4N_s \cos\theta}{\cos\theta \& N_s} \left(1 \& \frac{2\epsilon_x''}{\cos\theta \& N_s} \delta_x \right) \quad (34)$$

$$R_{as}^{(s)} = \left(\frac{\cos\theta \& N_s}{\cos\theta \% N_s} \right)^2 \left(1 \% \frac{4\cos\theta \epsilon_x}{\epsilon_s \& 1} \delta_x \right) \quad (35)$$

$$T_{as}^{(p)} = \frac{4N_s \cos\theta}{\left(\cos\theta \% \frac{N_s}{\epsilon_s} \right)^2} \left(1 \& 2 \frac{Im[\epsilon_x] \frac{N_s}{\epsilon_s} \cos\theta \% Im\left[\frac{1}{\epsilon_x} \right] \sin^2\theta}{\cos\theta \% \frac{N_s}{\epsilon_s}} \delta_x \right) \quad (36)$$

$$R_{as}^{(p)} = \left(\frac{\cos\theta \& \frac{N_s}{\epsilon_s}}{\cos\theta \% \frac{N_s}{\epsilon_s}} \right)^2 \left(1 \% 4 \cos\theta \frac{Im[\epsilon_x] \frac{N_s}{\epsilon_s} \& Im\left[\frac{1}{\epsilon_x} \right] \sin^2\theta}{\cos^2\theta \& \frac{N_s^2}{\epsilon_s^2}} \delta_x \right) \quad (37)$$

N_s y ϵ_s son el índice generalizado y la función dieléctrica del sustrato, respectivamente, y θ es el ángulo de incidencia en la superficie aire/capa. Los superíndices s y p hacen referencia al tipo de polarización.

Estas expresiones son muy interesantes, pues nos aportan rápidamente información cualitativa sobre la evolución de los espectros de transmisión y reflexión en función de diversos parámetros. En primer lugar, las expresiones de polarización p se reducen a las correspondientes a la polarización s en el caso de incidencia normal, tal como era de esperar. Por otra parte, observamos fácilmente que, al incrementarse el espesor de la capa, crecen los valores de la reflectancia y decrecen los de la transmitancia respecto de los que tenían en ausencia de capa (límite de espesor 0).

Para ambos tipos de polarizaciones, la transmitancia (respect. la reflectancia) pasa por un mínimo (respect. un máximo) para aquellas frecuencias en las cuales la parte imaginaria de la función dieléctrica ϵ_x'' alcanza un máximo, es decir, en sus polos, como corresponde a los

modos de vibración transversales ópticos (TO), en los cuales las vibraciones son paralelas a la superficie.

Para polarización p , aparecen nuevos extremos relativos de R y T , esta vez en las posiciones de los ceros o mínimos de la ϵ_x'' , merced al término con $\text{Im}[-1/\epsilon_x]$. Estas frecuencias corresponden a los modos de vibración longitudinales ópticos (LO), que sólo aparecen en el caso de incidencia no normal y polarización p , y que involucran vibraciones normales a la superficie de la capa. Este fenómeno fue descrito primeramente por Berreman para capas delgadas de cristales cúbicos [BERRE63].

Una característica muy interesante de las expresiones analíticas aproximadas a primer orden es que, en el caso de polarización s o incidencia normal, es posible despejar la ϵ'' , lo cual permite calcularla a partir de una sola medida de R o T . Volveremos sobre esta cuestión en el apartado II.3.5.

II.3.3 APROXIMACIONES DE 2º ORDEN

De manera análoga al apartado anterior, si bien con cálculos más laboriosos, se llega a las expresiones analíticas aproximadas de segundo orden:

$$T_{as}^{(s)} = \frac{4N_s \cos\theta}{\cos\theta N_s} \left(1 + \frac{2\epsilon_x''}{\cos\theta N_s} \delta_x + \frac{3\epsilon_x''^2 + (\epsilon_x'')^2 (1 - \epsilon_s') \epsilon_x' (N_s \cos\theta \sin^2\theta)^2}{(\cos\theta N_s)^2} \delta^2 \right) \quad (38)$$

$$R_{as}^{(s)} = \left(\frac{\cos\theta N_s}{\cos\theta N_s} \right)^2 \left(1 - \frac{4\cos\theta \epsilon_x''}{\epsilon_s + 1} \delta_x + \frac{4N_s \cos\theta}{(\epsilon_s + 1)^2} \left(\epsilon_x''^2 + (\epsilon_x'')^2 + (1 - \epsilon_s') \epsilon_x' \epsilon_s' \right) \delta^2 \right) \quad (39)$$

$$T_{as}^{(p)} = \frac{4N_s \cos\theta}{\left(\cos\theta \frac{N_s}{\epsilon_s}\right)^2} \left(1 + 2 \frac{\operatorname{Im}[\epsilon_x] \frac{N_s}{\epsilon_s} \cos\theta \operatorname{Im}\left[\frac{1}{\epsilon_x}\right] \sin^2\theta}{\cos\theta \frac{N_s}{\epsilon_s}} \delta_x + \frac{(3\epsilon_x)^2 + \epsilon_x^2}{(\cos\theta \frac{N_s}{\epsilon_s})^2} Q_T[\xi] P[\xi] + 1 \right) \delta_x^2 \quad (40)$$

$$R_{as}^{(p)} = \left(\frac{\cos\theta \frac{N_s}{\epsilon_s}}{\cos\theta \frac{N_s}{\epsilon_s}} \right)^2 \left(1 + 4 \cos\theta \frac{\operatorname{Im}[\epsilon_x] \frac{N_s}{\epsilon_s} \operatorname{Im}\left[\frac{1}{\epsilon_x}\right] \sin^2\theta}{\cos^2\theta \frac{N_s^2}{\epsilon_s^2}} \delta_x + \frac{4 \frac{N_s}{\epsilon_s} \cos\theta (\epsilon_x^2) Q_R[\xi] \epsilon_x^2 Q_R[\xi] + \epsilon_x^2 P[\xi]}{\left(\cos^2\theta \frac{N_s^2}{\epsilon_s^2}\right)^2} \delta_x^2 \right) \quad (41)$$

donde

$$\xi = \frac{\sin^2\theta}{\epsilon_x^2} \quad (42)$$

$$P[\xi] = \cos^2\theta \frac{N_s^2}{\epsilon_s^2} + 2\xi \quad (43)$$

$$Q_T[\xi] = \left(\frac{N_s}{\epsilon_s} \cos\theta + \xi \right)^2 \quad (44)$$

$$Q_R[\xi] = \frac{N_s^2}{\epsilon_s^2} \cos^2\theta + \left(\frac{N_s^2}{\epsilon_s^2} + \cos^2\theta \right) \xi + \xi^2 \quad (45)$$

II.3.4 RANGO DE VALIDEZ DE LAS APROXIMACIONES

Con el objeto de comprobar hasta qué punto las aproximaciones de primer y segundo orden nos permiten calcular la transmitancia y la reflectancia experimentales, hemos comparado los espectros obtenidos a partir de estas aproximaciones con los correspondientes a capas de óxido de silicio estequiométrico de 10 y de 100 nm de espesor medidos en incidencia normal. Estos últimos han sido calculados mediante el método matricial a partir del conocimiento de la función dieléctrica del material ².

En las gráficas 3 y 4 presentamos las transmitancias aproximada y exacta para las capas de 10 y 100 nm. de espesor, respectivamente. Asimismo, las gráficas 5 y 6 muestran las reflectancias aproximada y exacta correspondientes a dichas capas.

Para la capa de 10 nm. se obtienen muy buenos resultados tanto para la transmitancia como para la reflectancia incluso con la aproximación de primer orden. Para la capa de 100 nm. la transmitancia calculada con la aproximación de segundo orden es todavía muy semejante a la real; en cambio, la obtenida con la aproximación de primer orden ya proporciona un pico visiblemente más alto. Las aproximaciones de primer y segundo orden para la reflectancia son muy buenas también para la capa de 10 nm. Sin embargo, la reflectancia aproximada a segundo orden resulta ser peor que la de primer orden. El mismo comportamiento se observa para la capa de 100 nm., aunque en este caso las aproximaciones no se acercan tanto al espectro real.

Lo más corriente es medir espectros de transmitancia, dado que con ellos se puede realizar un análisis cuantitativo de la absorción de las muestras de manera más directa que con los espectros de reflectancia. Es por ello que estamos principalmente interesados en obtener buenas aproximaciones para la transmitancia.

² *La función dieléctrica ha sido obtenida ajustando la transmitancia experimental de una capa de 250 nm. de espesor de óxido de silicio crecido térmicamente. Los procedimientos de ajuste utilizados están contenidos en nuestro programa CAPAS y se describen en la sección 4.4 de este capítulo.*

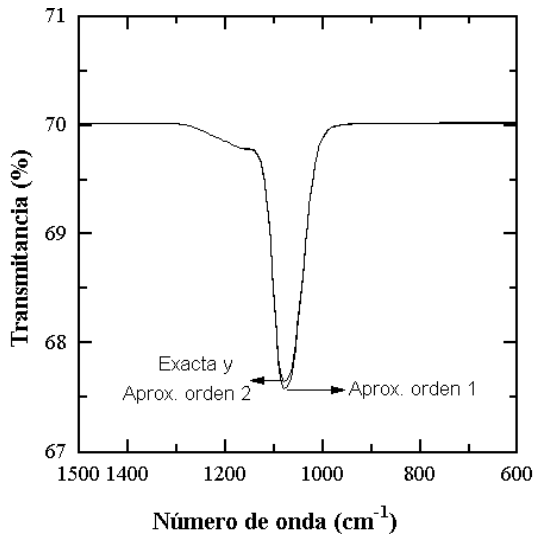


Figura 3. Transmitancia capa 10 nm.

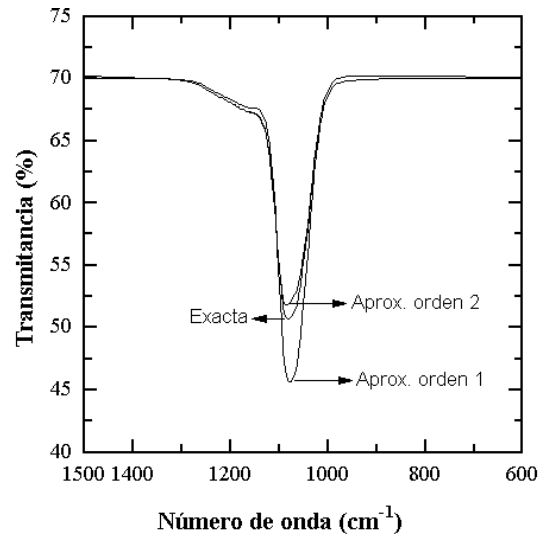


Figura 4. Transmitancia capa 100 nm.

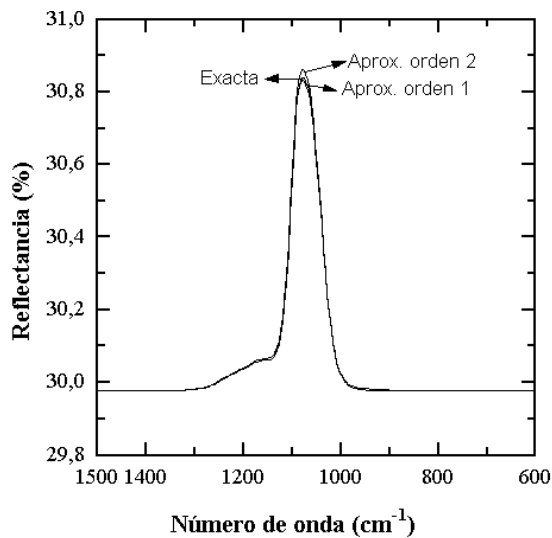


Figura 5. Reflectancia capa 10 nm.

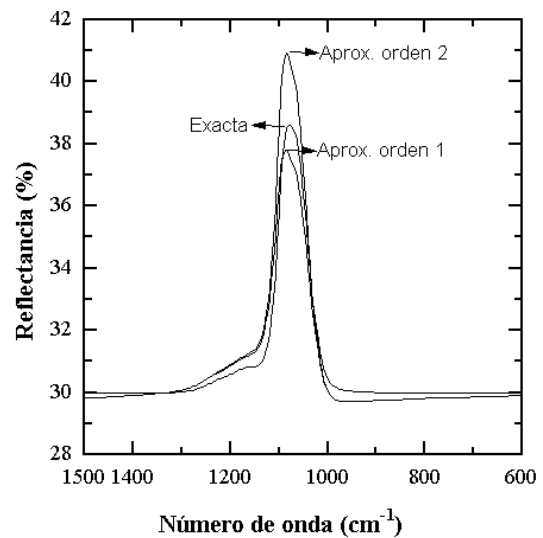


Figura 6. Reflectancia capa 100 nm.

Los parámetros de las bandas de absorción que se suelen utilizar de cara a obtener concentraciones de enlaces son la altura y el área del pico de absorbancia calculada a partir de la transmitancia. La absorbancia de la capa se obtiene aplicando la ley de Beer-Lambert:

$$A(\omega) = -(1/d) \log (T(\omega)/T_0(\omega))$$

donde d es el espesor y T_0 la transmitancia de base del espectro.

En primera aproximación, despreciando las reflexiones múltiples en las superficies de separación entre las capas, la absorbancia sería proporcional al coeficiente de absorción del óxido $\alpha(\omega)$. En realidad, sólo es una medida aproximada del mismo. En el capítulo III realizamos un estudio detallado de los errores que se cometen al substituir α por A .

Si calculamos las alturas y las áreas de las bandas de $A(\omega)$ obtenidas de forma exacta y mediante las expresiones aproximadas obtenemos los siguientes porcentajes de error:

a) Capa de 10 nm: El error en la altura es de un 2.5% para la aproximación de primer orden y de un 0.07% para la de segundo orden. Para el área los errores son de un 1% y de un 0.3% respectivamente.

b) Capa de 100 nm: El error en la altura es de un 25% para la aproximación de primer orden y de un 7% para la de segundo orden. En cuanto a las áreas, los errores son de un 13% y de un 3.7% respectivamente.

Así pues, podemos establecer que las aproximaciones analíticas de primer orden son aceptables para capas de pocas decenas de nm., mientras que las aproximaciones de segundo orden son válidas para capas de hasta 100 nm.

II.3.5 OBTENCIÓN DE LA FUNCIÓN DIELECTRICA MEDIANTE LAS EXPRESIONES ANALÍTICAS APROXIMADAS

Una de las razones que nos impulsaron a desarrollar las aproximaciones analíticas para capa delgada fue la conveniencia de calcular la función dieléctrica del material para obtener a partir de ella información acerca de su estructura.

Ya hemos comentado en el apartado correspondiente a las aproximaciones de primer orden que, para los casos en que la luz incida perpendicularmente a la superficie de la muestra o bien

tenga polarización s , es posible despejar de estas expresiones la parte imaginaria ϵ'' de la función dieléctrica. Para llevar a cabo este cálculo solamente es necesario obtener una medida experimental de transmitancia o reflectancia (una de las dos). Utilizando una medida de transmitancia, que es lo más habitual, para el caso de polarización s , se tiene la expresión:

$$\epsilon'' = \frac{\cos\theta_s N_s}{2\delta} \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) \quad (46)$$

En la tabla I pueden observarse los resultados obtenidos para dos espesores de capa: 100 y 500 D. Podemos constatar que se recupera perfectamente la posición del pico para los dos espesores de capa; para 100 D se obtiene la misma posición mientras que para 500 D el error es de un 0.4%. El error en la determinación de la anchura a media altura es de un 5.6% en ambos casos. El error en la altura (resp. área) es del 2.6% (resp. 1.9%) para la capa de 100 D y del 12% (resp. 7%) para la de 500 D.

Tabla I. Parámetros de la parte imaginaria de la función dieléctrica (pico del TO_3 del SiO_2). Los resultados exactos se han obtenido mediante el método de cálculo matricial.

	Posición (cm^{-1})	Altura	Anchura (cm^{-1})	Área
Exacta	1076	11.36	68	938.2
Orden 1, 100 D	1076	11.07	72	920.6
Orden 2, 100 D	1076	11.62	68	951.8
Orden 1, 500 D	1080	10.04	72	854.8

El cálculo de errores precedente nos indica que podemos utilizar las aproximaciones de primer orden para determinar la posición del pico con gran precisión aunque las capas no sean muy delgadas.

Con el objeto de intentar mejorar estos resultados hemos desarrollado un método para obtener la función dieléctrica a partir de los desarrollos a segundo orden en el caso de incidencia normal, utilizando dos medidas espectrométricas: la transmitancia y la reflectancia.

Partiendo de las expresiones de R y T a segundo orden para incidencia normal:

$$T = T_0 (1 - T_1 \epsilon''\delta + T_2(3(\epsilon''\delta)^2 - p[\epsilon']\delta^2))$$

$$R = R_0 (1 + R_1 \epsilon''\delta + R_2((\epsilon''\delta)^2 + p[\epsilon']\delta^2))$$

$$p[\epsilon'] = \epsilon'^2 - (1 + \epsilon_s)\epsilon' + \epsilon_s$$

donde T_i , R_i son los coeficientes que aparecen en el desarrollo para este caso, si despejamos en ambas ecuaciones el término de grado 2 en δ e igualamos, obtenemos fácilmente la siguiente ecuación de segundo grado:

$$4(\epsilon''\delta)^2 + (R_1/R_2 - T_1/T_2)(\epsilon''\delta) + ((1 - T/T_0)/T_2 + (1 - R/R_0)/R_2) = 0$$

La solución de esta ecuación nos proporciona el valor de ϵ'' . Substituyendo este valor en $p[\epsilon']$ se puede obtener además la parte real ϵ' de la función dieléctrica. Como podemos comprobar en la tabla I, tanto la posición como la anchura a media altura se recuperan con total precisión, mientras que los errores en la altura y el área son tan sólo del 2 y el 1.5% respectivamente para la capa de 100 D. Para la capa de 500 D, sorprendentemente, los resultados con la aproximación de segundo orden son algo peores que con la de primer orden. Ello es debido a la poca precisión con que se obtiene la reflectancia con estas expresiones cuando el espesor de las capas comienza a ser considerable, como ya comentamos en el apartado anterior. Por otra parte, para estos espesores que aquí presentamos ya no es posible obtener la ϵ' en la zona de mayor absorción debido a que la ecuación de segundo grado de la cual se obtiene posee raíces complejas.

Como ilustración de los resultados obtenidos presentamos en la figura 7 la función dieléctrica del SiO_2 y las aproximaciones a primer y segundo orden para la capa de 100 D.

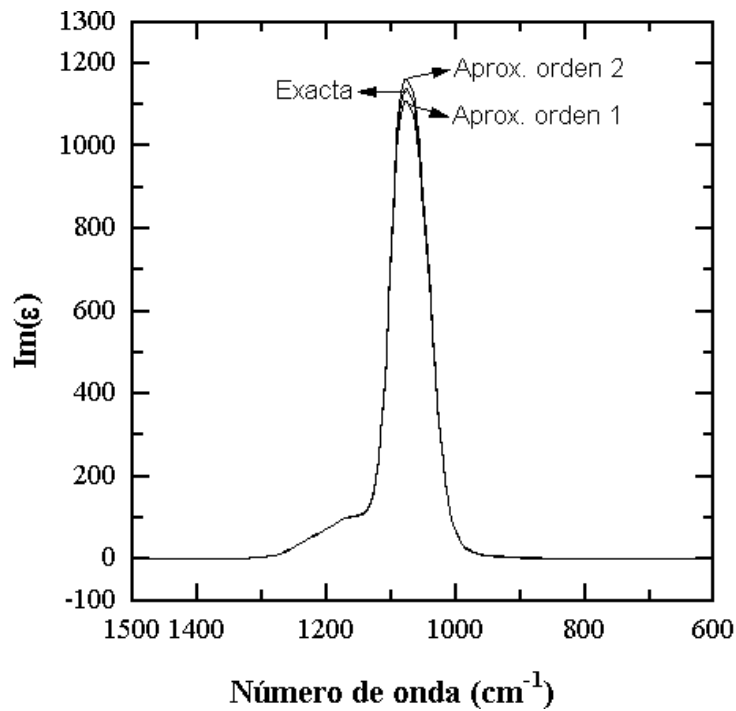


Figura 7. Parte imaginaria de la función dieléctrica del óxido de silicio (modo TO_3) exacta y calculadas mediante las aproximaciones a primer y segundo orden de la transmitancia de una capa de 100 D de espesor.

En definitiva, observamos que las expresiones analíticas ofrecen muy buenos resultados para la obtención de la función dieléctrica en el caso de capas realmente delgadas (hasta 100 D), pero pierden validez con demasiada rapidez a medida que el espesor de las capas aumenta. Ello previene contra su utilización con capas de espesores mayores de 500 D.

Con el objetivo de obtener la función dieléctrica de capas con grosores mayores hemos estudiado diferentes procedimientos y hemos finalmente implementado un método de ajuste de espectros de infrarrojo basado en el mecanismo de cálculo matricial para multicapas, el cual hemos incorporado en nuestro programa CAPAS. Este estudio es el que presentamos en la sección siguiente.

II.4 DETERMINACIÓN DE LA FUNCIÓN DIELECTRICA DEL ÓXIDO DE SILICIO A PARTIR DE ESPECTROS DE IR EXPERIMENTALES

II.4.1 ANÁLISIS DEL PROBLEMA

Para determinar las características estructurales del óxido de silicio partiendo de espectros de infrarrojo experimentales, hemos de utilizar una magnitud que no dependa de las condiciones experimentales de la medida ni de la disposición y geometría de la capa en estudio. La magnitud que cumple estas condiciones es la función dieléctrica compleja del material. Mientras que los espectros de infrarrojo dependen de los factores mencionados, la función dieléctrica es una propiedad intrínseca del material. Así pues, nuestro objetivo es calcular la función dieléctrica $\epsilon(\omega)=\epsilon'+i\epsilon''$ o, de forma equivalente, el índice de refracción complejo $n(\omega)=n+ik$, donde n es el índice de refracción y k el coeficiente de extinción del material.

En la literatura se describen multitud de intentos para resolver este problema, los cuales logran parcialmente su objetivo, al menos para unos materiales y regiones espectrales determinados. Durante el desarrollo de este trabajo hemos analizado las ventajas e inconvenientes de diversos métodos propuestos por otros autores y desarrollado otros nuevos. Dicho estudio es el que presentamos en la sección siguiente. Por último, y debido a algunos inconvenientes en la aplicación de estos procedimientos al estudio de las bandas intensas del óxido de silicio (los cuales analizamos también), hemos desarrollado un procedimiento de ajuste de espectros experimentales con los modelos de función dieléctrica descritos en el capítulo I y el cálculo matricial descrito en este capítulo.

Las constantes ópticas de los sólidos pueden ser determinadas principalmente de dos maneras: a partir de medidas de intensidad (luz no necesariamente polarizada, incidencia normal o no normal) o a partir de medidas de rotación del ángulo de polarización (incidencia no normal). La segunda corresponde a las técnicas de medida elipsométricas, de bastante precisión en el rango visible. Nosotros nos centraremos en las medidas de intensidad en el rango infrarrojo.

II.4.2 ESTUDIO CRÍTICO DE LOS MÉTODOS DE INVERSIÓN DE LAS ECUACIONES ÓPTICAS

Si son conocidos el espesor de una capa, su reflectancia R y su transmitancia T a la frecuencia ω , es posible, en principio, derivar las componentes n y k del índice de refracción complejo. En la práctica, las ecuaciones que dan R y T explícitamente en función de las constantes ópticas n y k de la capa y del sustrato son muy complicadas y tienen, en general, soluciones múltiples [HEAVE55, BENNE66, NILSS68]. Partiendo de las ecuaciones ópticas de Heavens [HEAVE55], se demuestra que el cálculo se ve simplificado si sustituimos las magnitudes R y T por $(1 \pm R)/T$ [TOMLI68], al menos en el caso de incidencia normal sobre una única capa sobre sustrato. Para llevar a cabo los cálculos, Tomlin [op. cit.] efectúa además aproximaciones de capa muy absorbente o de capa muy poco absorbente.

Posteriormente, Denton et al. aplicaron la formulación de Tomlin para los casos de una y de dos capas sobre sustrato, siempre en incidencia normal y suponiendo en el último caso que tanto la capa superficial como el sustrato son transparentes, es decir, que no presentan absorciones en el rango de frecuencias de interés [DENTO72]. Cada magnitud experimental proporciona una ecuación que depende de n y k (las constantes ópticas de la capa). Tenemos, por consiguiente, un sistema de dos ecuaciones $\{f_i(n,k)=0, i=1,2\}$ con dos incógnitas (n,k) . Matemáticamente, el problema consiste en resolver el sistema de ecuaciones para obtener n y k . Para ello, Denton et al. utilizan un procedimiento de aproximaciones sucesivas basado en el método de Newton-Raphson³. La existencia de varias soluciones para una misma pareja de valores de las magnitudes experimentales obliga a buscar todas las posibles soluciones (variando los valores iniciales supuestos para n y k) y a estudiar la naturaleza de las soluciones para definir un método de determinación de las soluciones correctas.

Posteriores algoritmos han sido implementados basándose en la formulación de Tomlin [TRUSZ78, PHILL83, VRIEN83]. Todos ellos adolecen de los mismos inconvenientes:

³ *Supuestos unos valores iniciales (n_0, k_0) y fijando, por ejemplo, n en la ecuación 2, se halla k_1 para que se cumpla dicha ecuación, utilizando para ello el método de Newton-Raphson. Ahora se toma como valores iniciales (n_0, k_1) y se halla n_1 aplicando Newton-Raphson a la primera ecuación. El proceso se repite desde el comienzo tomando como valores iniciales ahora (n_1, k_1) . El procedimiento finaliza cuando ambas ecuaciones se cumplen con un cierto margen de error prefijado.*

- La multivaluación de las soluciones, que obliga a estudiar la continuidad de las mismas en un rango amplio de frecuencias así como su naturaleza y significado físico para elegir la solución correcta en cada frecuencia. Así pues, tratándose de procedimientos para calcular el índice de refracción para cada frecuencia con independencia del cálculo para otras frecuencias, en la práctica la selección de cada solución depende de manera no trivial de la selección y del cálculo para otras frecuencias.

- La existencia de soluciones perdidas. Gráficamente, la resolución del sistema de ecuaciones descrito equivale a hallar la intersección de las curvas de nivel de las magnitudes experimentales (R y T o $(1 \pm R)/T$) constantes en el plano n - k . Los pequeños errores experimentales de R y T desplazan estas curvas de nivel haciendo aparecer soluciones dobles e incluso triples donde sólo había una e incluso haciendo desaparecer la solución si las curvas resultantes no se cortan.

- Errores no uniformes. En determinadas zonas de absorción las curvas de nivel de las magnitudes experimentales son casi paralelas. Ello provoca que pequeños errores experimentales lleven asociadas grandes imprecisiones en la obtención de n y k .

La principal limitación de estos procedimientos de inversión de las ecuaciones ópticas se encuentra para aquellas capas absorbentes en las cuales los valores que toman n y k son del mismo orden de magnitud. En este caso, como fue apuntado primeramente por Nilsson [NILSS68], las curvas de R , T constantes sobre el plano (n,k) son casi paralelas, lo cual conlleva grandes errores en las constantes ópticas extraídas del cálculo, incluso para pequeños errores experimentales.

Con el objetivo de reducir los errores comentados se pueden poner en práctica diversas soluciones, las cuales se pueden agrupar en dos tipos principalmente:

1- Incremento del número de magnitudes experimentales medidas.

2- Uso de la transformación de Kramers-Kröning que relaciona las magnitudes n y k .

En la línea de la primera solución tenemos, por ejemplo, a Hjortsberg [HJORT81] y a McPhedran et al. [MCPHE84]. Hjortsberg utilizaba la siguiente disposición: Un substrato

convencional es parcialmente recubierto mediante una capa de metal altamente reflectante. La capa dieléctrica en estudio se deposita sobre todo el sustrato. Las medidas a realizar son: transmitancia T en incidencia normal de la capa sobre la parte transparente del sustrato y reflectancia R_m en incidencia casi normal de la capa en la parte metalizada. Las curvas de nivel de T y R_m se cortan casi perpendicularmente en buena parte del plano (n,k) , mejorando la precisión del resultado. A pesar de ello, para algunos puntos el error se hacía muy grande. La principal desventaja de este método es que no es aplicable como técnica de rutina a muestras genéricas dispuestas en multicapa, pues requiere un recubrimiento parcial del sustrato mediante una capa metálica. Ello impide su utilización como procedimiento universal de medida. Por otra parte, en el caso de capas dieléctricas muy delgadas, el efecto de la distinta zona de acomodación entre la capa y el silicio y entre la capa y el metal invalidaría los resultados. McPhedran et al. [op. cit.] van aún más allá. Cubren parte del sustrato con una capa de metal opaco y depositan posteriormente la capa de dieléctrico sobre todo el sustrato, al igual que hace Hjortsberg. Después miden la transmitancia en incidencia normal sobre la zona no metalizada, las reflectancias en incidencia casi normal sobre la zona no metalizada por la cara anterior y posterior de la oblea, y por último, la reflectancia R_m por la cara anterior en la zona metalizada. Por supuesto, también hay que medir la transmitancia y reflectancia del sustrato para utilizarlas como referencia. Después, corrigen las medidas experimentales del efecto de la superficie posterior del sustrato para obtener la transmitancia T aire-sustrato, la reflectancia R aire-sustrato y la reflectancia R' sustrato-aire. El cálculo es muy largo y complicado y todavía persisten soluciones múltiples, así como grandes imprecisiones, particularmente en la determinación de n . Este procedimiento todavía resulta menos aplicable al estudio genérico de muestras que el de Hjortsberg, por las mismas razones ya comentadas.

A la vista del éxito parcial de estos procedimientos y de la escasa aplicabilidad a la generalidad de las muestras, vamos a centrarnos en la utilización de las relaciones de Kramers-Kröning (en adelante KK). Las relaciones de KK permiten la extracción del comportamiento dispersivo de un material a partir de medidas de absorción y viceversa, además de permitir obtener la parte real de la función dieléctrica a partir de la parte imaginaria o viceversa. Por ejemplo, las relaciones de KK permiten abordar el cálculo de n y k a partir de una sola medida experimental, en lugar de dos [HANSE77, PALME85, BARDW85, BORTZ89, HOPFE92, DIETZ92]. Para ello son necesarios los siguientes pasos:

a) Extrapolación del espectro experimental hacia altas y bajas frecuencias.

- b) Transformación de KK para reconstruir el espectro de fase a partir del espectro de valor absoluto (módulo). Como resultado se obtiene la transmitancia o reflectancia compleja.
- c) Cálculo del índice de refracción complejo o de la función dieléctrica compleja a partir de la transmitancia o reflectancia compleja obtenida en el paso anterior.

Estos procedimientos son bastante sensibles a los pequeños errores experimentales, además de requerir extrapolaciones hacia altas y bajas frecuencias que constituyen una nueva fuente de imprecisión.

Tanto si se aplican estos procedimientos como si llevamos a cabo los descritos más arriba, podemos todavía incrementar la precisión si aplicamos las relaciones de KK a la función dieléctrica obtenida. A lo largo del estudio del problema y tras múltiples pruebas hemos podido constatar que se obtiene con mayor precisión la parte imaginaria de la función dieléctrica. La parte real, por el contrario, padece con mayor intensidad los problemas mencionados relativos a multivaluación de las soluciones y soluciones perdidas. Por ello, resulta conveniente calcular la parte real aplicando las transformaciones de KK a la parte imaginaria. Las ecuaciones de KK para las partes real ϵ_r e imaginaria ϵ_i de la función dieléctrica son las siguientes:

$$\begin{aligned} \epsilon_r(\omega) - 1 &= \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_i(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \\ \epsilon_i(\omega) &= -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\epsilon_r(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \end{aligned} \tag{47}$$

Actualmente, los ordenadores y algoritmos de cálculo han dejado obsoletas las expresiones de KK basadas en cálculo de integrales, siendo mucho más eficientes en tiempo de cálculo otras formulaciones basadas en la transformación de Fourier. Para ello conviene substituir las expresiones de KK anteriores por las siguientes relaciones equivalentes a las mismas [PETER73, KING78]:

$$\begin{aligned} \epsilon_r(\omega) &= 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\omega dt \cos \omega t \int_0^\omega (\epsilon_i(\omega') \sin \omega' t) d\omega' \\ \epsilon_i(\omega) &= \frac{2}{\pi} \int_0^\omega dt \sin \omega t \int_0^\omega (\epsilon_r(\omega') - 1) \cos \omega' t d\omega' \end{aligned} \quad (48)$$

El principio de causalidad implica las propiedades de simetría siguientes:

$$\begin{aligned} \epsilon_r(-\omega) &= \epsilon_r(\omega) \\ \epsilon_i(-\omega) &= -\epsilon_i(\omega) \end{aligned}$$

las cuales permiten expresar las relaciones (48) mediante factores de frecuencia exponenciales (transformada de Fourier compleja) y utilizar así los algoritmos de cálculo de la transformada rápida de Fourier (FFT). En cualquier caso, para calcular la parte real de la función dieléctrica todavía es necesario conocer la parte imaginaria de la función dieléctrica para todas las frecuencias, y por lo tanto se han de realizar extrapolaciones hacia altas y bajas frecuencias desde la región conocida.

King [KING78] sugiere un procedimiento basado en las series conjugadas de Fourier⁴. De la condición de causalidad se deduce que la $\epsilon(\omega)$ es analítica en el semiplano superior complejo. Transformando dicho semiplano en un círculo de radio unidad mediante la transformación conforme $z = (\omega - i)/(\omega + i)$ y desarrollando en serie de potencias se obtienen dos series conjugadas de Fourier:

⁴ Dada la serie de Fourier $\sum_{m=1}^{\infty} (a_m \cos mx + b_m \sin mx)$, su serie conjugada es

$$\sum_{m=1}^{\infty} (b_m \cos mx - a_m \sin mx)$$

$$\begin{aligned}\varepsilon'(\omega) &= \frac{a_0}{2} + \sum_{m=1}^4 a_m \cos m\theta \\ \varepsilon''(\omega) &= \sum_{m=1}^4 a_m \sin m\theta\end{aligned}\tag{49}$$

donde $\omega = -\cot(\theta/2)$.

Ahora puede aplicarse el algoritmo de la FFT a un número finito de puntos experimentales de una de las magnitudes para calcular los coeficientes de una de las series hasta el grado de precisión deseado y determinar la otra magnitud mediante la expresión conjugada ⁵.

Un procedimiento alternativo que también utiliza series de Fourier es el debido a Johnson [JOHNS75]. Suponiendo $\varepsilon'(\omega)-1$ y $\varepsilon''(\omega)$ limitadas a un intervalo $(-\omega_1, \omega_1)$ se puede escribir

$$\begin{aligned}\varepsilon'(\omega)-1 &= 2 \sum_{k=1}^4 p_k \cos(k\pi \frac{\omega}{\omega_1}) \\ \varepsilon''(\omega) &= 2 \sum_{k=1}^4 p_k \sin(k\pi \frac{\omega}{\omega_1})\end{aligned}\tag{50}$$

Conocida una magnitud se pueden determinar los coeficientes p_k y calcular la otra utilizando la otra serie. El único inconveniente de este procedimiento es la aproximación de que las funciones utilizadas sólo tienen valores distintos de cero en el interior de un intervalo finito dentro del cual conocemos una de las funciones para todas las frecuencias.

El procedimiento implementado por nosotros para el análisis de Fourier tiene su punto de partida en los métodos descritos más arriba, si bien aprovechando algunas propiedades de la función dieléctrica compleja $\varepsilon(\omega)$ y de la transformación de Fourier. Consideremos a $\varepsilon(\omega)$ como la transformada de Fourier de la función de respuesta temporal $\varepsilon(t)$. Puesto que $\varepsilon(\omega)$

⁵ El coeficiente a_0 , que no queda determinado por este procedimiento, cumple

$$\frac{a_0}{2} = \sum_{m=1}^4 a_m$$

relaciona el desplazamiento eléctrico complejo con el campo eléctrico complejo, $\epsilon(t)$ es la función que convolucionada con el campo eléctrico nos da el desplazamiento eléctrico en el dominio del tiempo [ALBEL84]. Como consecuencia de las propiedades de la transformación de Fourier, al ser $\epsilon(t)$ una función real, su transformada de Fourier $\epsilon(\omega)$ debe tener una parte real $\epsilon'(\omega)$ par y una parte imaginaria $\epsilon''(\omega)$ impar. Los datos de la magnitud conocida (ϵ' o ϵ'') corresponden al semieje positivo de frecuencias, por lo cual hay que añadir los del semieje negativo para obtener un resultado par o impar según se trate de la parte real o de la imaginaria. Aplicamos el algoritmo de Cooley-Tukey [COOLE65] de la FFT a esos datos para obtener $\epsilon(t)$ y anulamos los puntos correspondientes a $t < 0$ en virtud del principio de causalidad. Realizando la transformada de Fourier del resultado se recupera la función dieléctrica compleja cuya parte real o imaginaria se utilizó de partida.

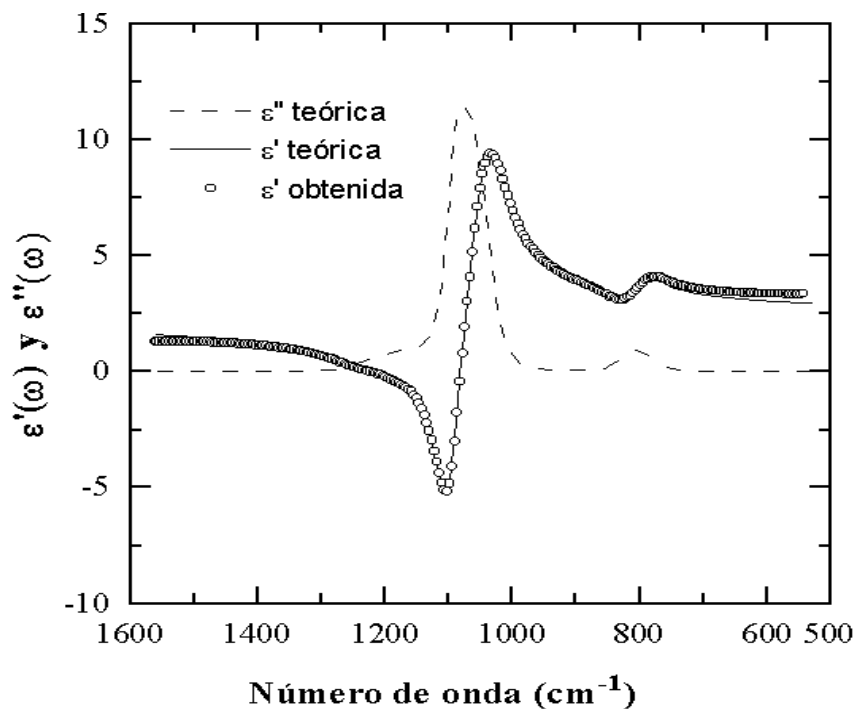


Figura 8. Obtención de la parte real de la función dieléctrica a partir de la parte imaginaria mediante la transformación de Fourier.

La figura 8 muestra el resultado que se obtiene al aplicar este procedimiento a la parte imaginaria de una función dieléctrica calculada mediante nuestro programa CAPAS aplicando el modelo de distribución de osciladores armónicos con los parámetros correspondientes al

óxido de silicio. Es de remarcar que la parte real de la función dieléctrica se recupera con notable precisión.

II.4.3 IMPLEMENTACIÓN DE UN PROCEDIMIENTO DE INVERSIÓN DE LAS ECUACIONES ÓPTICAS

Con el objetivo de obtener n y k a partir de medidas experimentales de R y T desarrollamos un procedimiento dividido en dos fases:

1- Cálculo iterativo de n y k a partir de unos valores iniciales n_0 , k_0 y de valores experimentales R_{exp} y T_{exp} de la reflectancia y la transmitancia para cada frecuencia. Para ello hay que resolver simultáneamente el sistema:

$$\begin{aligned} |R_{\text{cal}}(n,k) - R_{\text{exp}}| &\# \delta \\ |T_{\text{cal}}(n,k) - T_{\text{exp}}| &\# \delta \end{aligned}$$

donde δ es el error máximo tolerado. R_{cal} y T_{cal} se calculan a partir de los valores de n y k mediante el método matricial descrito en la sección II.2.

2- Cálculo de ϵ' y ϵ'' a partir de n y k para cada frecuencia.

3- Aplicación de la transformación de Kramers-Kroning (basada en la FFT tal como se describe en el apartado precedente) para obtener ϵ' a partir de ϵ'' . Con este paso se pretende mejorar la precisión de ϵ' , al tiempo que se selecciona la solución correcta (recordemos que el paso 1 tiene soluciones múltiples).

Para la implementación del paso 1 ensayamos dos procedimientos: el primero, basado en el método de Newton-Raphson, es el más rápido, pero diverge fácilmente; el segundo, basado en una adaptación del método de las cuerdas a dos dimensiones, permite obtener todas las soluciones dentro de un cierto intervalo.

Para aumentar la fiabilidad obtuvimos todas las soluciones mediante el método de las cuerdas, seleccionando después las soluciones correctas mediante inspección de las mismas. Cálculos

realizados con espectros teóricos de SiO₂ obtenidos mediante nuestro programa de simulación CAPAS muestran la aparición de dos soluciones para n y k, una de las cuales coincide excelentemente con la curva teórica [MOREN92, GARRI93].

Sin embargo, al utilizar espectros de R y T medidos experimentalmente, los resultados empeoraban sensiblemente, apareciendo una gran dispersión de puntos de n y k que hacían difícil distinguir la continuidad de las curvas correctas. Por ello, repetimos los cálculos con espectros calculados añadiéndoles un 1% de ruido aleatorio. En esta ocasión, una colección de puntos de k presenta continuidad a lo largo de todo el rango espectral calculado, coincidiendo además excelentemente con la curva teórica obtenida por simulación. Para la n, en cambio, se obtiene una gran dispersión de puntos de entre los cuales resulta difícil determinar la curva correcta [MOREN92, GARRI93]. Así pues, deducimos que estos procedimientos de cálculo son muy sensibles a pequeños errores experimentales.

Con el objeto de explicar este comportamiento, realizamos un estudio del Jacobiano de la transformación (R,T) ÷ (n,k). Para ello, calculamos numéricamente para cada frecuencia las matrices de derivadas parciales J y J⁻¹ con

$$J = \begin{pmatrix} \frac{\partial R}{\partial n} & \frac{\partial R}{\partial k} \\ \frac{\partial T}{\partial n} & \frac{\partial T}{\partial k} \end{pmatrix} \quad (51)$$

para una capa de SiO₂ sobre silicio indefinido para los espesores de capa de 100 y 500 nm. Los valores absolutos de las derivadas son mayores para la capa más gruesa.

Las derivadas parciales $\frac{\partial R}{\partial n}$, $\frac{\partial R}{\partial k}$, $\frac{\partial T}{\partial n}$ y $\frac{\partial T}{\partial k}$ en función de la frecuencia para las bandas TO₂ (*bending*) y TO₃ y TO₄ (*asymmetric stretching*) del óxido de silicio estequiométrico presentan variaciones importantes alrededor de los modos de vibración considerados, tal y como se observa en las figuras 9, 10, 11 y 12.

Mayor interés reviste para nuestro objetivo el análisis de las derivadas recíprocas de las anteriores: $\frac{\partial n}{\partial R}$, $\frac{\partial n}{\partial T}$, $\frac{\partial k}{\partial R}$ y $\frac{\partial k}{\partial T}$, cuya dependencia con la frecuencia queda reflejada en las figuras 13, 14, 15 y 16, respectivamente. Se observa claramente cómo esas derivadas alcanzan valores muy altos (del orden de hasta 10⁴) alrededor de las bandas de absorción,

valores que son mayores para la capa más gruesa. Ello implica que pequeñas imprecisiones en los valores de R y T medidos experimentalmente ocasionan errores inaceptables en la obtención de las constantes ópticas n y k. Estas gráficas explican las dificultades que presentan todos los métodos de inversión de las ecuaciones ópticas así como la dispersión de valores que obteníamos con nuestro procedimiento. Es de destacar que los mayores valores los alcanzan las derivadas de n respecto de R y T. Este hecho justifica el hecho observado experimentalmente de que la k se obtiene con mayor precisión que la n.

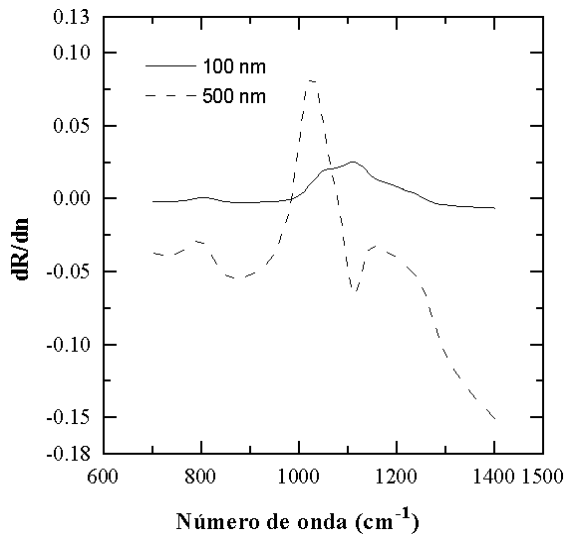


Figura 9. dR/dn en función de la frecuencia para el SiO_2

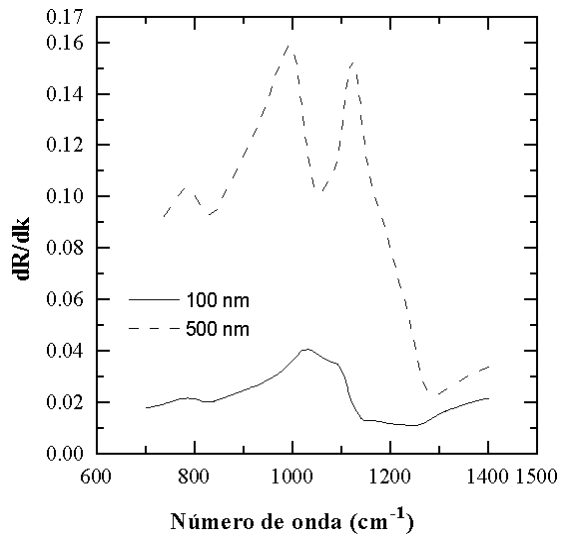


Figura 10. dR/dk en función de la frecuencia para el SiO_2

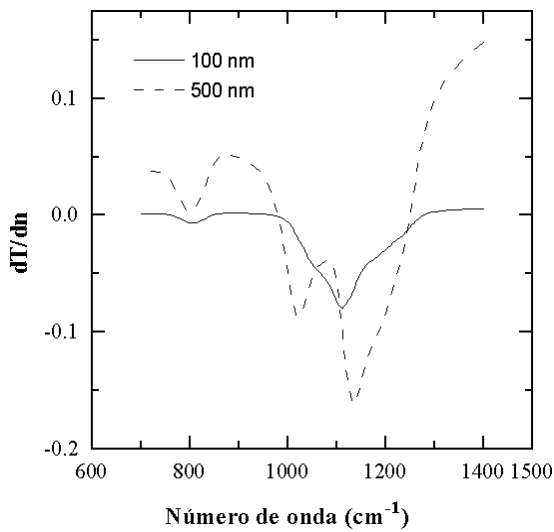


Figura 11. dT/dn en función de la frecuencia para el SiO_2

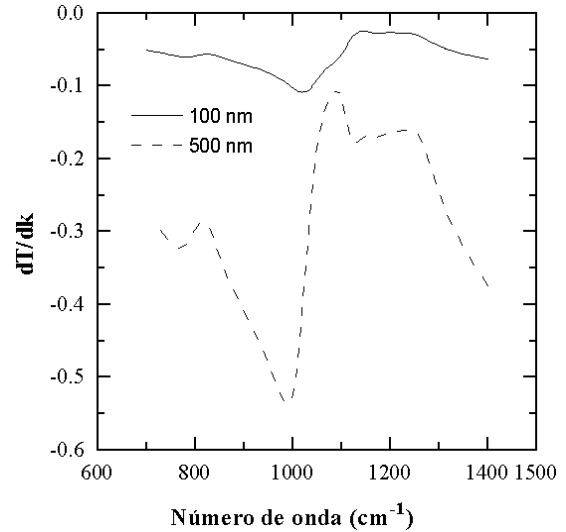


Figura 12. dT/dk en función de la frecuencia para el SiO_2

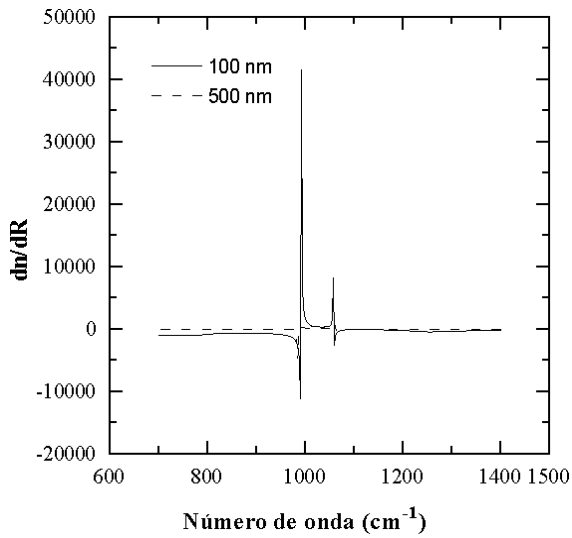


Figura 13. dn/dR en función de la frecuencia para el SiO_2

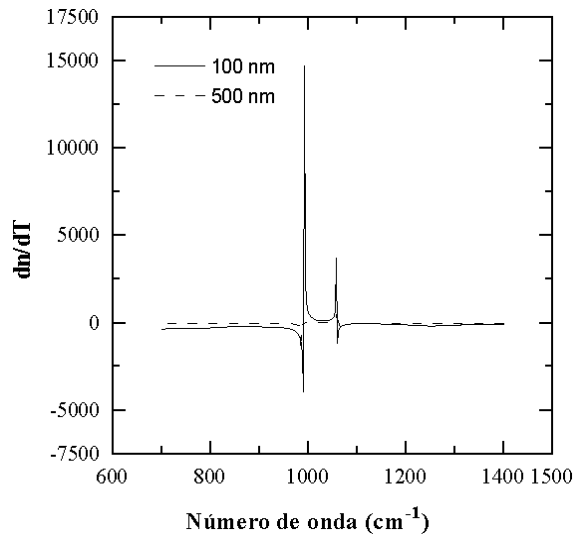


Figura 14. dn/dT en función de la frecuencia para el SiO_2

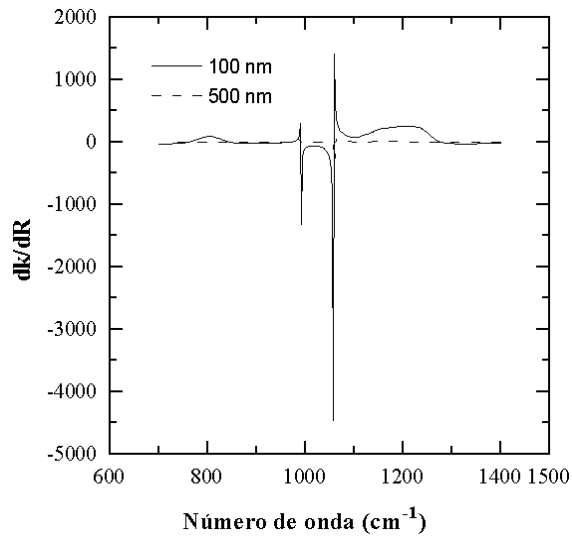


Figura 15. dk/dR en función de la frecuencia para el SiO_2

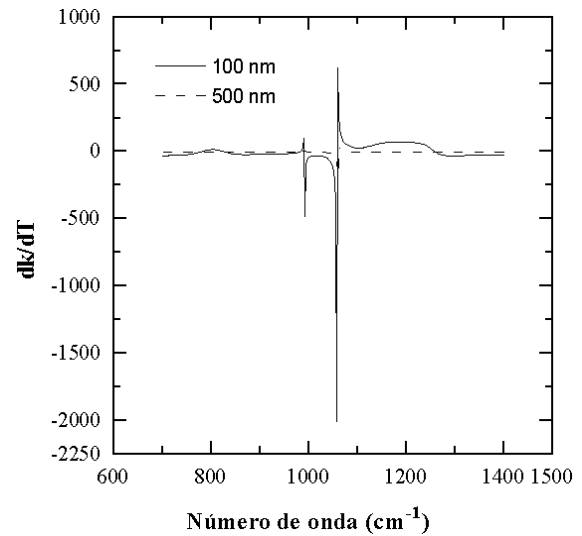


Figura 16. dk/dT en función de la frecuencia para el SiO_2

A pesar de que el uso de las relaciones de Kramers-Kroning mejora la precisión de los resultados de la fase de inversión de las ecuaciones ópticas, los resultados finales no son lo

suficientemente satisfactorios para nuestros propósitos, puesto que no sería posible cuantificar con exactitud diferencias entre muestras muy parecidas. Por este motivo, hemos desarrollado un método de obtención de la función dieléctrica mediante ajuste global de un espectro experimental en el rango de frecuencias de interés. Este método es el que describimos en el apartado siguiente.

II.4.4 AJUSTE DE ESPECTROS DE IR EXPERIMENTALES

Los intentos por calcular la función dieléctrica compleja (o indistintamente el índice de refracción complejo) para cada frecuencia independientemente de las demás frecuencias, no permiten una gran precisión, en particular para capas de gran espesor. Por una parte, acabamos de comprobar en el apartado anterior cómo los altos valores que alcanzan las derivadas de la inversión $(R, T)/(n, k)$ provocan una gran dispersión de valores en k y sobre todo en n . Por otra parte, la existencia de soluciones múltiples obliga a realizar una selección utilizando criterios físicos y de continuidad de las curvas, selección que resulta muy dificultosa e imprecisa cuando la dispersión de puntos se hace considerable. Este hecho, además, implica una participación humana importante en el proceso de cálculo, disminuyendo las posibilidades de automatización del mismo.

Para obtener la función dieléctrica con una mayor precisión que permita comparar muestras similares entre sí y distinguir pequeñas diferencias, hemos optado por un procedimiento de ajuste global de una región de un espectro experimental. Una ventaja adicional y muy significativa de este método es que solamente se necesita una medida experimental: una reflectancia o una transmitancia. Para fijar ideas, en adelante supondremos que utilizamos una medida de transmitancia.

La primera fase del proceso consiste en modelizar los materiales que componen la multicapa mediante alguno de los modelos descritos en la sección I.7. En el caso del óxido de silicio, dado su carácter amorfo, el modelo más apropiado es el de la distribución de osciladores armónicos (modelo DOA). La modelización requiere estimar unos valores iniciales para los parámetros del modelo. Dichos parámetros tienen significado físico, y se pueden relacionar con la estructura del material.

En una segunda fase, se realiza un proceso iterativo que, sucesivamente, calcula el espectro de transmitancia basándose en el método matricial y en los valores de la función dieléctrica del material suministrados por el modelo, y va variando los valores de los parámetros de manera que el espectro calculado se asemeje cada vez más al espectro experimental. Ello se consigue minimizando la función

$$\chi^2 = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left(\frac{T_k^{(\text{exp})} - T_k^{(\text{aju})}}{T_k^{(\text{exp})}} \right)^2 \quad (52)$$

donde $T_k^{(\text{exp})}$ y $T_k^{(\text{aju})}$ son respectivamente la transmitancia experimental y la calculada y N es el número de puntos experimentales que se hace intervenir en el ajuste.

Debido al gran número de parámetros a ajustar, en particular si se ajustan bandas compuestas de varios picos, el diseño del algoritmo de minimización es especialmente importante. Se necesita un algoritmo muy eficiente, que converja hacia la solución sin necesidad de realizar muchas iteraciones⁶ y que rara vez diverja. Los métodos que hemos tenido en consideración son los siguientes [HAMMI73, DAHLQ74, PRESS92]:

- Método del descenso simplex de Nelder y Mead [NELDE65].
- Método del conjunto de direcciones de Powell [ACTON70].
- Método de gradientes conjugados de Polak-Ribiere [POLAK71].
- Método de métrica variable de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno [BRODL77].

El método del descenso simplex no necesita evaluar las derivadas de la función a minimizar, es sencillo de programar y no suele presentar problemas de convergencia. En N dimensiones, un simplex es un hiperpoliedro de N+1 vértices. El método consiste en efectuar una reflexión del punto donde la función toma el mayor valor sobre la cara opuesta. Una vez implementado pudimos comprobar que requiere un número muy grande de iteraciones y, por consiguiente, evaluaciones de la función, razón por la cual el tiempo de cálculo es excesivo para su uso práctico en nuestro caso.

⁶ Recordemos que el modelo DOA para ϵ requiere el cálculo numérico de una integral definida para cada pico del modelo. El tiempo de cálculo es proporcional al número de picos y al número de puntos a calcular.

El método de Powell consiste en efectuar una serie de minimizaciones sobre un juego de N direcciones, las cuales se eligen en cada iteración en función de las anteriores y sin cálculo de derivadas. Adolece del defecto de que tiende a construir conjuntos de direcciones linealmente dependientes, conduciendo a resultados erróneos.

El método de Polak realiza de forma sucesiva minimización lineal sobre la dirección conjugada⁷ del gradiente calculado en la iteración anterior. El diseño del algoritmo hace innecesario el cálculo de la matriz Hessiana, supuesta la función aproximable cuadráticamente.

Los métodos de métrica variable (también conocidos como casi-Newtonianos) son más populares, si bien su eficiencia es similar a la de los métodos de gradientes conjugados. La idea básica consiste en construir iterativamente aproximaciones \mathbf{H}_i a la matriz inversa del Hessiano \mathbf{A}^{-1} . Este método, que describimos a continuación, es el que hemos implementado en nuestro programa CAPAS para el ajuste de espectros experimentales.

Imaginemos que la función a minimizar $f(x)$ puede ser localmente aproximada por una forma cuadrática

$$f(x) \approx c + \mathbf{b} \cdot \mathbf{x} + \frac{1}{2} \mathbf{x} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{x} \quad (53)$$

Si el mínimo buscado es \mathbf{x}_m , en él se cumple $\mathbf{A} \cdot \mathbf{x}_m = \mathbf{b}$. En el punto \mathbf{x}_i correspondiente a la i -ésima iteración se cumplirá $\mathbf{A} \cdot \mathbf{x}_i = \mathbf{L}f(\mathbf{x}_i) + \mathbf{b}$. Restando estas dos últimas expresiones y multiplicando por \mathbf{A}^{-1} , tenemos que el paso que hay que dar desde \mathbf{x}_i para alcanzar el mínimo \mathbf{x}_m es

$$\mathbf{x}_m - \mathbf{x}_i = \mathbf{A}^{-1} \cdot [-\mathbf{L}f(\mathbf{x}_i)]$$

Si escribimos este resultado para la iteración $i+1$ y restamos obtenemos la ecuación que debe cumplir la aproximación \mathbf{H}_{i+1} al inverso del Hessiano:

⁷ Dada la matriz Hessiana \mathbf{H} , dos vectores \mathbf{u}_1 y \mathbf{u}_2 son conjugados si $\mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{u}_2 = 0$

$$x_{i\%d} \&x_i \cdot H_{i\%d}^{\&1} [L_{f_{i\%d}} \&L_{f_i}] \quad (54)$$

donde $L_{f_j} / L_{f(x_j)}$.

La fórmula de actualización de la matriz inversa del Hessiano es la siguiente:

$$H_{i\%d} \cdot H_i \cdot \frac{(x_{i\%d} \&x_i) \cdot \frac{1}{4} (x_{i\%d} \&x_i)}{(x_{i\%d} \&x_i) \cdot \mathcal{Q}[L_{f_{i\%d}} \&L_{f_i}]} \& \frac{[H_i \cdot \mathcal{Q}[L_{f_{i\%d}} \&L_{f_i}]] \cdot \frac{1}{4} [H_i \cdot \mathcal{Q}[L_{f_{i\%d}} \&L_{f_i}]]}{(L_{f_{i\%d}} \&L_{f_i}) \cdot \mathcal{Q}[L_{f_{i\%d}} \&L_{f_i}]} \quad (55)$$

$$\cdot \frac{1}{[(L_{f_{i\%d}} \&L_{f_i}) \cdot \mathcal{Q}[L_{f_{i\%d}} \&L_{f_i}]] \cdot \mathbf{u} \cdot \frac{1}{4} \mathbf{u}}$$

donde \mathcal{Q} denota el producto directo de vectores y \mathbf{u} es un vector definido por

$$\mathbf{u} \cdot \frac{x_{i\%d} \&x_i}{(x_{i\%d} \&x_i) \cdot \mathcal{Q}[L_{f_{i\%d}} \&L_{f_i}]} \& \frac{H_i \cdot \mathcal{Q}[L_{f_{i\%d}} \&L_{f_i}]}{(L_{f_{i\%d}} \&L_{f_i}) \cdot \mathcal{Q}[L_{f_{i\%d}} \&L_{f_i}]} \quad (56)$$

Estas ecuaciones de actualización consiguen hacer converger \mathbf{H}_i hacia \mathbf{A}^{-1} en un número de pasos igual al de dimensiones del espacio, es decir, igual al número de parámetros a ajustar, siempre y cuando $f(\mathbf{x})$ sea una función cuadrática. Si no lo es, pero es aproximable cuadráticamente como hemos supuesto, estaremos muy cerca del mínimo y habrá que iterar algunas veces más.

Todas las pruebas de ajuste de espectros efectuadas con este procedimiento han dado resultados extraordinariamente buenos. Como ilustración de la bondad de los ajustes presentamos la figura 17. En ella podemos observar un espectro de absorbancia de una capa de 250 nm. de óxido de silicio térmico medido en transmisión con radiación no polarizada e incidencia normal junto con el espectro obtenido tras el proceso de ajuste. En el ajuste se ha utilizado el modelo DOA. La concordancia entre los dos espectros es excelente, siendo las diferencias menores incluso que las producidas durante el cálculo de absorbancias debido a la elección de la línea de base. Este procedimiento permite la obtención de la función dieléctrica del material a partir del cálculo con los parámetros del modelo obtenidos del ajuste. La perfección del ajuste posibilita el estudio de diferencias entre muestras de características estructurales muy similares entre sí.

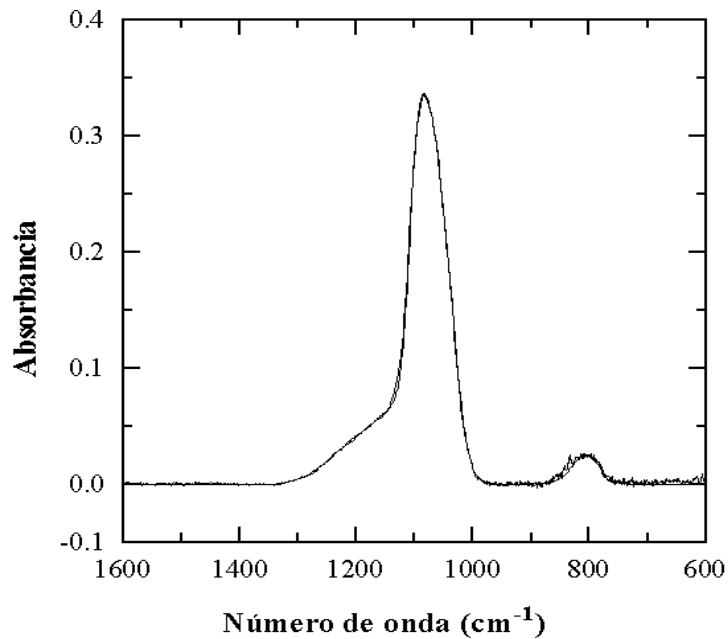


Figura 17. Ajuste a espectro experimental de transmitancia en incidencia normal de una capa de óxido térmico de silicio de un espesor de 250 nm.

Tabla II. Parámetros del modelo de distribución de osciladores armónicos (DOA) correspondientes al óxido de silicio térmico obtenidos mediante ajuste del espectro de transmitancia de una capa de 250 nm. de SiO₂.

Modo de vibración	κ_0 (cm ⁻¹)	κ_p (cm ⁻¹)	Ω^2 (cm ⁻²)	γ (cm ⁻¹)	δ (cm ⁻¹)
TO ₄	1220	162	2088	8	35
	1163	198	3120	8	30
TO ₃	1091	235	4395	8	11
	1069	727	42059	8	30
TO ₂	805	177	2493	8	25

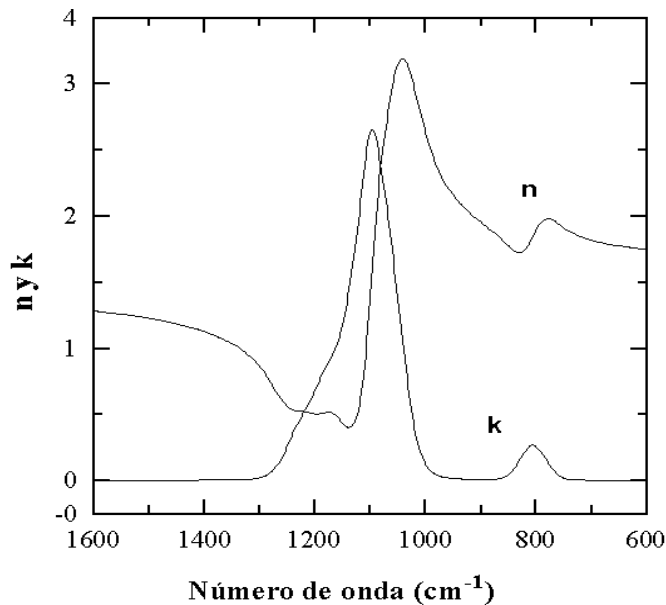


Figura 18. Índice de refracción y coeficiente de extinción del SiO₂ térmico obtenido mediante ajuste de un espectro experimental.

Los parámetros del modelo obtenidos del ajuste se encuentran en la tabla II. Las intensidades de los picos se expresan mediante las dos magnitudes utilizadas en esta memoria: la pulsación de plasma κ_p y la intensidad de oscilador $^8 \Omega^2$. Las bandas correspondientes a los modos TO₃ y TO₄ se han modelizado mediante dos picos del modelo DOA. Ello es preciso debido a su carácter asimétrico respecto de los máximos respectivos y a que los picos del modelo DOA presentan un perfil gaussiano de osciladores con pico de absorción lorentziano. Ello no resulta ningún inconveniente para la interpretación física de los parámetros del modelo, puesto que lo importante es la información que se obtiene de la función dieléctrica que se deduce de ellos. En la figura 18 pueden observarse el índice de refracción y el coeficiente de extinción obtenidos con los parámetros del ajuste. Asimismo, la figura 19 muestra las partes real e imaginaria de la función dieléctrica calculada con dichos parámetros. Esta función dieléctrica caracteriza la estructura del óxido de silicio ajustado (térmico en este caso) y no depende de

⁸ Un considerable número de autores utiliza todavía en sus modelos ecuaciones electromagnéticas en unidades no racionalizadas. El parámetro que utilizan para definir la intensidad de la vibración es la intensidad de oscilador Ω^2 , relacionada con la frecuencia de plasma mediante la relación $\kappa_p^2 = 4\pi\Omega^2$, donde κ_p^2 está medido en cm^{-1} y Ω^2 en cm^{-2} .

las condiciones de la medida ni del espesor de la muestra o su situación en la multicapa en estudio.

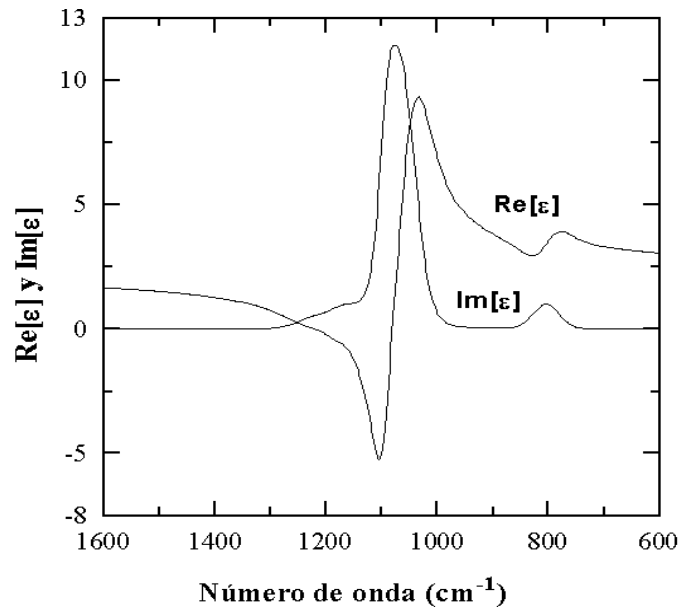


Figura 19. Partes real e imaginaria de la función dieléctrica del SiO_2 , calculadas mediante ajuste de un espectro experimental.

La intensidad de cada modo se obtiene sumando las intensidades de oscilador de los picos asociados con el mismo. Así pues, se tienen unas Ω^2 totales de 5208, 46454 y 2493 cm^{-2} para los modos TO_4 , TO_3 y TO_2 respectivamente. De estos valores puede obtenerse la densidad de enlaces absorbentes para cada modo y, conocida la densidad del material, puede calcularse la razón estequiométrica.

Del perfil de la parte imaginaria de la función dieléctrica se obtiene la posición de la banda y su anchura completa a media altura, parámetros que informan acerca de la distribución de ángulos de enlace Si-O-Si, la cual determina el orden a corto alcance en el óxido de silicio. Para la función dieléctrica calculada tras el ajuste y obtención de los parámetros del modelo DOA, se tiene el máximo de la banda en 1076 cm^{-1} y una anchura de banda a media altura de 67.5 cm^{-1} . A título de comparación, cabe decir que los valores correspondientes al espectro experimental de absorbancia son 1086 y 75.2 cm^{-1} .

II.5 REFERENCIAS

- [ACTON70] F. S. Acton, *Numerical Methods That Work*, Harper and Row, 464-467, (1970)
- [ALBEL84] J. M. Albella, J. M. Martínez, *Física de Dieléctricos* Marcombo, (1984)
- [BARDW85] J. A. Bardwell, M. J. Dignam, J. Chem. Phys., **83**, 5468, (1985)
- [BENNE66] J. M. Bennet, M. J. Booty, J. Appl. Opt., **5**, 41, (1966)
- [BERRE63] D. W. Berreman, Physical Review, **130**, 2193-2198, (1963)
- [BORTZ89] M. L. Bortz, R. H. French, Appl. Spectroscopy, **43**, 1498, (1989)
- [BRODL77] K. W. Brodlie, en *The State of the Art in Numerical Analysis*, D. A. H. Jacobs, Academic Press, Cap. 3, (1977)
- [BRODS77] M. H. Brodsky, M. Cardona, J. J. Cuomo, Phys. Rev. B, **16**, 3556, (1977)
- [COOLE65] J. W. Cooley, J. W. Tukey, Math. Comput, **19**, 297, (1965)
- [DAHLQ74] G. Dahlquist, A. Björck, *Numerical Methods*, Prentice Hall, Cap. 10, (1974)
- [DENTO72] R. E. Denton, R. D. Campbell, S. G. Tomlin, J. Phys. D: Appl. Phys., **5**, 852, (1972)
- [DEVIN92] R. A. B. Devine, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., **8**, 165, (1992)
- [DIETZ92] N. Dietz, H. J. Lewerenz, Appl. Phys. Lett., **60**, 2403, (1992)
- [GARRI93] B. Garrido, *Modificaciones estruct. en el óxido de silicio térmico inducidas por los procesos tecnológicos en microelectrónica: Aplic. de la espectroscopía infrarroja*, Tesis Doctoral, Univ. de Barcelona (1993)

- [GRUNT86] F. J. Grunthner, P. J. Grunthner,
Mat. Sci. Rep., **1**, 65, (1986)
- [HAMMI73] R. W. Hamming, *Numerical Methods for Scientists and Engineers*,
Dover Publications Inc., New York, 2nd Edition, (1973)
- [HANSE77] W. N. Hansen, W. A. Abdou,
J. Opt. Soc. Am., **67**, 1537, (1977)
- [HARBE85] B. Harbecke,
Applied Physics B, **39**, 165-170, (1986)
- [HEAVE55] O. S. Heavens, *Optical Properties of Thin Solid Films*
London: Butterworth, (1955)
- [HJORT81] A. Hjortsberg,
Appl. Optics, **20**, 1254, (1981)
- [HOPFE92] V. Hopfe, P. Bussemer, E. Richter, P. Klobes,
Appl. Phys., **25**, 288, (1992)
- [ISHIM91] A. Ishimaru, *Electromagnetic Wave Propagation, Radiation and
Scattering*,
Prentice-Hall, (1991)
- [JACKS80] J. D. Jackson, *Electrodinámica Clásica*,
Ed. Alhambra, (1980)
- [JOHNS75] D. W. Johnson,
J. Phys. A: Math. Gen., **8**, 490, (1975)
- [KING78] F. W. King,
J. Opt. Soc. Am., **68**, 994, (1978)
- [LANGE89] P. Lange,
J. Appl. Phys., **66**, 201, (1989)
- [LUCOV83] G. Lucovsky, J. Yang, S. S. Chao, J. E. Tyler, W. Czubytyj,
Phys. Rev. B, **28**, 3225, (1983)
- [MCPHE84] R. C. McPhedran, L. C. Botten, D. R. McKenzie, R. P. Netterfield,
Appl. Opt., **23**, 1197, (1984)
- [MOREN92] J. A. Moreno, *Caracterización de materiales utilizados en microelectrónica
mediante ajuste de espectros de FTIR*.
Tesina de Grado, cap.II. (1992)
- [NELDE65] J. A. Nelder, R. Mead,
Computer Journal, **7**, 308, (1965)

- [NILSS68] P. O. Nilsson,
Appl. Optics, **7**, 435, (1968)
- [PALME85] K. F. Palmer, M. Z. Williams,
Appl. Opt., **24**, 1788, (1985)
- [PANOF62] W. K. Panofsky, M. Phillips, *Classical Electricity and Magnetism*,
Addison-Wesley, (1962)
- [PETER73] C. W. Peterson, B. W. Knight,
J. Opt. Soc. Am., **63**, 1238, (1973)
- [PHILL83] R. T. Phillips,
J. Phys. D: Appl. Phys., **16**, 489, (1983)
- [POLAK71] E. Polak, *Computational Methods in Optimization*,
Academic Press, Cap. 2, (1971)
- [PRESS92] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery,
Numerical Recipes in C,
Cambridge University Press, 2nd. edition, (1992)
- [STOLZ93] F. Stolze, M. Zacharias, S. Schippel, B. Garke,
Solid State Comm., **87**, 805, (1993)
- [TOMLI68] S. G. Tomlin,
J. Appl. Phys.: J. Phys. D, **1**, 1667, (1968)
- [TRUSZ78] K. Truszkowska, T. Borowicz, C. Wesolowska,
Appl. Optics, **17**, 1579, (1978)
- [VRIEN83] L. Vriens, W. Rippens,
Appl. Optics, **22**, 4105, (1983)