



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 III

*ANÁLISIS DE*

*LAS BANDAS DE ABSORCIÓN*

*EN ESPECTROSCOPIA INFRARROJA*

*DE CAPAS DIELECTRICAS*



## **III.1 INTRODUCCIÓN**

El cálculo de parámetros composicionales y estructurales a partir de espectros de infrarrojo requiere realizar correlaciones que dependen de factores habitualmente no considerados, como por ejemplo, el espesor de las capas. Un claro ejemplo de ello son los coeficientes de conversión que permiten pasar de área de las bandas de absorción a concentración de enlaces absorbentes. Los valores de dichos coeficientes de conversión presentan una dispersión importante en la literatura, y, por lo tanto, su aplicación directa conlleva a errores en la determinación de concentraciones y otros parámetros estructurales. Como mostraremos en este capítulo, dicho factor depende del espesor de la capa y de la intensidad de la banda. Por tanto, surgen problemas al realizar estudios de muestras con espesores muy diferentes entre sí. Nos planteamos en este capítulo el análisis de los procedimientos para la obtención de información cuantitativa precisa a partir de los datos procedentes de los espectros experimentales.

La sección III.2 muestra las variaciones que se observan en los espectros experimentales al modificar el ángulo de incidencia con que se realizan las medidas. Asimismo, se estudian diferentes configuraciones que permiten aumentar la detectabilidad de los modos longitudinales.

En la sección III.3 se estudia la influencia del espesor de la capa y la intensidad de la banda sobre los espectros de absorción. Para ello se han simulado espectros y se ha obtenido para cada uno de ellos la posición, altura, área y anchura a media altura de las bandas resultantes. A partir de la información obtenida presentamos las curvas que permiten la comparación de parámetros procedentes de muestras diferentes y el cálculo de información estructural evitando las imprecisiones debidas a la geometría de capa.

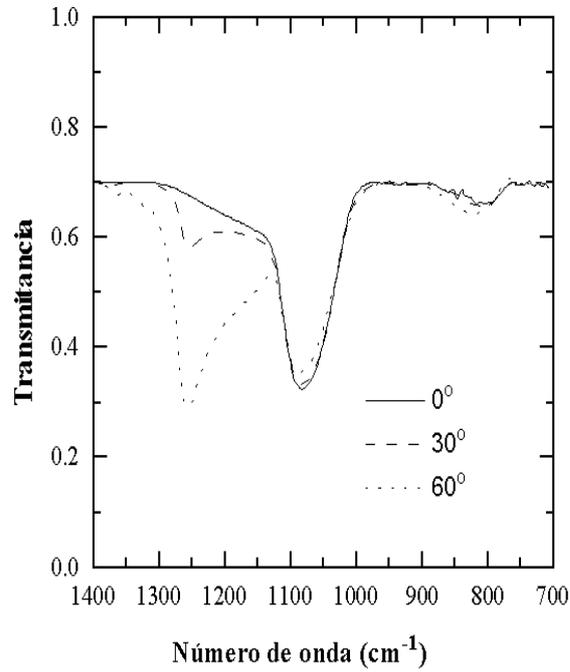
Dedicamos la sección III.4 a un análisis de los procedimientos más utilizados en la literatura para el cálculo del coeficiente de absorción del material. Para ello, hemos simulado espectros a partir de una función dieléctrica de un sólo pico y hemos calculado a partir de ellos el coeficiente de absorción. Se presentan también las curvas de corrección que permiten incrementar la precisión con que se obtienen las concentraciones de enlaces a partir de las medidas de área de las bandas.

## **III.2 DETECCIÓN DE LOS MODOS LONGITUDINALES Y TRANSVERSALES. EVOLUCIÓN CON EL ÁNGULO DE INCIDENCIA**

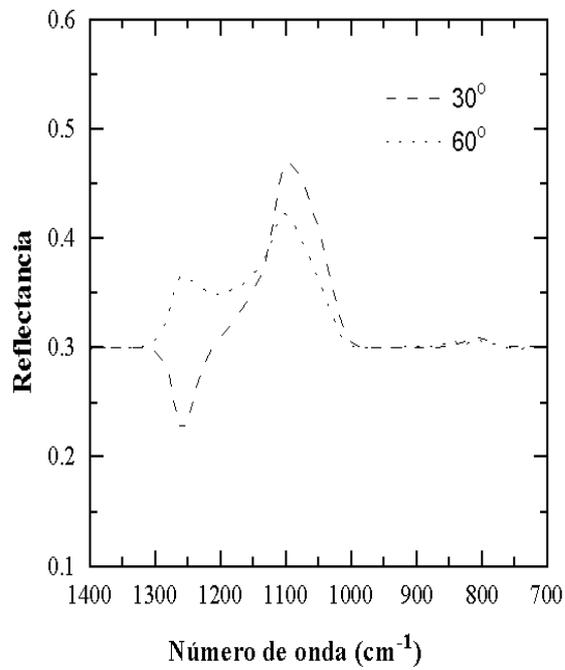
Durante el estudio de las aproximaciones de capa delgada tuvimos ocasión de comprobar la aparición en los espectros de resonancias correspondientes a vibraciones longitudinales. Estas absorciones se producen solamente en el caso de que el campo eléctrico de la radiación incidente tenga una componente no nula en la dirección perpendicular a la superficie de la capa y el ángulo de incidencia sea no normal.

Con el objeto de estudiar el efecto del ángulo de incidencia en los espectros de FTIR hemos efectuado medidas en una capa de SiO<sub>2</sub> de 2500Å de espesor para diversos valores del ángulo de incidencia con radiación incidente no polarizada. El óxido ha sido obtenido mediante oxidación térmica en ambiente húmedo. En las figuras 1 y 2 mostramos las transmitancias y reflectancias obtenidas para ángulos de 0, 30 y 60°. Los picos de transmitancia correspondientes a las vibraciones transversales (TO) varían poco con el ángulo de incidencia. En cambio, resulta patente el aumento de intensidad que experimentan los picos correspondientes a las vibraciones longitudinales (LO) a medida que se incrementa el ángulo de incidencia. Este hecho está de acuerdo con las expresiones obtenidas para las aproximaciones de capa delgada a primer orden para polarización *p* (ecuación II.36). En esas expresiones, el término  $\text{Im}[-1/\epsilon] \sin^2\theta$  rinde cuenta de los ceros de la parte imaginaria de la función dieléctrica, los cuales son responsables de los modos LO. Los modos TO de reflectancia son más sensibles al ángulo de incidencia, como puede observarse en la figura 2. La altura de los modos TO disminuye a medida que se incrementa el ángulo de incidencia. Más interesante es el comportamiento de los modos LO de reflectancia. Claramente se observa cómo la altura sobre la línea de base se invierte pasando la reflectancia a esa frecuencia de estar por encima a estar por debajo de la línea de base, disminuyendo al aumentar el ángulo de incidencia.

A fin de mejorar la detectabilidad de los modos LO es necesario seleccionar las mejores condiciones de la medida. Para ello es conveniente realizar un estudio de la evolución de la transmitancia o reflectancia en función de diversos factores.



**Figura 1 . Transmitancia experimental de una capa de 2500 Å de SiO<sub>2</sub> sobre silicio para ángulos de incidencia de 0, 30 y 60°**



**Figura 2 . Reflectancia experimental de una capa de 2500 Å de SiO<sub>2</sub> sobre silicio para ángulos de incidencia de 30 y 60°**

Una posibilidad es variar el ángulo de incidencia de la radiación con que se realiza la medida. Cabe pensar que resulta de utilidad efectuar medidas cerca del ángulo de Brewster del silicio (unos 74E), lo cual permite minimizar los efectos de la superficie posterior dispersora de las obleas de silicio comerciales, pues se anula la reflexión en dicha superficie para las ondas de polarización *p*. Veamos a continuación el estudio que hemos realizado de la variación de la altura del LO (situado a unos 1245 cm<sup>-1</sup>) con respecto a la altura de la línea de base, tanto para la transmitancia como para la reflectancia, cuyos resultados se pueden visualizar en la figura 3.

Las curvas etiquetadas como R y T representan respectivamente la altura sobre la línea de base del pico LO en los espectros de reflectancia y transmitancia. Para facilitar la lectura de la gráfica se ha incluido una línea horizontal que marca el nivel de referencia 0.

Los cálculos se han realizado de la siguiente manera: en primer lugar hemos calculado la reflectancia R y la transmitancia T a la frecuencia del LO de una capa de SiO<sub>2</sub> de 2500 Å de espesor crecida sobre silicio en función del ángulo de incidencia, con una resolución de 1E; a continuación se han recalculado R y T en las mismas condiciones, pero anulando la contribución de los picos de absorción, es decir, suprimiendo los picos en el modelo DOA del SiO<sub>2</sub>; por último, los datos representados en la gráfica de la figura 3 se han obtenido refiriendo los calculados en primer lugar a los segundos.

La primera característica que hay que remarcar es que mientras que la transmitancia siempre está por debajo de la línea de base, la reflectancia, en cambio, puede estar por encima o por debajo dependiendo del valor del ángulo. Así, la transmitancia presenta un único mínimo relativo para un ángulo de 78E, mientras que la reflectancia presenta un mínimo y un máximo relativos en 45E y 83E respectivamente. Por otra parte, la reflectancia atraviesa en dos ocasiones (para ángulos de 14E y 65E respectivamente) la línea de cero. Esto nos previene de utilizar ángulos cercanos a 14 o 65E para detectar este pico en reflexión, pues acabamos de comprobar que la visibilidad del LO a estos ángulos es muy pequeña. La mayor visibilidad se obtiene en los extremos relativos.

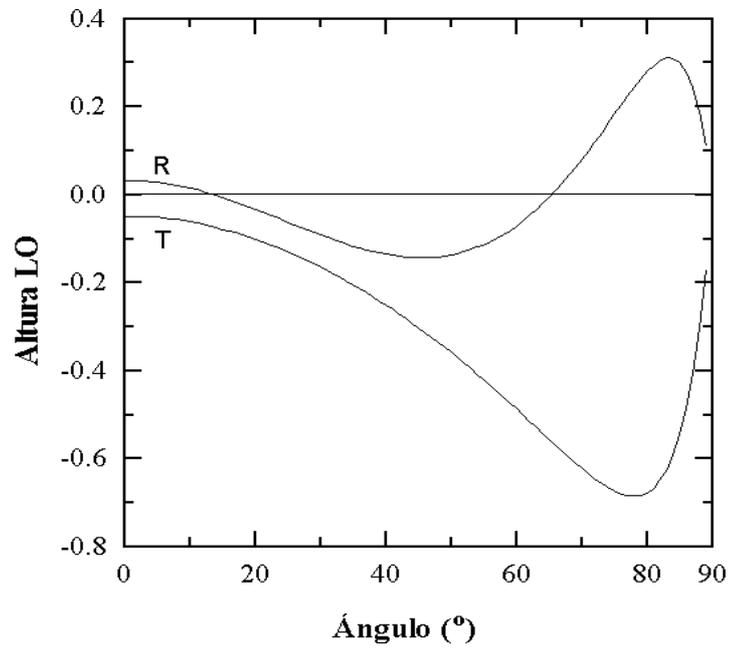


Figura 3. Altura sobre la línea de base del pico LO del SiO<sub>2</sub>. La línea horizontal marca el nivel del 0 y se ha dibujado como guía para el ojo.

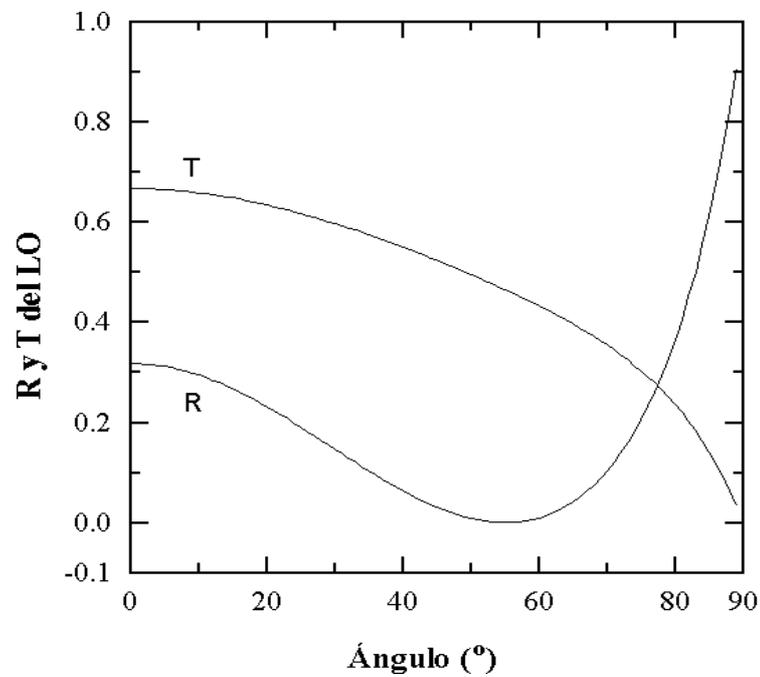


Figura 4. Valores de R y T para el pico LO de una capa de SiO<sub>2</sub> de 2500 D de espesor.

Sin embargo, no sólo es importante la visibilidad del pico sobre la línea de base, sino también el nivel de la señal medida, pues cuanto menor sea ésta, peor será la relación señal/ruido. Por este motivo, es necesario observar también la variación de los valores de R y T en función del ángulo. La gráfica correspondiente es la que presentamos en la figura 4. En ella puede observarse cómo la transmitancia decrece monótonamente a medida que crece el ángulo de incidencia. Una buena detección del LO en transmitancia exige, por consiguiente, llegar a un compromiso entre buena visibilidad del pico sobre la línea de base y un nivel de señal aceptable. Consideramos que un buen ángulo para cumplir con estas dos condiciones debe estar alrededor de  $60^\circ$ . En cuanto a la reflectancia, ésta disminuye hasta presentar un mínimo para un ángulo de  $54^\circ$ , ángulo para el cual se hace cero. Para ángulos mayores, la reflectancia vuelve a aumentar. De acuerdo con esta evolución, consideramos que el mejor ángulo para el estudio del LO en reflectancia debe elegirse entre  $30^\circ$  y  $35^\circ$  [MOREN97].

Todavía es posible mejorar la detectabilidad de los picos LO mediante una disposición diferente de capas. Hemos podido comprobar mediante nuestro *software* que la respuesta de los modos LO en reflectancia se ve incrementada si se utilizan capas metálicas por debajo de la capa de óxido. Para ilustrar este fenómeno, presentamos las gráficas de las figuras 5 y 6. La figura 5 muestra las reflectancias calculadas para una capa de óxido de silicio estequiométrico depositado sobre una capa metálica. Con esta configuración, tanto el modo TO como el LO experimentan un notable aumento conforme aumenta el ángulo de incidencia. Este comportamiento contrasta con el observado por nosotros para la configuración no metalizada <sup>1</sup>. La explicación reside en el hecho de que al metalizar, toda la radiación no absorbida se refleja, lo cual es cualitativamente equivalente a considerar que estamos midiendo la suma de las intensidades reflejada y transmitida del caso no metalizado. En la figura 6 podemos comparar las reflectancias calculadas para una capa de  $\text{SiO}_2$  sobre una oblea de silicio de  $300 \mu\text{m}$  de espesor metalizada por la cara posterior con las correspondientes a oblea sin metalizar. Podemos comprobar que el nivel de las reflectancias se incrementa al metalizar. Además, la altura de los picos TO y LO aumenta también considerablemente, de forma particular en el caso del modo LO, sobre todo para un ángulo de incidencia de  $60^\circ$ .

El estudio desarrollado en esta sección permite visualizar la evolución cualitativa de los modos LO y TO, pero no reproduce con precisión los valores absolutos de la posición del

---

<sup>1</sup> Ver figuras 1 y 2

modo  $LO_3$  del óxido de silicio. Ello es debido a que el modelo DOA de distribución de osciladores armónicos supone que los modos de vibración son independientes, esto es, que no interactúan entre sí. Esta condición no se cumple para los modos  $TO_3$  y  $TO_4$  del óxido de silicio. Diversos autores [KIRK88, LANGE89, MONTE94] han reportado la existencia de acoplamiento entre los modos  $TO_3$  y  $TO_4$ . Este acoplamiento fuerza una disposición de los modos TO y LO diferente de la que cabe esperar en el caso de modos independientes, con los cuales siempre se sitúa el LO a frecuencias mayores que el modo TO. Kirk sitúa el  $TO_3$  en  $1076\text{ cm}^{-1}$  y el  $LO_3$  en  $1256\text{ cm}^{-1}$ , mientras que el  $TO_4$  y el  $LO_4$  quedan situados en  $1200$  y en  $1160\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. En definitiva, el  $LO_3$  se desplaza hacia frecuencias mayores que las esperadas para el caso no acoplado (aumenta el desdoblamiento TO-LO) y el par  $TO_4$ - $LO_4$  muestra un desdoblamiento invertido. A pesar de ello, la intensidad de oscilador conjunta de los modos 3 y 4 (*asymmetric stretching*) una vez escalada a la densidad correspondiente, se mantiene aproximadamente constante de unas formas de  $SiO_2$  a otras (desde el cuarzo- $\alpha$  hasta el amorfo). A medida que la estructura se desordena, la intensidad del  $TO_4$  aumenta a expensas del  $TO_3$ . Así pues, el modelo DOA es útil para describir cualitativa y cuantitativamente los resultados de IR medidos en incidencia normal, a pesar de no tener en cuenta el acoplamiento entre los modos *asymmetric stretching*. Para las medidas en incidencia no normal, solamente las posiciones de los modos LO son inexactas, pudiéndose utilizar con fiabilidad el resto de parámetros de las bandas.

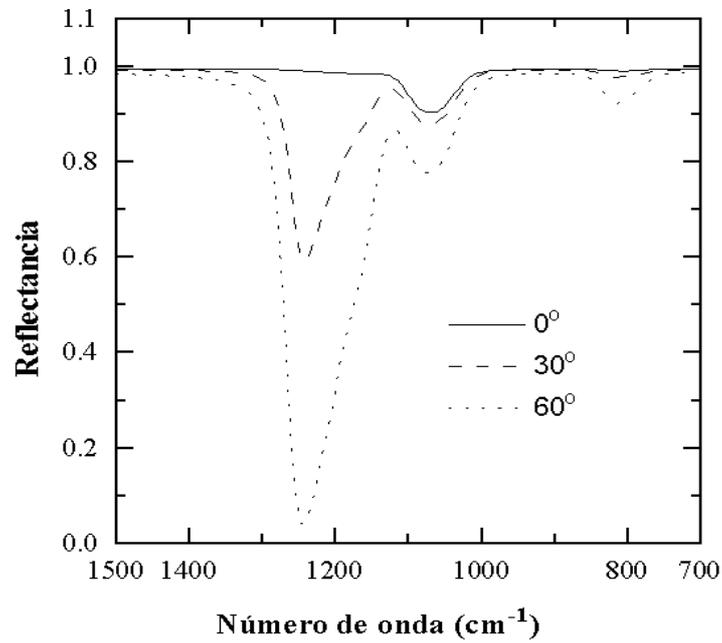


Figura 5. Reflectancia calculada de una capa de 2500 D de SiO<sub>2</sub> depositada sobre un sustrato metálico para ángulos de incidencia de 0, 30 y 60E

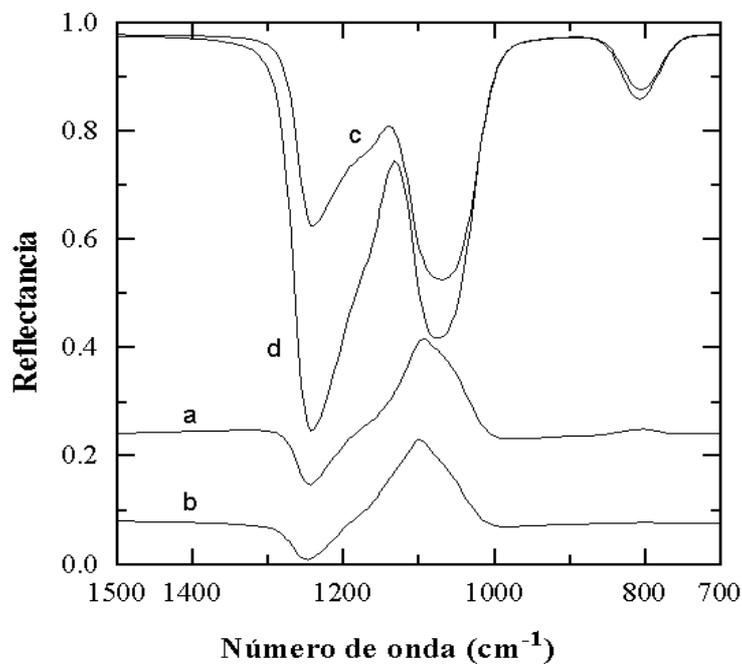
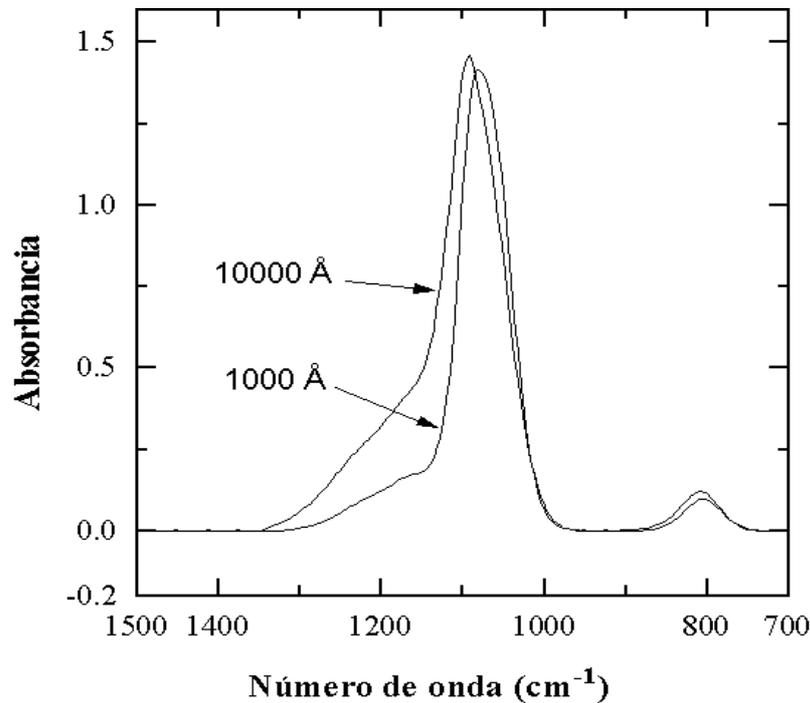


Figura 6. Reflectancias de una capa de 2500 D de SiO<sub>2</sub>, a) 30E no metalizado, b) 60E no metalizado, c) 30E metalizado, d) 60E metalizado.

### **III.3 INFLUENCIA DEL ESPESOR DE LA CAPA Y DE LA INTENSIDAD DE LA BANDA SOBRE LOS ESPECTROS DE INFRARROJO**

Ya hemos anticipado que el espectro de IR de una capa depende fuertemente de su espesor. Frecuentemente se utilizan los parámetros de las bandas de absorción (intensidad, posición, anchura y área) para comparar la estructura de capas de diversos materiales (o de un mismo material fabricado mediante diferentes técnicas o en diferentes condiciones) o para obtener información de carácter absoluto acerca de la estructura del material (esfuerzos, grado de compactación, orden de corto y medio alcance, etc.). Hay que utilizar dichos parámetros con cuidado, pues los valores que se obtienen para los mismos difieren notablemente según la geometría de la multicapa y según la modalidad y condiciones en que ha sido medida. El objetivo de esta sección es mostrar la dependencia de estos parámetros con el espesor de la capa y proporcionar una forma de desconvolucionar estos efectos en los datos experimentales con el fin de realizar análisis más precisos y rigurosos de la estructura y composición del material.

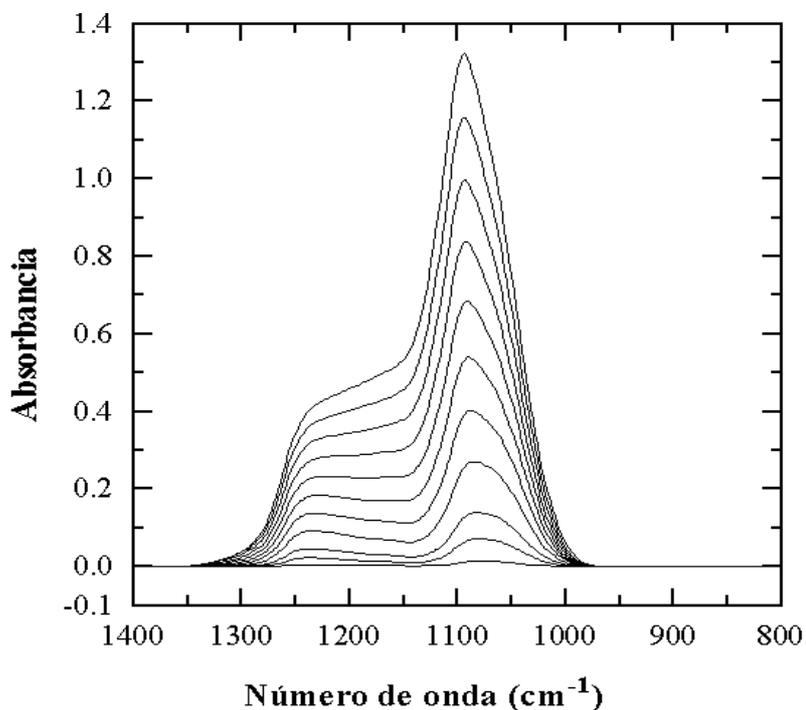
En la figura 7 podemos apreciar las diferencias entre los espectros de absorbancia correspondientes a medidas de transmisión en incidencia a 0E de dos capas de óxido de silicio estequiométrico de 1000 y 10000 D, respectivamente. En dicha figura se muestran los modos de vibración  $TO_2$ ,  $TO_3$  y  $TO_4$ , siendo la banda menor la correspondiente al modo  $TO_2$ . Para poder comparar con mayor claridad hemos escalado los espectros multiplicando el correspondiente al espesor de 1000 D por un factor 10. Los parámetros de dichos espectros, una vez escalados, están reflejados en la tabla I. Claramente podemos observar que la capa más gruesa presenta una banda mucho más ancha ( $84\text{ cm}^{-1}$  frente a  $72\text{ cm}^{-1}$  de la capa más delgada) y con su máximo desplazado hacia frecuencias mayores (a  $12\text{ cm}^{-1}$  de distancia). Además, el hombro que forma la banda en la zona de frecuencias mayores es mucho más alto en el caso de la capa gruesa. Dicho hombro corresponde al modo de vibración  $TO_4$  y se ha descrito que su intensidad parece estar relacionada con el desorden en la estructura amorfa [KIRK88]. Ya comentamos en la sección anterior cómo la proximidad energética entre los modos  $TO_3$  y  $TO_4$  provoca el acoplamiento entre los mismos, el cual es tanto mayor cuanto mayor es el grado de desorden en el material. El principal efecto del acoplamiento entre los dos modos es una disminución del  $TO_3$  que se ve compensada con un incremento paralelo del



**Figura 7.** Absorbancias calculadas de sendas capas de  $\text{SiO}_2$  de 1000 y 10000 Å respectivamente. Las gráficas de la capa delgada está mutiplicada por un factor 10.

$\text{TO}_4$ . La existencia de la fuerte dependencia observada con el cambio de espesor previene de utilizar indiscriminadamente el comportamiento del modo  $\text{TO}_4$  para cuantificar los fenómenos de desorden. Otro resultado importante es la ausencia prácticamente total de hombro en la zona del  $\text{TO}_4$  en los espectros de capas muy delgadas (menos de 50 D). Lange [LANGE89] mostró experimentalmente este hecho y diversos autores han especulado acerca del mismo [BOYD87, LISOV92].

Por supuesto, en los espectros experimentales de capas muy delgadas, a estos efectos se añaden los correspondientes a modificaciones en la estructura debidas a la adaptación entre las estructuras del óxido y del substrato de silicio, la cual se manifiesta de forma más importante al constituir la zona de transición una parte no despreciable del material.

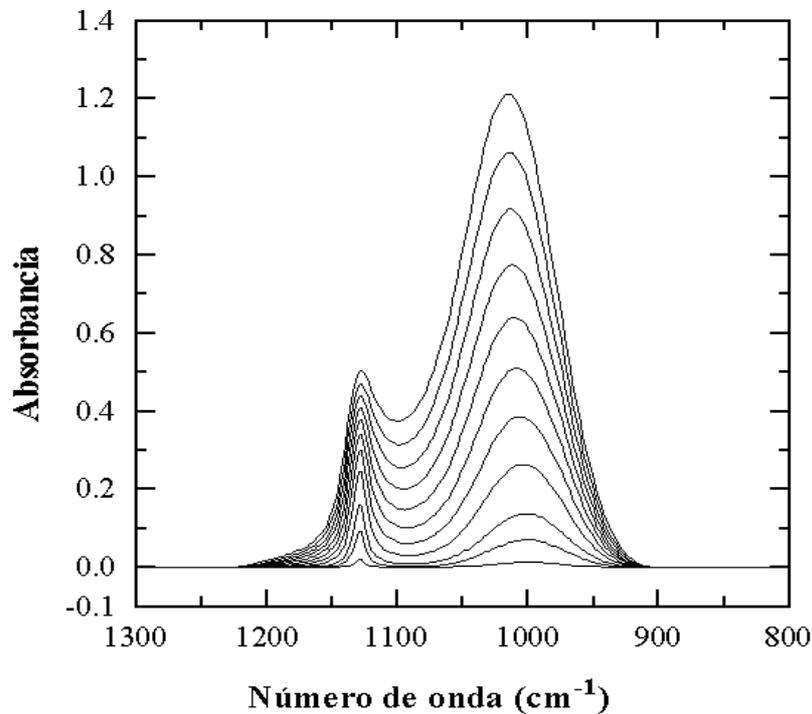


**Figura 8.** Absorbancias óxido térmico en transmisión a 45E para espesores de 100, 500 y de 1000 a 10000 D de 1000 en 1000 D.

Otro aspecto a remarcar en la figura 7 es que las alturas de las bandas no escalan correctamente con el espesor puesto que el espectro de la capa de 10000 D es un 3% más alto que el de la capa de 1000 D (después de corregir el factor 10 de espesor). Peor es el caso de las áreas, cuya diferencia supera el 25%, como se desprende fácilmente de los datos de la tabla I. Este problema afecta seriamente al análisis cuantitativo para la determinación de la composición de las muestras y de la concentración de impurezas y, por tanto, se requiere un

**Tabla I.** Parámetros de los espectros de absorbancia calculados para la transmisión a 0E de sendas capas de SiO<sub>2</sub> de 1000 y 10000 D de espesor.

	Posición	Altura	Anchura	Área
Capa 1000D x 10	1080	1.415	72	121.6
Capa 10000D	1092	1.459	84	163.4



**Figura 9. Absorbancias calculadas con un sólo pico en transmisión a 45E para espesores de 100, 500 y de 1000 a 10000 D de 1000 en 1000 D.**

estudio detallado de la influencia del espesor para poder obtener resultados fiables y precisos.

En primer lugar cabría preguntarse si los efectos geométricos existen también y en la misma medida para los modos longitudinales. En el caso del óxido de silicio, no es posible precisar suficientemente la posición del  $LO_3$  debido a la presencia del  $TO_4$ . Ello puede observarse en la figura 8. Dicha figura contiene los espectros calculados para transmisión a 45E de capas de óxido de silicio térmico de espesores 100, 500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000, 8000, 9000 y 10000 D. En la zona de frecuencias comprendidas entre 950 y 1400  $cm^{-1}$  tenemos los picos  $TO_3$  y  $TO_4$ , pero al tratarse de incidencia no normal, aparecen también las resonancias correspondientes a los modos de vibración longitudinales  $LO_3$  y  $LO_4$ . La situación relativa de dichos picos de mayor a menor frecuencia es  $LO_3 > TO_4 > LO_4 > TO_3$  [KIRK88], estando situados los tres de mayor frecuencia en la zona del hombro de altas frecuencias. Este hecho dificulta la determinación precisa de la posición del  $LO_3$  directamente de los espectros. Para resolver esta dificultad es conveniente simplificar el problema al análisis de simulación de un sólo pico de absorción con los parámetros del modelo DOA siguientes:

$$\omega_0 = 1000 \text{ cm}^{-1}, \omega_p = 752 \text{ cm}^{-1}, \gamma = 8 \text{ cm}^{-1}, \delta = 30 \text{ cm}^{-1}$$

Este pico tiene una intensidad de oscilador y una anchura similares a las del modo TO<sub>3</sub> del óxido de silicio térmico. Los espesores utilizados en el cálculo son 100, 500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000, 8000 y 9000 D. Una vez obtenidos los espectros de transmisión calculamos los espectros de absorbancia<sup>2</sup>, los cuales podemos observar en la figura 9. Ahora es posible determinar con gran precisión los parámetros tanto del modo TO como del LO. A continuación hemos medido la posición, la altura y la anchura de ambos picos para todos y cada uno de los espectros obteniendo como resultado la evolución que se muestra en las figuras 10, 11, 12, 13 y 14.

La altura de los picos suele utilizarse para el estudio de la composición de la muestra y para la determinación de las concentraciones de impurezas. Para ello se supone que la altura del pico es proporcional a la cantidad de osciladores causantes de la absorción. Si ello fuera cierto, la gráfica altura en función del espesor debería ser una recta. Podemos observar en la figura 10 cómo el TO cumple la condición anterior, mientras que el LO ofrece un comportamiento muy diferente, aumentando para espesores pequeños más deprisa de lo esperado, para alcanzar a espesores mayores un régimen lineal de menor pendiente que el TO. Así pues, los modos longitudinales son poco útiles para el cálculo de la estequiometría y de la concentración de impurezas. Por el contrario, los modos transversales pueden ser utilizados tanto para el análisis cuantitativo como para la determinación de espesores (conocidas las características del material) [MOREN97].

La magnitud de la variación de las anchuras a media altura de los picos TO y LO son similares para espesores menores que 6000 D. Sin embargo, la diferente curvatura que presentan sugiere una evolución más lenta en el caso del TO, tal como podemos apreciar en la figura 11.

---

<sup>2</sup> La definición habitual en espectroscopía para la absorbancia  $A$  de una transmitancia  $T$  es

$$A = -\log(T)$$

donde  $\log$  representa el logaritmo decimal.

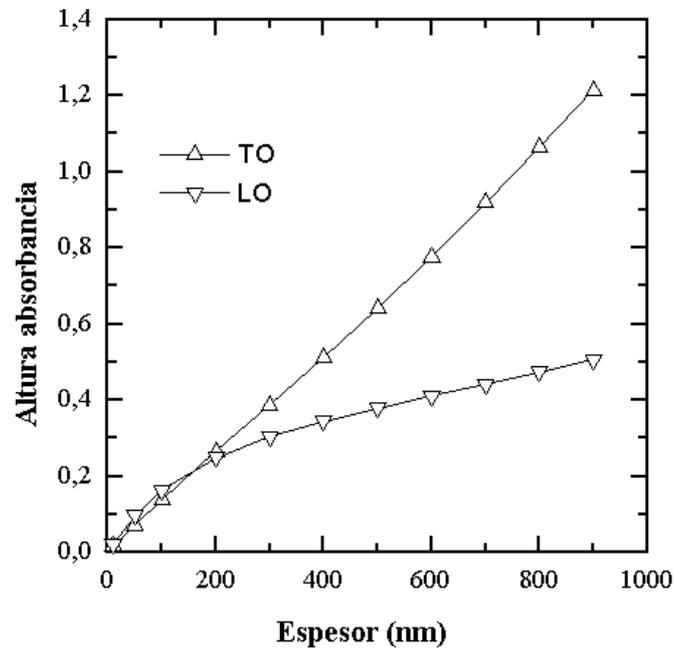


Figura 10. Altura del máximo del TO y del LO para un pico definido por el conjunto de parámetros DOA <1000,752,8,30>

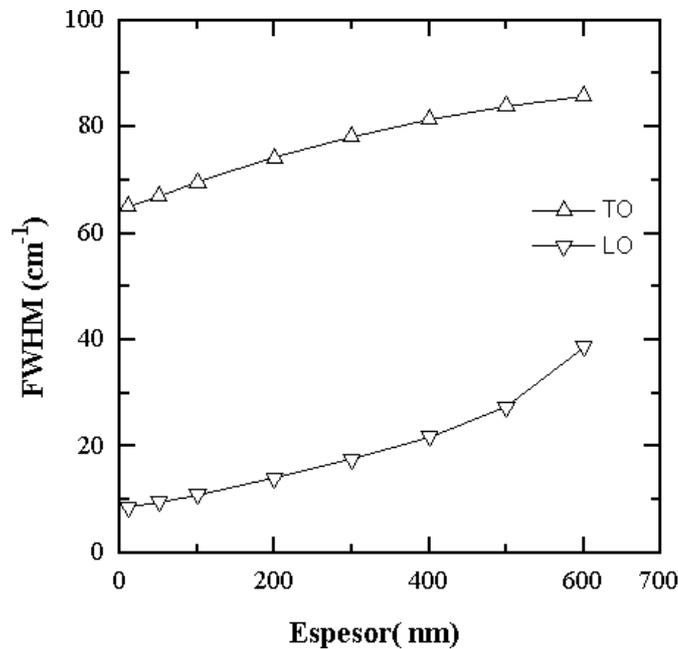


Figura 11. Anchura completa a media altura del TO y del LO para un pico definido por el conjunto de parámetros DOA <1000,752,8,30>

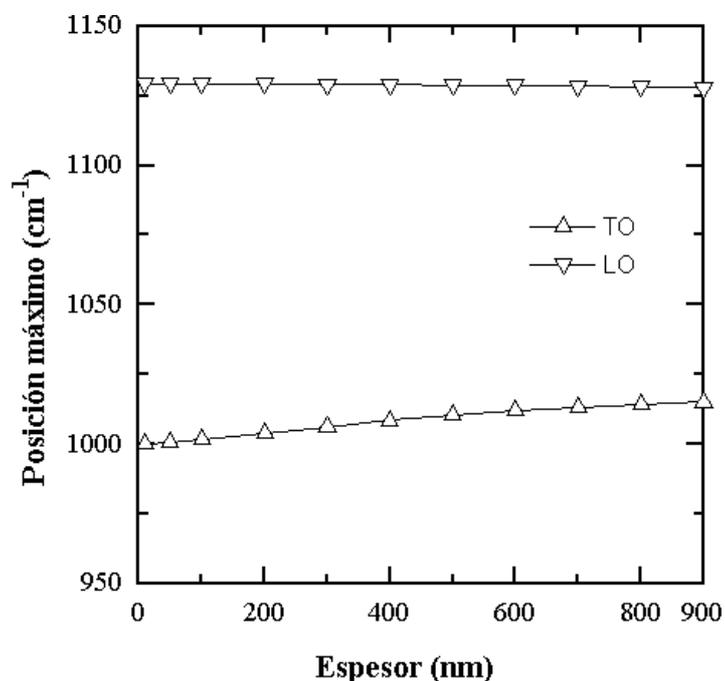


Figura 14. Posición del máximo del TO y del LO para un pico definido por el conjunto de parámetros DOA  $\langle 1000, 752, 8, 30 \rangle$

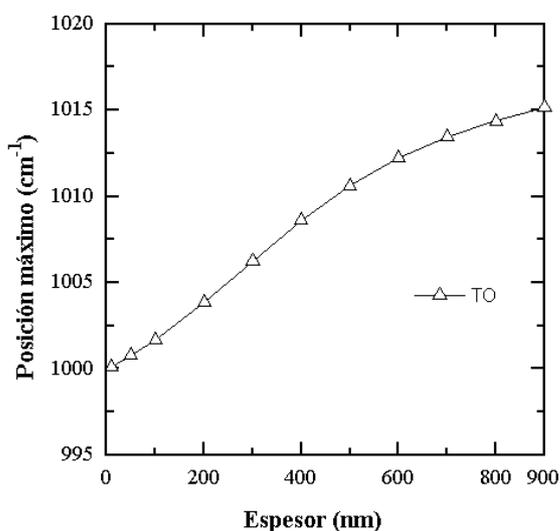


Figura 12. Posición del máximo del TO para un pico definido por el conjunto de parámetros DOA  $\langle 1000, 752, 8, 30 \rangle$

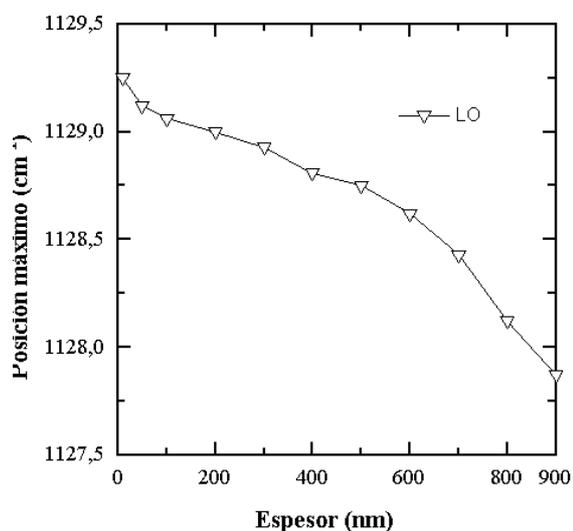


Figura 13. Posición del máximo del LO para un pico definido por el conjunto de parámetros DOA  $\langle 1000, 752, 8, 30 \rangle$

La figura 12 muestra la evolución de la posición del máximo de los picos TO y LO en función del espesor. Como puede observarse, el LO es mucho menos sensible a los efectos de diferencia de espesor que el TO. Esto sugiere que el LO podría ser un buen candidato para la caracterización de la estructura del material. Desafortunadamente, tampoco presenta variaciones significativas con la microestructura, el esfuerzo del material, etc. [LEHMA83, GARRI92]. En las figuras 13 y 14 podemos apreciar con mayor detalle la evolución de la posición para cada uno de los picos. Mientras que el LO se desplaza ligeramente hacia frecuencias bajas, el TO se desplaza a mayor rapidez en sentido contrario. El resultado es que ambos picos tienden a acercarse al aumentar el espesor.

Como conclusión del estudio de los modos LO podemos afirmar que los efectos geométricos que se dan en los picos correspondientes a las vibraciones transversales de la espectroscopía de capas dieléctricas afectan también a las vibraciones longitudinales. Además, las alturas de los modos longitudinales no escalan adecuadamente con la cantidad de enlaces absorbentes, puesto que, como hemos podido comprobar, su relación matemática con el espesor dista mucho de ser lineal. En consecuencia, son los picos TO los más útiles para el análisis cuantitativo y cualitativo del material y de su microestructura, debiendo el analista desconvolucionar los efectos geométricos debidos únicamente al proceso de medida y a las reflexiones múltiples en las superficies de separación de las capas.

Para poder tener en cuenta los efectos mencionados es necesario realizar previamente un estudio de la evolución de los parámetros que resultan de interés en los espectros experimentales en función de las condiciones de la medida y del espesor de las capas. En particular, estamos especialmente interesados en la influencia que sobre los espectros de infrarrojo tiene la variación del espesor de la capa en estudio, pues una vez cuantificada ésta, será posible la comparación de los parámetros de los espectros experimentales correspondientes a muestras de diferentes espesores.

En el óxido de silicio subestequiométrico  $\text{SiO}_x$ , la cantidad de enlaces Si-O responsables de los modos  $\text{TO}_3$  y  $\text{TO}_4$  depende de la relación  $x = [\text{O}]/[\text{Si}]$ . La intensidad de oscilador es proporcional a la densidad de enlaces absorbentes, la cual depende de  $x$  y de la densidad del óxido. Por consiguiente, hemos calculado mediante el programa CAPAS los espectros del óxido de silicio variando tanto el espesor de la capa de óxido como la intensidad de la banda.

El modelo utilizado para la función dieléctrica es el DOA con un pico de características similares al  $\text{TO}_3$  del  $\text{SiO}_2$ :  $\omega_0=1000\text{cm}^{-1}$ ,  $\gamma=8\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta=30\text{cm}^{-1}$ . Los espesores calculados son 10, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800 y 900 nm. Las intensidades de oscilador  $\Omega^2$  utilizadas son <sup>3</sup> : 100, 1000, 10000, 30000, 50000  $\text{cm}^{-2}$ .

Una vez obtenido el espectro de transmitancia, calculamos la absorbancia ( $-\log T$ ) y corregimos la línea de base <sup>4</sup> mediante substracción espectral. El espectro de referencia a sustraer se calcula como la poligonal obtenida uniendo 10 puntos del espectro de absorbancia (externos a las bandas) mediante segmentos rectilíneos. El resultado es un espectro con línea de base plana cuyas características por encima del nivel cero nos muestran las bandas de absorción del material. Estos procedimientos son los habituales en el estudio de espectros experimentales.

Las figuras 15, 16, 17 y 18 muestran la evolución que se obtiene tras los mencionados cálculos. Podemos observar claramente que todos los parámetros de pico (posición, anchura a media altura, altura y área) aumentan a medida que se incrementa el espesor de la capa. Por otra parte, dicha variación no es para ninguno de los parámetros lineal, si bien se aproxima bastante en el caso de la altura de pico y algo menos en el del área. Otro aspecto muy importante a tener en cuenta es el hecho de que las curvas en función del espesor son diferentes según la intensidad de oscilador que posea el pico. Este hecho era de esperar en el caso de la altura o del área, los cuales se suponen en el análisis cuantitativo como proporcionales a la cantidad de enlaces absorbentes y, en consecuencia, proporcionales a la intensidad de oscilador del pico y al espesor de la muestra. Sin embargo, lo que no es tan evidente es la variación de la posición y de la anchura a media altura en función del espesor.

---

<sup>3</sup> Las correspondientes frecuencias de plasma  $\omega_p$  son:  
35.5, 112.1, 354.5, 614.0 y 792.7  $\text{cm}^{-1}$

<sup>4</sup> La línea de base de un espectro es una línea imaginaria sobre la cual se supone superpuesto el pico o la banda de absorción considerados. Para obtener la banda de absorción a partir del espectro de transmitancia (respectivamente absorbancia) es necesario dividir por (resp. restar) la línea de base.

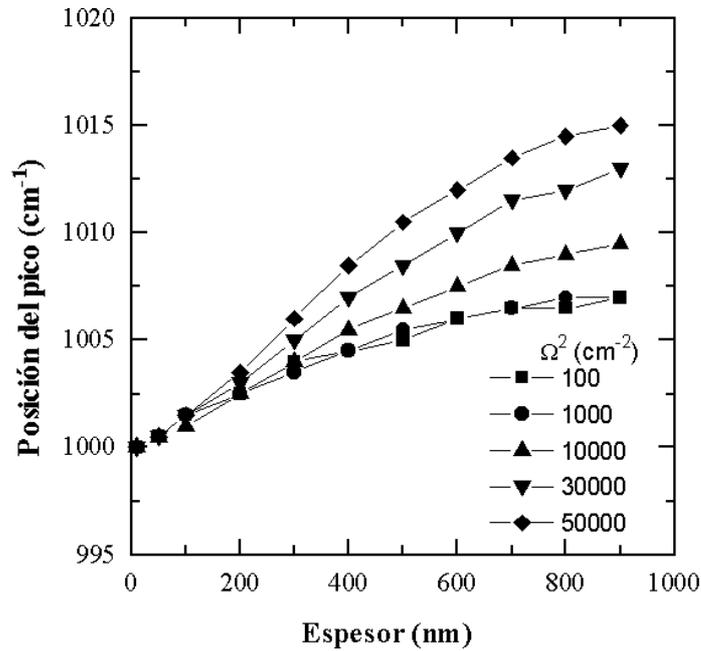


Figura 15. Posición de pico en función del espesor de capa para diferentes intensidades de oscilador  $\Omega^2$ , con  $\omega_0=1000\text{cm}^{-1}$ ,  $\gamma=8\text{cm}^{-1}$  y  $\delta=30\text{cm}^{-1}$ .

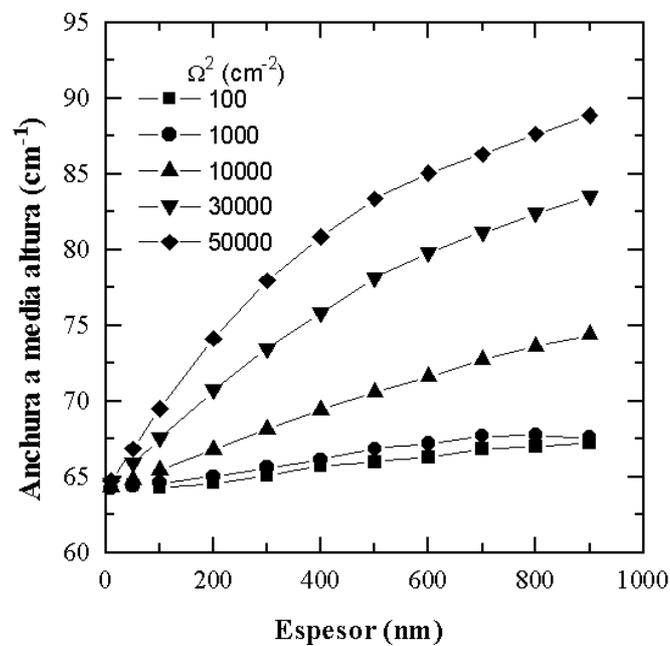


Figura 16. Anchura a media altura en función del espesor para diferentes intensidades de oscilador  $\Omega^2$ , con  $\omega_0=1000\text{cm}^{-1}$ ,  $\gamma=8\text{cm}^{-1}$  y  $\delta=30\text{cm}^{-1}$ .

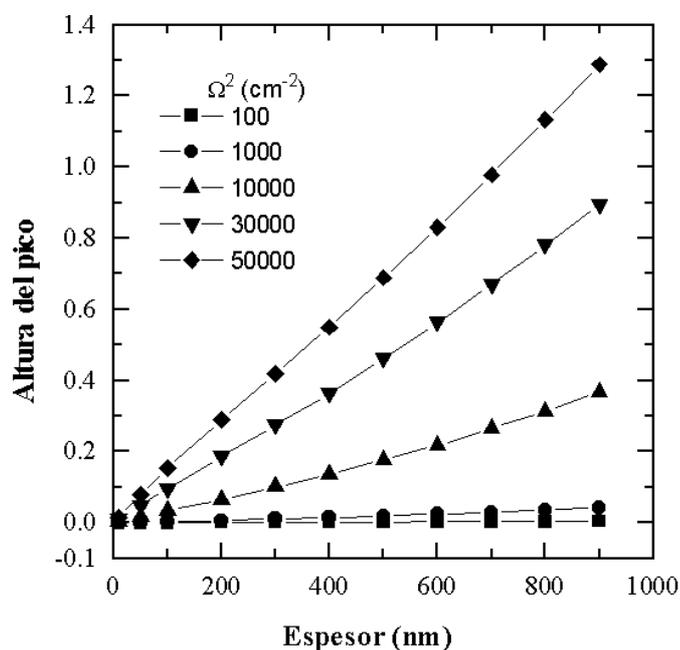


Figura 17. Altura de pico en función del espesor de capa para diferentes intensidades de oscilador  $\Omega^2$ , con  $\omega_0=1000\text{cm}^{-1}$ ,  $\gamma=8\text{cm}^{-1}$  y  $\delta=30\text{cm}^{-1}$ .

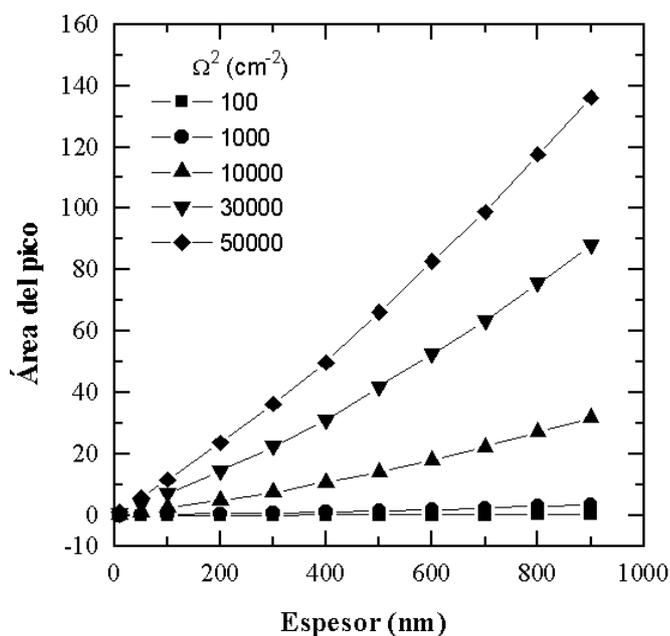


Figura 18. Área de pico en función del espesor para diferentes intensidades de oscilador  $\Omega^2$ , con  $\omega_0=1000\text{cm}^{-1}$ ,  $\gamma=8\text{cm}^{-1}$  y  $\delta=30\text{cm}^{-1}$ .

Especial hincapié queremos hacer en la evolución que presentan las curvas de posición y anchura con la  $\Omega^2$ . En las figuras 15 y 16 podemos observar cómo las curvas de ambos parámetros crecen más rápidamente a medida que se incrementa el espesor de la muestra cuanto mayor es la intensidad de oscilador. En el caso del pico correspondiente al  $\text{TO}_3$ , la posición permite calcular el ángulo de enlace intertetraedral Si-O-Si. Asimismo, la anchura del pico es una medida de la dispersión de valores que toma este ángulo a lo largo del material y representa, en consecuencia, una medida del grado de desorden en el mismo. Las curvas contenidas en las figuras mencionadas permiten calibrar los resultados experimentales y realizar correcciones a los cálculos que utilizan estos parámetros para la obtención de información estructural del material. La extrapolación de la posición y de la anchura a espesor cero da como resultado  $1000 \text{ cm}^{-1}$  y  $64 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente, valores que son independientes de la intensidad del modo de absorción. A partir de esos valores y a medida que se incrementa el espesor, ambos parámetros tienen un comportamiento monótono creciente con pendientes mayores para las intensidades de oscilador más grandes. Es decir, los modos de vibración más intensos se manifiestan en el espectro de infrarrojo como picos más anchos y centrados en frecuencias mayores, aunque correspondan a muestras de igual espesor. En otras palabras, las bandas de absorción no escalan con la intensidad del modo de vibración [MOREN97]. Este hecho debe ser tenido en cuenta al comparar un mismo modo de vibración en muestras de estequiometrías diferentes.

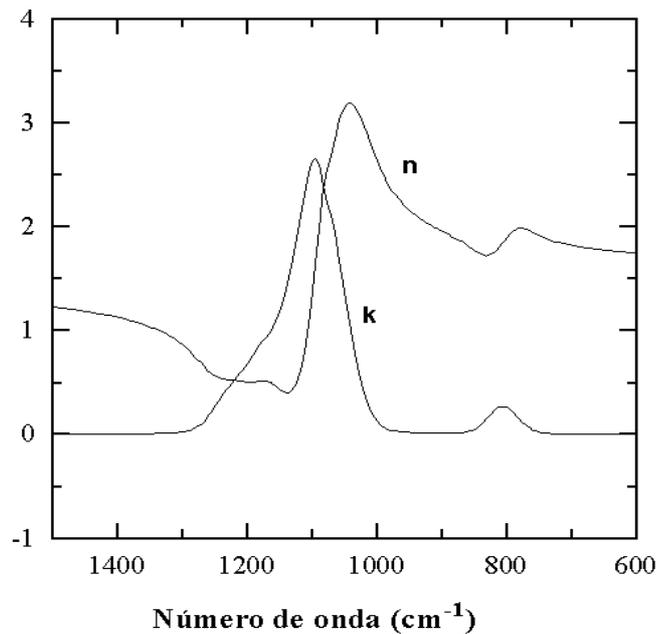
Los motivos que provocan las variaciones en el caso de la  $\Omega^2$  son distintos a los que provocan la variación en función del espesor. Cuando una onda electromagnética atraviesa una multicapa se ha de transmitir a través de todas las superficies de separación entre los medios que la componen. En cada superficie, la onda se divide en una parte transmitida al siguiente medio y otra reflejada. A su vez, las ondas reflejadas sufren el mismo fenómeno al llegar a cada superficie, sólo que viajando en sentido contrario. La forma como una onda se descompone en una parte transmitida y otra reflejada depende de su polarización, ángulo de incidencia a la superficie y de los índices de refracción de los medios separados por la superficie en cuestión. Por otra parte, las reflexiones múltiples descritas dependen también de los espesores de los medios, merced a fenómenos de interferencia entre las ondas progresiva y regresiva en cada medio. En el caso de una sola capa aislada (sin substrato), la interferencia debida a las reflexiones múltiples produce una línea de base en la transmitancia que viene definida por la expresión

$$\frac{1}{\lambda_1} \& \frac{1}{\lambda_2} = \frac{1}{2nd \cos \theta} \quad (1)$$

donde  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  son las longitudes de onda de dos máximos o mínimos adyacentes,  $n$  es el índice de refracción de la capa,  $d$  su espesor y  $\theta$  el ángulo de incidencia. Por supuesto, en el caso de una multicapa, incluso en el caso de una única capa sobre un sustrato, las ecuaciones que gobiernan las interferencias son mucho más complicadas. No obstante, en este último caso, debido a la gran diferencia de espesores entre el sustrato y la capa, es posible descomponer el problema en dos más sencillos. Podemos suponer el espectro compuesto de dos interferencias independientes: la producida por las reflexiones múltiples en la capa y en el sustrato. El gran espesor del sustrato provoca que los máximos (y mínimos) adyacentes estén muy cerca, lo cual se manifiesta en el espectro como una convolución con una señal de alta frecuencia. Esta señal es eliminada de los espectros experimentales mediante las técnicas habituales en el tratamiento de espectros: filtrado del ruido de alta frecuencia y substracción espectral de la señal del sustrato, para lo cual se realizan medidas a una oblea idéntica a la de la muestra y en las mismas condiciones experimentales. En el espectro experimental, por consiguiente, solamente nos queda la línea de base provocada por las interferencias en la capa. En este caso, los máximos están más separados pudiéndose utilizar la ecuación (1) para la determinación del espesor o del índice de refracción de la capa (supuesto conocido uno de ellos) a partir del espectro experimental en una zona de frecuencias libre de absorciones. La frecuencia de estas interferencias depende fuertemente del espesor de la capa y altera de forma complicada la forma, posición y anchura de las bandas de absorción.

Podría pensarse que las líneas de base sinusoidales pueden ser reproducidas, esto es, calculadas mediante un programa de ordenador, permitiendo así su substracción respecto del espectro experimental y obteniendo un espectro sin efectos geométricos. De hecho, en [MALEY92] se propone un método para reproducir las interferencias sinusoidales mediante el ajuste del producto  $n \cdot d$  en las ecuaciones de la multicapa. Este procedimiento es sólo aproximado debido a que el índice de refracción varía fuertemente dentro de la banda de absorción y toma valores diferentes a frecuencias mayores y menores que la banda, razón por la cual ningún valor constante del mismo puede reproducir el perfil correcto de la línea de base, sobre todo en el caso de bandas de absorción intensa [MOREN97]. Este es el caso del

TO<sub>3</sub> del óxido de silicio, pues estamos midiendo la absorción debida a los enlaces que forman la matriz del material. En la figura 19 podemos observar la fuerte variación que experimenta el índice de refracción  $n$  del SiO<sub>2</sub> en la zona de la banda de absorción, la cual podemos delimitar con la curva del coeficiente de extinción  $k$ .



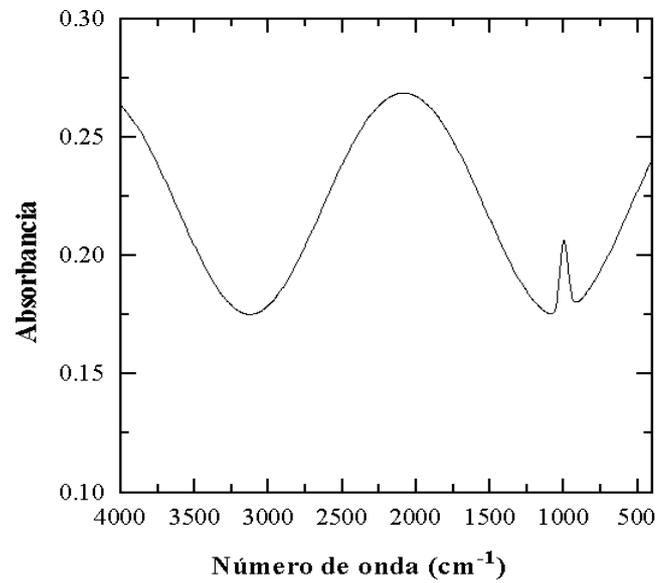
**Figura 19. Índice de refracción  $n$  y coeficiente de extinción  $k$  del SiO<sub>2</sub>.**

El procedimiento descrito por Maley ofrece mejores resultados para absorción por impurezas, debido a que la concentración de enlaces absorbentes es menor y, por consiguiente, la intensidad de oscilador también lo es, y ello implica una menor variación del índice de refracción al atravesar la banda. Para comprobarlo, hemos calculado el espectro en transmisión a incidencia normal de una capa de 1000 nm. que sólo tiene un pico de absorción débil, sobre un sustrato de silicio de 300 $\mu$ m. Este pico viene caracterizado por los parámetros DOA siguientes:  $\omega_0=1000\text{cm}^{-1}$ ,  $\omega_p=100\text{cm}^{-1}$ ,  $\gamma=8\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta=30\text{cm}^{-1}$ . La absorbancia resultante es la que puede verse en la figura 20. Dicha figura evidencia el perfil sinusoidal de la línea de base sobrepuesta al pico de absorción. Dado que conocemos todos los datos de la multicapa, no necesitamos el ajuste de  $n \cdot d$  que realiza Maley; en lugar de ello, calculamos directamente la línea de base repitiendo el cálculo pero eliminando el pico de absorción. La superposición de esta línea de base con el espectro primero es prácticamente perfecta. Sin embargo, una vez

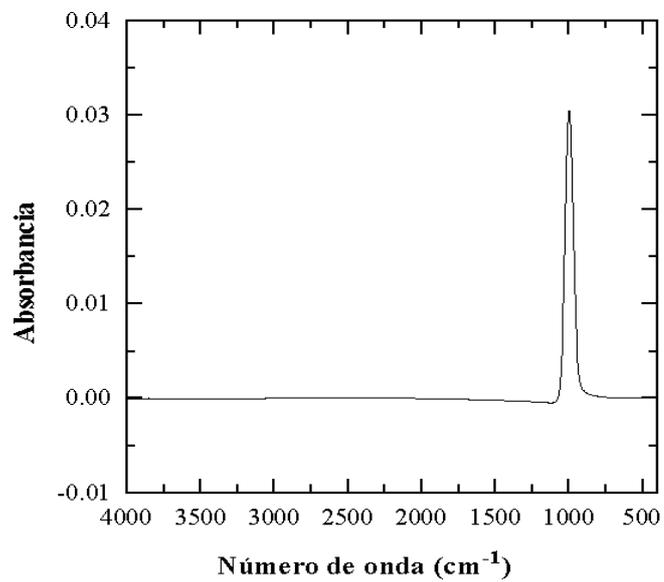
realizada la substracción espectral, obtenemos una absorbancia corregida que todavía posee una línea de base no plana. Además, el pico así obtenido tiene un perfil claramente incorrecto. La absorbancia corregida puede observarse en la figura 21. Los motivos por los cuales no se obtiene un resultado totalmente satisfactorio son básicamente dos:

- En primer lugar, a pesar de ser una banda de absorción débil, la cantidad de enlaces absorbentes puede ser considerable, debido al gran espesor. Así pues, no basta con que se trate de una banda de impurezas, sino que la capa ha de ser delgada. A medida que la banda es más intensa, la variación del índice de refracción al atravesar la zona de la banda es mayor, originando una línea de base más complicada en el espectro de transmitancia.

- En segundo lugar, incluso cumpliéndose las condiciones anteriores, la absorbancia que se obtiene no es la mejor estimación del perfil de la densidad de estados vibracionales. Ya vimos en el capítulo I que para la determinación de la VDOS, la función de respuesta del material que nos interesaba venía dada por la función dieléctrica del mismo. La sección siguiente trata el tema de la obtención de parámetros cuantitativos a partir de los espectros.



**Figura 20.** Absorbancia de una capa de 1000nm. con un sólo pico de absorción con parámetros *DOA* <1000,100,8,30>.



**Figura 21.** Absorbancia de la capa de la figura anterior, una vez sustraída la línea de base sinusoidal.

## III.4 DETERMINACIÓN DE CONCENTRACIONES DE ENLACES A PARTIR DE ESPECTROS DE TRANSMITANCIA

### III.4.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Como ya hemos apuntado anteriormente, el sencillo método de cuantificar el área (o la altura) del pico de absorbancia no resulta suficientemente preciso para evaluar concentraciones de enlaces si las muestras a comparar tienen unas características marcadamente diferentes. Con el objeto de mejorar estos resultados han sido propuestos diversos métodos de cálculo del coeficiente de absorción  $\alpha$ <sup>5</sup>. A continuación procederemos a un estudio detallado de la precisión de los procedimientos más utilizados en comparación con la definición del propio coeficiente de absorción. Para ello, consideraremos tres métodos de obtención de  $\alpha$ :

#### Método A-> **Ley de Beer-Lambert (BL)**

En un material indefinido, la transmitancia a una distancia  $d$  de un origen arbitrario viene dada por una ley exponencial decreciente:  $T = \exp(-\alpha d)$ , luego  $\alpha d = -\ln(T)$ . En el caso de absorciones en una banda ancha es necesario integrar sobre toda la banda.

El cálculo descrito no tiene en cuenta la geometría en forma de capa del material en estudio. Las reflexiones múltiples en las superficies de separación de las diferentes capas que componen la muestra en estudio introducen en el espectro una línea de base  $T_0$

La fórmula de BL queda expresada de la siguiente manera:

---

<sup>5</sup> El coeficiente de absorción está definido como  $\alpha = (4\pi/\lambda)k = 4\pi\kappa k$ , donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación,  $\kappa$  es el número de onda y  $k$  es el coeficiente de extinción del material (la parte imaginaria del índice de refracción complejo).

$$\alpha' \approx \frac{1}{dm} \ln \frac{T(\kappa)}{T_0(\kappa)} d\kappa \quad (2)$$

Para la aplicación de la ley de Beer-Lambert se calcula el área o, en su defecto, la altura de la banda de absorbancia. Para ello es imprescindible la determinación de una línea de base que posea un alto grado de repetitividad y que resulte sencilla de obtener. Para bandas no más anchas de  $100 \text{ cm}^{-1}$  y capas con espesores menores que  $1 \mu\text{m}$  se suele utilizar el método de la recta tangente común <sup>6</sup>. Para el caso de bandas más anchas o capas más gruesas el perfil de la línea de base de un lado a otro de la banda se puede representar mediante una interpolación polinómica.

#### Método B-> **Procedimiento de Brodsky-Cardona-Cuomo** [BRODS77] (BC)

Partiendo de las ecuaciones que gobiernan la transmitancia y reflectancia de una única capa sobre un sustrato no absorbente en el límite incoherente, efectúan la aproximación de que la diferencia entre las partes reales de los índices de refracción de la capa y del sustrato es despreciable. Esta aproximación permite eliminar las reflexiones en la superficie de separación entre la capa y el sustrato, operación tras la cual se obtiene para la transmitancia la expresión siguiente:

$$T = \frac{4T_0^2\Phi}{(1-T_0)^2 + (1+T_0)^2\Phi^2} \quad (3)$$

donde  $\Phi = \exp(-\alpha d)$  y  $T_0$  es la línea de base del espectro de transmitancia correspondiente a ausencia de absorción. Para un sustrato semiindefinido (idealización de sustrato con la superficie posterior perfectamente dispersora)  $T_0=0.7$ , mientras que para un sustrato finito con la cara posterior pulida

---

<sup>6</sup> El método de la recta tangente común consiste en unir con una línea recta dos puntos exteriores a la banda.

$T_0=0.54$ . Los diferentes valores del índice de refracción en la capa y el sustrato producen unos valores de  $T_0$  diferentes de los anteriores (y dependientes de la frecuencia) que pueden ser determinados experimentalmente interpolando la línea de base sobre el espectro de transmitancia.

Operando sobre la ecuación (3) se obtiene una ecuación de segundo grado para  $\Phi$ , de cuya solución positiva se puede obtener el coeficiente de absorción:

$$\alpha = -(1/d) \ln \Phi$$

Una alternativa a la interpolación de la línea de base sobre el espectro experimental es el cálculo de la misma mediante optimización de  $n$  y  $d$  hasta conseguir el perfil sinusoidal conveniente [MALEY92], procedimiento del cual ya hemos tratado en la sección precedente.

#### Método C-> **A partir de la definición de $\alpha$** (DEF)

La definición del coeficiente de absorción es

$$\alpha = 4 \pi \kappa k(\kappa)$$

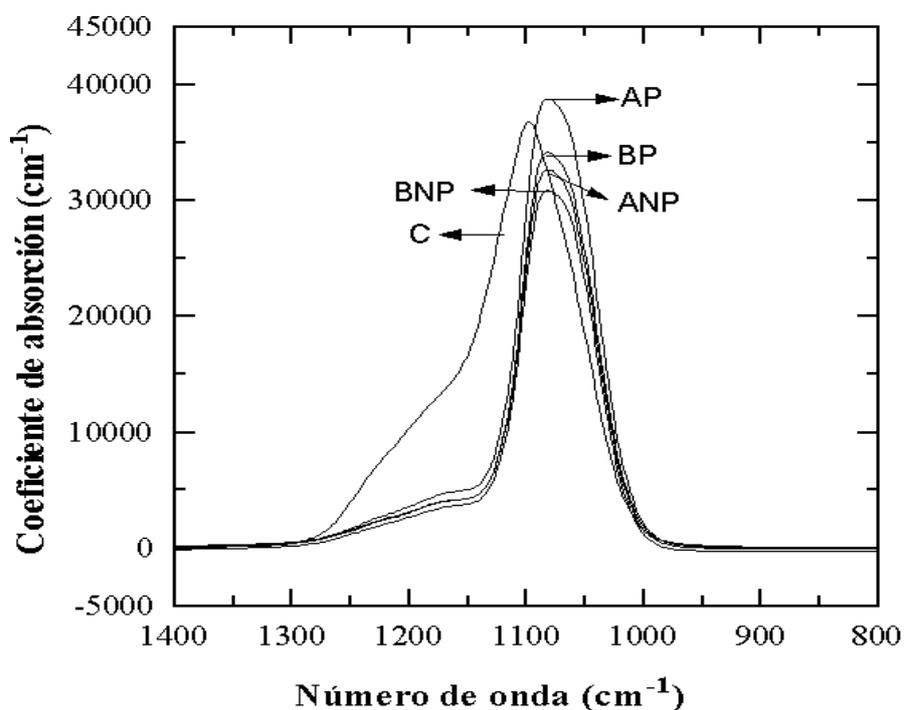
donde  $\kappa$  es el número de onda y  $k$  el coeficiente de extinción (parte imaginaria del índice de refracción complejo).

Los anteriores procedimientos tienen como objetivo medir esta magnitud. Este método de cálculo nos servirá para compararlos entre ellos y con respecto a lo que se pretende medir. Las diferencias entre los resultados de BL y BC con respecto a DEF nos permitirán cuantificar los errores debidos a las aproximaciones y simplificaciones inherentes a cada método de cálculo.

Un método menos común es el de **Connell-Lewis** [CONNE73] (CL). Con la misma formulación de partida que el método BC, también en el límite incoherente, el método CL no realiza la aproximación de que los índices de la capa y el sustrato son iguales. Ello le permite tener en cuenta las interferencias debidas a las reflexiones en la superficie capa-sustrato. La ecuación de BC deriva directamente de la de CL despreciando las reflexiones en dicha superficie. Los resultados con ambos procedimientos son similares, difiriendo en menos de un 10% [MALEY92] debido a que la elección de una línea de base sobre el espectro experimental da cuenta parcialmente de las reflexiones despreciadas en el cálculo. Debido a que la mejora en los resultados es poco significativa y a la complejidad del cálculo resultante, el método CL es menos utilizado.

La figura 22 muestra el coeficiente de absorción en función de la frecuencia del óxido de silicio estequiométrico en la banda del  $\text{TO}_3$ - $\text{TO}_4$ . Para la realización de los cálculos hemos utilizado nuestro programa de simulación de espectros CAPAS. La curva C se ha obtenido tomando como base los parámetros del modelo DOA obtenidos para un óxido térmico y calculando el coeficiente de extinción  $k$ , a partir del cual se obtiene el coeficiente de absorción  $\alpha$  utilizando la definición (DEF). Para las otras curvas, se han calculado los espectros de transmitancia que se obtendrían al medir en incidencia normal con luz no polarizada una capa de  $\text{SiO}_2$  de 100 nm. de espesor sobre un sustrato de silicio con la superficie posterior pulida (sufijos P) y no pulida (sufijos NP). A partir de dichas transmitancias  $T$ , hemos calculado el coeficiente de absorción mediante el método BL (curvas ANP y AP) y el método BC (curvas BNP y BP).

Se observa que las  $\alpha$  de los espectros pulidos son mayores que las de los no pulidos. Ello se debe a que la superficie posterior pulida devuelve luz hacia la capa, aumentando la absorción en la misma. Por otra parte, las calculadas mediante el método de Beer-Lambert son mayores que las de Brodsky-Cardona. Finalmente, es de destacar el hecho de que ninguna de ellas tiene un perfil parecido a  $\alpha$  obtenida a partir de la definición. La forma de las curvas obtenidas se asemeja mucho más a la parte imaginaria de la función dieléctrica, lo cual resulta razonable si tenemos en cuenta las expresiones analíticas aproximadas a primer orden del espesor (véase sección II.3.2). No obstante, a medida que el espesor crece el perfil de los espectros se va asemejando más a la  $\alpha$ .



**Figura 22.** Coef. de absorción del óxido de silicio estequiométrico. A, B y C hace referencia a los procedimientos de cálculo: BL, BC y definición de  $a$ . NP y P se refieren a oblea no pulida o pulida por la cara posterior.

Como conclusión habría que decir que ningún procedimiento de cálculo de los descritos para obtener a partir de los espectros experimentales el coeficiente de absorción permite recuperar el perfil del mismo en función de la frecuencia, pero ello no es un inconveniente porque el parámetro que nos interesa calcular para llevar a cabo el análisis cuantitativo es solamente el área. En las secciones siguientes realizaremos un análisis completo de los errores que los métodos BL y BC producen en la determinación de la intensidad de las bandas de absorción de espectroscopía infrarroja.

### **III.4.2 DEPENDENCIA DEL COEFICIENTE DE ABSORCIÓN CON LA INTENSIDAD DE LA BANDA DE ABSORCIÓN**

Consideremos que deseamos obtener la dependencia del coeficiente de absorción con respecto de las diferencias que se puedan presentar en la intensidad de la banda de absorción. La relación más sencilla, y la que cabe esperar, es una relación lineal.

Para ello, calculamos los espectros de transmitancia en incidencia normal con radiación no polarizada correspondientes a bandas de absorción por impurezas en óxido de silicio con intensidades diferentes.

Para que el estudio sea más real, ajustamos las bandas de la vibración *stretching* del Si-H y del Si-H<sub>2</sub>, partiendo del espectro experimental de un óxido de silicio PECVD depositado con las siguientes condiciones:

Relación de gases:	$[\text{N}_2\text{O}]/[\text{SiH}_4] = 10$
Tiempo de deposición :	6 minutos
Potencia:	20 W

El espesor conseguido medido por elipsometría es de 387.6 nm.

El cálculo se lleva a cabo ajustando mediante nuestro programa CAPAS el espectro experimental en la zona alrededor de 2200 cm<sup>-1</sup>. Los parámetros obtenidos para el pico de Si-H *stretching* son los siguientes:

$$\kappa_0 = 2256 \text{ cm}^{-1}, \Omega^2 = 340 \text{ cm}^{-2}, \gamma = 8 \text{ cm}^{-1}, \delta = 35 \text{ cm}^{-1}$$

Basándonos en estos parámetros calculamos una serie de espectros de transmitancia para una capa de SiO<sub>2</sub> sobre silicio indefinido variando la intensidad de oscilador  $\Omega^2$  para dos espesores diferentes: 100 y 2500 nm.

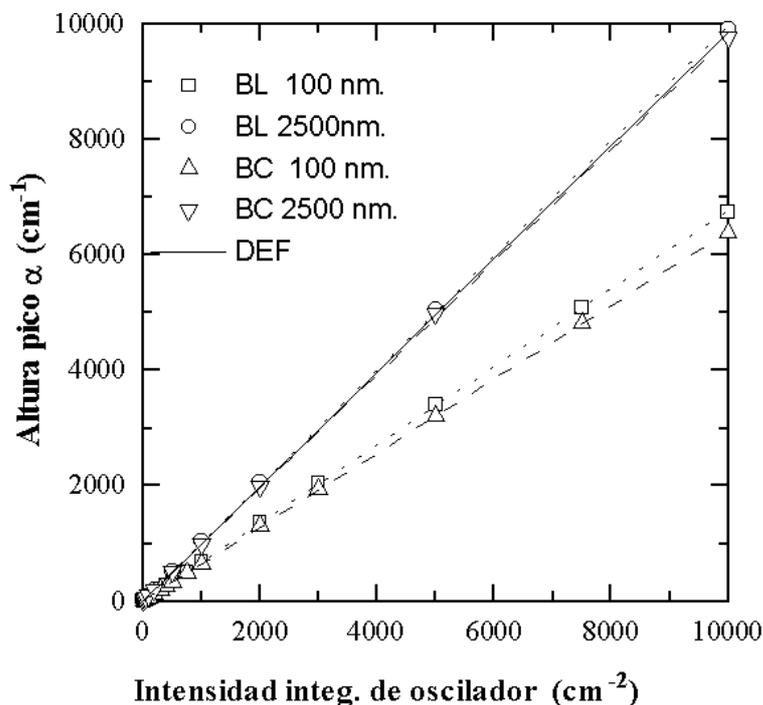
Para cada espectro calculamos el coeficiente de absorción  $\alpha(\kappa)$  mediante los métodos BL y BC expuestos más arriba. Es conveniente recordar que el parámetro  $\Omega^2$  es proporcional a la densidad de enlaces absorbentes N:

$$4\pi\Omega^2 = (Nq^2)/(\epsilon_0 m)$$

Por consiguiente, el área del pico de  $\alpha$  ha de tener una dependencia lineal con la intensidad integrada de oscilador  $\Omega^2$ .

Las figuras 23 y 24 muestran la relación que se obtiene para la altura y para el área del pico de  $\alpha$  con la intensidad integrada de oscilador para ambos espesores de capa (100 y 2500 nm.). La línea continua corresponde a la  $\alpha$  obtenida con la definición, la cual es independiente del espesor de la capa. Las líneas discontinuas (puntos para BL y trazos para BC) se han incluido solamente como guía para el ojo. La relación obtenida en todos los métodos de cálculo es claramente lineal. Ello prueba que tanto el método de Beer-Lambert como el de Brodsky-Cardona permiten el cálculo de concentraciones de enlaces a partir del cálculo de áreas de bandas de absorción. No obstante, los factores de conversión de áreas a concentraciones dependen del espesor de las capas, siendo mayores para los espesores más grandes, como demuestra la diferente pendiente de las rectas correspondientes a los dos espesores calculados. Este hecho previene contra el uso de un único factor de conversión a muestras de espesores muy diferentes entre sí. Las pendientes de las rectas de regresión lineal de las figuras indicadas son las indicadas en la tabla II. En el caso de haber de utilizar factores de cálculo de concentraciones obtenidos por otros autores, es necesario establecer correcciones que tengan en cuenta las diferencias en el espesor de las muestras en estudio con respecto a las utilizadas para la determinación experimental de dichos factores.

Comparando ambos métodos de cálculo, podemos afirmar que las pendientes obtenidas mediante BC son menores (hasta casi un 6% en el caso de las alturas) que las obtenidas mediante BL. Es posible escalar los resultados de cada método para poder efectuar comparaciones entre diferentes autores o adaptar factores de cálculo de concentraciones de un método al otro.

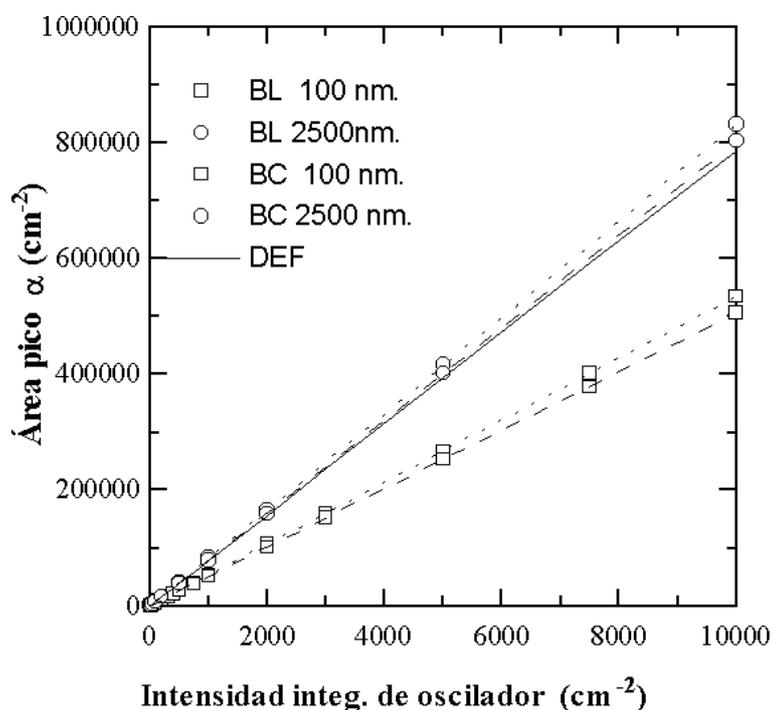


**Figura 23 .** *Altura de la banda de  $\alpha$  del Si-H en  $\text{SiO}_2$  en función de la  $\Omega^2$  para los espesores de 100 y 2500 nm obtenida mediante el método: (BL) Beer-Lambert, (BC) Brodsky-Cardona, (DEF) Definición.*

Por último, es de resaltar el hecho de que para espesores grandes (ver las gráficas correspondientes al espesor de 2500 nm.) ambos métodos acuerdan muy bien con la

**Tabla II.** *Pendientes de las rectas de regresión de la altura y el área del pico del coeficiente de absorción en función de la intensidad integrada de oscilador para los métodos de cálculo de Beer-Lambert y Brodsky-Cardona.*

	Altura		Área	
	100 nm	2500 nm	100 nm	2500 nm
Beer-Lambert	0.68	0.99	53.44	83.09
Brodsky-Cardona	0.64	0.98	50.51	80.28



**Figura 24.** Área de la banda de  $\alpha$  del Si-H en  $\text{SiO}_2$ , en función de la  $\Omega^2$  para los espesores de 100 y 2500 nm obtenida mediante el método: (BL) Beer-Lambert, (BC) Brodsky-Cardona, (DEF) Definición.

definición, siendo ligeramente mejor el BC. Sin embargo, para capas delgadas las pendientes obtenidas para BC y BL son bastante menores que las de la definición. Así pues, para la obtención a partir de calibraciones experimentales de factores de conversión de alturas o áreas de pico a concentraciones de enlaces es preferible utilizar muestras de gran espesor.

### III.4.3 DEPENDENCIA DEL COEFICIENTE DE ABSORCIÓN CON LA FRECUENCIA DE LA BANDA DE ABSORCIÓN

El estudio de la sección precedente hace referencia a un pico de absorción situado en  $2256 \text{ cm}^{-1}$ , posición correspondiente a la vibración *stretching* del enlace Si-H en una matriz de  $\text{SiO}_2$ . En esta sección vamos a comprobar si dichos resultados son aplicables a cualquier vibración o si, por el contrario, son necesarias nuevas correcciones dependientes de la posición de la banda.

Para llevar a cabo este estudio hemos calculado mediante nuestro programa CAPAS los espectros experimentales correspondientes a una banda de absorción centrada en  $1000\text{ cm}^{-1}$  con el resto de parámetros iguales a los del estudio anterior. Posteriormente, hemos determinado el coeficiente de absorción mediante los métodos BL, BC y con la definición.

Los resultados de este estudio pueden visualizarse en las figuras 25, 26, 27 y 28. Para todas ellas, la identificación de las curvas es la siguiente:

- (a) espesor  $d = 100\text{ nm.}$ , frecuencia  $\kappa_0 = 2256\text{ cm}^{-1}$
- (b) espesor  $d = 2500\text{ nm.}$ , frecuencia  $\kappa_0 = 2256\text{ cm}^{-1}$
- (c) espesor  $d = 100\text{ nm.}$ , frecuencia  $\kappa_0 = 1000\text{ cm}^{-1}$
- (d) espesor  $d = 2500\text{ nm.}$ , frecuencia  $\kappa_0 = 1000\text{ cm}^{-1}$
- (e) definición de  $\alpha$

En las dos primeras figuras se representa la relación del área y la altura del coeficiente de absorción  $\alpha$  con la intensidad integrada de oscilador  $\Omega^2$  respectivamente, habiendo calculado la  $\alpha$  mediante el método de Beer-Lambert. Las otras dos corresponden a la  $\alpha$  obtenida mediante el método de Brodsky-Cardona. El comportamiento que se observa en todas ellas es muy similar para ambas frecuencias de pico ( $1000$  y  $2256\text{ cm}^{-1}$ ). Tanto la altura como el área resultan ligeramente menores si proceden de los espectros con  $\kappa_0=1000\text{ cm}^{-1}$ , si bien la diferencia es pequeña. Los porcentajes de variación del área y la altura para el pico de  $1000\text{ cm}^{-1}$  con respecto a los valores obtenidos para el de  $2256\text{ cm}^{-1}$  aumentan con el valor de la intensidad del pico. Por otra parte, las diferencias entre las pendientes de las rectas correspondientes a las dos frecuencias estudiadas son menores para la capa de espesor menor. En cualquier caso, las diferencias porcentuales oscilan entre  $0.2$  y  $2.5\%$ .

Como conclusión, podemos afirmar que el efecto de la frecuencia se puede despreciar a la hora de realizar los cálculos de concentraciones a partir de los espectros experimentales, siendo mayor la precisión para capas no muy gruesas y bandas no demasiado intensas. Por ejemplo, es posible comparar espectros de un mismo modo de vibración correspondientes a variedades isotópicas; por ejemplo, Si-D (deuterio) y Si-H, cuyas posiciones guardan una relación coincidente con la raíz cuadrada del cociente de las masas reducidas [BRODS77].

Por supuesto, los pequeños desplazamientos que pueda sufrir una banda de absorción debido a diferencias estructurales en el material tampoco afectarán al análisis cuantitativo.

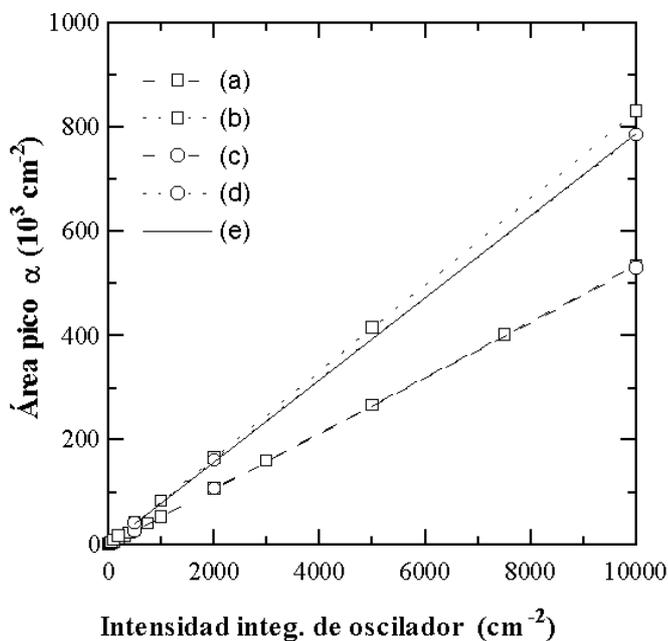


Figura 25. Área del pico de  $\alpha$  obtenido mediante el método de Beer-Lambert en función de  $\Omega^2$  para las frecuencias de pico de 1000 y 2256  $\text{cm}^{-1}$ .

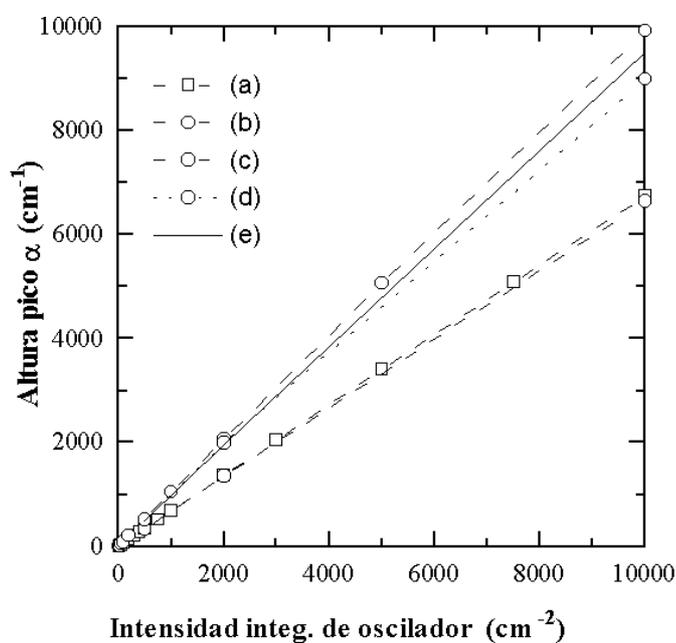
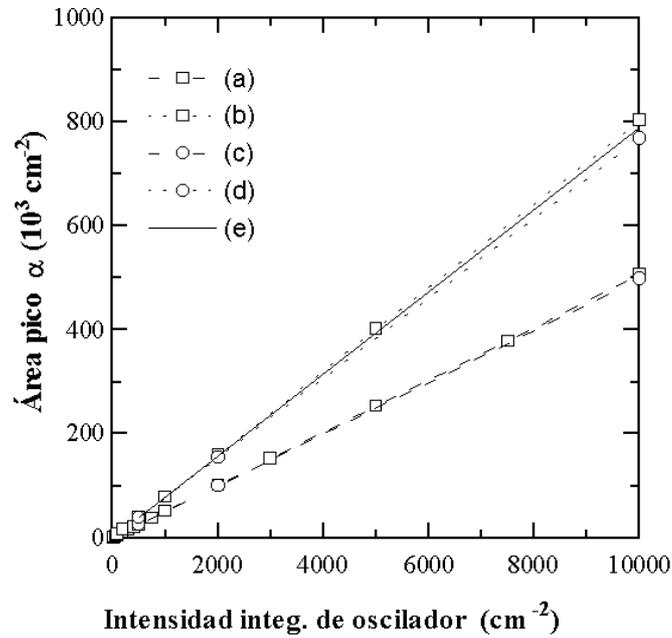
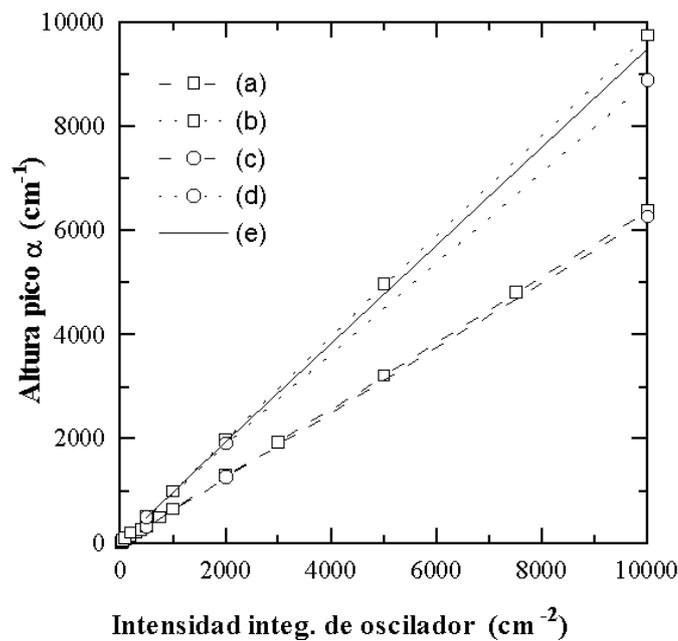


Figura 26. Altura del pico de  $\alpha$  obtenido mediante el método de Beer-Lambert en función de  $\Omega^2$  para las frecuencias de pico de 1000 y 2256  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 27.** Área del pico de  $\alpha$  obtenido mediante el método de Brodsky-Cardona en función de  $\Omega^2$  para las frecuencias de pico de 1000 y 2256  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 28.** Altura del pico de  $\alpha$  obtenido mediante el método de Brodsky-Cardona en función de  $\Omega^2$  para las frecuencias de pico de 1000 y 2256  $\text{cm}^{-1}$ .

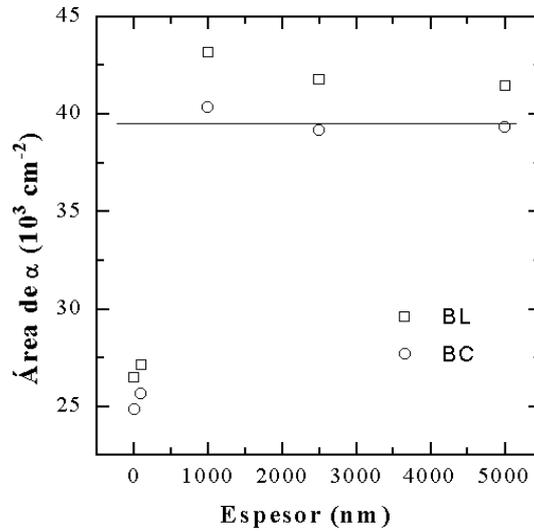
#### **III.4.4 DEPENDENCIA DEL COEFICIENTE DE ABSORCIÓN CON EL ESPESOR DE LA CAPA**

Los estudios anteriores incluían cálculos a diferentes espesores pero no permitían averiguar la evolución de la precisión en la determinación del coeficiente de absorción a medida que cambia el grosor de las muestras. En esta sección vamos a presentar un estudio detallado de la obtención de  $\alpha$  a diferentes espesores y para varios valores de la intensidad de la banda.

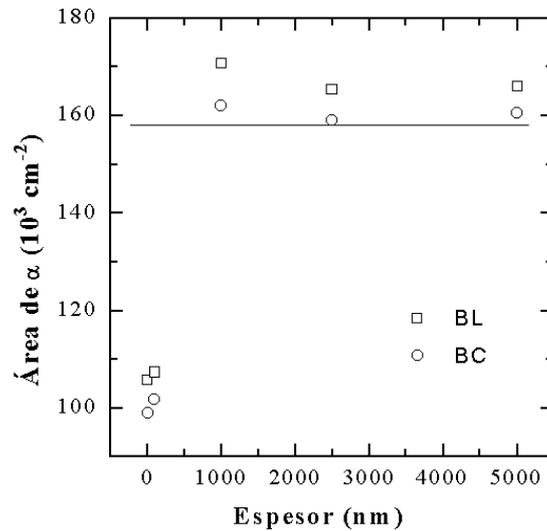
Para llevarlo a cabo, hemos calculado mediante nuestro programa CAPAS los espectros de transmitancia de un pico con los parámetros obtenidos del ajuste del Si-H en SiO<sub>2</sub> para los espesores de 10, 100, 1000, 2500 y 5000 nm, y para intensidades de oscilador de 500, 2000 y 5000 cm<sup>-2</sup>. Para cada uno de dichos espectros hemos determinado el coeficiente de absorción  $\alpha(\kappa)$  mediante los métodos de Beer-Lambert y Brodsky-Cardona y calculado el área de la banda correspondiente. Asimismo, hemos calculado la  $\alpha(\kappa)$  con la definición para cada intensidad de oscilador (la definición es independiente del espesor) para poder utilizar el área obtenida de esta curva como comparación con las obtenidas por los otros dos procedimientos.

Los resultados de los cálculos realizados para cada intensidad de oscilador se pueden visualizar en las figuras 29, 30 y 31. Los símbolos cuadrados corresponden al método de Beer-Lambert y los círculos al de Brodsky-Cardona. Hemos incluido una línea horizontal con el valor obtenido de la definición para facilitar las comparaciones. Observamos en dichas figuras dos zonas de comportamiento claramente diferenciado. Para el intervalo de espesores menores que 1000 nm. el área de  $\alpha$  es creciente de forma aproximadamente lineal. Para espesores mayores que 1000 nm., los valores del área de  $\alpha$  obtenidos del cálculo se tienen un comportamiento oscilante alrededor de un valor medio algo superior al obtenido con la definición del coeficiente de absorción. En todos los casos, el método de Brodsky-Cardona ofrece valores menores, esto es, más cercanos al de la definición que el método de Beer-Lambert.

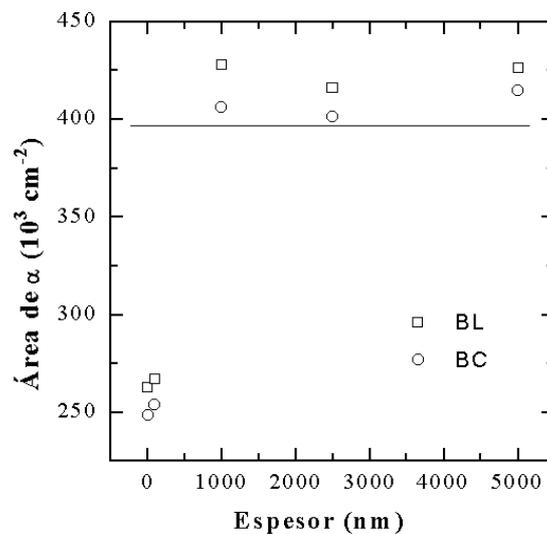
**Figura 29.** Área del pico del coeficiente de absorción del óxido de silicio en función del espesor para  $\Omega^2=500 \text{ cm}^{-2}$ .



**Figura 30.** Área del pico del coeficiente de absorción del óxido de silicio en función del espesor para  $\Omega^2=2000 \text{ cm}^{-2}$ .



**Figura 31.** Área del pico del coeficiente de absorción del óxido de silicio en función del espesor para  $\Omega^2=5000 \text{ cm}^{-2}$ .



En resumen, podemos afirmar que, para espesores grandes (mayores de 1  $\mu\text{m}$ ), el área de  $\alpha$  obtenida por ambos métodos depende sólo ligeramente del espesor, pudiéndose considerar como constante. Sin embargo, para espesores de capa menores que 1  $\mu\text{m}$  (los más interesantes para nosotros), ninguno de los dos métodos ofrece buenos resultados, puesto que aparece una dependencia lineal con el espesor que provoca errores crecientes para las capas más delgadas.

La explicación de estos errores producidos en la determinación del área de  $\alpha$  para las capas más delgadas radica en las aproximaciones efectuadas en ambos métodos de cálculo. Tanto en el método de Beer-Lambert como en el de Brodsky-Cardona se efectúa la suposición de que la radiación tiene un comportamiento incoherente al atravesar la multicapa, esto es, que se suman las intensidades de las ondas en lugar de las amplitudes complejas (las ondas interfieren en fase). Esta aproximación es tanto más errónea cuanto más delgadas son las capas.

Para averiguar la evolución con el espesor en la zona de espesores pequeños calculamos mediante nuestro programa CAPAS los espectros correspondientes a un sólo pico de absorción centrado en  $\kappa_0 = 1000 \text{ cm}^{-1}$  con  $\gamma = 8 \text{ cm}^{-1}$  y  $\delta = 30 \text{ cm}^{-1}$  para intensidades de oscilador  $\Omega^2$  de 100, 1000, 10000, 30000 y 50000  $\text{cm}^{-2}$  y para espesores de capa de 10, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800 y 900 nm. Una vez obtenidos los espectros, calculamos las absorbancias. La evolución de la posición, anchura, altura y área de los picos de absorbancia son los que hemos presentado en las figuras 15, 17, 16 y 18, comentadas en la sección 2 de este capítulo.

Vamos ahora a centrarnos en el estudio del coeficiente de absorción  $\alpha$ . Partiendo de los espectros de absorbancia obtenidos por ordenador y descritos más arriba calculamos el coeficiente de absorción en función de la frecuencia (espectros de  $\alpha(\omega)$ ) mediante el procedimiento de Beer-Lambert. No realizamos el estudio para el método de Brodsky-Cardona debido a la escasa significación de la mejora que se obtiene al aplicar este método con respecto al de Beer-Lambert, el cual resulta más sencillo de calcular.

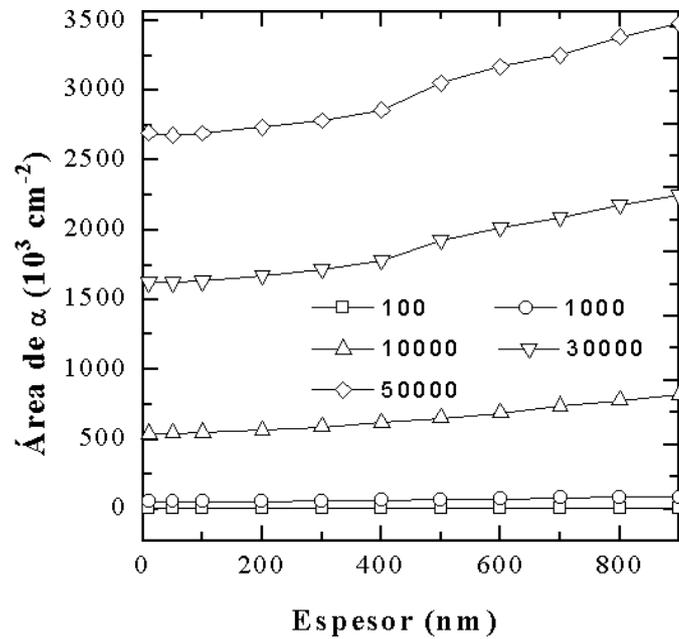


Figura 32. Evolución del área del coef. de absorción en espectros de pico único en función del espesor para diferentes intensidades de oscilador  $\Omega^2$ .

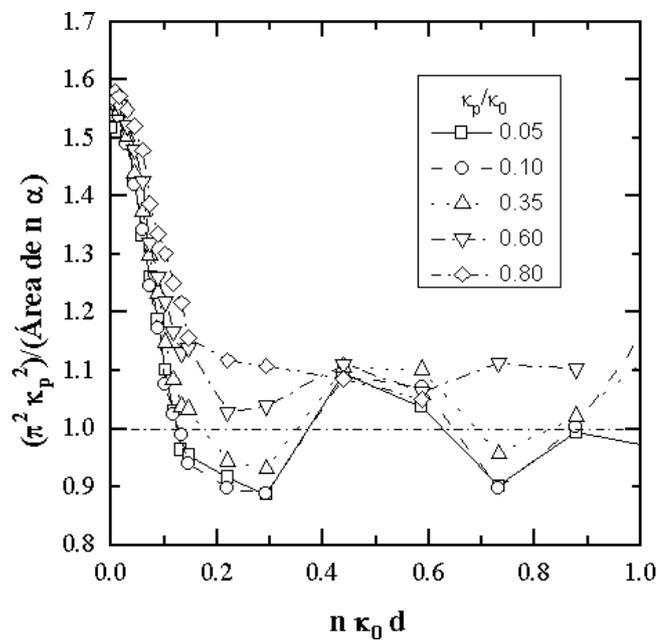


Figura 33. Factor de corrección a aplicar al área del coef. de absorción en función de  $n \kappa d$  para diferentes intensidades de banda.

En la figura 32 presentamos los resultados obtenidos para la evolución del área del pico del coeficiente de absorción en función del espesor y para las diferentes intensidades de oscilador. Recordemos que para espesores mayores que 1000 nm. se producía una saturación, y el área no crecía más, sino que adoptaba un comportamiento oscilatorio alrededor de un valor medio ligeramente superior al valor correspondiente a la definición del coeficiente de absorción. En la zona de espesores menores que 1000 nm. el comportamiento se puede considerar en primera aproximación como lineal, con pendiente positiva y creciente con la intensidad de oscilador. La explicación de este comportamiento dual radica en el hecho de que para espesores pequeños la absorción está gobernada por las reflexiones múltiples en las superficies de separación entre la capa y el sustrato, con un comportamiento óptico coherente. En cambio, para espesores de capa grandes, el comportamiento dominante es incoherente. Maley [MALEY92] encuentra también este comportamiento dual en el coeficiente de absorción (en su caso obtenido mediante el método de Brodsky-Cardona) y propone correcciones para soslayar el hecho de haber despreciado el comportamiento coherente. En dichas correcciones no se tiene en cuenta para nada el efecto que produce en los espectros la diferente intensidad de oscilador del pico.

Como conclusión del estudio, presentamos las curvas de corrección del área del coeficiente de absorción. Teniendo en cuenta las propiedades de la función dieléctrica y la definición del coeficiente de absorción se cumple:

$$\pi^2 \kappa_p^2 \int_0^{\infty} \alpha dk \quad (4)$$

Para efectuar el cálculo de la integral se supone  $n$  constante. Las  $\alpha$  obtenidas experimentalmente mediante el procedimiento BL deben multiplicarse por un factor corrector para cumplir la igualdad anterior.

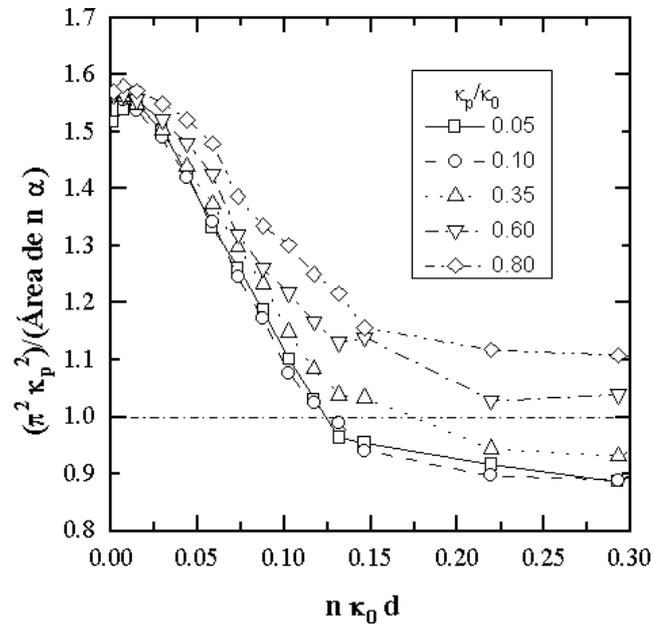


Figura 34. Factor corrector del área del coef. de absorción en función de  $n \kappa d$  (pequeños valores) para diferentes intensidades de banda.

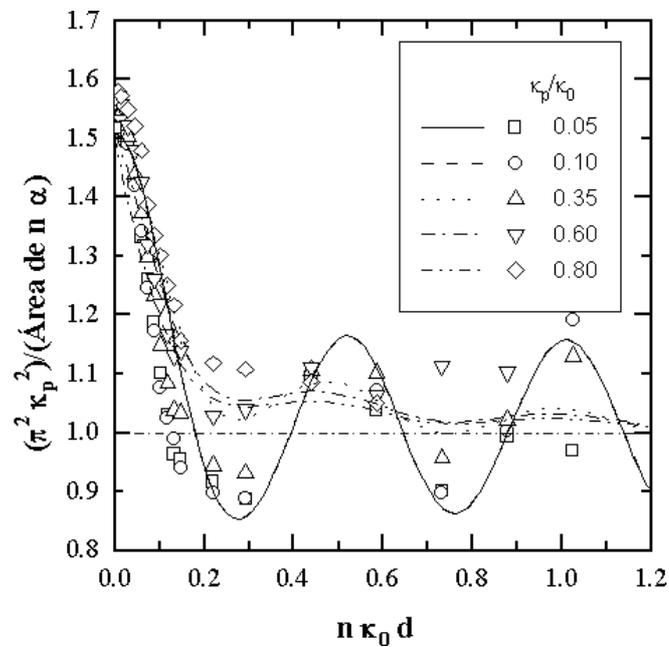


Figura 35. Factor de corrección puntual del coef. de absorción (líneas) junto al factor correspondiente al área (símbolos).

Las figuras 33 y 34 muestran el factor corrector por el cual hay que multiplicar el producto del índice de refracción por el área del coeficiente de absorción para obtener el valor correcto de  $\pi^2 \kappa_p^2$ . Recordemos que  $\kappa_p^2$  es directamente proporcional a la densidad de enlaces (o unidades de enlaces) responsables de la absorción. El factor está calculado para diferentes intensidades de banda, representadas mediante diferentes valores de  $\kappa_p/\kappa_0$ . Hemos calculado e incluido en la gráfica los resultados correspondientes a espesores de 1 hasta 7  $\mu\text{m}$  para cubrir todo el rango de valores de  $nkd$  que podemos llegar a necesitar<sup>7</sup>. Así pues, si conocemos el espesor de la muestra y podemos estimar el valor de  $\Omega^2$ <sup>8</sup> (o de forma equivalente  $\kappa_p$ ), las figuras 33 y 34 nos permiten obtener un factor de calibración para calcular la concentración de enlaces absorbentes. Resulta claro que no es del todo correcta una corrección única para todos los casos, tal y como propone Maley.

Para valores bajos de la abscisa todas las curvas tienden a un mismo valor. Haciendo uso de las expresiones de la función dieléctricas aproximadas para capas delgadas<sup>9</sup> se obtiene que para todas las curvas el límite común vale  $(1 + n_s)/(2n)$  con  $n_s$  el índice de refracción del sustrato y  $n$  el índice de refracción del óxido. Substituyendo  $n_s = 3.42$  y  $n = 1.464$  se obtiene el valor 1.51, el cual concuerda excelentemente con las gráficas.

La figura 34 muestra con mayor detalle los valores del factor de corrección en el rango de abscisa de mayor interés para nosotros, como se verá en el capítulo IV.

Las curvas calculadas por Maley corresponden a valores de  $\alpha$  (no del área de la banda) para valores concretos de  $n$  y  $k$ . Sin embargo, los valores de  $n$  y  $k$  varían considerablemente a lo largo de la banda de absorción. Ello implica que no se puede corregir  $\alpha$  punto a punto ni corregir solamente un punto (el del máximo). Por otra parte, en el cálculo interviene la posición del máximo, la cual varía con  $nkd$ , como hemos demostrado más arriba.

---

<sup>7</sup> El intervalo de frecuencias de nuestro interés llega hasta  $4000 \text{ cm}^{-1}$  y queremos poder estudiar muestras de espesores de hasta  $1 \mu\text{m}$  aproximadamente.

<sup>8</sup> En realidad, no es necesario conocer el valor exacto. Basta con saber su orden de magnitud. De cualquier modo, un valor preciso puede obtenerse mediante ajuste de una banda experimental utilizando el programa CAPAS desarrollado por nosotros. Este valor sirve como estimación para su uso en cualquier otra muestra de características similares.

<sup>9</sup> Véase la sección 3 del capítulo II.

Con el fin de comprobar el efecto de estas aproximaciones en el resultado, hemos efectuado el cálculo del factor de corrección punto a punto y hemos representado las curvas obtenidas junto a los resultados ya expuestos para el área. El resultado es la figura 35.

Observamos que el factor puntual sigue la misma tendencia que el de áreas, pero presenta claras divergencias en los valores absolutos. Así pues, concluimos que el uso de los factores puntuales introduce errores significativos y que deben emplearse de preferencia los factores de área.

### **III.5 REFERENCIAS**

- [BOYD87] I. W. Boyd, J. I. B. Wilson,  
J. Appl. Phys., **62**, 3195, (1987)
- [BRODS77] M. H. Brodsky, M. Cardona, J. J. Cuomo,  
Phys. Rev. B, **16**, 3556, (1977)
- [CONN73] G. A. N. Connell, A. Lewis,  
Phys. Status Solidi B, **60**, 291, (1973)
- [GARRI92] B. Garrido, J. Samitier, J. R. Morante, L. Fonseca, F. Campabadal,  
Appl. Surf. Sci., **56-58**, 861-865, (1992)
- [KIRK88] C. T. Kirk,  
Phys. Rev. B, **38**, 1255, (1988)
- [LANGE89] P. Lange,  
J. Appl. Phys., **66**, 201, (1989)
- [LEHMA83] A. Lehmann, L. Schumann, K. Hubner,  
Phys. Stat. Sol., **117**, 689, (1983)
- [LISOV92] I. P. Lisovskii, V. G. Litovchenko, V. B. Lozinskii, G. I. Steblovskii,  
Thin Solid Films, **213**, 164, (1992)
- [MALEY92] N. Maley,  
Phys. Rev. B, **46**, 2078, (1992)
- [MONTE94] I. Montero, L. Galán, O. Najmi, J. M. Albella,  
Phys. Rev. B, **50**, 4881, (1994)
- [MOREN97] J. A. Moreno, B. Garrido, J. Samitier, J. R. Morante  
J. Appl. Phys., **81**, 1933, (1997)