



UNIVERSITAT DE BARCELONA  
DEPARTAMENT DE FÍSICA APLICADA I ELECTRÒNICA

**Caracterización óptica de capas finas  
de carbono amorfo hidrogenado  
mediante elipsometría espectroscópica**

ESTHER PASCUAL MIRALLES

Memoria presentada para optar  
al grado de Doctor en Ciencias Físicas

Barcelona  
Noviembre de 1991

El trabajo correspondiente a esta memoria de investigación se inició en el año 1987 y ha estado realizado en el Laboratorio de Física de Capes Fines del Departament de Física Aplicada y Electrònica de la Universitat de Barcelona, bajo la dirección del Dr. Enric Bertran i Serra.

Este trabajo forma parte del programa de investigación "Obtención de recubrimientos de carbono amorfo tipo diamante" financiado por la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (Proyecto MAT89-0221), y he podido llevarlo a cabo gracias a una beca de F.P.I. del Ministerio de Educación y Ciencia.

*A Laure*  
*Als meus pares*

## AGRADECIMIENTOS

*En primer lugar quisiera expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Enric Bertran por la dirección y la ayuda que me ha brindado durante la realización de esta tesis, y por el ejemplo de dedicación e iniciativa en su labor científica.*

*Al director del Departamento, Dr. Josep Lluís Morenza quisiera agradecerle el haberme aceptado en el grupo de investigación del Laboratori de Física de Capes Fines, dándome la oportunidad de realizar este trabajo.*

*Al que fuera director del Departamento durante estos años, Dr. Josep Maria Codina por la atención y cortesía con que siempre me ha recibido, y por la ayuda que me ha prestado en las gestiones que he precisado de su mano.*

*A la Dra. Carmen Serra, quien me ha proporcionado, no sólo las muestras de a-C:H, sino su amistosa colaboración en numerosas y clarificadoras discusiones.*

*Al Dr. Adolf Canillas, por haberme prestado su ayuda y valiosa experiencia en elipsometría en múltiples ocasiones.*

*A M<sup>a</sup> del Carmen Polo y al Dr. Arturo Lousa por haberme permitido analizar sus muestras de TiN y Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>, respectivamente.*

*Al Dr. Joan Esteve y a Fernando Maass, por sus interesantes discusiones que me ayudaron a clarificar ideas.*

*A las personas que colaboraron en la construcción del elipsómetro: el personal del Taller Mecánico que realizaron con esmero las piezas del elipsómetro, y Andrés Romero y Miquel Sanchís que se encargaron del montaje de los circuitos electrónicos.*

*Quisiera agradecer finalmente a todos los compañeros del Laboratori de Física de Capes Fines del Departament de Física Aplicada i Electrònica, y en especial al Dr. Manuel Varela, su amistad y ayuda en todo momento.*

<b>II. CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS ÓPTICOS A PARTIR DE LOS ESPECTROS DE ELIPSOMETRÍA</b> .....	51
INTRODUCCIÓN .....	53
II.1. CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS ÓPTICOS DE UN MEDIO SEMIINFINITO .....	54
II.2. CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS ÓPTICOS DE UNA CAPA SOBRE UN SUBSTRATO: MÉTODO MATRICIAL .....	55
II.3. CONSTANTE DIELECTRICA DE UN MATERIAL HETEROGÉNEO: TEORÍA DEL MEDIO EFECTIVO .....	58
II.4. ABSORCIÓN Y GAP ÓPTICO .....	60
II.4.a. Absorción en semiconductores cristalinos .....	60
II.4.b. Absorción en semiconductores amorfos: expresión de $T_{auc}$ y gap óptico .....	62
<b>III. EL CARBONO AMORFO HIDROGENADO (a-C:H)</b> .....	67
INTRODUCCIÓN .....	69
III.1. TIPOS DE ENLACE DEL CARBONO .....	70
III.2. ABSORCIÓN ÓPTICA DEL a-C:H .....	74
III.2.a. Modelos microestructurales del a-C:H .....	74
III.2.b. Modelo de Robertson y O'Reilly .....	78
III.2.c. Aplicación del modelo de Robertson y O'Reilly a la absorción óptica del a-C:H .....	82
III.3. DEPENDENCIA ESPECTRAL DE LA FUNCIÓN DIELECTRICA .....	86
III.3.a. $\epsilon_2$ y densidad de estados (D.O.S.) .....	86
III.3.b. La función de pérdidas .....	89
III.3.c. Número efectivo de electrones de valencia, $n_{eff}$ , y la relación de enlaces $sp^3/sp^2$ .....	90
III.3.d. Tratamiento de la dispersión de Lorentz .....	92
III.4. OBTENCIÓN DE a-C:H MEDIANTE PLASMA DE RF .....	94
III.5. ESTUDIOS ÓPTICOS PREVIOS DEL a-C:H .....	97
III.6. ANTECEDENTES DE ELIPSOMETRÍA DE a-C:H .....	99

<b>IV. PROPIEDADES ÓPTICAS DE CAPAS DE a-C:H, E INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE DEPÓSITO</b> . . . . .	103
INTRODUCCIÓN . . . . .	105
IV.1. TEMPERATURA DEL SUBSTRATO . . . . .	106
IV.1.a. Parámetros ópticos . . . . .	109
IV.1.b. Aplicación del modelo de Robertson-O'Reilly . . . . .	122
IV.1.c. Efecto del tipo de sustrato . . . . .	127
IV.1.d. Influencia de la temperatura de sustrato . . . . .	132
IV.2. LA TENSIÓN DE AUTOPOLARIZACIÓN . . . . .	134
IV.2.a. Propiedades ópticas . . . . .	138
IV.2.b. Análisis mediante el modelo de Robertson-O'Reilly . . . . .	147
IV.2.c. Efecto de la tensión de autopolarización . . . . .	150
IV.3. DILUCIÓN DE METANO CON HIDRÓGENO . . . . .	152
IV.3.a. Análisis óptico . . . . .	155
IV.3.b. Aplicación del modelo de Robertson y O'Reilly . . . . .	161
IV.3.c. Influencia de la dilución metano/hidrógeno . . . . .	164
IV.4. MEZCLA DE METANO CON ARGÓN . . . . .	165
IV.4.a. Propiedades ópticas . . . . .	168
IV.4.b. Aplicación del modelo de Robertson y O'Reilly . . . . .	173
IV.4.c. Influencia de la dilución metano/argón . . . . .	176
IV.5. PRESIÓN DE METANO . . . . .	177
IV.5.a. Parámetros ópticos . . . . .	179
IV.5.b. Análisis mediante el modelo de Robertson y O'Reilly . . . . .	184
IV.5.c. Influencia de la presión . . . . .	187
IV.6. FLUJO DE METANO . . . . .	188
IV.6.a. Parámetros ópticos . . . . .	190
IV.6.b. Aplicación del modelo de Robertson y O'Reilly . . . . .	193
IV.6.c. Influencia del flujo de metano . . . . .	195

<b>V. ESTUDIO DE OTROS MATERIALES MEDIANTE ELIPSOMETRÍA ESPECTROSCÓPICA</b> . . . . .	197
<b>INTRODUCCIÓN</b> . . . . .	199
<b>V.1. ESTUDIO DE LA EVOLUCIÓN SUPERFICIAL DE CAPAS DE <math>Zn_3P_2</math></b> . . . . .	201
<b>Introducción</b> . . . . .	201
<b>V.1.a. Estudio espectroscópico</b> . . . . .	203
<b>V.1.b. Estudio en tiempo real</b> . . . . .	208
<b>V.1.c. Conclusiones</b> . . . . .	213
<b>V.2 REFLECTANCIA SUPERFICIAL DE CAPAS FINAS DE TiN</b> . . . . .	215
<b>Introducción</b> . . . . .	215
<b>V.2.a. Caracterización óptica</b> . . . . .	217
<b>V.2.b. Resultados</b> . . . . .	218
<b>V.2.c. Conclusiones</b> . . . . .	224
<b>CONCLUSIONES</b> . . . . .	225
<b>REFERENCIAS</b> . . . . .	231

## **INTRODUCCIÓN**





El Laboratorio de Física de Capas Finas de la Universidad de Barcelona abrió, en el año 1987, una línea de investigación encaminada a la obtención y caracterización de recubrimientos duros de carbono amorfo tipo diamante. Este programa de investigación partió con el objetivo de desarrollar la tecnología para la obtención de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), y de correlacionar las propiedades estructurales, composicionales, mecánicas y ópticas con los parámetros tecnológicos del proceso de su obtención, a fin de optimizar sus características. Para ello, en el transcurso de este tiempo se ha puesto en marcha un reactor de plasma de radiofrecuencia destinado al depósito de capas de a-C:H a partir de mezclas gaseosas de gases hidrocarburos. Las técnicas de caracterización utilizadas en este programa son: espectroscopía infrarroja, microscopía electrónica de barrido y de transmisión, espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS), espectroscopía de efusión térmica, medidas eléctricas y de dureza, y elipsometría espectroscópica.

Este trabajo presenta una doble vertiente: por una parte, se ha diseñado y construido un elipsómetro espectral automático que permite la caracterización óptica de materiales en capa fina y de estructuras multicapa y, por otra parte, se ha realizado la caracterización óptica sistemática de las capas de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) obtenidas en un amplio margen de condiciones tecnológicas. Los resultados de la caracterización óptica espectral y en tiempo real, realizada sobre otros materiales en forma de capa fina ( $Zn_3P_2$  y TiN) se han recogido en el último capítulo de esta memoria.

La posibilidad de obtener nuevos materiales que presenten combinaciones de propiedades que no se dan en la Naturaleza encuentra múltiples aplicaciones en campos diversos. Esto ha originado un gran desarrollo de técnicas para su preparación, bien en forma de capas finas o en volumen, y para su caracterización. Entre estos materiales, el carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) ha suscitado gran interés en los últimos años. Este material posee unas propiedades físicas similares a las del diamante en combinación con características propias del grafito, y tiene el interés adicional por su capacidad para formar una gran variedad de estructuras desde amorfas a microcristalinas [Angus *et al.* 1986]. Estas estructuras presentan una amplia variedad de concentraciones de hidrógeno

y de proporciones y disposición de los enlaces de carbono  $sp^3$ ,  $sp^2$  y  $sp^1$ , que determinan sus propiedades físicas, y que varían con las condiciones de preparación [Messier *et al.* 1987].

El a-C:H presenta un conjunto único de propiedades [Weissmantel 1985]: elevada dureza mecánica, alto índice de refracción y transparencia óptica en el IR, elevada resistividad eléctrica a la vez que una extraordinaria conductividad térmica, bajo coeficiente de fricción, impermeabilidad y resistencia a los ataques químicos. Estas propiedades, en combinación o por separado, permiten su aplicación en múltiples campos de la técnica. El a-C:H es un material ideal para la protección de superficies que deban estar expuestas a condiciones ambientales duras. Estas capas pueden soportar, por ejemplo, el efecto de la erosión de la lluvia, el ataque con chorro de arena, la corrosión por agua del mar o las atmósferas abrasivas.

Las capas de a-C:H tienen aplicación en óptica, electrónica, optoelectrónica, mecánica y también en medicina debido a su biocompatibilidad. Algunas de las aplicaciones potenciales concretas que se han propuesto son: barreras de difusión, capas dieléctricas y protectoras de componentes electrónicos, discos ópticos [Ageev *et al.* 1991], discos duros magnéticos [Tsai *et al.* 1987, Latev 1991], recubrimientos ópticos selectivos [Lettington 1987] y recubrimientos antirreflectantes en fotodetectores [Beeman *et al.* 1987], disipadores de calor para la fabricación de diodos láser de alta potencia, *tweeters* para equipos de alta fidelidad, ventanas de detección de rayos X, herramientas de corte [Amornkitbamrung *et al.* 1991], recubrimiento de prótesis [Evans *et al.* 1991], protección de plásticos aislantes frente al aire y la radiación UV [Kokai *et al.* 1987], y recubrimiento de reactores de fusión [Winter *et al.* 1987].

Los parámetros ópticos de las capas de a-C:H dependen de la configuración y de los enlaces que las componen y son, por tanto, unos indicativos útiles para su caracterización. La elipsometría es una técnica especialmente idónea para este fin ya que, siendo una técnica óptica, no es destructiva. Además presenta varias ventajas sobre las medidas de reflexión y de transmisión u otras técnicas de caracterización óptica [Collins 1990]: alta sensibilidad a la superficie (en el rango de la monocapa), alta

precisión, proporciona la medida directa de la constante dieléctrica efectiva sin necesidad del análisis de Kramers-Kronig, y puede ser utilizada sobre cualquier sustrato sea opaco o transparente.

Las capas de a-C:H poseen condiciones de superficie suficientemente adecuadas para ser analizadas mediante elipsometría, puesto que son lisas y no presentan oxidación superficial. La utilización de un elipsómetro de analizador rotativo ha permitido realizar el estudio espectral, una vez crecidas las capas, de los parámetros ópticos (índice de refracción, coeficientes de extinción y de absorción, y gap óptico) y funciones asociadas, en función de un amplio abanico de parámetros tecnológicos de depósito, como son la temperatura de sustrato, la tensión de autopolarización, la presión, el flujo y el tipo de gas utilizado en la descarga de radiofrecuencia. Además, hemos podido obtener información de la microestructura de las capas, que está relacionada con las propiedades estructurales que se estudian mediante espectroscopías de infrarrojo o de desorción térmica.

Hemos dividido el presente trabajo en cinco capítulos. En el primero de ellos se presenta el elipsómetro espectral de analizador rotativo que hemos diseñado y construido. La teoría general del análisis de los datos proporcionados por el mismo es objeto del segundo capítulo. En el tercer capítulo se presenta el carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) como un nuevo material, los antecedentes de estudios ópticos y el detalle de los análisis propios de este material a partir de las medidas elipsométricas. Los resultados de la caracterización óptica del a-C:H, y el estudio de la influencia de los parámetros tecnológicos de depósito están recopilados en el capítulo cuatro. El capítulo cinco aúna dos trabajos sobre capas de  $Zn_3P_2$  y TiN caracterizadas con elipsometría espectral. Finalmente, se dedica un apartado a las conclusiones de este trabajo.



## **I. LA ELIPSOMETRÍA ESPECTROSCÓPICA**



## INTRODUCCIÓN

La elipsometría es una técnica no destructiva de caracterización óptica para el análisis tanto de interfaces como de capas, y para el estudio de las propiedades ópticas de materiales en volumen. Se basa en la transformación del estado de polarización de la luz por la reflexión en la muestra plana y pulida, y proporciona información de la misma a partir de la diferencia entre los estados de polarización correspondientes a antes y después de la reflexión. Así, el elipsómetro es el instrumento en que un haz de luz monocromático es polarizado a un estado conocido, interacciona con la muestra que se quiere estudiar, y se analiza su estado de polarización a la salida.

El formalismo teórico que relaciona la medida de este cambio de polarización con las propiedades ópticas del material estudiado fue establecido por Drude hace ya un siglo, pero hasta el año 1969 Cahan y Spanier [1969] no presentaron el primer elipsómetro de analizador rotativo automático. La extensión de esta técnica hacia la elipsometría espectroscópica para la caracterización sistemática de materiales ha sido posible gracias a los avances de la tecnología electrónica, que han permitido el control de las medidas mediante ordenador. Esto hace que la elipsometría espectroscópica sea una poderosa herramienta para los análisis tanto *ex situ* como *in situ*.

Los resultados de una medida elipsométrica pueden ser interpretados de diversas maneras, dependiendo de las características de la muestra examinada. Así, esta técnica se ha utilizado ampliamente en distintos tipos de estudios: las medidas espectroscópicas permiten el análisis de superficies y de interfases, el estudio de las propiedades ópticas de los materiales en volumen, la realización de un perfil en profundidad no destructivo de materiales en multicapas estáticas y, a partir de medidas en función del tiempo y a energía fija, la caracterización de superficies dinámicas, como son capas en crecimiento, o en proceso de ataque o degradación.

La elipsometría presenta varias ventajas sobre otras técnicas de caracterización óptica tradicionales como son las medidas de reflectometría y de transmisión:



- alta sensibilidad a la superficie (en el rango de la monocapa);
- se determina independientemente dos parámetros ( $\Psi, \Delta$ ) y, en consecuencia, las partes real e imaginaria de la función dieléctrica compleja  $\bar{\epsilon}$  efectiva para cada energía, sin necesidad del análisis de Kramers-Kronig;
- elevada precisión condicionada a una calibración cuidadosa;
- permite el análisis cuantitativo de los datos mediante la utilización de un modelo de multicapas que proporciona el espesor y la composición de las capas sucesivas;
- puede aplicarse indistintamente a capas sobre sustratos absorbentes o transparentes;
- no requiere aplicarse en vacío, pudiéndose utilizar en ambientes adversos como son los plasmas, atmósferas reactivas incluso a alta temperatura o alta presión, y a través de gases y de líquidos;
- además, no requiere medidas de intensidad absoluta, por lo que es relativamente insensible a las fluctuaciones de la fuente, derivas de los componentes electrónicos, o rugosidad macroscópica que causa pérdidas de luz de la radiación incidente por dispersión fuera del campo del instrumento.

La investigación más avanzada en el ámbito general de la elipsometría está relacionada con la instrumentación que pueda proporcionar, con mucha rapidez, datos de alta precisión y exactitud en amplios dominios espectrales. Una de las áreas más fértiles de la futura investigación en elipsometría es la monitorización, análisis y control en tiempo real de la preparación y procesado de materiales [Collins 1990]. Así, se centra en la extensión del rango espectral, aumento la velocidad, mejora de la resolución espacial y de las capacidades de imagen de la generación actual de elipsómetros. Tres ejemplos que ya van más allá de las presentes limitaciones son: el perfeccionamiento de la instrumentación de IR para la determinación de propiedades estructurales [Blayo y Drévilon 1991], el desarrollo de sistemas de adquisición de datos en tiempo real simultáneamente en un rango de energías (i.e. real-time spectroscopic ellipsometry) [Muller y Farmer 1984], y el avance en la utilización de fuentes adecuadas para la determinación de las propiedades ópticas de los sólidos por encima de 6 eV [Johnson *et al.* 1989].

Este Capítulo se inicia con el planteamiento de los principios de la elipsometría de reflexión, que permiten determinar los ángulos elipsométricos ( $\Psi, \Delta$ ), a partir del cambio de estado de polarización de la luz después de una reflexión en la superficie de la muestra. Con el objeto de centrar, en el contexto general de la elipsometría, el elipsómetro espectroscópico de analizador rotativo del presente trabajo, en los apartados I.2 y I.3 se realiza una revisión de los dos modos de funcionamiento de los elipsómetros: espectroscópico y cinético o, también llamado, en tiempo real, y de los tipos de elipsómetros que existen. El apartado I.4 corresponde a la descripción del sistema óptico de un elipsómetro de analizador rotativo, basándonos para ello en el caso concreto de nuestro equipo. A continuación, se establece el fundamento teórico que permite la obtención de los ángulos elipsométricos. En el apartado I.6, se explica el sistema de adquisición de datos que hemos utilizado, y en el apartado I.7 el análisis de Fourier de la señal. Puesto que tratamos con un equipo automático controlado por un ordenador, es necesario un programa informático de control y cálculo, que se esquematiza en el apartado I.8.

La puesta en funcionamiento de un elipsómetro requiere un método de alineación de los elementos del sistema óptico y el establecimiento de un criterio adecuado de calibración. En los apartados I.9 y I.10 se han descrito estos métodos, y en el apartado I.11 se exponen los errores inducidos por una incorrecta calibración y alineamiento.

## I.1. PRINCIPIOS DE ELIPSOMETRÍA DE REFLEXIÓN

### I.1.a. Estado de polarización

El campo eléctrico,  $E$ , de una onda plana puede descomponerse en la suma de dos componentes perpendiculares a la dirección de propagación. En el caso de que exista un desfase entre estas dos componentes, el vector suma ( $E$ ) describe, en el caso más general, una elipse y hablaremos de *polarización elíptica*. Los casos límites de una onda polarizada elípticamente aparecen cuando el desfase es nulo (*polarización lineal*) y cuando el desfase entre dos ondas de igual amplitud es  $\pi/2$  (*polarización circular*).

En elipsometría de reflexión, una onda polarizada plana sufre una reflexión en la superficie de separación entre dos medios (Fig. I.1). Los coeficientes de reflexión complejos ( $\bar{r}_p, \bar{r}_s$ ) de las componentes del campo eléctrico en las direcciones paralela y perpendicular al plano de incidencia (denominadas p y s respectivamente) son:

$$\bar{r}_p = \frac{E_p^r}{E_p^i} \quad (I.1)$$

$$\bar{r}_s = \frac{E_s^r}{E_s^i}$$

donde  $E^i, E^r$  son las amplitudes de los campos incidente y reflejado, respectivamente, y los subíndices p y s indican las componentes de los campos en los planos paralelo y perpendicular al de incidencia.

Cuando los medios son semiinfinitos, homogéneos, isótropos y no magnéticos, los coeficientes de reflexión ( $\bar{r}_p, \bar{r}_s$ ) se relacionan, por medio de las ecuaciones de Fresnel, con los índices de refracción complejos de los dos medios,  $\bar{n}_0$  y  $\bar{n}_1$ :

$$\bar{r}_p = \frac{\bar{n}_0 \cos \varphi_1 - \bar{n}_1 \cos \varphi_0}{\bar{n}_0 \cos \varphi_1 + \bar{n}_1 \cos \varphi_0} \quad (I.2)$$

$$\bar{r}_s = \frac{\bar{n}_0 \cos \varphi_0 - \bar{n}_1 \cos \varphi_1}{\bar{n}_0 \cos \varphi_0 + \bar{n}_1 \cos \varphi_1}$$

donde  $\varphi_0$  y  $\varphi_1$  son los ángulos de incidencia y de refracción.

Se observa en estas expresiones que las componentes s y p de los campos eléctricos son reflejadas de modo distinto, lo que conduce a cambios en el estado de polarización de un haz de luz tras una reflexión.

### I.1.b. Ángulos elipsométricos

La reflexión de la luz en la muestra viene descrita por el coeficiente de reflexión complejo  $\bar{\rho}$ , que se define como el cociente entre los coeficientes de reflexión  $\bar{r}_p$  y  $\bar{r}_s$ :

$$\bar{\rho} = \frac{\bar{r}_p}{\bar{r}_s} \quad (\text{I.3})$$

o también, en función de los ángulos elipsométricos ( $\Psi, \Delta$ ) según la relación:

$$\bar{\rho} = \tan\Psi e^{i\Delta} \quad (\text{I.4})$$

donde  $\Delta$  es la diferencia de fase entre los coeficientes  $\bar{r}_p$  y  $\bar{r}_s$ , y  $\Psi$  es el arco-tangente de la relación de amplitudes entre los campos eléctricos reflejado e incidente [Archer 1968]:

$$\Delta = (\beta_p - \beta_s)_r - (\beta_p - \beta_s)_i$$

$$\Psi = \tan^{-1} \frac{|E_p^r| |E_s^i|}{|E_s^r| |E_p^i|} \quad (\text{I.5})$$

siendo  $\beta_p$  y  $\beta_s$  las fases de los campos en las direcciones p y s de las ondas incidente y reflejada. El campo de existencia de los ángulos elipsométricos abarca entre 0 y  $\pi/2$  para  $\Psi$  y entre 0 y  $2\pi$  para  $\Delta$ .

La medida de estos ángulos permite obtener los parámetros ópticos del material en el que se produce la reflexión, tal como se expondrá en el Capítulo II.

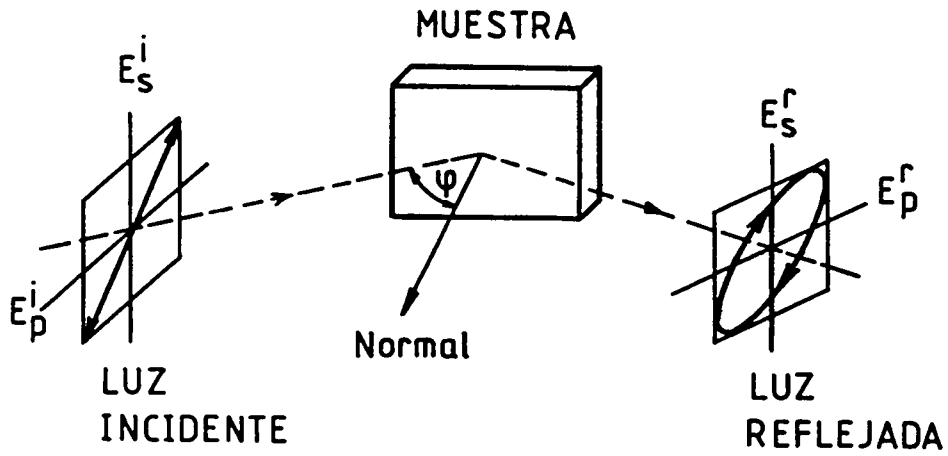


Figura I.1- Reflexión de una onda plana en la superficie entre dos medios. Las componentes p y s corresponden a las componentes paralela y perpendicular al plano de incidencia, respectivamente.

## I.2. ELIPSOMETRÍA ESPECTROSCÓPICA Y ELIPSOMETRÍA CINÉTICA

El coeficiente de reflexión complejo  $\bar{\rho}$ , está ligado a las propiedades ópticas de los materiales que dependen, a su vez, de la longitud de onda. Para obtener  $\bar{\rho}$  en función de la energía de la radiación incidente  $\bar{\rho}(E)$ , es necesario utilizar una fuente de luz continua acoplada a un monocromador. Puesto que la polarización es una propiedad fundamental de la radiación electromagnética independiente de la frecuencia, la elipsometría puede ser utilizada, en principio, en cualquier región del espectro electromagnético [Azzam 1976]. Los rangos de energía más utilizados en elipsometría son el UV y el visible, pero recientemente se han realizado medidas en el IR [Drévilon 1988]. La medida espectroscópica de  $\bar{\rho}(E)$  permite, en el rango UV-visible, determinar las propiedades ópticas de los materiales en volumen, realizar perfiles en profundidad de estructuras de multicapas [McMarr *et al.* 1986, Vedam *et al.* 1985] y caracterizar la estructura del material [Aspnes 1973]. En el rango IR, la elipsometría permite estudiar la estructura vibracional de materiales en volumen o en forma de capa fina [Stobie *et al.* 1975, Benferhat *et al.* 1988, Blayo y Drévilon 1991].

La elipsometría cinética, también llamada elipsometría en tiempo real, consiste en la medida de  $\bar{\rho}$  en el curso del tiempo, generalmente a una longitud de onda fija. Esta técnica permite estudiar procesos dinámicos de crecimiento de capas, ataques y fenómenos de superficie [Theeten 1980, Canillas *et al.* 1990]. Los parámetros esenciales de este método son: la energía de los fotones, el tiempo de integración necesario para la medida de un punto experimental, y la duración total de la adquisición de datos. Los criterios para la elección de estos parámetros deben tener en cuenta el material utilizado y el tipo de fenómeno que se pretende estudiar.

La utilización de un sofisticado sistema óptico multicanal para adquisición de datos ha permitido recientemente aunar ambos modos de funcionamiento, al realizar medidas espectroscópicas en tiempo real utilizando un elipsómetro con polarizador rotativo [Collins 1990].

### I.3. TIPOS DE ELIPSÓMETROS

Los elipsómetros de reflexión se pueden clasificar básicamente en dos grupos, según el tipo de señal que utilizan para determinar el estado de polarización del haz reflejado: elipsómetros de anulación y elipsómetros fotométricos, aunque también existen elipsómetros interferométricos [Azzam y Bashara 1977].

Los elipsómetros de anulación utilizan un polarizador y un compensador o una lámina cuarto de onda para producir un desfase opuesto al introducido por la reflexión en la muestra. Este desplazamiento se consigue variando el azimut del polarizador respecto al del compensador. Así la luz reflejada por la muestra es linealmente polarizada y puede ser extinguida por completo ajustando el azimut del analizador. Aunque estos elipsómetros fueron los primeros en aparecer y han llegado a ser muy estudiados, su manipulación es lenta. En contraste, los elipsómetros fotométricos, que determinan directamente el estado de polarización del haz reflejado en la muestra, mediante la medida de su intensidad, permiten su total automatización lo que conduce a una mayor rapidez de funcionamiento.

Los elipsómetros fotométricos se dividen, a su vez, en dos grupos: elipsómetros de elementos rotativos y elipsómetros de modulación de fase. En el primero de ellos la modulación de la señal se consigue mediante la rotación de un polarizador, son los elipsómetros de analizador rotativo (RAE), de polarizador rotativo (RPE), o incluso de compensador rotativo (RCE). Los ángulos elipsométricos se obtienen a partir de la relación ac/dc de la señal detectada. Estos elipsómetros pueden ser utilizados para estudios *in situ* con la limitación de la velocidad de giro del elemento rotativo que suele ser de decenas de Hz. En el segundo grupo, los dos polarizadores son fijos y la modulación de fase se consigue con un modulador fotoelástico que está constituido por un elemento piezoeléctrico que excita un material fotoelástico produciendo un desfase sinusoidal entre dos componentes normales del campo eléctrico. La principal ventaja de este tipo de elipsómetros es su extraordinaria rapidez ya que producen una modulación a alta frecuencia ( $\omega=30-100$  kHz), superior a las correspondientes a los ruidos experimentales como pueden ser las vibraciones mecánicas.

## **I.4. SISTEMA ÓPTICO DE UN ELIPSÓMETRO DE ANALIZADOR ROTATIVO**

A continuación describiremos el elipsómetro espectroscópico de analizador rotativo que se ha construido dentro del marco de la presente memoria, y que se ha utilizado para la caracterización óptica de diversos materiales.

### **I.4.a. Esquema del elipsómetro RAE**

El elipsómetro espectroscópico de analizador rotativo (RAE) y ángulo de incidencia múltiple (MAI) consta de dos partes: el sistema óptico y el sistema de adquisición de datos. Ambos sistemas están totalmente automatizados y son controlados por un ordenador y un adaptador I.B.M.

En la Fig. I.2 se muestra un esquema del sistema óptico del RAE con configuración PSA (Polarizador-Muestra-Analizador), con el azimut del polarizador a  $45^\circ$  del plano de incidencia. Se compone de dos bancos ópticos o brazos del elipsómetro, uno para el haz incidente y otro para el reflejado. En el primero está la fuente, el monocromador con los filtros y un obturador, una lente de focalización y el polarizador. El segundo brazo, que puede pivotar sobre la base del portamuestras para variar el ángulo de incidencia, soporta un diafragma, el analizador y una lente de focalización sobre la fibra óptica que está unida al detector de señal. Este sistema permite que los brazos del elipsómetro puedan colocarse de modo que el ángulo de incidencia pueda variar desde  $50^\circ$  hasta más de  $90^\circ$ , para el caso de utilizar el modo de transmisión. Las figuras I.3-I.5 corresponden a fotografías de este equipo. En el apartado I.4.b describiremos cada uno de los elementos ópticos.



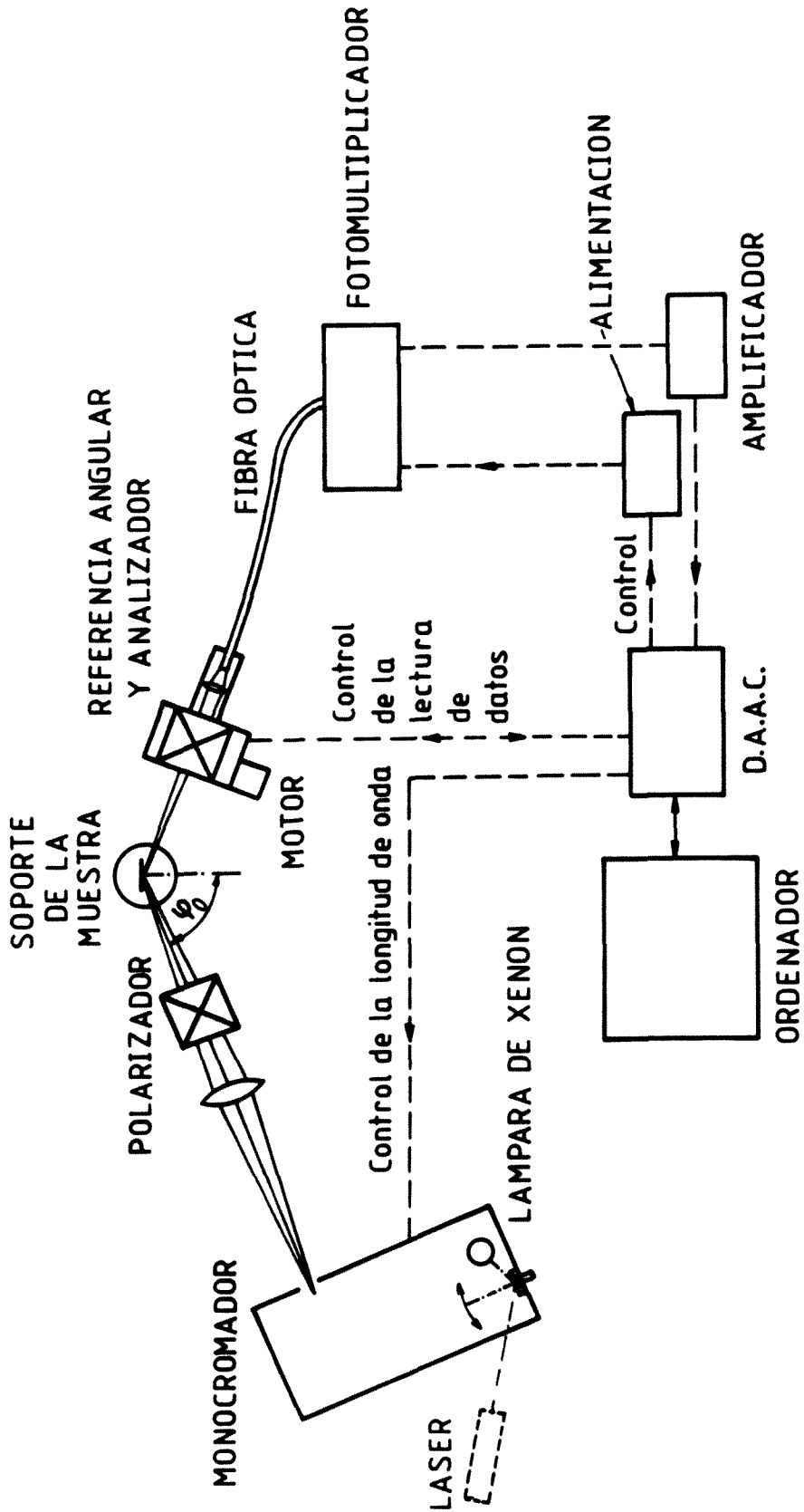


Figura I.2- Esquema del elipsómetro de analizador rotativo (RAE) espectral. Aparecen indicados los distintos componentes del sistema óptico, junto con los elementos del control automático.

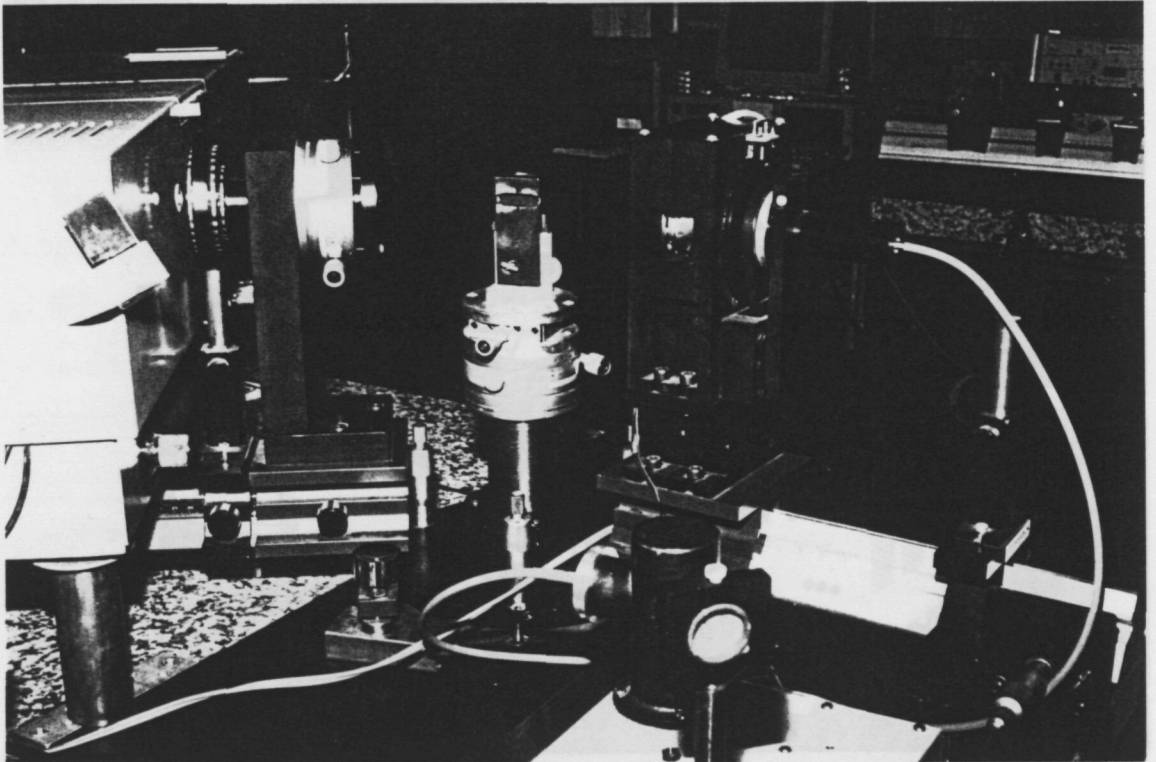


Figura I.3- Vista frontal del elipsómetro de analizador rotativo. De izquierda a derecha se aprecia el monocromador, el soporte del polarizador, el portamuestras y el analizador con la fibra óptica hasta el fotomultiplicador. En la parte inferior está la referencia de posición angular.

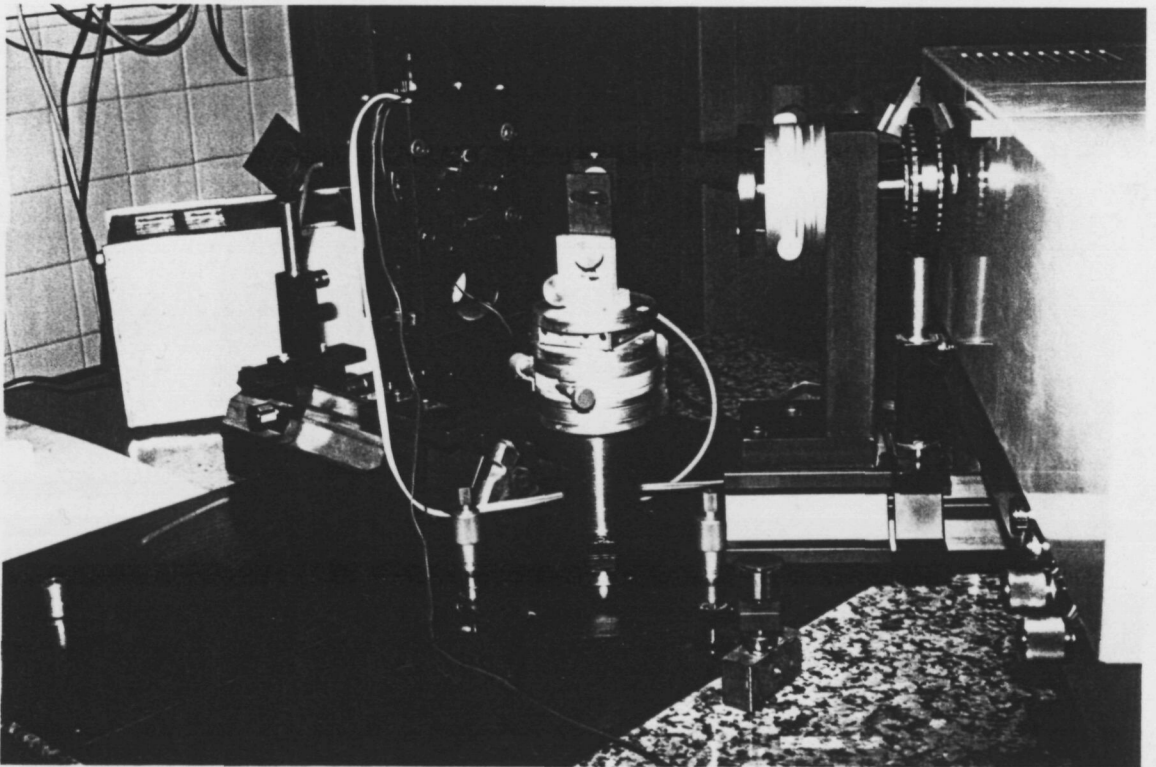
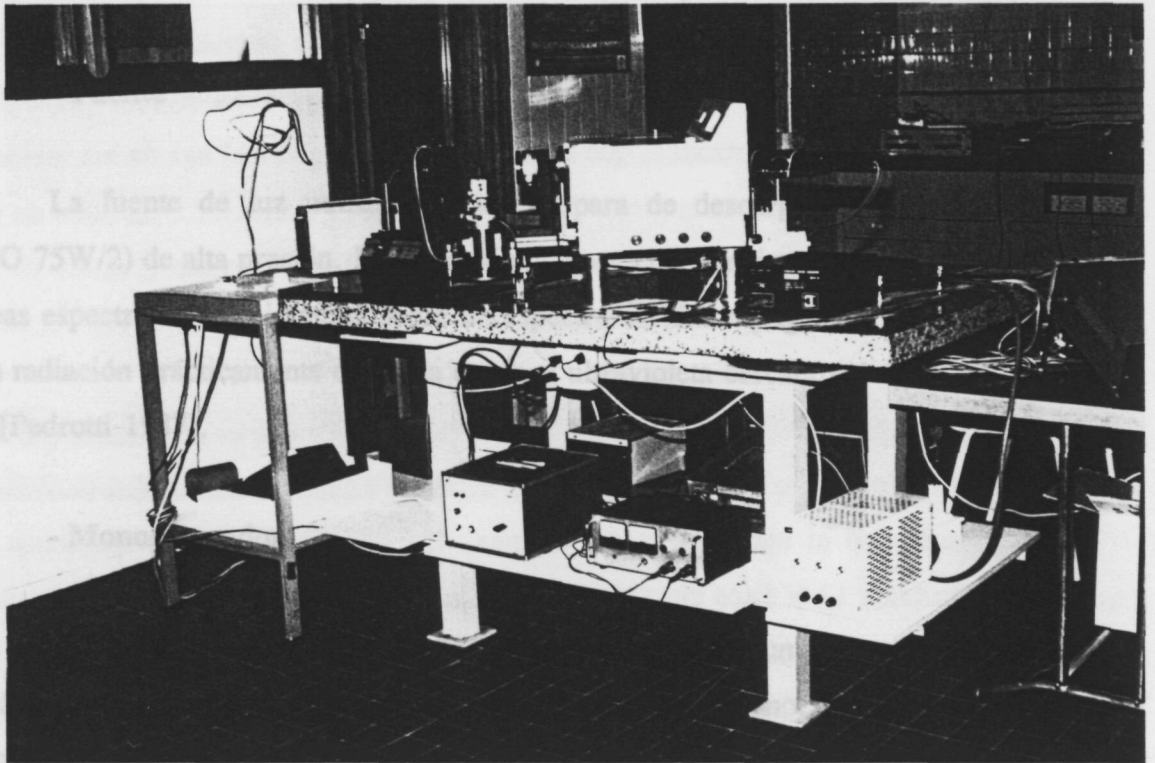


Figura I.4- Otra vista del elipsómetro de analizador rotativo, donde se aprecia con detalle el portamuestras y la mesa sobre la que puede desplazarse el brazo del analizador.





**Figura I.5-** Vista general del equipamiento del elipsómetro. En la parte superior se halla todo el sistema óptico, la fuente de luz, el monocromador, y el láser de referencia. En la parte inferior se sitúan las fuentes de alimentación. El ordenador de control se halla en una mesa aparte.

han sido dispersados del haz al pasar a través del monocromador, pero que han alcanzado la rendija de salida con valores no seleccionados de longitud de onda. El monocromador utilizado presenta un valor inferior al 0.1% de luz parásita a 220 nm. El haz de luz a la salida presenta una abertura muy pequeña, inferior a 1°, que lo hace especialmente adecuado para ser aplicado en elipsometría.

#### - Polarizadores

Los dos prismas polarizadores utilizados como polarizador y como analizador son polarizadores Glazebrook de calcita tipo Glaz-Thompson con una relación de extinción de  $10^4$  y de calidad láser. Los polarizadores de este material no presentan actividad óptica, contrariamente a los de cuarzo [Srivestry y Munster 1934, Aspnes 1974, Collins 1990]. El frente de absorción se sitúa en 220 nm.

Estos dos polarizadores están montados sobre sendos bloques que permiten



#### **I.4.b. Descripción de los componentes del sistema óptico**

##### **- Fuente**

La fuente de luz utilizada es un lámpara de descarga de Xenón (OSRAM XBO 75W/2) de alta presión. La radiación que presenta consiste en la superposición de líneas espectrales muy intensas sobre un espectro continuo (Fig. I.6), proporcionando una radiación prácticamente continua desde el ultravioleta cercano, el visible y hasta el IR [Pedrotti 1987].

##### **- Monocromador**

La dispersión de la radiación luminosa se realiza con un monocromador de red de difracción con un rango espectral de 190-800 nm. Este monocromador presenta una resolución espectral de 1 nm. El giro de la red de difracción se realiza con un motor controlado por el ordenador. Tras la fuente se sitúan 7 filtros de orden y un filtro de UV (UG1) que tiene por función eliminar la luz parásita que consiste en rayos de luz que han sido dispersados del haz al pasar a través del monocromador, pero que han alcanzado la rendija de salida con valores no seleccionados de longitud de onda. El monocromador utilizado presenta un valor inferior al 0.1% de luz parásita a 220 nm. El haz de luz a la salida presenta una abertura muy pequeña, inferior a 1°, que lo hace especialmente adecuado para ser aplicado en elipsometría.

##### **- Polarizadores**

Los dos prismas polarizadores utilizados como polarizador y como analizador son polarizadores Glazebrook de calcita tipo Glan-Thompson con una relación de extinción de  $10^5$  y de calidad láser. Los polarizadores de este material no presentan actividad óptica, contrariamente a los de cuarzo [Szivessy y Munster 1934, Aspnes 1974, Collins 1990]. El frente de absorción se sitúa en 220 nm.

Estos dos polarizadores están montados sobre sendos bloques que permiten

ajustar su posición durante la operación de alineamiento del elipsómetro. Así mismo, permiten los movimientos oportunos durante el proceso de medida.

El prisma polarizador, que actúa como polarizador del haz de luz incidente, está montado sobre una mesilla giratoria MICRO-CONTROLE con 1' de arco de precisión que a su vez está sujeto a un bloque de aluminio, el cual permite el ajuste de su eje de giro respecto al eje óptico del sistema.

El analizador consiste en un prisma polarizador que es atravesado por el haz de luz reflejado. El analizador está montado sobre un cilindro metálico que permite orientar el prisma con el eje de giro del sistema. Un pequeño motor de corriente continua estabilizada a 12 V hace girar el cilindro a una velocidad cercana a 900 rpm. Todo ello forma parte de un bloque de aluminio con sistema de alineamiento de ejes que va sujeto al banco óptico. En la parte superior del bloque se halla el circuito electrónico de control de la adquisición de datos (Apartado I.6). Solidario con este bloque del analizador, figura una lente de sílice fundida que focaliza la luz sobre una fibra óptica de cuarzo.

#### **- Detector de la luz reflejada**

El elemento detector de la intensidad de la luz, reflejada por la muestra, después de su paso por el analizador es un fotomultiplicador Hamamatsu R446 tipo S20. Está situado tras una fibra óptica Dolan Jenner BUV 636 de cuarzo que despolariza la luz que proviene del analizador, con lo que se eliminan los efectos debidos a la sensibilidad del fotomultiplicador a la luz polarizada reduciendo, además, la posibilidad de que cualquier haz residual de luz que pudiera pasar a través del analizador llegara al detector. La señal eléctrica del fotomultiplicador es amplificada dentro del margen de 0 a 10 V y es enviada al conversor analógico-digital del ordenador.

El control de la ganancia del fotomultiplicador se realiza a través del ordenador que comanda la fuente de alimentación de alta tensión SDS tipo 2000 N (0-2000 V) del fotomultiplicador. Este control se realiza a través de la lectura de la componente

continua de la señal del fotomultiplicador, la cual se gradúa automáticamente antes de cada medida para que el fotomultiplicador trabaje siempre en la zona lineal de conversión de energía luminosa a señal eléctrica.

**- Soporte de las muestras**

El soporte de las muestras está montado sobre dos mesillas, una de ellas giratoria con una precisión de 1' y otra de traslación con una precisión de 20  $\mu\text{m}$ . Todo ello está montado sobre un bloque cilíndrico macizo con un dispositivo de ajuste del plano de la muestra con el plano de reflexión del sistema óptico.

**- Láser de referencia**

Un láser de He-Ne se utiliza como haz de referencia. El haz de este láser realiza dos funciones: por una parte, realiza el recorrido por todo el sistema señalando la posición del eje óptico del elipsómetro, guiando al haz de luz proveniente de la lámpara de Xenón, por otro lado, y mediante un sistema de espejos, se utiliza para verificar la correcta posición del plano de reflexión de la muestra, para lo cual se ha dispuesto un punto de referencia para el haz reflejado del láser.

**- Lentes**

Se utilizan dos lentes,  $\phi=20$  mm, de sílice fundida para focalizar la imagen de la fuente sobre la muestra y sobre la entrada de la fibra óptica.



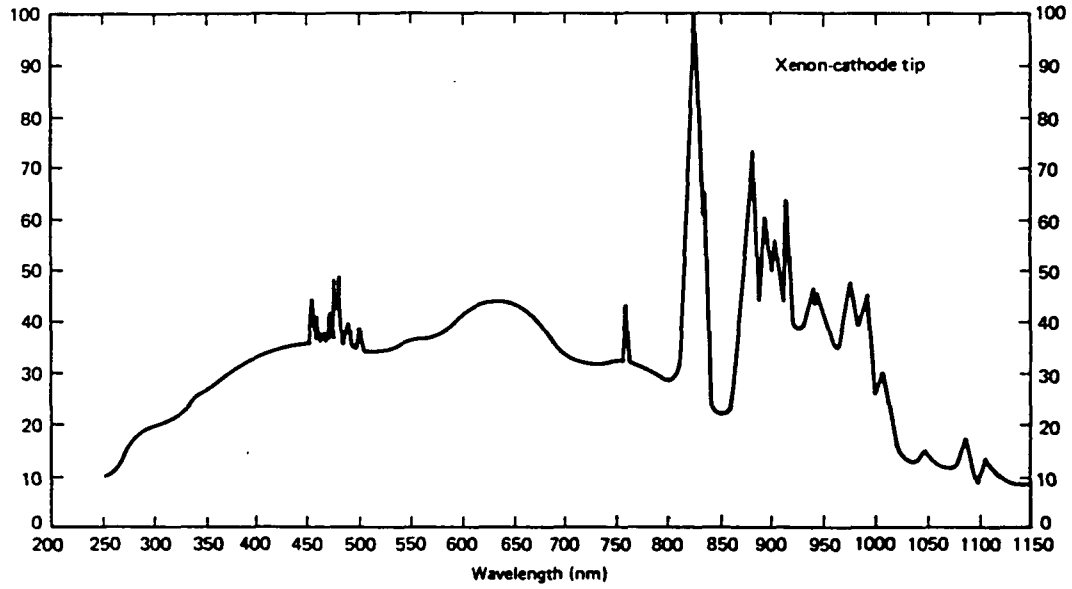


Figura I.6- Espectro de emisión de una lámpara de Xe [Pedrotti 1987].

## I.5. ELIPSOMETRÍA DE ANALIZADOR ROTATIVO

Los elipsómetros de analizador rotativo, RAE, presentan la gran ventaja frente a los elipsómetros de anulación de que pueden funcionar en modo totalmente automático que, si bien no proporciona la extraordinaria rapidez de los elipsómetros de modulación de fase, los hace especialmente adecuados para aplicaciones espectroscópicas *ex situ* y estudios cinéticos *in situ* que no requieran de una excepcional velocidad. Los RAE proporcionan grandes prestaciones con un coste relativamente reducido en su equipamiento. Estos elipsómetros, además, se adaptan bien a trabajar con ángulo de incidencia variable.

### I.5.a. Señal detectada

Los elipsómetros de analizador rotativo (RAE) pertenecen al grupo de los elipsómetros fotométricos (§ I.3). La variación de la intensidad de luz que atraviesa el sistema en función del ángulo azimutal  $\theta$  del analizador se utiliza para la determinación de los ángulos  $\Psi$  y  $\Delta$ .

La intensidad de luz transmitida por el analizador (procedente de la reflexión en la superficie de la muestra) presenta una componente continua y una sinusoidal modulada a doble frecuencia que la de rotación del analizador. En consecuencia, la señal luminosa transmitida que llega al detector puede expresarse mediante:

$$I(\theta) = I_0 ( 1 + a_2 \cos 2\theta + b_2 \sin 2\theta ) \quad (\text{I.6})$$

siendo  $\theta = \omega t + \theta_0$  el ángulo que forman el eje de transmisión del analizador y el plano de incidencia (azimut) que es función del tiempo, de la frecuencia angular  $\omega$  de rotación del analizador y del azimut de origen  $\theta_0$ .  $I_0$  es el promedio de intensidad transmitida en una rotación completa del analizador, y  $a_2$  y  $b_2$  son los coeficientes normalizados de Fourier. La expresión de la intensidad normalizada transmitida es:

$$i(\theta) = \frac{I(\theta)}{I_0} = 1 + a_2 \cos 2\theta + b_2 \sin 2\theta \quad (\text{I.7})$$

### I.5.b. Matrices de Jones: determinación de $i(\theta)$

La utilización del formalismo de las matrices de Jones [Aspnes y Studna 1971, van der Meulen y Hien 1974, Azzam y Bashara 1977], que describen la modificación del estado de polarización de una onda electromagnética al atravesar un elemento óptico, facilita la deducción de la expresión de la intensidad de luz que llega al fotomultiplicador en función de la posición de los componentes ópticos que atraviesa, o en los que se refleja.

En esta notación matricial, el campo eléctrico se representa por el vector siguiente:

$$E = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} \quad (\text{I.8})$$

Puesto que generalmente estas matrices están expresadas en el sistema de ejes principales del elemento óptico, para adaptar los ejes de un elemento óptico al siguiente se utiliza la siguiente matriz de rotación:

$$R(\xi) = \begin{pmatrix} \cos \xi & \sin \xi \\ -\sin \xi & \cos \xi \end{pmatrix} \quad (\text{I.9})$$

donde  $\xi$  es el azimut del elemento óptico.

La matriz de Jones de un polarizador ideal en su sistema de ejes propios es, tanto para el polarizador como para el analizador:

$$P = A = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{I.10})$$

que es una buena aproximación para describir los polarizadores de calcita utilizados en este trabajo.

La matriz que representa la muestra, expresada en los ejes paralelo (p) y perpendicular (s) al plano de incidencia es:

$$S = \begin{pmatrix} \bar{r}_p & 0 \\ 0 & \bar{r}_s \end{pmatrix} \quad (\text{I.11})$$

Para una configuración PSA del elipsómetro, el vector del campo eléctrico  $E$ , transmitido por el sistema se obtiene a partir del campo eléctrico incidente, mediante el siguiente producto de matrices:

$$E_t = A \times R(A) \times S \times R^T(P) \times P \times E_i \quad (\text{I.12})$$

La intensidad luminosa detectada por el fotomultiplicador para una posición  $\theta$  del analizador,  $I(\theta)$ , es proporcional al promedio temporal en un período del campo eléctrico [Hauge y Dill 1973]:

$$I(\theta) \propto \langle E(\theta)^2 \rangle \quad (\text{I.13})$$

La expresión de la intensidad normalizada,  $i(\theta)$ , para una orientación  $P$  del polarizador es:

$$i(\theta) = 1 + \frac{\cos 2P - \cos 2\Psi}{1 - \cos 2P \cos 2\Psi} \cos 2\theta + \frac{\sin 2P \sin 2\Psi \cos \Delta}{1 - \cos 2P \cos 2\Psi} \sin 2\theta \quad (\text{I.14})$$

Teniendo en cuenta esta expresión, la intensidad normalizada cuando el polarizador está orientado con un azimut  $P=45^\circ$  respecto al plano de incidencia viene expresada por:

$$i(\theta) = 1 - \cos 2\Psi \cos 2\theta + \sin 2\Psi \cos \Delta \sin 2\theta \quad (\text{I.15})$$

### I.5.c. Formalismo matemático

Los coeficientes de Fourier (Ec. I.7) correspondientes a la señal periódica I.14 están relacionados con los ángulos elipsométricos,  $\Psi$  y  $\Delta$ , y el azimut del polarizador,  $P$ , mediante las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} a_2 &= \frac{\cos 2P - \cos 2\Psi}{1 - \cos 2P \cos 2\Psi} \\ b_2 &= \frac{\sin 2P \sin 2\Psi \cos \Delta}{1 - \cos 2P \cos 2\Psi} \end{aligned} \quad (\text{I.16})$$

que para el caso de  $P=45^\circ$  se reducen a:

$$\begin{aligned} a_2 &= -\cos 2\Psi \\ b_2 &= \sin 2\Psi \cos \Delta \end{aligned} \quad (\text{I.17})$$

Calculando los coeficientes  $a_2$  y  $b_2$  a partir del tratamiento de Fourier de la señal medida (§ I.7) pueden obtenerse los ángulos  $\Psi$  y  $\Delta$ :

$$\begin{aligned} \Psi &= \frac{1}{2} \cos^{-1}(-a_2) \\ \Delta &= \cos^{-1} \frac{b_2}{\sqrt{1 - a_2^2}} \end{aligned} \quad (\text{I.18})$$

Estas expresiones relacionan los coeficientes de Fourier normalizados de segundo orden,  $a_2$  y  $b_2$ , de la señal que llega al fotomultiplicador con los ángulos elipsométricos de una manera sencilla y directa.

## I.6. ADQUISICIÓN DE DATOS

Como hemos visto en el apartado anterior, la intensidad de luz que llega al fotomultiplicador,  $i(\theta)$ , es una señal analógica. El sistema de adquisición de datos (S.A.D.) convierte esta señal en una serie de datos digitalizados, que pueden ser tratados mediante un ordenador.

Este sistema de adquisición de datos está controlado por un ordenador con un adaptador I.B.M. (D.A.A.C. de 12 bits con conversor A/D), y un circuito electrónico de control de la posición angular del analizador (C.C.A.) (Fig. I.7). El adaptador dispone de diversas entradas y salidas analógicas y digitales. Una de las salidas digitales se utiliza para enviar un 1 lógico al C.C.A. en el momento de iniciar la adquisición de datos, con el fin de indicar al C.C.A. que el ordenador está preparado para recibir los pulsos de la posición angular del analizador. En posiciones prefijadas, cada 1/32 de vuelta del analizador, el C.C.A. envía un pulso al adaptador I.B.M. que habilita, durante un intervalo de tiempo entre 160 y 320  $\mu$ s, el interruptor de nivel IRQ del adaptador I.B.M., tras lo cual éste realiza la adquisición de un dato a través de la entrada analógica conectada a la salida del fotomultiplicador. Este sistema permite tantas tomas de datos como sea necesario, enviándose un cero al C.C.A. cuando se ha realizado el número de lecturas prefijado. En la Figura I.8 puede verse un diagrama temporal de la gestión de la adquisición de datos.

Para efectuar las medidas en posiciones angulares fijas y conocidas del analizador, se dispone de un disco con 32 rendijas equidistantes en el perímetro y una interior de sincronismo. Los dos lectores ópticos del C.C.A. son los encargados de detectar el paso de cada una de ellas. La rendija de sincronismo determina la primera posición angular del analizador referida al plano de incidencia.

Este sistema de adquisición de datos permite reducir los efectos de ruido aleatorio [Riedling 1987, 1988] mediante la integración de los datos correspondientes a varios periodos del analizador que son almacenados en un vector.

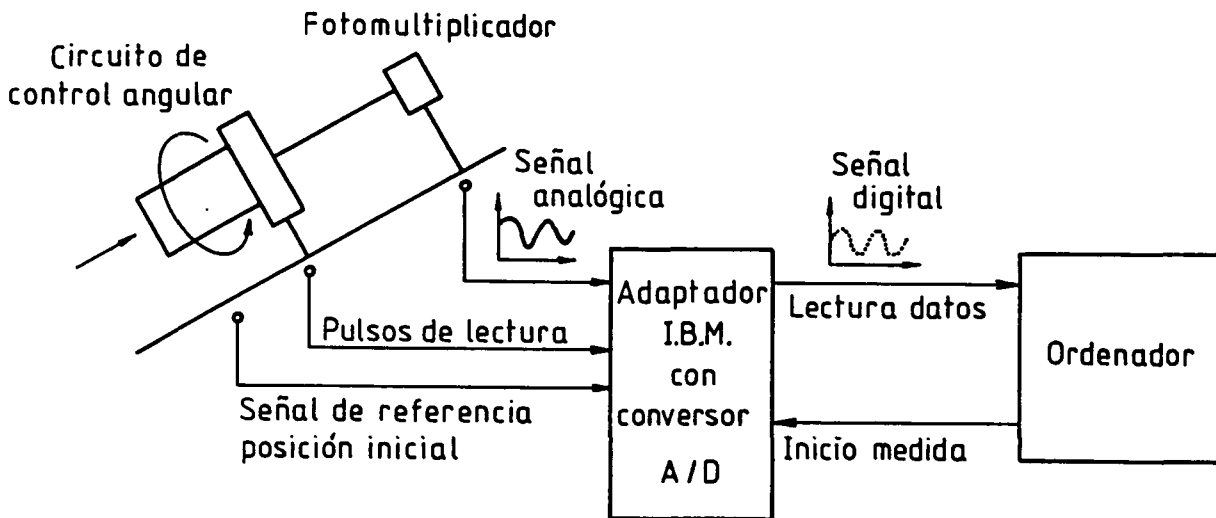


Figura I.7- Esquema de las conexiones del sistema de adquisición de datos (S.A.D.) entre el ordenador y el circuito de control angular (C.C.A.) de la posición del analizador.

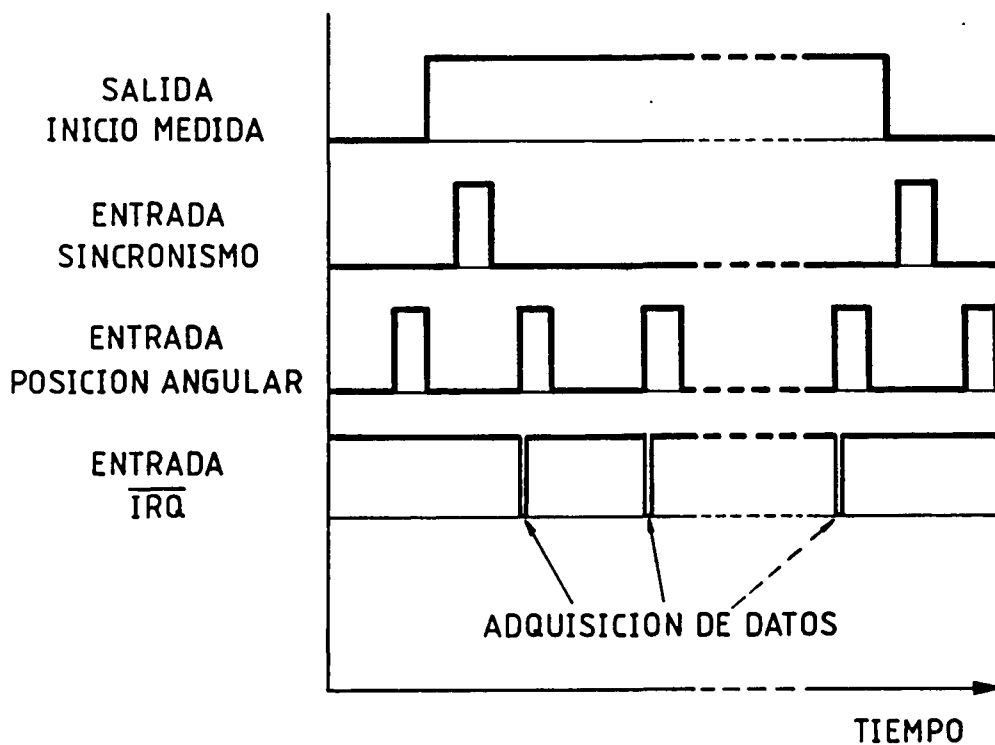


Figura I.8- Diagrama temporal del S.A.D. La salida es la señal enviada por el ordenador al C.C.A. en el momento de iniciarse las medidas, y las entradas son las señales devueltas por éste al ordenador. IRQ es la señal en el interruptor de nivel.

## I.7. ANÁLISIS DE FOURIER

El primer paso en el tratamiento de la señal periódica corresponde a un análisis de Fourier de los datos digitalizados que se han adquirido con el ordenador [Hauge y Dill 1973], con el fin de calcular los ángulos  $\Psi$  y  $\Delta$ . En la Fig. I.9 se representa la relación que existe entre la digitalización de la señal y el cálculo de  $\Psi$  y  $\Delta$ .

Los coeficientes de Fourier  $A_0$ ,  $A_2$  y  $B_2$ , para un número discreto de puntos, que en nuestro caso son 32 por vuelta de analizador, se calculan mediante el análisis de Fourier de la señal periódica de intensidad detectada por el fotomultiplicador en cada posición angular,  $I(\theta_i)$ :

$$\begin{aligned} A_0 &= \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m I(\theta_i) \\ A_2 &= \frac{2}{m} \sum_{i=1}^m I(\theta_i) \cos 2\theta_i \\ B_2 &= \frac{2}{m} \sum_{i=1}^m I(\theta_i) \sin 2\theta_i \end{aligned} \quad (\text{I.19})$$

siendo  $\theta_i$  la posición angular  $i$ -ésima del analizador.

Cada sumatorio se descompone en cuatro que agrupan los puntos con razones trigonométricas iguales que se extraen como factor común. De este modo los 32 productos se reducen a 4 con el consiguiente ahorro de tiempo de cálculo.

Una vez calculados los coeficientes de Fourier, se determinan los valores de los ángulos elipsométricos ( $\Psi, \Delta$ ) a partir de las siguientes expresiones que son equivalentes a las anteriores ecuaciones de  $\Psi$  y  $\Delta$  (Ec. I.18) pero expresadas en función del arco tangente y de los coeficientes de Fourier no normalizados:



$$\Delta = \tan^{-1} \sqrt{\frac{A_0^2 - A_2^2 - B_2^2}{B_2^2}} \quad (\text{I.20})$$
$$\Psi = \tan^{-1} \sqrt{\frac{A_0 + A_2}{A_0 - A_2}}$$

Estas expresiones son las que hemos utilizado en el programa informático de cálculo y control del elipsómetro (§ I.8). Requieren menor tiempo de cálculo, puesto que se opera directamente con los coeficientes de Fourier no normalizados y se expresan en función del arco tangente, válido en lenguaje BASIC, en lugar del arco coseno de la Ec. I.18.

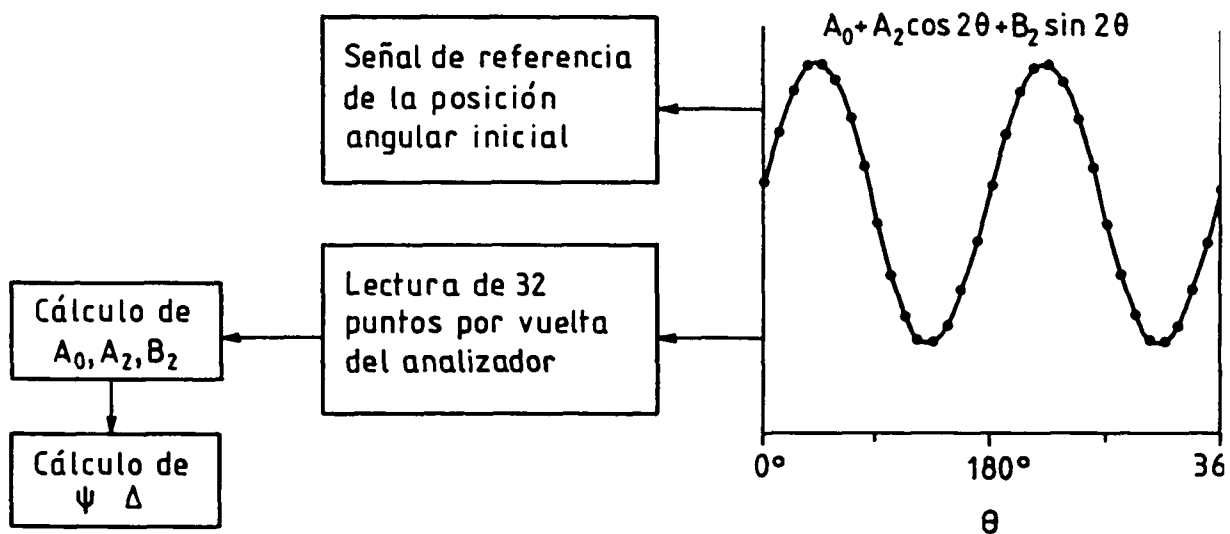


Figura I.9- Esquema de la relación entre la señal digitalizada que llega al ordenador y los ángulos elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$ .

## **I.8. PROGRAMA DE CONTROL**

La automatización del elipsómetro RAE se consigue mediante el programa informático, ELIPS, que controla el funcionamiento y efectúa el cálculo de las constantes ópticas (Fig. I.10). Este programa permite operar en dos modos: a longitud de onda fija y espectral. En ambos casos aparecen los resultados por la pantalla del ordenador.

Los parámetros de entrada son el ángulo de incidencia y la longitud de onda de referencia a la que está situado el monocromador. Estos parámetros pueden ser variados en cualquier momento, así como el número de vueltas del analizador y de integraciones para cada medida.

Actuando en modo de longitud de onda fija, el elipsómetro realiza en primer lugar una medida de la luz de fondo que será restada, punto por punto, de las medidas de señal que toma a continuación. Tras esto se presentan dos opciones:

- a) gráfica de la intensidad en función de la posición del analizador  $I(\theta)$ ;
- b) presentación en la pantalla de los valores de los ángulos elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$ , así como la constante dieléctrica compleja,  $\tilde{\epsilon}$ , el índice de refracción,  $\tilde{n}$ , y el coeficiente de absorción,  $\alpha$ .

Para el cálculo espectral se introducen como datos iniciales las longitudes de onda, o las energías, inicial y final y el incremento entre medidas consecutivas.

Los resultados de cada longitud de onda, para un cierto número de integraciones, van apareciendo en la pantalla, a la vez que se crean dos archivos: uno corresponde a los valores de los ángulos elipsométricos en función de la energía y otro con los datos de la intensidad en una vuelta del analizador para cada longitud de onda. Una vez medido todo el espectro se pueden obtener las gráficas espectrales de las medidas.

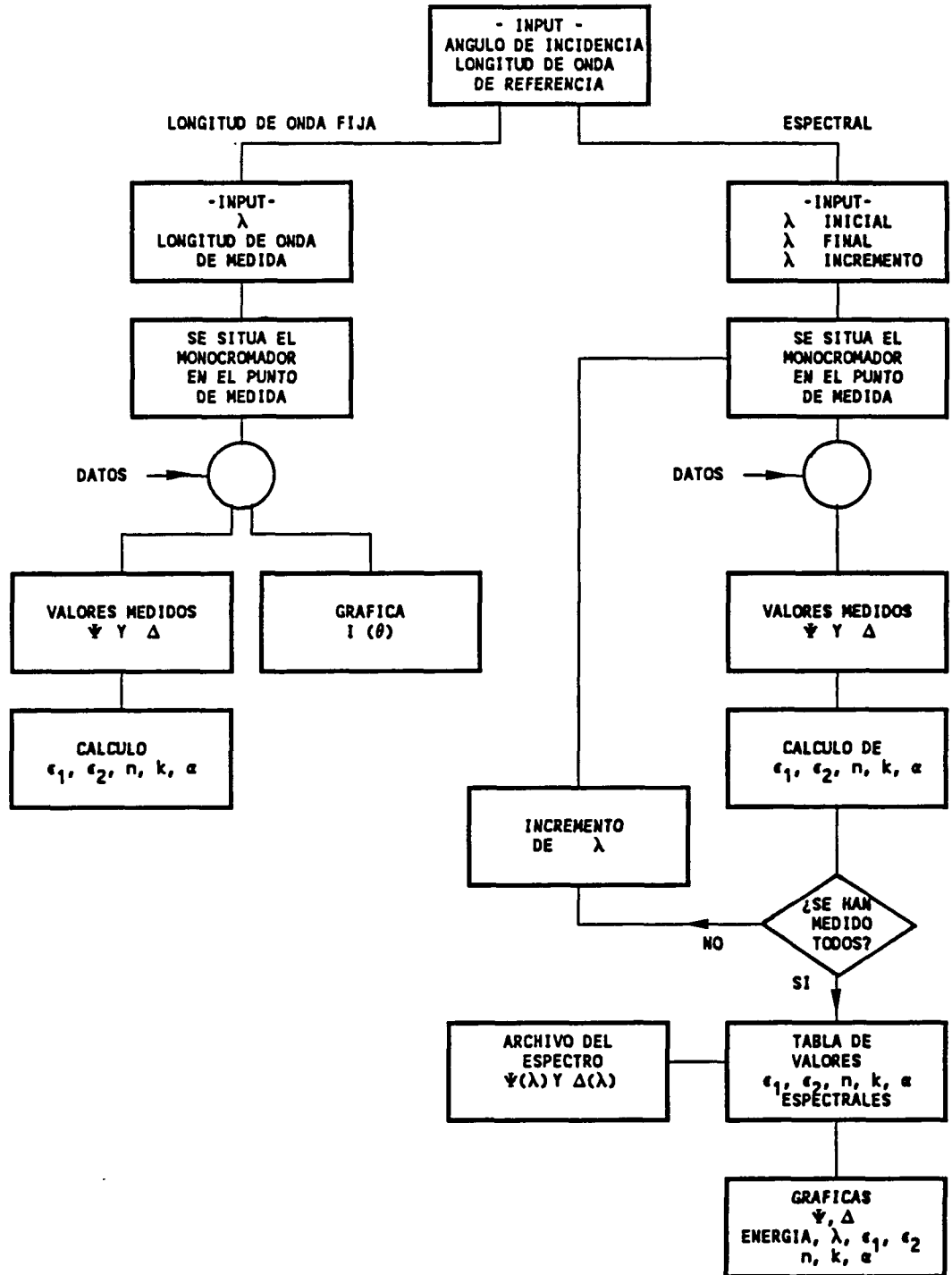


Figura I.10- Diagrama de flujo del programa ELIPS de control del elipsómetro.

## I.9. ALINEACIÓN

La alineación de un elipsómetro de múltiple ángulo de incidencia (MAI) consiste en la disposición de los ejes telescópicos perpendicularmente al eje de giro para cualquier ángulo de incidencia [Zeidler *et al.* 1974, Aspnes y Studna 1971]. De este modo, un haz dirigido a lo largo del eje del polarizador corta al eje de rotación de los brazos telescópicos en el plano de la muestra, siendo reflejado a lo largo del eje de rotación del analizador.

Si bien es posible utilizar técnicas de alineación y calibración simultáneas [Aspnes y Studna 1971], en este trabajo hemos preferido realizar los dos procesos independientemente a fin de concentrar las posibles fuentes de error de cada uno de ellos. La calibración realizada quedará expuesta en el apartado I.10, y los pasos que se han seguido para la alineación han sido:

- 1) **Ajuste de los ejes telescópicos y del soporte de la muestra:** se ha utilizado un láser de He-Ne y una lámina reflejante (o una con un pequeño orificio) situada en el portamuestras como elementos de referencia. La precisión queda limitada por el diámetro del haz del láser. Así se consigue el ajuste del eje vertical de rotación de los brazos del elipsómetro y el posicionamiento de este eje perpendicular al plano de rotación del brazo que consiste en una superficie rectificadora mecánicamente.
- 2) **Colocación de los polarizadores y de la fuente de luz:** para cualquier posición angular de los polarizadores, el haz del láser transmitido ha de seguir la misma trayectoria. El haz procedente de la fuente debe recorrer la misma trayectoria del láser de referencia.
- 3) **Posicionamiento azimutal del polarizador y del analizador:** el conocimiento del ángulo de Brewster para un material de referencia permite definir la posición del polarizador respecto al plano de incidencia. Por otra parte, con el sistema en transmisión, un haz de luz que atraviesa los dos polarizadores cumple la ley de

Malus [Lándsberg 1983]:

$$I_A = I_P \cos^2 \theta \quad (\text{I.21})$$

siendo  $\theta$  el ángulo que forman los ejes principales de los polarizadores e  $I_P$ ,  $I_A$  las intensidades de luz transmitidas por el polarizador y el analizador, respectivamente. Se obtiene un mínimo de intensidad a la salida del analizador cuando  $\theta$  es  $90^\circ$ . Una vez establecido el plano de incidencia, giramos el polarizador  $45^\circ$  para nuestras medidas, y fijamos la referencia del analizador en el plano de incidencia.

- 4) **Colocación de las lentes, filtros, y fibra óptica:** manteniendo el láser como referencia, la colocación de estos elementos no debe desviar su dirección, sea cual sea el azimut de los polarizadores y el ángulo de incidencia.
- 5) **Determinación del ángulo de incidencia:** girando la tablilla micrométrica giratoria de la base del portamuestras y el banco óptico móvil que soporta el analizador, se consigue colocar el elipsómetro en el ángulo de incidencia deseado.

El análisis de Fourier de la señal que llega al detector, con el sistema colocado en transmisión, proporciona un método de comprobación de la alineación; los armónicos de la señal de orden superior a dos provienen de ruido aleatorio en la medida, falta de linealidad del sistema de detección de la señal o del hecho que los elementos ópticos no sean ideales [Hauge y Dill 1973, Riedling 1987b].

## **I.10. CALIBRACIÓN**

### **I.10.a. Calibración del sistema óptico**

Una de las principales fuentes de error en elipsometría es la falta de exactitud en la calibración del sistema. El plano de incidencia sirve de referencia para los ángulos azimutales del polarizador, y del analizador y, si no se fija correctamente, se introducen errores sistemáticos que se propagan, en último término, hasta los valores medidos de  $\Psi$  y  $\Delta$ , y con ello a la determinación de las propiedades ópticas.

Los métodos de calibración desarrollados para los elipsómetros de anulación [Azzam y Bashara 1977], son directamente dependientes de la fase, y requieren un ajuste independiente de los azimuts del polarizador y del analizador, y no pueden aplicarse a los sistemas de analizador rotativo. Para los elipsómetros de analizador rotativo se estudiaron otros tipos de calibración [Dignam y Moskovits 1970] que presentaban algunos inconvenientes tales como su difícil aplicación o su poca precisión. Posteriormente, Aspnes [1974, Aspnes y Studna 1975] desarrolló una técnica de calibración que depende indirectamente de la fase y recibe el nombre de Calibración de Residuos. Esta técnica consta de dos partes fundamentales, en primer lugar se determina la posición de los elementos ópticos respecto al plano de incidencia teniendo presente la posible actividad óptica de los mismos y a continuación se calibra el sistema de detección de la señal. La técnica desarrollada por van der Meulen y Hien [1974] es similar, pero no incluye las correcciones precisas para el caso en que los polarizadores presenten actividad óptica. En ambos métodos no se precisa una configuración especial del elipsómetro, y se puede utilizar una muestra montada y alineada como en una medida normal. La determinación real de los ángulos elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$  de una muestra se realiza posteriormente, teniendo en cuenta los valores de los parámetros de la calibración.

El método de Calibración de Residuos presenta la ventaja de que, en principio, son eliminados de la calibración los errores estadísticos introducidos por ruido descorrelacionado (ruido en el detector y ruido en fuentes de luz) o por ruido

correlacionado (vibraciones de la muestra y de la fuente de potencia).

Este método funciona bien para metales en general. Sin embargo, al aplicarlo a semiconductores en la región visible del espectro o a substratos no absorbentes, proporciona pobres resultados, siendo bastante inexacto para valores de  $\Delta$  cerca de  $0^\circ$  ó de  $180^\circ$ .

El método integral de calibración de Kawabata [1984] para RAE permite la medida de  $\Psi$  y  $\Delta$  sin una calibración previa. Realizando medidas en posiciones del azimut del polarizador que difieren entre sí en  $90^\circ$ , se determinan cuatro valores al mismo tiempo: la orientación de los componentes ópticos respecto al plano de incidencia y los parámetros elipsométricos de la muestra. Esta técnica presenta inconvenientes tales como una fuerte dependencia mutua de las cuatro cantidades, influencia de los errores estadísticos y/o sistemáticos, y no es aplicable para muestras que presenten valores de  $\Delta$  próximos a  $0^\circ$  ó  $180^\circ$ .

El método complementario al método de Calibración de Residuos, propuesto por Nijs *et al.* [1988], llamado método de Calibración de Fase, es más apropiado para valores de  $\Delta \sim 0^\circ$  ó  $180^\circ$ , pero se muestra menos eficaz que el método de residuos para muestras con valores de  $\Delta \sim 90^\circ$

Para la calibración de nuestro sistema hemos utilizado una muestra de oro sobre un substrato de vidrio que presenta un valor de  $\Delta$  cercano a  $90^\circ$ . Ello nos ha permitido la utilización del método de Calibración de Residuos. Expondremos brevemente a continuación los fundamentos de este método.



### I.10.b. Método de Calibración de Residuos

Este método se basa en el hecho de que en la reflexión ideal de un haz polarizado linealmente sobre la superficie de un medio absorbente, el haz reflejado será linealmente polarizado sólo si el vector de polarización del haz incidente es paralelo o perpendicular al plano de incidencia. En este caso el flujo detectado está modulado al 100% de forma que la componente ac es igual a la amplitud dc de fondo. Si el vector de polarización incidente no satisface esta condición, entonces el haz reflejado queda polarizado elípticamente.

En un sistema con configuración PSA (polarizador-muestra-analizador), el objetivo de la calibración es la determinación de los valores de  $P_s$  y  $A_s$ , que representan los ángulos azimutales del polarizador y del analizador respecto al plano de incidencia.  $P_s$  puede ser hallado ajustando el azimut del polarizador,  $P$ , al punto de modulación total, en cuyo caso:

$$P_s = P \tag{I.22}$$

$$A_s = \tan^{-1} (B_2/A_2)_{P=P_s}$$

o en su equivalente correspondiendo a  $P=P_s+\pi/2$ , siendo  $A_2$  y  $B_2$  los coeficientes de Fourier que se determinan experimentalmente a través de la Ec. I.19.

A partir de las componentes del campo eléctrico, puede calcularse la expresión de la intensidad de luz transmitida por el sistema, para un azimut  $A$  del analizador:

$$I \propto 1 - a_2 \cos 2(A-A_s) + b_2 \sin 2(A-A_s) \tag{I.23}$$

donde  $a_2$  y  $b_2$ , son los coeficientes normalizados de Fourier, y pueden expresarse en primer orden de aproximación en función de  $\gamma_A$  y  $\gamma_P$  (coeficientes de actividad óptica):

$$a_2 = \frac{\tan^2 \Psi \cos^2(P-P_s) - \sin^2(P-P_s)}{D} \tag{I.24}$$

$$b_2 = \frac{\tan \Psi [\cos \Delta \sin 2(P-P_s) + 2 \gamma_P \sin \Delta]}{D}$$

con:

$$D = \tan^2\Psi \cos^2(P-P_s) + \sin^2(P-P_s) - 2\gamma_A \tan\Psi \sin\Delta \sin 2(P-P_s) \quad (\text{I.25})$$

Puede definirse la función específica de la amplitud de la modulación, el residuo  $R(P)$  para una posición  $P$  del polarizador en términos de los coeficientes de Fourier normalizados:

$$R(P) = 1 - a_2^2 - b_2^2 \quad (\text{I.26})$$

Los ángulos desconocidos,  $A_s$  y  $P_s$ , pueden ser determinados si  $|P-P_s| \ll 1$ , desarrollando  $R(P)$  hasta el segundo orden en  $(P-P_s)$ :

$$R(P)_{P-P_s} \approx 4(P-P_s)^2 \cot^2\Psi \sin\Delta [(P-P_s)\sin\Delta - 2(\gamma_A \tan\Psi + \gamma_P \cos\Delta)] \quad (\text{I.27})$$

Prescindiendo de los efectos de actividad óptica ( $\gamma_A$  y  $\gamma_P$ ) de los polarizadores puesto que este efecto, propio de los polarizadores de cuarzo, no se presenta para los polarizadores de calcita que hemos utilizado [Szivessy y Munster 1934, Aspnes 1974, Collins 1990]:

$$R(P)_{P-P_s} \approx 4(P-P_s)^2 \cot^2\Psi \sin^2\Delta \quad (\text{I.28})$$

Esta expresión depende cuadráticamente de  $(P-P_s)$ . Esta función presenta un mínimo local en  $P_1=P_s$  o en la posición equivalente  $P_2=P_s+\pi/2$ . El valor del mínimo se determina experimentalmente a partir de las medidas de  $R(P)$  para distintas posiciones del polarizador. Para ello se realiza un ajuste de la función con una parábola:

$$R(P) = c_0 + c_1P + c_2P^2 \quad (\text{I.29})$$

de forma que  $P_s = \frac{-c_1}{2c_2}$  cuando se ha ajustado con valores de  $P$  próximos a  $P_s$ , y

$$P_s = \frac{-c_1}{2c_2} - \frac{\pi}{2} \text{ si el ajuste se ha efectuado cerca de } P_s + \pi/2.$$

Una vez establecido el plano de incidencia se determina la posición del analizador respecto a este plano a partir de la Ec. I.22.

### I.10.c. Resultados de la calibración

En la Fig. I.11 se presenta un ejemplo de calibración utilizando una muestra de  $\text{SiO}_2$ . Puesto que esta muestra tiene  $\Delta=0^\circ$ , el valor de  $R(P)$  se mantiene constante para cualquier posición del polarizador, lo que impide hallar el mínimo de la función  $R(P)$ , con lo que se evidencia que este método no es apto para muestras con  $\Delta$  próxima a  $0^\circ$  o  $180^\circ$ . En la misma figura aparece el valor de  $A_s$  (Ec. I.22).

La Fig. I.12 presenta un ejemplo que permite conseguir resultados precisos. La muestra utilizada es una capa de oro evaporado sobre vidrio ( $\Delta \sim 90^\circ$ ), que presenta una fuerte dependencia del residuo,  $R(P)$ , con la posición del polarizador,  $P$ . En este caso, los puntos experimentales se ajustan perfectamente con una parábola (Ec. I.29), de la cual se puede determinar el mínimo. Una vez colocado el polarizador en la posición del mínimo (plano de incidencia), se calcula el azimut del analizador respecto al plano de incidencia,  $A_s$ , en el punto inicial mediante la ecuación I.22.

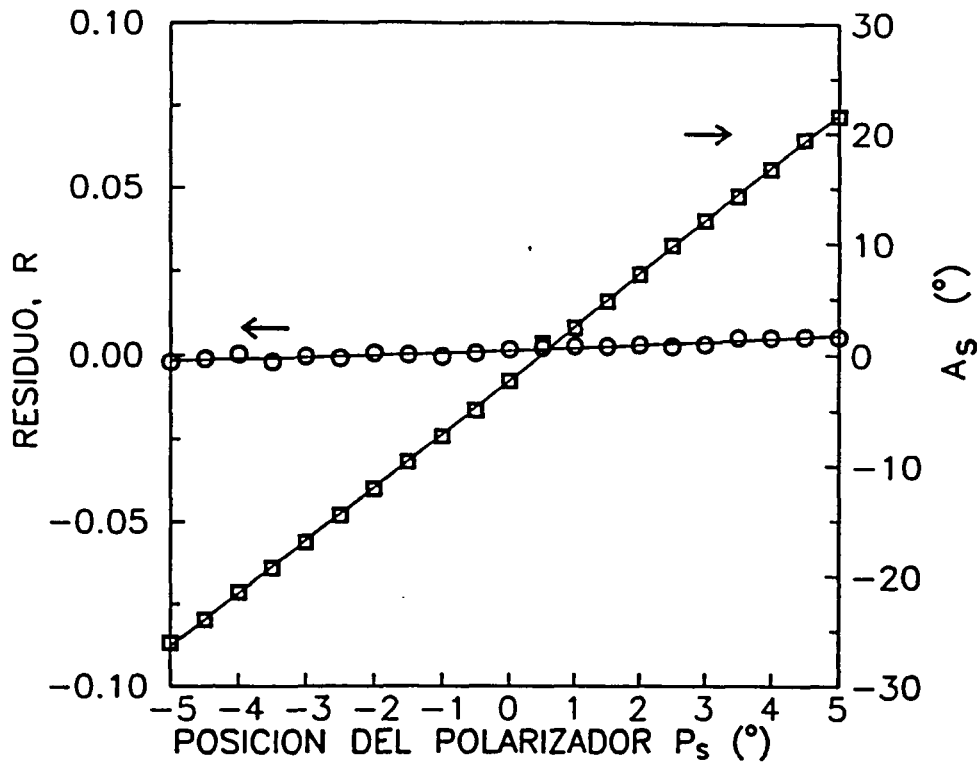


Figura I.11- Ejemplo de calibración del RAE con una muestra de  $\text{SiO}_2$  que presenta  $\Delta=0^\circ$ . Función de residuo,  $R(P)$ , y azimuth del analizador respecto al plano de incidencia,  $A_s$ , en función de la posición del polarizador.

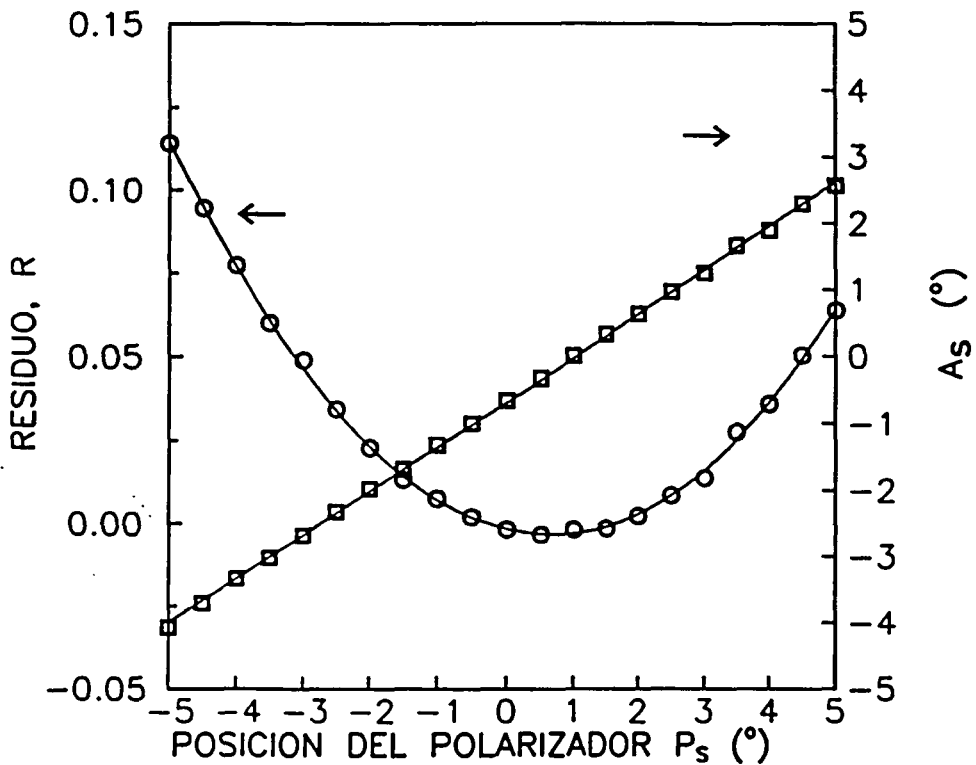


Figura I.12- Ejemplo de calibración del RAE con una muestra de oro con  $\Delta \sim 90^\circ$ . Función de residuo,  $R(P)$ , y azimuth del analizador respecto al plano de incidencia,  $A_s$ , en función de la posición del polarizador.

I.10.d. Calibración del ángulo de incidencia  $\varphi_0$ 

En el caso de materiales transparentes, para valores del ángulo de incidencia próximos al ángulo de Brewster, la sensibilidad en la obtención de  $\Psi$  y  $\Delta$  es máxima [Azzam y Bashara 1977]. La situación equivalente para los materiales absorbentes corresponde al pseudo-ángulo de Brewster, para el cual la reflexión en el plano p es mínima. Puesto que para muchos materiales semiconductores el valor de este ángulo está entre  $60^\circ$  y  $80^\circ$ , hemos escogido un ángulo de incidencia próximo a  $70^\circ$  para nuestras medidas.

La determinación del ángulo de incidencia consta de dos partes. Tras el ajuste manual de la posición de la muestra a un ángulo de incidencia  $\varphi_0$ , se efectúa un ajuste matemático de  $\varphi_0$  mediante la medida de una muestra patrón. La muestra utilizada ha sido una lámina de  $\text{SiO}_2$  plana, pulida por una cara y esmerilada por la cara posterior, lo que evita la contribución de las reflexiones en esta cara, y permite considerarla como un medio semiinfinito. El índice de refracción del  $\text{SiO}_2$  está tabulado con precisión en un amplio espectro (UV, visible e IR) [CRC handbook 1979] y se conoce la fórmula de su dispersión [Malitson 1965] para cualquier longitud de onda  $\lambda$  entre 200 y 3500 nm:

$$n^2 - 1 = \frac{0.6961663 \lambda^2}{\lambda^2 - 0.0684043^2} + \frac{0.4079426 \lambda^2}{\lambda - 0.1162414^2} + \frac{0.8974794 \lambda^2}{\lambda - 9.896161^2} \quad (\text{I.30})$$

Definida la función error  $F$  como:

$$F(\varphi_0) = \sqrt{\frac{1}{M} \sum_{i=1}^M (n_E^i - n_T^i)^2} \quad (\text{I.31})$$

donde  $n_E^i$  corresponde al valor del índice de refracción medido para cada  $\lambda$  de un espectro, considerando un determinado valor del ángulo de incidencia  $\varphi_0$  y un modelo de medio semiinfinito para el sistema, tal como se expondrá en el Capítulo II.  $n_T^i$  corresponde al valor teórico del índice de refracción para cada  $\lambda$ , y  $M$  es el número de medidas. Un programa en lenguaje FORTRAN proporciona el valor del  $\varphi_0$  que hace mínima la función  $F$ . El valor de  $\varphi_0$  obtenido por este método difiere sólo en centésimas de grado del valor establecido mecánicamente.

## **I.11. ERRORES**

### **I.11.a. Clasificación de errores**

Las medidas elipsométricas, como cualquier experimento, están sujetas a los efectos de errores que pueden distorsionar, en mayor o menor grado, los resultados. En general, puede establecerse la siguiente clasificación de errores [Azzam y Bashara 1977, Riedling 1988]:

- (1) ERRORES ALEATORIOS
- (2) ERRORES SISTEMÁTICOS
- (3) ERRORES DE MODELO

En elipsómetros RAE los errores aleatorios pueden ser causados por fuentes de ruido en la detección fotométrica. En general, el único medio para reducir los errores aleatorios es la realización de un determinado número de medidas y la aplicación de procedimientos estadísticos a los resultados. Los errores aleatorios pueden ser aumentados por los efectos de imperfecciones del instrumento que, al no ser conocidos exactamente, no pueden ser compensados.

Los errores sistemáticos de la instrumentación provienen de imperfecciones en los componentes ópticos, mala alineación mecánica, imperfecciones e interferencias del sistema de medida, ruido óptico o ruido eléctrico, luz residual y haces parásitos, ruido inducido por la fuente de luz, ruido y distorsiones causadas por el sistema electrónico y ruido de cuantización generado por el procesado digital de la salida analógica del fotodetector. Estos errores sistemáticos no pueden ser reducidos por métodos estadísticos. Muchas de las imperfecciones de los componentes y de la alineación pueden ser enteramente compensadas mediante una calibración numérica y un correcto procedimiento de alineación previo a la medida [McCrakin 1970, Azzam y Bashara 1974]. Los trabajos de simulación de Riedling para el caso de elipsómetros RAE y análisis de Fourier de los datos [Riedling 1987] presentan claras conclusiones. Los problemas de ruido periódico se minimizan integrando varios períodos de señal, excepto

en el caso de que el periodo del ruido y el de la señal sean proporcionales. Los efectos de un giro excéntrico del analizador se suprimen escogiendo un número par de períodos y los errores inducidos por el ruido en la digitalización se ven reducidos al aumentar el número de datos.

Las imperfecciones de los componentes ópticos y del corrimiento de fase inducido por el fotodetector analógico pueden ser compensados numéricamente [Aspnes 1974, Aspnes y Studna 1975].

Hay que tener presente los errores propios de experimentos concretos. Por ejemplo, si se realizan medidas de superficies inmersas en un líquido, debe considerarse cómo afecta al ángulo de incidencia la refracción en la interfase ventana/líquido. En trabajos de alta precisión hay que tener en cuenta el efecto de campos magnéticos incluido el campo magnético terrestre.

Los errores de modelo provienen del hecho de que cuando se asignan propiedades ideales a una superficie, que en realidad no las tiene, se introducen errores en el cálculo de las características ópticas a partir de  $\Psi$ ,  $\Delta$  y  $\varphi$ . Por ejemplo, despreciar el efecto de la presencia de una capa superficial, anisotropía o rugosidad superficial de un sustrato.

### **I.11.b. Propagación de errores**

#### **- Influencia de $\delta a_2$ y $b_2$ en $\delta\Psi$ y $\delta\Delta$**

La exactitud con la que pueden determinarse  $\Psi$  y  $\Delta$  depende de la naturaleza de la muestra. El flujo de luz detectado contiene sólo una componente dc y una ac que se extraen por medio del análisis de Fourier. En consecuencia, todos los errores, independientemente de su origen se propagan a través de los coeficientes de Fourier  $a_2$  y  $b_2$ .

A partir de las expresiones de  $a_2$  y  $b_2$  (Ec. I.16), se puede derivar la matriz que

relaciona los errores de  $\Psi$  y  $\Delta$  ( $\delta\Psi, \delta\Delta$ ) con los de los coeficientes de Fourier normalizados ( $\delta a_2, \delta b_2$ ) [Nijs y van Silfhout 1988]:

$$\begin{pmatrix} \delta\Delta \\ \delta\Psi \end{pmatrix} = \frac{1 - \cos 2P \cos 2\Psi}{\sin^2 2P \sin^2 2\Psi \sin\Delta} \begin{pmatrix} (\cos 2\Psi - \cos 2P) \cos\Delta & -\sin 2P \sin 2\Psi \\ \frac{1}{2}(1 - \cos 2P \cos 2\Psi) \sin 2\Psi \sin\Delta & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta a_2 \\ \delta b_2 \end{pmatrix} \quad (I.32)$$

Observando el denominador de la expresión, se aprecia que un RAE es insensible para una muestra con  $\sin\Delta$ ,  $P$  o  $\Psi$  cerca de 0. Bajo estas condiciones, incluso pequeños errores en  $a_2$  o  $b_2$  provocan errores considerables en  $\Psi$  y  $\Delta$ . Por esta razón, se requiere la utilización de compensadores para  $\Delta$  cercana a 0 ó  $\pi$  rad. En nuestro caso  $P=45^\circ$ , lo que simplifica la Ec. I.14 y evita la zona de  $P \sim 0$ .

#### - Influencia de $\delta\Psi$ y $\delta\Delta$ en $n$ y $k$

Derivando las expresiones que relacionan el índice de refracción complejo ( $\tilde{n} = n - ik$ ) con los ángulos  $\Psi$  y  $\Delta$  se obtiene [Dignam 1970]:

$$\begin{aligned} \frac{\delta n}{n} = & \left[ 2 \cos 4\Psi \left( \frac{1 - \cos 4\Psi}{1 + \cos 4\Psi} \right)^{1/2} - 2 \sin 4\Psi \right] \delta\Psi + \\ & + \left[ \sin 4\Psi \sin 2\Psi \left( \frac{1 - \cos 4\Psi}{1 + \cos 4\Psi} \right)^{1/2} + \sin 2\Psi \cos 4\Psi \right] \delta\Delta \end{aligned} \quad (I.33)$$

$$\begin{aligned} \frac{\delta k}{k} = & \left[ 2 \left( \frac{1 + \cos 4\Psi}{1 - \cos 4\Psi} \right)^{1/2} \cos 4\Psi + 2 \sin 4\Psi \right] \delta\Psi + \\ & + \left[ \sin 4\Psi \sin 2\Psi \left( \frac{1 + \cos 4\Psi}{1 - \cos 4\Psi} \right)^{1/2} - \sin 2\Psi \cos 4\Psi \right] \delta\Delta \end{aligned} \quad (I.34)$$



Para examinar los casos límites, tenemos en cuenta:

$$\cos 4\Psi = \frac{n^2 - k^2}{n^2 + k^2} \quad (I.35)$$

para medios poco absorbentes,  $n \gg k$ , los valores de  $\Psi$  están en el intervalo  $1 \gg \Psi \gg 0$ . Para medios fuertemente absorbentes,  $k \gg n$ ,  $\Psi$  será  $1 \gg [\pi/4 - \Psi] \gg 0$ .

Expandiendo en primer orden  $\cos 4\Psi$  y  $\sin 4\Psi$  [Dignam 1970]:

$$\begin{aligned} \delta n &= A \Psi (\delta \Delta - 2\delta \Psi) \\ \delta k &= A \delta \Psi \end{aligned} \quad (I.36)$$

si  $0 < \Psi \ll 1$ , o bien:

$$\begin{aligned} \delta n &= A \delta \Psi \\ \delta k &= \frac{A}{2} \left\{ \delta \Delta - 4 \left[ \frac{\pi}{4} - \Psi \right] \delta \Psi \right\} \end{aligned} \quad (I.37)$$

si  $0 < \pi/4 - \Psi \ll 1$ .

Siendo  $A = 2 \sin \varphi \tan \varphi$ . Para ángulos de incidencia,  $\varphi$ , próximos a  $70^\circ$  vale alrededor de 5, en cuyo caso  $\delta n$  y  $\delta k$  son del orden de cinco veces el error en  $\Psi$  y  $\Delta$  expresado en radianes, excepto para  $\Psi$  pequeño, donde  $\delta n \sim 0$ .

Para elipsómetros de múltiple ángulo de incidencia MAI [Loescher 1971], las dependencias de  $\delta n$  y  $\delta k$  con respecto a  $\delta \Psi$  y  $\delta \Delta$  presentan un mínimo cerca del ángulo principal ( $\Delta = 45^\circ$ ) que, en el visible, prácticamente coincide con el pseudo-ángulo de Brewster (§ 1.10.d). Pero, a la vez, el error  $\delta \varphi$  aumenta monótonamente al aumentar  $\varphi$ , lo cual sugiere que las medidas deben realizarse cerca del ángulo principal, siempre y cuando no aumente el error asociado a  $\varphi$ .

En los elipsómetros MAI no siempre se obtiene soluciones independientes cuando se realizan medidas a tantos ángulos de incidencia como incógnitas se tienen [Ibrahim y Bashara 1971]. Es posible que las dependencias de  $\Psi$  y  $\Delta$  con las incógnitas sean muy

próximas a cero y se compensen unas con otras. Por lo tanto, si se pretende hallar los parámetros mediante reducción de mínimos cuadrados, la utilización óptima de un elipsómetro MAI es con sistemas sobredeterminados.

**- Efecto del error azimutal sistemático en  $n$  y  $k$**

Considerando el error sistemático del azimut del polarizador,  $\gamma$ , las ecuaciones que relacionan  $\delta\Psi$  y  $\delta\Delta$  con  $\gamma$  se expresan como:

$$\delta\Psi = \frac{2\gamma \tan\Psi}{1 + \tan^2\Psi} \tag{I.38}$$

$$\sin(\delta\Delta) = \gamma \left( \frac{1}{\tan\Psi} - \tan\Psi \right)$$

Sustituyendo  $\delta\Psi$  y  $\delta\Delta$  en las expresiones de  $\delta n/n$  y  $\delta k/k$  (Ecs. I.33 y I.34) quedan éstas expresadas en función de  $\gamma$  y  $\Psi$ . Para un valor determinado de  $\gamma$ ,  $\delta n/n$  y  $\delta k/k$  son sólo función de  $n/k$  y, por lo tanto, el correcto alineamiento del polarizador es crucial cuando se determinan las propiedades ópticas de muestras para las cuales las relaciones  $n/k$  o  $k/n$  son pequeñas. Estos errores podrían introducir una falsa dependencia de  $n$  y de  $k$  con el ángulo de incidencia,  $\varphi$ .



## **II. CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS ÓPTICOS A PARTIR DE LOS ESPECTROS DE ELIPSOMETRÍA**



## **INTRODUCCIÓN**

El proceso de medida elipsométrica puede considerarse dividido en cinco pasos fundamentales:

- (1) generación de una onda de luz incidente en un estado de polarización dado,
- (2) interacción de la onda con una muestra conduciendo a una onda emergente en un nuevo estado de polarización,
- (3) parcial o completa caracterización del estado de polarización emergente,
- (4) determinación de los parámetros que caracterizan la interacción (por ej. los coeficientes de reflexión complejos), y
- (5) deducción de los parámetros físicos de la muestra (ej. la función dieléctrica compleja  $\tilde{\epsilon}$  o el espesor de una capa) a partir de los parámetros de interacción.

Los pasos (1) al (3) implican explícitamente la instrumentación elipsométrica, y los pasos (4) y (5) requieren cálculo. Este Capítulo se centra el paso (5), es decir, la determinación de los parámetros ópticos espectrales de la muestra a partir de los ángulos elipsométricos, cuyo método de obtención se ha descrito en el Capítulo I. Se distingue entre el caso de un medio semiinfinito y un sistema de varias capas representada cada una de ellas mediante matrices. Para el caso de materiales heterogéneos, se introduce la Teoría del medio efectivo con los distintos modelos para su aplicación. En el último apartado se describe los frentes de absorción de los semiconductores cristalinos y amorfos, para pasar a tratar el caso de las transiciones entre bandas de los semiconductores amorfos y obtener la expresión de Tauc que define el gap óptico.

## II.1. CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS ÓPTICOS DE UN MEDIO SEMIINFINITO

El coeficiente de reflexión complejo se determina a partir de las medidas de los ángulos elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$  (Ec. I.4). Conocido el ángulo de incidencia con el que se realiza la medida,  $\varphi_0$ , se obtiene el valor de la constante dieléctrica compleja,  $\tilde{\epsilon}$ , a partir de la siguiente expresión [Azzam y Bashara 1979, Gustin 1987]:

$$\tilde{\epsilon} = \sin^2 \varphi_0 \left[ 1 + \tan^2 \varphi_0 \left( \frac{1 - \tilde{\rho}}{1 + \tilde{\rho}} \right)^2 \right] \quad (\text{II.1})$$

Para medios no magnéticos y en el rango próximo al visible, puede escribirse que el índice de refracción es:

$$\tilde{n} = \sqrt{\tilde{\epsilon}} \quad (\text{II.2})$$

Conocida la relación entre el índice de refracción complejo ( $\tilde{n} = n - ik$ ) y la constante dieléctrica compleja ( $\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 - i\epsilon_2$ ), se calcula el índice de refracción,  $n$ , y el índice o coeficiente de extinción,  $k$ , invirtiendo las expresiones:

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= n^2 - k^2 \\ \epsilon_2 &= 2nk \end{aligned} \quad (\text{II.3})$$

El coeficiente de absorción,  $\alpha$ , se relaciona con el valor del coeficiente de extinción,  $k$ , mediante:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (\text{II.4})$$

## II.2. CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS ÓPTICOS DE UNA CAPA SOBRE UN SUBSTRATO: MÉTODO MATRICIAL

Un sistema formado por una capa sobre un sustrato inmersos en un medio como puede ser el aire (Fig. II.1), está caracterizado por las constantes ópticas de los tres medios y el espesor de la capa.

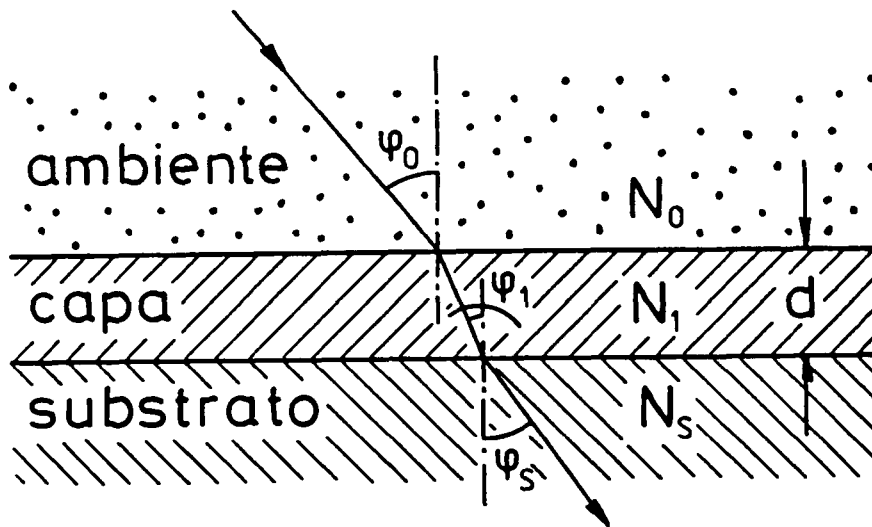


Figura II.1- Sistema formado por una capa de índice de refracción  $N_1$  y espesor  $d$  sobre un sustrato de índice de refracción  $N_s$ .

$N_0$ ,  $N_1$  y  $N_s$  son los índices de refracción complejos y  $\varphi_0$ ,  $\varphi_1$  y  $\varphi_s$  son los ángulos de incidencia, de refracción en el medio y en el sustrato, respectivamente, de un haz de luz que incide oblicuamente sobre el sistema.

En este caso, puede representarse la capa mediante dos matrices ( $M_s$  y  $M_p$ ) que corresponden a las polarizaciones s y p [Abelès 1967]:



$$M_S = \begin{pmatrix} \cos(\beta \cos \varphi_1) & \frac{i}{g \cos \varphi_1} \sin(\beta \cos \varphi_1) \\ ig \cos \varphi_1 \sin(\beta \cos \varphi_1) & \cos(\beta \cos \varphi_1) \end{pmatrix} \quad (\text{II.5})$$

$$M_P = \begin{pmatrix} \cos(\beta \cos \varphi_1) & \frac{i \cos \varphi_1}{g} \sin(\beta \cos \varphi_1) \\ \frac{ig}{\cos \varphi_1} \sin(\beta \cos \varphi_1) & \cos(\beta \cos \varphi_1) \end{pmatrix}$$

donde  $\beta$  es  $2\pi d N_1 / \lambda$  ( $\lambda$  es la longitud de onda de radiación incidente)  $i$   $g$  es la admitancia del material que forma la capa que, para el caso de un medio no magnético, se puede aproximar por el producto:

$$g = g_0 N_1 \quad (\text{II.6})$$

siendo  $g_0$  la admitancia del vacío,  $g_0 = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} = \frac{1}{120\pi} \Omega^{-1}$ .

Los coeficientes de reflexión complejos  $\bar{r}_S$  y  $\bar{r}_P$  se escriben en función de los anteriores elementos de matriz ( $m_{ij}$ ), y de la admitancia ( $g_S$ ) y del ángulo de refracción en el substrato ( $\varphi_S$ ):

$$\bar{r}_S = \frac{g_0 \cos \varphi_0 (m_{11}^S + g_S \cos \varphi_S m_{12}^S) - (m_{21}^S + g_S \cos \varphi_S m_{22}^S)}{g_0 \cos \varphi_0 (m_{11}^S + g_S \cos \varphi_S m_{12}^S) + (m_{21}^S + g_S \cos \varphi_S m_{22}^S)} \quad (\text{II.7})$$

$$\bar{r}_P = \frac{\frac{g_0}{\cos \varphi_0} \left( m_{11}^P + \frac{g_S}{\cos \varphi_S} m_{12}^P \right) - \left( m_{21}^P + \frac{g_S}{\cos \varphi_S} m_{22}^P \right)}{\frac{g_0}{\cos \varphi_0} \left( m_{11}^P + \frac{g_S}{\cos \varphi_S} m_{12}^P \right) + \left( m_{21}^P + \frac{g_S}{\cos \varphi_S} m_{22}^P \right)}$$

El coeficiente de reflexión complejo  $\bar{\rho}$  se determina a partir de la Ecuación I.3.

Cuando las constantes ópticas y el espesor de la capa son las incógnitas del sistema (Fig. II.1), se define una función error,  $F$ , donde las incógnitas actúan como parámetros de minimización:

$$F = \sqrt{\frac{1}{M} \sum_{i=1}^M (\rho_T^i - \rho_E^i)(\rho_T^i - \rho_E^i)^*} \quad (\text{II.8})$$

donde  $\rho_T^i$  y  $\rho_E^i$  son los valores teóricos y medidos experimentalmente, respectivamente, para cada  $\lambda$ , y  $M$  es el número de puntos de medida a distintas  $\lambda$ . De esta manera se pueden determinar las incógnitas del sistema a partir de la medida espectral de  $\rho$  y una subrutina informática de minimización de funciones.

La generalización del método consiste en el tratamiento de un sistema de multicapas. Cada una de ellas queda definida por una matriz (Ec. II.5), así el comportamiento total del sistema queda representado por el producto de todas ellas, a partir de la matriz del substrato.

### II.3. CONSTANTE DIELECTRICA DE UN MATERIAL HETEROGENEO: TEORÍA DEL MEDIO EFECTIVO

La descripción de la respuesta dieléctrica de los materiales heterogéneos es el objetivo de las teorías del medio efectivo. A escala atómica todos los materiales son no homogéneos, y las teorías de medios efectivos se aplican a los medios no homogéneos en que las regiones son suficientemente grandes para poder ser descritas por una función dieléctrica única, pero pequeñas en relación a la longitud de onda. Así la luz es sensible a un material medio con una función dieléctrica efectiva que es función de los distintos constituyentes. Una capa compuesta tiene una función dieléctrica efectiva que depende de la forma, del tamaño y de la orientación de las fracciones constituyentes. Los modelos que han sido propuestos para describir la constante dieléctrica efectiva,  $\langle \bar{\epsilon} \rangle$ , de acuerdo con las fracciones volúmicas,  $f_i$ , y las constantes dieléctricas,  $\bar{\epsilon}_i$ , de los medios constituyentes, se basan en el cálculo de la corrección del campo eléctrico local en el medio efectivo debida a una determinada forma de los constituyentes. Los modelos más simples obedecen a una expresión del tipo [Aspnes y Theeten 1979]:

$$\frac{\langle \epsilon \rangle - \epsilon_h}{\langle \epsilon \rangle + y \epsilon_h} = f_a \frac{\epsilon_a - \epsilon_h}{\epsilon_a + y \epsilon_h} + f_b \frac{\epsilon_b - \epsilon_h}{\epsilon_b + y \epsilon_h} + \dots \quad (\text{II.9})$$

$\epsilon_h$  es la función dieléctrica del material denominado anfitrión (mayoritario que envuelve a los otros), y es un parámetro relativo al tipo de inclusiones  $y$ , en consecuencia, del apantallamiento eléctrico. Toma los valores referidos a la ecuación:

$$y = \frac{1}{f} - 1 \quad 0 \leq f \leq 1 \quad (\text{II.10})$$

Los casos límites corresponden a inclusiones en forma de planos paralelos ( $f=0$ ) y en forma de planos perpendiculares ( $f=1$ ) al campo electromagnético, y  $f=1/3, 1/2$  a inclusiones esféricas y cilíndricas, respectivamente.

La expresión de Lorentz-Lorenz considera las inclusiones esféricas y el vacío como material anfitrión ( $\epsilon_h = 1$ ):

$$\frac{\langle \epsilon \rangle - 1}{\langle \epsilon \rangle + 2} = f_a \frac{\epsilon_a - 1}{\epsilon_a + 2} + f_b \frac{\epsilon_b - 1}{\epsilon_b + 2} + \dots \quad (\text{II.11})$$

La expresión de Maxwell-Garnett se obtiene al considerar, además de inclusiones esféricas, que uno de los constituyentes es el propio medio anfitrión ( $\epsilon_b = \epsilon_a$ ):

$$\frac{\langle \epsilon \rangle - \epsilon_a}{\langle \epsilon \rangle + 2\epsilon_a} = f_b \frac{\epsilon_b - \epsilon_a}{\epsilon_b + 2\epsilon_a} + \dots \quad (\text{II.12})$$

La teoría del medio efectivo más adecuada para los materiales semiconductores es la Aproximación del Medio Efectivo (EMA) de Bruggeman [1935]. Se supone que ninguno de los medios es dominante,  $\epsilon_b = \langle \epsilon \rangle$  y, para el caso general de  $N$  constituyentes, tiene la siguiente expresión:

$$0 = \sum_{i=1}^N f_i \frac{\epsilon_i - \langle \epsilon \rangle}{\epsilon_i + \gamma_i \langle \epsilon \rangle} \quad (\text{II.13})$$

La elección de un modelo correcto, tanto para aplicaciones a materiales en volumen como a superficies rugosas, es más importante que el efecto de anisotropía superficial. Estos modelos difieren en la elección del material anfitrión, lo que no implica que se consideren diferentes microestructuras. Mientras que la teoría de Maxwell-Garnett es apropiada para cermets o microestructuras de esferas recubiertas, la teoría de Bruggeman es apropiada para configuraciones aleatorias o para agregados. Si bien ciertos datos de transmisión óptica (p.e. capas de Ag-SiO<sub>2</sub>) apoyan la teoría de Maxwell-Garnett, el modelo de Bruggeman es corroborado por medidas de conductividad. Ambos modelos son adecuadas para representar los datos espectrales de capas rugosas de a-Si:H, pero el modelo de Lorentz-Lorenz, habitualmente aplicado para modelizar la rugosidad en medidas a una sola longitud de onda, predice sólo cualitativamente la dependencia espectral [Aspnes y Theeten 1979].

## II.4. ABSORCIÓN Y GAP ÓPTICO

### II.4.a. Absorción en semiconductores cristalinos

Previamente al caso de los semiconductores amorfos, haremos una revisión de los tipos de frentes de absorción óptica de los semiconductores cristalinos y su interpretación. Básicamente hay dos tipos de transiciones ópticas que pueden ocurrir en la banda prohibida de los semiconductores cristalinos, que son las transiciones directas y las indirectas. En ambas, un fotón absorbido por un electrón en la banda de valencia atraviesa la banda de energía prohibida y se coloca en un estado de la banda de conducción. En las transiciones indirectas, además de la absorción de un fotón, se produce el intercambio de un fonón de la red, cambiando el vector de onda del electrón [Mott y Davis 1979].

Si se desprecia la formación de un excitón (interacción electrón-hueco), la forma del coeficiente de absorción,  $\alpha$ , en función de la energía de los fotones,  $h\nu$ , es función de la dependencia con la energía de la densidad de estados  $N(E)$  en las bandas que contienen los estados inicial y final. Para bandas parabólicas simples ( $N(E) \propto E^{1/2}$ ) y para transiciones directas:

$$\alpha n_0 h\nu \propto (h\nu - E_0)^n \quad (\text{II.14})$$

donde  $n=1/2$  ó  $3/2$  dependiendo de si la transición es permitida o prohibida.  $E_0$  es el gap óptico y  $n_0$  el índice de refracción. Este tipo de absorción es independiente de la temperatura aparte de cualquier variación en  $E_0$ . Para las transiciones indirectas:

$$\alpha n_0 h\nu = \frac{(h\nu - E_0 + h\nu_{ph})^n}{\exp\left(\frac{h\nu_{ph}}{kT}\right) - 1} + \frac{(h\nu - E_0 - h\nu_{ph})^n}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{ph}}{kT}\right)} \quad (\text{II.15})$$

Los dos términos representan las contribuciones de las transiciones que comportan la absorción y la emisión de fonones, respectivamente, y tienen diferentes coeficientes de proporcionalidad y dependencia con la temperatura. Para las transiciones

permitidas es  $n=2$  y para las transiciones prohibidas  $n=3$ . En cada caso pueden ocurrir múltiples procesos con fonones, conduciendo a pares adicionales de términos.

En un semiconductor cristalino pueden ocurrir, en general, ambas transiciones. Sin embargo, en los materiales en que el gap más pequeño es el directo, las transiciones indirectas, que están asociadas con coeficientes de absorción más pequeños, no se observan. Una excepción es el caso especial de transiciones verticales en las que se absorbe un fonón con un vector de onda muy pequeño.

Un tipo diferente de frente de absorción óptica se observa en ciertos materiales, en particular los haluros alcalinos, CdS, y el Se trigonal. Es una absorción que crece exponencialmente con la energía. Es el llamado frente de Urbach [Mott y Davis 1979] que obedece con frecuencia la siguiente relación empírica:

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left\{ - \frac{\gamma' (E_0 - h\nu)}{kT} \right\} \quad (\text{II.16})$$

donde  $\gamma'$  es una constante y  $T$  es un parámetro igual a la temperatura absoluta para temperaturas mayores que un valor crítico  $T_0$ , e igual a  $T_0$  para temperaturas inferiores a  $T_0$ . Así el frente se convierte en más abrupto conforme  $T$  crece por encima de  $T_0$ .

### II.4.b. Absorción en semiconductores amorfos: expresión de Tauc y gap óptico

En los semiconductores amorfos se distinguen tres zonas en el frente de absorción (Fig. II.2) dependiendo entre qué zonas de la estructura de bandas se realizan las transiciones electrónicas [Fritzsche 1985, Madan y Shaw 1988]. Así, la zona A está asociada a las transiciones entre bandas, la zona B, que presenta dependencia exponencial (frente de Urbach, Ec. II.16) y empieza en  $10^3$ - $10^4$   $\text{cm}^{-1}$ , entre las colas de las bandas, y la zona C corresponde a transiciones dentro de las bandas.

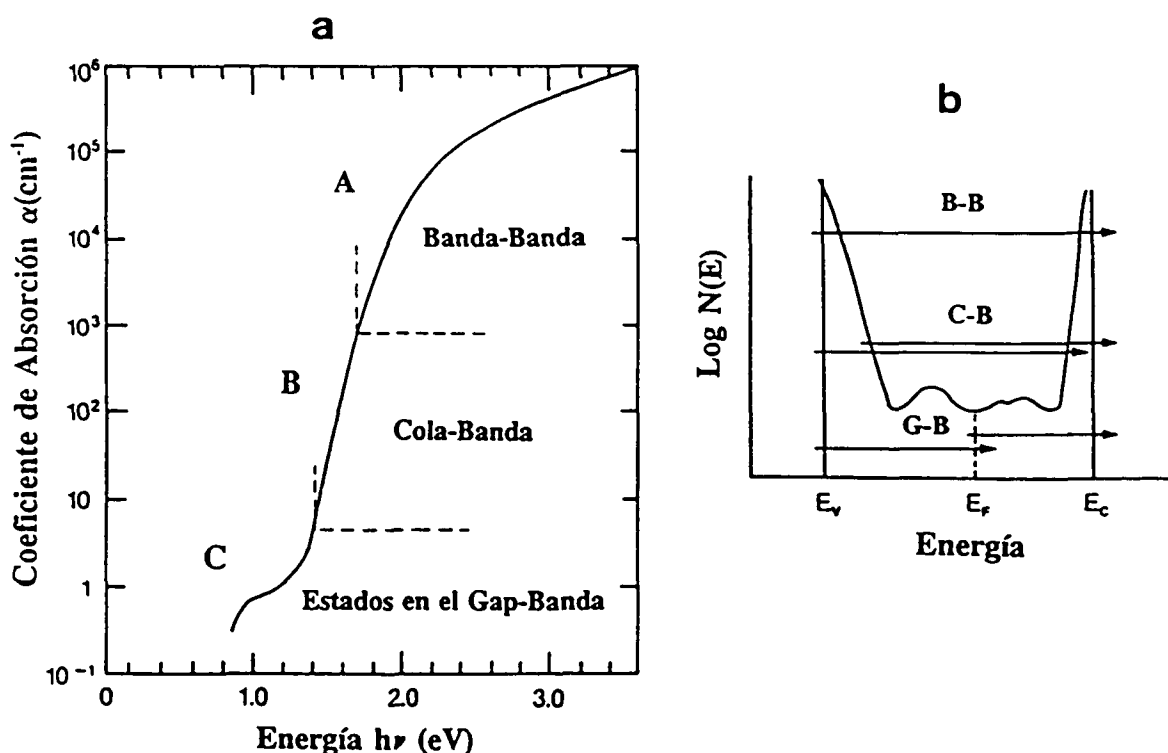


Figura II.2- a) Representación del frente de absorción de los semiconductores amorfos. Se distinguen tres zonas A, B y C con distinta dependencia con la energía. b) Transiciones: Banda-Banda, Cola-Banda y Gap-Banda.

La resolución de la ecuación de Schrödinger, para el caso de los semiconductores amorfos, da lugar a soluciones localizadas en el espacio. Cada función de onda está confinada en una región del espacio y decae exponencialmente con la distancia, es lo que se conoce como estado localizado, a diferencia de los estados extendidos de los

semiconductores cristalinos. Otra diferencia con los mismos es que puede existir una distribución de estados localizados que originan las colas de banda representadas con un rayado en la Figura II.3. El frente de movilidad separa los estados extendidos de los estados localizados y la diferencia de energías entre los dos frentes de movilidad se denomina gap de movilidad ( $E_c - E_v$ ) [Mott y Davis 1979].

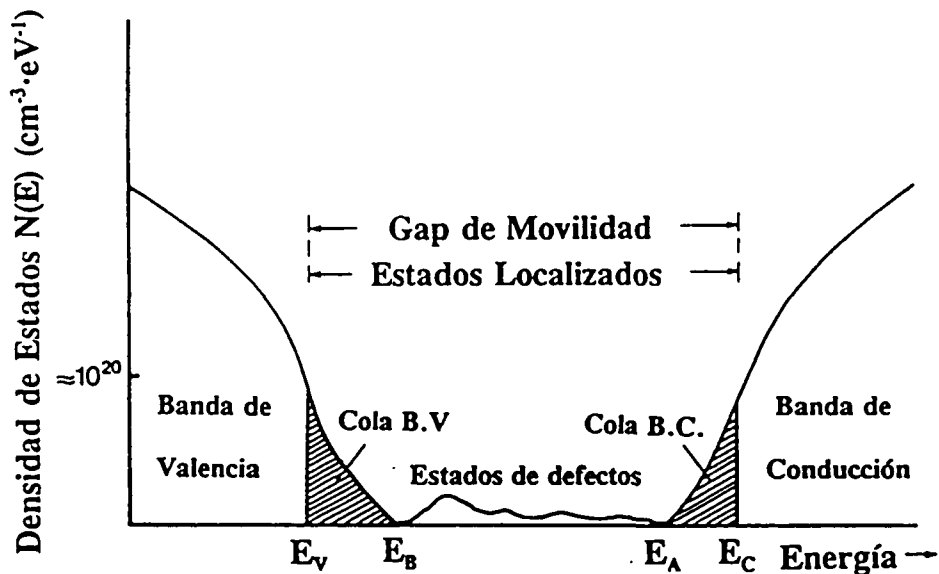


Figura II.3- Modelo de bandas de un semiconductor no cristalino.  $E_v$  y  $E_c$  son los frentes de movilidad de la banda de valencia y de conducción, respectivamente [Fritzsche 1985].

Por encima del frente de absorción, tanto los semiconductores amorfos como los cristalinos continúan absorbiendo fuertemente. En los semiconductores cristalinos, las transiciones entre bandas en este rango se caracterizan por una sucesión de picos relacionados con la estructura en la densidad de estados en las bandas de valencia y de conducción. Los semiconductores amorfos presentan mucha menos estructura en los espectros de absorción. Entre las aproximaciones propuestas para entender el espectro de absorción de los semiconductores amorfos, la más usual es la introducción de



modificaciones a la estructura de bandas cristalina. Se puede suponer que los elementos de la matriz para las transiciones ópticas son constantes en el rango de energías de interés y que la regla de selección de conservación del momento se relaja, permitiendo a todos los estados de la banda de conducción ser accesibles desde todos los estados de la banda de valencia [Pankove 1971, Mott y Davis 1979]. Bajo estas condiciones, la conductividad a frecuencia  $\nu$  es:

$$\sigma(h\nu) = \frac{e^2 h^3 \Omega}{4\pi^2 m^2} \int \frac{N(E) N(E+h\nu) |D|^2}{h\nu} dE \quad (\text{II.17})$$

donde  $N(E)$  es la densidad de estados,  $\Omega$  es el volumen de la especie y  $D$  es el elemento de matriz:

$$D = \pi \left( \frac{a}{\Omega} \right)^{1/2} \quad (\text{II.18})$$

donde  $a$  es el espaciado promedio de la red.

El correspondiente coeficiente de absorción viene dado por:

$$\alpha(h\nu) = \frac{4\pi}{n_0 c} \sigma(h\nu) \quad (\text{II.19})$$

siendo  $n_0$  el índice de refracción.

Ignorando la variación del índice de refracción con la energía,  $h\nu$ , hallamos para las transiciones entre las bandas:

$$\alpha(h\nu) = \frac{4\pi^3 e^2 h a}{n_0 c m^2} \int \frac{N_v(E) N_c(E+h\nu)}{h\nu} dE \quad (\text{II.20})$$

donde la integración se hace sobre todos los pares de estados en las bandas de valencia y de conducción separados por la energía  $h\nu$ .

Si la densidad de estados en el fondo de la banda de conducción se representa por  $N_c(E) = \text{cons}(E - E_A)^s$ , y en la parte superior de la banda de valencia por  $N_v(E) = \text{cons}(E_B - E)^p$ , se consideran bandas parabólicas,  $s=p=1/2$ , y se llama al gap

$E_g = E_A - E_B$ , se obtiene la expresión de Tauc:

$$\alpha(h\nu) = B \frac{(h\nu - E_g)^2}{h\nu} \quad (\text{II.21})$$

donde  $B$  es una constante.

La absorción de muchos materiales amorfos obedece esta relación en la zona A (Fig. II.2), y la constante  $E_g$  define el gap óptico que, sin embargo, representa una extrapolación y no un cero real en la densidad de estados.

Existen notables excepciones a la dependencia cuadrática del coeficiente de absorción con la energía, por tanto no puede ser considerado como un fenómeno característico de los semiconductores amorfos. El coeficiente de absorción del Se amorfo presenta, por encima de la cola exponencial, una relación del tipo:

$$\alpha(h\nu) h\nu = \text{const} (h\nu - E_g) \quad (\text{II.22})$$

Algunos materiales compuestos (p.e. aleaciones de Ge, Te, Sb, S, Si, As o P) tienen un coeficiente de absorción que obedece la relación:

$$\alpha(h\nu) h\nu = \text{const} (h\nu - E_g)^3 \quad (\text{II.23})$$

En resumen, parece ser que el frente de absorción de muchos semiconductores amorfos puede ser descrito por una ley potencial simple, al menos en un rango limitado de los coeficientes de absorción, que permiten definir el gap óptico  $E_g$ . Sin embargo, sin el conocimiento independiente de la densidad de estados y de los elementos de matriz en función de la energía, solamente se le puede considerar como una característica energética asociada al gap de movilidad y al cero de la densidad de estados.

Los semiconductores amorfos más conocidos, como el silicio amorfo, a-Si, o el germanio amorfo, a-Ge, mantienen su cohesión mediante enlaces  $\sigma$ . Las características de la estructura electrónica de estos materiales, como la energía del gap, están

determinadas por el orden a corto alcance y por el tipo de enlace. Sin embargo, el carbono amorfo se comporta de modo distinto puesto que contiene, además, enlaces  $\pi$ . Las localizaciones con coordinación  $sp^2$ , que poseen enlaces  $\pi$ , tienden a formar agrupaciones enlazadas  $\pi$ , siendo el tamaño de éstas (orden a medio alcance) quien determina la energía del gap como veremos en el Capítulo III.

### **III. EL CARBONO AMORFO HIDROGENADO (a-C:H)**



## INTRODUCCIÓN

El problema de interpretar las propiedades ópticas de los materiales amorfos en términos de sus parámetros fundamentales es un desafío en el estudio de la física de los materiales que, durante años, ha suscitado la propuesta de modelos semiempíricos cuya profundización en el fenómeno físico es, a menudo, limitada. En particular, los materiales amorfos con coordinación tetraédrica, como el silicio, el carbono o el germanio, han atraído un creciente interés durante los últimos veinte años, tanto desde el punto de vista tecnológico de su obtención (con la puesta a punto de técnicas de depósito), como por las grandes perspectivas en nuevas aplicaciones. No obstante, las propiedades ópticas del carbono amorfo son relativamente desconocidas. En este capítulo pretendemos presentar una panorámica de los conocimientos existentes en materia de propiedades ópticas del carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), así como su relación con su estructura.

En el primer apartado se presenta los enlaces propios de los átomos de carbono y las estructuras que puede formar. En el segundo apartado, se presentan los modelos microestructurales más significativos que han ido surgiendo para representar el carbono amorfo hidrogenado. Se intenta proporcionar una breve descripción de los mismos y, ya en el caso del modelo de Robertson y O'Reilly [1987], se trata con más detalle ya que este modelo ha sido aplicado, en este trabajo, para describir el comportamiento de la absorción óptica de las capas de carbono amorfo hidrogenado obtenidas en el Laboratorio. Más adelante, se analiza la dependencia espectral de la función dieléctrica y su relación con la estructura del material.

A fin de centrar el proceso de obtención del a-C:H mediante plasma de rf en el contexto de las técnicas de obtención de capas finas, haremos una breve descripción de los métodos utilizados para obtener las capas de carbono amorfo y del dispositivo experimental empleado para depositar las capas de a-C:H de este trabajo.

Los dos últimos apartados se dedican a presentar los estudios ópticos previos del a-C:H, y los antecedentes de la aplicación de la elipsometría al estudio de este material.

### III.1. TIPOS DE ENLACE DEL CARBONO

Un átomo de carbono puede adoptar tres configuraciones:  $sp^3$ ,  $sp^2$ , y  $sp^1$  (Fig. III.1) [Robertson 1986]. En la configuración  $sp^3$ , cada uno de los cuatro electrones de valencia del carbono se asigna a un orbital híbrido  $sp^3$  dirigido tetraédricamente, formándose un enlace  $\sigma$  fuerte con el átomo adyacente. En las localizaciones  $sp^2$  de carbono, tres de los cuatro electrones se asignan a los híbridos  $sp^2$  dirigidos trigonalmente que forman enlaces  $\sigma$ , el cuarto electrón corresponde a un orbital  $p_z$  ( $p\pi$ ) normal al plano de los enlaces  $\sigma$ . El orbital  $p\pi$  forma un enlace  $\pi$  débil con los orbitales  $p\pi$  adyacentes. En las localizaciones  $sp^1$  sólo dos de los electrones forman enlaces  $\sigma$  a lo largo de un eje y los otros dos están en orbitales ortogonales formando enlaces  $\pi$ .

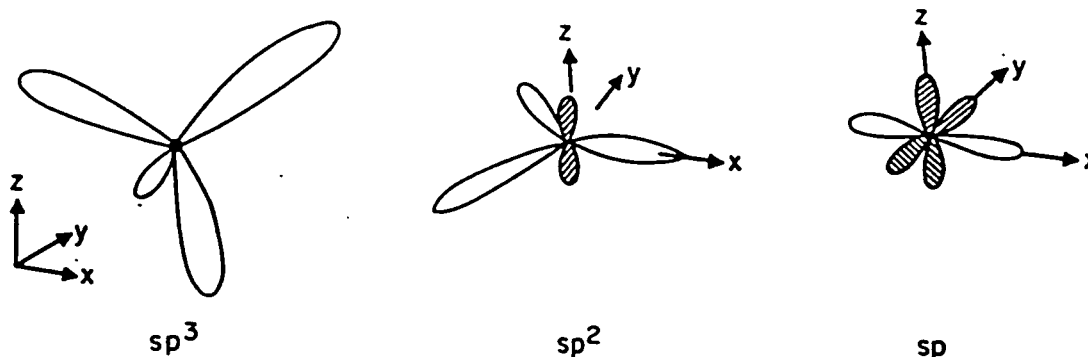


Figura III.1- Esquema de las tres posibles hibridaciones del átomo de carbono:  $sp^1$ ,  $sp^2$  y  $sp^3$  [Robertson 1986].

Diamante y grafito son los dos alótropos cristalinos del carbono que se encuentran en la naturaleza. El alótropo estable del carbono es el grafito, el diamante es sólo 0.02 eV menos estable que el grafito a 0 K.

La estructura cristalina del diamante es cúbica centrada en las caras, con distancias interatómicas de 0.154 nm (Fig. III.2a). En el diamante, cada uno de los cuatro electrones de valencia forma un enlace covalente con uno de los electrones del

átomo vecino (enlaces  $sp^3$  tetragonales). Sus extraordinarias propiedades ópticas, físicas y químicas están ligadas a esta estructura, así el diamante se caracteriza por ser un semiconductor de amplio gap que posee un elevado índice de refracción, presenta una elevada conductividad térmica y un pequeño coeficiente de dilatación térmica, a la vez que es químicamente estable. Sus enlaces  $sp^3$  le proporcionan más dureza y densidad de número atómico que cualquier sólido.

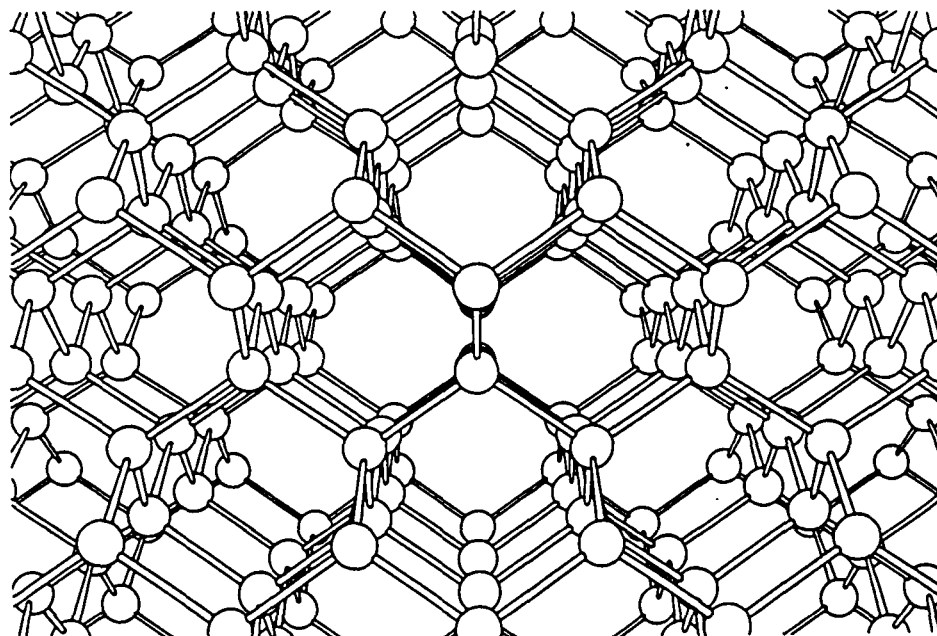
La estructura del grafito es laminar con una distancia entre las capas de 0.339 nm. Los átomos de la capa forman hexágonos regulares con una distancia interatómica de 0.142 nm y con los átomos unidos mediante enlaces  $sp^2$  trigonales. El cuarto átomo, en otra capa, forma un enlace débil de van der Waals (Fig. III.2b). Esta estructura proporciona las propiedades características del grafito como son su buena conductividad eléctrica, carácter lubricante, baja densidad, aspecto negro mate, las cuales contrastan con las del diamante.

El carbono puede formar, además, complejas moléculas como, por ejemplo, la  $C_{60}$  que está constituida por anillos pentagonales y hexagonales agrupados por medio de fuerzas de van der Waals formando un sólido blando.

Entre las formas no-cristalinas del carbono, las variedades enlazadas  $sp^2$  son las mejor conocidas. El carbono vítreo formado por pirólisis consiste en capas grafiticas enrolladas. Es apenas amorfo al presentar considerable orden a medio alcance. El carbono amorfo evaporado (a-C) consiste en más del 95% de localizaciones  $sp^2$  dispuestas en una estructura basada en el grafito, pero desordenada. En el laboratorio se obtienen fases metastables del carbono, en forma de capa fina, como son el carbono amorfo (a-C:H) y el carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) que, debido a las condiciones de no-equilibrio en el proceso de depósito, no es posible hallarlas en la naturaleza. Estos materiales, generalmente conocidos como *diamond-like carbon* (carbono tipo diamante) o DLC, presentan un gap más ancho, densidad atómica elevada, alta dureza, son químicamente inertes y con bajo coeficiente de fricción. La hibridación variable y el contenido de hidrógeno hacen del a-C(:H) un sistema más complejo que el a-Si(:H).



a)



b)

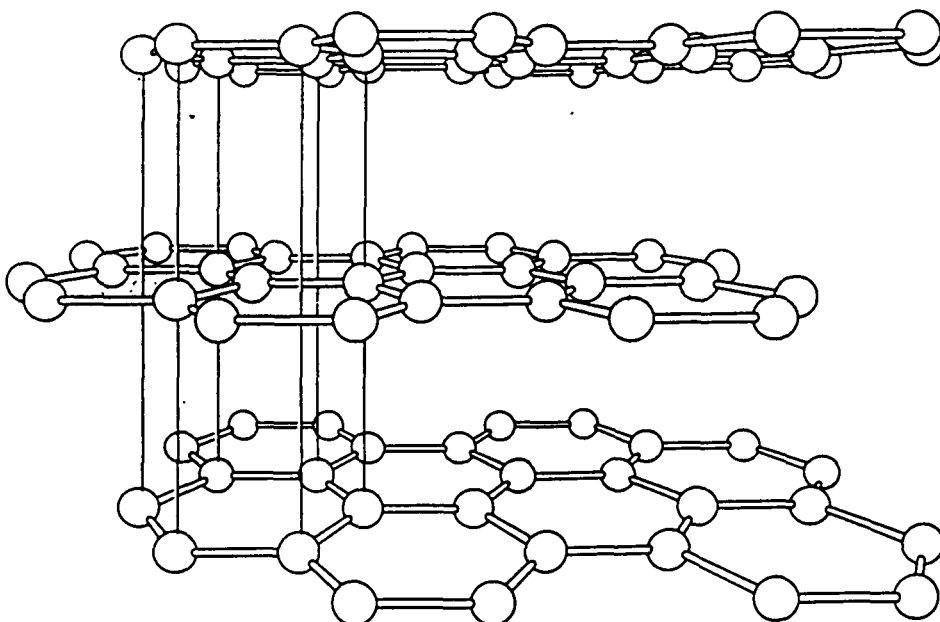


Figura III.2- Representación de las estructuras cristalinas del diamante (a) y del grafito (b) [Derjaguin y Fedoseev 1975].

En la Tabla III.I se resume algunas propiedades de las formas de presentación más corrientes del carbono [Robertson 1991].

	D (g/cm <sup>3</sup> )	H (GPa)	% sp <sup>3</sup>	% H	E <sub>g</sub> (eV)
Diamante	3.515	100	100		5.5
Grafito	2.267				
C vítreo	1.3-1.55	2-3	~0		0.01
a-C:H evaporado	1.9-2.0	2-5	<5		0.4-0.7
a-C haz de iones C <sup>+</sup>	3.0	100	90±5	~9	1.5-3.5
a-C:H duro	1.6-2.2	10-20	30-60	20-40	0.8-1.7
a-C:H blando	0.9-1.6	<5	50-80	40-65	1.6-4
Politeno	0.92	0.01	100	67	6

Tabla III.I- Propiedades físicas de diversos materiales basados en carbono (densidad, D, dureza, H, concentración de enlaces sp<sup>3</sup>, concentración de hidrógeno y energía del gap óptico, E<sub>g</sub>).

## III.2. ABSORCIÓN ÓPTICA DEL a-C:H

### III.2.a. Modelos microestructurales del a-C:H

La microestructura del carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) ha sido objeto de debate durante varios años durante los cuales se han propuesto diferentes modelos estructurales que se basan en los resultados experimentales, más o menos concluyentes, de diferentes técnicas. Así, los modelos para la microestructura del carbono amorfo tienen en común la consideración de que los constituyentes son las regiones de carbono enlazado  $sp^2$  y  $sp^3$ , sin embargo, la forma en que éstas se distribuyen en el material es todavía hoy objeto de controversia.

Anderson [1977] propuso uno de los primeros modelos para el carbono amorfo hidrogenado, el cual consiste en una mezcla de regiones coordinadas triédrica y tetraédricamente que impide el desarrollo de una estructura extensa de grafito.

Un modelo muy simple consiste en considerar una matriz en la que se hallan distribuidos aleatoriamente los enlaces covalentes de átomos de carbono coordinados tetraédrica y triédricamente, con algunos enlaces terminados por hidrógeno [Craig 1982, Angus *et al.* 1986].

Dischler *et al.* [1983a, 1983b], presentaron su modelo basándose en los resultados de espectroscopía de absorción infrarroja, el en cual consideran una matriz formada por átomos de carbono enlazados  $sp^3$  y  $sp^2$ , con algunos enlaces  $sp^1$ .

Smith [1984] interpretó los resultados de las medidas ópticas en función de la aproximación del medio efectivo (§ II.3), considerando una estructura multifase constituida por regiones de material amorfo tipo diamante que serviría de cohesión entre los componentes amorfos polimérico y grafitico, proporcionando al material compuesto la alta dureza observada en el a-C:H. El hidrógeno estaría heterogéneamente distribuido en las diferentes fases del carbono.

Weissmantel *et al.* [1982] propusieron un modelo microestructural para el carbono amorfo a partir de los resultados de simulación de los datos de difracción de electrones, y con el apoyo de los datos proporcionados por diversas técnicas como son TEM, AES, ESCA, EELS, EXAFS, medidas de fotoemisión, SIMS, ESR, y espectroscopía de IR. Este modelo considera la matriz de carbono formada por estructuras de anillos plegadas que se unen entre ellas por medio de enlaces cruzados tetraédricos. Las inclusiones poliméricas se unen a esta matriz por medio de enlaces cruzados, y una acumulación local de enlaces de carbono  $sp^3$  forma un núcleo tipo diamante. En este caso, este modelo resulta muy parecido al modelo de Smith [1984].

McKenzie *et al.* [1981, 1983, 1987] sugirieron un modelo de estructura no-cristalina consistente en dos fases de hidrocarburos policíclicos aromáticos y de carbono tetraédrico ( $sp^3$ ). Las regiones tetraédricamente coordinadas sirven de enlace entre las regiones triédricamente coordinadas.

El modelo propuesto por Vedovotto *et al.* [1987] se basa en el análisis, mediante espectroscopía de IR, de capas de a-C:H obtenidas con distintos hidrocarburos. Este modelo considera al material como un entramado hidrogenado, formado por enlaces C-H  $sp^3$  y  $sp^2$ , en el que se hallan pequeños grupos de carbono con coordinación  $sp^3$ .

Los grupos de Robertson y O'Reilly [1986, 1987], y de Brédas y Street [1985], consiguieron paralelamente la predicción con éxito de las propiedades ópticas y electrónicas del a-C:H, realizando cálculos a partir de la estructura de bandas prevista para un modelo de dos fases. Robertson y O'Reilly [1987] hallaron que tanto los flancos de la banda de valencia como de la de conducción están dominados por estados  $\pi$  en localizaciones  $sp^2$ . Proponen, a partir de consideraciones de estabilidad energética, que forman agrupamientos consistentes en varios anillos hexagonales unidos (Fig. III.3). Además, estos agrupamientos estarían separados entre sí por posiciones de hidrógeno  $sp^3$  o  $sp^2$  y de carbono  $sp^3$ . El papel del hidrógeno en este material es doble, al efectuar la terminación de las fronteras de los agrupamientos y al minimizar la tensión interna, reduciendo el promedio del número de coordinación.

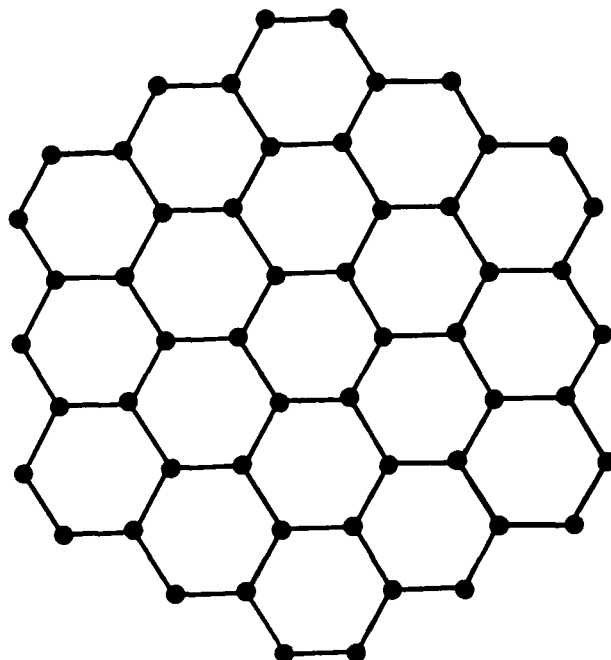


Figura III.3- Agrupamientos de varios ciclos hexagonales de carbono con coordinación  $sp^2$ , según el modelo de Robertson-O'Reilly.

Este modelo ha sido experimentalmente confirmado mediante la utilización de la técnica de "resonant Raman scattering" (RRS) [Ramsteiner *et al.* 1987, Yoshikawa *et al.* 1988, Sela 1990], cuyos espectros muestran un pico abrupto asimétrico con una protuberancia en el lado correspondiente a bajas frecuencias. El pico principal (pico G) está asociado a la vibración  $sp^2$  del carbono, y el pico correspondiente (pico D) a más bajas frecuencias al carbono enlazado  $sp^3$ . Al variar la energía de los fotones incidentes, se produce un desplazamiento del pico principal, lo que ha sido asociado a la dispersión provocada por islas de carbono enlazado  $sp^2$ .

El modelo conocido como *matriz covalente aleatoria* (random covalent network o RCN) de Angus y Jansen [1988] y el modelo *grafito con defectos* (defected graphite o DG) de Tamor *et al.* [1989a, 1989b, 1990] se basan en el modelo de Robertson y O'Reilly [1987] en cuanto a la descripción de la propiedades ópticas y electrónicas del

a-C:H.

La aplicación de las teorías de RCN de Phillips [1979] al caso del a-C:H [Angus y Jansen 1988], considera una estructura compuesta de grandes grupos grafiticos conectados mediante una matriz covalente aleatoria, que está completamente ligada cuando el número de enlaces directos de un átomo con los vecinos más cercanos es igual al número de grados de libertad por átomo (3). En este modelo, un aumento del número de enlaces directos causa tensiones debido a los esfuerzos y distorsiones de los enlaces. Este hecho fija la cantidad de hidrógeno que puede integrarse en la matriz y, con ello, la proporción de enlaces  $sp^3/sp^2$ .

El modelo de *grafito con defectos* (defected graphite o DG) o totalmente- $sp^2$  ha sido propuesto por Tamor *et al.* [1989a, 1989b, 1990] se basa en el modelo de Robertson y O'Reilly [1987], y es el resultado de la comparación entre los espectros Raman del a-C:H y los de grafito microcristalino, así como del estudio de los espectros de EELS. Este modelo describe una estructura que difiere del grafito sólo en la existencia de una distribución aleatoria de defectos no-aromáticos, con una densidad suficiente para introducir una fuerte localización de los electrones  $\pi$ . La extensión tridimensional de este modelo totalmente- $sp^2$ , conocida como carbono H-6, es objeto de cálculos teóricos que han mostrado discrepancias respecto a la estabilidad de esta fase [Liu *et al.* 1991].

### III.2.b. Modelo de Robertson y O'Reilly

El modelo estructural de Robertson y O'Reilly [1983, 1987, O'Reilly 1985] para el a-C y el a-C:H considera que este material consiste en agrupamientos grafiticos (enlazados  $sp^2$ ) conectados entre sí mediante enlaces tetraédricos ( $sp^3$ ). Este modelo parte de consideraciones teóricas, siendo el resultado del cálculo de la energía total de distintas configuraciones de enlaces  $sp^2$  y  $sp^3$  y de la influencia en la determinación del gap. Además, se apoya en los resultados experimentales de fotoemisión y de "x-ray near-edge spectra" (XANES), que reproduce a partir de las estructuras de bandas conocidas. Esto conduce a la conclusión de que la configuración más estable es la de enlaces  $sp^2$  en grupos compactos de anillos hexagonales, es decir formando láminas grafiticas, y así puede explicarse el origen del gap óptico del a-C y del a-C:H en términos de interacción de estados  $\pi$ . Paralelamente, Brédas y Street [1985] llegaron a conclusiones similares en cuanto al origen del gap óptico del carbono amorfo hidrogenado.

A partir del cálculo de la densidad de estados de varias configuraciones de átomos de hidrógeno y carbono enlazados con coordinación  $sp^3$  y  $sp^2$ , Robertson y O'Reilly hallaron que, puesto que los estados  $\sigma$ , sean C-C o C-H, están separados al menos 2.5 eV del nivel de Fermi, el gap del a-C:H debe estar controlado por los estados  $\pi$ . Pero, experimentalmente se comprueba que el gap óptico del a-C:H no sólo es más pequeño que el gap  $\sigma-\sigma^*$ , sino más pequeño que el gap  $\pi-\pi^*$  de los sistemas  $\pi$  básicos como son el etileno y el benceno. Este modelo explica este hecho al considerar que los enlaces  $sp^2$  en el a-C:H están agrupados y que el gap óptico varía inversamente con el tamaño de los agrupamientos. El frente de absorción óptica es bastante extenso, lo que implica que está presente una amplia distribución de tamaños de los agrupamientos. De este modo, el gap óptico del a-C y del a-C:H depende de su grado de orden a medio-alcance, más que de sólo su orden a corto-alcance como en el caso de otros semiconductores amorfos del grupo IV, como el Si y el Ge, constituidos exclusivamente por enlaces  $\sigma$  [Roberson 1983].

El estudio de la energía de estos sistemas parte del hecho que dos estados  $\pi$

interaccionan para formar un estado  $\pi$  ocupado y un estado  $\pi^*$  vacío, con energías (Fig. III.4a):

$$E = \pm \beta \cos \phi \quad (\text{III.1})$$

donde  $\beta$  representa la energía de interacción entre dos estados  $\pi$ , y  $\phi$  es la orientación entre los orbitales. El valor considerado óptimo de  $\beta$  es -2.9 eV, ya que condujo a un buen ajuste de las bandas  $\pi$  del grafito, además de las del etileno y del benceno. Sin embargo, Compagnini *et al.* [1990] determinaron que  $\beta$  podía presentar valores de hasta -2.2 eV, más próximo al del grafito que es -2.25 eV.

Estos orbitales  $\pi$  tienden a orientarse paralelos con lo que la energía total,  $E_{tot}$ , es  $2\beta$ , que puede expresarse normalizada para cada estado y en unidades de  $\beta$  como:

$$E_{tot} = 1 \quad (\text{III.2})$$

así se forma un enlace doble C=C que, a su vez, corresponde a un máximo del gap:

$$E = 2 |\beta| \quad (\text{III.3})$$

Si se considera un ciclo aromático aislado, con  $M$  vértices, y con todos los enlaces de la misma longitud, los valores de la energía son:

$$E_i = 2 \beta \cos \left( \frac{2\pi i}{M} \right), \quad i = 1, 2, \dots, M \quad (\text{III.4})$$

En la Fig. III.4b se aprecia que los ciclos con  $M=5$ , 7, y 8 dan niveles a medio llenar próximos al nivel de Fermi, mientras que  $M=6$  tiene todos los niveles lejos de  $E=0$ , lo que produce una estructura estable. La energía total normalizada para cada estado es  $E_{tot}=4/3$  que es 1/3 más estable que una estructura formada por tres enlaces dobles separados. Además, cuando  $M$  es 6 la energía del gap es también:

$$E_g = 2 |\beta| \quad (\text{III.5})$$



Entre la variedad de agrupamientos que podrían formarse uniendo ciclos o ciclos y enlaces dobles, las configuraciones más estables son aquellas con mayor relación  $E_{tot}/\beta$ , y su selección se rige por las siguientes cuatro reglas:

- (1) Sólo puede existir gap cuando el número total de localizaciones es par, y  $E_{tot}$  es mayor para  $M$  pares que para  $M$  impares.
- (2) La  $E_{tot}$  de ciclos hexagonales es mayor que en combinaciones de ciclos con  $M=5$  y  $M=7$ .
- (3) Los ciclos cerrados son más estables sobre las cadenas.
- (4) Puesto que son más estables los grupos compactos que las filas de ciclos, los grupos grandes carbono de tienden a ser gráficos.

La dependencia del gap varía con el número de ciclos en un grupo,  $N$ , siguiendo una tendencia del tipo:

$$E_g = \frac{2|\beta|}{\sqrt{N}} \quad \text{(III.6)}$$

Según este modelo, la absorción no está controlada por los agrupamientos de tamaño medio sino por los más grandes, ya que dan un gap más pequeño.

Este modelo permite la determinación de las propiedades ópticas de las capas de carbono amorfo, como se muestra en el apartado III.2.c, considerando que los agrupamientos enlazados  $sp^2$  controlan las propiedades ópticas y electrónicas. Estos agrupamientos  $sp^2$  se hallan inmersos en una matriz enlazada  $sp^3$ , la cual se supone que controla las propiedades mecánicas y, recientemente, se ha elaborado la extensión de este modelo a la predicción de las propiedades mecánicas dureza y tensión. De esta manera se han reproducido, con bastante acuerdo, los resultados experimentales de capas de a-C:H obtenidas por plasma de rf a distinta tensión de autopolarización [Robertson 1991].

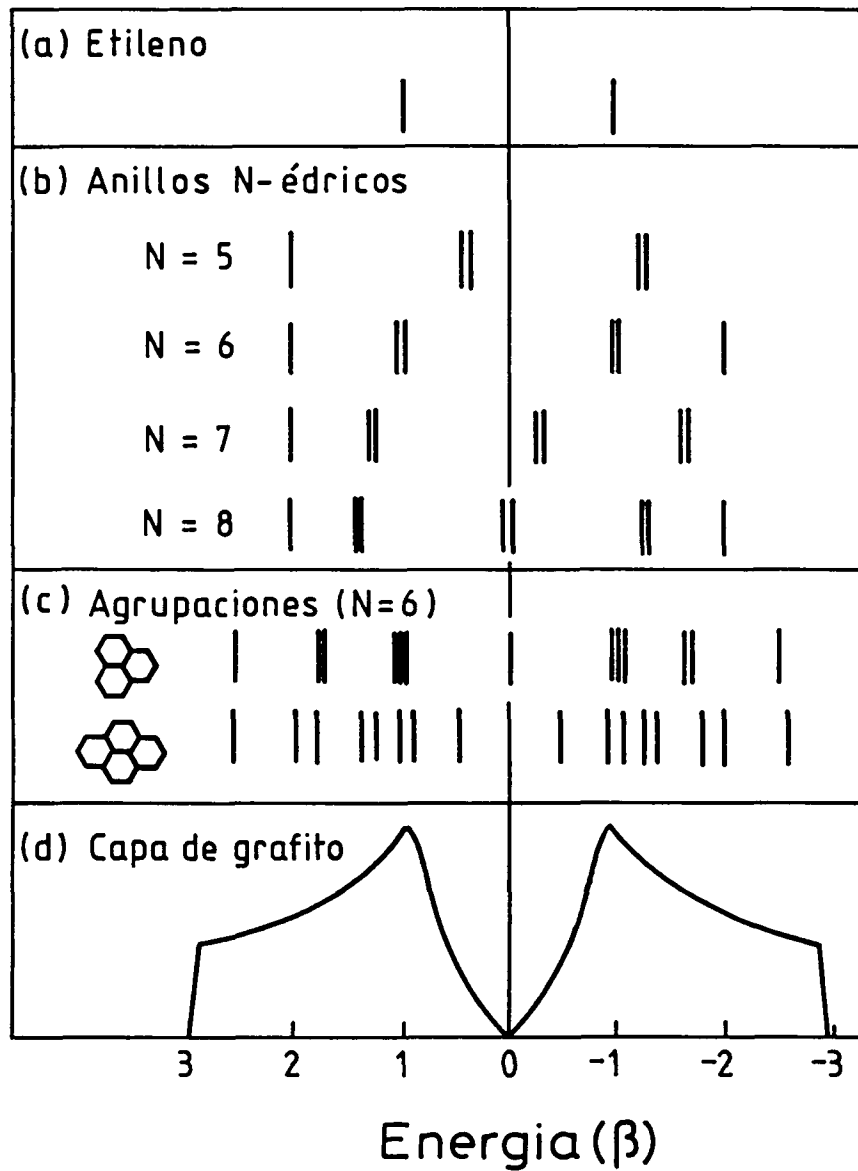


Figura III.4- Espectros de estados  $\pi$  de: (a) etileno, (b) ciclos planos con N vértices entre  $N=5$  y 8, (c) tres y cuatro ciclos hexagonales unidos, y (d) capa de grafito [Robertson y O'Reilly 1987].

### III.2.c. Aplicación del Modelo de Robertson y O'Reilly a la absorción óptica del a-C:H

El gap óptico de las capas de a-C:H depende de las condiciones de preparación, y la forma que presentan los espectros de absorción si bien parece ser casi la misma para todas las muestras, se ve modificada por efecto de las mismas. El modelo de Robertson y O'Reilly, descrito en el apartado precedente, ha sido aplicado a estudios de las propiedades ópticas del a-C:H con el fin de reproducir la forma del frente de absorción óptica. Para ello, Compagnini *et al.* [1990] consideraron la contribución de los agrupamientos gráficos de mayor tamaño a la absorción, mientras que Barbarossa *et al.* [1990] obtuvieron mayor concordancia al considerar las contribuciones de los agrupamientos de distinto tamaño por medio de la siguiente distribución exponencial de los tamaños de los agrupamientos que contienen  $N$  ciclos de carbono:

$$p(N) \propto e^{-N/D} \quad (\text{III.7})$$

donde  $D$  es una constante con valores entre 20 y 80 para todas sus capas, con la condición de que el número total de átomos se mantenga constante:

$$\sum Np(N) = \text{const.} \quad (\text{III.8})$$

Hemos constatado que una aplicación análoga a los trabajos mencionados para las capas de a-C:H obtenidas en nuestro Laboratorio ha conducido a pobres resultados excepto en casos concretos. Hemos hallado que se consigue una mejor reproducción de la forma de los espectros de absorción considerando la fracción volúmica de los agrupamientos gráficos de distinto tamaño que contribuyen a la absorción [Pascual *et al.* 1991b], según una expresión del tipo:

$$f_v^N = ANe^{-N/N_{\max}} \quad (\text{III.9})$$

donde  $A$  es una constante y  $N_{\max}$  corresponde al tamaño del agrupamiento más abundante. En la Fig. III.5 se ha representado la fracción volúmica en función del tamaño de los agrupamientos,  $N$ .

Considerando que las propiedades ópticas de los agrupamientos grafiticos dependen del tamaño de los mismos,  $\alpha_N(E)$  es el coeficiente de absorción de un agrupamiento de dimensión  $N$ , y se puede escribir la absorción total como suma de sus contribuciones:

$$\alpha(E) = \sum_{N=1}^{N_L} f_v^N \alpha_N(E) \quad (\text{III.10})$$

Puesto que conocemos, a partir de los datos bibliográficos, que solamente son los átomos que forman parte de los agrupamientos grafiticos contribuyen a la absorción en la zona del espectro por debajo de 8 eV [Brédas y Street 1985, Beeman *et al.* 1984], se puede considerar, en el rango de energías a que tenemos acceso que:

$$\sum_{N=1}^{N_L} f_v^N = 1 \quad (\text{III.11})$$

Hemos considerado que la absorción de un agrupamiento grafitico con  $N$  ciclos de carbono adopta la forma de Tauc, descrita en el capítulo anterior (§ II.4.b):

$$\alpha_N(E) = B_N \frac{(E - E_g)^2}{E} \quad (\text{III.12})$$

donde  $B_N = bN$  (siendo  $b$  una constante proporcional a la fuerza del oscilador de un solo ciclo de carbono). Además, el gap de Tauc,  $E_g$ , se expresa inversamente dependiente del tamaño de los agrupamientos grafiticos según la siguiente expresión:

$$E_g = \frac{2|\beta|}{\sqrt{N}} \quad (\text{III.13})$$

donde  $\beta$  representa la interacción entre dos estados  $\pi$ , y  $2|\beta|$  es el gap asociado a un agrupamiento con un solo ciclo hexagonal, como hemos visto en el apartado III.2.c.

Con el objetivo de reproducir teóricamente los espectros experimentales del coeficiente de absorción,  $\alpha(E)$ , de las capas de a-C:H, hemos definido la siguiente

función error:

$$F = \frac{1}{M} \sqrt{\sum_{i=1}^M (\alpha_e^i - \alpha_c^i)^2} \quad (\text{III.14})$$

donde  $M$  es el número total de puntos del espectro correspondientes a las energías  $i$ -ésimas,  $\alpha_e^i$  son los coeficientes de absorción experimentales y  $\alpha_c^i$  los coeficientes de absorción calculados a partir de la ecuación III.10. La función  $F$  se alcanza un valor más pequeño cuanto más cercanos sean los valores teóricos a los experimentales, y para minimizar esta función se ha realizado un programa en lenguaje FORTRAN que utiliza una subrutina de minimización por mínimos cuadrados y actúan como parámetros de minimización los valores de  $N_L$ ,  $N_{max}$ ,  $A$  y  $E_{go} = 2 | B |$ . La aplicación de este método a nuestras capas de carbono amorfo hidrogenado ha conducido a un buen ajuste de los resultados experimentales, a la vez que ha permitido la obtención de los valores de los parámetros de minimización, los cuales están directamente relacionados con la estructura del material.

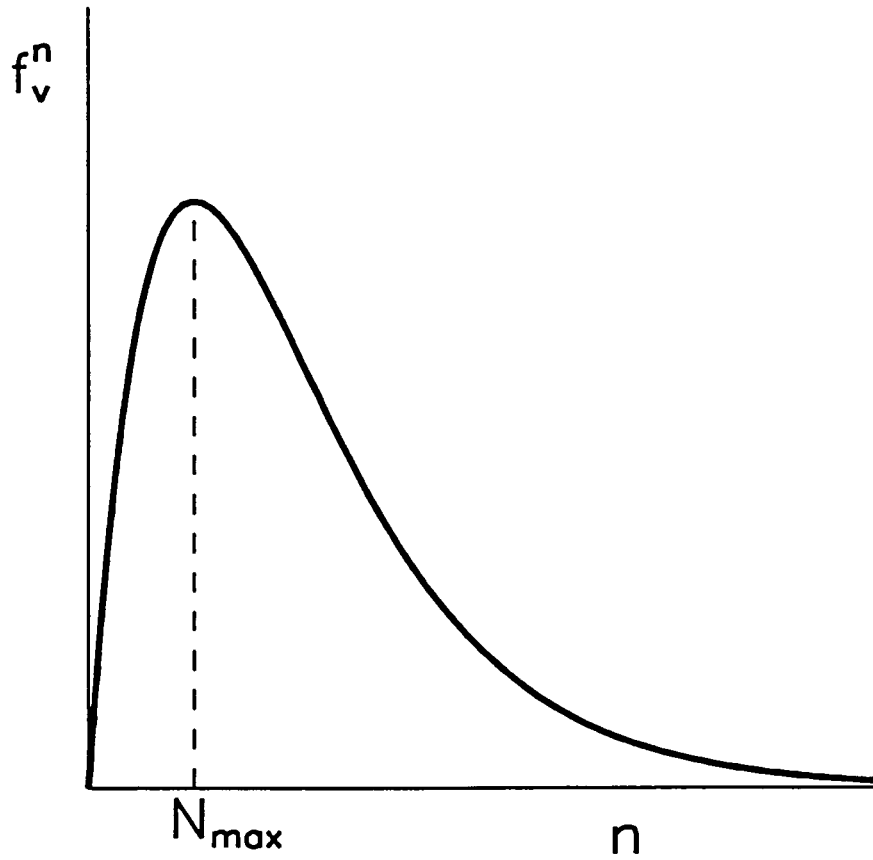


Figura III.5- Fracción volúmica  $f_v^N$  de los agrupamientos grafiticos de tamaño  $N$  ciclos hexagonales con coordinación  $sp^2$ .

### III.3. DEPENDENCIA ESPECTRAL DE LA FUNCIÓN DIELECTRICA

#### III.3.a. $\epsilon_2$ y densidad de estados (D.O.S.)

La dependencia espectral de  $\epsilon_2$  está relacionada con la estructura electrónica de bandas y la densidad de estados (DOS),  $N(E)$  del material [Savvides 1987].

La Figura III.6 muestra una representación esquemática de la DOS de los sistemas electrónicos  $\pi + \sigma$ , apropiados para el a-C y el a-C:H [Robertson 1986]. Las transiciones electrónicas asistidas por fotones ocurren entre los estados enlazantes ocupados ( $\pi$  o  $\sigma$ ) del enlace covalente carbono-carbono y los estados antienlazantes vacíos ( $\pi^*$  o  $\sigma^*$ ). Al estar los estados  $\pi$  más débilmente enlazados, están más cerca del nivel de Fermi,  $E_F$ , que los estados  $\sigma$ , i.e. los frentes de las bandas son tipo- $\pi$ , en consecuencia, los estados  $\pi$ , que forman la cima de la banda de valencia y los estados  $\pi^*$  vacíos, que forman el fondo de la banda de conducción, determinan el gap óptico.

En el apartado II.4.b se ha visto que las transiciones electrónicas en los semiconductores amorfos, y sus equivalentes en cristalinos, pueden ser tratadas como excitaciones de un electrón, que conservan el momento cristalino [Savvides 1985]. Estas transiciones requieren la absorción de un fotón, y contribuyen a  $\epsilon_2$  puesto que ésta representa la parte de la absorción de la función dieléctrica compleja  $\bar{\epsilon}$ , mientras que  $\epsilon_1$  representa la parte dispersiva de  $\bar{\epsilon}$ .

La dependencia espectral de  $\epsilon_2$  del a-C:H es un espectro característico de los semiconductores amorfos donde  $\epsilon_2$  varía suavemente con la energía ya que, en los semiconductores amorfos, la pérdida de orden a largo alcance conduce a una relajación de la regla de conservación del momento para transiciones dentro de las bandas, por tanto la estructura fina que caracteriza el espectro  $\epsilon_2(h\nu)$  de los semiconductores cristalinos no aparece en los espectros de los semiconductores amorfos.

Los resultados de Savvides [1987] muestran que tanto el bombardeo iónico como la hidrogenación provocan el desplazamiento del frente de absorción hacia energías más

elevadas. Esto indica que son eliminados los estados de la parte superior de la banda de valencia y en consecuencia el frente de banda retrocede, conduciendo a un incremento del gap óptico.

En la región UV de alta energía, las propiedades ópticas están determinadas enteramente por la estructura de bandas. El incremento del bombardeo iónico y la hidrogenación conducen a dos cambios significativos en el espectro de  $\epsilon_2$ :

- (a) el pico  $\epsilon_{2\max}$  (máximo de  $\epsilon_2$ ) en el espectro decrece o desaparece totalmente, y
- (b) el área bajo las curvas, que es la medida de la absorción total, decrece drásticamente.

$\epsilon_{2\max}$  de las capas de a-C:H está asociado a los electrones  $\pi$  y, según Savvides [1987], el bombardeo iónico hace decrecer la concentración de los estados enlazantes  $sp^2$  al eliminar los enlaces  $sp^2$  carbono-carbono, conduciendo a una mayor concentración de enlaces fuertes  $sp^3$  carbono-carbono. Un posible mecanismo es por ataque preferente al material grafitico precursor el cual está débilmente enlazado (energía  $\sim 0.8$  eV) a la superficie de la capa. La hidrogenación suprime completamente  $\epsilon_{2\max}$  y en consecuencia, el bombardeo de las capas con  $H_2^+$  es muy efectivo eliminando los enlaces  $sp^2$ . El hidrógeno atómico elimina los enlaces grafiticos, de este modo la densidad de los enlaces  $sp^2$  carbono-carbono vía la formación de enlaces CH  $sp^3$ .

Puesto que el número de los electrones de valencia es siempre cuatro, la contracción del área bajo las curvas sugiere un sustancial redistribución de los estados de la banda de valencia, i.e. los estados tipo- $\pi$  son eliminados o los estados tipo- $\sigma$  son creados. Estos efectos significan que la parte superior de la banda de valencia contiene menos electrones  $\pi$  para transiciones ópticas. Puesto que el número de valencia de los electrones  $\pi + \sigma$  es fijo, los electrones que fueron redistribuidos a los estados  $\sigma$ , que yacen profundamente, contribuyen a la absorción óptica a altas energías [Fink 1984]. En consecuencia, el incremento del bombardeo iónico y la hidrogenación de las capas incrementan el número de las localizaciones  $sp^3$  sobre las  $sp^2$ , y conducen a un material amorfo más aislante y con gap óptico más ancho.



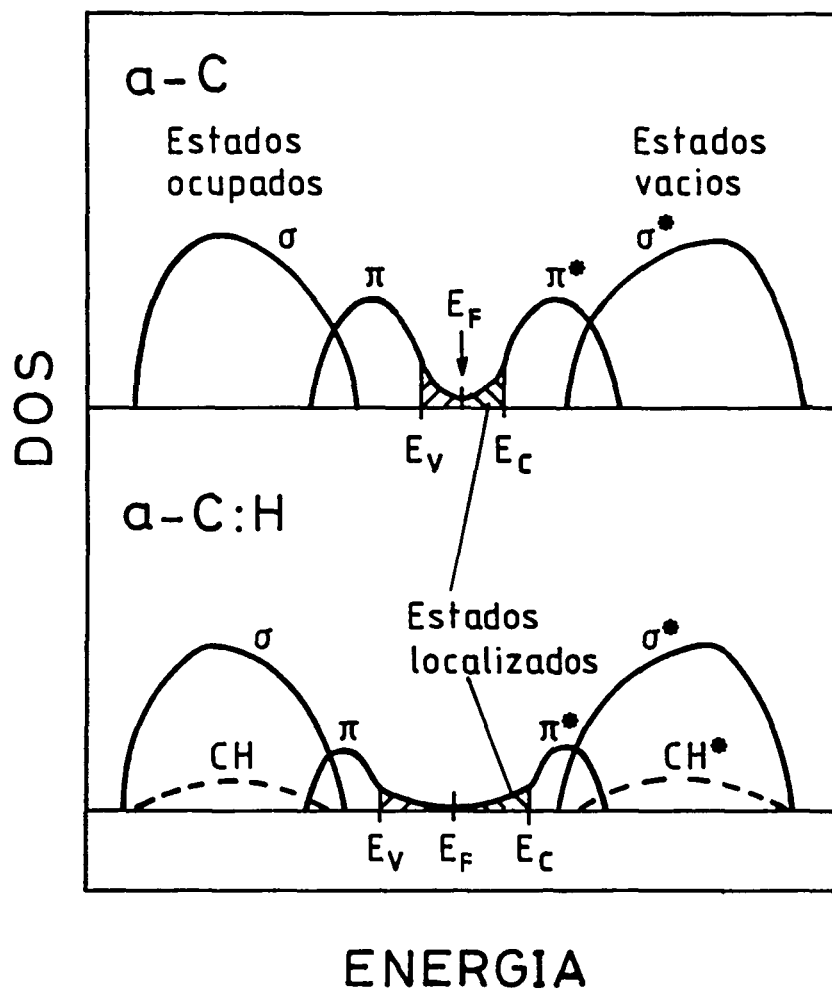


Figura III.6- Representación esquemática de la densidad de estados (DOS) de un sistema electrónico  $\pi + \sigma$  apropiada para el a-C y el a-C:H [Robertson y O'Reilly 1987].

### III.3.b. La función de pérdidas

Se obtiene información adicional de la densidad de estados de la banda de valencia a partir de la función de pérdidas definida como [Fink 1983]:

$$\text{Im}\left(-\frac{1}{\tilde{\epsilon}(h\nu)}\right) = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} = \frac{2nk}{(n^2 + k^2)^2} \quad (\text{III.15})$$

Para un grupo bien definido de electrones de valencia, la función de pérdidas de energía  $\text{Im}(-1/\tilde{\epsilon}(h\nu))$  tiene un fuerte pico debido al plasmón volúmico de energía  $h\nu_p$ , a condición de que  $\epsilon_1 \sim 0$  y  $\epsilon_2$  sea pequeño. El grafito tiene un pico abrupto a 7 eV que es debido a las oscilaciones plasma de los electrones  $\pi$ , y un segundo pico ancho a 27 eV, que incluye todos los electrones de valencia ( $\pi + \sigma$ ). El diamante tiene un pico ancho centrado en 34 eV con una cola a baja energía que se extiende hacia 7 eV. Las excitaciones de los niveles centrales de los electrones 1s del carbono ocurren a energías próximas a 284 eV.

La Figura III.7 muestra la función de pérdidas de varias capas de a-C y a-C:H, y las del grafito y del diamante en el rango de energías 0-15 eV [Savvides 1987]. Los resultados para las capas muestran la existencia de picos de plasmones bastante débiles a 6 eV debido a los electrones  $\pi$ . Éstos son progresivamente debilitados y desplazados a energías más bajas al incrementar el bombardeo iónico y la hidrogenación. Esto es la evidencia de la disminución del enlace  $sp^2$  en la matriz del carbono amorfo. Los espectros EELS muestran que el plasmón ( $\pi + \sigma$ ) se desplaza desde 21 eV hacia 24 eV al aumentar el bombardeo iónico.

### III.3.c. Número efectivo de electrones de valencia, $n_{eff}$ , y la relación de enlaces $sp^3/sp^2$

El número efectivo de electrones de valencia por átomo de carbono que toma parte en las transiciones entre las bandas,  $n_{eff}$ , en un rango de energía, se determina aplicando una regla de suma a los datos de  $\epsilon_2$ . Esto permite cuantificar algunos de los cambios en la densidad de estados de la banda de valencia. Así,  $n_{eff}$  desde 0 a  $E_M$  es:

$$n_{eff} = \frac{WM_0}{\rho} \frac{2\epsilon_0 m}{\pi \hbar^2} \int_0^{E_M} E \epsilon_2(E) dE \quad (III.16)$$

donde  $E$  es la energía,  $A$  es la masa atómica de la sustancia,  $M_0$  es la unidad de masa atómica expresada en Kg,  $\rho$  es contribución del carbono a la densidad de la capa y  $m$  es la masa del electrón.

El átomo de carbono tiene cuatro electrones de valencia que son disponibles para las transiciones entre las bandas, por tanto  $n_{eff}$  se aproxima a 4 para energías suficientemente elevadas. La posibilidad de determinar la relación  $sp^3$  a  $sp^2$  estriba en el hecho de que, en el grafito y en el carbono amorfo, las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  y las transiciones  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  están separadas en energía, i.e. la integración hasta 8 eV da el número de electrones  $\pi$  por átomo de carbono y la integración hasta 40 eV da el número de electrones  $\sigma + \pi$ . En contraste, en el caso del diamante, los cuatro electrones empiezan a contribuir a  $n_{eff}$  en 7 eV.

La Figura III.8 muestra  $n_{eff}$  para capas de a-C:H en el rango de medida de 0 a 7.5 eV, y para grafito y diamante en el rango de energías entre 0-15 eV, según los resultados de Savvides [1986]. Puesto que los frentes de banda en ambos a-C y a-C:H son tipo- $\pi$  (i.e. todas las transiciones por debajo de 8 eV son  $\pi \rightarrow \pi^*$ ), los datos experimentales pueden ser utilizados para determinar la fracción de electrones  $\pi$  por átomo de carbono a partir de las relación de  $n_{eff}$  para cada capa respecto  $n_{eff}$  para el grafito: los restantes son electrones  $\sigma$ . La relación entre enlaces  $sp^3$  y  $sp^2$  se determina usando los valores de  $n_{eff}$  a 7.5 eV (donde  $n_{eff}$  del grafito es 0.85).  $n_{eff}$  aumenta desde 0.09 a 0.53 al disminuir el contenido de hidrógeno en las capas.

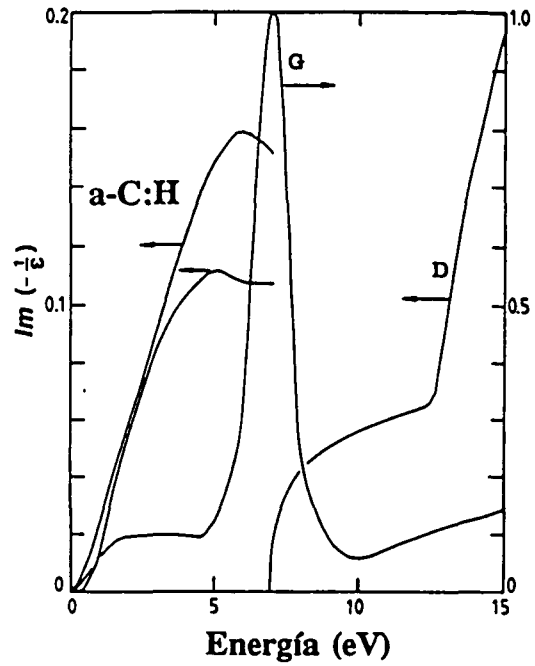


Figura III.7- Dependencia espectral de la función de pérdidas de energía del carbono amorfo hidrogenado, junto con la del grafito y la del diamante, según Savvides [1986].

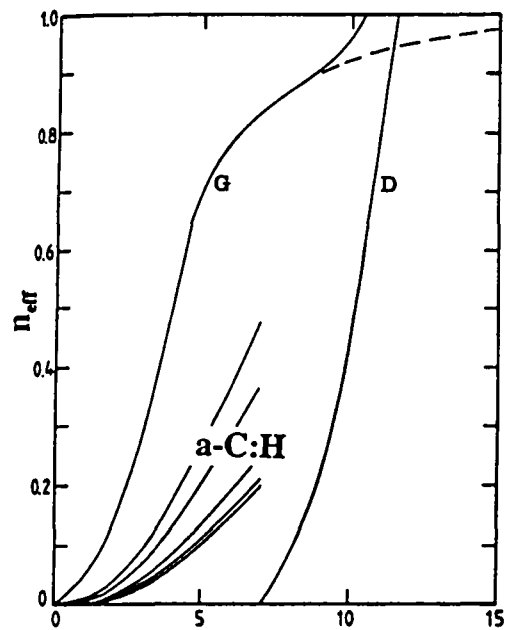


Figura III.8- Número efectivo de electrones de valencia por átomo de carbono que toman parte en las transiciones entre bandas,  $n_{eff}$ , para el carbono amorfo hidrogenado, junto con el grafito y el diamante [Savvides 1986].

### III.3.d. Tratamiento de la dispersión de Lorentz

En el estudio de la dispersión de los materiales semiconductores hay que tener presente tanto la contribución de los electrones ligados, como la de los electrones libres. Los electrones ligados contribuyen a la fuerte absorción del frente de absorción principal y, los electrones libres, a la absorción a bajas energías. Un campo eléctrico (una radiación electromagnética incidente) desplaza a los electrones ligados.

El tratamiento de la dispersión clásico de Lorentz permite analizar la dependencia espectral de las propiedades ópticas de los materiales de una manera bastante sencilla. Este modelo considera al sólido como a un conjunto de osciladores que realizan vibraciones forzadas por la radiación incidente, y las propiedades ópticas están determinadas por la superposición de sus contribuciones. Tres variables caracterizan a cada oscilador: la amplitud,  $A_i$ , la posición centrada en  $P_i$  y con anchura  $W_i$ .

La ecuación general del modelo de Lorentz que representa la constante dieléctrica  $\tilde{\epsilon}(E)$  es:

$$\tilde{\epsilon}(E) = 1 + \sum_{i=1}^M A_i \left( \frac{1}{E + P_i + iW_i} - \frac{1}{E - P_i + iW_i} \right) \quad (\text{III.17})$$

donde  $M$  es el número de osciladores.

Esta expresión se reduce a la conocida expresión de Sellmeier para el caso de no absorción.

Orzeszko *et al.* [1988a, 1988b] aplicaron este modelo en el análisis de capas de a-C:H depositadas por haz de iones y posteriormente irradiadas con fluorina y oro. Realizaron una comparación de los resultados obtenidos al considerar un oscilador y al considerar dos, uno asociado a las transiciones  $\pi-\pi^*$  y el otro a las  $\sigma-\sigma^*$ . Sin embargo, al aplicar el modelo con dos osciladores y realizar un ajuste por mínimos cuadrados de los datos experimentales, sólo consiguieron determinar las variables  $A$ ,  $P$ ,  $W$  si consideraban fija (13 eV) la posición del oscilador de más alta energía. Relacionaron el

proceso de grafitización de las capas, inducido por la irradiación, con el desplazamiento hacia energías más bajas, de la posición del oscilador centrado a más baja energía. Para el análisis de la influencia de la humedad en las capas de a-C:H, aplicaron el modelo de Lorentz para un solo oscilador.

#### III.4. OBTENCIÓN DE a-C:H MEDIANTE PLASMA DE RF

Históricamente, ya en los años 30 se constató la presencia de capas inertes y lustrosas de carbono depositadas en las paredes de los tubos de descargas de gases hidrocarburos. En la década de los 50, Schmellenmeier [1955] estudió la formación de estas capas a partir de la descomposición de etano y de otros hidrocarburos y, desde entonces, se han ensayado varios métodos encaminados a la obtención de capas duras de carbono.

Las técnicas de obtención de capas finas de carbono se pueden dividir en dos grupos fundamentales [Messier *et al.* 1987]. El primer grupo utiliza, como fuente de vapor de átomos y moléculas, carbono sólido que es bombardeado por iones energéticos primarios de carbono, o por iones secundarios de un gas inerte como puede ser argón. El segundo grupo utiliza gases hidrocarburos y una descarga eléctrica que produce un plasma de especies ionizadas y excitadas debido a que los electrones son acelerados por un campo eléctrico a energías suficientemente altas como para romper las moléculas del gas. Por razones técnicas de fácil control del flujo y la presión estos hidrocarburos suelen ser metano, etano, butano, acetileno y benceno. En este caso, el movimiento de las especies ionizadas y neutras hacia la capa en formación es provocado por una diferencia de potencial que se establece entre el sustrato y el plasma. Existen, además, métodos híbridos que hacen uso de carbono sólido conjuntamente con hidrógeno [Weissmantel 1985].

En las capas de carbono amorfo, el enlace  $sp^3$  parece ser favorecido por el bombardeo iónico durante el depósito, sea cual sea el procedimiento empleado para su obtención: depósito por haz de iones, pulverización por haz de iones (magnetron), depósito a partir de un plasma activado por una descarga continua (DC) o alterna (rf y microondas), o por un láser.

Los enlaces más débiles son eliminados de la capa en formación por el bombardeo de alta energía sobre la superficie. De aquí que los enlaces con coordinación tetraédrica o triédrica de carbono, que son más firmes que el enlace simple con

hidrógeno, persisten [Kaplan *et al.* 1985]. Pero por otra parte, en los entornos de crecimiento a alta energía, el enlace grafítico ( $sp^2$ ) se ve favorecido por encima del enlace tetraédrico ( $sp^3$ ).

En un plasma activado por una señal continua, dc, una capa aislante en contacto con el plasma adquiere un potencial flotante igual al potencial del plasma, y llega a apagar el plasma. Por ello, para el crecimiento de capas aislantes, muchas veces sobre sustratos también aislantes, es preciso realizar el depósito mediante un plasma activado por una señal alterna, rf o microondas, en lugar de una señal dc. En una descarga producida por rf, la carga positiva se acumula en el sustrato durante medio período y se neutraliza en el siguiente semiperíodo cuando, debido al cambio de polaridad, se produce la llegada masiva de electrones sobre la capa.

Las capas de a-C:H objeto de este trabajo se obtuvieron mediante la técnica de depósito plasma activado por rf con acoplamiento capacitivo, a partir de gas metano y de mezclas gaseosas metano/hidrógeno y metano/argón [Serra *et al.* 1991a]. El equipo de depósito (Fig. III.9) consiste en una cámara de reacción junto con un sistema de vacío formado por una bomba rotatoria y una difusora, una fuente de rf (13.56 MHz) con adaptador de impedancias y un sistema de gestión de gases y medidores de presión. El cátodo, adaptado capacitivamente a la fuente de rf, actúa como portasustratos. El diseño del mismo permite controlar la temperatura de los sustratos mediante un circuito de refrigeración por agua u, opcionalmente, de calentamiento mediante aire caliente [Pascual *et al.* 1991a, Serra *et al.* 1991b]. Mediante este procedimiento, puede variarse la temperatura de los sustratos desde 20°C hasta 500°C.

La tensión de autopolarización,  $V_{SB}$ , la temperatura del sustrato,  $T_s$ , la presión del gas durante la descarga y el flujo, junto con los parámetros adicionales fijados por un sistema de depósito dado (geometría y frecuencia de la señal rf), determinan el proceso de depósito y las propiedades de las capas.



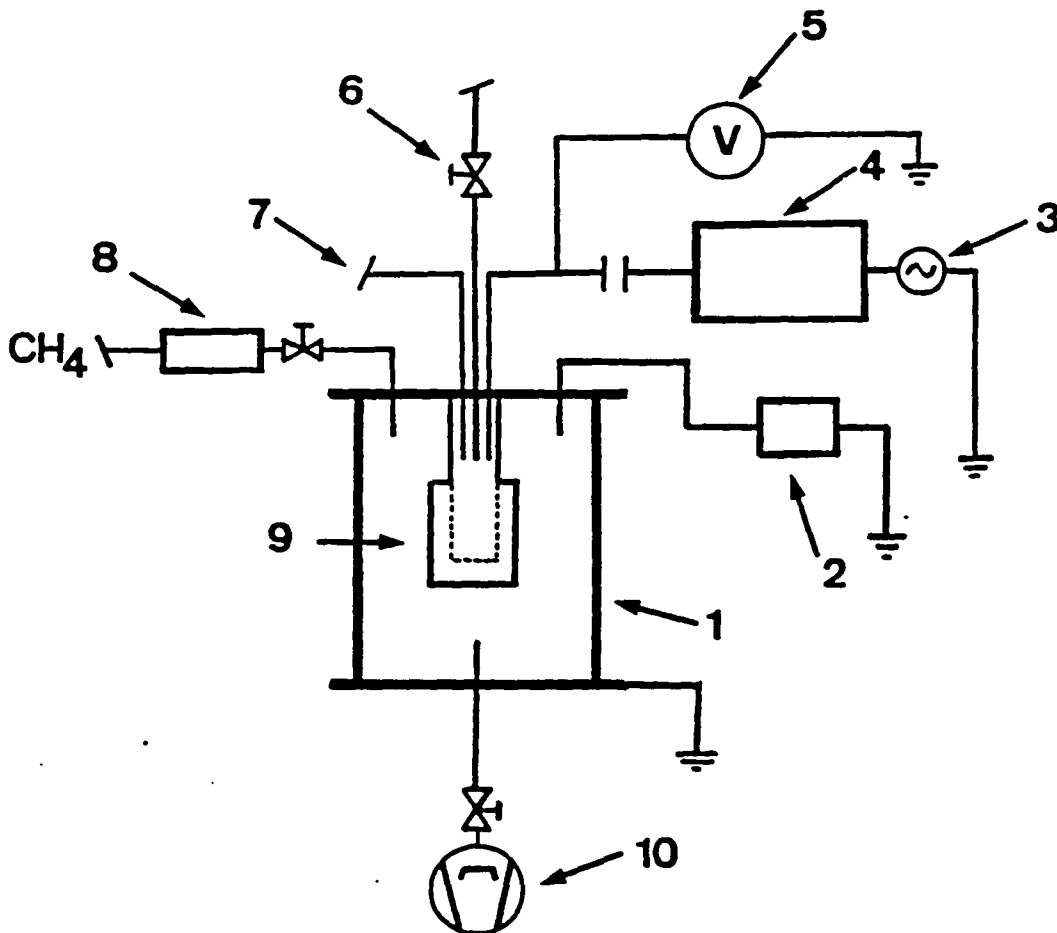


Figura III.9- Esquema del reactor de plasma de rf (13.56 MHz) utilizado para el depósito de las capas de a-C:H. 1) Cámara del plasma, 2) medidores de presión, 3) generador rf, 4) adaptador de impedancias, 5) voltímetro, 6) refrigeración por agua o calefacción por aire, 7) termopar, 8) controladores de flujo másico, 9) portasubstratos (cátodo) y 10) bomba difusora [Serra *et al.* 1991a].

### III.5. ESTUDIOS ÓPTICOS PREVIOS DEL a-C:H

Las medidas de reflectancia y de transmitancia con un espectrómetro y el análisis de Kramers-Kronig es el método tradicional de obtención de los parámetros ópticos de los materiales. Así, en el caso del carbono amorfo hidrogenado, la mayoría de trabajos publicados se centran en esta técnica.

Desde los trabajos de Anderson publicados en el año 1977, es habitual hallar representaciones espectrales del coeficiente de absorción, principalmente en la zona de bajas energías [Jones y Stewart 1982, Dischler *et al.* 1983a, Natarajan *et al.* 1985, Robinson *et al.* 1988, El-Hossary *et al.* 1990] y la extrapolación de la relación de Tauc en miras a la obtención del gap óptico. El coeficiente de absorción en el visible (2 eV) varía entre  $10^3$  y  $5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  dependiendo de los detalles de preparación. En la Tabla III.II se recopilan los valores reportados del gap óptico de capas de a-C:H obtenidas por diversas técnicas.

Método de depósito	Gap óptico (eV)
Plasma de rf	0.5-3.0
Plasma de dc	2.6
Sputtering rf, H <sub>2</sub>	1.4-2.8
Sputtering dc	0.4-0.74
Haz de iones	0.96-1.44
Ablación láser	0.14-3.0
Depósito vapor a baja temperatura	0.82-1.32

Tabla III.II Sumario de los valores del gap óptico de capas de a-C:H obtenidas a mediante distintos sistemas de depósito [Bourdon y Prince 1991, Dischler *et al.* 1983a, Demichelis *et al.* 1988, Tamor *et al.* 1989a, El-Hossary *et al.* 1990].

Sin embargo, existen muy pocos trabajos en los que se estudien los espectros, en la zona visible-UV, de la función dieléctrica o, en su defecto, del índice de refracción

complejo [McKenzie *et al.* 1983]. Unas notables excepciones son los trabajos de Smith [1984] y de Savvides [1987]. El primero de ellos realizó un estudio exhaustivo de las propiedades ópticas del a-C:H en el rango 1.5-4.9 eV y del efecto del recocido en las mismas. Utilizando la aproximación del medio efectivo (EMA), halló que estas capas presentan tres componentes: material amorfo con coordinación tipo diamante, tipo grafito y polimérico; además, el efecto del recocido se muestra en la aparición de huecos.

Savvides [1985, 1986, 1987], determinó la constante dieléctrica y el índice de refracción complejos de las capas de a-C y a-C:H en el rango de energías desde 0.5 a 7.5 eV. Los espectros obtenidos muestran que  $\epsilon_2$  presenta un espectro típico de los semiconductores amorfos, pero se diferencia de los típicos semiconductores amorfos enlazados tetraédricamente, a-Si y a-Ge, en el hecho de que a 7 eV,  $\epsilon_2$  aún no llega a anularse. Las características principales del espectro del índice de refracción son: presenta un máximo en el IR, decrece hacia mayores energías y alcanza un mínimo en el UV. El coeficiente de extinción disminuye al disminuir la energía, indicando que el material es transparente en el IR. Se comparan los cálculos de la función de pérdidas y  $n_{eff}$  del carbono amorfo con los correspondientes valores del grafito y del diamante. Concluye que las propiedades ópticas de las capas de carbono amorfo tienen más en común con las del diamante que con las del grafito.

Las capas densas de carbono amorfo hidrogenado presentan un índice de refracción ( $n > 2.0$ ) mucho más elevado que el de los hidrocarburos típicos [Collins 1989] y que, dependiendo de las condiciones de obtención de las capas, puede variar en el rango  $1.8 < n < 2.3$  [Bubenzer *et al.* 1983, McKenzie *et al.* 1983, Robinson *et al.* 1988]. Esta posibilidad de seleccionar el índice de refracción, unido al hecho de que estas capas son transparentes en el IR, hacen al a-C:H especialmente idóneo como recubrimiento antirreflejante de células solares de Si [Moravec y Lee 1982], y de detectores de infrarrojo de Ge [Lettington 1987].

### III.6. ANTECEDENTES DE ELIPSOMETRÍA DE a-C:H

Damos a continuación una reseña de los trabajos publicados, hasta el momento, referentes a la caracterización mediante elipsometría de capas de carbono amorfo tipo diamante. Los primeros resultados [Khan *et al.* 1983] pertenecen al grupo de trabajo de la Universidad de Nebraska (U.S.A.) y otras colaboraciones, inicialmente referidos a un elipsómetro de anulación para pasar progresivamente a un elipsómetro espectroscópico semiautomático de analizador rotativo. Los trabajos más recientes proceden del grupo de la Universidad de Pensilvania (U.S.A.) [Collins 1990], centrados especialmente en la elipsometría in situ. Otros trabajos proceden de la Universidad de Zhongshan (China), de la Universidad de Tecnología de Eindhoven (Holanda), y del Instituto Indio de Tecnología de Nueva Delhi (India).

Los primeros resultados de medidas elipsométricas de capas de carbono amorfo tipo diamante se obtuvieron mediante un elipsómetro comercial de anulación. Corresponden a capas obtenidas por descarga luminosa de rf y por sputtering de haz de iones [Khan *et al.* 1983, Mathine *et al.* 1984]. Los valores del índice de refracción y del coeficiente de extinción de las capas obtenidas por ambas técnicas presentan valores similares en las seis longitudes de onda utilizadas desde 253.6 nm hasta 632.8 nm. El gap óptico de las capas obtenidas por haz de iones fue  $\sim 1.6$  eV, y  $\sim 1.24$  eV el de las capas obtenidas por depósito plasma. El recocido de las capas hasta 500°C produce un ligero incremento del coeficiente de extinción de las mismas, señalándose la temperatura de 500°C como un posible umbral de cambios estructurales.

Posteriormente, Pouch *et al.* [1985] utilizaron un elipsómetro semiautomático de analizador rotativo que permitió realizar un estudio del efecto de la potencia de la descarga del plasma ac de metano, desde 50 W hasta 300 W, sobre el índice de refracción complejo y el gap óptico de capas de a-C:H, crecidas sobre InP. El aumento de la potencia se traduce en un aumento del índice de refracción y del coeficiente de extinción, así como en una disminución del gap óptico. El mismo grupo estudió la influencia, en las propiedades de las capas de a-C:H crecidas sobre GaAs, InP, Si y Ge de la potencia de la descarga rf de 30 kHz en un plasma de gas metano, de la

temperatura de substrato y del flujo, mediante diversas técnicas [Warner *et al.* 1985]. Se utilizaron dos valores de potencia (50 y 25 W) y cuatro de flujo (de 30 a 90 sccm). El aparato utilizado es un elipsómetro comercial semiautomático de analizador rotativo y ángulo de incidencia variable entre 60° y 78°, con fuentes de luz un láser de He-Ne y una fuente de arco de Hg. Los resultados de elipsometría indicaron que el índice de refracción disminuía ligeramente con el flujo y aumentaba con la potencia.

Bu-Abbud *et al.* [1985] presentaron la elipsometría espectroscópica como técnica para determinar las propiedades ópticas del carbono tipo diamante desde el rango UV cercano hasta el IR medio. Para capas de a-C:H obtenidas por plasma rf (13.6 MHz) de metano, este mismo grupo combina la elipsometría espectroscópica con RBS para determinar el espesor de las capas y el número de átomos de carbono por centímetro cuadrado respectivamente, con estos datos se determina la densidad de las capas [Ingram *et al.* 1986].

Un estudio espectroscópico en el rango visible (2 eV - 4 eV) [Lin y Chen 1987] se centra especialmente en la influencia de los recocidos a 400°C y 500°C en las propiedades de las muestras de a-C:H. Los recocidos en ambientes de Ar conducen a una disminución del índice de refracción, a un aumento del coeficiente de extinción, y a una disminución del gap óptico desde 1.3 hasta 0.85 eV. En atmósfera de H<sub>2</sub> no se observan cambios en las propiedades ópticas de las capas, lo que se atribuye a una saturación por parte del hidrógeno de los "dangling bonds" (enlaces no saturados).

Posteriormente la elipsometría espectroscópica y de ángulo variable ha sido utilizada para caracterizar la influencia de implantaciones iónicas [Orzesko *et al.* 1988a] o de la humedad en las capas [Orzesko *et al.* 1988b].

La utilización de la elipsometría in situ permite la monitorización del crecimiento de estas capas de a-C:H y el estudio de los mecanismos presentes durante el mismo [Collins 1988, 1989, Collins *et al.* 1989, Cong *et al.* 1991]. Un trabajo reciente [Kersten y Kroesen 1990], del estudio del efecto de la temperatura en la velocidad de depósito, incluye un ejemplo de la utilización de la elipsometría in situ

durante el crecimiento de las capas.

El reciente trabajo de Sunil *et al.* [1991] es un estudio espectroscópico (2 - 4.5 eV) de las propiedades ópticas de capas de a-C:H, obtenidas por plasma de rf de acetileno y H<sub>2</sub>. Sus resultados indican una disminución del índice de refracción al aumentar la proporción de H<sub>2</sub> en la descarga, así como un descenso en el coeficiente de extinción y un aumento del gap óptico desde 0.7 hasta 0.9 eV. En este trabajo la tensión de autopolarización no parece producir cambios significativos en las propiedades ópticas de estas capas, pero el gap óptico de estas capas varía desde 1.35 hasta 1.05 eV al variar la tensión de autopolarización desde -200 hasta -600 V.

