

Universitat de Barcelona

Departament de Física Aplicada i Òptica

Caracterització òptica de materials en estructures multicapa per a filtres interferencials

Jordi Sancho i Parramon

Barcelona, Abril 2004

Caracterització òptica de materials en estructures multicapa per a filtres interferencials

Memòria de la Tesi presentada per
Jordi Sancho i Parramon
per optar al grau de Doctor

Director de Tesi: Dr. Salvador Bosch i Puig

Programa de doctorat del Departament de Física Aplicada i Òptica
Tècniques instrumentals de la Física
i la Ciència de Materials

Bienni 1999-2001
Universitat de Barcelona

Signat: Dr. Salvador Bosch i Puig

A na Maria del Carme Parramon Campos

Agraïments

En primer lloc, voldria expressar el meu agraïment al Dr. Salvador Bosch per haver dirigit la present Tesi. La seva metodologia de treball i objectivitat científica han estat constants eines de motivació. De forma molt especial m'agradaria destacar la seva dimensió més personal, que ha contribuït a fer d'aquests anys una experiència singularment agradable.

Durant la realització de la Tesi he pogut treballar estretament amb magnífiques persones. Vull agrair aquí l'ajut del Dr. Josep Ferré, a qui considero un científic brillant i un mestre en l'art de la programació. Durant els primer mesos al Laboratori vaig poder treballar amb el Dr. Norbert Leinfellner, que em va despertar l'interès per desenvolupar la vida professional lligada al món de la recerca.

Molts dels resultats que es presenten han estat obtinguts en col·laboració amb altres grups de recerca, dels que voldria destacar el del Dr. Adolf Canillas, a qui vull també agrair les oportunitats ofertes, ajut i guiatge. Una part important d'aquesta Tesi s'ha desenvolupat a través d'estades en altres instituts. Així, voldria donar les gràcies als Doctors Detlev Ristau, Stefan Günster i Puja Kadhoda del *Laser Zentrum de Hannover*, i Angela Piegari i Enrico Masetti de l'*ENEA Casaccia*.

També voldria expressar el meu agraïment als companys i professors del Departament i de la resta de la Facultat amb qui he passat bones estones. Especialment, al Dr. Fèlix Casanova i al Dr. Guilhem Dezanneau, per les innumerables converses sobre qualsevol tema. I a totes aquelles persones, que d'una manera o altra, han compartit amb mi aquest camí.

Índex

Introducció	1
1 Modelització de les constants òptiques	5
1.1 Propietats òptiques dels medis materials	6
1.1.1 Equació d'ones. Funció dielèctrica complexa i índex de refracció complex	6
1.1.2 Relacions de Kramers-Kronig. Dispersió de la funció dielèctrica complexa	8
1.2 Models dispersius	12
1.2.1 Model clàssic de Lorentz	12
1.2.2 Models aproximats	16
1.2.3 Electrons lliures: model de Drude	18
1.2.4 Vibracions de la xarxa	19
1.2.5 Transicions interbanda: models quàntics	23
1.3 Medis heterogenis	28
2 Caracterització òptica d'estructures multicapa	31
2.1 Òptica de multicapes	32
2.1.1 Estructures multicapa. Conceptes bàsics	32
2.1.2 Algoritmes de càlcul	34
2.1.3 Efectes del substrat no semi-infinit	39
2.2 Tècniques experimentals de caracterització	44
2.2.1 Espectrofotometria	44
2.2.2 El·lipsometria	48
2.2.3 Altres tècniques	51

2.3	Inversió de les dades experimentals	53
2.3.1	Metodologies	53
2.3.2	Modelització de la mostra	55
2.3.3	Funció de mèrit	61
2.3.4	Algoritme de minimització	63
2.3.5	Programa de càlcul	64
3	Elecció del model dispersiu	69
3.1	Caracterització d'òxids per a filtres interferencials	70
3.1.1	Descripció experimental	70
3.1.2	Caracterització del substrat de SiO ₂	70
3.1.3	Caracterització de Al ₂ O ₃ en capa prima	72
3.1.4	Caracterització de HfO ₂ en capa prima	73
3.1.5	Discussió	74
3.2	Caracterització de les bandes de vibració de a-SiN:H	76
3.2.1	Descripció experimental	76
3.2.2	Model I: oscil·ladors de Lorentz	77
3.2.3	Model II: oscil·ladors de Gauss	77
3.2.4	Discussió	78
3.3	Caracterització de monocapes de Si _{1-x} Ge _x per VASE	80
3.3.1	Descripció experimental	80
3.3.2	Model I: oscil·ladors de Lorentz	81
3.3.3	Model II: oscil·ladors modificats	83
3.3.4	Discussió	85
3.4	Caracterització d'una capa prima de Ag	86
3.4.1	Descripció experimental	86
3.4.2	Model I: model de Drude	87
3.4.3	Model II: model de Drude i absorció interbanda	87
3.4.4	Discussió	88

4	Modelització de l'estructura de la mostra	91
4.1	Caracterització de monocapes d'a-C	92
4.1.1	Descripció experimental	92
4.1.2	Model I: Monocapa/Substrat	93
4.1.3	Model II: Rugositat/Monocapa/Substrat	93
4.1.4	Discussió	95
4.2	Caracterització de capes de ta-C per el·lipsometria	98
4.2.1	Descripció experimental	98
4.2.2	Model I: Monocapa/Substrat	99
4.2.3	Model II: Rugositat/Monocapa/Substrat	99
4.2.4	Model III: Rugositat/Monocapa/Interfície/Substrat	99
4.2.5	Discussió	100
4.3	Estudi de l'oxidació de ns-SiN:H	103
4.3.1	Descripció experimental	103
4.3.2	Caracterització dels estats <i>inicial</i> i <i>final</i>	104
4.3.3	Model I: oxidació superficial	105
4.3.4	Model II: oxidació en volum	106
4.3.5	Discussió	108
4.4	Caracterització de monocapes inhomogènies de LaF ₃	111
4.4.1	Descripció experimental	111
4.4.2	Model I: Monocapa homogènia/Substrat	112
4.4.3	Model II: Monocapa inhomogènia/Substrat	112
4.4.4	Model III: Rugositat/Monocapa homogènia/Substrat	113
4.4.5	Discussió	113
4.5	Caracterització d'una monocapa de CeO ₂ amb una forta inhomogeneïtat	116
4.5.1	Descripció experimental	116
4.5.2	Model I: Capa homogènia	117
4.5.3	Models II: Perfils inhomogenis	117
4.5.4	Discussió	118
4.6	Influència d'una capa interfacial en la caracterització de monocapes de LaF ₃	122

4.6.1	Descripció experimental	122
4.6.2	Caracterització de LaF ₃ dipositat sobre CaF ₂	123
4.6.3	Caracterització de LaF ₃ dipositat sobre SiO ₂	123
4.6.4	Discussió	123
5	Estratègies d'ajust	127
5.1	Caracterització de monocapes de LaF ₃ en el visible i l'ultraviolat	128
5.1.1	Descripció experimental	128
5.1.2	Mètode I: Ajust en un únic pas	129
5.1.3	Mètode II: Ajust progressiu	130
5.1.4	Discussió	133
5.2	Caracterització de les bandes d'absorció de ns-SiN:H	135
5.2.1	Descripció experimental	135
5.2.2	Mètode I: Ajust simultani de totes les bandes de vibració	136
5.2.3	Mètode II: Ajust progressiu de les bandes de vibració	137
5.2.4	Discussió	141
5.3	Caracterització de miralls d'alta reflectivitat per a aplicacions en el domini ultraviolat	143
5.3.1	Descripció experimental	143
5.3.2	Mètode I: Ajust de tot el domini espectral	144
5.3.3	Mètode II: Ajust sense considerar la zona de transició abrupta	145
5.3.4	Discussió	146
6	Anàlisi multimostra	149
6.1	Anàlisi de monocapes de MgF ₂ obtingudes en un únic procés de dipòsit	150
6.1.1	Descripció experimental	150
6.1.2	Mètode I: Ajust individual per a cada mostra	151
6.1.3	Mètode II: Ajust global suposant les capes amb el mateix índex de refracció complex	152
6.1.4	Mètode II: Ajust global suposant capes idèntiques	152
6.1.5	Discussió	153

6.2	Caracterització de recobriments antireflectants obtinguts per sol-gel	156
6.2.1	Descripció experimental	156
6.2.2	Mètode I: Caracterització mostra a mostra	158
6.2.3	Mètode II: Caracterització simultània de les mostres	161
6.2.4	Discussió	163
6.3	Anàlisi de mesures <i>in-situ</i> d'un mirall dielèctric	164
6.3.1	Descripció experimental	164
6.3.2	Anàlisi amb dades <i>ex-situ</i>	166
6.3.3	Model I: Error sistemàtic en el gruix de les capes	167
6.3.4	Model II: Error aleatori en el gruix de les capes	168
6.3.5	Model III: Interfícies entre capes	170
6.3.6	Model IV: Error aleatori en el gruix de les capes i interfícies entre capes	172
6.3.7	Discussió	173
	Conclusions	175
	Bibliografia	179
A	NKD Software	191
A.1	Format d'arxiu <i>NKD</i> i el programa NKDDat	192
A.2	NKDFGen	194
A.3	NKDFMatl	196
A.4	NKDFStack	202

Introducció

L'estudi de les propietats òptiques de materials és una de les àrees de recerca més habituals en l'àmbit de les capes primes. L'interès es troba sovint motivat per l'ample ventall d'aplicacions (com els filtres òptics interferencials) on aquestes propietats tenen un paper primordial. Com a conseqüència, els mètodes de caracterització òptica de materials han estat intensament desenvolupats, tant a nivell de les tècniques experimentals com de les modelitzacions teòriques i els tractaments numèrics.

L'objectiu d'aquesta Tesi ha estat el desenvolupament i la utilització pràctica d'un programari de càlcul per a la caracterització òptica de materials en estructures multicapa. El programari pretén ser d'abast general, però ha estat dissenyat principalment per a l'estudi de materials usats en filtres interferencials. En termes generals, les mostres que s'analitzen són estructures formades per una o varies làmines primes de materials isòtrops dipositades sobre un substrat. Les propietats òptiques de les mostres es descriuen amb un nombre reduït de paràmetres (en general els gruixos de les capes i els paràmetres que defineixen les relacions de dispersió de les constants òptiques dels materials). Per a la caracterització de les mostres s'utilitzen mesures espectroscòpiques fotomètriques i el·lipsomètriques.

El treball que es presenta en aquesta Memòria s'emmarca dins de l'estudi de les propietats òptiques d'estructures multicapa, línia d'investigació del *Laboratori d'Òptica* del *Departament de Física Aplicada i Òptica* de la *Universitat de Barcelona*. La realització de la Tesi coincideix amb la participació del nostre Laboratori en el projecte europeu *New Optimisation Concepts for High Quality UV-Coatings* del programa TMR (*Training and mobility of researchers*), on la tasca del nostre grup fou el desenvolupament d'eines de càlcul per a la caracterització de materials per a recobriments òptics en la regió espectral de l'ultraviolat. En el marc d'aquest projecte es van realitzar estades als laboratoris del *Laser Zentrum Hannover* i de *ENEA* a

Cassacia (Roma). Així, gran part dels resultats obtinguts en aquest treball estan associats a la recerca realitzada en l'esmentat projecte, el que justifica el títol de la present Memòria: *Caracterització òptica de materials en estructures multicapa per a filtres interferencials*. Per altra banda el nostre Laboratori ha mantingut col·laboracions amb altres grups de recerca, tant de la pròpia universitat (especialment amb el *Laboratori de Materials en Capa Fina* del nostre Departament) com d'altres institucions, fet que ens ha permès expandir la nostra investigació a àmbits com l'estudi de materials per a la microelectrònica o els recobriments òptics per al visible i augmentar així les possibles aplicacions del nostre programari.

La present Memòria està estructurada en sis Capítols que es poden agrupar en dues parts. Així, els dos primers Capítols són de caire fonamentalment teòric i presenten els conceptes bàsics necessaris per al desenvolupament del programari de càlcul. D'aquesta manera, al Capítol 1 es recullen els models matemàtics per a la parametrització de les constants òptiques dels materials. S'hi estudien diferents formulacions que determinen la dependència de les constants òptiques amb la freqüència de la radiació electromagnètica (*models dispersius*). Es pretén donar una visió general dels models habitualment utilitzats en el domini espectral òptic, però amb especial incidència en els models que s'han emprat en la Tesi. El segon Capítol aborda els aspectes més rellevants del mètode de caracterització desenvolupat. La primera part del segon Capítol analitza diferents models matemàtics per al càlcul de les propietats òptiques de les estructures multicapa. Seguidament es fa una breu descripció de les tècniques experimentals utilitzades: l'espectrofotometria i l'el·lipsometria. Finalment, es discuteixen aspectes computacionals dels programes de càlcul: la modelització matemàtica de la mostra, la definició d'una funció de mèrit i la tria d'un algorisme d'ajust.

La segona part de la Memòria (Capítols 3, 4, 5 i 6) consisteix en un recull d'estudis i aplicacions realitzats amb els programes de càlcul. A cada Capítol s'exposen diferents exemples que presenten com a denominador comú una determinada problemàtica en la caracterització. En lloc d'agrupar els exemples segons el tipus de material o aplicació, s'ha optat per aquesta organització perquè il·lustra de forma clara diversos conceptes clau d'acord amb la nostra recerca. Així, el Capítol 3 conté un seguit d'exemples que posen de relleu la importància del model dispersiu dels materials per a la correcta descripció de les mesures experimentals. Al Capítol 4 es posa de manifest la necessitat d'una modelització realista de l'estructura física

de la mostra. El Capítol 5 descriu diverses estratègies d'ajust per a casos en què la inversió numèrica de les dades experimentals és especialment complexa. Finalment, el Capítol 6 introdueix l'anàlisi multimostra com a eina de caracterització que augmenta la fiabilitat dels resultats. L'estructura dels exemples és gairebé invariable en tots els casos: en primer lloc es fa una introducció a l'estudi, seguidament es descriu la caracterització realitzada i finalment es discuteixen els resultats. S'ha de remarcar que tots els exemples presentats corresponen a estudis de mostres i dades reals.

Finalment cal esmentar que del programari de càlcul desenvolupat se n'ha realitzat una versió *GUI* (*Graphic User Interface*) formada per un seguit de programes que poden ser utilitzats de forma senzilla per a usuaris treballant en laboratoris de dipòsit de capes primes. A l'Apèndix es presenta el *NKD Software*, que descriu breument les característiques i el funcionament d'aquests programes.

Capítol 1

Modelització de les constants òptiques

El primer Capítol és una introducció a diferents models matemàtics que permeten descriure les propietats òptiques dels medis materials. El Capítol pretén donar una visió general dels diferents models existents, fent especial incidència en aquells que s'han utilitzat en aquest treball per a la caracterització de materials en estructures multicapa.

En la primera Secció es revisen les equacions bàsiques de l'electromagnetisme per definir les constants òptiques com els paràmetres que caracteritzen la interacció entre la llum i els medis materials. S'introdueixen les equacions d'interrelació de les constants òptiques (Kramers-Kronig) i s'analitza de forma qualitativa la seva dependència amb la freqüència de la radiació electromagnètica. En la següent Secció es recullen les equacions que modelitzen matemàticament aquestes dependències espectrals a través de l'anàlisi de diferents fenòmens d'interacció entre llum i matèria: transicions electròniques (model de Lorentz i algunes de les seves aproximacions), excitacions d'electrons lliures (model de Drude), vibracions de la xarxa (models de Lorentz i de Gauss) i transicions interbanda, on el tractament quàntic esdevé necessari i incidint en els materials amorfs (models de Tauc-Lorentz, Forouhi-Bloomer i Urbach). En la darrera Secció del Capítol s'analitza el comportament òptic dels medis heterogenis a través de diverses teories de *medi efectiu* (expressions de Lorentz-Lorenz, Maxwell-Garnett i Bruggeman).

1.1 Propietats òptiques dels medis materials

1.1.1 Equació d'ones. Funció dielèctrica complexa i índex de refracció complex

La propagació del camp electromagnètic en el si d'un medi material ve donada per les equacions de Maxwell [1]:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho \quad (1.1)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (1.2)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (1.3)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (1.4)$$

on \vec{E} és el *camp elèctric*, \vec{H} el *camp magnètic* i els vectors \vec{B} , \vec{D} , \vec{J} representen la *inducció magnètica*, el *desplaçament elèctric* i la *densitat de corrent lliure*, mentre que ρ és la *densitat de càrrega lliure* del medi material. Per altra banda, les relacions que descriuen la resposta del medi sota la influència del camp electromagnètic són les anomenades *equacions constitutives* o *equacions materials*, que per a medis lineals són¹:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (1.5)$$

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (1.6)$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (1.7)$$

on ϵ és la *constant dielèctrica* o *permissivitat*, σ la *conductivitat específica* i μ la *permeabilitat magnètica* del medi². Les equacions 1.5 i 1.7 també es poden expressar com:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 (1 + \chi) \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} \quad (1.8)$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M} = \mu_0 \mu_r \vec{H} \quad (1.9)$$

¹En el cas de camps intensos aquestes relacions poden deixar de ser lineals i han de considerar-se termes d'ordre superior en els camps.

²Els paràmetres ϵ , μ i σ són, en general, tensors. El present treball es limita a l'estudi de medis isòtrops i aquestes magnituds es consideren escalars.

1.1. Propietats òptiques dels medis materials

on ϵ_0 i μ_0 són la permitivitat i permeabilitat del buit, mentre que ϵ_r i μ_r són la permitivitat i permeabilitat relatives del medi. Els vectors \vec{P} i \vec{M} són respectivament la *densitat de polarització*³ i de *magnetització* del medi. Les equacions de Maxwell junt amb les equacions constitutives, permeten deduir la següent expressió que descriu la propagació del camp elèctric en els medis usuals en òptica, és a dir, no magnètics ($\mu = \mu_0$) i elèctricament neutres ($\rho = 0$):

$$\nabla^2 \vec{E} = \epsilon\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \sigma\mu_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (1.10)$$

Aquesta expressió es coneix amb el nom d'*equació d'ones*. Les solucions més senzilles d'aquesta equació són funcions oscil·latòries de freqüència ω . Així, per a ones planes propagant-se en la direcció de l'eix z , el camp elèctric es pot expressar com:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(-i\omega t) \exp\left(i\omega z \sqrt{\epsilon\mu_0} \sqrt{1 + \frac{i\sigma}{\epsilon\omega}}\right) \quad (1.11)$$

L'expressió per al camp magnètic és formalment idèntica a la del camp elèctric, excepte un factor de fase i tenint en compte que les equacions de Maxwell requereixen que els camp \vec{E} i \vec{H} es propaguin perpendicularment. L'equació 1.10 en el cas del buit ($\epsilon = \epsilon_0$, $\sigma = 0$) permet definir la quantitat $1/\sqrt{\epsilon_0\mu_0}$ com la velocitat de la llum en el buit, c . Tanmateix introduint el concepte de *funció dielèctrica complexa* ϵ^* com:

$$\epsilon^* = \epsilon_r + \frac{i\sigma}{\omega\epsilon_0} = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (1.12)$$

es pot expressar la solució a l'equació d'ones d'una manera més compacta:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp\left(i\frac{\omega}{c}\sqrt{\epsilon^*}z - i\omega t\right) = \vec{E}_0 \exp\left(i\frac{\omega}{c}Nz - i\omega t\right) \quad (1.13)$$

on N és l'anomenat *índex de refracció complex*, definit com

$$N = \sqrt{\epsilon^*} = n + ik \quad (1.14)$$

expressió que es coneix amb el nom de *relació de Maxwell*. És a dir, existeixen dos paràmetres estretament lligats: ϵ^* que determina la resposta del medi al camp i N que caracteritza la

³Només es considera la contribució dipolar a la polarització total del medi. Les contribucions d'ordre superior són, en general, molt més febles i negligibles.

propagació del camp en el medi. Les parts reals i imaginàries de ϵ^* i N s'anomenen *constants òptiques* i es relacionen entre si d'acord amb:

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (1.15)$$

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (1.16)$$

La part real de l'índex de refracció complex es coneix com *índex de refracció* i determina la velocitat de fase de l'ona en el medi. La part imaginària o *coeficient d'extinció* quantifica l'atenuació que pateix el camp en propagar-se en el medi. Els medis amb $k = 0$ s'anomenen *transparentes*. En els medis *absorbents* ($k \neq 0$) i d'acord amb l'equació 1.11, la intensitat del camp electromagnètic -definida com la mitjana temporal del *vector de Poynting* (\vec{S}) per a temps llargs- s'atenua exponencialment com:

$$I = \langle |\vec{S}| \rangle = \frac{1}{\mu_0} \langle |\vec{E} \times \vec{H}| \rangle = I_0 \exp(-\alpha z) \quad (1.17)$$

que es coneix amb el nom de *lleï de Lambert*. I_0 és la intensitat de l'ona per $z = 0$. El paràmetre α és el *coeficient d'absorció*, relacionat amb el coeficient d'extinció com.:

$$\alpha = \frac{2\omega k}{c} \quad (1.18)$$

1.1.2 Relacions de Kramers-Kronig. Dispersió de la funció dielèctrica complexa

La resposta del medi en aplicar un camp electromagnètic no és instantània, sinó que requereix un cert *temps de resposta* per tal que la distribució de càrregues i corrents del medi s'adaptin als efectes de la pertorbació. Per tant, els estats de polarització i de conducció del medi en un instant donat depenen dels valors del camp aplicat en tots els instants anteriors i les equacions constitutives 1.5 i 1.6 es poden escriure com:

$$\vec{P}(t) = \epsilon_0 \chi \int_0^\infty f_p(\tau) \vec{E}(t - \tau) d\tau \quad (1.19)$$

$$\vec{J}(t) = \sigma \int_0^\infty f_j(\tau) \vec{E}(t - \tau) d\tau \quad (1.20)$$

on f_p i f_j són les *funcions resposta* de la polarització i de la densitat de corrent a un impuls del camp elèctric donat per una funció tipus delta. En el cas de camps harmònics l'aplicació d'aquest principi de causalitat permet establir relacions integrals entre les parts real i

imaginària de la funció dielèctrica complexa [2]:

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (1.21)$$

$$\epsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\epsilon_1(\omega') - \epsilon_\infty}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (1.22)$$

on P és el valor principal (de Cauchy) de la integral i ϵ_∞ és el valor de la funció dielèctrica complexa per a $\omega = \infty$. Aquestes equacions es coneixen amb el nom de *relacions de Kramers-Kronig*⁴ i indiquen que es possible conèixer el valor de la component real de la funció dielèctrica complexa quan es coneix la component imaginària en totes les freqüències i a l'inrevés.

En la majoria dels casos, la part imaginària de la funció dielèctrica complexa es presenta sota la forma de pics centrats entorn a una certa freqüència ω_j que coincideix amb la freqüència natural d'algun fenomen de ressonància o relaxació del medi i, per tant, aquest és capaç d'absorbir energia del camp electromagnètic. Lluny d'aquests pics la part imaginària s'anul·la. La integral a 1.21 es pot expressar llavors com:

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{2}{\pi} \sum_j P \int_{pic\ j} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (1.23)$$

La contribució de cada un d'aquests pics a la part real de la funció dielèctrica complexa per baixes freqüències ($\omega \ll \omega_j$) esdevé:

$$\Delta\epsilon_{1j} = \frac{2}{\pi} \int_{pic\ j} \frac{\epsilon_2(\omega')}{\omega'} d\omega' \quad (1.24)$$

mentre que la contribució per altes freqüències ($\omega \gg \omega_n$) és nul·la: els camps electromagnètics amb freqüència molt per sota de la freqüència característica del procés de relaxació o ressonància polaritzen el medi, contribuint al valor de la part real de la funció dielèctrica complexa, mentre que els camps amb freqüències molt superiors no poden polaritzar-lo (i per tant desapareix la contribució a la funció dielèctrica complexa). Els processos de relaxació i ressonància de diferent natura tenen lloc, en general, a freqüències molt distintes, el que

⁴Aquestes relacions no són exclusives per a la funció dielèctrica complexa sinó que es poden aplicar a funcions complexes causals del tipus de les equacions 1.19 i 1.20.

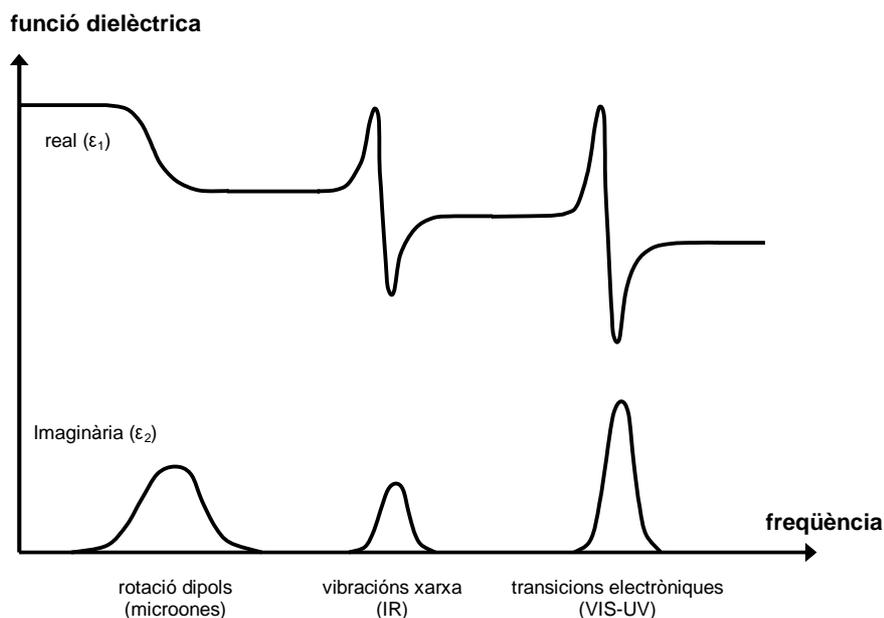


Figura 1.1: Espectre típic de la part real i imaginària de la funció dielèctrica complexa d'un material dielèctric.

permet expressar la funció dielèctrica complexa com:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j [\epsilon_{1j}(\omega) + i\epsilon_{2j}(\omega)] \quad (1.25)$$

on l'índex j indica els diferents fenòmens (a diferents freqüències naturals del sistema) que contribueixen a la funció dielèctrica complexa. La Figura 1.1 mostra de forma qualitativa l'espectre típic de ϵ_1 i ϵ_2 per a un material dielèctric. Considerant les diverses regions de l'espectre electromagnètic, es poden distingir els següents fenòmens d'interacció entre llum i matèria:

- Al domini espectral de les micro-ones apareixen els fenòmens de relaxació associats a l'orientació de dipols permanents existents en el material. La resposta temporal dels dipols es caracteritza a través del *temps de relaxació*. Per a freqüències més baixes que l'invers del temps de relaxació el camp electromagnètic orienta els dipols (contribuint a la polarització del medi). Per a freqüències molt superiors els dipols no poden seguir les variacions del camp. Existeixen diversos models per descriure la dependència de la funció dielèctrica complexa amb la freqüència del camp electromagnètic, essent el de Debye [2] el més bàsic.

- A l'infraroig es produeixen fenòmens de ressonància, associats a les vibracions moleculars i, en el cas dels sòlids, també a vibracions col·lectives de la xarxa (*fonons*), donant lloc a bandes d'absorció. El model més bàsic per a la descripció de la funció dielèctrica complexa és l'oscil·lador clàssic. Aquest i d'altres models s'analitzen en detall a la següent Secció.
- Al domini espectral visible i ultraviolat la funció dielèctrica complexa ve determinada principalment pels fenòmens de ressonància corresponents a les transicions d'electrons entre nivells discrets d'energia en l'àtom i, en el cas de sòlids, transicions entre les bandes de valència i de conducció. El model clàssic d'oscil·ladors sovint és també utilitzat per descriure la funció dielèctrica complexa en aquest domini espectral. A la següent Secció es presenta aquest model, junt amb d'altres habitualment utilitzats.

Altres fenòmens d'interacció entre radiació i matèria són les transicions de spin molecular (on la freqüència característica es troba al domini espectral de les radiofreqüències), les transicions energètiques dels electrons dels nivells més interns (raigs X) i les transicions del nucli atòmic (raigs γ).

És habitual mesurar la freqüència del camp electromagnètic en diferents magnituds segons la regió espectral d'interès. Així, en lloc de *freqüència angular* ω (mesurada en rad/s) o *freqüència* ν (1/s), sovint s'utilitza la *longitud d'ona* $\lambda = 2\pi c/\omega$ on les unitats habituals són angstroms (\AA), nanòmetres (nm), o micres (μm). A l'infraroig se sol emprar el *nombre d'ones*, $K = 1/\lambda$, generalment mesurat en invers de centímetre (cm^{-1}) i en el visible i ultraviolat s'utilitza freqüentment l'*energia* del fotó $E = hc/\lambda$ (on h és la constant de Planck), essent la unitat típica l'electró-volt (eV).

1.2 Models dispersius

La natura dels distints fenòmens d'interacció entre radiació i matèria dona lloc a diferents dependències espectrals de les constants òptiques. La modelització matemàtica d'aquesta dependència es coneix amb el nom de *model dispersiu*. En aquesta Secció s'analitzen diverses expressions corresponents als fenòmens que es produeixen en el domini espectral comprès entre l'infraroig i l'ultraviolat. D'aquesta manera s'introdueixen els diferents models matemàtics que s'han emprat en el present treball per a la caracterització òptica de materials.

1.2.1 Model clàssic de Lorentz

El model clàssic d'oscil·ladors fou desenvolupat d'acord amb la teoria electromagnètica de Maxwell i la introducció del concepte de dipol oscil·lant per descriure els fenòmens de ressonància. S'assumeix que existeixen diversos tipus d'oscil·ladors dins del medi, cada un amb la seva freqüència característica. Així, a les freqüències òptiques la contribució més important ve donada per *oscil·ladors atòmics* corresponents a excitacions d'electrons lligats, mentre que a freqüències més baixes (infraroig) els *oscil·ladors vibracionals*, associats a les vibracions moleculars i de la xarxa atòmica, són els dominants. En tots dos casos l'anàlisi quantitativa és similar.

L'oscil·lador atòmic

En el model d'oscil·ladors [3] proposat per H. A. Lorentz l'any 1878 es postula que els àtoms presenten el comportament de dipols oscil·lants. Aquest concepte es pot entendre considerant que els electrons (de càrrega negativa) estan lligats al nucli atòmic (de càrrega positiva) a través d'una força elàstica⁵, i per tant l'electró lligat i el nucli formen un dipol. En aplicar un camp elèctric d'intensitat E sobre l'electró de massa m_0 ⁶ i càrrega $-e$, sobre aquest hi actua la força de Lorentz, $-eE$, la força recuperadora que lliga l'electró al nucli, de constant $m_0\omega_0^2$

⁵En proposar aquest model encara es desconeixia l'existència de l'electró i del nucli atòmic. Lorentz únicament postulà el comportament de dipol oscil·lant de l'àtom, sense saber-ne l'estructura.

⁶En realitat s'hauria de considerar la massa reduïda del sistema electró-nucli, però l'aproximació és vàlida donat que la massa de l'electró es molt més petita que la del nucli.

1.2. Models dispersius

(on ω_0 és la freqüència natural de la molla que representa la força de lligam nucli-electró) i una força d'esmoreïment del moviment de l'electró, caracteritzada per una constant γ . L'equació del desplaçament x de l'electró en la direcció del camp es pot escriure com:

$$m_0 \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} + m_0 \gamma \frac{\partial x}{\partial t} + m_0 \omega_0^2 x = -eE \quad (1.26)$$

Per a camps oscil·latoris del tipus $E = E_0 \exp(-i\omega t)$ la solució de l'equació 1.26 és:

$$x(t) = X_0 \exp(-i\omega t) \quad (1.27)$$

que permet trobar X_0 com:

$$X_0 = \frac{\frac{-eE_0}{m_0}}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (1.28)$$

El desplaçament dels electrons de la posició d'equilibri produeix un moment dipolar variant amb el temps $p(t)$. Així, si el medi conté \aleph àtoms per unitat de volum, la contribució dels electrons lligats a la polarització del medi esdevé:

$$P = \aleph p = -\aleph e x = \frac{\aleph e^2}{m_0} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} E_0 \exp(-i\omega t) \quad (1.29)$$

Per altra banda, l'equació constitutiva 1.8 permet escriure:

$$D = \epsilon_0 \epsilon_r E = \epsilon_0 E + P_{total} = \epsilon_0 E + P_{electrons \text{ lligats}} + P_{medi} \quad (1.30)$$

on s'ha separat la contribució a la polarització en dues parts: la dels electrons lligats, donada per l'equació 1.29 ($P_{electrons \text{ lligats}}$) i la polarització deguda a altres mecanismes (P_{medi}). Aquesta expressió permet establir la dependència de la funció dielèctrica complexa amb la freqüència (considerant un medi no conductor i per tant $\epsilon^* = \epsilon_r$):

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\aleph e^2}{m_0 \epsilon_0} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (1.31)$$

on ϵ_∞ representa la contribucions a la funció dielèctrica complexa de P_{medi} . La forma explícita de les parts reals i imaginària de la funció dielèctrica complexa esdevé:

$$\epsilon_1 = \epsilon_\infty + \frac{\aleph e^2}{m_0 \epsilon_0} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \quad (1.32)$$

$$\epsilon_2 = \frac{\aleph e^2}{m_0 \epsilon_0} \frac{\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \quad (1.33)$$

A la Figura 1.2 es representen les dependències espectrals de les constants òptiques per a un oscil·lador de Lorentz. Es pot observar que la part imaginària de la funció dielèctrica complexa presenta la forma d'un pic centrat a ω_0 i amb amplada a mitja alçada igual a γ , essent nul·la a la resta de l'espectre: només per a valors de la freqüència del camp propers a la freqüència de ressonància el medi absorbeix energia de la radiació. En el coeficient d'extinció s'observa una dependència similar, però el pic està centrat a una freqüència lleugerament superior a ω_0 . La dependència de la part real és més complexa: per baixes freqüències ($\omega \ll \omega_0$) presenta un valor constant ϵ_s . A mesura que la freqüència del camp s'incrementa i s'acosta a ω_0 la part real de la funció dielèctrica complexa (i l'índex de refracció) augmenta fins a un màxim ($\omega = \omega_0 - \gamma/2$). És la regió de *dispersió normal*. Entorn de la freqüència de ressonància, tant la part real de la funció dielèctrica complexa com l'índex de refracció disminueixen amb la freqüència (*dispersió anòmala*) fins a un mínim de ϵ_1 a $\omega = \omega_0 + \gamma/2$. Per freqüències majors la part real tendeix asimptòticament cap a ϵ_∞ . Cal fer notar que la natura de l'oscil·lador afecta a la part real en un marge de freqüències molt més gran que a la part imaginària de les constants òptiques, és a dir, el fenomen de la dispersió de l'índex de refracció s'observa fins i tot lluny de les freqüències on el material és absorbent.

Efecte del camp local

En la deducció de les equacions de l'oscil·lador s'ha assumit que el camp que actua sobre l'electró és el camp aplicat. En realitat, caldria considerar el camp local, \vec{E}_{local} , que és el camp resultant de l'aplicació del camp extern i els camps de resposta creats per la polarització del medi. El tractament de Lorentz del camp local [1, 2] porta a:

$$\vec{E}_{local} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \quad (1.34)$$

on \vec{E} és el camp aplicat. Aquesta expressió permet relacionar la funció dielèctrica complexa (paràmetre macroscòpic) amb la *polaritzabilitat*, α_p (paràmetre microscòpic que relaciona la polarització amb el camp local, $\vec{P} = N\alpha_p\vec{E}_{local}$), a través de l'equació de *Clausius-Mosotti*:

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{N\alpha_p}{3\epsilon_0} \quad (1.35)$$

El resultat de tenir en compte el camp local en lloc de l'aplicat comporta considerar una

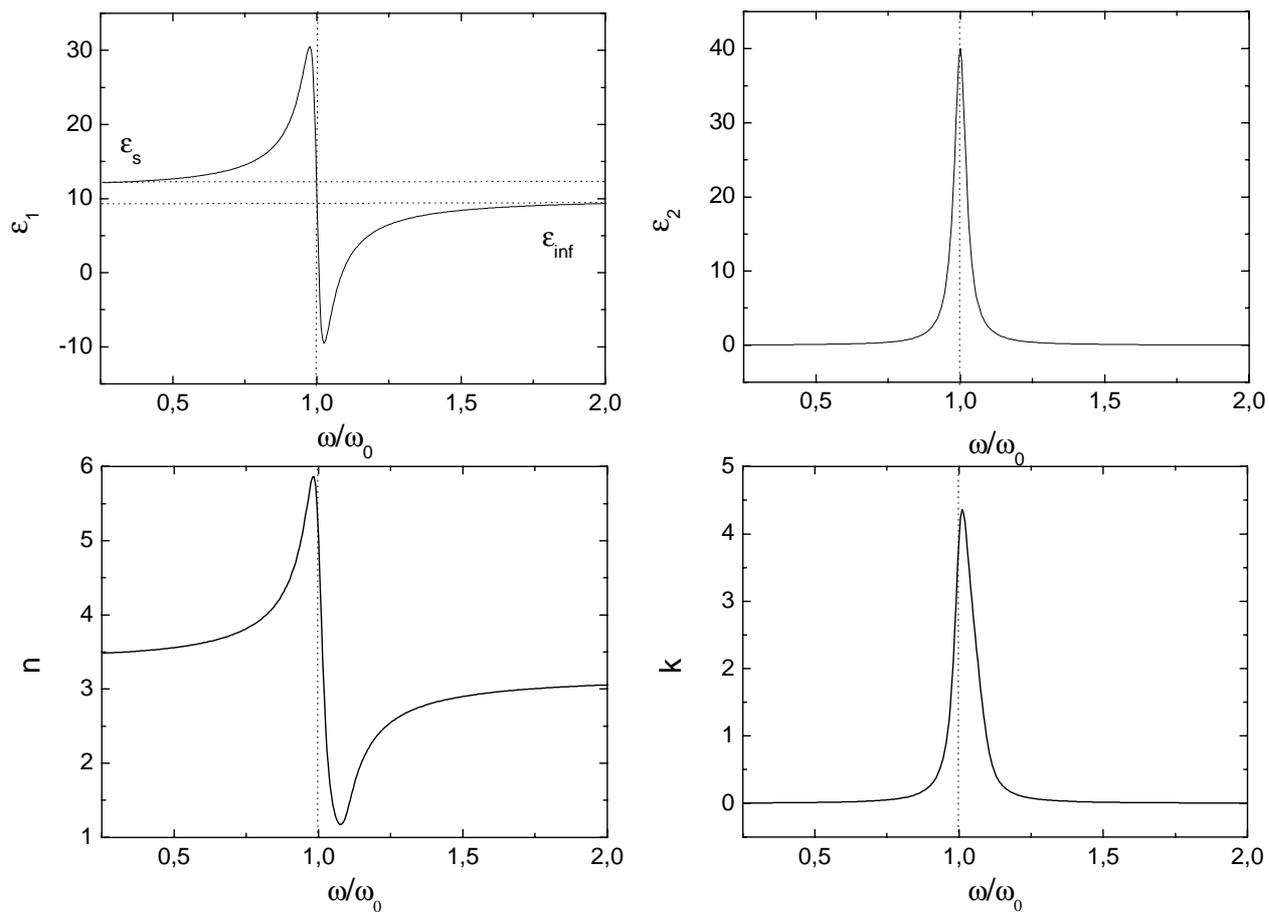


Figura 1.2: Espectres de la part real i imaginària de la funció dielèctrica complexa i de l'índex de refracció, per a valors de $N e^2 / m_0 \epsilon_0 = 100$ i $\gamma = 0.1 \omega_0$.

frequència ω'_0 enloc de ω_0 a les equacions 1.32 i 1.33 donada per [4]:

$$\omega'^2_0 = \omega^2_0 - \frac{Ne^2}{3m_0\epsilon_0} \quad (1.36)$$

Múltiples ressonàncies. Resultat quàntic

En general el medi pot presentar diverses ressonàncies amb freqüències característiques ω_j i amb diferents termes d'esmoreïment γ_j . Les diferents freqüències de ressonància corresponen a electrons situats a diferents nivells energètics (en el tractament clàssic, electrons lligats a l'àtom amb diferents forces elàstiques). En aquest cas, la funció dielèctrica complexa ve donada per:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{Ne^2}{m_0\epsilon_0} \frac{1}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega} \quad (1.37)$$

Des d'un punt de vista quàntic els fenòmens de ressonància consisteixen en l'absorció de la radiació que produeix una transició electrònica. La freqüència de ressonància ω_0 es determina per la diferència d'energia entre els estats final i inicial de l'electró ($\hbar\omega_{i \rightarrow f} = E_f - E_i$). L'ús de teoria de pertorbacions [2] condueix al mateix comportament qualitatiu que en el cas clàssic:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{Ne^2 f_{i \rightarrow f}}{m_0\epsilon_0} \frac{1}{\omega_{i \rightarrow f}^2 - \omega^2 - i\gamma_{i \rightarrow f}\omega} \quad (1.38)$$

on $f_{i \rightarrow f}$ és l'anomenada *intensitat de l'oscil·lador* i és proporcional a la probabilitat de transició entre els estats inicial i final. El resultat quàntic és molt similar al clàssic, llevat que la intensitat d'oscil·ladors corresponents a diferents transicions electròniques pot ésser diferent, fet que s'observa experimentalment.

1.2.2 Models aproximats

Prèviament al desenvolupament del model d'oscil·ladors de Lorentz, l'estudi de les propietats òptiques de materials havia originat diversos models paramètrics per tal de descriure la dispersió de les constants òptiques. Aquests models són en realitat equivalents al de Lorentz lluny de la zona d'absorció. La senzillesa i flexibilitat d'aquests models són l'origen de la seva ampla difusió en la caracterització de materials transparents.

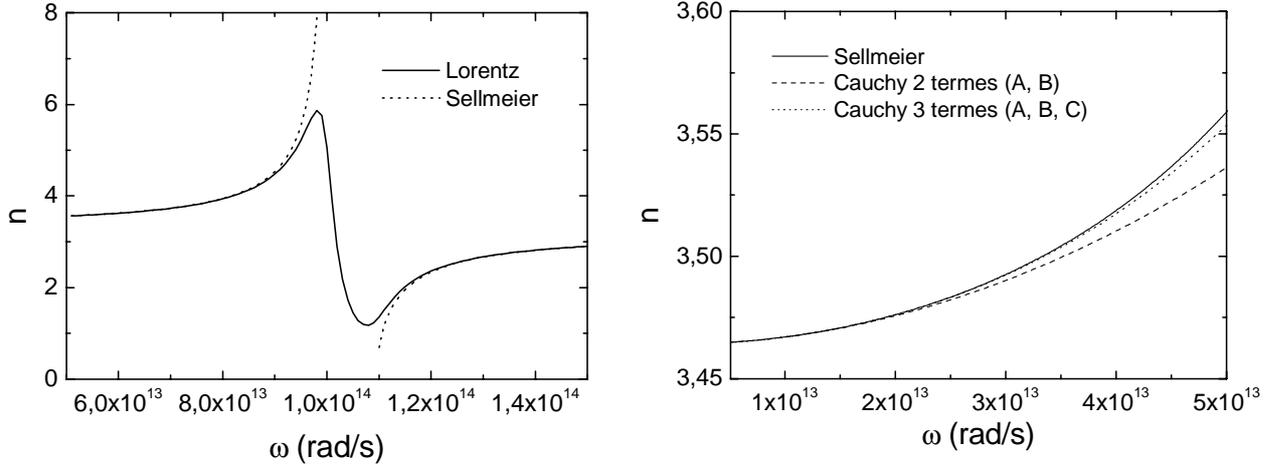


Figura 1.3: Comparació entre els models de Lorentz i Sellmeier (esquerra) i entre els models de Sellmeier i Cauchy (dreta). La simulació correspon al següents valors $\omega_0=100$ THz, $\gamma =5$ THz,

$$\aleph e^2/m\epsilon_0\omega_0^2=2 \text{ i } \epsilon_\infty = 10.$$

Model de Sellmeier

Aquest model proposat l'any 1871 [1] és força emprat per a la descripció de les constants òptiques dels materials lluny de les regions d'absorció. L'expressió per a l'índex de refracció complex esdevé:

$$n^2(\lambda) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{A_j \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_j^2} \quad (1.39)$$

$$k(\lambda) = 0 \quad (1.40)$$

L'equivalència entre els paràmetres de les equacions del oscil·lador 1.38 i del model de Sellmeier 1.39 es pot trobar aproximant $\gamma\omega \rightarrow 0$, que condueix a:

$$\lambda_j = \frac{2\pi c}{\omega_j} \quad (1.41)$$

$$A_j = \frac{\aleph e^2 f_j \lambda_j^2}{4\pi^2 \epsilon_0 m_0 c^2} \quad (1.42)$$

Model de Cauchy

Proposat l'any 1830 [1], és una de les fórmules més emprades per explicar la dispersió de l'índex de refracció quan aquesta no és molt elevada.

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (1.43)$$

El model de Cauchy es pot considerar com una aproximació del model de Sellmeier, si només es té en compte una ressonància i es realitza un desenvolupament en sèries de potències de l'expressió 1.39 amb el límit $\lambda_1/\lambda \ll 1$. L'aproximació dóna la següent equivalència entre paràmetres:

$$A = \sqrt{\epsilon_\infty + A_1} \quad (1.44)$$

$$B = \frac{A_1 \lambda_1^2}{2\sqrt{\epsilon_\infty + A_1}} \quad (1.45)$$

$$C = \frac{A_1 (4\epsilon_\infty + 3A_1) \lambda_1^4}{8(\epsilon_\infty + A_1)^{3/2}} \quad (1.46)$$

1.2.3 Electrons lliures: model de Drude

El model de Drude es fonamenta en la interacció de la radiació electromagnètica amb els electrons lliures, essent, per tant, apropiat pels metalls. En tractar-se d'electrons lliures, la força recuperadora que lliga l'electró al nucli és nul·la i per tant $\omega_0 = 0$. Així, de forma directa es pot obtenir les equacions de dispersió del model de Drude a partir de l'equació del oscil·lador de Lorentz 1.31:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (1.47)$$

on

$$\omega_p^2 = \frac{N e^2}{m_0 \epsilon_0} \quad (1.48)$$

essent ω_p l'anomenada *frequència de plasma*. De l'equació 1.47 es desprèn que la contribució dels electrons lliures és important per a freqüències baixes, mentre que desapareix per a freqüències elevades. El terme d'eixamplament γ és l'invers del *temps de relaxació* [5] amb valors típics que són de l'ordre de 10^{-14} s. Per tant, en el visible i l'ultraviolat ($\omega \gg \gamma$) es poden distingir dues situacions segons el valor de ω_p , típicament situat a l'ultraviolat⁷:

- Per a $\omega < \omega_p$ la funció dielèctrica complexa és real i negativa i, per tant, l'índex de refracció complex és imaginari pur. El camp electromagnètic no es pot propagar en el material i es per això que els metalls posseeixen una alta reflectivitat en el visible.

⁷Aquesta distinció es fa considerant que $\epsilon_\infty=1$. Si existeixen altres mecanismes de polarització a altes freqüències, com per exemple transicions interbanda, la quantitat significativa és la freqüència de plasma *apantallada*, $\hat{\omega}_p^2 = N e^2 / m_0 \epsilon_0 \epsilon_\infty$.

- Per a $\omega > \omega_p$, la funció dielèctrica complexa és real i positiva i el material es comporta com a un dielèctric pur (transparent). Aquest fet justifica la transparència dels metalls en l'ultraviolat.

En general el model de Drude descriu acuradament les propietats òptiques de metalls [6]. Existeixen, però, models més complexos basats en considerar que el temps de relaxació presenta una certa dependència amb la freqüència de la radiació electromagnètica [7].

1.2.4 Vibracions de la xarxa

Les vibracions col·lectives de la xarxa cristal·lina o *fonons* presenten les seves freqüències característiques a l'infraroig. Existeixen dos modes de vibració, l'*òptic* i l'*acústic*. Els fonons òptics posseeixen freqüències més elevades i poden ser excitats per la radiació electromagnètica. Per altra banda, els fonons també es poden classificar en *transversals* si els àtoms oscil·len perpendicularment a la direcció de propagació de la vibració de la xarxa o *longitudinals* si els àtoms oscil·len en la mateixa direcció en que la vibració es propaga. D'aquesta manera, per a un material cristal·lí que té N_a tipus diferents d'àtoms en la seva cel·la unitat, s'obtenen $3N_a$ branques que defineixen la dispersió dels fonons, és a dir, la dependència de la freqüència de vibració ω amb el vector d'ones de la propagació: 3 branques acústiques i $3N_a - 3$ branques òptiques.

Resposta dielèctrica

Quan la freqüència de la radiació electromagnètica coincideix amb algun dels modes de vibració de la xarxa, es pot produir l'acoblament fonó-fotó (*polaritó*). La dependència espectral de la funció dielèctrica complexa es pot deduir a partir de les equacions del moviment dels àtoms en el si de la xarxa. L'estudi de la cadena diatòmica lineal porta als mateixos resultats que per a xarxes tridimensionals (llevat que el nombre de branques és diferent). Així, suposant forces elàstiques caracteritzades per una constant K_a , que lliguen els ions de massa m_1 i m_2 de càrrega $+q$ i $-q$ respectivament, tal com es representa a la Figura 1.4, les equacions del desplaçament dels àtoms sota l'acció d'un camp oscil·lant $E = E_0 \exp(-i\omega t)$, es poden escriure com:

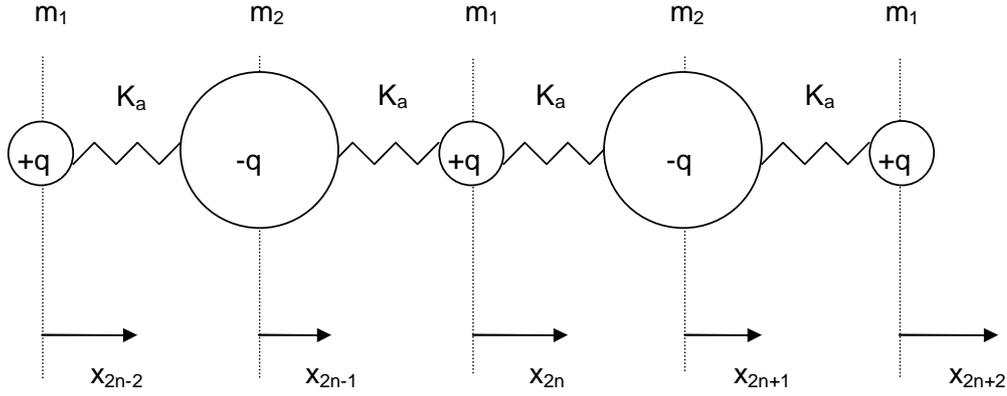


Figura 1.4: Esquema de forces entre ions en una cadena diatòmica lineal.

$$m_1 \frac{\partial^2 x_{2n}}{\partial t^2} = -K_a (x_{2n} - x_{2n-1}) - K_a (x_{2n} - x_{2n+1}) + qE_0 \exp(-i\omega t) \quad (1.49)$$

$$m_2 \frac{\partial^2 x_{2n+1}}{\partial t^2} = -K_a (x_{2n+1} - x_{2n}) - K_a (x_{2n+1} - x_{2n+2}) - qE_0 \exp(-i\omega t) \quad (1.50)$$

El desplaçament relatiu dels ions origina un dipol, el conjunt dels quals crea una densitat de polarització:

$$P = \aleph q (x_{2n+1} - x_{2n}) \quad (1.51)$$

on \aleph és la densitat de dipols i, de forma anàloga a l'anàlisi realitzada per a la polarització d'electrons lligats, es pot establir la següent expressió per a la funció dielèctrica (definint $\omega_T^2 = 2K_a/m$ i amb m la massa reduïda dels ions):

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\aleph q^2 / m \epsilon_0}{\omega_T^2 - \omega^2} \quad (1.52)$$

Relació de Lyddane-Sachs-Teller i banda de *Restrahlen*

Hom pot introduir la constant dielèctrica estàtica ($\omega = 0$):

$$\epsilon_s = \epsilon_\infty + \frac{\aleph q^2 / m \epsilon_0}{\omega_T^2} \quad (1.53)$$

el que permet expressar la dependència espectral de la funció dielèctrica complexa com:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \omega_T^2 \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{\omega_T^2 - \omega^2} = \frac{\epsilon_s \omega_T^2 - \epsilon_\infty \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2} \quad (1.54)$$

D'aquesta expressió es pot definir la freqüència ω_L tal que la funció dielèctrica complexa s'anul·la:

$$\omega_L^2 = \frac{\epsilon_s}{\epsilon_\infty} \omega_T^2 \quad (1.55)$$

L'equació 1.55 es coneix amb el nom de *relació de Lyddane-Sachs-Teller* [8] i permet escriure la funció dielèctrica complexa com:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty \frac{\omega^2 - \omega_L^2}{\omega^2 - \omega_T^2} \quad (1.56)$$

És a dir, la funció dielèctrica té un zero a ω_L i un pol a ω_T . Entre els valors d'aquestes freqüències, la funció dielèctrica complexa és negativa i, per tant, l'índex de refracció complex és imaginari pur. És a dir, les ones no es poden propagar en el medi i es produeix una reflexió total de la radiació incident. Aquesta regió espectral entre ω_L i ω_T (que coincideixen respectivament amb les freqüències característiques dels fonons òptics longitudinals i transversals corresponents a un vector d'ones igual a 0) es coneix com banda residual o de *Reststrahlen*. Rígidament, la funció dielèctrica complexa ha d'incloure un terme d'esmoreïment γ , pel fet que els fonons tenen un vida finita (de l'ordre dels picosegons) degut a anharmonicitats del cristall. Considerant aquest terme d'esmoreïment, la funció dielèctrica complexa esdevé formalment idèntica al model de Lorentz per a transicions atòmiques:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\mathfrak{N}q^2/m\epsilon_0}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (1.57)$$

i per tant a la banda de *Reststrahlen* la funció dielèctrica complexa presenta una component imaginària no nul·la, i l'índex de refracció complex no és imaginari pur.

El model de l'oscil·lador és sovint insuficient per a la correcta descripció de les constants òptiques d'acord amb els fenòmens d'interacció entre fonons i radiació electromagnètica. La principal discrepància entre la predicció teòrica i les observacions experimentals es dona en la forma de l'eixamplament de les bandes d'absorció [9]. La factorització de la funció dielèctrica complexa expressada a través de 1.55 i la seva relació amb les freqüències característiques va ser utilitzada per F. Gervais [10] per proposar una modificació del model d'oscil·ladors:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty \frac{\omega^2 - \omega_L^2 + i\gamma_L\omega}{\omega^2 - \omega_T^2 + i\gamma_T\omega} \quad (1.58)$$

on γ_L i γ_T representen dos termes distints d'esmoreïment.

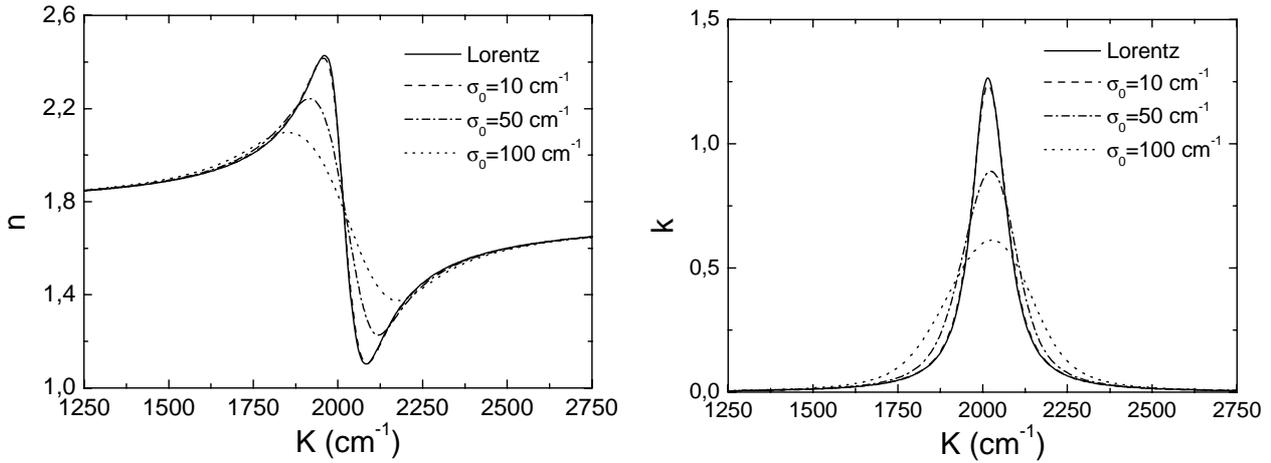


Figura 1.5: Comparació entre els models de Lorentz i Gauss per a amplitudes de distribució d'oscil·ladors (σ_0) de 10, 50, i 100 cm^{-1} . La simulació correspon a $\epsilon_\infty = 3$, $\omega_p = 10^3 \text{ cm}^{-1}$ i $\gamma = 100 \text{ cm}^{-1}$.

Model de Gauss

Les discrepàncies entre el model teòric d'oscil·ladors i les observacions experimentals són especialment evidents en el cas de materials amorfs, degut a que no es pot aplicar l'existència d'ordre de llarg abast en el que es fonamenta la vibració col·lectiva de la xarxa. El model de Gauss fou proposat per R. Brendel i D. Bormann [11] per tal de realitzar una descripció més acurada de la forma de les bandes d'absorció vibracionals obtingudes experimentalment en sòlids amorfs (tot i que d'altres autors han utilitzat una formulació similar [12]). El model assumeix una distribució gaussiana d'oscil·ladors per unitat de freqüència, d'amplada σ_0 i centrada entorn a una freqüència característica ω_0 . Aquesta distribució permet expressar la funció dielèctrica complexa com:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_0} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{(x-\omega_0)^2}{2\sigma_0^2}\right) \frac{\omega_p^2}{x^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} dx \quad (1.59)$$

En el límit en que $\sigma_0 \rightarrow 0$ el model equival al de l'oscil·lador clàssic. A la Figura 1.5 es comparen tots dos models per a diferents valors de σ_0 . Des del punt de vista computacional cal esmentar que aquesta expressió té solució analítica que requereix el càlcul de la funció error. El mateix autor proposà una aproximació a la integral que permet agilitzar notablement el càlcul [13] i que s'ha utilitzat en el present treball.

1.2.5 Transicions interbanda: models quàntics

Els nivells d'energia dels àtoms aïllats consisteixen en sèries d'estats discrets i cada una de les possible transicions entre aquests estats pot ésser modelitzada amb el model clàssic de Lorentz. En canvi, en els sòlids el diagrama energètic consisteix en *bandes*, i les transicions no són entre estats discrets sinó entre un continu d'energies. Per a la modelització de les constants òptiques es requereix per tant del coneixement de l'estructura de bandes del material i en conseqüència cal realitzar un tractament quàntic.

Existeixen multitud de models per a la descripció de les propietats òptiques en freqüències entorn de les transicions interbanda arran dels múltiples estudis de les propietats físiques dels semiconductors, donat el seu elevat interès tecnològic. Un dels procediments habitual consisteix a trobar la dependència espectral del coeficient d'absorció a partir de la probabilitat de transició quàntica, que ve donada per la regla d'or de Fermi[3]

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 g(\hbar\omega) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (1.60)$$

on E_f i E_i són l'energia dels estats final (f) i inicial (i) de l'electró. M és l'element de matriu que relaciona aquests dos estats i $g(\hbar\omega)$ és la *densitat conjunta d'estats*. El càlcul del coeficient d'absorció requereix considerar totes les possibles transicions, llavors la part imaginària de la funció dielèctrica complexa es pot expressar com [6]:

$$\epsilon_2(\omega) \propto \frac{1}{\omega^2} \int_{1zB} |M|^2 g(K) dK \quad (1.61)$$

on K és el vector d'ones i la integral s'estén a la primera zona de Brillouin ($1zB$). La part real de la funció dielèctrica complexa s'obté llavors a través de les relacions de Kramers-Kronig. Les contribucions més significatives a la integral 1.61 es donen en els *punts crítics* [14], valors de K en els que la densitat conjunta d'estats té un extrem. Així un dels models més senzills considera la contribució d'un oscil·lador per a cada punt crític de l'estructura de bandes del material [15].

Sovint els models basats en tractaments quàntics depenen d'un elevat nombre de paràmetres per tal de definir les dependències de les constants òptiques amb l'estructura de bandes del material. Un ample recull de distints models que han aparegut en els darrers anys es pot trobar a [15]. Alternativament, alguns autors han proposat models empírics

o semi-empírics per a les constants òptiques, sovint més senzills i capaços de realitzar una acceptable descripció de les dades experimentals. En aquest sentit destaca el model suggerit per T. Yamaguchi [16] per a materials amorfs.

En els següents apartats s'introdueixen alguns dels models que s'han emprat amb major èxit en l'estudi dels semiconductors amorfs i que donada la seva difusió s'han utilitzat també per a la modelització d'altres tipus de materials.

Model de Forouhi-Bloomer

Aquest model, proposat per A. R. Forouhi i I. Bloomer [17], és un intent de donar una expressió compacta per a les propietats òptiques dels materials amorfs (tot i que posteriorment els mateixos autors el van utilitzar també per a materials cristal·lins [18]) en un ample marge d'energies. El model es fonamenta en el càlcul del coeficient d'extinció a partir de la probabilitat de transició electrònica. El plantejament teòric té en compte la vida mitja finita de l'estat excitat i pel càlcul de la densitat conjunta d'estats, s'assumeix que les bandes d'estats energètics són parabòliques. El coeficient d'extinció resultant és:

$$k(E) = \frac{A(E - E_g)^2}{E^2 - BE + C} \quad (1.62)$$

on la constant A es relaciona amb la probabilitat de transició, B amb la separació entre bandes d'energia, C amb la vida mitja de l'estat excitat i E_g és l'energia llindar (*gap*) per a que es produeixin transicions interbanda. A partir d'aquesta expressió es pot deduir la dependència de l'índex de refracció a través de les relacions de Kramers-Kronig:

$$n(E) = n_\infty + \frac{B_0E + C_0}{E^2 - BE + C} \quad (1.63)$$

on

$$B_0 = \frac{A}{Q} \left[-\frac{B^2}{2} + E_g B - E_g^2 + C \right] \quad (1.64)$$

$$C_0 = \frac{A}{Q} \left[(E_g^2 + C) \frac{B}{2} - 2E_g C \right] \quad (1.65)$$

$$Q = \frac{\sqrt{4C - B^2}}{2} \quad (1.66)$$

L'extensió dels mateixos autors a materials cristallins consisteix en considerar contribucions equivalents a la de l'equació 1.62 per a cada punt crític de l'estructura de bandes:

$$k(E) = \sum_{i=1}^q \frac{A_i}{E^2 - B_i E + C_i} (E - E_g)^2 \quad (1.67)$$

$$n(E) = n_\infty + \sum_{i=1}^q \frac{B_{0i} E + C_{0i}}{E^2 - B_i E + C_i} \quad (1.68)$$

on q indica el nombre de punts crítics.

Model de Tauc-Lorentz

El model de Forouhi-Bloomer ha estat amplament aplicat per a la modelització de les constants òptiques d'un gran nombre de materials, però per alguns casos ha resultat inadequat. Per altra banda, a la deducció de les equacions, existeixen alguns aspectes incorrectes:

- Per sota de l'energia llindar (E_g) el model presenta un coeficient d'extinció distint de zero, fet que no es pot explicar considerant únicament les transicions interbanda.
- Quan $E \rightarrow \infty$ el coeficient d'extinció tendeix a un valor constant. En realitat s'observa que $k(E) \rightarrow 0$ (experimentalment sovint com $1/E^3$).
- Tot i emprar les relacions de Kramers-Kronig per a la deducció de l'índex de refracció, el coeficient d'extinció no compleix $k(E) = -k(-E)$ (simetria d'inversió temporal) que es requereix en l'aplicació de les equacions de Kramers-Kronig.

G. E. Jellison i F. A. Modine [19, 20] van proposar una nova parametrització de la dependència de les constants òptiques de materials amorfs basant-se en els treballs de Tauc [21], que proposà, a partir de la modelització la densitat conjunta d'estats, la següent expressió per a la funció dielèctrica complexa:

$$\epsilon_2 = A_T \frac{(E - E_g)^2}{E^2} \quad (1.69)$$

on A_T és una constant associada a la probabilitat de transició i E_g és l'energia llindar per a que es produeixin transicions interbanda (*gap* òptic). El model de Tauc-Lorentz consisteix bàsicament en multiplicar l'equació 1.69 pel model clàssic de l'oscillador de Lorentz, tenint

en compte doncs, per una banda, la densitat conjunta d'estats, i per l'altra, l'eixamplament associat a una única transició electrònica. La part imaginària de la funció dielèctrica complexa resulta:

$$\epsilon_2(E) = \frac{AE_0C(E-E_g)^2}{(E^2-E_0^2)^2+C^2E^2} \frac{1}{E} \quad E > E_g$$

$$= 0 \quad E \leq E_g$$

(1.70)

La part real de la funció dielèctrica complexa, igual que en el model de Forouhi-Bloomer, s'obté a partir de les relacions de Kramers-Kronig:

$$\begin{aligned} \epsilon_1(E) = & \epsilon_\infty + \frac{AC}{\pi\zeta^4} \frac{a_{ln}}{2\alpha E_0} \ln \frac{E_0^2 + E_g^2 + \alpha E_g}{E_0^2 + E_g^2 - \alpha E_g} \\ & - \frac{A}{\pi\zeta^4} \frac{a_{atan}}{E_0} \left[\pi - \arctan \frac{2E_g + \alpha}{C} + \arctan \frac{-2E_g + \alpha}{C} \right] \\ & + 2 \frac{AE_0}{\pi\zeta^4 \alpha} E_g (E^2 - \gamma^2) \left[\pi + 2 \arctan 2 \frac{\gamma^2 - E_g^2}{\alpha C} \right] \\ & - \frac{AE_0C}{\pi\zeta^4} \frac{E^2 + E_g^2}{E} \ln \frac{|E - E_g|}{E + E_g} \\ & + 2 \frac{AE_0C}{\pi\zeta^4} E_g \ln \frac{|E - E_g| (E + E_g)}{\sqrt{(E_0^2 - E_g^2)^2 + E_g^2 C^2}} \end{aligned}$$

(1.71)

amb

$$a_{ln} = (E_g^2 - E_0^2) E^2 + E_g^2 C^2 - E_0^2 (E_0^2 + 3E_g^2) \quad (1.72)$$

$$a_{atan} = (E^2 - E_0^2) (E_0^2 + E_g^2) + E_g^2 C^2 \quad (1.73)$$

$$\zeta^4 = (E^2 - \gamma^2)^2 + \frac{\alpha^2 C^2}{4} \quad (1.74)$$

$$\alpha = \sqrt{4E_0^2 - C^2} \quad (1.75)$$

$$\gamma = \sqrt{E_0^2 - C^2/2} \quad (1.76)$$

Cal remarcar que el model de Tauc-Lorentz no es dedueix de l'aplicació rigorosa del tractament quàntic de la funció dielèctrica complexa sinó que es fonamenta en d'altres resultats per parametritzar-la.

Model d'Urbach

En les formulacions per modelitzar les transicions interbanda cal esperar que si la freqüència de la radiació electromagnètica correspon a una energia menor que la del *gap* no és possible generar transicions entre bandes i, per tant, l'absorció ha de ser nul·la. Experimentalment s'observa que existeix un certa absorció per energies inferiors a aquest llindar, degut a altres efectes [6] que no corresponen a transicions interbanda (per exemple degut a estats localitzats dins la banda prohibida generats per defectes i impureses o a excitons). Per a molts materials, per energies inferiors a la del *gap* el coeficient d'absorció obeeix la següent dependència, proposada per Urbach [22]:

$$\frac{d \log \alpha}{d\nu} = -\frac{1}{k_a T} \quad (1.77)$$

on ν és la freqüència de la radiació incident, T és la temperatura i k_a una constant fenomenològica. La dependència exponencial del coeficient d'absorció conduí a l'ús generalitzat de la següent expressió pel coeficient d'extinció:

$$k(\lambda) = k_A \exp \frac{k_B}{\lambda} \quad (1.78)$$

on k_A i k_B són els paràmetres del model⁸. Sovint aquesta expressió es combina amb les de Cauchy o Sellmeier per descriure les constants òptiques de materials que presenten un nivell d'absorció feble, si bé el domini espectral d'interès no és gaire proper a les transicions interbanda.

⁸Amb freqüència es fa referència a aquesta expressió com a l'expressió d'Urbach.

1.3 Medis heterogenis

En els models dispersius abans descrits es considera que el medi es homogeni. Sovint els medis que es volen estudiar consisteixen en barreges de diferents components o fases. En l'àmbit de les capes primes, són els casos per exemple de les capes poroses, de les regions interfacials entre capes o la rugositat de la superfície, en els quals el material dipositat es barreja amb l'aire o altres materials. En qualsevol cas, el medi presenta un comportament que no es correspon exactament a cap de les fases que el formen.

En general s'assumeix que les fases consisteixen en microestructures prou grans per a mantenir de forma local les seves propietats i prou petites comparades amb la longitud d'ona de la radiació incident, de tal manera que el medi és microscòpicament heterogeni però macroscòpicament homogeni (el que sovint equival a unes dimensions de les microestructures de les fases que componen la barreja de l'ordre de 3-30 nanòmetres [23]). Això permet tractar el medi inhomogeni com un medi homogeni *efectiu*. S'han desenvolupat diverses teories per descriure les propietats de les barreges de fases, conegudes com a teories d'aproximació del medi efectiu (*effective medium approximation*, EMA) [24].

Aquestes teories es fonamenten en l'equació de Clausius-Mosotti (1.35) que relaciona les propietats microscòpiques amb les macroscòpiques i que es pot generalitzar per al cas de tenir diverses fases:

$$\frac{\epsilon - \epsilon_h}{\epsilon + y\epsilon_h} = \sum_j f_j \frac{\epsilon_j - \epsilon_h}{\epsilon_j + y\epsilon_h} \quad (1.79)$$

on ϵ és la funció dielèctrica complexa del medi efectiu, ϵ_h es refereix a la matriu on les fases es barregen (*host*) i f_j i ϵ_j indiquen la fracció volúmica i la funció dielèctrica complexa de cada una de les fases. El paràmetre y és l'anomenat factor d'apantallament (*screening*) que té en compte la forma de les microestructures de les fases que componen la barreja. El paper rellevant de la forma de les microestructures ve donat per l'acumulació de càrrega en les regions de separació de fases, el que origina un apantallament del camp elèctric. Així, per un apantallament total del camp elèctric y esdevé 0, i quan no hi ha apantallament, $y = \infty$. Per a microestructures de forma esfèrica, $y=2$, que correspon al cas més senzill, donat que el medi presenta llavors un comportament isòtrop. En general, si les funcions dielèctriques de les diferents fases són similars, la composició juga un paper més important que la forma de

les microestructures [25]. A continuació es mencionen algunes de les teories més habituals de medi efectiu⁹:

Model de Lorentz-Lorenz

Aquesta expressió considera que les fases components estan barrejades a escala atòmica i que el medi on es barregen és el buit ($\epsilon_h = 1$)

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + y} = \sum_j f_j \frac{\epsilon_j - 1}{\epsilon_j + y} \quad (1.80)$$

Model de Maxwell-Garnett

El model de Maxwell-Garnett proposat el 1906 [27] considera que les fases no es troben barrejades a escala atòmica sinó que formen regions suficientment grans per tenir el seu propi comportament dielèctric. S'assumeix que una de les fases és molt més abundant que les altres i que per tant aquestes estan diluïdes en ella. D'aquesta manera la fase principal es pot considerar com el medi receptor ($\epsilon_h = \epsilon_a$)

$$\frac{\epsilon - \epsilon_a}{\epsilon + y\epsilon_a} = \sum_{j \neq a} f_j \frac{\epsilon_j - \epsilon_a}{\epsilon_j + y\epsilon_a} \quad (1.81)$$

Model de Bruggeman

Sovint es fa referència al model proposat per D. A. G. Bruggeman [28] com la teoria d'aproximació del medi efectiu. Contràriament a la formulació de Maxwell-Garnett, no es considera que cap de les fases està dissolta en una de principal, sinó que el medi receptor és el propi medi efectiu ($\epsilon_h = \epsilon$).

$$\sum_j f_j \frac{\epsilon_j - \epsilon}{\epsilon_j + y\epsilon} = 0 \quad (1.82)$$

⁹Cal esmentar que existeixen altres formulacions apropiades per a configuracions específiques de les microestructures que es barregen. En aquest sentit, es pot destacar la teoria de medi efectiu de Sen, Scala i Cohen (SSC) per a partícules metàl·liques recobertes per fases dielèctriques [26]).

Capítol 2

Caracterització òptica d'estructures multicapa

En aquest Capítol es presenta el procediment de caracterització òptica de materials en estructures de làmines plano-paral·leles que s'ha implementat en el programari de càlcul. Es descriuen els aspectes bàsics que han configurat el desenvolupament d'aquest procediment de caracterització: les propietats òptiques de les estructures de làmines plano-paral·leles, les tècniques experimentals habituals i el mètode d'inversió de dades experimentals.

La primera Secció s'inicia establint els conceptes fonamentals de l'òptica de les estructures multicapes, per descriure seguidament els diferents mètodes matemàtics per al càlcul de les seves propietats. Posteriorment s'analitza la influència del substrat en el comportament òptic d'aquestes estructures. En la segona Secció s'introdueixen les tècniques experimentals usades en aquest treball per a la caracterització d'estructures multicapa. La descripció es focalitza en els aspectes experimentals, limitacions i possibilitats de l'espectrofotometria i l'el·lipsometria. En la darrera Secció es presenta el mètode d'inversió de dades experimentals per a la determinació dels paràmetres que caracteritzen les estructures multicapa. Es mencionen els diferents tipus de mètodes existents, i seguidament es fa una descripció dels aspectes fonamentals del mètode desenvolupat en aquest treball: la modelització de la mostra, la definició d'una funció de mèrit i l'elecció d'un algoritme de minimització. El Capítol finalitza amb una repàs de l'evolució de la recerca en caracterització òptica de materials al *Laboratori d'Òptica* i amb la presentació del programari de càlcul.

2.1 Òptica de multicapes

2.1.1 Estructures multicapa. Conceptes bàsics

Es defineix una *estructura multicapa* com un conjunt de m làmines (o capes) plano-paral·leles de gruix d_j , extensió infinita¹ i de diferents materials, cada un caracteritzat pel seu índex de refracció complex N_j (Figura 2.1). En aquesta definició [29] es considera que les làmines són isòtropes i homogènies², de tal manera que N_j és el valor de l'índex de refracció complex en tota l'extensió de la làmina. L'estructura es troba continguda entre els medis 0 (medi *incident*) i $m + 1$ (medi *emergent*) que en general s'identifiquen respectivament amb l'aire i el substrat.

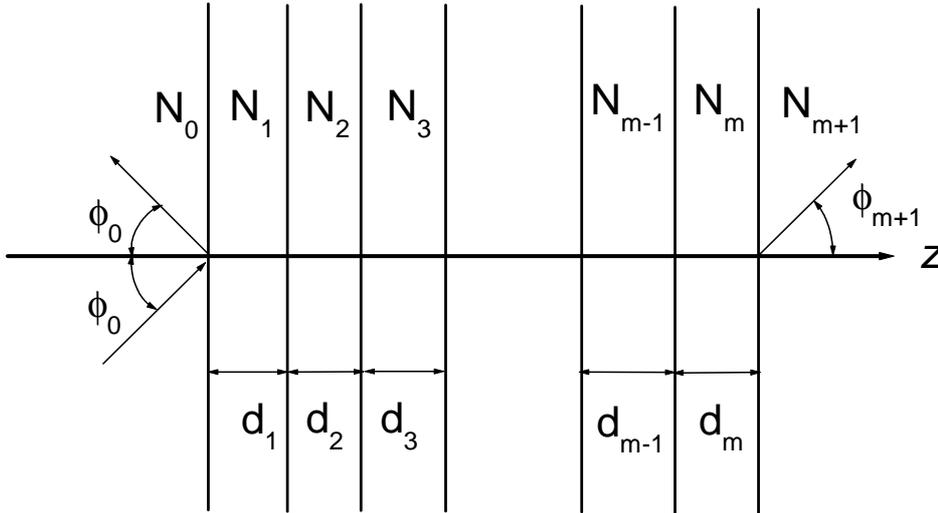


Figura 2.1: Esquema representatiu d'una estructura multicapa.

En incidir un feix de llum sobre una estructura multicapa amb un *angle d'incidència* ϕ_0 respecte a la normal a la superfície de separació entre el medi incident i l'estructura (eix z) es reflecteix un feix de llum, també amb angle ϕ_0 respecte a l'eix z i emergeix un feix transmès³ en el medi $m + 1$, amb un angle ϕ_{m+1} (la relació entre aquests angles ve donada

¹En realitat, d'extensió molt més gran que les dimensions del feix de llum incident.

²A la tercera Secció d'aquest Capítol s'introdueixen models per al tractament de capes inhomogènies i barreges de materials.

³En aquest treball no es consideren els possibles feixos dispersats (*scattering*) o emesos per les mostres.

2.1. Òptica de multicapes

per la llei d'Snell, $N_0 \sin(\phi_0) = N_{m+1} \sin(\phi_{m+1})$ ⁴). Els feixos incident, reflectit i transmès estan continguts en el mateix pla, anomenat *pla d'incidència*.

En el cas d'ones planes es poden definir els coeficients de *reflexió*, r (i *transmissió*, t) de l'estructura multicapa com:

$$r = \frac{E_r}{E_i} \quad (2.1)$$

$$t = \frac{E_t}{E_i} \quad (2.2)$$

on E_i , E_r i E_t representen les amplituds complexes del camp elèctric de l'ona incident, reflectida i transmesa, respectivament. Per tant, els coeficients r i t són quantitats complexes que indiquen la relació entre les amplituds i canvi de fase del camp elèctric de l'ona reflectida i transmesa respecte a la incident. En termes energètics es pot definir la *reflectància*, R , i la *transmitància*, T , de l'estructura multicapa com el quocient entre la intensitat de l'ona reflectida (o transmesa) i la intensitat de l'ona incident. Les intensitats es calculen a partir de les components del vector de Poynting normals a la superfície de separació.

$$R = \frac{I_r}{I_i} = rr^* \quad (2.3)$$

$$T = \frac{I_t}{I_i} = \frac{n_{m+1}}{n_0} tt^* \quad (2.4)$$

Complementàriament es defineix l'*absorbància* (A) com la fracció d'energia absorbida per l'estructura multicapa respecte a l'energia de l'ona incident. D'acord amb el principi de conservació d'energia es pot establir:

$$R + T + A = 1 \quad (2.5)$$

Els coeficients fins ara definits depenen de l'estat de polarització de l'ona incident. En general, es distingeixen els casos corresponents als estats de polarització s (amb el camp elèctric vibrant perpendicularment al pla d'incidència) i p (amb el camp elèctric vibrant paral·lelament al pla d'incidència) de l'ona incident⁵ (Figura 2.2). Aquests estats de polarització donen lloc a ones reflectides i transmeses amb el mateix tipus de polarització que

⁴Tot i l'aparença d'aquesta expressió complexa, les direccions de propagació sempre venen donades per angles reals [1].

⁵De la definició dels estats de polarització s i p es conclou que la distinció només es pot fer en els casos d'incidència obliqua ($\phi_0 \neq 0$).

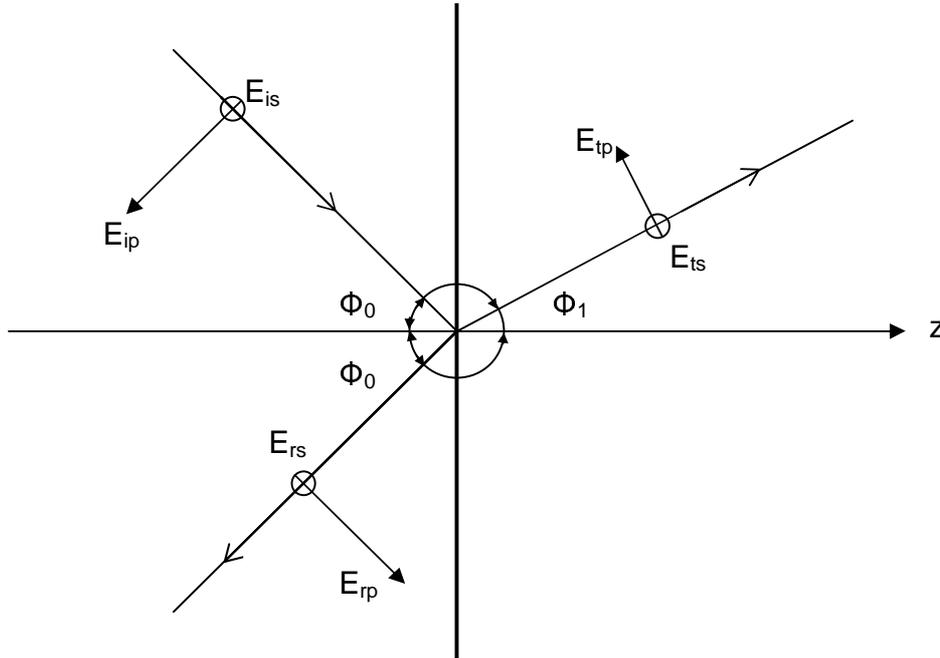


Figura 2.2: Representació del pla d'incidència i de les components s i p dels camps elèctrics incident, reflectit i transmès a una superfície de separació entre dos medis.

l'ona incident. Per altra banda aquests estats són ortogonals i per tant els altres estats de polarització es poden descompondre en components s i p . D'aquesta manera, en el cas més general d'una ona polaritzada el·lípticament amb amplituds relatives ω_s i ω_p referides a les direccions de les components s i p , les expressions per a la reflectància i la transmitància esdevenen:

$$R = \frac{\omega_p^2 R_p + \omega_s^2 R_s}{\omega_p^2 + \omega_s^2} \quad (2.6)$$

$$T = \frac{\omega_p^2 T_p + \omega_s^2 T_s}{\omega_p^2 + \omega_s^2} \quad (2.7)$$

on R_s i R_p (i T_s i T_p) indiquen la reflectància (i transmitància) considerant ones amb polaritzacions s i p respectivament.

2.1.2 Algoritmes de càlcul

Les ones reflectida i transmesa per una estructura multicapa són el resultat de la propagació del camp electromagnètic a l'interior de cada làmina i les reflexions i refraccions que es

produeixen a cada superfície de separació entre làmines. Com que en general el gruix de les làmines és inferior a la longitud de coherència de la radiació incident, els múltiples feixos reflectits i transmesos a cada superfície de separació interfereixen. El caràcter interferencial de les estructures multicapa és la base de les seves aplicacions en l'àmbit dels recobriments òptics [30].

Existeixen diversos algorismes que permeten realitzar el càlcul de les propietats òptiques de les estructures multicapa a partir de les propietats de cada làmina (gruix i índex de refracció complex). Tot i que els diversos mètodes es basen en les mateixes lleis de l'electromagnetisme, les múltiples formulacions presenten notables diferències en la simplicitat de les equacions o en termes de l'eficiència computacional. En els següents apartats es presenten i comparen els mètodes que s'han utilitzat en el present treball.

Mètode de les matrius de transferència

En el mètode de les *matrius de transferència* [31] es considera que el camp elèctric total a l'interior de la làmina j -èssima consisteix en dues ones planes propagant-se en sentits oposats, el progressiu (E^+) i el regressiu (E^-). Com s'ha esmentat, una ona incident en el medi 0 (E_0^+) donarà lloc a una ona reflectida en aquest medi (E_0^-) i una de transmesa en el medi $m+1$ (E_{m+1}^+). Donat el caràcter lineal que governa les equacions de propagació de la llum en un medi material i la continuïtat de les components tangencials del camp en les superfícies de separació dels medis, es pot escriure la relació entre el camp elèctric a la sortida ($m+1$) i a l'entrada (0) de l'estructura multicapa en forma matricial:

$$\begin{pmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{m+1}^+ \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

ja que com el medi $m+1$ es considera semi-infinit, no hi ha ona propagant-se en el sentit regressiu en aquest medi ($E_{m+1}^- = 0$).

La matriu S , anomenada *matriu d'scattering*, determina completament les propietats òptiques del sistema, permetent calcular els coeficients de reflexió i transmissió de l'estructura multicapa (equacions 2.1 i 2.2). Aquesta matriu pot expressar-se com a producte de les matrius d'*interfície*, (I), que descriuen les propietats entre els camps progressiu (+) i

regressiu (−) a banda i banda d'una superfície de separació, i de les matrius de làmina, (L), que relacionen el camp entre els extrems de cada làmina:

$$S = I_{01}L_1I_{12}L_2 \dots I_{j-1,j}L_jI_{j,j+1} \dots L_mI_{m(m+1)} \quad (2.9)$$

Les matrius d'interfície queden determinades a través dels coeficients de Fresnel ($r_{j,j+1}$, $t_{j,j+1}$) per a cada superfície de separació i per tant són diferents per a cada tipus de polarització [1], mentre que les matrius de làmina expressen la propagació de l'ona una distància d_j en un medi d'índex N_j :

$$I_{j,j+1} = \frac{1}{t_{j,j+1}} \begin{pmatrix} 1 & r_{j,j+1} \\ r_{j,j+1} & 1 \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

$$L_j = \begin{pmatrix} \exp i\beta_j & 0 \\ 0 & \exp -i\beta_j \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

on i és la unitat imaginària i el terme complex β_j és l'anomenat *factor de fase* i ve donat per:

$$\beta_j = \frac{2\pi d_j N_j}{\lambda} \cos \phi_j \quad (2.12)$$

on ϕ_j és l'angle que forma la direcció de propagació de l'ona progressiva amb l'eix z en la làmina j -èssima.

L'algoritme de càlcul es mostra esquemàticament a la part superior de la Figura 2.3. El principal avantatge d'aquest mètode rau en que els diferents fenòmens físics involucrats (propagació en medis homogenis, reflexió i refracció a cada superfície de separació) es veuen representats de forma independent a través de cada matriu [32, 33].

Mètode de les matrius característiques

El mètode matricial més emprat és el proposat per F. Abelès [34]. En aquest algoritme l'efecte de cada làmina queda representat per una matriu, anomenada *matriu característica*, que relaciona les components tangencials del camp elèctric i magnètic a les superfícies de separació de cada làmina. La matriu es pot escriure com [30]:

$$\begin{pmatrix} E_{j-1} \\ H_{j-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \beta_j & \frac{i}{\eta_j} \sin \beta_j \\ i\eta_j \sin \beta_j & \cos \beta_j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_j \\ H_j \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

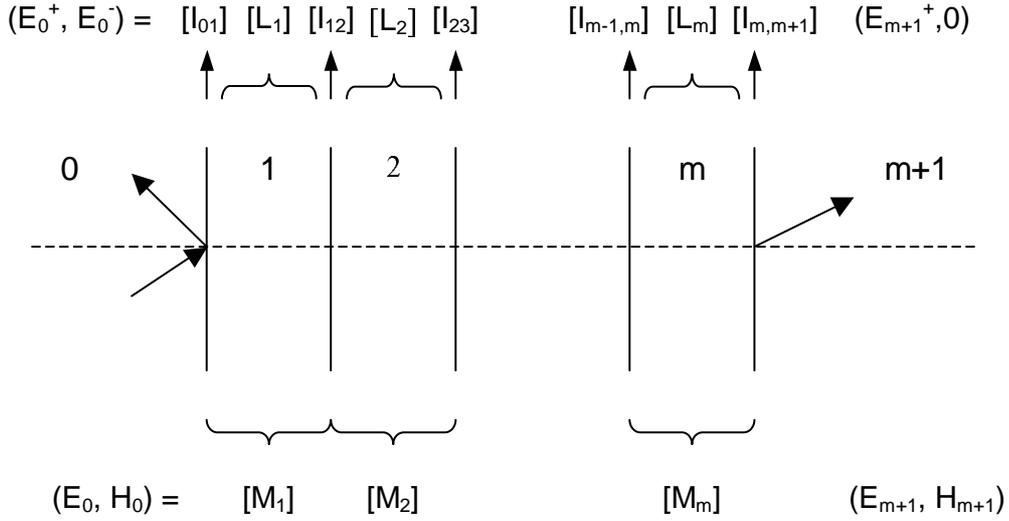


Figura 2.3: Esquema dels mètodes de matrius de transferència (part superior) i de matrius característiques (part inferior) que relacionen el camp a l'entrada i a la sortida de l'estructura multicapa a través del producte de diferents matrius.

on η és l'anomenat *índex de refracció complex generalizat*, que pren els següents valors segons el tipus de polarització:

$$\eta_j = N_j \cos \phi_j \quad (s) \quad (2.14)$$

$$= \frac{N_j}{\cos \phi_j} \quad (p) \quad (2.15)$$

De forma recursiva es poden relacionar les components tangencials del camp a l'entrada i a la sortida de l'estructura multicapa a través del producte de les matrius característiques de cada làmina:

$$\begin{pmatrix} E_0 \\ H_0 \end{pmatrix} = \left[\prod_{j=1}^m \begin{pmatrix} \cos \beta_j & \frac{i}{\eta_j} \sin \beta_j \\ i\eta_j \sin \beta_j & \cos \beta_j \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} E_{m+1} \\ H_{m+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{m+1} \\ H_{m+1} \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

A la part inferior de la Figura 2.3 es representa esquemàticament el mètode de càlcul. En aquest cas no s'obtenen les components progressives i regressives del camp elèctric, sinó les tangencials del camp elèctric i del magnètic, i els coeficients de reflexió i transmissió es poden calcular d'acord amb les següents expressions [35]:

$$r = \frac{2\eta_0}{\eta_0 a_{11} + \eta_{m+1} a_{22} + \eta_0 \eta_{m+1} a_{12} + a_{21}} \quad (2.17)$$

$$t = \frac{\eta_0 a_{11} - \eta_{m+1} a_{22} + \eta_0 \eta_{m+1} a_{12} - a_{21}}{\eta_0 a_{11} + \eta_{m+1} a_{22} + \eta_0 \eta_{m+1} a_{12} + a_{21}} \quad (2.18)$$

Aquest formalisme matricial permet analitzar directament l'efecte de cada làmina en les propietats òptiques de l'estructura multicapa. En incidència normal ($\phi_j=0$) i quan els materials són transparents ($N_j = n_j$), són d'especial interès els casos en que el gruix òptic de la làmina ($n_j d_j$) és un múltiple enter de $\lambda/4$, donat que la matriu de la làmina pren una forma molt senzilla. Quan el gruix òptic de la capa val $\lambda/4$ la capa s'anomena *làmina quart d'ona*, mentre que quan val $\lambda/2$ s'anomena *làmina mitja ona*. El disseny d'estructures multicapa sovint es fonamenta en els conceptes de làmines quarts d'ona i mitja ona [30].

Un altre avantatge que fa que aquest mètode sigui molt emprat en el disseny de recobriments òptics és que amb freqüència hi ha repeticions periòdiques de làmines en l'estructura multicapa i, per tant, el càlcul es pot reduir a potències de matrius. En aquest cas, la matriu resultant es pot calcular utilitzant polinomis de Chebyshev [35], reduint significativament el temps de càlcul.

El mètode de les matrius característiques independitza la contribució de cada làmina en l'estructura multicapa. Una variació en el gruix o en l'índex de refracció complex d'una làmina només afecta a la matriu corresponent. Aquest fet, junt amb l'ús d'un nombre més reduït de matrius per a la completa descripció del sistema, fa del mètode de les matrius característiques un algoritme més eficient des del punt de vista computacional que el mètode de les matrius de transferència.

Mètode de superposició

Aquest mètode [29] està basat en el càlcul recursiu dels coeficients de reflexió i transmissió parcials de l'estructura multicapa. Aquests es calculen progressivament començant pel medi més proper a l'emergent i incloent a cada nou pas una làmina més externa, tal i com s'obté el dipòsit de l'estructura multicapa. L'esquema del mètode es representa a la Figura 2.4.

Les equacions que permeten obtenir els coeficients de forma progressiva són:

$$r_{j-1} = \frac{\exp(-2i\beta_j)(F_j - r_j) - F_j(1 - F_j r_j)}{F_j \exp(-2i\beta_j)(F_j - r_j) - (1 - F_j r_j)} \quad (2.19)$$

$$t_{j-1} = \frac{(F_j^2 - 1)t_j \exp(-i\beta_j)}{F_j \exp(-2i\beta_j)(F_j - r_j) - (1 - F_j r_j)} \quad (2.20)$$

on

$$F_j = \frac{n_0 - \eta_j}{n_0 + \eta_j} \quad (2.21)$$

on η és l'índex de refracció generalitzat que ve donat per les equacions 2.14 i 2.15 per a cada tipus de polarització. Es pren com a punt de partida de l'algoritme els coeficients de reflexió i transmissió de la superfície de separació entre el medi incident i el substrat, és a dir:

$$r_m = F_{m+1} \quad (2.22)$$

$$t_m = \frac{2\sqrt{n_0 \operatorname{Re}(\eta_{m+1})}}{n_0 + \eta_{m+1}} \quad (2.23)$$

En comparació amb els mètodes basats en el càlcul matricial, les expressions resultants són més complexes i es perd la independència dels paràmetres de cada làmina a través de la seva matriu corresponent. En contrapartida, el mètode de superposició ofereix un elevat estalvi computacional, ja que es redueix el nombre de quantitats complexes que cal calcular respecte dels mètodes matricials.

Cal esmentar que existeixen també altres mètodes recursius similars per al càlcul de les propietats òptiques d'estructures multicapa, com els basats en el concepte d'*admitància* [29], definida com el quocient entre les components tangencials del camp magnètic i el camp elèctric.

2.1.3 Efectes del substrat no semi-infinit

En els anteriors tractaments dels sistemes multicapa s'ha considerat el substrat (medi emergent) com un medi semi-infinit. A la pràctica [30] el substrat té un gruix finit, amb una cara posterior (respecte a la d'incidència de la llum) que reflecteix part de l'energia que hi arriba i que per tant influeix en el comportament òptic de l'estructura multicapa. Donat el gruix del substrat (generalment major que la longitud de coherència de la radiació incident) els feixos reflectits a les seves cares no interfereixen, és a dir, no se sumen en amplitud (com en les capes primes) sinó en intensitat. A la Figura 2.5 es representen les intensitats dels diferents feixos que contribueixen a les propietats òptiques d'una mostra per al cas més general d'un substrat recobert a totes dues cares per estructures multicapa.

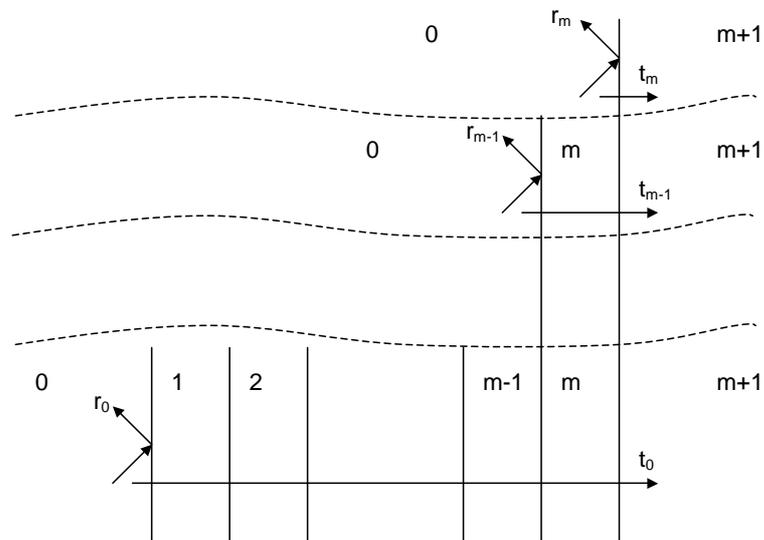


Figura 2.4: Esquema del mètode de superposició per al càlcul de les propietats òptiques d'estructures multicapa.

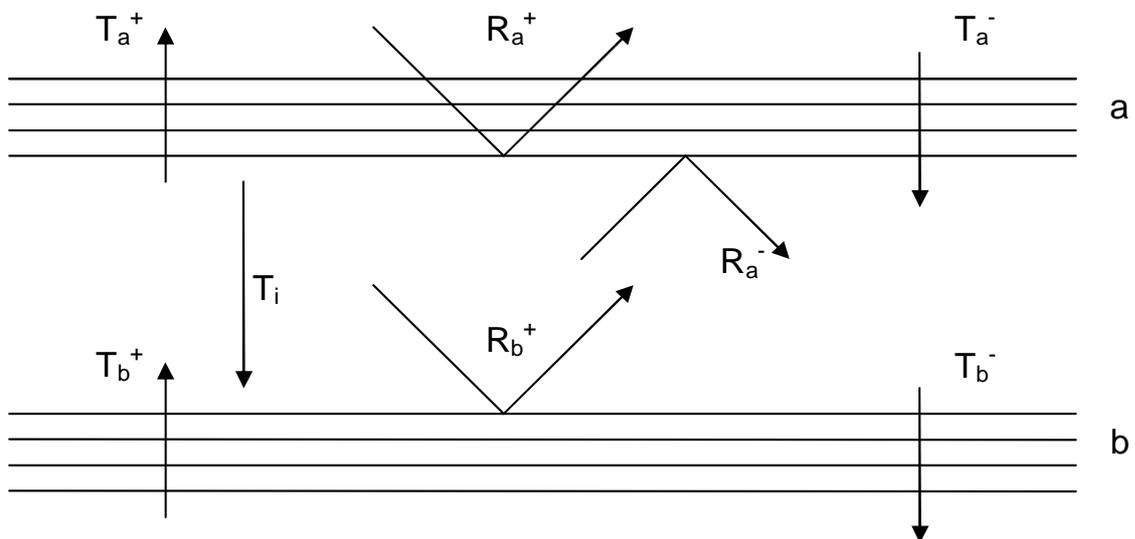


Figura 2.5: Esquema de les reflexions internes a les cares del substrat. S'ha representat el cas més general, on ambdues cares del substrat (a i b) estan recobertes per làmines.

2.1. Òptica de multicapes

El terme T_i és la *transmitància interna* del substrat, que ve donada per

$$T_i = \exp(-\alpha_s d_s) \quad (2.24)$$

on d_s és el gruix del substrat i α_s el coeficient d'absorció del substrat. Assumint que els substrats presenten cares perfectament plano-paral·leles i que la llum incideix sobre la cara 'a', a la reflectància calculada amb els mètodes desenvolupats a 2.1.2 (R_a^+ en l'esquema de la Figura 2.5) cal afegir-hi la contribució dels diferents feixos reflectits a les cares interiors del substrat:

$$\begin{aligned} R = R_a^+ + T_a^- T_i R_b^+ T_i T_a^+ + T_a^- T_i R_b^+ T_i R_a^- T_i R_b^+ T_i T_a^+ + \\ + T_a^- T_i R_b^+ T_i R_a^- T_i R_b^+ T_i R_a^- T_i R_b^+ T_i T_a^+ + \dots \end{aligned} \quad (2.25)$$

i equivalentment per a la transmitància es troba:

$$T = T_a^- T_i T_b^- + T_a^- T_i R_b^+ T_i R_a^- T_i T_b^- + T_a^- T_i R_b^+ T_i R_a^- T_i R_b^+ T_i R_a^- T_i T_b^- + \dots \quad (2.26)$$

Aquestes expressions corresponen a progressions geomètriques que permeten escriure la transmitància i la reflectància d'una forma més compacta:

$$R = R_a^+ + \frac{T_a^- T_i^2 R_b^+}{1 - T_i^2 R_b^+ R_a^-} \quad (2.27)$$

$$T = \frac{T_a^- T_b^- T_i}{1 - T_i^2 R_b^+ R_a^-} \quad (2.28)$$

on s'ha utilitzat $T_a = T_a^+ = T_a^-$ i $T_b = T_b^+ = T_b^-$ ⁶.

- Quan el substrat és absorbent $T_i \approx 0$ i es pot assumir que és un medi semi-infinit i per tant $R = R_a^+$. També es pot considerar el substrat com semi-infinit en els casos en els que intencionadament les seves cares són molt poc plano-paral·leles o molt rugoses i per tant els múltiples feixos reflectits a la cara posterior es dispersen i no se sumen al feix principal.

⁶Aquesta propietat es pot deduir de les expressions del coeficient de transmissió. En canvi, en general no es compleix $R_a^+ = R_a^-$, excepte en els casos en que els materials són transparents.

- Per als casos en que el substrat és transparent o molt poc absorbent ($T_i \approx 1$) i les seves cares no són perfectament plano-paraleles, en general només alguns dels feixos reflectits a les cares del substrat se sumen al feix principal. Si només es té en compte la primera reflexió a la cara posterior del substrat, les expressions 2.27 i 2.28 esdevenen:

$$R = R_a^+ + T_a^2 T_i^2 R_b^+ \quad (2.29)$$

$$T = T_a T_b T_i \quad (2.30)$$

Les diferències entre aquestes darreres expressions i les equacions 2.27 i 2.28 són especialment significatives quan el substrat presenta un alt contrast d'índex de refracció amb el medi que l'envolta. A la Figura 2.6 es mostra la comparació dels espectres de reflectància d'una làmina d'índex de refracció $n=2.5$ i gruix 300 nm sobre un substrat amb índex de refracció $n=1.5$ (esquerra) i $n=3.5$ (dreta). S'han simulat els espectres corresponents a: no considerar l'efecte de la cara posterior del substrat ($R = R_a^+$), considerar només la contribució del primer feix reflectit (equació 2.29) i considerar tot els feixos reflectits (equació 2.27). L'efecte de no considerar la contribució de la cara posterior del substrat és notable en ambdós casos. En canvi, les diferències entre considerar la contribució d'un únic feix reflectit o tots només és significativa quan l'índex del substrat és elevat. Això permet considerar sovint només un feix reflectit a la cara posterior com una bona aproximació en els càlculs.

Un altre cas on les diferències entre considerar un únic feix reflectit a la cara posterior del substrat o considerar les reflexions múltiples es dona quan ambdues cares del substrat ('a' i 'b') estan recobertes per làmines. En aquest cas els efectes interferencials del recobriment de la segona cara donen lloc a màxims de reflectància (R_b^+) i varien significativament la contribució de la cara posterior. A la Figura 2.7 es mostren els espectres de transmitància i reflectància d'un substrat de vidre (amb índex de refracció $n \approx 1.45$) recobert en totes dues cares per làmines de 90 nm de gruix consistents en una barreja homogènia d'òxids ($n \approx 1.75$). Junt amb les mesures experimentals es mostren les simulacions realitzades, corresponents al cas de considerar un o tots els feixos reflectits a les cares internes del substrat.

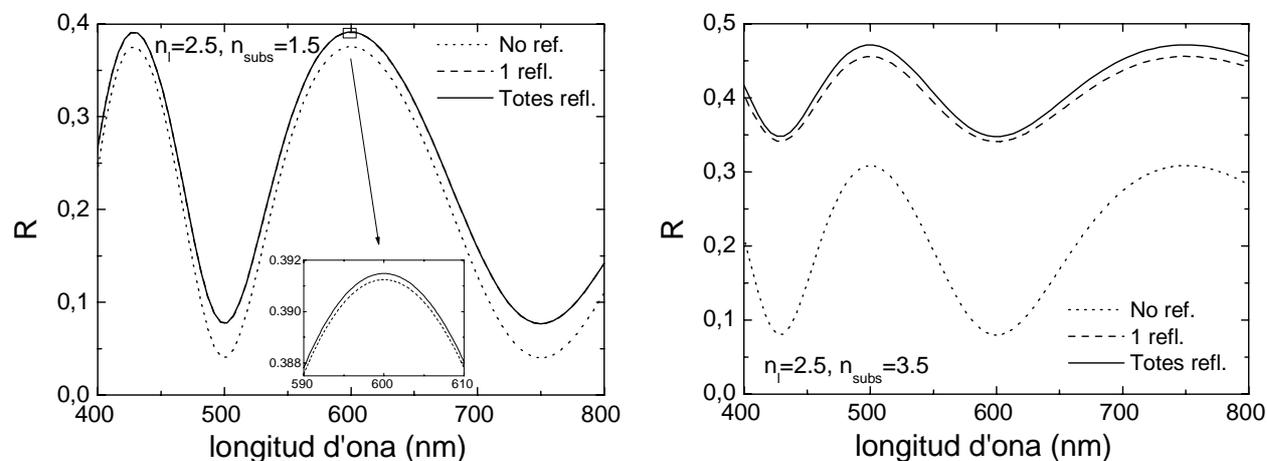


Figura 2.6: Espectres de reflectància per a una monocapa amb índex de refracció $n=2.5$ sobre substrats amb índex de refracció $n=1.5$ (esquerra) i $n=3.5$ (dreta). S'han simulat els espectres assumint diferents contribucions de les reflexions de la cara posterior del substrat.

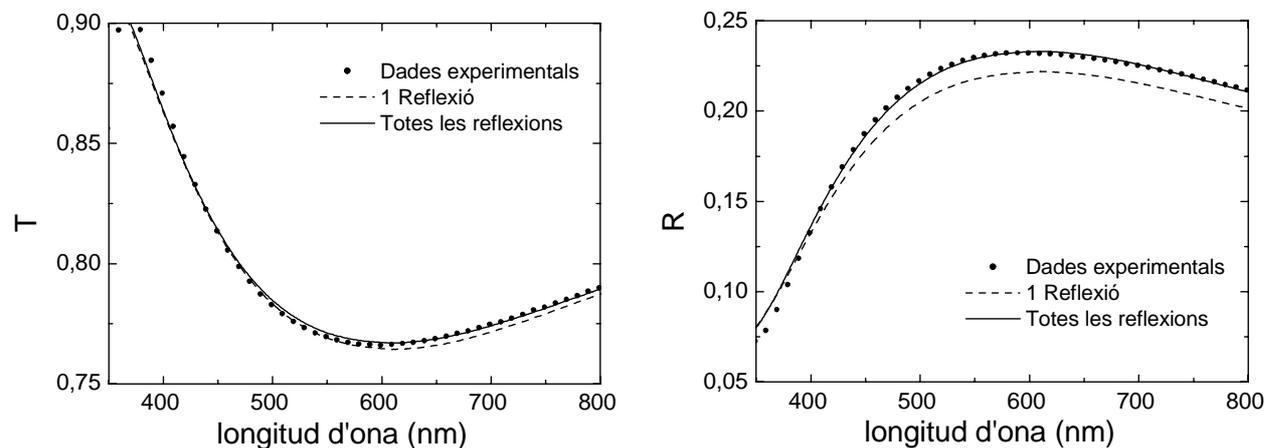


Figura 2.7: Ajustos de mesures experimentals obtinguts considerant una única reflexió o múltiples reflexions en la cara posterior d'un substrat amb índex $n \approx 1.45$ recobert en ambdues cares per una capa amb $n \approx 1.75$ i gruix 90 nm.

2.2 Tècniques experimentals de caracterització

La caracterització òptica d'estructures multicapa requereix mesures experimentals que permetin deduir els valors dels paràmetres -gruix i índex de refracció complex de les làmines- que en determinen el comportament òptic. En aquest treball s'han considerat dues de les tècniques més esteses i desenvolupades: l'espectrofotometria i l'el·lipsometria. En els següents apartats es descriuen aquestes dues tècniques principals i es realitza una breu menció a d'altres també utilitzades en caracterització òptica de multicapes.

2.2.1 Espectrofotometria

L'espectrofotometria consisteix bàsicament en mesures de la reflectància i/o transmitància⁷ d'una mostra en un cert domini espectral. La tècnica consisteix en fer incidir un feix de llum sobre la mostra que s'analitza i determinar la relació entre les intensitats del feix reflectit i/o transmès i la del feix incident.

Els espectrofotòmetres són aparells que permeten mesurar la transmitància i la reflectància de una mostra en funció de la longitud d'ona de la radiació. Existeixen instruments *dispersius* que cobreixen generalment el domini espectral ultraviolat, visible i infraroig proper (UV-VIS-NIR, entre 190 i 3000 nm habitualment⁸) i instruments del tipus FTIR (*Fourier Transform Infra-Red*), que permeten realitzar mesures a l'infraroig (2-100 μ m). L'esquema bàsic d'un espectrofotòmetre dispersiu consisteix en una font de llum, un monocromador que selecciona la longitud d'ona a la que es realitza la mesura, un sistema òptic per a la preparació del feix que incideix sobre la mostra (i del reflectit o transmès) i un sistema de detecció de llum. Els espectrofotòmetres FTIR estan basats en un interferòmetre de Michelson i en aquest cas es detecta el senyal corresponent a un feix de llum policromàtica. El càlcul de l'espectre s'obté llavors a partir de la transformada de Fourier del senyal mesurat.

El calibratge dels espectrofotòmetres implica la determinació precisa de la longitud d'ona

⁷Altres mesures que també es consideren espectrofotomètriques són les de luminescència i absorció, que no es consideren en aquest treball.

⁸Aquest límit per a longituds d'ona curtes ve donat per l'absorció de radiació per l'aire. Si les mesures es realitzen en una atmosfera de N₂, es poden estendre fins a 175 nm, i si es fan en buit, fins a 120 nm

a la que es realitza la mesura, que es pot comprovar amb les línies d'absorció de referència de diversos materials. La resolució dels monocromadors per a aparells comercials és generalment inferior a 0.1 nm. Cal considerar, però, que el feix obtingut té una certa amplada espectral (generalment de l'ordre de 1 a 2 nm) que limita la precisió en les mesures. Un segon paràmetre crític en el calibratge d'un espectrofotòmetres és la linealitat de la resposta del detector. La linealitat es pot comprovar amb l'ús de diferents filtres òptics de transmissió coneguda.

La mesura de la línia de base consisteix en establir els valors de la intensitat detectada que corresponen al 0% i 100%. Per això es necessita un feix de referència, el que permet distingir entre els espectrofotòmetres de feix únic i de doble feix. En els primers la referència es determina realitzant una mesura sense la mostra, mentre que en els aparells de doble feix, la referència es detecta simultàniament a la mesura de la mostra, a partir de la divisió del feix incident. A la Figura 2.8 es mostren les dues configuracions. Els espectrofotòmetres de doble feix tenen major fiabilitat, ja que les mesures no es veuen afectades per possibles derives temporals en les propietats del feix, disminuint la presència d'errors sistemàtics⁹. Tot i això els espectrofotòmetres de feix únic són sovint utilitzats perquè presenten un disseny més compacte.

Les mesures de transmissió en incidència normal són les més senzilles i acurades. Les mesures de reflectància són més complexes donat que per determinar la línia de base es necessita una mostra de la qual es coneix la reflectància¹⁰. Per altra banda, les mesures de reflectància no es poden fer en incidència completament normal (en general es realitzen a uns 6° d'angle d'incidència) i impliquen l'ús d'accessoris específics. Les mesures en incidència no normal (en general per a angles d'incidència majors de 15°) són encara més complexes, perquè requereixen un dispositiu per al control de la polarització del feix. Per altra banda, són menys fiables perquè és difícil estimar la influència real de les reflexions múltiples a la cara posterior del substrat, que en general només arriben al detector quan les mesures es

⁹Cal distingir entre els errors sistemàtics i els estadístics [36]. Els primers es defineixen com discrepàncies del valor experimental respecte al real que apareixen invariablement en totes les mesures, mentre que els segons varien aleatòriament en cada mesura i per tant es poden reduir realitzant un nombre elevat de mesures.

¹⁰Existeixen accessoris per a realitzar mesures de reflectància absoluta (configuració V-W) en el que el feix incideix dues vegades sobre la mostra.

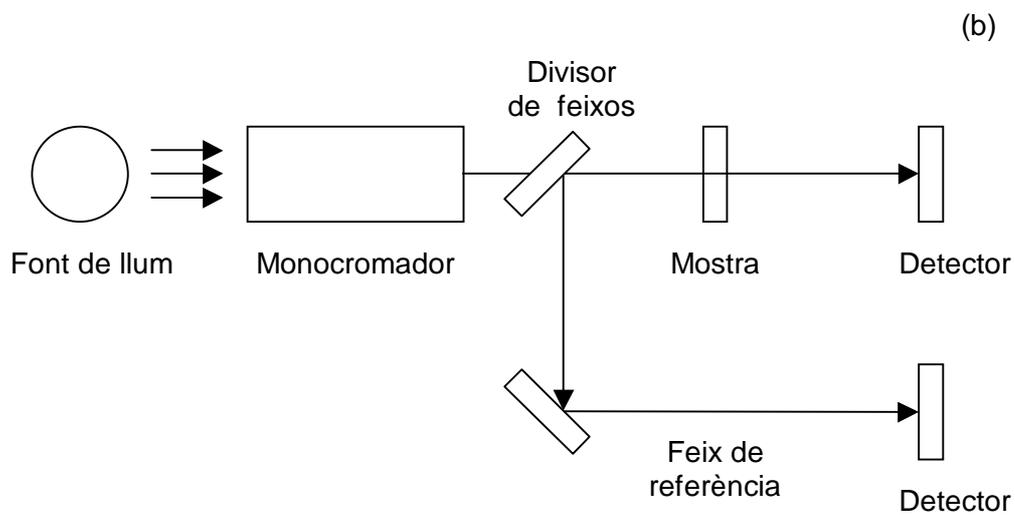
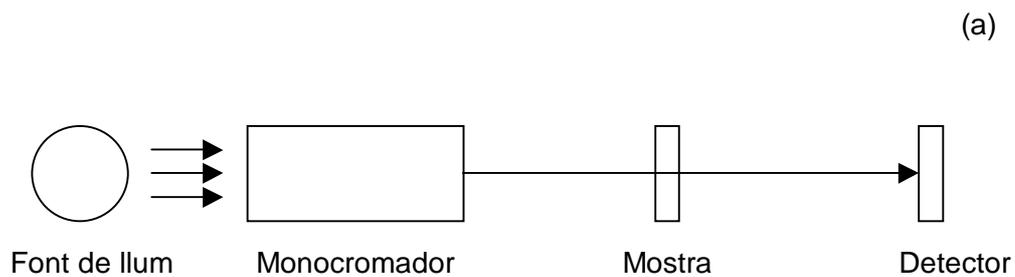


Figura 2.8: Esquema de un espectrofotòmetre de feix únic (a) i de doble feix (b).

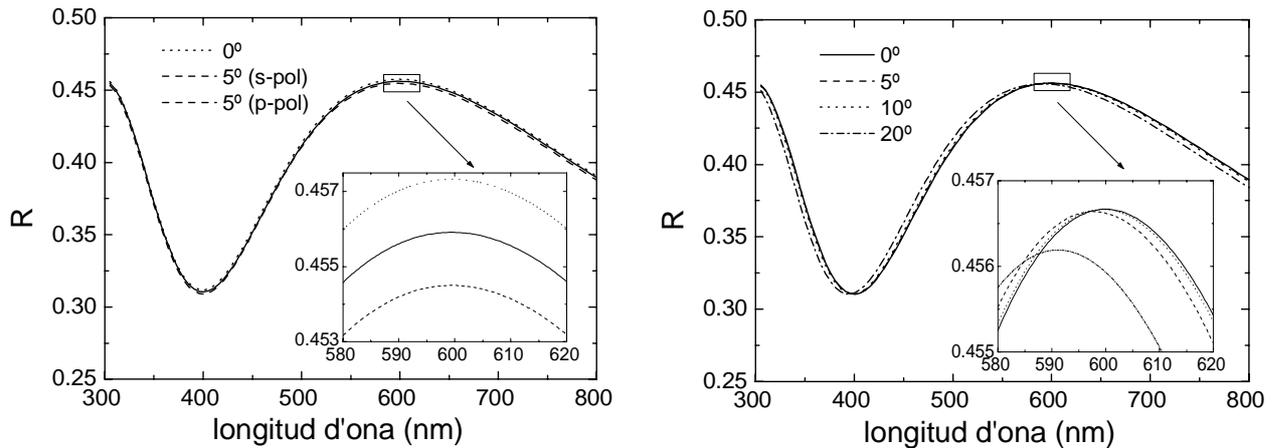


Figura 2.9: Espectres de reflectància per a una capa d'índex $n=2$ i gruix 150 nm sobre un substrat amb $n=3.5$. A la part esquerra es mostren els espectres en incidència normal i a 5° per a polarització s i p . A la dreta, els espectres a $0, 5, 10$ i 20° per a feixos no polaritzats.

realitzen en incidència normal. Per a espectrofotòmetres comercials, valors típics de l'error experimental per a un aparell ben calibrat i sense errors sistemàtics és de 0.15% per a les mesures de transmitància i 0.3% per a les de reflectància, en tots dos casos considerant incidència normal.

En general s'accepta que les mesures de reflectància per a angles d'incidència molt petits són mesures en incidència normal. A la Figura 2.9 es mostren les diferències en l'espectre de reflectància en el domini espectral comprès entre 300 i 800 nm per a una làmina transparent de gruix 150 nm i d'índex de refracció $n=2$, dipositada sobre un substrat transparent amb $n=3.5$. Tant si es considera la polarització del feix (esquerra) com si no es considera (dreta), les diferències entre els espectres de reflectància són inferiors als errors habituals de mesura esmentats.

Les mesures espectrofotomètriques són bàsicament utilitzades per a la determinació de l'índex de refracció complex i el gruix de les làmines. La mesura simultània de la reflectància i la transmitància permet determinar l'absorció de la mostra. En els casos en que els materials presenten una forta absorció, no es pot detectar llum transmesa per la mostra i les mesures resulten insuficients per a la caracterització de materials. Existeixen diversos estudis sobre quins tipus de mesures espectrofotomètriques són més adequades per a la caracterització de materials: tradicionalment les mesures en incidència normal són les més utilitzades [37], tot

i que alguns autors proposen l'ús de mesures en incidència obliqua [38] o bé la mesura de la reflectància de l'estructura multicapa per totes dues cares del substrat [39].

2.2.2 El·lipsometria

L'el·lipsometria és una tècnica basada en la mesura dels estats de polarització de les ones incident i reflectida per l'estructura multicapa¹¹. Les mesures condueixen a la determinació del quocient ρ entre els coeficients de reflexió per a polarització s i p .

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \psi \exp i\Delta \quad (2.31)$$

on Δ i ψ són els anomenat *angles el·lipsomètrics* que determinen el canvi diferencial en amplitud (Ψ) i fase (Δ) que es produeixen en la reflexió per a les components s i p del camp elèctric.

Els el·lipsòmetres són aparells capaços de mesurar els angles el·lipsomètrics (o, segons el tipus d'el·lipsòmetre, alguna de les seves funcions trigonomètriques). L'estructura bàsica d'un el·lipsòmetre consisteix en una font de llum, un sistema òptic per a la preparació dels feixos i un sistema de detecció de llum. En el sistema òptic són especialment importants els *polaritzadors*, doncs cal tenir un bon control sobre l'estat de polarització dels feixos de llum per tal de determinar els angles el·lipsomètrics. Els polaritzadors poden estar situats abans de que el feix incideixi a la mostra o després d'incidir-hi (en aquest darrer cas s'anomenen *analitzadors*). També s'utilitzen sovint els *compensadors*, que introdueixen un desfament entre les components s i p dels feixos.

Existeixen diversos tipus d'aparells, però bàsicament se'n poden destacar tres [40], que es representen esquemàticament a la Figura 2.10:

- Els el·lipsòmetres d'anul·lació [31] foren els primers tipus d'aparells desenvolupats. La determinació dels angles el·lipsomètrics es fa a partir de la mesura de mínims d'intensitat detectada. El feix de llum travessa un polaritzador lineal i un compensador abans d'arribar a la mostra. El feix reflectit travessa un analitzador abans de ser mesurat.

¹¹Existeix també, tot i que amb molta menys difusió, l'anomenada *el·lipsometria de transmissió*, que està basada en la mesura dels estats de polarització de l'ona transmesa i incident.

La determinació dels angles el·lipsomètrics es realitza a partir de les posicions angulars del polaritzador i de l'analitzador en detectar-se un mínim d'intensitat. Aquests aparells permeten obtenir mesures molt precises i ofereixen un bon control sobre els errors sistemàtics, però la mesura és molt lenta, fet que ha limitat la seva difusió comercial i la seva extensió a mesures espectrals.

- Els el·lipsòmetres d'elements rotatoris [41] estan basats en la modulació periòdica de l'estat de polarització (ja sigui del feix incident sobre la mostra o del reflectit per aquesta) induïda per la rotació mecànica d'alguns elements òptics. Es poden distingir els el·lipsòmetres d'*analitzador rotatori* i els de *polaritzador rotatori* segons l'element òptic que es fa girar. El senyal detectat depèn del temps i, a partir d'una anàlisi de Fourier, es poden determinar els angles el·lipsomètrics. Aquest tipus d'aparell permet obtenir espectres a una velocitat molt elevada comparat amb els el·lipsòmetres d'anul·lació. Els principals inconvenients es troben en la necessitat d'un calibratge molt acurat per tal d'evitar la presència d'errors sistemàtics.
- Els el·lipsòmetres de fase modulada [42] permeten modular l'estat de polarització del feix de llum sense la presència d'elements rotatoris. El feix de llum abans d'incidir sobre la mostra travessa un modulador fotoelàstic, que vibra amb una freqüència determinada, introduint un desfasament periòdic sobre les components del camp elèctric a la sortida del modulador. El senyal detectat varia de forma periòdica i bàsicament es pot descompondre en un senyal continu, un senyal que varia amb la freqüència de vibració del modulador i un altre que varia amb el doble de la freqüència del modulador. L'anàlisi de les amplituds d'aquests senyals permet determinar els angles el·lipsomètrics. Aquests aparells són molt ràpids i més estables que les anteriors configuracions perquè no inclouen parts mòbils.

Un dels principals problemes de les mesures el·lipsomètriques és la presència d'errors sistemàtics. L'òptica requerida és en general força complexa, i cal realitzar un calibratge de l'aparell molt precís per tal d'evitar errors d'alineament dels diferents elements òptics [40].

Les mesures el·lipsomètriques sempre es realitzen per a angles d'incidència grans i per tant la contribució de les reflexions múltiples a la cara posterior del substrat és difícil de

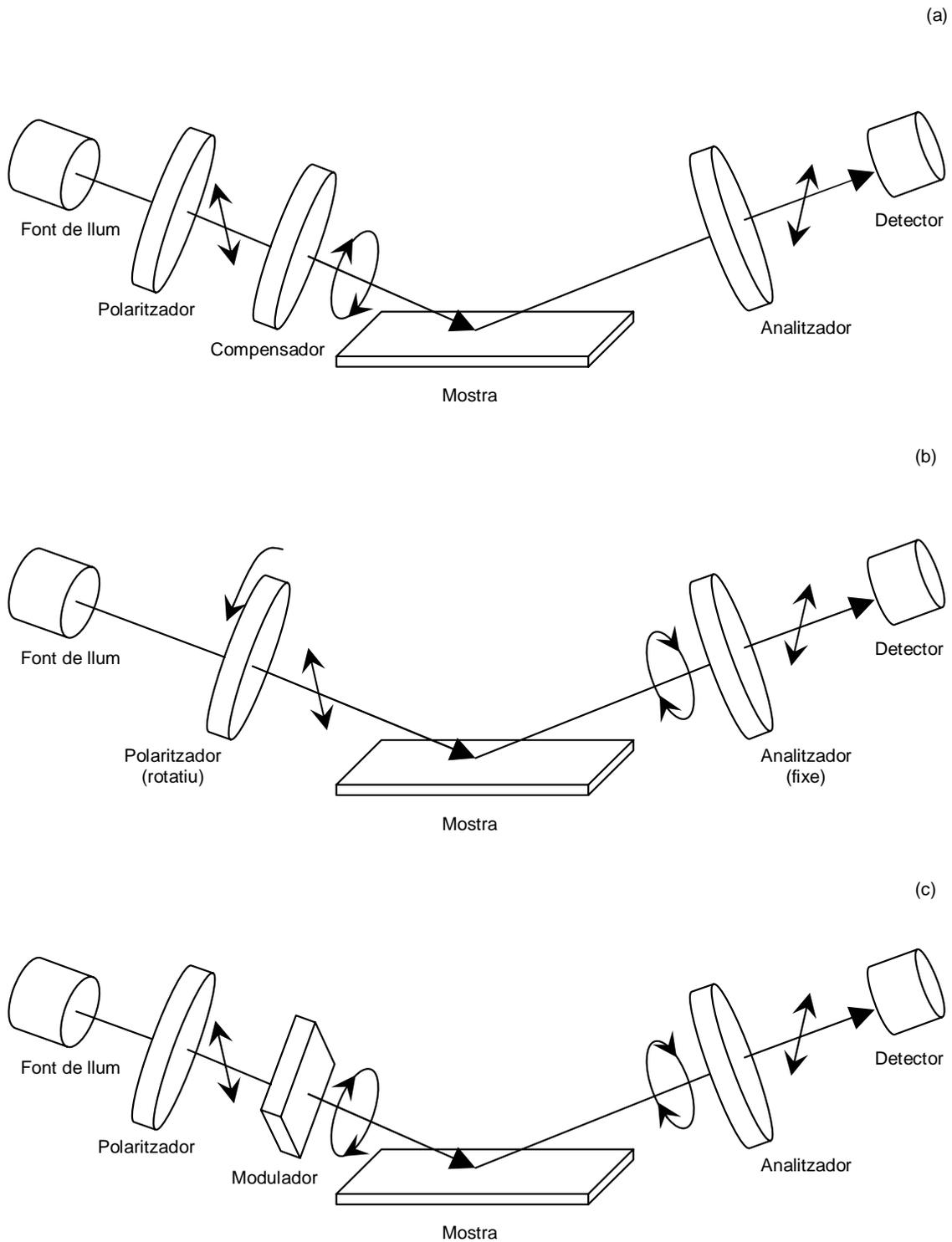


Figura 2.10: Esquema de les diferents configuracions d'el·lipsòmetres: d'anul·lació (a), de polaritzador rotatori (b) i de fase modulada (c).

determinar. Per tal d'evitar aquesta problemàtica, s'intenta eliminar qualsevol contribució provinent de reflexions a la cara posterior del substrat, utilitzant substrats absorbents, o bé amb la cara posterior del substrat molt rugosa o bé substrats amb cares poc paral·leles. D'aquesta manera en el tractament de les dades el·lipsomètriques s'assumeix de forma general que el substrat és un medi semi-infinit.

La tècnica més senzilla consisteix en la mesura dels angles el·lipsomètrics a una única longitud d'ona (*single wavelength ellipsometry*) sovint utilitzada per controlar processos de dipòsit. Per a la caracterització de materials a una longitud d'ona determinada s'utilitza l'el·lipsometria d'angle variable (*variable angle ellipsometry*), mentre que per a la caracterització en un domini espectral s'empra l'el·lipsometria espectroscòpica (*spectroscopic ellipsometry*). La combinació d'angle i longitud d'ona variables (*variable angle spectroscopic ellipsometry*) [43, 44] és una tècnica molt utilitzada quan es volen obtenir caracteritzacions molt acurades.

Els camps d'aplicació de l'el·lipsometria són molt diversos. En els darrers anys, la capacitat de millora en els dispositius òptics tant en l'infraroig (basats en aparells FTIR [45]) com en l'ultraviolat [46] ha donat lloc a la possibilitat d'utilitzar l'el·lipsometria com a tècnica de caracterització de materials en distintes aplicacions [47]. Les mesures el·lipsomètriques permeten també la caracterització de materials anisòtrops [48] a través de les tècniques d'*el·lipsometria generalitzada* [49].

L'el·lipsometria permet obtenir dos valors reals en una única mesura. És, per tant, molt indicada en l'estudi de semiconductors en regions espectrals de forta absorció i metalls, on l'espectrofotometria resulta insuficient. Un altre avantatge respecte l'espectrofotometria és que es tracta d'una tècnica molt més sensible a l'estructura de la mostra, especialment a la presència de capes rugoses i interfacials, permetent detectar-ne la seva presència sense ésser una tècnica destructiva [50].

2.2.3 Altres tècniques

L'espectrofotometria i l'el·lipsometria són les tècniques més emprades per a la determinació de l'índex de refracció complex i el gruix de les làmines en estructures multicapa. Existeixen moltes altres tècniques que permeten determinar aquests paràmetres o altres informacions rellevants de les propietats òptiques de la mostra. A continuació es comenten algunes que

s'han utilitzat de forma auxiliar o se citen en aquest treball:

- **Espectroscòpia de deflexió fototèrmica** (*photothermal deflection spectroscopy*). Aquesta tècnica (i les tècniques calorímetriques en general) permet determinar el coeficient d'absorció de materials. L'espectroscòpia de deflexió fototèrmica [51] consisteix en l'excitació periòdica d'una mostra amb un feix de llum. L'excitació origina un escalfament (periòdic) de la mostra que dona lloc a una variació (periòdica) de l'índex de refracció del medi que envolta la mostra, que es pot detectar a partir de la deflexió d'un feix làser que passa rasant a la superfície de la mostra. La mesura d'aquesta deflexió permet estimar l'absorció de la mostra (en el cas més senzill la deflexió és proporcional a l'absorció). Aquesta tècnica és especialment indicada per a la caracterització de materials amb absorció molt feble.
- **Mesures de dispersió de llum** (*scattering*). La dispersió de la llum és resultant de la interacció de la radiació amb inhomogeneïtats locals de la mostra [52]. En les estructures multicapa la dispersió de llum es produeix principalment en les interfícies entre capes i en la rugositat superficial de la mostra. Bàsicament es distingeixen dos tipus de mesures: les de llum dispersa en funció de l'angle de detecció (*angle resolved scattering*) i les mesures de llum dispersada total (*total scattering*). Aquest tipus de mesures són utilitzades, per exemple, en la caracterització de recobriments òptics d'alta qualitat.
- **Reflectometria rasant de raigs X** (*grazing x-ray reflectometry*). Consisteix en mesures de reflectància a angles d'incidència molt elevats (gairebé rasants a la superfície de la mostra). La font de llum utilitzada és de raigs X, domini espectral on l'índex de refracció dels materials és molt proper a 1 i el comportament interferencial que s'observa en realitzar mesures en un marge d'angles d'incidència queda determinat bàsicament pel gruix de les capes. Aquesta tècnica s'utilitza habitualment per obtenir informació de l'estructura de la mostra, així com de la densitat dels materials que la componen.

2.3 Inversió de les dades experimentals

Les mesures obtingudes amb les tècniques experimentals de caracterització òptica no permeten en general obtenir de forma directa els paràmetres que caracteritzen les estructures multicapa. Aquest fet es deu a les complexes relacions existents entre les magnituds mesurables (reflectància, transmitància, angles el·lipsomètrics) i els paràmetres que es volen determinar (d_j, N_j). A aquesta Secció es presenten les característiques generals del mètode d'*inversió de dades* que s'ha desenvolupat i que s'ha implementat en el programari per a la caracterització òptica d'estructures multicapa.

2.3.1 Metodologies

Exiteixen diverses metodologies per tal de realitzar la inversió de les dades experimentals. Una classificació generalment acceptada dels diferents mètodes existents [53] és la que distingeix entre els mètodes de caracterització per a una única longitud d'ona (*single wavelength methods*) i els espectroscòpics o de múltiples longituds d'ona (*multiwavelength methods*):

- En els mètodes d'una única longitud no s'assumeix cap relació a priori entre les parts real i imaginària de l'índex de refracció complex, sinó que es consideren magnituds independents. A partir d'unes mesures experimentals a una determinada longitud d'ona (o energia del fotó) es determinen les parts real i imaginària de les constants òptiques i, sovint, el gruix de les capes. Es requereixen com a mínim tantes mesures com incògnites es volen determinar. Els principals problemes d'aquests mètodes es que són molt sensibles a l'error experimental, tant sistemàtic com estadístic, i que amb freqüència s'obtenen múltiples combinacions dels valors que es volen determinar igualment vàlides per a la descripció de les dades experimentals (multiplicitat de solucions).
- Els mètodes basats en múltiples longituds d'ona assumeixen algun tipus de relació dispersiva entre les constants òptiques en un determinat domini espectral. En comparació amb els mètodes d'una única longitud d'ona, són igualment sensibles als errors sistemàtics però es veuen menys afectats pels errors estadístics. A més, la interdependència entre les constants òptiques redueix parcialment la multiplicitat de solucions. Es poden

subdividir en dos tipus: els que es fonamenten en les relacions de *Kramers-Kronig* i els de *parametrització de les relacions de dispersió*.

- En els mètodes basats en l'ús de les relacions de Kramers-Kronig es mesura un espectre (típicament de transmissió o reflectància) a partir del qual s'obté un segon espectre fent ús de les relacions de Kramers-Kronig¹² (per exemple, l'espectre de canvi de fase en transmissió o reflexió). Un cop es disposa d'ambdós espectres es determinen les constants òptiques per a cada longitud d'ona mesurada. El principal problema d'aquesta metodologia és que l'ús de les relacions de Kramers-Kronig requereix conèixer una de les magnituds en totes les longituds d'ona i cal realitzar extrapolacions que poden introduir errors en la determinació de les constants òptiques.
- En els mètodes de parametrització de les relacions de dispersió s'assumeixen models dispersius per a la descripció de les constants òptiques dels materials en un marge espectral limitat, que per tant venen definides per un conjunt de paràmetres. El valor òptim d'aquests paràmetres es determina ajustant els espectres experimentals dels que es disposa.

El mètode d'inversió desenvolupat s'emmarca dins dels mètodes de parametrització de les relacions de dispersió. En termes generals es pot establir que en qualsevol procediment d'inversió numèrica basat en aquesta metodologia es necessita:

- una modelització realista de la mostra que permeti definir el seu comportament òptic a partir d'un conjunt de paràmetres.
- una funció de mèrit que avaluï la proximitat entre el model teòric i les dades experimentals.
- un algoritme de calcul numèric que permeti determinar els valors òptims dels paràmetres que modelitzen la mostra.

¹²Com s'ha esmentat a 1.1.2, les relacions de Kramers-Kronig no són exclusives de ϵ_1 i ϵ_2 , sinó que poden ser aplicades a altres magnituds amb relacions causals com, per exemple, la reflectància i el canvi de fase en reflexió.

En els següents apartats es detalla la importància d'aquests aspectes i es descriu cadascun d'ells en el marc del mètode d'inversió i del programari de càlcul desenvolupats.

2.3.2 Modelització de la mostra

La modelització de la mostra consisteix en establir un conjunt de paràmetres que permeti descriure completament el seu comportament òptic. Com es recull a la Secció 2.1, aquest queda determinat pel gruix i l'índex de refracció complex de cada una de les capes. En el mètode d'inversió desenvolupat, les constants òptiques dels materials es descriuen a partir de relacions de dispersió i, per tant, el conjunt típic de paràmetres que modelitzen la mostra està format pels gruixos de les làmines i els paràmetres dels models dispersius per a les constants òptiques dels diferents materials que hi són presents.

La correcta modelització de la mostra requereix un coneixement precís de la seva estructura real. Cal tenir en compte les làmines dipositades intencionadament i també la possible presència d'interfícies entre capes i de rugositat superficial, que poden tenir una influència significativa en el comportament òptic. La modelització de la mostra necessita per tant disposar d'informació sobre el procediment de dipòsit. Per altra banda també cal conèixer la naturalesa dels materials que hi són presents, per tal d'utilitzar el model dispersiu més adequat per a les corresponents constants òptiques.

En els algorismes de càlcul descrits a la Secció 2.1 s'assumeix que les làmines que componen l'estructura multicapa són perfectament plano-paral·leles i homogènies. En canvi en les mostres reals sovint aquestes condicions no es donen i cal tenir en compte els efectes associats a la presència de làmines no ideals. En els següents apartats es descriuen diversos models utilitzats per a la descripció de capes rugoses i interfacials i capes inhomogènies, amb especial incidència en els models emprats en el programari de càlcul.

Interfícies i rugositat

En la definició d'estructura multicapa a 2.1.1 s'assumeix que els materials es troben en forma de làmines primes amb superfícies de separació ideals entre elles. Amb freqüència els processos de dipòsit donen lloc a regions interfacials on hi són presents el material dipositat

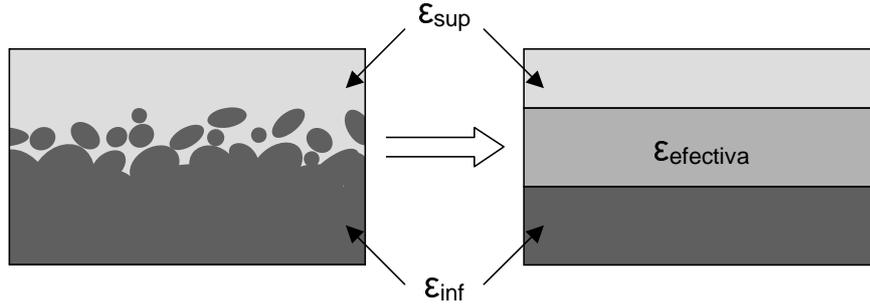


Figura 2.11: Modelització d'una interfície com a capa homogènia amb una ϵ efectiva.

i aquell sobre el qual es realitza el dipòsit. La presència i magnitud de la regió interfacial depèn principalment del procés de dipòsit i del tipus de materials usats.

En referència al comportament òptic, les regions interfacials sovint es poden modelitzar a través de les teories del medi efectiu¹³ [55] descrites al Capítol 1. En el cas més general, una interfície es pot definir com a una barreja de tres materials: el material sobre el qual es fa el dipòsit (*inf*), el material que es diposita (*sup*) i aire. La teoria de Bruggeman introduïda a la Secció 1.3 permet trobar la funció dielèctrica complexa efectiva ϵ a partir de l'expressió implícita:

$$f_{aire} \frac{\epsilon_{aire} - \epsilon}{\epsilon_{aire} + y\epsilon} + f_{sup} \frac{\epsilon_{sup} - \epsilon}{\epsilon_{sup} + y\epsilon} + f_{inf} \frac{\epsilon_{inf} - \epsilon}{\epsilon_{inf} + y\epsilon} = 0 \quad (2.32)$$

on y és el factor d'apantallament i f_i indica la fracció volúmica de cada material ($f_{aire} + f_{sup} + f_{inf} = 1$). A la Figura 2.11 es representa esquemàticament la modelització d'una regió interfacial a través d'una monocapa homogènia amb un índex de refracció efectiu. Aquesta expressió s'ha utilitzat també per a la descripció de capes poroses, modelitzades com a barreges del material dipositat i aire [56].

La rugositat superficial de la mostra també es pot modelitzar a través de les teories de medi efectiu. En aquest cas la barreja correspon a dos materials: el de la capa més externa (*ext*) i l'aire, i la funció dielèctrica complexa queda implícitament definida per:

$$f_{aire} \frac{\epsilon_{aire} - \epsilon}{\epsilon_{aire} + 2\epsilon} + f_{ext} \frac{\epsilon_{ext} - \epsilon}{\epsilon_{ext} + 2\epsilon} = 0 \quad (2.33)$$

¹³Un efecte associat a les regions interfacials i rugositats és la dispersió de llum, que no es pot modelitzar amb les teories del medi efectiu [54].

on s'ha assumit que el factor d'apantallament val 2. Sovint també es considera que la proporció d'aire i del material de la capa més externa és la mateixa ($f_{aire}=f_{ext}=0.5$).

Des d'un punt de vista computacional, cal mencionar que per a les barreges que contenen dos materials (com el cas de la rugositat) la funció dielèctrica complexa efectiva es pot trobar de forma explícita en termes de les funcions dielèctriques dels materials [57]. En canvi, quan es consideren més de dos materials la funció dielèctrica complexa queda expressada -com s'ha vist- de forma implícita i es requereix un procediment numèric per determinar el seu valor. En el programa de càlcul s'ha emprat un algorisme que es basa en la minimització del mòdul d'una funció definida a partir de les funcions dielèctriques efectives i fraccions volumiques de cada un dels materials (membre a l'esquerra de l'equació 2.32) [58].

Làmines inhomogènies

La definició inicial d'estructura multicapa també assumeix que totes les làmines són homogènies i, per tant, que el valor de l'índex de refracció complex és el mateix en tota la profunditat de la capa. És freqüent que durant el procés de dipòsit de les làmines la composició, estructura o densitat del material dipositat canviï, fet que es tradueix en una variació del valor de l'índex de refracció complex en la capa. En general s'assumeix que aquesta inhomogeneïtat es produeix en la direcció de creixement de les làmines (eix z en els presents esquemes). Existeixen diversos tractaments per a la modelització de la inhomogeneïtat de l'índex de refracció complex. En la majoria de casos es considera que la inhomogeneïtat només afecta l'índex de refracció i no al coeficient d'extinció, que es considera constant en tota la capa¹⁴. Els diferents tractaments es poden agrupar en dues metodologies [59]:

- La descripció *contínua* en la que s'assumeix que l'índex de refracció (o la composició de la mostra) varia d'acord amb una funció contínua ben definida. En general, però, no es pot calcular de forma exacta els efectes en les propietats òptiques llevat d'uns pocs casos, i es realitzen aproximacions com les proposades per H. Schröder [60] aplicada a mesures espectrofotomètriques [61] i el·lipsomètriques [62]. Aquestes aproximacions

¹⁴Aquesta hipòtesi fa que diverses modelitzacions de la inhomogeneïtat no es puguin aplicar a capes molt absorbents.

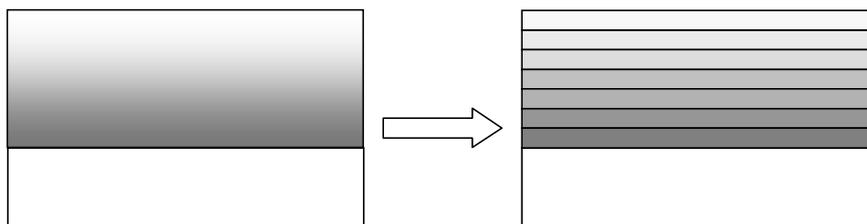


Figura 2.12: Modelització d'una làmina inhomogènia a través de sublàmines homogènies.

modelitzen l'efecte de la inhomogeneïtat en termes del valor mig de l'índex de refracció i un paràmetre que indica el grau de la inhomogeneïtat, sense tenir en compte el perfil específic que presenta l'índex de refracció al llarg de la capa [63].

- La descripció *discreta* en la qual la capa inhomogènia es divideix en un determinat nombre de sublàmines homogènies [64], com es representa a la Figura 2.12. Sovint es considera que el gruix i l'índex de refracció de les sublàmines obeeixen algun tipus de relació matemàtica [65]. D'aquesta manera es pot obtenir un perfil de l'índex de refracció que permeti simular la inhomogeneïtat de la capa.

La modelització de les làmines inhomogènies en el programa de càlcul desenvolupat en el marc d'aquest treball es basa en la descripció discreta. Es consideren diversos tipus de perfils de l'índex de refracció, per modelitzar diferents tipus d'inhomogeneïtats. Els diferents tipus de perfils es defineixen a través d'un seguit de paràmetres que permeten passar d'un perfil a un altre més complex de forma senzilla. En tots els casos s'imposa que el gruix de les diferents sublàmines sigui idèntic.

Perfil lineal El model més simple de capa inhomogènia és aquell en el qual es considera que l'índex de refracció varia de forma lineal al llarg del gruix de la capa. Es pot definir llavors el *grau d'inhomogeneïtat* h com:

$$h = \frac{100}{n_l} (n_{ext} - n_{int}) \quad (2.34)$$

on n_{int} és l'índex de refracció de la làmina a la zona més propera al substrat, n_{ext} és l'índex de refracció de la làmina a la zona més propera al medi extern i n_l és l'índex de refracció

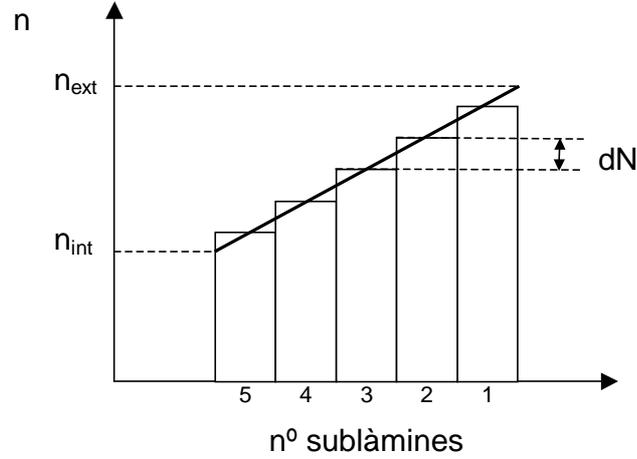


Figura 2.13: Esquema del perfil lineal per a una divisió de la làmina en 5 sublàmines.

mig de la làmina. En el present tractament l'índex de cada sublàmina, s'expressa com:

$$n_i = n_l + dN \left(\frac{m+1}{2} - i \right) = n_l + \frac{h}{100m} n_l \left(\frac{m+1}{2} - i \right) \quad (2.35)$$

amb $i = 1, \dots, m$ i m el nombre de sublàmines. A la Figura 2.13 es representa aquest tipus de perfil per a un nombre de sublàmines $m=5$.

Perfil triangular Un model lleugerament més complex consisteix a assumir que l'índex de refracció presenta un perfil determinat per dues pendents. El model (que es representa a la Figura 2.14) considera que l'índex de refracció varia de forma lineal de la zona més externa de la làmina (n_E) fins al centre de la làmina (n_M) amb una variació d'índex entre sublàmines que val dE . Del centre de la làmina fins a la zona més interna (n_I) l'índex també varia de forma lineal, amb una variació d'índex entre les sublàmines dI . És a dir:

$$dI = 2 \left(\frac{n_M - n_I}{m} \right) \quad (2.36)$$

$$dE = 2 \left(\frac{n_M - n_E}{m} \right) \quad (2.37)$$

on m és el nombre de sublàmines. Matemàticament el model queda determinat per dos paràmetres, h_{ext} i h_{int} , que es relacionen amb n_E , n_I i n_M d'acord amb:

$$n_E = n_l \left(1 + \frac{h_{ext}}{100} \right) \quad (2.38)$$

$$n_I = n_l \left(1 + \frac{h_{int}}{100} \right) \quad (2.39)$$

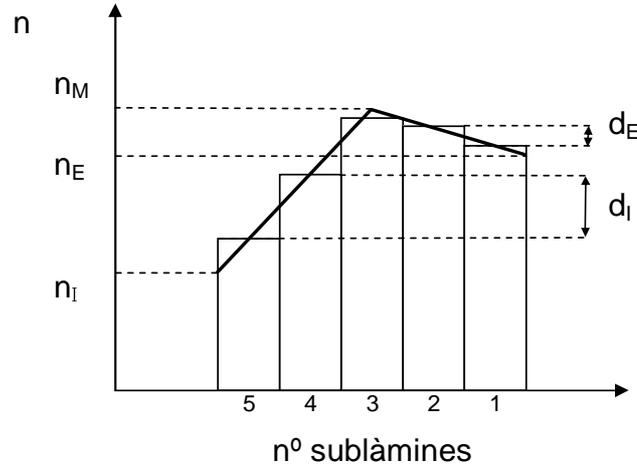


Figura 2.14: Esquema del perfil triangular per a una divisió de la làmina en 5 sublàmines.

$$n_M = 2 \left(n_l - \frac{n_I + n_E}{4} \right) \quad (2.40)$$

on n_l és l'índex de refracció mig. A partir d'aquí es poden calcular els índex de refracció de cada sublàmina amb les expressions (considerant un nombre de sublàmines senar):

$$n_i = n_E + dE \left(\frac{2i-1}{2} \right) \quad i < \frac{m+1}{2} \quad (2.41)$$

$$n_{\frac{m+1}{2}} = n_M - \frac{dE}{8} - \frac{dI}{8} \quad i = \frac{m+1}{2} \quad (2.42)$$

$$n_i = n_M - dI \left(i - \frac{m+1}{2} \right) \quad i > \frac{m+1}{2} \quad (2.43)$$

Perfil arbitrari El darrer model que s'ha considerat representa el tipus més general d'in-homogeneïtat i no assumeix cap relació entre l'índex de refracció de les diferents sublàmines. L'índex de refracció de cada sublàmina ve donat per:

$$n_i = n_l \left(1 + \frac{h_i}{100} \right) \quad (2.44)$$

i per a la darrera sublàmina,

$$n_m = n_l \left(1 - \frac{\sum_{i=1}^{m-1} h_i}{100} \right) \quad (2.45)$$

és a dir, el model queda definit per $m-1$ paràmetres (h_1, \dots, h_{m-1}). L'esquema d'aquest model es representa a la Figura 2.15.

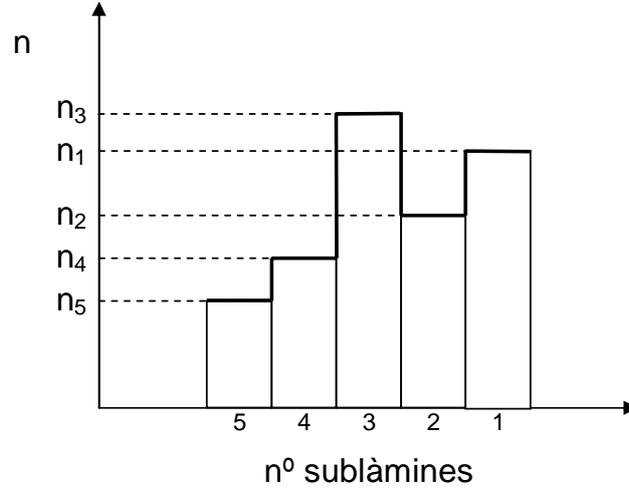


Figura 2.15: Esquema del perfil arbitrari per a una divisió de la làmina en 5 sublàmines.

2.3.3 Funció de mèrit

La funció de mèrit és l'eina que serveix per avaluar el grau de similitud entre les dades simulades a partir del model teòric de la mostra analitzada i les mesures experimentals d'aquesta. En el present treball la funció de mèrit escollida és la χ^2 (*khi quadrat*) que es defineix com la suma dels quadrats de les diferències entre les dades experimentals (y_i) i les simulades ($y(x_i, P_1, \dots, P_{N_p})$) normalitzades a l'error experimental (σ_i). Les dades simulades es calculen per a cada longitud d'ona (o energia del fotó) on es realitza la mesura (x_i) amb els N_p paràmetres que defineixen el model de la mostra (P_1, \dots, P_{N_p}) i els mètodes descrits a les Seccions 2.1.2 i 2.1.3. L'expressió per la χ^2 és:

$$\chi^2(P_1, \dots, P_{N_p}) = \sum_{i=1}^{n_{mes}} \left[\frac{y_i - y(x_i, P_1, \dots, P_{N_p})}{\sigma_i} \right]^2 \quad (2.46)$$

Alternativament, es defineix la χ^2 reduïda o ξ^2 :

$$\xi^2(P_1, \dots, P_{N_p}) = \frac{1}{n_{mes} - N_p - 1} \sum_{i=1}^{n_{mes}} \left[\frac{y_i - y(x_i, P_1, \dots, P_{N_p})}{\sigma_i} \right]^2 \quad (2.47)$$

on n_{mes} és el nombre de mesures experimentals de les que es disposa. La funció χ^2 (o equivalentment ξ^2) és sovint utilitzada en els procediments d'inversió de dades experimentals en els que es considera que les mesures estan afectades per un error estadístic. Els principals avantatges que presenta són:

- L'ús de l'error experimental permet donar major pes a les mesures més precises, mentre que les mesures amb un error gran tenen menor influència en el valor de ξ^2
- Permet combinar mesures de diferents tipus: en sumar quantitats adimensionals, es poden considerar simultàniament magnituds físiques diferents, per exemple espectrofotomètriques i el·lipsomètriques alhora. L'ús simultani de diferents tipus mesures experimentals de la mateixa mostra permet augmentar la fiabilitat dels resultats [66].
- Es pot estimar l'error en la determinació dels paràmetres així com el grau de correlació existent entre aquests assumint que els errors de mesura són estadístics [67]. L'error en els paràmetres es pot calcular com:

$$\delta P_i = \pm \sqrt{\Delta\chi^2} \sqrt{C_{ii}} \quad (2.48)$$

on $\Delta\chi^2$ quantifica l'interval de confiança, és a dir, la probabilitat de que el valor real del paràmetre P_i es trobi dins d'un marge definit per δP_i . Per a valors típics del 90% de l'interval de confiança, el valor de $\Delta\chi^2$ és 2.70 [36]. Per altra banda C_{ii} són els elements diagonals de la matriu $[C]$, que és la inversa de la *matriu de curvatura* $[\alpha]$, els elements de la qual queden definits com:

$$\alpha_{jk} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial P_j \partial P_k} \quad (2.49)$$

La inversa de la matriu de curvatura també permet calcular els *coeficients de correlació normalitzats*:

$$R_{jk} = \frac{C_{jk}}{\sqrt{C_{jj}C_{kk}}} \quad (2.50)$$

que permet estimar el grau de correlació que existeix entre els paràmetres P_j i P_k : valors propers a 1 indiquen una elevada correlació mentre que valors propers a 0 senyalen poca correlació [68].

- El valor de ξ^2 permet fer una estimació de la qualitat de l'ajust. Així, valors de $\xi^2 \leq 1$, indiquen que la simulació es troba dins del marge d'error experimental. Cal fer notar per tant que, considerant l'error de la mesura, totes les solucions amb $\xi^2 \leq 1$ són igualment acceptables. En canvi, valors de ξ^2 elevats indiquen que la simulació

no descriu acuradament les mesures experimentals. Finalment, quan s'obtenen valors molt petits de la funció de mèrit, aquests es deuen en general a que l'error experimental s'ha sobrevalorat. També es poden obtenir valors petits quan la simulació és irrealment propera a les mesures experimentals, degut amb freqüència a l'ús de models amb un nombre de paràmetres excessivament gran.

- La funció de mèrit definida a 2.47 es pot generalitzar al cas de diverses mostres.

$$\xi^2(P_1, \dots, P_{N_p}) = \frac{1}{\sum_{j=1}^q n_{mes_j} - N_p - 1} \sum_{j=1}^q \sum_{i=1}^{n_{mes_j}} \left[\frac{y_{ij} - y(x_{ij}, P_1, \dots, P_{N_p})}{\sigma_{ij}} \right]^2 \quad (2.51)$$

on l'índex j fa referència a cada una de les mostres. Aquesta expressió permet utilitzar un conjunt de N_p paràmetres per definir q mostres de cadascuna de les quals es disposa de n_{mes_j} mesures. L'estudi simultani de diverses mostres (*anàlisi multimostra*) ha demostrat ser un mètode de gran utilitat en la caracterització òptica de materials [69].

2.3.4 Algoritme de minimització

L'algoritme de minimització permet obtenir el valor òptim dels paràmetres que defineixen la mostra, és a dir, els valors que minimitzen la funció de mèrit. Entre els diversos algoritmes de minimització existents per a l'optimització d'un conjunt de paràmetres, el *downhill simplex* -molt estès en el camp de la caracterització òptica- és el que s'ha utilitzat en el programari de càlcul desenvolupat.

El mètode fou proposat originàriament per Nelder i Mead [70] l'any 1965. L'algoritme consisteix bàsicament en la definició d'una figura geomètrica (anomenada *simplex*) a partir de $N_p + 1$ punts (o vèrtexs) en un espai de N_p dimensions, on N_p és el nombre de paràmetres a optimitzar. El *simplex* es construeix a partir de un conjunt de valors inicials dels paràmetres (\vec{P}_0) que defineix un dels vèrtexs de la figura geomètrica. Els N_p vèrtexs restants del *simplex* es troben a partir de:

$$\vec{P}_i = \vec{P}_0 + \lambda_i \vec{e}_i \quad (2.52)$$

on e_i són vectors unitaris que defineixen una base en l'espai N_p -dimensional i λ_i és una constant de proporcionalitat. Un cop definida la figura geomètrica, l'algoritme segueix una

sèrie de passos per tal de minimitzar el valor de la funció de mèrit en els vèrtexs del *simplex*. Aquests passos, representats a la Figura 2.16, són bàsicament reflexions de la figura geomètrica sobre el vèrtex amb major valor de la funció de mèrit (amb o sense expansió del *simplex*) i contraccions en una o vàries dimensions respecte al vèrtex que presenta el valor més baix de la funció de mèrit. Els principals avantatges que justifiquen l'ús d'aquest algoritme són:

- Només requereix d'avaluacions de la funció de mèrit, sense necessitat de calcular les seves derivades, com és habitual en altres mètodes freqüentment utilitzats, com ara el Levenberg-Marquardt [67].
- És fàcilment adaptable a qualsevol dimensió de l'espai de paràmetres, molt indicat per a problemes d'inversió on el nombre de paràmetres pot variar en un ample marge, com és el cas de la caracterització òptica.
- No requereix de cap condició *a priori* de la forma específica de la funció de mèrit, fet que permet independitzar l'algoritme de minimització de l'elecció de la funció de mèrit.

El principal inconvenient del *downhill simplex* és que generalment requereix moltes iteracions per trobar un valor mínim de la funció de mèrit, especialment en comparació amb d'altres mètodes basats en l'anàlisi de derivades de la funció de mèrit, que convergeixen més ràpidament.

2.3.5 Programa de càlcul

El mètode d'inversió desenvolupat s'ha implementat en un programari de càlcul per a la caracterització òptica de materials en estructures multicapa: *NKD Software*. Aquest programari incorpora l'experiència del nostre grup en el camp de la caracterització òptica de materials. En els següents apartats es descriuen els antecedents i s'introdueixen les capacitats de càlcul del programari.

Precedents

La recerca en el camp de la caracterització òptica de materials en capa fina es va iniciar al *Laboratori d'Òptica* al començament dels anys 90, en el camp de l'el·lipsometria monocromà-

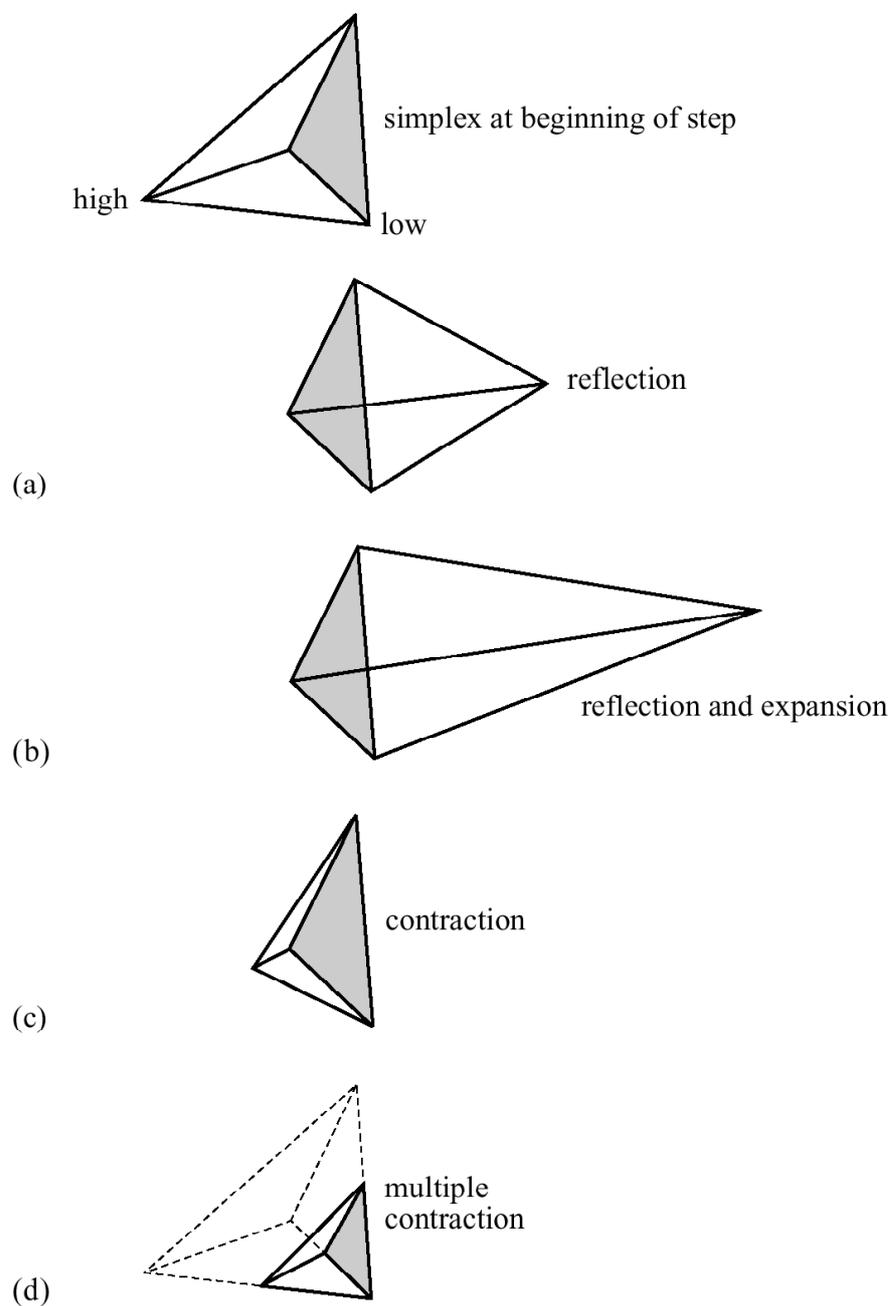


Figura 2.16: Operacions del *simplex* durant el procés de minimització (extret de [67]).

tica. Es van desenvolupar algorismes per a la inversió de dades el·lipsomètriques d'estructures de dues capes en les que una de les capes és transparent per a la determinació de dues magnituds (a escollir entre n , k i el gruix de la capa) [71]. Posteriorment es va generalitzar el mètode per quan totes dues làmines són absorbents [72] i finalment per al cas en que no es contemplava cap limitació en quant al nombre de làmines [73, 74]. Quan es disposava de més d'una mesura (obtingudes per diversos angles d'incidència), es va introduir el *downhill simplex* [75] per a l'ajust simultani de totes elles.

L'ús d'aquest algorisme de minimització en diverses dimensions va permetre l'ús de fórmules dispersives i per tant l'extensió a l'el·lipsometria espectroscòpica [76] i la seva comparació amb altres mètodes d'inversió de dades el·lipsomètriques [77].

La caracterització òptica usant mesures espectrofotomètriques es va iniciar en el marc del projecte *New Optimisation Concepts for High Quality UV-Coatings*. En aquest projecte es van caracteritzar diversos tipus de recobriments òptics per a aplicacions en el domini espectral ultraviolat [78, 79, 80, 81, 82].

Els mètodes desenvolupats, tant per al tractament de dades espectrofotomètriques com el·lipsomètriques, es van unificar en un programa de càlcul general [83]. Darrerament s'han realitzat estudis de la caracterització simultània de diverses mostres [79], que s'ha mostrat com un mètode de gran utilitat en la producció de recobriments òptics [84].

NKD Software

Els coneixements i metodologies adquirits durant els anys de recerca en l'àmbit de la caracterització òptica de materials han convergit en l'elaboració d'un programari de càlcul, *NKD Software*, que consta de dues aplicacions principals: *NKDMatl* per a la caracterització de monocapes amb la possibilitat d'incloure rugositat, interfície amb el substrat i inhomogeneïtat, i *NKDStack* per a la caracterització d'estructures multicapa i l'anàlisi multimostra. A l'Apèndix A es detallen les característiques i el funcionament d'aquests programes de càlcul.

L'esquema general de funcionament dels programes queda descrit en l'esquema de la Figura 2.17. A partir d'un conjunt de mesures experimentals (espectres de mesures fotomètriques i/o el·lipsomètriques) es troben els valors òptims del conjunt de paràmetres que defineixen la mostra (o les mostres), minimitzant la funció de mèrit (amb la possibilitat

d'imposar condicions restrictives sobre el valor dels paràmetres). Les capacitats principals dels dos programes són:

- Mesures experimentals: es poden usar mesures espectrofotomètriques de transmitància i reflectància a qualsevol angle d'incidència, amb la possibilitat de considerar diversos tipus de contribucions de la cara posterior del substrat. També es poden utilitzar mesures el·lipsomètriques (considerant sempre un substrat semi-infinit), en el format de Δ i Ψ o de les seves funcions trigonomètriques. Es pot seleccionar quin domini espectral de cada espectre experimental s'ajusta.
- Models dispersius: es disposa d'una ampla varietat de models dispersius per a la modelització de les propietats òptiques dels materials. S'han implementat els models clàssics (Cauchy, Sellmeier, oscil·lador de Lorentz, Drude) i d'altres resultants de l'estudi de nous materials (Forouhi-Bloomer, Tauc-Lorentz, Gauss) així com els models de medi efectiu per a barreges de materials.
- Modelització de la mostra: s'assumeixen estructures multicapa homogènies i isòtropes. Per a la modelització de rugositats i interfícies s'utilitzen teories d'aproximació de medi efectiu. Per a les capes inhomogènies s'empren els models de perfil basats en la divisió de la làmina en sublàmines. Es poden considerar làmines a ambdues cares del substrat.
- Control sobre l'optimització dels paràmetres: es pot seleccionar quins paràmetres s'optimitzen, imposar valors límits mínim i màxim dels paràmetres i establir lligams entre diferents paràmetres. Aquesta darrera opció és especialment útil en els casos en que s'assumeix que làmines diferents tenen el mateix gruix i/o índex de refracció.
- Anàlisi multimostra: es poden considerar diverses mostres i ajustar simultàniament els espectres experimentals d'aquestes. La possibilitat d'imposar lligams entre paràmetres de les diferents mostres permet reduir el nombre de paràmetres i obtenir resultats més fiables.

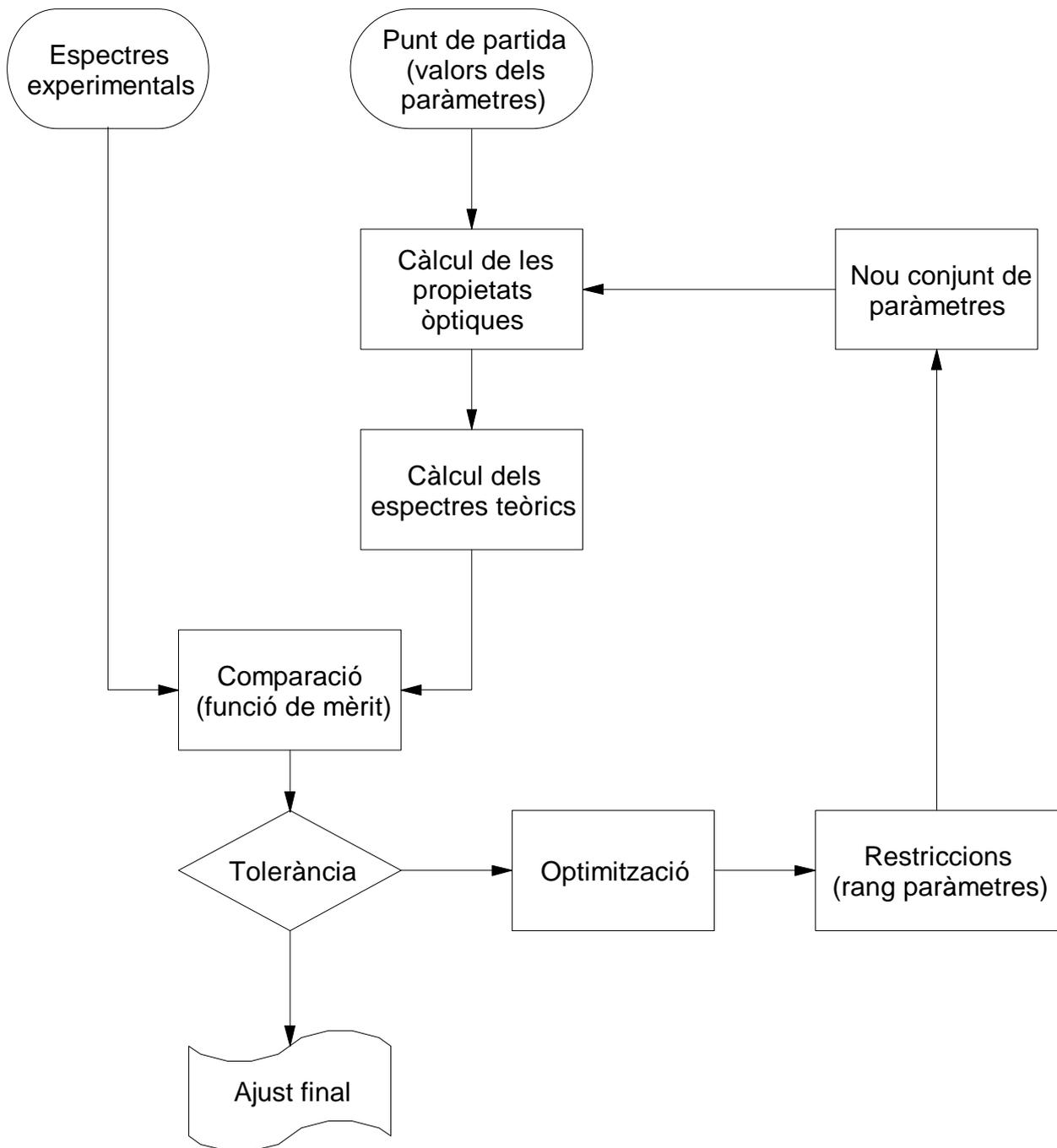


Figura 2.17: Esquema de funcionament del mètode d'inversió implementat en el programari de càlcul.

Capítol 3

Elecció del model dispersiu

Aquest Capítol és un recull d'exemples que posen de relleu la importància d'una adequada tria del model dispersiu de les constants òptiques dels materials per a la correcta descripció de les dades experimentals. L'elecció d'aquest model depèn de la naturalesa específica dels materials que s'estudien i del domini espectral que s'analitza.

Els casos que es presenten comprenen diversos tipus de materials i de mesures experimentals. Així, en la primera Secció es caracteritzen diversos òxids (SiO_2 , Al_2O_3 , HfO_2) a partir de dades espectrofotomètriques, on el model dispersiu aplicat per a cada material depèn del grau d'absorció que presenten. La segona Secció mostra els resultats de la caracterització de les bandes vibracionals de a-SiN:H a través de mesures el·lipsomètriques. El model clàssic d'oscil·ladors no es capaç de descriure les dades acuradament i es requereix un model que consideri que el material és amorf. La tercera Secció presenta un estudi d'estructures $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ amb el·lipsometria d'angle variable. En aquest cas també es mostra la necessitat d'un model dispersiu adequat a les característiques específiques del material (en concret, cal considerar les pertorbacions introduïdes per la presència de Ge). Finalment, s'illustra la caracterització d'una capa molt prima de Ag amb mesures espectrofotomètriques. Donada l'extensió del domini espectral de les dades experimentals, el model de Drude, generalment apropiat per descriure els metalls, és insuficient i cal considerar també la contribució de les transicions interbanda.

3.1 Caracterització d'òxids per a filtres interferencials

El disseny de filtres interferencials requereix un coneixement precís de les constants òptiques dels materials emprats quan aquests es troben en forma de capa prima. Un dels procediments habituals per caracteritzar els materials consisteix en el dipòsit d'una monocapa i la posterior realització de mesures de reflectància i transmitància en incidència normal [85]. Aquests tipus de mesures permeten determinar si la mostra és absorbent i, per tant, si s'ha de considerar l'absorció en el model per a l'índex de refracció complex.

Entre els materials més usats per als filtres interferencials en el visible i l'ultraviolat es troben els òxids [86]. El següent estudi mostra la caracterització de monocapes de dos dels òxids més emprats [87]: el de hafni, HfO_2 , i el d'alumini, Al_2O_3 . També s'il·lustra la caracterització del substrat de quars, SiO_2 , sobre el que es van dipositar les capes. L'anàlisi de les mesures permet determinar el grau d'absorció de la mostra i, d'aquesta manera, escollir un model dispersiu adequat per a les propietats de cada material.

3.1.1 Descripció experimental

Es van dipositar monocapes de Al_2O_3 i HfO_2 amb gruixos aproximats de 720 i 570 nm respectivament sobre substrats de SiO_2 (*suprasil*) de 6.35 mm de gruix. La tècnica de dipòsit fou polvorització per feix d'ions (*Ion Beam Sputtering*, IBS), molt utilitzada per a l'obtenció d'òxids i que en general dona lloc a capes molt compactes i homogènies.

Es van realitzar mesures de reflectància i transmitància en incidència normal en el marge espectral comprès entre 260 i 800 nm corresponent al visible i l'ultraviolat, amb un interval entre mesures de 1 nm. L'aparell de mesura fou un espectrofotòmetre *Lambda 19*, del qual s'estima l'error absolut de mesura com 0.0015 per a les mesures de transmitància i de 0.003 per a les de reflectància. Tant les mostres com les mesures es van obtenir al departament *Laserkomponenten* del *Laser Zentrum Hannover*.

3.1.2 Caracterització del substrat de SiO_2

Prèviament a la caracterització de les capes, es va realitzar l'estudi del substrat de SiO_2 . Si bé aquest material és ben conegut, la disponibilitat de mesures experimentals permet

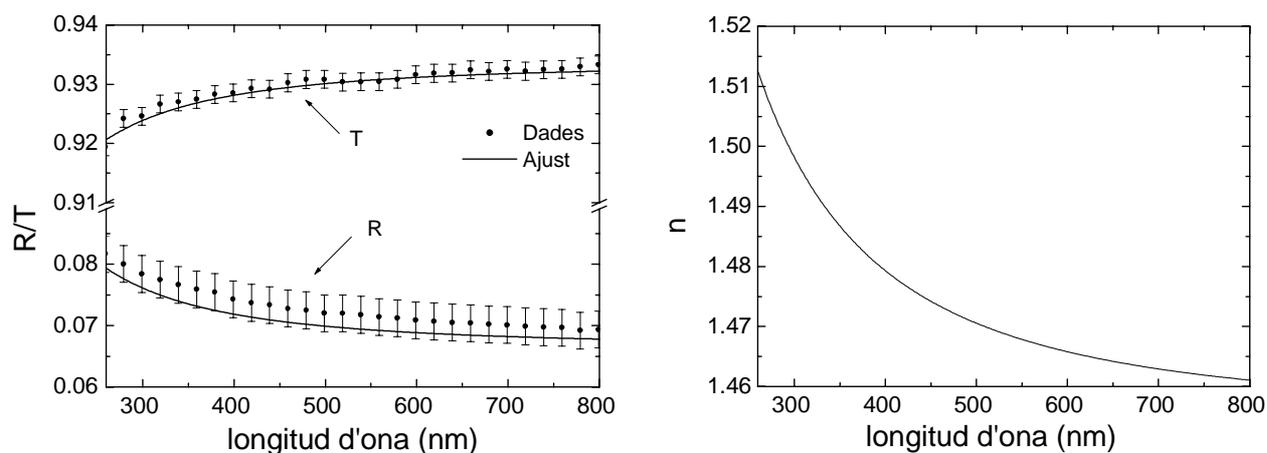


Figura 3.1: Ajust de les mesures experimentals del substrat de SiO_2 (esquerra) i dispersió de l'índex de refracció resultant (dreta).

realitzar la caracterització dels substrats específics sobre els que es dipositen les monocapes. La Figura 3.1 mostra les mesures de reflectància i transmitància del substrat. Es pot observar que les mesures no presenten franges d'interferència, doncs el gruix del substrat és prou gran per eliminar la coherència entre els diferents feixos reflectits a les cares del substrat i, per tant, aquests se sumen en intensitat i no en amplitud, tal i com es discuteix a 2.1.3.

Es pot comprovar com la suma de la reflectància i la transmitància correspon al 100% per tot el domini espectral mesurat (amb unes desviacions d'aquest valor que es troben dins de l'error de la mesura). És a dir, el material no és absorbent i es pot imposar que el coeficient d'extinció sigui 0. Per altra banda, la dispersió de l'índex de refracció del material és baixa en el domini espectral d'interès, el que permet aplicar el model de Cauchy (equació 1.43) amb només dos termes (A i B). Així, amb aquests dos paràmetres a determinar, es realitza l'ajust simultani de les mesures de reflectància i transmitància.

El procés d'optimització condueix a un valor de la funció de mèrit $\xi^2=0.46$, el que indica que l'ajust es troba dins del marge d'error de les mesures. La Figura 3.1 mostra els ajustos, junt amb les dades experimentals i el seu error estimat. El valor dels paràmetres que s'optimitzen són $A=1.454$ i $B=3716 \text{ nm}^2$. La dispersió de l'índex també es mostra a la Figura 3.1. Cal fer notar que si no es té en compte la dispersió (és a dir, si només es considera el terme A del model de Cauchy) l'ajust és significativament pitjor, amb un valor de $\xi^2=1.66$.

3.1.3 Caracterització de Al_2O_3 en capa prima

Les mesures experimentals per a la monocapa de Al_2O_3 dipositada sobre el substrat de SiO_2 es mostren a la Figura 3.2. En comparació amb les mesures del substrat, en aquest cas sí que es poden observar les franges associades a les interferències que es produeixen en la capa prima. Per altra banda, ara la suma de la reflectància i la transmissió és menor que 100% per les longituds d'ona més curtes (per exemple, a 300 nm, les pèrdues són del 2%) indicant que la mostra presenta absorció. Com prèviament s'ha comprovat que el substrat és transparent, l'absorció de la mostra cal atribuir-la a la capa de Al_2O_3 .

En un primer pas es pot intentar ajustar les dades sense considerar l'absorció, amb la mateixa expressió de Cauchy amb dos termes utilitzada per al SiO_2 . També s'inclou el gruix de la capa (d) com a paràmetre a optimitzar. Les constants òptiques del substrat es coneixen de la seva caracterització prèvia. D'aquesta manera l'ajust de les mesures experimentals es fa amb 3 paràmetres: A , B i d . L'ajust resulta deficient, amb una funció de mèrit de $\xi^2=5.15$. El valor dels paràmetres es mostra a la Taula 3.1. Cal dir que la inclusió del segon terme de dispersió de l'expressió de Cauchy, C , no condueix a millores remarcables.

La millora de l'ajust es produeix en considerar l'absorció del material. Es pot emprar l'expressió d'Urbach (equació 1.78), que sovint es combina amb el model de Cauchy per a materials que presenten nivells febles d'absorció. Ara doncs s'inclouen 2 paràmetres més, k_A i k_B , en el procés d'optimització. L'ajust és significativament millor, amb un valor de ξ^2 de 0.33. A la Taula 3.1 es mostren els valors dels paràmetres trobats, mentre que a la Figura 3.2 es recullen els ajustos i la dispersió de les constants òptiques obtingudes.

Model	d (nm)	A	B (nm ²)	k_A	k_B (nm)	ξ^2
no absorbent	713.7	1.661	6978	-	-	5.15
absorbent	717.2	1.654	6846	$1.65 \cdot 10^{-7}$	2437	0.33

Taula 3.1: Paràmetres dels dos models aplicats a la caracterització de la monocapa de Al_2O_3 sobre SiO_2 .

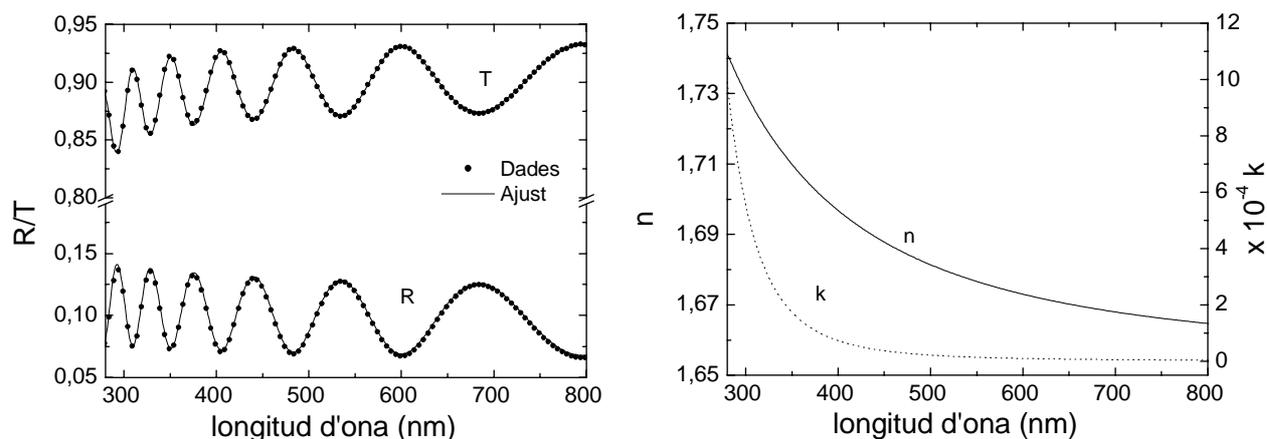


Figura 3.2: Ajust de les mesures de la monocapa de Al_2O_3 sobre el substrat de SiO_2 (esquerra) i constants òptiques obtingudes per a la monocapa (dreta).

3.1.4 Caracterització de HfO_2 en capa prima

Per a la capa de HfO_2 sobre substrat de quars les mesures experimentals també indiquen que el material presenta absorció, tot i que ara és força més elevada (a 300 nm és del 20%). És necessari utilitzar de nou un model que tingui en compte l'absorció. En primer lloc es combina el model de Cauchy per a l'índex de refracció amb l'expressió d'Urbach per al coeficient d'extinció. Els ajustos són lleugerament millors si es considera també el segon terme dispersiu (C) del model de Cauchy. En qualsevol cas, la qualitat de l'ajust és molt inferior que per a la mostra amb la monocapa de Al_2O_3 , doncs la funció de mèrit és $\xi^2=6.81$. S'obté un gruix de 575 nm i els següents valors dels paràmetres: $A=1.567$, $B=1.512 \cdot 10^4 \text{ nm}^2$, $C=2.637 \cdot 10^8 \text{ nm}^4$, $k_A=1.413 \cdot 10^{-4}$ i $k_B=1219 \text{ nm}$.

La deficiència en l'ajust rau en el fet que l'expressió d'Urbach és generalment aplicada lluny de les freqüències on es produeixen transicions interbanda (*gap*) i, per tant, quan el coeficient d'extinció és petit. En aquest cas l'absorció és forta i convé considerar un model més complex. El model de Tauc-Lorentz (equacions 1.70 i 1.71) té en compte les transicions interbanda i per tant es capaç de descriure nivells d'absorció més elevats. Aquest model considera 5 paràmetres i, per tant, en el procés d'optimització hi ha el mateix nombre de paràmetres que en combinar el model de Cauchy (que en té 3) i l'expressió d'Urbach (amb 2). Usant el model de Tauc-Lorentz, la funció de mèrit és notablement més baixa, amb un valor

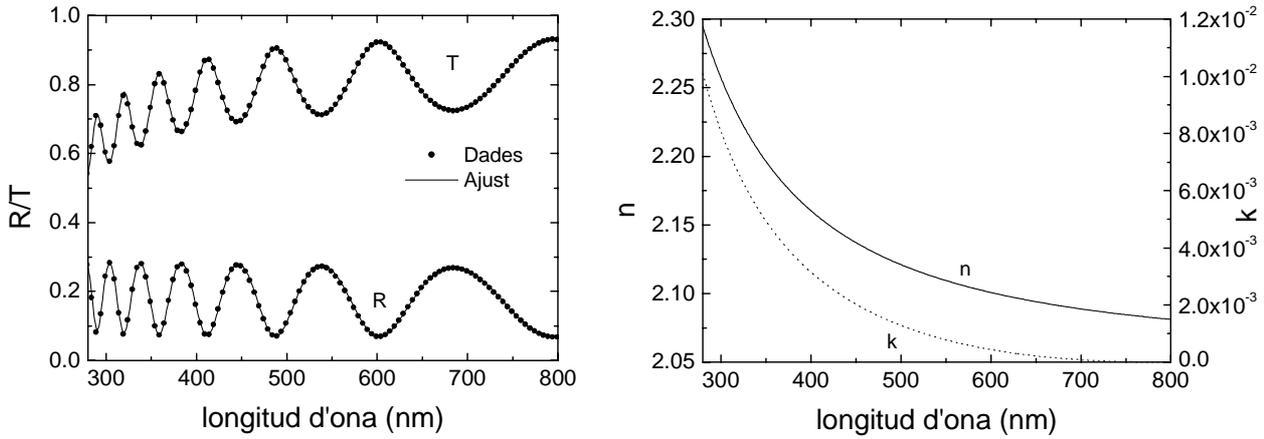


Figura 3.3: Ajust de les mesures de la monocapa de HfO₂ sobre el substrat de SiO₂ (esquerra) i constants òptiques obtingudes per a la monocapa (dreta).

de 1.11. S'obté un gruix de 573 nm, amb uns valors dels paràmetres del model dispersiu de $E_g=1.567$ eV, $E_0=8.665$ eV, $A=37.01$ eV, $C=0.2405$ eV i $\epsilon_\infty=1.401$. L'ajust i les constants òptiques es mostren a la Figura 3.3.

3.1.5 Discussió

L'ús de mesures espectrofotomètriques en incidència normal permet determinar de forma directa si la mostra presenta absorció i, per tant, si s'ha d'incloure en la modelització de les propietats òptiques dels materials que la componen.

En tots els casos s'ha aplicat el model més simple que ha possibilitat descriure acuradament les dades experimentals. La qualitat dels ajustos, avaluada en termes del valor de la funció de mèrit, permet determinar si el model és vàlid o cal usar-ne altres de major complexitat. Així, les constants òptiques del SiO₂ s'han modelitzat amb l'expressió de Cauchy amb un terme dispersiu (2 paràmetres), les del Al₂O₃ amb la combinació del model de Cauchy amb un terme dispersiu i l'expressió d'Urbach (4 paràmetres) i les del HfO₂ amb el model de Tauc-Lorentz (5 paràmetres).

La caracterització del HfO₂ també permet comparar models que tenen el mateix nombre de paràmetres (la combinació del model de Cauchy amb l'expressió d'Urbach per una banda, i el model de Tauc-Lorentz per l'altra) i per tant de complexitat comparable. Els models

3.1. *Caracterització d'òxids per a filtres interferencials*

es basen en assumpcions físiques diferents (en el primer cas es modelitza la dispersió de l'índex de refracció i del coeficient d'extinció lluny del *gap*, mentre en el segon s'aborda directament el fenomen de la transició interbanda) i en conseqüència poden donar lloc a ajustos substancialment diferents, segons la idoneïtat del model per al material estudiat.

3.2 Caracterització de les bandes de vibració de a-SiN:H

L'el·lipsometria espectroscòpica d'infraroig (*infrared spectroscopic ellipsometry*, IRSE) s'ha mostrat com una tècnica molt útil per detectar la presència de determinats enllaços entre diferents espècies químiques en superfícies, interfícies i capes fines. En els darrers anys s'ha produït una millora significativa en els dispositius òptics i en les metodologies de calibratge, de tal manera que aquesta tècnica ha esdevingut molt precisa i pot ser aplicada no només a la identificació d'enllaços químics, sinó també a la caracterització acurada de les propietats òptiques de materials en la regió espectral de l'infraroig [88].

El nivell de precisió que la tècnica proporciona permet realitzar una comparació entre diferents models dispersius que es poden utilitzar per a la descripció de les bandes de vibració de materials. En concret aquesta anàlisi demostra que la tria acurada del model dispersiu depèn de les propietats estructurals del material, exhibint les diferències significatives entre models per a materials cristal·lins i amorfs.

3.2.1 Descripció experimental

L'estudi consisteix en la caracterització per IRSE de nitrur de silici amorf hidrogenat (a-SiN:H) de gran interès en aplicacions òptiques i optoelectròniques. La mostra analitzada consisteix en una capa prima d'uns 400 nm de gruix de a-SiN:H sobre un substrat de crom. La mostra fou obtinguda per dipòsit químic en fase vapor assistit per plasma (*plasma enhanced chemical vapor deposition*, PECVD) al *Laboratori de Materials en Capa Fina* de la Universitat de Barcelona.

Per a la caracterització de la mostra es van realitzar mesures el·lipsomètriques tant del substrat com de la mostra amb un el·lipsòmetre de fase modulada [45] al mateix *Laboratori de Materials en Capa Fina*. Les mesures es van realitzar entre 900 i 4000 cm^{-1} , amb un interval de 8 cm^{-1} i amb un angle d'incidència de 72.5°. Es realitzaren dues mesures consecutives de la mateixa mostra, el que va permetre fer una estimació de l'error, el valor mig del qual és $\delta\Delta=0.36^\circ$ i $\delta\Psi=0.29^\circ$.

El present estudi es restringeix al domini espectral entre 900 i 2000 cm^{-1} , on el a-SiN:H presenta dues bandes de vibració, una d'*stretching* situada cap a 850 cm^{-1} corresponent a

l'enllaç Si-N ¹, i una de *bending* a aproximadament 1180 cm⁻¹ corresponent a l'enllaç N-H. Per a la caracterització d'aquestes bandes s'empren els models d'oscil·ladors de Lorentz (equació 1.57) i el de Gauss (equació 1.59).

3.2.2 Model I: oscil·ladors de Lorentz

En primer lloc s'intenten descriure les bandes de vibració amb el model clàssic de Lorentz. Cada oscil·lador queda determinat per tres paràmetres: la freqüència de ressonància (ω_0), el terme d'eixamplament (γ) i la *força* de l'oscil·lador ($\omega_p^2 = \frac{Nq^2}{m_0\epsilon_0}$). En considerar dues bandes de vibració, un total de 7 paràmetres defineixen les constants òptiques del material (3 per a cada oscil·lador a més de ϵ_∞). Per altra banda com el gruix és conegut de forma aproximada, també s'inclou en el procés d'optimització.

Amb aquestes consideracions, el procediment d'ajust de les dades porta a una funció de mèrit $\xi^2=18.01$. L'ajust es mostra a la Figura 3.4 i les constants òptiques resultants a la 3.5. Es troba un gruix de 486 nm i un valor per a $\epsilon_\infty=3.463$. Els paràmetres corresponents a tots dos oscil·ladors es mostren a la Taula 3.2.

Enllaç	ω_0 (cm ⁻¹)	ω_p^2 (cm ⁻²)	γ (cm ⁻¹)
Si-N	892.4	$1.296 \cdot 10^6$	119.2
H-N	1183	$2.1 \cdot 10^4$	54.48

Taula 3.2: Paràmetres dels oscil·ladors de Lorentz per a les bandes de a-SiN:H.

3.2.3 Model II: oscil·ladors de Gauss

El model d'oscil·ladors de Lorentz no descriu les mesures experimentals d'una forma gaire acurada, tal i com indica l'elevat valor de la funció de mèrit. Les discrepàncies s'originen perquè el a-SiN:H és un material amorf i, per tant, el model clàssic d'oscil·ladors (que requereix l'existència d'un ordre cristal·lí de llarg abast [2]) és poc apropiat. En el model de Gauss la

¹Tot i que la posició d'aquesta banda queda fora del domini espectral mesurat, la seva intensitat i amplitud és prou gran per influenciar les propietats òptiques en un ample marge de freqüències.

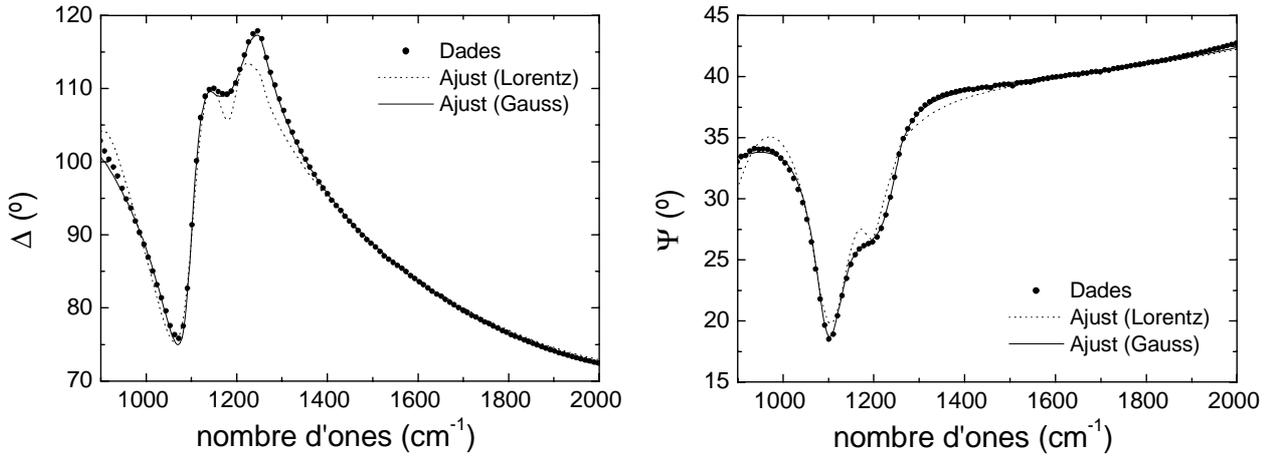


Figura 3.4: Ajustos amb els models de Lorentz i de Gauss per a la capa de a-SiN:H sobre substrat de crom.

natura amorfa dels materials es té en compte considerant que existeix una distribució d'oscil·ladors entorn d'una determinada freqüència de ressonància. En aquest model, doncs, s'inclou un paràmetre més per a cada oscil·lador considerat (l'amplada de la distribució d'oscil·ladors, σ_0). Per tant, respecte al Model I, s'inclouen 2 paràmetres més en l'optimització.

En aplicar aquest model, el procediment d'ajust porta a un valor de la funció de mèrit de $\xi^2=1.55$. Els ajustos es mostren a la Figura 3.4 i les constants òptiques resultants a la Figura 3.5 junt amb les obtingudes usant el model de Lorentz. El valor del gruix és 475 nm i $\epsilon_\infty=3.693$. La Taula 3.3 mostra el valor dels paràmetres dels oscil·ladors.

Enllaç	ω_0 (cm ⁻¹)	ω_p^2 (cm ⁻²)	ω_T (cm ⁻¹)	σ_0 (cm ⁻¹)
Si-N	819	$1.527 \cdot 10^6$	120.5	44.44
H-N	1184	$3.6043 \cdot 10^6$	$8.46 \cdot 10^{-6}$	46.24

Taula 3.3: Paràmetres dels oscil·ladors pel model de Gauss per a les bandes de a-SiN:H.

3.2.4 Discussió

El model de Gauss proporciona uns ajustos significativament millors que els que s'obtenen amb el model de Lorentz. El model clàssic de Lorentz només es capaç de donar una idea

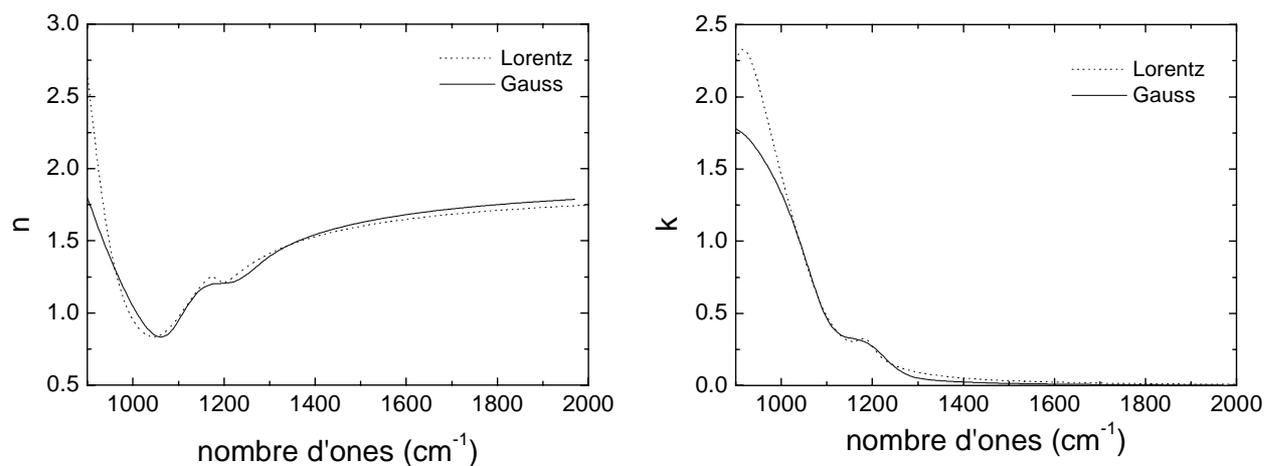


Figura 3.5: Dispersió de les constants òptiques trobades per al a-SiN:H resultant dels ajustos.

aproximada de la dispersió de les constants òptiques en les bandes de vibració. Una descripció més acurada de les constants òptiques requereix un model que tingui en compte el caràcter amorf del material. Evidentment, aquest model presenta una major complexitat (es necessita un paràmetre més per a cada oscil·lador), el que possibilita ajustar les mesures experimentals de forma més precisa.

La disponibilitat de mesures molt acurades és el factor clau que permet afirmar no només que el model de Gauss és molt més apropiat que el de Lorentz, sinó que també dóna lloc a ajustos de bona qualitat. El valor absolut de la funció de mèrit, força proper a la unitat, indica que les discrepàncies entre l'ajust i les dades experimentals són de l'ordre de l'error de la mesura.

3.3 Caracterització de monocapes de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ per VASE

L'el·lipsometria és una de les tècniques més emprades en la caracterització òptica de materials semiconductors. En aquest camp d'aplicació s'utilitza preferencialment a l'espectrofotometria donat que sovint no es poden obtenir mesures de transmitància (ja sigui per l'absorció dels materials dipositats o be per la dels substrats utilitzats), limitant la informació que es pot obtenir amb les tècniques fotomètriques [15]. A més, l'el·lipsometria presenta altres avantatges per a l'estudi dels semiconductors, en tractar-se d'una tècnica no destructiva i amb una gran sensibilitat superficial.

L'ajust simultani de diversos espectres dóna una major fiabilitat als resultats trobats [66]. En aquest sentit, l'el·lipsometria espectroscòpica d'angle variable (*variable angle spectroscopic ellipsometry*, VASE) és una de les tècniques més emprades. Existeixen el·lipsòmetres que automatitzen les mesures per un seguit d'angles i per un determinat domini espectral. En el present estudi s'utilitzen mesures de VASE per a la caracterització de capes primes de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ crescudes sobre Si.

3.3.1 Descripció experimental

El present exemple correspon a un estudi en el que es van caracteritzar diverses mostres de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ dipositat sobre silici cristal·lí per epitàxia de feixos moleculars (*molecular beam epitaxy*, MBE) [89]. Les mostres foren obtingudes al *Institute for High Performance Microelectronics* de Frankfurt an der Oder. L'objectiu de l'estudi fou analitzar la influència del contingut de germani i carboni i del tractament tèrmic en les propietats òptiques i elèctriques de les mostres. Les heteroestructures $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ i $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y/\text{Si}$ són amplament emprades en un gran nombre de dispositius electrònics, donat que la presència de Ge i C permet millorar-ne substancialment les capacitats [90].

Es realitzaren diferents mesures el·lipsomètriques a 77, 79, 81 i 83° d'angle d'incidència, en un marge espectral comprès entre 1.55 i 4.1 eV (corresponent a 300-800 nm), amb un interval entre mesures de 5 nm. Les mesures es van realitzar amb un el·lipsòmetre d'analitzador rotatori VASE de la companyia *J. A. Woollam*, al *Electrical and Computer Engineering Department* de la Universitat de Califòrnia. En principi es disposa de l'error experimental,

estimat per l'aparell de mesura. En alguns punts el valor de l'error és molt proper a 0, que no descriu de forma realista la precisió de les mesures. Així, en aquests punts es considera com a error el valor mitjà de l'error determinat per l'aparell en tot el domini espectral de les mesures, establint $\delta\Delta=\delta\Psi=1^\circ$.

La presència de petites quantitats de germani canvia l'estructura de bandes del silici, influint en la posició i forma dels punts crítics. En el marge espectral analitzat, les constants òptiques queden determinades principalment per la presència de dos punts crítics en l'estructura de bandes del material. En un primer pas s'intenta descriure les propietats òptiques del material amb el model d'oscil·ladors clàssics (equació 1.31). Seguidament s'empra una modificació del model d'oscil·ladors, basada en les pertorbacions del camp local degut a la introducció d'àtoms de Ge. Aquí es presenta en detall la caracterització d'una de les mostres que es van estudiar, corresponent a una composició de germani $x=0.1$.

3.3.2 Model I: oscil·ladors de Lorentz

Com s'ha esmentat, un dels procediments habitual per a la caracterització de transicions interbanda és l'ús d'un oscil·lador per a cada punt crític de l'estructura de bandes [15]. En el present cas s'utilitzen 2 oscil·ladors, cada un determinat per tres paràmetres: ω_0 , ω_p^2 i γ , a part del valor de ϵ_∞ . Així, es requereix un total de 7 paràmetres per a la descripció de les constants òptiques de la capa. Com a constants òptiques del substrat s'utilitzen les trobades en la literatura per al silici cristal·lí [6]. Finalment, el gruix de la capa de $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ també s'inclou com un paràmetre més a optimitzar. Així, un total de 8 paràmetres s'inclouen en el procés d'optimització per a l'ajust simultani dels 4 espectres el·lipsomètrics dels que es disposa.

El procediment d'ajust condueix a una funció de mèrit de 21.64. Els ajustos es mostren a la Figura 3.6 i els paràmetres dels oscil·ladors es troben a la Taula 3.4, mentre que les constants òptiques resultants es representen a la Figura 3.7.

ω_0 (eV)	ω_p^2 (eV ²)	γ (eV)
3.15	35.45	0.301
3.86	75.30	0.707

Taula 3.4: Paràmetres dels oscil·ladors clàssics de Lorentz per a la capa de Si_{0.9}Ge_{0.1}.

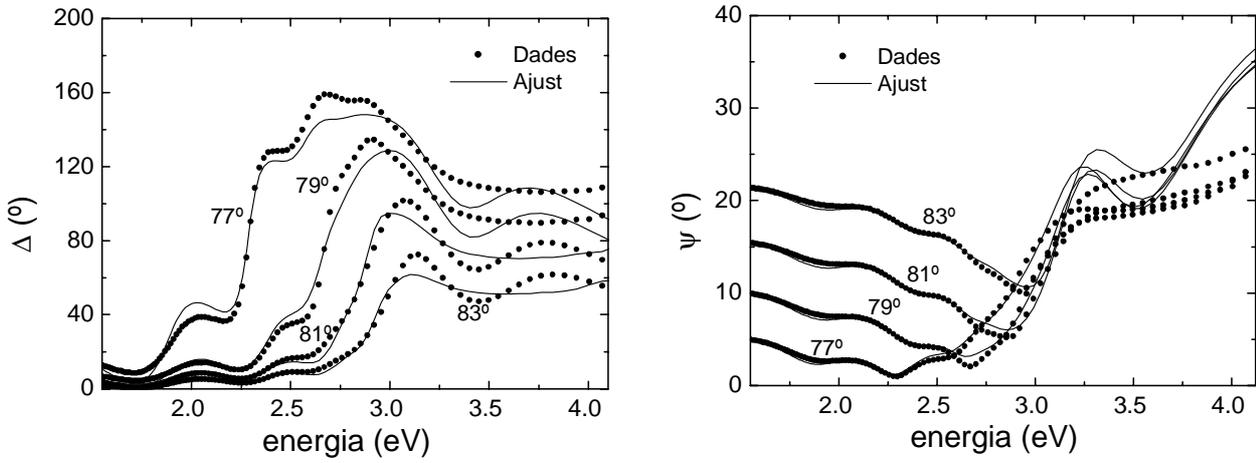


Figura 3.6: Ajust de Δ i Ψ per a la capa de Si_{0.9}Ge_{0.1} amb el model d'oscil·ladors clàssic.

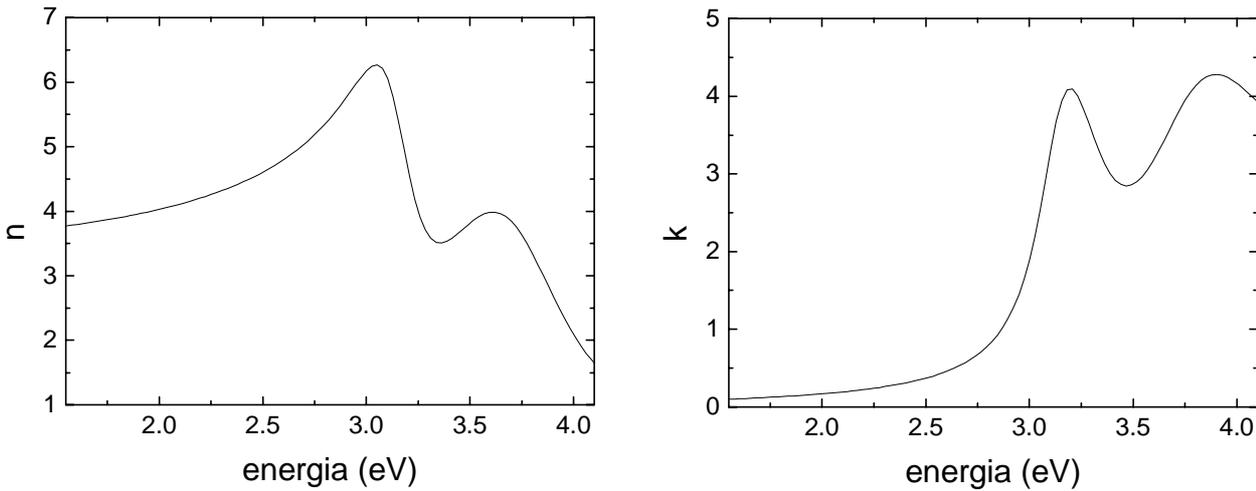


Figura 3.7: Dispersió de les constants òptiques per a la capa Si_{0.9}Ge_{0.1} amb el model d'oscil·ladors clàssic.

3.3.3 Model II: oscil·ladors modificats

Un dels efectes de la substitució d'àtoms de silici per àtoms de germani és una forta pertorbació del camp local, el que pot influir de forma significativa en les propietats òptiques del material. Per tal de tenir en compte aquest efecte, C. Ygartua [91] va proposar un model consistent en una modificació del l'oscil·lador clàssic. L'expressió de la funció dielèctrica complexa si es consideren q oscil·ladors resulta:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\sum_{j=1}^q H_j}{1 - \sum_{j=1}^q \nu_j H_j} \quad (3.1)$$

on

$$H_j = \frac{16\pi\aleph_j R_v^2 r_0^3}{E_{nj}^2 - E^2 + iE_{gj}E} \exp(i\phi_j) \quad (3.2)$$

on \aleph_j és la densitat d'oscil·ladors, E_{nj} és l'energia de ressonància, E_{gj} és el terme d'eixamplament, ν_j és un factor de correcció del camp local i ϕ_k un factor de fase. R_v és la constant de Rydberg (13.6058 eV) i r_0 és el radi de Bohr (0.0529177 nm).

Aquest model és més complex que el model d'oscil·ladors clàssic, doncs considera 2 paràmetres més per a cada oscil·lador. Si cadascun dels punts crítics es representa amb un d'aquests oscil·ladors modificats, un total de 11 paràmetres defineixen les constants òptiques de la capa de $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$, que s'inclouen en el procés d'optimització junt amb el gruix de la capa.

L'ajust que s'obté amb aquest model és significativament millor, en obtenir-se una funció de mèrit $\xi^2=1.37$, molt inferior a la trobada amb el model clàssic. Els ajustos es mostren a la Figura 3.8. Els paràmetres dels oscil·ladors se sumeritzen a la Taula 3.5 i la dispersió de les constants òptiques obtingudes es representa a la Figura 3.9.

E_n (eV)	\aleph	E_g (eV)	ϕ (rad)	ν
3.056	46.68	0.4042	-0.08464	$4.26 \cdot 10^{-11}$
3.53	86.77	1.716	0.09825	-0.05124

Taula 3.5: Paràmetres dels oscil·ladors modificats per a la capa de $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$.

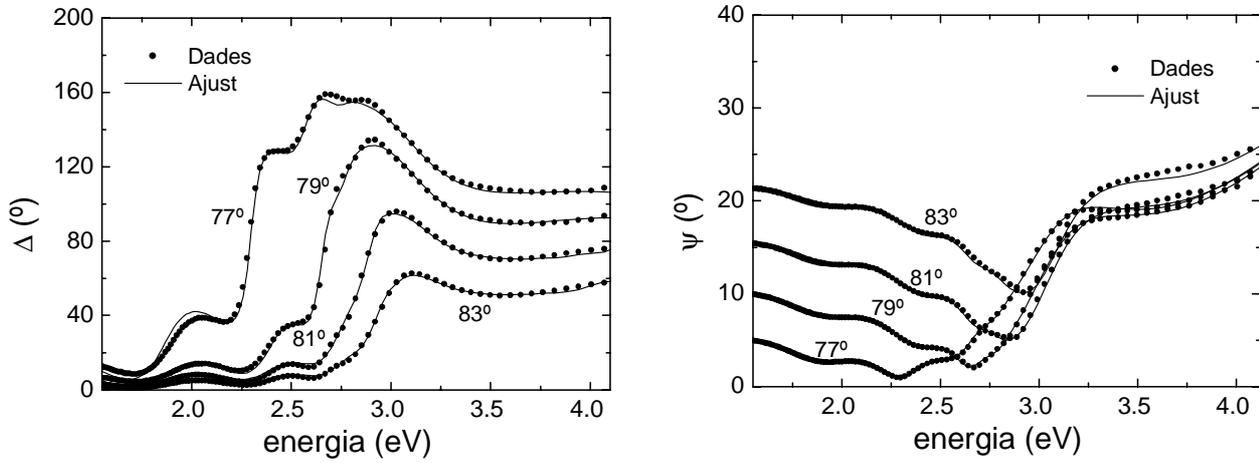


Figura 3.8: Ajust de Δ i Ψ per a la capa $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ amb el model d'oscil·ladors modificat.

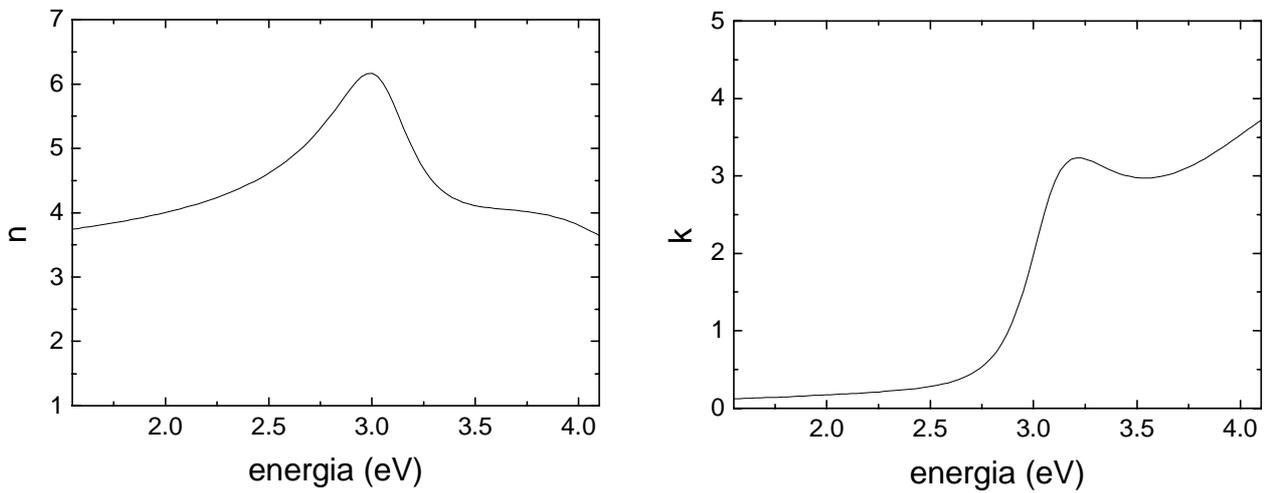


Figura 3.9: Dispersió de les constants òptiques per a la capa $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ obtingudes amb el model d'oscil·ladors modificat.

3.3.4 Discussió

Un possible tractament per a la caracterització de les transicions interbanda de semiconductors, consistent en utilitzar un oscil·lador clàssic per modelitzar les transicions a cada punt crític, no porta a resultats satisfactoris. En canvi, si en lloc d'utilitzar l'oscil·lador clàssic s'empra un model més complex, que tingui en compte efectes degut a la naturalesa específica del material, la descripció de les mesures experimentals és remarcablement millor.

Els valors relatius de la funció de mèrit trobada amb tots dos models indiquen que el model d'oscil·ladors modificat és molt més apropiat. Per altra banda, si bé l'error s'ha estimat d'una forma força aproximada en alguns punts dels espectres, el valor de la funció de mèrit és de l'ordre de la unitat, indicant el bon acord entre la simulació i les dades experimentals.

La disponibilitat d'un model que descriu de forma acurada les mesures experimentals va permetre estudiar la influència del tractament tèrmic en les constants òptiques de monocapes de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, i en una anàlisi posterior, de monocapes de $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ [89, 92]. En concret, es va analitzar la dependència de la posició del punt crític corresponent a la transició entre la banda de valència Λ_3 i la de conducció Λ_1 (que aproximadament se situa a una energia de 3.5 eV en el silici cristal·lí) per a diversos tractaments tèrmics i valors de x i y .

3.4 Caracterització d'una capa prima de Ag

Els metalls són força utilitzats en el disseny de filtres interferencials [30], com és el cas dels recobriments metall-dielèctric per a filtres de transmissió induïda [93]. Aquests tipus de filtres requereixen metalls amb un quocient k/n molt elevat, i la plata (Ag) és un candidat ideal. Com s'ha esmentat a la Secció 3.1, el disseny d'un filtre requereix un coneixement acurat de les propietats òptiques dels materials que s'utilitzen. La caracterització de metalls a través de mesures espectrofotomètriques només es pot realitzar quan es tracta amb capes molt primes, que permeten que part de la llum arribi al substrat i sigui transmesa i per tant, mesurable. D'aquesta manera es poden obtenir espectres de reflectància i transmissió que permeten determinar simultàniament l'índex de refracció i el coeficient d'extinció.

El comportament òptic dels metalls queda principalment determinat pels electrons lliures, i en general es modelitza amb l'expressió de Drude, descrita a 1.2.3. Dependent del domini espectral, però, també es produeixen transicions interbanda, que cal tenir en consideració en la modelització de les constants òptiques del metall.

3.4.1 Descripció experimental

Es va obtenir una capa molt prima (30 nm) de Ag per polvorització per feix d'ions (IBS) sobre un substrat de vidre (BK7) del qual es coneixen el gruix i les constants òptiques. L'objectiu del dipòsit consistia en determinar l'índex de refracció i el coeficient d'extinció del Ag d'una forma acurada i posteriorment utilitzar aquests valors en el disseny d'un filtre de transmissió induïda [94].

Després del dipòsit es van realitzar mesures de reflectància i transmissió en incidència normal en el marge espectral entre 300 i 800 nm, amb un interval d'1 nm entre mesures. Les mesures es van realitzar amb un espectrofotòmetre *Lambda 900*, del qual s'estableix l'error de mesura com 0.0015 per la transmissió i 0.003 per la reflectància. Tant la mostra com les mesures es van obtenir al *Centro Ricerche Casaccia* de l'*ENEA* a Roma.

3.4.2 Model I: model de Drude

Les propietats òptiques dels metalls es descriuen sovint amb el model de Drude, donat que el seu comportament òptic queda determinat pels electrons lliures. Amb l'ús d'aquest model, tres paràmetres determinen les constants òptiques del metall (equació 1.47): ω_p^2 , γ i ϵ_∞ . El gruix de la capa en principi es coneix de forma molt acurada, doncs es té un bon control del ritme de dipòsit, i per tant es fixa al valor de 30 nm. Els paràmetres que s'optimitzen per tal d'ajustar les dades experimentals corresponen doncs, exclusivament als paràmetres del model de Drude.

L'ajust simultani dels espectres de reflectància i transmitància condueix a una funció de mèrit $\xi^2=605.24$. Els ajustos es mostren a la Figura 3.10, amb els següents valors dels paràmetres: $\epsilon_\infty=5.084$, $\omega_p^2=5.908 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ i $\gamma=1406 \text{ cm}^{-1}$. La dispersió de les constants òptiques es representa a la Figura 3.11.

3.4.3 Model II: model de Drude i absorció interbanda

La deficiència en l'ajust ve donada perquè per a longituds d'ona curtes els fotons poden generar transicions interbanda en els metalls, les quals no poden ser modelitzades a través de l'expressió de Drude. En concret, pel cas del Ag una d'aquestes transicions es dona entorn una energia del fotó de 4 eV [3], que correspon aproximadament a 310 nm, i que per tant, pot posar-se de manifest en les propietats òptiques del metall en la regió espectral analitzada.

Per tal d'incloure el fenomen de la transició interbanda, s'utilitza el model més simple possible, corresponent a l'oscil·lador clàssic de Lorentz (equació 1.31). És a dir, que cal considerar 3 nous paràmetres en el procediment d'optimització ($\omega_{p-osc}^2 = \frac{Ne^2}{m_0\epsilon_0}$, γ_{osc} i ω_{0-osc}) i ara les constants òptiques del Ag queden definides per 6 paràmetres.

La funció de mèrit que s'obté amb aquest nou model és ara $\xi^2=15.59$. Els ajustos es mostren a la Figura 3.10. Els paràmetres corresponents al model de Drude valen ara $\omega_p^2=5.733 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ i $\omega_T=774 \text{ cm}^{-1}$. Respecte a l'oscil·lador de Lorentz que modelitza les transicions interbanda, els paràmetres obtinguts són $\omega_{0-osc}=3.415 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (corresponent a una longitud d'ona de 293 nm), $\omega_{p-osc}^2=5.595 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ i $\gamma_{osc}=1822 \text{ cm}^{-1}$. El valor de ϵ_∞ és 3.757. Les constants òptiques es mostren a la Figura 3.11 junt amb valors típics de la

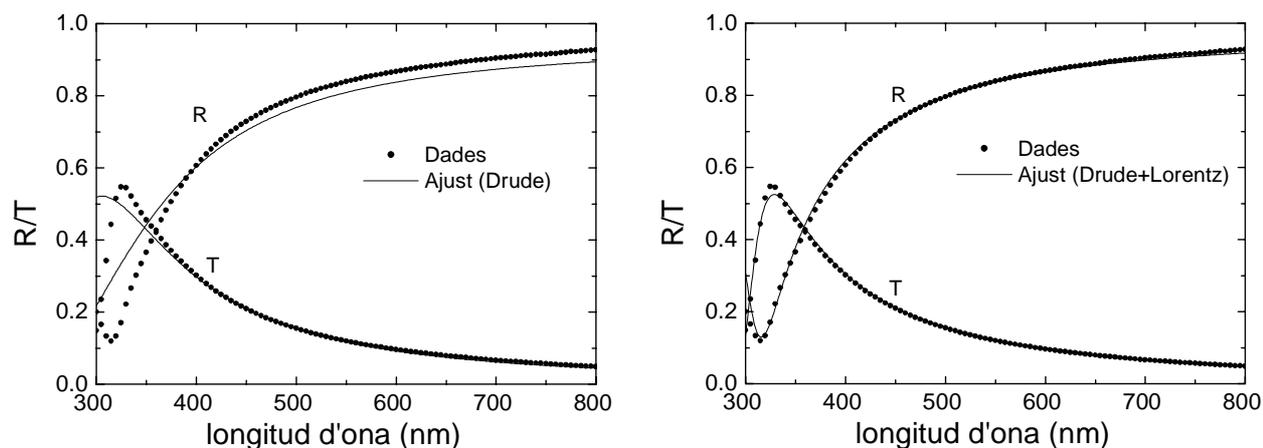


Figura 3.10: Ajustos de les mesures experimentals amb el model de Drude (esquerra) i amb la combinació del model de Drude i d'un oscil·lador de Lorentz (dreta).

literatura [6] i els valors obtinguts amb el Model I.

3.4.4 Discussió

Aquest exemple il·lustra la importància de tenir en compte tots els fenòmens físics que influeixen en les propietats òptiques dels materials. Així, el comportament òptic dels metalls, principalment dominat pels electrons lliures, també es pot veure determinat per les transicions interbanda, si aquestes es produeixen en el domini espectral analitzat [95]. D'aquesta manera, el model de Drude resulta insuficient i cal considerar una expressió més apropiada que inclogui també el fenomen de les transicions interbanda. La combinació del model de Drude i oscil·ladors clàssics per representar transicions interbanda ha estat utilitzada en altres tipus de materials [96].

En aquest cas es veu com la millora en l'ajust és molt significativa, d'acord amb els valors relatius de les funcions de mèrit. Tot i que les transicions interbanda només es donen en una petita regió espectral de les mesures (tal i com s'observa en la dispersió de les constants òptiques obtingudes), la seva influència és tal que si no es tenen en compte, el model de Drude resulta poc acurat per a la descripció de les propietats del material allà on és vàlid.

Cal mencionar que el valor de la funció de mèrit obtinguda és encara força elevat i l'ajust no es pot considerar molt satisfactori. Això significa que el model que s'utilitza

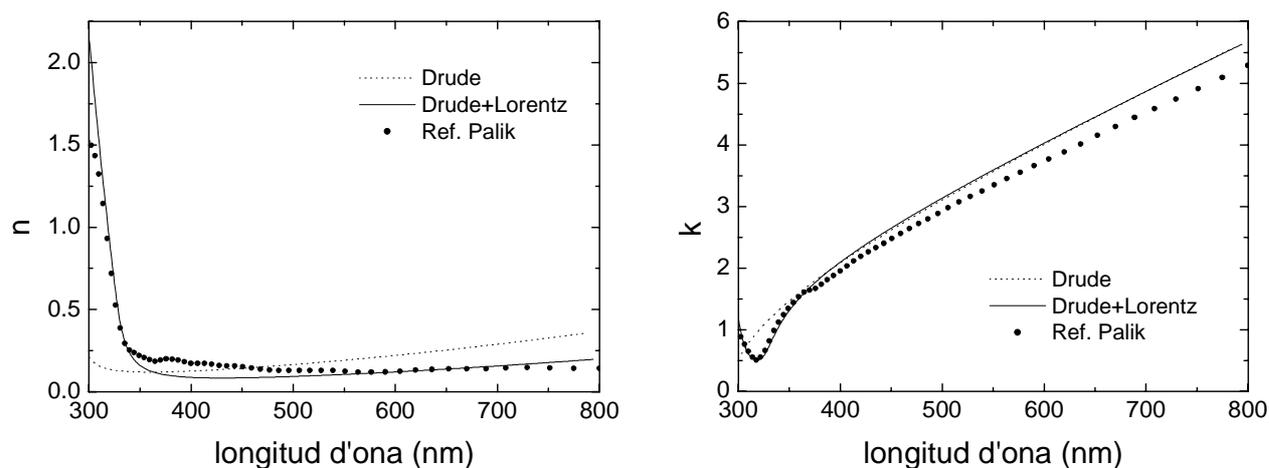


Figura 3.11: Constants òptiques per al Ag resultants dels ajustos amb els dos models aplicats

no és suficient per a la correcta descripció de les mesures experimentals. De fet, ja s'ha mencionat que l'expressió del model d'oscil·ladors clàssic no és en general prou adequada per a la modelització de les transicions interbanda. En aquest cas s'ha introduït per descriure de la forma més simple possible el fenomen físic que no es té en compte considerant només el model de Drude.

Capítol 4

Modelització de l'estructura de la mostra

El present Capítol il·lustra la importància d'un coneixement precís de l'estructura física de les mostres que s'analitzen per tal de realitzar una caracterització òptica acurada. Els models que s'apliquen per a la descripció de la mostra han d'estar basats en la informació provinent de la seva fabricació i el seu posterior tractament. La importància de disposar d'un model apropiat per a la caracterització òptica depèn del tipus de mesures experimentals utilitzades i el domini espectral d'aquestes.

El Capítol conté un seguit d'exemples, corresponents a mesures de mostres reals, en els que s'evidencia la rellevància de la modelització de la mostra per a diversos tipus de materials i de mesures experimentals. A la primera Secció s'il·lustra la caracterització de monocapes de a-C que presenten rugositat superficial amb mesures espectrofotomètriques. La següent Secció mostra la influència que la rugositat i la interfície amb el substrat tenen en les mesures el·lipsomètriques de monocapes de ta-C sobre Si. En la tercera Secció es comparen dos models diferents per explicar, a partir de mesures el·lipsomètriques a l'infraroig, l'evolució d'una mostra de ns-SiN:H que segueix un procés d'oxidació. La quarta Secció mostra l'anàlisi de capes de LaF₃ inhomogènies, on dos models físics diferents donen ajustos molt similars. La següent Secció estudia la inhomogeneïtat de l'índex de refracció d'una capa de CeO₂ sobre la que no es té cap informació a priori de la seva estructura física. El Capítol acaba mostrant les diferències en la caracterització de capes de LaF₃ tant si es té en compte com si no la presència d'una capa interfacial dipositada per millorar l'adhesió del LaF₃ al substrat.

4.1 Caracterització de monocapes d'a-C

La presència d'una superfície rugosa pot jugar un paper significatiu en les propietats òptiques de la mostra. El fet de no considerar la rugositat en el model pot impossibilitar la correcta descripció de les dades experimentals i, per tant, la caracterització precisa del material que s'analitza.

L'estudi que es presenta correspon a la caracterització d'un conjunt de mostres que es pretenen utilitzar per al calibratge d'un aparell d'espectroscòpia de deflexió fototèrmica (*photothermal deflection spectroscopy*, PDS). El calibratge d'aquest aparell requereix una mostra de referència de la qual es coneix amb precisió l'absorció [51]. Cal tenir en compte que les mesures de PDS d'aquest aparell es realitzen col·locant les mostres en un medi (líquid) que canvia el seu índex de refracció amb la temperatura. La reflectància i la transmitància (i per tant l'absorció) de la mostra en el líquid varien respecte a les que es poden mesurar en l'aire. El càlcul de l'absorció de la mostra de calibratge dins del líquid requereix un coneixement acurat de les constants òptiques i dels gruixos de les capes que la componen.

4.1.1 Descripció experimental

Es van obtenir 6 mostres diferents consistents en monocapes de a-C per polvorització per feix d'ions (IBS) sobre distints substrats (BK7, SiO₂, vidre) que foren prèviament caracteritzats a través de mesures espectrofotomètriques. Les monocapes es van dipositar en un ample marge de condicions de dipòsit i amb diferents gruixos per tal d'aconseguir mostres amb diferents nivells d'absorció.

Es van realitzar mesures de reflectància i transmitància en incidència normal en el marge espectral comprès entre 190 i 850 nm, amb un interval de mesures d'1 nm. Les mesures es van realitzar amb un espectrofotòmetre *Lambda 900*, del qual s'estima l'error com 0.003 per a les mesures de reflectància i 0.0015 per a les de transmitància. Tant les mostres com les mesures es van obtenir al *Centro de Ricerche Cassacia* de l'*ENEA* de Roma.

4.1.2 Model I: Monocapa/Substrat

El model més simple correspon a considerar cada mostra com una capa homogènia, sense rugositat ni interfície amb el substrat, dipositada sobre un substrat del qual es coneixen les constants òptiques i el gruix. Les mesures experimentals indiquen que la mostra presenta una forta absorció en tot el domini espectral analitzat, deguda a la capa de a-C, ja que els substrats són transparents en bona part d'aquest domini. Les constants òptiques de les monocapes de a-C es modelitzen amb el model clàssic d'oscil·ladors de Lorentz. Tot i que aquest model no és el més apropiat per a materials amorfs, es pot fer servir en un primer pas en detriment d'altres models més complexos que inclouen un major nombre de paràmetres. Els gruixos de les capes es coneixen de forma aproximada i per tant també s'inclouen com a paràmetres a optimitzar. Així, per a cada mostra, es determinen cinc paràmetres: el gruix de la capa (d_{a-C}) i els corresponents a l'oscil·lador: ϵ_∞ , ω_0 , γ i ω_p^2 . El valor òptim d'aquests paràmetres es troba independentment per a cada mostra a partir de l'ajust simultani dels seus espectres de reflectància i transmissió.

A la Taula 4.1 es recullen els paràmetres obtinguts per a cada mostra junt amb el valor de la funció de mèrit. Per algunes mostres l'ajust es pot considerar satisfactori ($\xi^2 \leq 1$), mentre que per d'altres s'obtenen valors de ξ^2 més elevats. A la Figura 4.1 es mostren els ajustos corresponents a les funcions de mèrit més alta (per a la mostra *CARB5*) i més baixa (per a la mostra *CARB3*) obtingudes. En els casos en que l'ajust era més deficient, es van provar models dispersius més complexos que tinguessin en compte el fet que el material és amorf, com el model de Tauc-Lorentz o el de Forouhi-Bloomer (Secció 1.2.5), però en cap cas s'obtingué una millora significativa.

4.1.3 Model II: Rugositat/Monocapa/Substrat

D'acord amb les condicions de dipòsit, es pot esperar que algunes de les mostres presentin una superfície rugosa. L'existència d'una rugositat, entesa com una interfase entre l'aire i el material dipositat, fa menys abrupta la transició entre l'índex de refracció de l'aire i de la monocapa i, per tant, la quantitat de llum reflectida és menor i la transmesa major [54]. Precisament la tendència general en els ajustos menys satisfactoris amb el Model I indica que

Mostra	d_{a-C} (nm)	ϵ_∞	ω_0 (cm^{-1})	γ (cm^{-1})	ω_p^2 (cm^{-2})	ξ^2
BCARB9	132.0	1.82	$3.889 \cdot 10^4$	$7.281 \cdot 10^4$	$4.926 \cdot 10^9$	1.77
QCARB9	118.9	2.014	$3.864 \cdot 10^4$	$6.766 \cdot 10^4$	$4.807 \cdot 10^9$	1.24
CARB3	119.4	2.116	$3.856 \cdot 10^4$	$6.116 \cdot 10^4$	$4.254 \cdot 10^9$	0.41
CARB5	116.5	1.887	$3.873 \cdot 10^4$	$7,521 \cdot 10^4$	$5.186 \cdot 10^9$	3.89
CARB6	75.3	2.182	$3.792 \cdot 10^4$	$6.379 \cdot 10^4$	$4.564 \cdot 10^9$	1.12
CARB7	66.0	2.134	$3.903 \cdot 10^4$	$6.712 \cdot 10^4$	$4.808 \cdot 10^9$	0.56

Taula 4.1: Paràmetres ajustats per a les mostres d'a-C considerant el model Monocapa/Substrat (Model I).

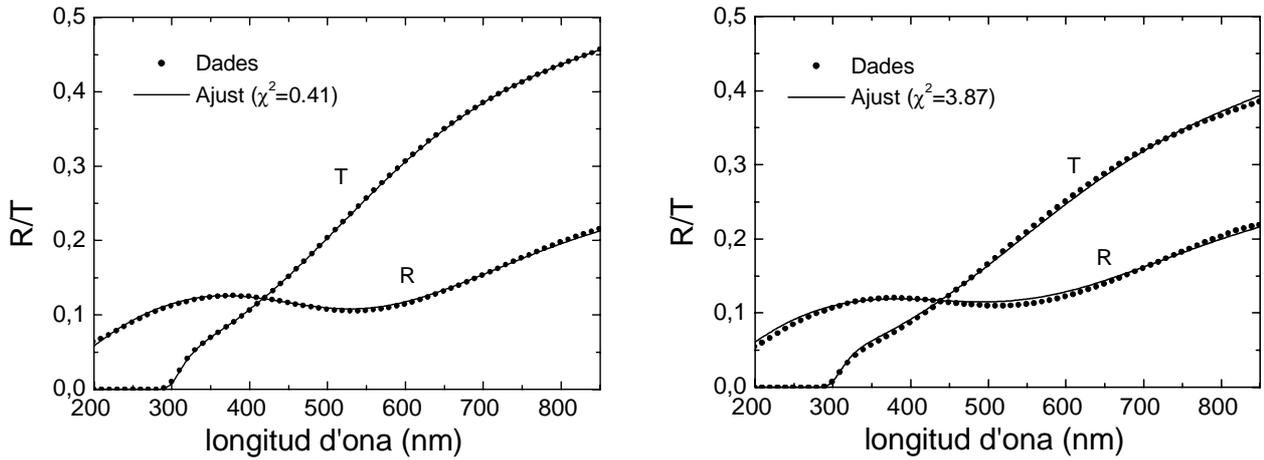


Figura 4.1: Ajustos amb el Model I per a la mostra *CARB3* (esquerra) i *CARB5* (dreta) corresponent a la més baixa i més alta funció de mèrit respectivament.

4.1. Caracterització de monocapes d'a-C

la reflectància simulada és superior a l'experimental i la transmitància simulada lleugerament inferior a la mesurada.

El següent pas en la modelització de la mostra inclou la presència d'una capa externa rugosa modelitzada a través de la teoria de l'aproximació de medi efectiu, tal i com s'ha descrit a 2.3.2. Concretament s'utilitza la fórmula de Bruggeman, amb una proporció de materials que es fixa de 50% d'aire i 50% de a-C. D'aquesta manera, només cal introduir un paràmetre més (el gruix de la capa rugosa, d_R) respecte el Model I per tal de considerar l'efecte de la rugositat.

Els resultats d'ajustar les dades per a cada mostra amb els 6 paràmetres considerats (gruix de la capa rugosa (d_R), gruix de la capa d'a-C (d_{a-C}) i els paràmetres de l'oscil·lador (ϵ_∞ , ω_0 , γ i ω_p^2)) es recullen a la Taula 4.2. Els valors de la funció de mèrit indiquen que els ajustos són satisfactoris en tots els casos. A la Figura 4.2 es comparen els ajustos obtinguts amb aquest model junt amb els ajustos obtinguts amb el Model I (sense considerar la rugositat) per a les dades de la mostra que dona lloc a la funció de mèrit més alta (*CARB5*).

Mostra	d_{a-C} (nm)	d_R (nm)	ϵ_∞	ω_0 (cm ⁻¹)	γ (cm ⁻¹)	ω_p^2 (cm ⁻²)	ξ^2
BCARB9	124.9	14.9	1.580	$5.649 \cdot 10^4$	$1.36 \cdot 10^4$	$1.262 \cdot 10^{10}$	0.58
QCARB9	115.2	8.9	2.148	$3.94 \cdot 10^4$	$6.951 \cdot 10^4$	$5.174 \cdot 10^9$	0.57
CARB3	116.8	6.9	2.102	$4.048 \cdot 10^4$	$6.595 \cdot 10^4$	$4.879E \cdot 10^9$	0.23
CARB5	109.0	16.6	1.109	$1.223 \cdot 10^5$	$5.858 \cdot 10^5$	$7.154E \cdot 10^9$	0.74
CARB6	69.3	9.5	1.946	$4.192 \cdot 10^4$	$7.531 \cdot 10^4$	$6.11E \cdot 10^9$	0.56
CARB7	57.9	11.8	1.847	$4.449 \cdot 10^4$	$8.366 \cdot 10^4$	$7.109 \cdot 10^9$	0.18

Taula 4.2: Paràmetres ajustats per a les mostres d'a-C considerant el model Rugositat/Monocapa/Substrat.

4.1.4 Discussió

En primer lloc cal destacar que el model d'oscil·ladors clàssic de Lorentz resulta suficient per caracteritzar les capes. En principi, s'espera que aquest model dispersiu no sigui apropiat per als materials amorfs. Per altra banda, en la regió espectral que s'analitza, les constants

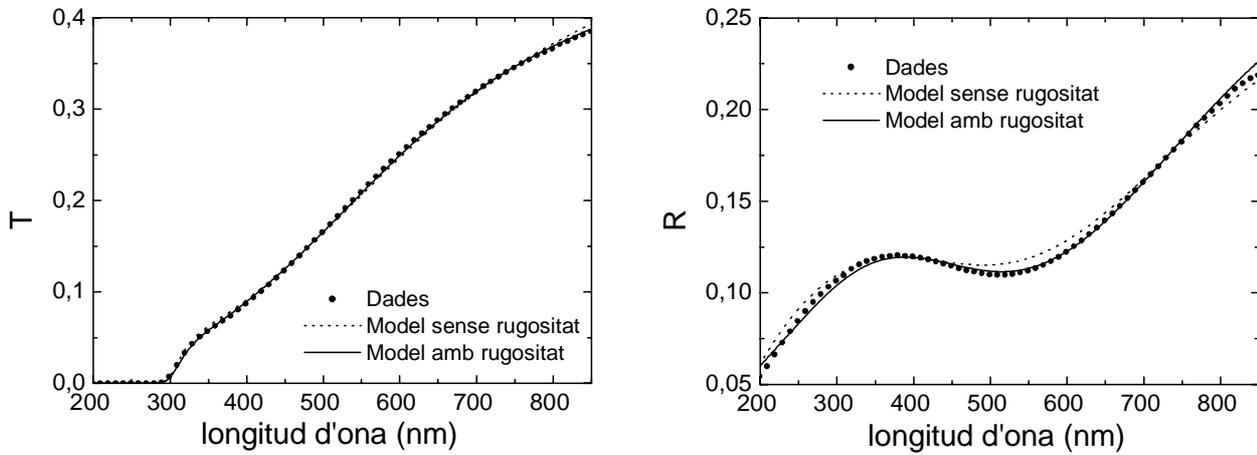


Figura 4.2: Comparació dels ajustos obtinguts per a la mostra *CARB5* amb els dos models proposats.

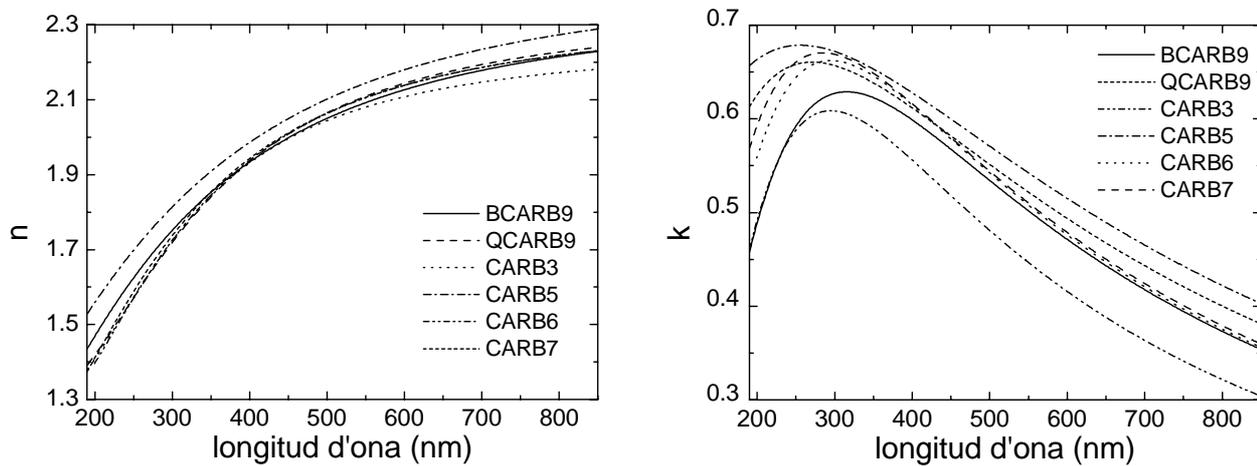


Figura 4.3: Dispersió de les constants òptiques obtingudes amb el Model II (amb rugositat) per a les mostres analitzades.

òptiques presenten una dispersió relativament suau (tal i com s'observa a la Figura 4.3), de tal manera que el model clàssic d'oscil·ladors resulta suficient i s'ha preferit a l'ús de models més complexos, que introdueixen un major nombre de paràmetres i que no suposen millores significatives en els ajustos.

El model simple de capa homogènia dipositada sobre un substrat es mostra com a parcialment satisfactori. Si bé en algunes mostres és suficient, en d'altres és incapaç de descriure correctament les dades. La inclusió d'una capa superficial representant la possible rugositat de la capa i modelitzada com una barreja d'aire i material permet millorar els ajustos. La millora en la funció de mèrit es produeix en un factor que varia de 2 a 5. S'observa que com més gran és el valor del gruix de la capa rugosa, major és la millora en l'ajust. Cal fer notar també que els valors dels paràmetres obtinguts difereixen de forma significativa pel fet de considerar la capa rugosa o no considerar-la, tal i com es mostra en els valors dels paràmetres de les Taules 4.1 i 4.2.

Cal dir que la millora es produeix en totes les mostres i en alguns casos, com per a les mostres *BCARB9* o *CARB5*, la millora introduïda per la rugositat permet ajustar les dades amb un bon acord amb les mesures experimentals. En canvi, en les mostres *CARB3* o *CARB7*, tot i que la funció de mèrit també es redueix un factor significatiu, el valor obtingut amb el Model I, que no considera la rugositat, es pot considerar com satisfactori. Des del punt de vista físic, tots dos models donen funcions de mèrit $\xi^2 \leq 1$, indicant que per tots dos la discrepància entre la simulació i l'experiment es troba dins del marge d'error. Per tant, per tal d'evidenciar la rugositat en aquests casos, caldria disposar de mesures més precises.

4.2 Caracterització de capes de ta-C per el·lipsometria

L'el·lipsometria espectroscòpica en el visible i l'ultraviolat és una tècnica molt sensible a la presència de capes molt primes i interfícies en la mostra. Aquest fet permet utilitzar-la com eina per determinar no només les constants òptiques dels materials estudiats, sinó també l'estructura de la mostra, tot i ésser una tècnica no destructiva [50].

Aquest estudi correspon a la caracterització de capes de carbó amorf tetraèdric (ta-C) a través de mesures el·lipsomètriques en el visible i l'ultraviolat. L'objectiu fou determinar les constants òptiques del material i analitzar-ne la dependència amb les condicions de dipòsit. La presència d'una capa rugosa i una interfície entre el substrat i la capa influeixen significativament en les propietats òptiques i per tant han de ser considerades en el model de la mostra per tal de descriure les dades correctament.

4.2.1 Descripció experimental

L'interès en el ta-C està motivat pel fet que presenta moltes propietats similars al diamant: duresa, baixa fricció, químicament inert, baixa resistència elèctrica i ser òpticament transparent en el visible i l'infraroig. L'anàlisi que aquí es presenta correspon a un estudi per determinar les constants òptiques de capes primes de ta-C obtingudes en diferents condicions de dipòsit [97]. Les mostres, consistents en capes de ta-C sobre substrats de silici cristal·lí (c-Si), es van dipositar amb un sistema d'arc catòdic en buit. Les diferents mostres estudiades es van obtenir amb diversos valors del voltatge de polarització del substrat.

Es van realitzar mesures amb un el·lipsòmetre de fase modulada utilitzant el mètode de calibratge descrit a la referència [98]. Les dades es van obtenir en el marge espectral comprès entre 1.65 i 4.8 eV, a intervals de 0.025 eV. L'angle d'incidència era de 69.2°. Les dades analitzades corresponen a $\cos(\Delta)$ i $\cos(2\Psi)$ i es va determinar l'error associat a cada valor mesurat. També es van realitzar mesures de reflectivitat de raigs X (*X-ray reflectometry*, XRR), que permeten contrastar els resultats obtinguts amb el·lipsometria. Tant les mostres com les mesures es van produir al *Laboratori de Materials en Capa Fina* de la Universitat de Barcelona.

4.2.2 Model I: Monocapa/Substrat

En primer lloc s'aplica el model més simple, consistent en una capa homogènia de ta-C, dipositada sobre un substrat semi-infinit de c-Si. Les constants òptiques del c-Si es van obtenir de la literatura [99]. Les constants òptiques del ta-C es van modelitzar amb l'expressió de Tauc-Lorentz, descrita a 1.2.5. D'aquesta manera, l'ajust de les dades es realitza amb 6 paràmetres: el gruix de la capa de ta-C (d_{ta-C}) i els paràmetres del model dispersiu (A , E_0 , E_g , C i ϵ_∞). Els valors òptims d'aquests paràmetres per a cada mostra s'obtenen ajustant les mesures corresponents.

Els resultats dels ajustos amb aquest model són força deficients. Les funcions de mèrit obtingudes (tercera columna de la Taula 4.3) indiquen la baixa qualitat de l'ajust. L'ús d'altres models dispersius, com el de Forouhi-Bloomer i fins i tot l'ús de diversos oscil·ladors clàssics no produeix millores significatives

4.2.3 Model II: Rugositat/Monocapa/Substrat

Per tal d'intentar descriure de forma més precisa les dades experimentals, es considera la presència d'una capa rugosa. Es pot modelitzar la rugositat com una capa les constants òptiques de la qual es calculen a partir de la teoria del medi efectiu de Bruggeman, fixant la proporció d'aire i de ta-C al 50%. Respecte al Model I, doncs, només s'inclou un paràmetre més per tal d'ajustar les dades (el gruix de la rugositat d_R).

En aquest cas s'obté una millora significativa dels ajustos, tal i com indica la sisena columna de la Taula 4.3). A la Taula també es mostren els gruixos tant de la capa de ta-C com de la capa de rugositat. Tot i que es produeix una millora en l'ajust, per algunes mostres el valor de la funció de mèrit indica que els ajustos no són molt satisfactoris ($\xi^2 > 1$).

4.2.4 Model III: Rugositat/Monocapa/Interfície/Substrat

El següent refinament que s'introdueix en la modelització de la mostra és la possible presència d'una interfície entre el substrat i la capa de ta-C, originada per l'impacte del carbó sobre el substrat. La modelització d'aquesta regió interfacial es pot fer també a través de la teoria d'aproximació del medi efectiu de Bruggeman, considerant un 50% de ta-C i un 50% de silici

amorf (a-Si) (s'assumeix que l'impacte del C sobre el substrat amorfitza el c-Si) del qual s'extreuen les constants òptiques de la literatura [100]. Així, incloent la interfície, aquest model requereix un paràmetre més (el gruix de la capa interfacial, d_I) respecte al Model II.

Aquesta modelització dóna lloc als millors ajustos (desena columna de la Taula 4.3). Tots els valors de ξ^2 són ara ≤ 1 . A les Figures 4.4 i 4.5 es mostren els ajustos obtinguts amb els Models I, II i III, per a les mostres per a les quals s'obtenen els valors més baix ($v80$) i més alt ($v160$) de la funció de mèrit. Les constants òptiques obtingudes amb aquest darrer model es mostren a la Figura 4.6.

Mostra	Model I		Model II			Model III			
	d_{ta-C} (nm)	ξ^2	d_{ta-C} (nm)	d_R (nm)	ξ^2	d_{ta-C} (nm)	d_R (nm)	d_I (nm)	ξ^2
v20	106.2	2.26	104.2	1.8	0.58	102.3	1.8	3.0	0.38
v40	80.4	3.49	80.7	1.3	0.85	76.7	1.9	4.0	0.36
v80	64.8	8.05	61.5	3.5	0.58	60.6	3.3	2.5	0.25
v160	72.6	3.65	69.8	2.0	1.32	68.9	2.2	4.4	0.81
v250	72.0	4.31	69.8	2.2	1.28	67.7	2.3	3.9	0.67
v350	73.4	9.89	70.1	4.0	2.72	66.1	4.1	5.8	0.89

Taula 4.3: Taula comparativa dels ajustos obtinguts amb els diferents models aplicats per a les mostres de ta-C sobre c-Si.

4.2.5 Discussió

El model més simple de monocapa sobre substrat (Model I) sembla poc adequat per a totes les mostres analitzades. La introducció de la rugositat (Model II) permet millorar de forma significativa els ajustos. En comparació amb el Model I, el valor de la funció de mèrit és de 3 a 15 cops més petit, depenent de la mostra. Aquesta millora cal cercar-la en la gran sensibilitat que les mesures el·lipsomètriques tenen a les capes superficials.

Els ajustos es poden millorar encara més si també es té en compte la presència d'una

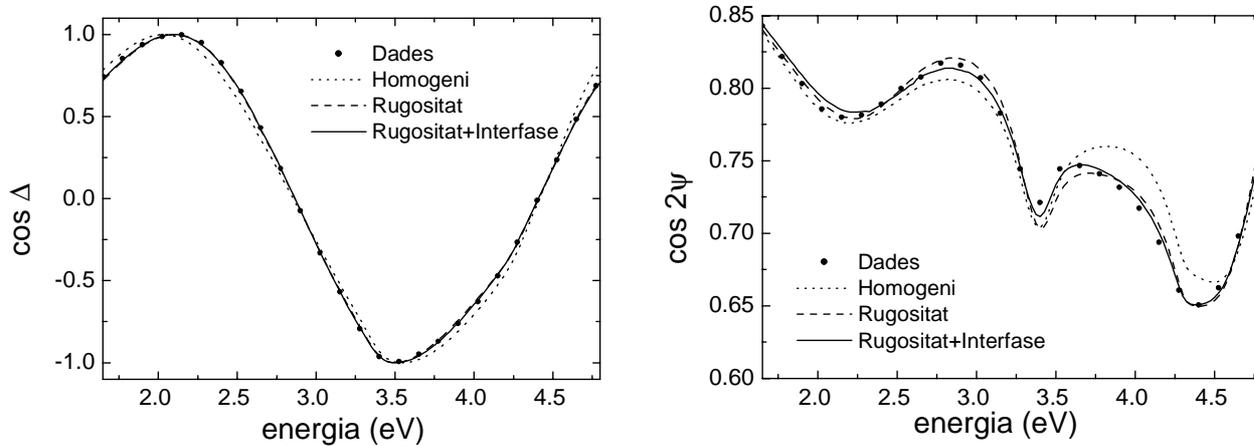


Figura 4.4: Ajustos resultants d'aplicar els tres models a la mostra *v80*.

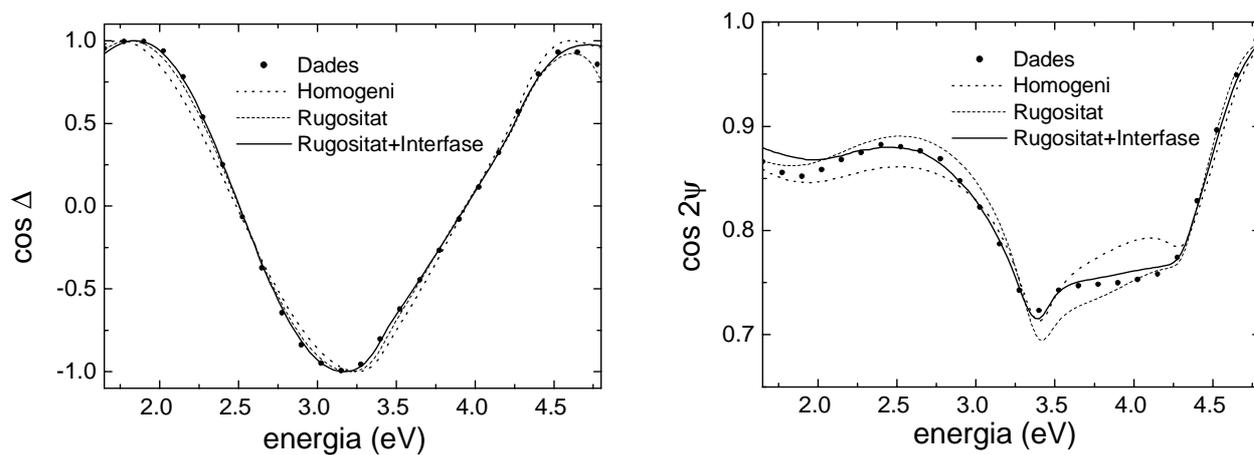


Figura 4.5: Ajustos resultants d'aplicar els tres models a la mostra *v350*.

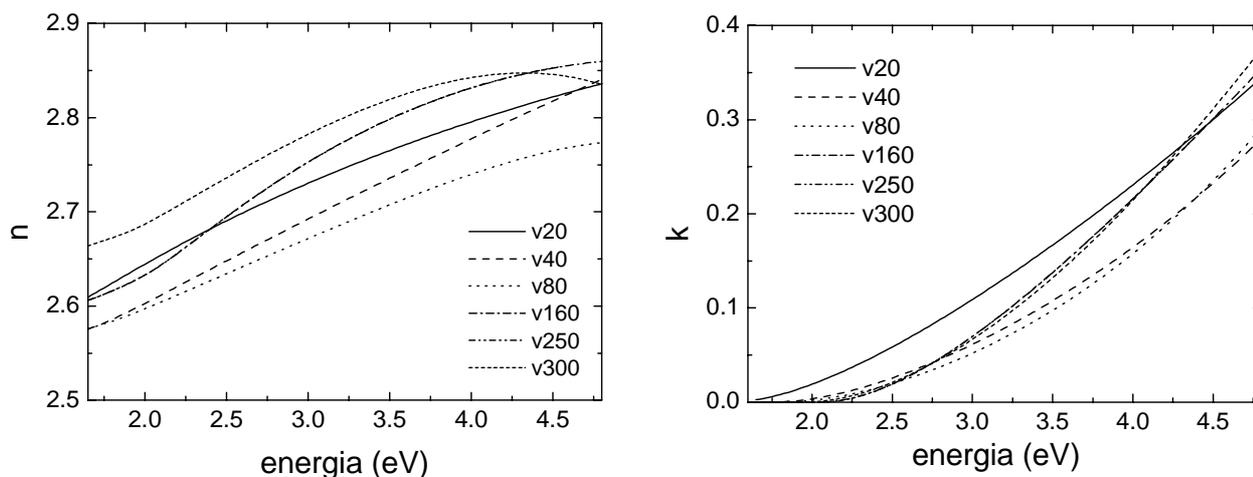


Figura 4.6: Dispersió de les constants òptiques per a les mostres de ta-C sobre c-Si analitzades.

interfície entre el substrat i la capa de ta-C (Model III). Respecte al Model II, el valor de la funció de mèrit decreix un factor que varia entre 1.5 i 3. En qualsevol cas, cal considerar que per algunes mostres l'ajust amb el Model II ja dóna valors de la funció de mèrit que permeten considerar l'ajust com a satisfactori ($\xi^2 \leq 1$). Cal esmentar que com a interfície s'ha utilitzat a-Si, degut a que s'espera una amorfització del substrat per l'impacte del C. Si s'empra el c-Si com a material de la interfície les millores no són tant remarcables.

Els resultats obtinguts mostren que el gruix de la capa rugosa i de la interfície són en general més grans quan major és el voltatge de polarització aplicat al substrat (indicat pel nom de la mostra). Per altra banda, les mesures de reflectometria de raigs X (XRR) confirmen la homogeneïtat en profunditat de la capa de ta-C i la presència d'una capa rugosa i d'una regió interfacial amb el substrat, amb gruixos aproximats de 1-2 nm i 2-3 nm respectivament. Els gruixos totals de la capa de ta-C (rugositat+capa+interfície) resultant de l'ajust de les dades de XRR, mostren un bon acord amb el gruix determinat per el·lipsometria (discrepàncies menors al 3%). D'aquesta manera, les hipòtesis fetes en el tractament de dades el·lipsomètriques es veuen reforçades pels resultats d'una altra tècnica experimental independent.

4.3 Estudi de l'oxidació de ns-SiN:H

Un dels aspectes rellevants en l'estudi dels materials en capa prima és el canvi de les propietats físiques de les mostres amb el temps. Existeixen diversos fenòmens (absorció d'aigua, contaminació, oxidació) que varien de forma substancial el comportament òptic de les mostres respecte al que presenten després del dipòsit. Aquestes variacions poden ser originades per canvis en les propietats del material, així com en l'estructura de la mostra.

En aquesta Secció s'analitza l'evolució d'una mostra consistent en una capa de nitrur de silici amorf hidrogenat (ns-SiN:H) dipositada sobre un substrat metàl·lic. Les mesures el·lipsomètriques a l'infraroig permeten detectar la presència de diferents enllaços i deduir que l'evolució de la mostra correspon a un procés d'oxidació. Un cop identificat el procés, s'estudien dos models diferents per explicar l'evolució temporal de la mostra.

4.3.1 Descripció experimental

L'estudi consisteix en la caracterització per el·lipsometria espectroscòpica d'infraroig de ns-SiN:H, de gran interès per a aplicacions tecnològiques per les seves propietats elèctriques i la seva estabilitat química i mecànica. La mostra analitzada consisteix en una capa prima d'uns 350 nm de gruix de ns-SiN:H dipositada sobre un substrat d'or (Au). La mostra fou obtinguda per dipòsit químic en fase vapor assistit per plasma al *Laboratori de Materials en Capa Fina* de la Universitat de Barcelona.

Per a la caracterització de la mostra es van realitzar mesures en l'infraroig, tant del substrat com de la mostra amb un el·lipsòmetre de fase modulada [45] al mateix *Laboratori de Materials en Capa Fina*. Les mesures es van realitzar en la regió espectral compresa entre 900 i 4000 cm^{-1} , amb un interval de 8 cm^{-1} entre mesures. L'error de l'aparell s'estima a partir d'estudis previs com $\delta\Delta = 0.36^\circ$ i $\delta\Psi = 0.29^\circ$ (Secció 3.2). Les mesures es van realitzar amb un angle d'incidència de 72.5° . L'interès de l'anàlisi es limita al marge espectral comprès entre 950 i 1300 cm^{-1} , que és on s'aprecia millor l'evolució temporal de la mostra.

Es van realitzar mesures just després del dipòsit de la mostra i a certs intervals de temps, durant els quals s'observen canvis en els espectres mesurats. A la Figura 4.7 es mostren els canvis en els espectres de Δ i Ψ per a alguns dels espectres mesurats. Després

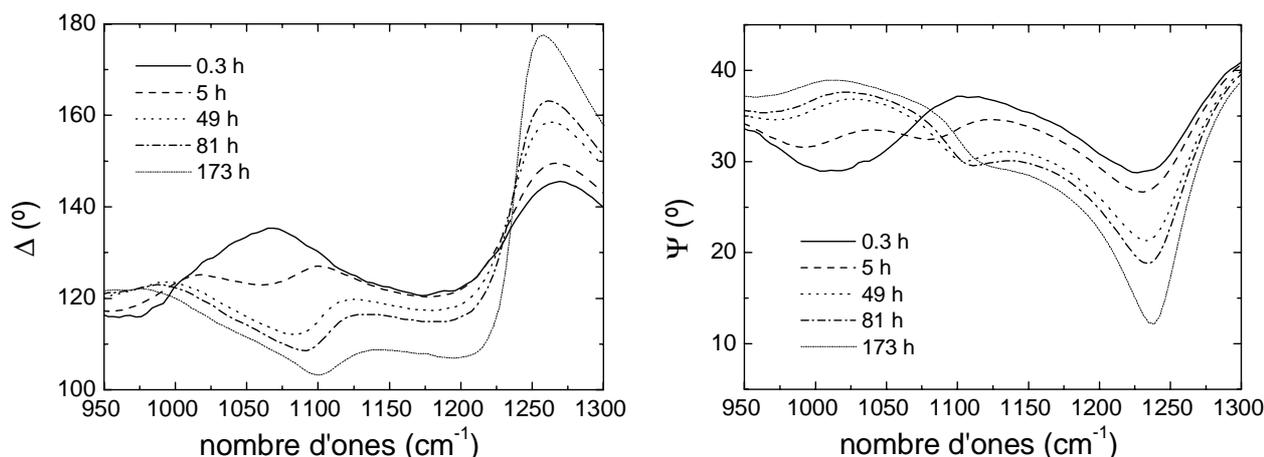


Figura 4.7: Evolució de les mesures el·lipsomètriques de la mostra de ns-SiN:H sobre Au.

d'aproximadament una setmana les variacions en les mesures són poc remarcables. Quatre mesos després, es van tornar a realitzar mesures de la mostra, sense observar-se canvis significatius respecte l'espectre mesurat una setmana després del dipòsit.

4.3.2 Caracterització dels estats *inicial* i *final*

El primer pas és caracteritzar la mostra en els seus estats *inicial* i *final*, que corresponen respectivament a les mesures realitzades just després de l'obtenció de la mostra i la mesura realitzada una setmana després. La mostra es modelitza com a una capa homogènia de ns-SiN:H dipositada sobre el substrat semi-infinit de Au, del qual es van determinar les constants òptiques prèviament, també a partir de mesures el·lipsomètriques.

Les constants òptiques de la capa de ns-SiN:H es representen amb el model d'oscil·ladors de Gauss. En l'estat *inicial* es consideren dues bandes d'absorció significatives: una centrada aproximadament a 850 cm^{-1} corresponent a la vibració *stretching* de l'enllaç Si-N i l'altre a 1180 cm^{-1} corresponent a la vibració *bending* de l'enllaç N-H. En canvi, per a l'estat *final* cal incloure una altra banda d'absorció, aproximadament a 1050 cm^{-1} , que correspon a l'enllaç Si-O.

Els ajustos amb aquest model en el marge espectral $950\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ donen uns valors de la funció de mèrit de 2.04 per a les mesures corresponents a l'estat *inicial* i de 1.58 per a les de l'estat *final*. Els ajustos es mostren a la Figura 4.8 i les constants òptiques resultants a

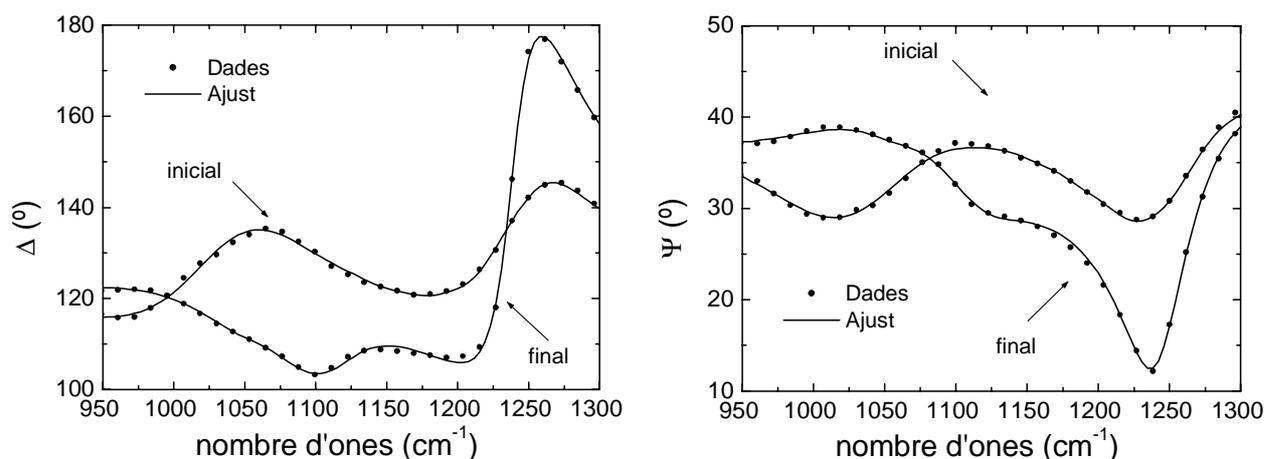


Figura 4.8: Ajustos per a la mostra de ns-SiN:H sobre Au en el seu estat *inicial* i *final*.

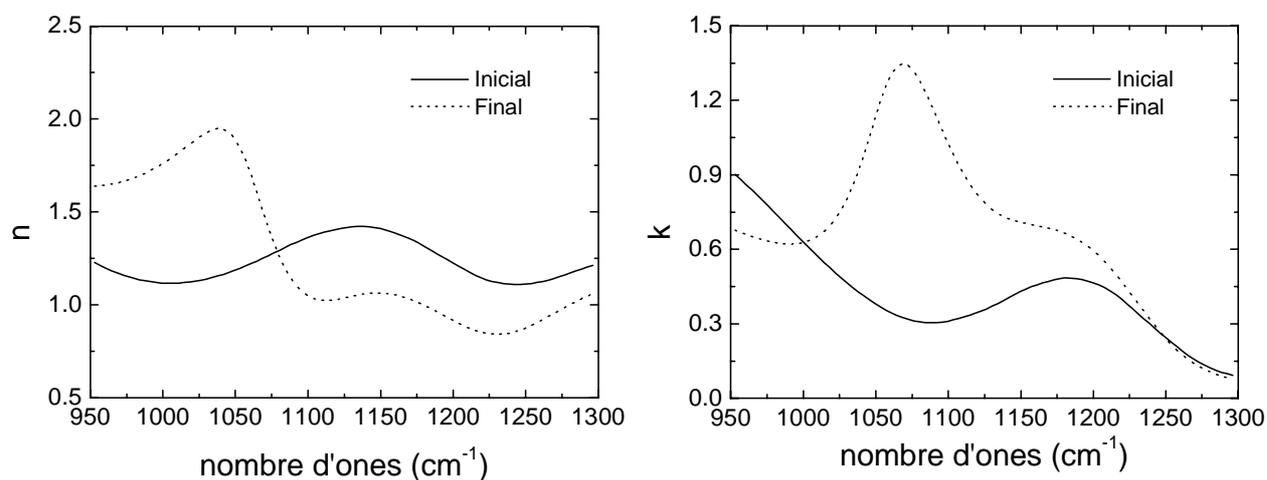


Figura 4.9: Constants òptiques de la capa de ns-SiN:H en el seu estat inicial i final.

la Figura 4.9. Les constants òptiques de l'estat *final* es diferencien principalment de les de l'*inicial* per la presència de l'oscil·lador a 1050 cm^{-1} , que en identificar-se amb l'enllaç Si-O, suggereix que la mostra ha sofert un procés d'oxidació.

4.3.3 Model I: oxidació superficial

Una vegada caracteritzats els estats *inicial* i *final*, l'interès es focalitza en la descripció de les mesures intermèdies a partir de les constants òptiques trobades, per tal d'analitzar la naturalesa del procés d'oxidació. El primer model que es proposa assumeix que la capa de

ns-SiN:H inicialment es comença a oxidar en la seva zona més superficial. Amb el temps, la regió de la capa que està oxidada cada cop és més profunda, fins a arribar a l'estat *final*, que correspon a l'oxidació completa de la capa.

Aquest model es pot implementar de forma senzilla a través d'un sistema de doble capa dipositat sobre el substrat. La capa més externa correspon al material oxidat (i per tant es representa amb les constants òptiques de l'estat *final*), mentre que la capa més interna correspon al material sense oxidar (amb les constants òptiques de l'estat *inicial*). D'aquesta manera les mesures corresponents a cada un dels estats intermedis en l'evolució de la mostra es poden ajustar amb tan sols dos paràmetres: el gruix de la capa oxidada, d_{oxid} i el de la no oxidada, $d_{no-oxid}$.

Els resultats dels ajustos amb aquest model se sumarien a la Taula 4.4. Si bé els gruixos obtinguts segueixen el comportament esperat (el gruix de la capa oxidada creix amb el temps, mentre que el de la no oxidada decreix, mantenint-se el gruix total aproximadament constant) només els ajustos per a les mesures obtingudes just poc després de la mesura de l'estat *inicial* i poc abans de l'estat *final* es poden considerar satisfactoris. Això és degut a que aquests espectres difereixen molt poc dels corresponents a l'estat *inicial* i *final* respectivament.

4.3.4 Model II: oxidació en volum

Un model alternatiu assumeix que el ns-SiN:H s'oxida de forma homogènia en tota l'extensió i profunditat de la capa. Entre l'estat *inicial* en el que la capa no està oxidada i el *final* en el que la capa està completament oxidada, la capa de ns-SiN:H es comporta com una barreja de fases oxidada i no oxidada. Aquesta barreja es representa amb l'aproximació del medi efectiu de Bruggeman. Així cada estat intermedi ve determinat per la fracció volúmica de material oxidat (o equivalentment, per la fracció volúmica de material no oxidat, donat que la suma de totes dues és manté fixa a 1). Amb aquest model, també cal només dos paràmetres per ajustar les dades: el gruix total de la capa (d_{total}) i la fracció volúmica de material oxidat ($f.vol_{oxid}$).

Els resultats de l'ajust amb aquest model es mostren a la Taula 4.5. L'evolució de la fracció volúmica del material oxidat també presenta la tendència esperada (augmenta amb el temps) i el gruix de la capa es manté força constant. En aquest cas, però, les funcions

Temps (h)	d_{oxid} (nm)	$d_{no-oxid}$ (nm)	d_{total} (nm)	ξ^2
0.3	0	357.3	357.3	1.58
0.5	9.1	355.9	365.0	3.53
0.8	43.9	318.0	361.9	20.96
5	77.0	281.3	358.3	38.54
8	95.2	261.5	356.5	48.37
24	155.1	195.4	350.5	64.62
33	174.1	175.6	349.7	64.96
49	201.2	148.0	349.0	60.38
56	211.5	138.1	349.6	56.57
72	237.9	110.6	348.5	45.74
81	248.1	103.0	348.1	41.78
173	354.0	2.3	356.3	1.99
178	357.2	0	357.2	2.04

Taula 4.4: Evolució del gruix de les capes oxidada i no oxidada del Model I.

de mèrit són molt més baixes que pel Model I. A les Figures 4.10, 4.11 i 4.12 es mostren els ajustos obtinguts per aquest model i el model de doble capa (Model I) per a les mesures obtingudes 0.5, 24 i 81 hores després del dipòsit.

Temps (h)	$f.vol_{oxid}$ (nm)	$f.vol_{no-oxid}$ (nm)	d_{total} (nm)	ξ^2
0.3	0	100	357.3	1.58
0.5	2.7	97.3	365.1	2.24
0.8	11.6	88.4	363.2	4.64
5	19.7	80.3	361.2	4.26
8	24.3	75.7	360.6	4.30
24	40.0	60.0	357.1	3.58
33	45.3	54.7	356.8	3.42
49	53.0	47.0	356.7	3.13
56	56.0	44.0	356.8	3.07
72	64.0	36.0	355.7	2.95
81	66.5	35.5	358.2	2.54
173	99.1	0.9	358.0	1.94
178	100	0	357.2	2.04

Taula 4.5: Evolució de la fracció volúmica de la fase oxidada i de la no oxidada del Model II.

4.3.5 Discussió

La mostra analitzada presenta diferents propietats òptiques al llarg del temps. La caracterització òptica posa de relleu que les diferències entre la mesura inicial i la final es deuen bàsicament a la banda d'absorció de l'enllaç Si-O. La presència d'aquest enllaç en l'estat *final* i l'absència en l'estat *inicial* indiquen que la mostra pateix un procés d'oxidació, degut a la seva exposició a l'atmosfera del laboratori.

A partir de la caracterització dels estats *inicial* i *final* s'intenta explicar l'evolució de la mostra a través de dos models simples: en el primer es considera que l'oxidació es produeix en la regió més superficial i el gruix de la regió oxidada creix amb el temps. En el segon,

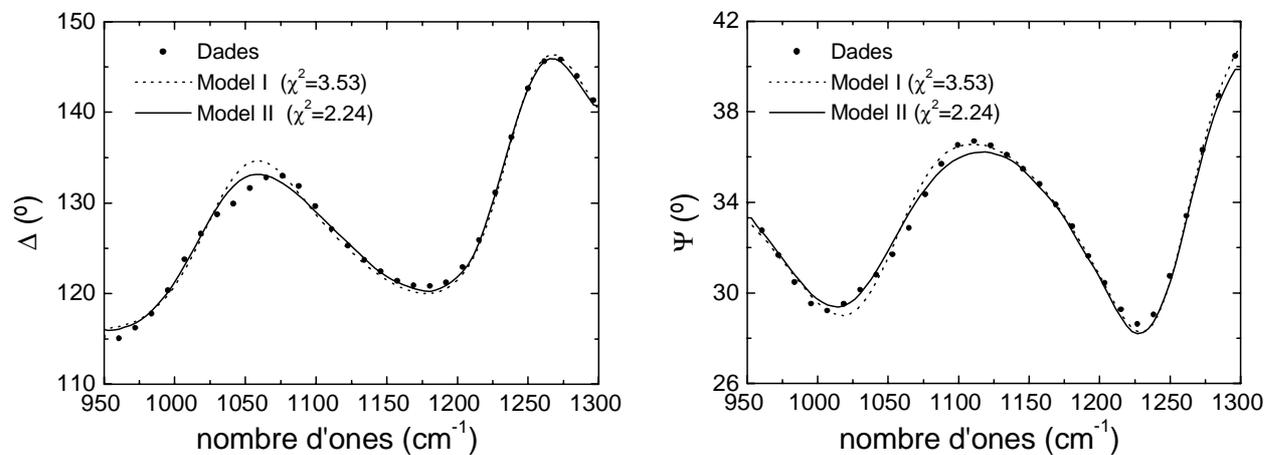


Figura 4.10: Ajustos per a les mesures realitzades 0.5 hores després del dipòsit.

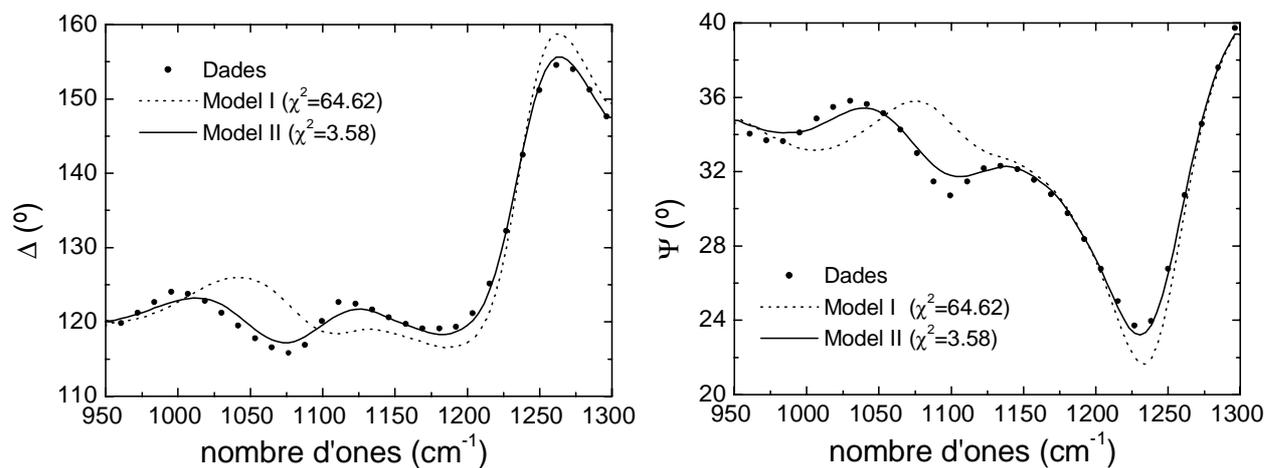


Figura 4.11: Ajustos per a les mesures realitzades 24 hores després del dipòsit.

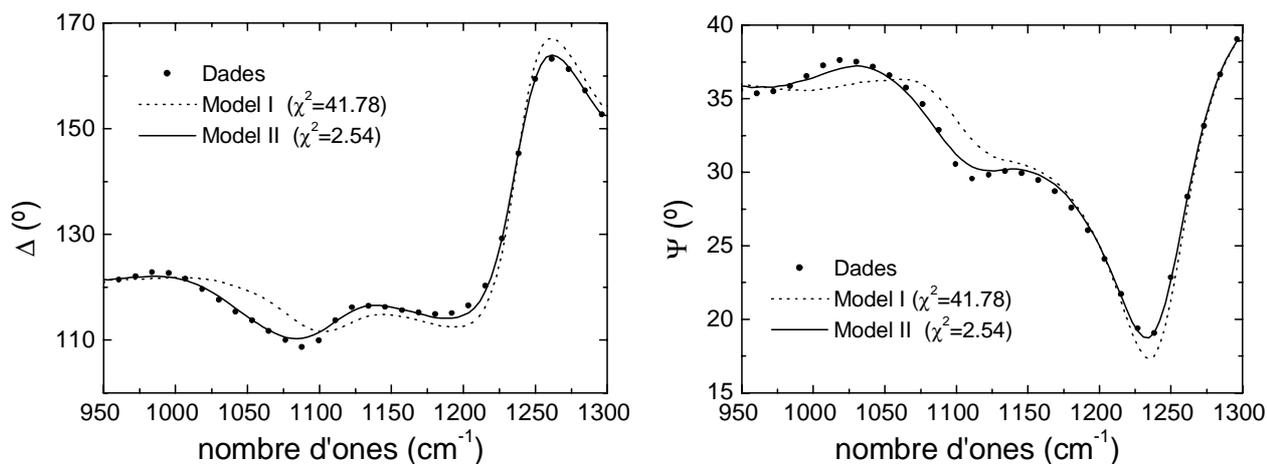


Figura 4.12: Ajustos per a les mesures realitzades 81 hores després del dipòsit.

s'assumeix que l'oxidació es produeix de forma homogènia en tota la capa, i la fracció de material que està oxidat augmenta amb el temps. Matemàticament ambdós models queden representats pel mateix nombre de paràmetres (2). Tot i que les tendències observades amb tots dos models són les esperades (augment de l'oxidació amb el temps i gruix total de la capa aproximadament constant), els valors de la funció de mèrit obtinguts indiquen que el model que assumeix l'oxidació volúmica descriu les dades de forma significativament més correcta.

En qualsevol cas, no es pot concloure que l'oxidació és exclusivament volúmica i que es produeix de forma homogènia en tota la capa. Els valors de la funció de mèrit indiquen que possiblement els ajustos es podrien millorar amb un model més complex. L'ús de dades el·lipsomètriques, però, permet comparar els dos models aplicats, suggerint que el procés d'oxidació es produeix de forma preferencialment volúmica.

4.4 Caracterització de monocapes inhomogènies de LaF_3

Al Capítol anterior s'ha esmentat que en la fabricació de filtres interferencials sovint es dipositen monocapes dels materials que es volen utilitzar per tal de determinar-ne les constants òptiques amb precisió i optimitzar el disseny del filtre. Depenent del procés i condicions de dipòsit i del material escollits, la mostra pot presentar certes desviacions respecte al model ideal de capa homogènia sobre substrat (com és la presència d'una capa superficial o un canvi continu de l'índex de refracció en profunditat) que dificulten el procés de caracterització del material.

En el marc del projecte *New Optimisation Concepts for High Quality UV Coatings* es van obtenir diverses monocapes de fluorur de lantà (LaF_3) per diversos mètodes de dipòsit i sota diverses condicions. Un dels objectius consistí en determinar les constants òptiques de forma precisa per tal d'utilitzar el LaF_3 com material d'índex alt en filtres interferencials en l'ultraviolat. Aquesta Secció presenta la caracterització, a partir de mesures espectrofotomètriques, d'una monocapa de LaF_3 que posseeix una certa inhomogeneïtat en profunditat de l'índex de refracció.

4.4.1 Descripció experimental

La mostra analitzada a aquesta Secció, que fou obtinguda per evaporació (*physical vapor deposition*, PVD), correspon a una monocapa de LaF_3 d'un gruix òptic d'aproximadament $6\lambda/4$ per a un valor de $\lambda=193$ nm (que correspon a un gruix físic d'aproximadament 170 nm) dipositada sobre un substrat de fluorur de calci (CaF_2). Aquest procediment és molt indicat per a l'obtenció de fluorurs i dóna lloc a ritmes de dipòsit alts. Com a desavantatge, les capes que s'obtenen sovint presenten una elevada porositat i inhomogeneïtat [81].

El primer pas per a l'estudi de la mostra fou l'obtenció de mesures espectrofotomètriques en el visible i l'ultraviolat. D'aquesta manera s'obtingueren espectres de reflectància i transmitància en incidència normal en el domini espectral comprès entre 200 i 600 nm, amb un interval de 1 nm. Les mesures es van realitzar amb un espectrofotòmetre *Lambda 900*, del qual s'estima l'error de les mesures com 0.0015 per les de transmitància i 0.003 per les de reflectància. Les mostres i les mesures foren obtingudes al departament *Laserkomponenten*

del *Laser Zentrum de Hannover*.

4.4.2 Model I: Monocapa homogènia/Substrat

El model més simple que es pot aplicar a la mostra correspon al d'una capa homogènia de LaF_3 sobre un substrat de CaF_2 , del qual es coneixen les constants òptiques (que es van determinar prèviament a partir de mesures espectrofotomètriques) i el gruix. En la regió espectral de les mesures el material presenta una baixa dispersió de l'índex de refracció i una absorció molt feble per sota de 200 nm, el que permet emprar la fórmula de Cauchy amb dos termes per a l'índex de refracció i l'expressió d'Urbach per al coeficient d'extinció. És a dir, un total de 4 paràmetres (A , B , k_A i k_B) defineixen les constants òptiques del material. El gruix es coneix de forma aproximada, i també es considera com a paràmetre a optimitzar.

Amb aquests 5 paràmetres modelitzant la mostra, el procediment d'optimització condueix a una funció de mèrit de 1.69. Els ajustos es mostren a la Figura 4.13. El gruix obtingut és de 172.4 nm i la dispersió de l'índex de refracció es representa a la Figura 4.14.

Els ajustos obtinguts són parcialment satisfactoris. Tot i que el valor de la funció de mèrit no és excessivament elevat, es pot provar de refinar el model. L'ús de més termes en la fórmula de dispersió (C) no condueix a millors resultats. A la Figura 4.13, es mostra també la simulació dels valors de reflectància i transmitància corresponent al substrat sense recobriments. La impossibilitat d'obtenir un ajust millor amb el model homogeni es deu a que les mesures experimentals creuen les corbes corresponents al substrat, el que indica que l'índex de refracció de la capa presenta una certa inhomogeneïtat en profunditat [61].

4.4.3 Model II: Monocapa inhomogènia/Substrat

Un dels models més simples aplicat a les capes inhomogènies consisteix en assumir que l'índex de refracció varia de forma lineal des del substrat fins a l'aire. Per simular aquesta inhomogeneïtat s'aplica el model de multicapes amb el perfil d'índex lineal descrit a 2.3.2, consistent en dividir la capa homogènia en un seguit de sublàmines homogènies, totes elles amb el mateix gruix. L'índex de refracció varia de forma lineal entre les sublàmines. D'aquesta manera, amb només un paràmetre més (el pendent d'aquesta variació lineal, h , definit

a l'equació 2.34) en comparació amb el Model I, es pot incloure la inhomogeneïtat de l'índex de refracció.

L'ajust que s'obté amb aquest model (Figura 4.13) correspon a una funció de mèrit 0.41. Es pot observar com en tenir en compte la inhomogeneïtat en l'índex de refracció, la simulació és capaç de creuar les dades del substrat i d'aquesta manera millorar l'ajust obtingut amb el Model I. El pendent de la inhomogeneïtat, estimat amb el paràmetre h , val -2.21% i el gruix total de la capa és de 172 nm. La dispersió de l'índex de refracció, així com el perfil en profunditat, es mostren a la Figura 4.14.

4.4.4 Model III: Rugositat/Monocapa homogènia/Substrat

Un altre model que es proposa per modelitzar la inhomogeneïtat de l'índex de refracció en profunditat considera la presència d'una capa superficial. Aquest model assumeix que la inhomogeneïtat en la capa es produeix només en la zona més externa, degut a la rugositat resultant del procés de dipòsit. Per tal d'utilitzar el model més simple possible, es modelitza la rugositat com una capa homogènia corresponent a una barreja amb una composició de 50% d'aire i 50% de LaF_3 amb l'aproximació de medi efectiu de Bruggeman.

Amb aquest ajust la funció de mèrit obtinguda arriba a $\xi^2=0.39$. Els ajustos es mostren a la Figura 4.13. Com en el Model II, la simulació creua les dades del substrat, el que origina la millora respecte el model de capa homogènia. El gruix de la capa interna és de 164 nm i el de la capa externa 13 nm. La dispersió i el perfil de l'índex de refracció es representen a la Figura 4.14.

4.4.5 Discussió

Les mesures espectrofotomètriques de les que es disposa permeten afirmar que l'índex de refracció de la capa presenta un cert grau d'inhomogeneïtat en profunditat. La millora que es produeix en introduir la inhomogeneïtat (Models II i III) respecte al model que considera la capa com a homogènia (Model I) confirma la seva rellevància en les mesures experimentals.

Per altra banda, també es pot afirmar que l'índex de refracció de la capa és més elevat a prop del substrat que a prop de l'aire, donat que tots dos models inhomogenis aplicats així

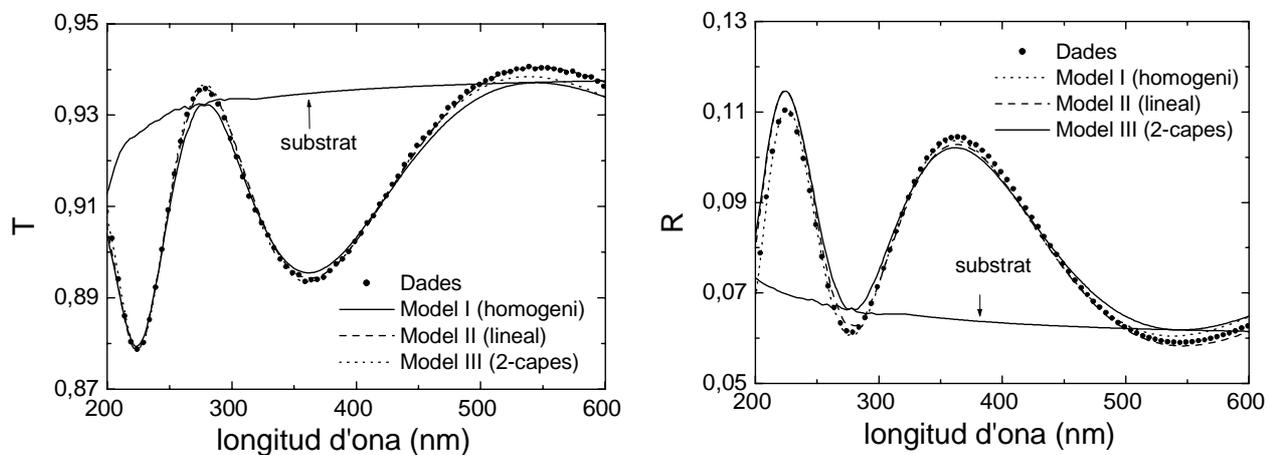


Figura 4.13: Ajustos de les mesures experimentals de la capa de LaF_3 dipositada sobre CaF_2 amb els tres models proposats.

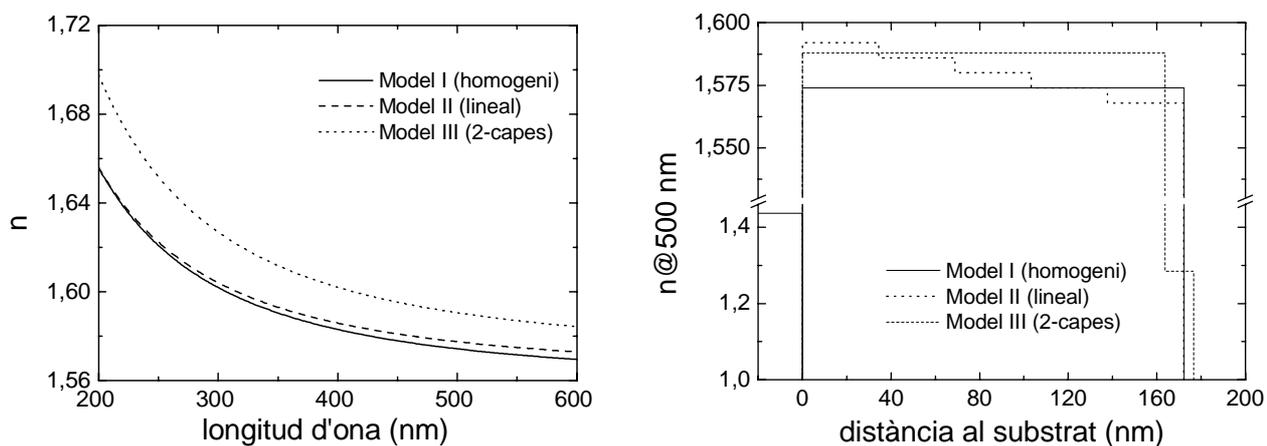


Figura 4.14: Dispersió de l'índex de refracció (esquerra) i perfil de l'índex en profunditat (dreta) obtingut per als diferents models aplicats.

ho indiquen. La tècnica de dipòsit utilitzada sovint dona lloc a dipòsits més compactes (i per tant amb un índex de refracció més gran) en la zona propera al substrat que en la zona més externa.

Les mesures espectrofotomètriques, però, no permeten determinar amb precisió el perfil d'aquesta inhomogeneïtat de l'índex de refracció. Els dos models utilitzats es basen en conceptes físics diferents (en el primer s'assumeix un decreixement continu de la compacitat de la capa que condueix a una variació lineal de l'índex de refracció, mentre que en el segon la inhomogeneïtat només es produeix a la superfície, degut a la rugositat) però donen lloc a solucions gairebé indistingibles numèricament. Per altra banda, l'índex de refracció mig resultant és força diferent per a tots dos models (tal com es veu a la Figura 4.14) i per tant l'ús d'aquestes mesures resulta insuficient per a una acurada caracterització del material de la qual es puguin emprar els resultats per al disseny de filtres.

4.5 Caracterització d'una monocapa de CeO_2 amb una forta inhomogeneïtat

En els casos anteriors s'ha vist com els resultats que es troben en el procediment de caracterització depenen del coneixement previ que es té de l'estructura de la mostra. Així, en els casos en que aquest coneixement no es té, o es té només de forma aproximada, la precisió dels resultats que es poden obtenir es troba limitada. És possible, però, que un tractament acurat de les mesures experimentals permeti extreure informació a priori desconeguda referent a l'estructura de la mostra.

El present estudi tracta la caracterització d'una monocapa d'òxid de ceri (CeO_2) de la qual, a partir de les condicions del dipòsit, se sospita que posseeix una forta inhomogeneïtat en profunditat del seu índex de refracció. Es desconeix quin tipus de perfil en profunditat té l'índex de refracció. Únicament es disposa de mesures el·lipsomètriques en el visible per a diversos angles d'incidència (VASE). L'estudi consisteix en l'intent de modelitzar la inhomogeneïtat de l'índex de refracció de la capa a través dels diferents models per a capes inhomogènies que s'han introduït al Capítol 2.

4.5.1 Descripció experimental

La mostra analitzada consisteix en una capa de CeO_2 d'uns 200 nm de gruix dipositada sobre un substrat del tipus BK7. La mostra es va obtenir per evaporació per feix d'electrons (*e-beam*) al *Division of Laser and Atomic Research and Development* del *Rudjer Boskovic Institute* de Zagreb. El CeO_2 és un candidat potencial per a recobriments òptics donat el seu elevat índex de refracció, però la principal limitació és que les capes generalment presenten una notable inhomogeneïtat, tant si són obtingudes per aquesta tècnica de dipòsit [101, 102] com per d'altres que en principi donen lloc a capes més homogènies [102, 103]. L'objectiu del dipòsit fou precisament l'estudi de la inhomogeneïtat d'aquest material obtingut amb l'esmentada tècnica [104].

Es disposa de mesures el·lipsomètriques per a diversos angles d'incidència (55° , 60° , 65° , 70° i 75°) en el domini espectral comprès entre 400 i 830 nm, amb un interval entre mesures de

5 nm. En el present estudi s'utilitzen $\cos(\Delta)$ i $\tan(\Psi)$, dels que l'error aproximat s'estima en 0.01 i 0.005 respectivament per a l'aparell de mesura (un el·lipsòmetre de fase modulada *UVISEL* de la companyia *Jobin-Yvon*). Les mesures es van realitzar al *Department of Solid State Physics* de la Universitat de Brno.

4.5.2 Model I: Capa homogènia

En primer lloc es prova de modelitzar la mostra a través d'una capa homogènia dipositada sobre un substrat de gruix i constants òptiques conegudes. En el domini espectral analitzat, els estudis previs d'aquest material indiquen que l'índex de refracció presenta una baixa dispersió i per tant s'utilitza per modelitzar-lo l'expressió de Cauchy amb 2 termes (A i B). Per sota de 500 nm, el material presenta una feble absorció [104] i el coeficient d'extinció es modelitza amb l'expressió d'Urbach. Incloent el gruix de la capa com a paràmetre a optimitzar (d), un total de 5 paràmetres (d , A , B , k_A i k_B) defineixen el comportament òptic de la mostra.

Amb els paràmetres esmentats s'ajusten simultàniament tots els espectres de $\cos(\Delta)$ i $\tan(\Psi)$ per als diferents angles d'incidència. Els ajustos resultants amb aquest model són molt deficientes ($\chi^2=1848$). L'ús de models dispersius més complexos no implica cap millora significativa en l'ajust. La raó de la deficiència del model cal trobar-la en la presumible notable inhomogeneïtat de la capa de CeO_2 i l'elevada sensibilitat de les mesures el·lipsomètriques a les variacions de l'índex en profunditat.

4.5.3 Models II: Perfils inhomogenis

En els casos mostrats en les seccions prèvies d'aquest Capítol fou possible aplicar un model per a la inhomogeneïtat de l'índex de refracció basat en un coneixement de la fabricació de la mostra (com per exemple, la presència d'una rugositat superficial o d'una interfície entre la capa i el substrat a la Secció 4.2). En el present cas no es disposa d'aquesta informació, només se suposa que la capa de CeO_2 presenta una forta inhomogeneïtat.

La proposta que es realitza consisteix en modelitzar l'índex de refracció de la capa amb els diferents tipus de perfils inhomogenis que s'han descrit al Capítol 2 (2.3.2). Aquests

models corresponen a descripcions matemàtiques del perfil de l'índex de refracció de la capa. Tal com s'ha explicat, el procediment consisteix en dividir la capa inhomogènia en un seguit de capes homogènies (en aquest cas 5) totes elles amb el mateix gruix i l'índex de refracció de les quals està lligat per alguna relació que depèn del tipus de perfil que s'assumeix. En quant al coeficient d'extinció, se suposa que aquest és constant a tota la capa.

En el primer pas s'utilitza el model de perfil *lineal*, que només considera un paràmetre més (el pendent de la inhomogeneïtat, h) respecte al model de capa homogènia. Amb aquest model els ajustos milloren significativament (la funció de mèrit val ara 49.75), però no es poden considerar com satisfactoris.

En segon lloc s'ajusten les dades amb un model de perfil *triangular*, és a dir, amb 2 pendents, i que per tant introdueix un paràmetre més respecte al model anterior: h_{int} i h_{ext} . La millora que s'aconsegueix respecte al perfil *lineal* no es pot considerar com a gaire significativa ($\chi^2=43.67$).

Finalment, es prova amb el perfil *arbitrari*, en el que l'índex de cada capa varia independentment, el que implica que s'introdueixen 2 paràmetres més respecte al model de perfil *triangular*: h_1 , h_2 , h_3 i h_4 . Aquest model permet una millora molt remarcable, assolint-se un valor de la funció de mèrit ($\chi^2=1.20$) que indica que els ajustos obtinguts són de bona qualitat.

A la Taula 4.6 es mostren els resultats obtinguts a través dels diferents models. A les gràfiques de la Figura 4.15 es representen la dispersió i el perfil de l'índex de refracció per als diferents models aplicats. Finalment a la Figura 4.16 es mostren els ajustos per als diferents models usats per als espectres corresponents a 55, 65 i 75° d'angle d'incidència.

4.5.4 Discussió

L'ús dels models matemàtics per a la descripció de la inhomogeneïtat de l'índex de refracció permet obtenir un bon ajust de les mesures experimentals. Cal dir que l'únic model que dona resultats satisfactoris és el que considera un perfil arbitrari. El perfil final resultant és tan complex que justifica que els models més simples no condueixin a una descripció correcta de les dades experimentals. Tot i que només l'ajust amb un perfil arbitrari dona lloc a valors finals de la funció de mèrit que són satisfactoris, cal mencionar la utilitat d'emprar

4.5. Caracterització d'una monocapa de CeO_2 amb una forta inhomogeneïtat

Model	n° paràmetres	d (total) (nm)	$n@500$ nm (valor mig)	ξ^2
Homogeni	5	193.5	1.798	1848
Lineal	6	198.7	1.785	49.75
Triangular	7	198.2	1.795	43.67
Arbitrari	9	213.7	1.676	1.20

Taula 4.6: Resum dels resultats obtinguts per a cada model aplicat a la descripció de la capa de CeO_2 sobre BK7.

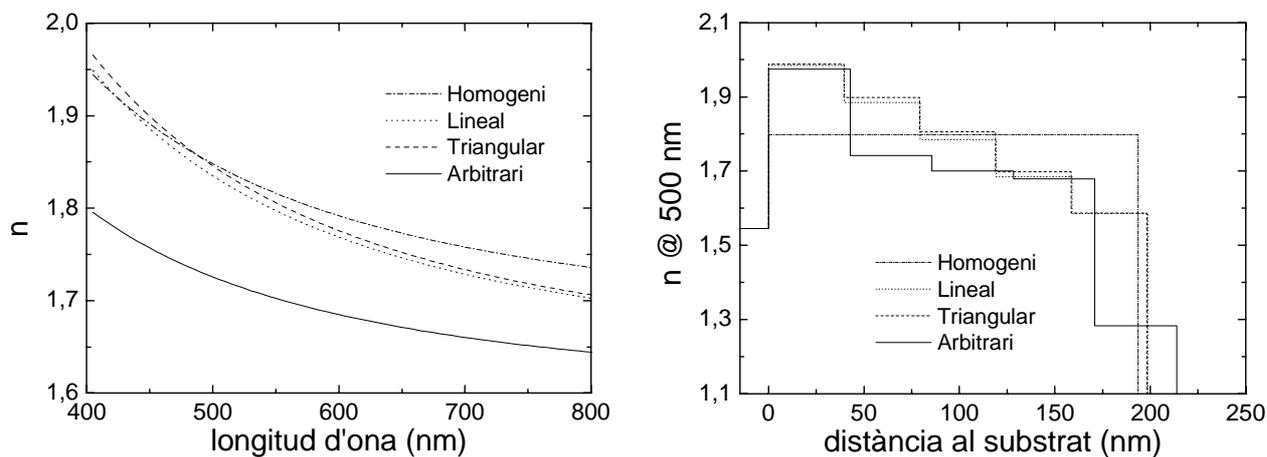


Figura 4.15: Dispersió (esquerra) i perfil (dreta) de l'índex de refracció de la capa de CeO_2 .

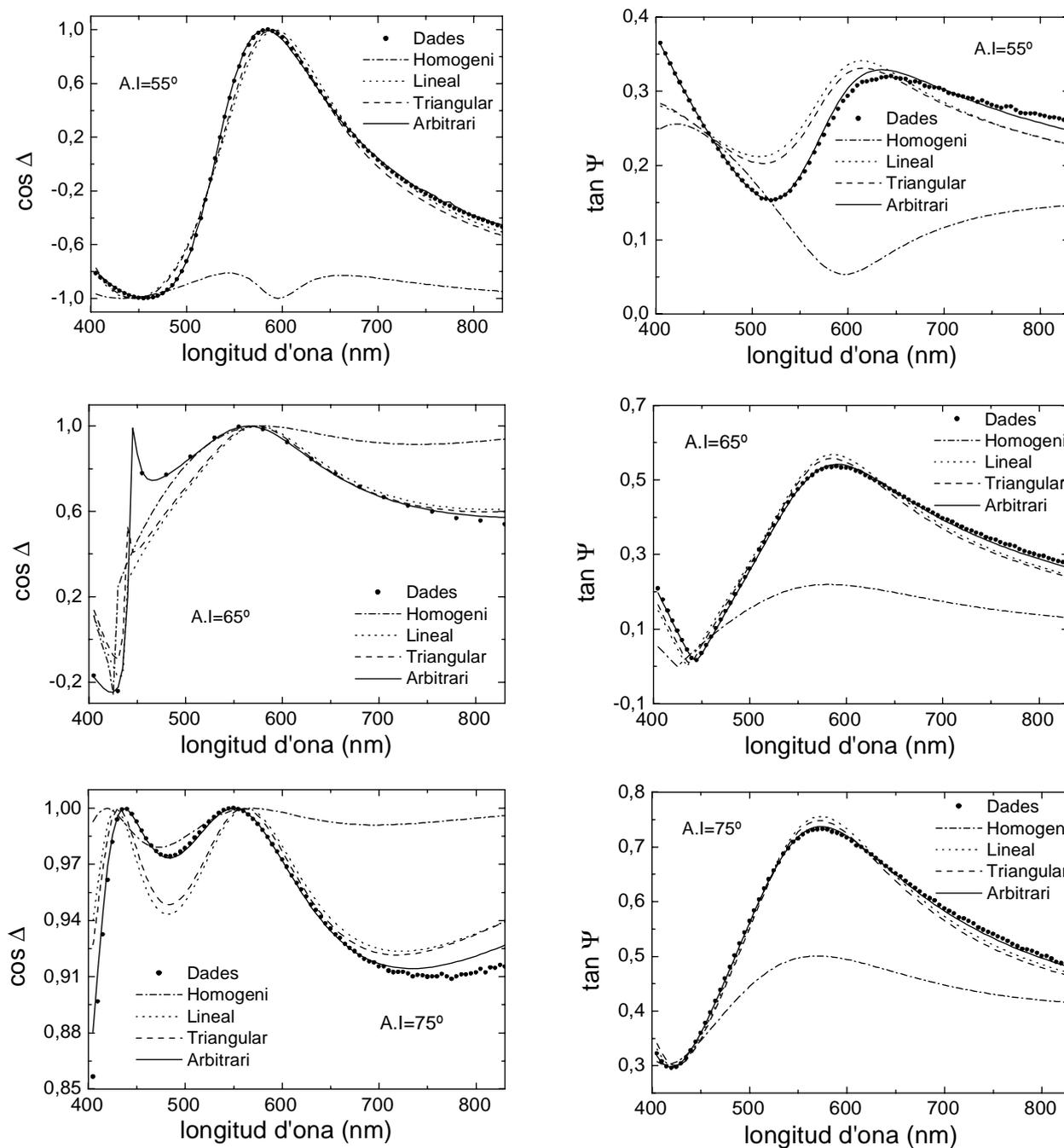


Figura 4.16: Ajustos pels diferents models aplicats per a les dades corresponents a 55° (dalt), 65° (centre) i 75° (baix) angle d'incidència.

els altres tipus de models inhomogenis, donat que permeten guiar el procés d'optimització incrementant el grau de complexitat del model de forma progressiva.

Cal esmentar que no és recomanable intentar refinar l'ajust amb un model més complex (per exemple, introduint un major nombre de sublàmines, o permetent que cada sublàmina posseeixi el seu propi valor del gruix) donat que el valor de la funció de mèrit indica la bona qualitat dels ajustos. Per altra banda models més simples (és a dir, tipus de perfils més senzills o amb un menor nombre de sublàmines) no van resultar satisfactoris. Per tant, aquest és el model més simple que es capaç de descriure correctament les mesures experimentals.

El perfil resultant suggereix que en iniciar-se el creixement de la capa es va formar una zona d'índex de refracció elevat (amb un valor similar al que presenta el material en *bulk* [103]). Després la capa sembla créixer de forma homogènia, però amb un índex de refracció notablement més baix, tal i com succeeix sovint en els materials obtinguts per evaporació. Finalment, la zona més externa presenta una índex de refracció molt baix, el que es podria identificar com una regió de rugositat superficial. En qualsevol cas, el perfil obtingut només es una indicació de com pot ésser l'estructura de la capa. Una descripció acurada de l'estructura real requeriria l'ús d'altres tècniques experimentals.

4.6 Influència d'una capa interfacial en la caracterització de monocapes de LaF_3

Al llarg dels exemples del present Capítol s'ha evidenciat la importància de disposar d'un coneixement precís de la fabricació de la mostra (i per tant de la seva estructura) per tal de modelitzar-la adequadament i obtenir resultats fiables en la caracterització. En alguns casos, però, la influència que poden tenir alguns elements de l'estructura de la mostra (rugositat, interfícies) no és gaire significativa, especialment en funció del tipus de mesures de les que es disposa.

A aquesta darrera Secció es presenta la caracterització de làmines de fluorur de lantà de les quals es té un bon coneixement del procés de fabricació. L'exemple serveix per evidenciar el paper relativament poc remarcable que juga la presència d'una capa interfacial molt prima (de la que es té coneixement de la seva existència) en el procés de caracterització òptica, donada la feble influència que té en les mesures (espectrofotomètriques) que s'analitzen [83].

4.6.1 Descripció experimental

Es van dipositar monocapes de LaF_3 amb un gruix òptic de 6 quarts d'ona (per a una longitud d'ona de referència de 193 nm) sobre substrats de SiO_2 i CaF_2 . Les dues mostres analitzades foren obtingudes en el mateix procés de dipòsit (que fou per polvorització per feix d'ions), de tal manera que les làmines de LaF_3 , una sobre cada substrat, haurien de ser molt similars. A més, en el cas del SiO_2 , per augmentar l'adhesió de la capa en estudi, prèviament al dipòsit del LaF_3 es va recobrir el substrat amb una làmina molt prima (d'uns 10 nm de gruix aproximadament) de fluorur de magnesi (MgF_2).

Es van obtenir mesures de transmitància i reflectància en incidència normal en les regions espectrals del visible i l'ultraviolat (200-800 nm) amb un interval entre mesures de 5 nm. L'error de mesura de l'aparell (*Lambda 900*) s'estableix com 0.0015 per la transmitància i 0.003 per la reflectància. Les mostres i les mesures es van fer al *Laboratoire d'Electronique, de Technologie et d'Instrumentation* (LETI) de Grenoble.

4.6.2 Caracterització de LaF₃ dipositat sobre CaF₂

La caracterització es realitza modelitzant la mostra com una capa de LaF₃ sobre el substrat de CaF₂ del qual es coneix el gruix i les constants òptiques, que foren obtingudes prèviament a través de mesures espectrofotomètriques. La capa de LaF₃ s'assumeix que es pot modelitzar en el marge espectral estudiat amb el model de Cauchy amb dos termes per a l'índex de refracció i amb l'expressió d'Urbach per al coeficient d'extinció. Així un total de 5 paràmetres defineixen la mostra: d (gruix de la capa de LaF₃), A , B , k_A i k_B .

L'ajust simultani de les mesures de reflectància i transmissió condueix a una funció de mèrit $\xi^2=0.59$. Els valors dels paràmetres obtinguts es recullen a la Taula 4.7, mentre que la dispersió de les constants òptiques es representa a la Figura 4.18.

4.6.3 Caracterització de LaF₃ dipositat sobre SiO₂

En primer lloc, es modelitza la mostra com en el cas anterior: una monocapa de LaF₃ sobre un substrat conegut. És a dir, no es té en compte l'existència de la capa interfacial de MgF₂. D'aquesta manera, tal com en el cas de LaF₃ sobre CaF₂, 5 paràmetres defineixen la mostra. L'ajust de les mesures experimentals (Figura 4.17) porta a una valor de la funció de mèrit de 0.89, el que permet considerar que l'ajust és bo. Els valors dels paràmetres es mostren a la Taula 4.7 i les constants òptiques resultants a la Figura 4.18.

Seguidament s'inclou en el model de la mostra la capa interfacial de MgF₂. Les constants òptiques del MgF₂ es prenen de la literatura [6]. El gruix de la capa de MgF₂ s'introdueix com a paràmetre a optimitzar. Per tant aquest model inclou un paràmetre més respecte al que no considera la capa de MgF₂. Els ajustos de les dades experimentals, que es mostren a la Figura 4.17, porten a una funció de mèrit de 0.64. Els valors dels paràmetres determinats es recullen a la Taula 4.7 (excepte pel gruix de la capa de MgF₂, que és de 7.8 nm) i les constants òptiques obtingudes, a la Figura 4.18.

4.6.4 Discussió

La caracterització de la mostra de LaF₃ sobre el substrat de CaF₂ no implica cap dificultat específica. En canvi, la de la mostra dipositada sobre SiO₂ permet comparar els resultats si

Mostra	d (nm)	A	B (nm ²)	k_A	k_B (nm)	ξ^2
sobre CaF ₂	175.4	1.59	4386	1.9E-5	1106	0.59
sobre SiO ₂	171.6	1.582	5279	6.134E-6	1339	0.89
sobre SiO ₂ (+MgF ₂)	176.4	1.585	4404	9.2E-6	1248	0.64

Taula 4.7: Ajustos obtinguts per a les capes de LaF₃ de les dues mostres analitzades. Per a la mostra sobre SiO₂ es mostren els ajustos amb tots dos models aplicats.

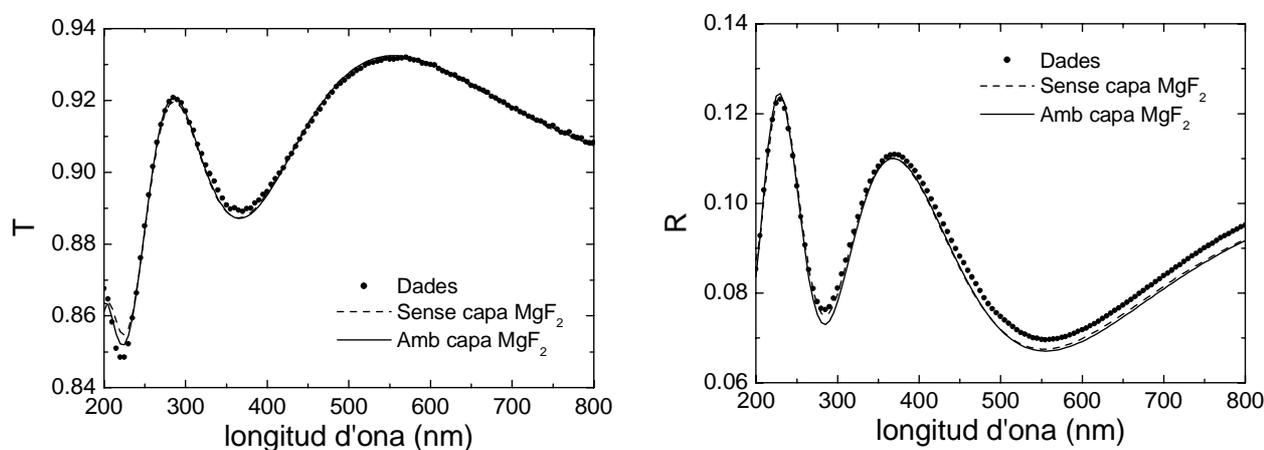


Figura 4.17: Ajustos per a la mostra de LaF₃ dipositat sobre SiO₂.

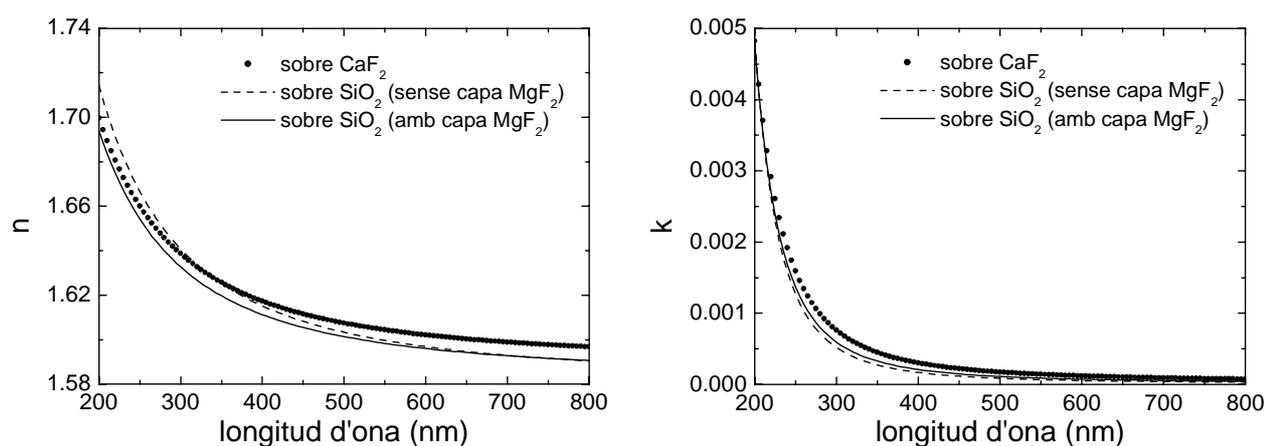


Figura 4.18: Dispersió de les constants òptiques del LaF₃ per a les diferents mostres i models emprats.

4.6. Influència d'una capa interfacial en la caracterització de monocapes de LaF_3

en el model es té en compte o no la presència -real- de la làmina de MgF_2 que fou dipositada intencionadament.

Així, si no es considera aquesta làmina en el model, s'arriba a un ajust que es pot considerar com satisfactori donat el valor de la funció de mèrit. Els resultats indiquen que l'índex de refracció i el coeficient d'extinció són molt similars al que s'obté en la mostra dipositada sobre CaF_2 . En canvi, el gruix és lleugerament diferent. Si es considera la capa de MgF_2 en el model, els ajustos segueixen essent satisfactoris, ara amb una funció de mèrit més propera al valor de la funció de mèrit que s'obté per a la mostra de CaF_2 . Les constants òptiques també són molt similars i ara el gruix també es més semblant al de la capa dipositada sobre CaF_2 .

Es podria considerar que els resultats en tenir en compte la capa de MgF_2 són més realistes: per una banda, perquè el model de la mostra és més acurat pel coneixement que es té de la mostra, i en un segon terme, perquè els valors del paràmetres que es determinen són més propers als que s'obtenen per a la capa dipositada sobre CaF_2 , tal i com s'espera del procés de dipòsit. Cal tenir en compte, però, que la millora que significa incloure la capa de MgF_2 (tot i afegir un paràmetre més) és molt petita i que els ajustos que s'obtenen sense considerar-la són satisfactoris. Per tant, no es podria evidenciar l'existència d'aquesta capa només amb les mesures de les que es disposa.

Capítol 5

Estratègies d'ajust

En alguns casos, tot i disposar de bones mesures experimentals i un correcte model per a la mostra que s'estudia, el procediment d'ajustar totes les dades optimitzant tots els paràmetres resulta insatisfactori. Sovint no s'arriba a solucions acceptables degut a problemes específics de la inversió numèrica de les dades (per exemple, quan s'intenten determinar molts paràmetres). En aquests casos és molt recomanable elaborar estratègies que permetin arribar a solucions més fiables. En aquest Capítol es presenta el disseny d'algunes d'aquestes estratègies, basades en l'anàlisi de les dades experimentals i de la influència que els paràmetres a optimitzar hi tenen.

En la primera Secció es mostra la caracterització d'una monocapa de LaF_3 en el domini espectral visible i ultraviolat, on les propietats òptiques de la mostra depenen d'un elevat nombre de paràmetres, el que provoca que es puguin obtenir diferents ajustos depenent del valor inicial dels paràmetres. Seguidament s'il·lustra la caracterització a l'infraroig d'una monocapa de ns-SiN:H, les propietats òptiques del qual depenen de diverses bandes de vibració, però que tenen intensitats molt diferents i que per tant influeixen de forma distinta en el procés d'ajust. Finalment es mostra la caracterització d'un mirall per a l'ultraviolat, on el fet que les mesures experimentals variïn de forma abrupta entorn de la zona d'alta reflectivitat origina significatives deficiències en l'ajust.

5.1 Caracterització de monocapes de LaF_3 en el visible i l'ultraviolat

En els Capítols anteriors s'ha posat de relleu que un model acurat per representar la mostra pot estar definit per un elevat nombre de paràmetres, relacionats tant amb les propietats dels materials (dispersió de l'índex de refracció, absorció) com amb l'estructura de la mostra (rugositat, interfícies, inhomogeneïtat). Una de les principals dificultats que es dóna en els problemes d'inversió de dades és la multiplicitat de solucions, és a dir, la possibilitat d'obtenir diferents conjunts de valors dels paràmetres que donen ajustos de qualitat similar. La multiplicitat de solucions és més important quan major és el nombre de paràmetres utilitzats.

En l'estudi de nous materials o materials poc referenciats, sovint es té un coneixement poc aproximat de les seves propietats i hi ha diversos paràmetres que han de ser inclosos en el procés d'optimització. En aquests casos és útil emprar un procediment d'ajust que permeti introduir els paràmetres de forma progressiva, per tal de determinar-ne valors aproximats i guiar el procediment d'optimització [82]. L'ús d'aquesta estratègia es mostra en el present exemple, consistent en la caracterització de monocapes de fluorur de lantà (LaF_3) en les regions espectrals de l'ultraviolat i el visible.

5.1.1 Descripció experimental

En el marc del projecte *New Optimisation Concepts for High Quality UV Coatings* es van dipositar diversos materials en forma de capa prima per a l'estudi de les seves propietats i el seu potencial ús per a la fabricació de recobriments òptics en l'ultraviolat. Molts dels materials utilitzats eren fluorurs, les propietats òptiques dels quals són ben conegudes en el visible, però amb un nombre escàs d'estudis previs en la regió espectral d'interès [105, 106]. Un dels materials en el que es focalitzà l'anàlisi fou el LaF_3 , del qual s'obtingueren monocapes per diversos mètodes de dipòsit (evaporació, polvorització) i diverses condicions (material usat com a substrat, temperatura del substrat, ritme de dipòsit).

L'estudi que aquí es presenta en detall correspon a la caracterització d'una mostra con-

sistent en una capa de LaF_3 de gruix òptic de $6\lambda/4$ (per a una longitud d'ona de referència de 193 nm) dipositada sobre un substrat de fluorur de calci (CaF_2) de 2 mm de gruix. El dipòsit es va realitzar per evaporació al departament *Laserkomponenten* del *Laser Zentrum Hannover*.

S'obtingueren mesures de reflectància i transmissió amb dos aparells diferents. Per una banda, en el domini espectral comprès entre 200 i 600 nm amb un espectrofotòmetre convencional *Lambda 900*, amb un interval de 1 nm entre mesures i amb un error estimat de 0.0015 per a les mesures de transmissió i 0.003 per a les de reflectància. En segon lloc, s'obtingueren mesures en el domini espectral entre 130 i 220 nm, també amb un interval de 1 nm entre mesures, amb un espectrofotòmetre que treballa en la regió de l'ultraviolat desenvolupat al *Laser Zentrum Hannover*. En el moment de realitzar-se les mesures s'estimà l'error de l'aparell com 0.003 tant per a les mesures de reflectància com per a les de transmissió. Cal esmentar que tot i tractar-se de distints aparells, els espectres mesurats mostren un bon acord en el marge espectral comú (200-220 nm).

5.1.2 Mètode I: Ajust en un únic pas

La mostra es modelitza com una capa de LaF_3 dipositada sobre un substrat de CaF_2 del que es coneix el gruix i les constants òptiques. En el conjunt del domini espectral analitzat, el LaF_3 presenta una notable dispersió de l'índex de refracció que es modelitza amb el model de Cauchy amb tres paràmetres (A , B i C). Les mesures experimentals indiquen que el material és absorbent (tal i com es pot comprovar amb el càlcul de les pèrdues energètiques que es mostra a la dreta de la Figura 5.1, on s'evidencia que la mostra capa+substrat és més absorbent que el substrat sol). El coeficient d'extinció de la capa de LaF_3 es representa amb l'expressió d'Urbach (k_A i k_B). Les mesures experimentals també indiquen que la capa de LaF_3 presenta una certa inhomogeneïtat en profunditat de l'índex de refracció (a l'esquerra de la Figura 5.1 es veu com els màxims de transmissió i els mínims de reflectància creuen els espectres corresponents al substrat sense recobriment [61]). La inhomogeneïtat es modelitza a través del perfil lineal descrit al Capítol 2, és a dir, es requereix un paràmetre més, el pendent d'aquest perfil lineal (h). Finalment, el gruix (d) només es coneix de forma aproximada i també s'inclou com a paràmetre a optimitzar. Per tant, es requereix un total

de 7 paràmetres per a la descripció de les propietats òptiques de la mostra.

Es van utilitzar diferents conjunts de valors inicials dels paràmetres en el procés d'optimització, que es recullen a la Taula 5.1. També s'hi indiquen els valors de la funció de mèrit corresponents a cada conjunt de valors inicials, com a estimació de l'acord entre la simulació inicial i les dades experimentals.

Punt inicial	d (nm)	A	B (nm ²)	C (nm ⁴)	k_A	k_B (nm)	h (%)	ξ^2
I	180.0	1.5	6000	$1 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^{-5}$	1500	-5	1352.45
II	165.0	1.6	1000	$1 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^{-7}$	1000	-1	31.55
III	170.0	1.55	1000	$5 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^{-4}$	500	-3	311.54

Taula 5.1: Valors inicials utilitzats dels paràmetres per a la capa de LaF₃.

Per a cada conjunt de valors inicials, el procediment d'optimització porta a diferents valors dels paràmetres i a diferents valors de la funció de mèrit, que es mostren a la Taula 5.2. Es pot comprovar com les solucions a les que condueix el procés d'optimització depenen del valor inicial dels paràmetres, donant lloc a distints conjunts de valors òptims amb diferent qualitat de l'ajust.

Punt inicial	d (nm)	A	B (nm ²)	C (nm ⁴)	k_A	k_B (nm)	h (%)	ξ^2
I	174.2	1.542	5153	$1.08 \cdot 10^7$	$1.05 \cdot 10^{-5}$	997	-2.63	5.47
II	172.8	1.580	455	$1.23 \cdot 10^8$	$9.85 \cdot 10^{-8}$	1470	-2.31	2.66
III	173.6	1.575	1055	$1.067 \cdot 10^8$	$6.01 \cdot 10^{-6}$	1110	-5.01	3.88

Taula 5.2: Valors finals dels paràmetres per als punts de partida utilitzats a la Taula 5.1.

5.1.3 Mètode II: Ajust progressiu

La raó de les múltiples solucions trobades a partir de diferents punts de partida és l'elevat nombre de paràmetres que s'inclouen en el procés d'optimització. Per altra banda, molts dels paràmetres presenten una forta correlació (per exemple, la inhomogeneïtat i l'absorció poden

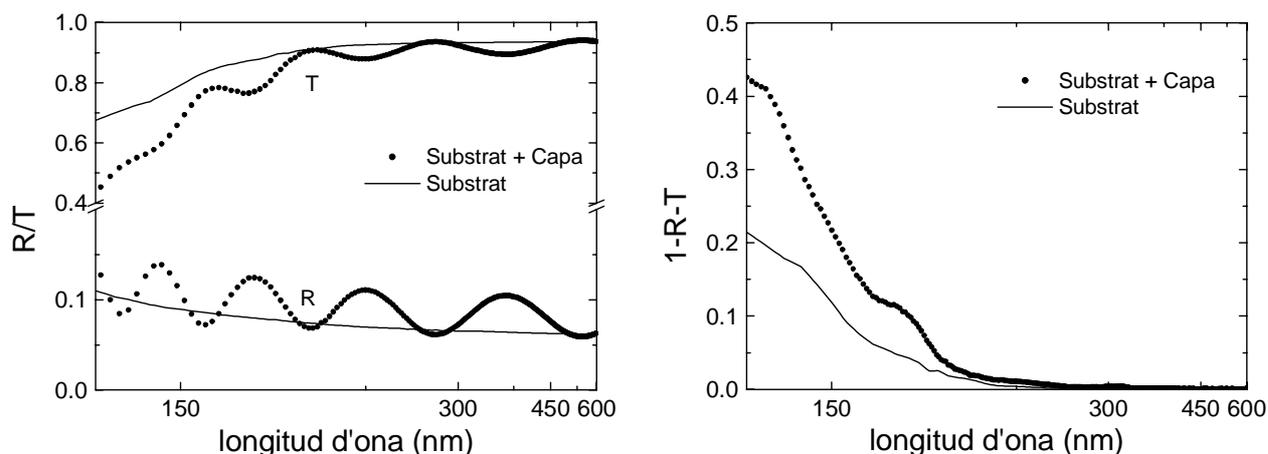


Figura 5.1: Mesures experimentals de la capa i del substrat i absorció calculada. L'eix de la longitud d'ona s'ha representat en unitats inverses per apreciar amb major claredat les oscil·lacions de les mesures experimentals.

donar lloc a un comportament òptic molt similar [63]). Aquest fet origina l'existència de múltiples mínims locals de la funció de mèrit que poden ser trobats pel procediment d'ajust dependent del valor inicial dels paràmetres.

Amb l'objectiu d'evitar aquesta problemàtica, la proposta que es realitza és introduir els paràmetres d'una forma progressiva, per tal d'aconseguir valors inicials apropiats per a aquests. En optimitzar un conjunt reduït de paràmetres, disminueix la multiplicitat de solucions i els paràmetres es poden determinar de forma més precisa. A continuació es detalla l'estratègia aplicada a la caracterització d'aquesta mostra.

Pas i: Ajust del domini espectral on el material és transparent

En primer lloc es realitza la caracterització del material en la regió espectral on és transparent. Considerant únicament aquesta zona, es pot reduir el nombre de paràmetres d'una forma significativa: per una banda, el coeficient d'extinció val zero, i per tant $k_A=k_B=0$. Per altra banda, la dispersió de l'índex de refracció és menor i per tant també ho és la influència del terme C de l'expressió de Cauchy, i es pot imposar $C=0$. D'aquesta manera, el grup inicial de 7 paràmetres es redueix a 4.

A la Figura 5.1 (dreta) es pot identificar la zona on el substrat sol és transparent i on

la mostra és transparent. Es pot establir que per sobre de 300 nm la capa de LaF_3 és transparent i per tant l'ajust amb d , A , B i h es realitza en la regió compresa entre 300 i 600 nm. Els resultats de l'ajust es mostren a la Taula 5.3. Cal esmentar que en un ampli marge de valors inicials dels paràmetres a optimitzar (evitant valors completament sense sentit), s'obté la mateixa solució, contràriament al que succeeix en el Mètode I.

Pas ii: Ajust de la reflectància com a funció de n

El següent pas consisteix en estendre l'ajust a la regió espectral de l'ultraviolat, on no es pot menystenir l'absorció i la major dispersió de l'índex de refracció del material. Cal doncs introduir els paràmetres que abans s'han considerat iguals a 0 (C , k_A i k_B). En no disposar-se de valors inicials coneguts d'aquests paràmetres, també s'introdueixen de forma progressiva.

Donat que en les regions d'absorció feble les mesures de reflectància estan menys afectades que les de transmitància per l'absorció [82], es pot intentar ajustar la reflectància en tot el domini espectral amb l'índex de refracció (A , B i C), el gruix (d) i el pendent de la inhomogeneïtat (h). És a dir, només s'introdueix un paràmetre més (C) respecte als que s'han usat al pas previ. Els resultats de l'ajust de les mesures de reflectància en funció d'aquests paràmetres es mostra a la Taula 5.3.

Pas iii: Ajust de la reflectància i la transmitància com a funció de k

Seguidament s'introdueixen les mesures de transmitància en l'ajust de les dades. És necessari, per tant, considerar l'absorció en el model de la mostra, a través dels paràmetres k_A i k_B .

Amb els passos anteriors s'han obtingut uns valors apropiats dels paràmetres corresponents al gruix, índex de refracció i inhomogeneïtat. En canvi, no es disposa de valors inicials dels paràmetres corresponents a l'absorció. És a dir, es té un conjunt de paràmetres, alguns dels quals es coneixen amb major fiabilitat que d'altres. Per tal de no perdre els valors inicials dels paràmetres fins ara determinats, es fixen al valor obtingut després del Pas ii, i s'ajusten les dades experimentals només en termes dels paràmetres k_A i k_B . D'aquesta manera es poden obtenir valors realistes de k_A i k_B i mantenir els valors que s'havien trobat prèviament per als altres paràmetres.

5.1. Caracterització de monocapes de LaF_3 en el visible i l'ultraviolat

Els resultats de l'ajust simultani de les mesures de reflectància i transmissió en funció de k_A i k_B es recullen a la Taula 5.3.

Pas iv: Ajust final

A través dels passos anteriors s'ha aconseguit obtenir un conjunt fiable de valors inicials de tots els paràmetres que s'estan optimitzant. En el darrer pas, es permet que tots els paràmetres variïn lliurement (com es fa en el Mètode I), per tal de refinar l'ajust i obtenir una millor solució.

Els resultats dels ajustos es mostren a la Taula 5.3. Els ajustos es representen a la Figura 5.2 on també es representa la dispersió de les constants òptiques obtingudes.

Pas	d (nm)	A	B (nm ²)	C (nm ⁴)	k_0	k_1 (nm)	h	ξ^2
i	171.1	1.57	3178	-	-	-	-1.94	0.056
ii	176.7	1.57	804	$9.44 \cdot 10^7$	-	-	-2.52	2.77
iii	176.7	1.57	804	$9.44 \cdot 10^7$	$4.99 \cdot 10^{-6}$	1128	-2.52	4.10
iv	173.2	1.57	1508	$1.09 \cdot 10^8$	$9.02 \cdot 10^{-7}$	1394	-2.34	2.15

Taula 5.3: Valors dels paràmetres obtinguts després de cada pas del Mètode II.

5.1.4 Discussió

Quan es requereix un nombre elevat de paràmetres per a la descripció de les propietats òptiques d'una mostra, es poden trobar múltiples solucions numèriques, que corresponen a diferents mínims locals de la funció de mèrit. El Mètode I il·lustra com diferents conjunts de valors inicials dels paràmetres que s'optimitzen donen lloc a diferents ajustos de les mesures experimentals.

Per evitar la problemàtica de la multiplicitat de solucions, s'ha proposat una estratègia de caracterització, consistent en la introducció progressiva de paràmetres. D'aquesta manera es disposa, de forma successiva, de valors realistes dels diferents paràmetres. Per fer aquesta introducció progressiva s'han analitzat les diferents dependències que les mesures experimen-

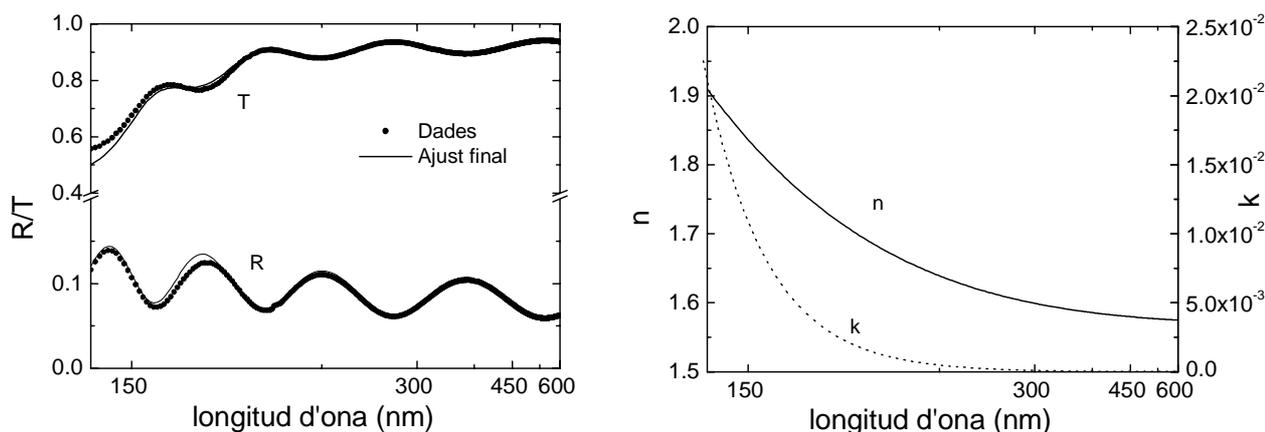


Figura 5.2: Ajustos per a les mesures experimentals (esquerra) i constants òptiques obtingudes (dreta) amb el Mètode II. L'eix de la longitud d'ona s'ha representat en unitats inverses per apreciar amb major claredat les oscil·lacions de les mesures experimentals.

tals presenten amb els paràmetres a optimitzar. D'aquesta manera s'ha utilitzat el fet que el material només presenta absorció en part del domini espectral de les mesures, i que les mesures de reflectància es veuen menys afectades per l'absorció que les de transmissió. Evidentment el procediment progressiu serà diferent segons el tipus de problema que s'està tractant i s'haurà de definir d'acord amb la física del problema.

El guiatge del procediment d'optimització permet establir un conjunt de valors inicials que descriuen les dades experimentals de forma força realista. Això es pot comprovar comparant els valors de la funció de mèrit dels diferents punts de partida. Als punts de partida mostrats a la Taula 5.1 els valors de la funció de mèrit són molt més grans que el valor que s'aconsegueix després del Pas iii del Mètode II (previ a l'ajust en el que s'optimitzen tots els paràmetres simultàniament, tal i com es fa al Mètode I).

El valor final de la funció de mèrit indica que l'ajust no descriu de forma molt precisa les dades experimentals. Cal tenir en compte que s'ha assumit un model basat en un perfil lineal de l'índex de refracció per a la inhomogeneïtat, que és el més simple possible. Per altra banda, a les longituds d'ona més curtes, les pèrdues que es produeixen per dispersió de llum (*scattering*) poden ser notables, especialment en aquelles mostres que es van obtenir per evaporació [81]. Aquestes pèrdues tampoc han estat considerades en la modelització de la mostra.

5.2 Caracterització de les bandes d'absorció de ns-SiN:H

A la Secció anterior s'ha vist que les constants òptiques dels materials poden quedar definides per molts paràmetres, depenent dels diversos fenòmens d'interacció amb la radiació en la regió espectral on s'analitzen, i que en el procediment d'ajust de les dades experimentals, la influència de cada paràmetre pot ser molt diferent. En alguns casos, els paràmetres menys significatius, tot i ser necessaris per a la correcta descripció de les constants òptiques, poden quedar emmascarats pel major pes específic de paràmetres més rellevants.

La caracterització de les bandes d'absorció en l'infraroig es realitza en general associant un oscil·lador a cada una de les bandes de vibració presents en les mesures experimentals. La intensitat de cada banda de vibració pot ser molt diferent, depenent de la quantitat dels enllaços corresponents que són presents en el material. L'exemple següent mostra com el procediment d'ajust numèric pot emmascarar la presència de certs enllaços. Per tal de possibilitar la caracterització de les bandes de vibració amb menor intensitat, es proposa un mètode en el que l'ajust del domini espectral de les mesures experimentals es fa de forma progressiva.

5.2.1 Descripció experimental

La mostra correspon a una capa de nitrur de silici amorf hidrogenat nanoestructurat (ns-SiN:H) dipositada sobre un substrat de crom. La capa s'obtingué per dipòsit químic en fase vapor assistit per plasma de radiofreqüència (rf-PECVD) a partir de barreges de gasos de SiH₄, NH₃ i Ar, amb una proporció NH₃/SiH₄ igual a 6. La mostra es va obtenir al *Laboratori de Materials en Capa Fina* de la Universitat de Barcelona.

S'obtingueren mesures el·lipsomètriques a l'infraroig en el domini espectral comprès entre 900 i 3500 cm⁻¹, amb un interval de 8 cm⁻¹ entre mesures i amb un angle d'incidència de 72.7°. Es van realitzar mesures després del dipòsit i posteriorment a diferents intervals de temps, per tal d'observar qualsevol possible evolució de les propietats òptiques de la mostra. S'observà que la mostra està sotmesa a un procés d'oxidació [107], de forma equivalent a la mostra estudiada a la Secció 4.3. Les mesures experimentals que s'analitzen en aquesta Secció foren obtingudes una setmana després del dipòsit.

5.2.2 Mètode I: Ajust simultani de totes les bandes de vibració

Les propietats òptiques del material en la regió espectral d'interès estan determinades per les bandes de vibració dels diferents enllaços entre les espècies químiques que hi són presents. A la Taula 5.4 s'identifiquen, a partir de l'anàlisi de les mesures el·lipsomètriques i del coneixement que es té del material [108, 109], els enllaços del ns-SiN:H que influeixen en el domini espectral d'interès.

Nombre d'ones (cm^{-1})	Enllaç	Nombre d'ones (cm^{-1})	Enllaç
850-900	Si-N (<i>stretching</i>)	≈ 1620	H ₂ O (<i>bending</i>)
≈ 1070	Si-O (<i>stretching</i>)	2800-3700	H ₂ O (<i>stretching</i>)
≈ 1175	N-H (<i>bending</i>)	≈ 3340	N-NH (<i>stretching</i>)
≈ 1460	Si-N=O		

Taula 5.4: Bandes de vibració presents en la capa de ns-SiN:H en el domini espectral d'interès.

La mostra es modelitza com una capa homogènia de ns-SiN:H dipositada sobre un substrat semi-infinit de crom del qual es coneixen les constants òptiques (prèviament determinades a partir de mesures el·lipsomètriques). Les constants òptiques de la capa de ns-SiN:H es representen per un seguit d'oscil·ladors, cadascun corresponent a cada una de les bandes de vibració de la Taula 5.4. Com s'ha vist anteriorment, el model de Gauss descriu de forma molt més acurada que el model clàssic de Lorentz les bandes de vibració dels materials amorfs (Secció 3.2). Tenint en compte que es consideren 8 bandes de vibració i que cada oscil·lador de Gauss queda definit per 4 paràmetres (ω_0 , ω_p , ω_T i σ), les constants òptiques queden representades per un total de 33 paràmetres (ϵ_∞ , a part dels paràmetres dels oscil·ladors). El gruix de la capa es coneix de forma aproximada i també s'inclou en l'optimització i, per tant, el conjunt total de paràmetres a optimitzar és de 34.

El procediment d'optimització condueix a una funció de mèrit $\xi^2=1.07$. Els ajustos es mostren a la Figura 5.3 i les constants òptiques resultants a la Figura 5.4. Si bé el valor final de la funció de mèrit indica una bona qualitat de l'ajust, la regió espectral compresa entre aproximadament 1350 i 1800 cm^{-1} es descriu de forma deficient, tal i com s'observa

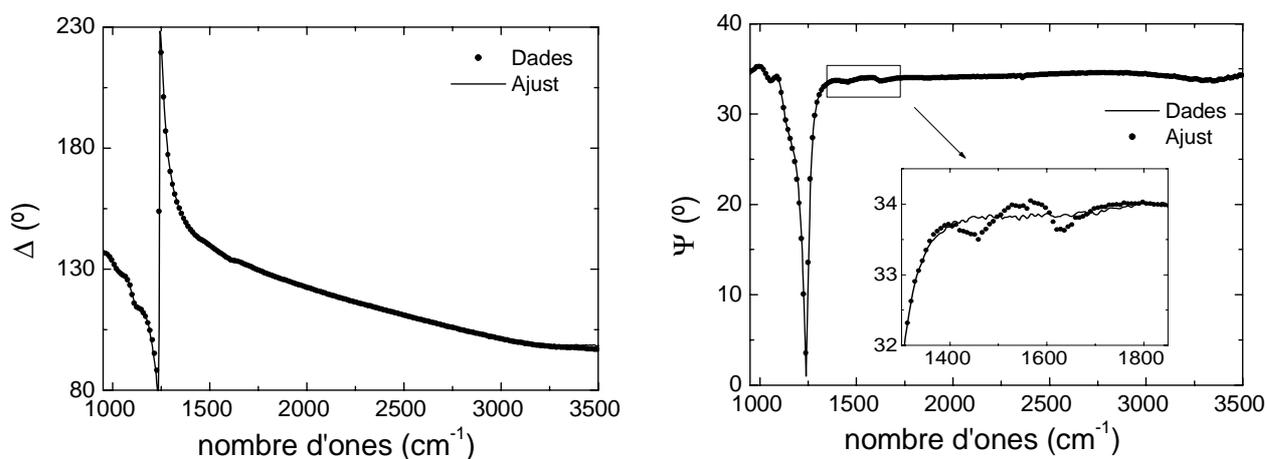


Figura 5.3: Ajust de les dades per a la mostra de n-SiN:H sobre Cr amb el Mètode I.

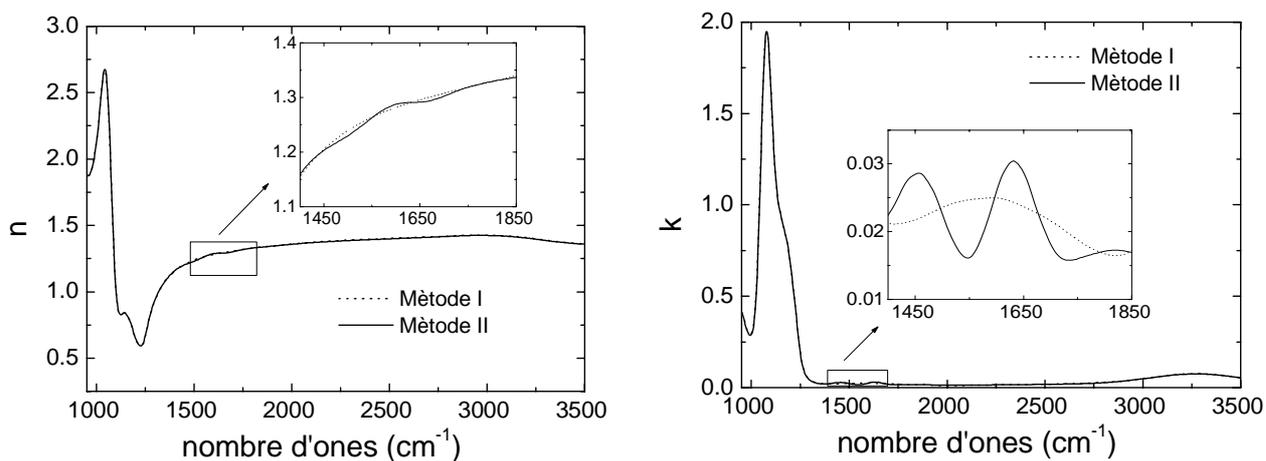


Figura 5.4: Constants òptiques resultants per al ns-SiN:H a través dels dos mètodes.

a l'ampliació en l'espectre de Ψ de la Figura 5.3. Això es deu a que el procediment d'ajust no és capaç de descriure les bandes de vibració que apareixen en aquesta regió espectral (com es veu en l'ampliació en l'espectre del coeficient d'extinció en la Figura 5.4), tot i ser inicialment incloses en el model per a les constants òptiques del material.

5.2.3 Mètode II: Ajust progressiu de les bandes de vibració

Per tal d'assolir una descripció correcta de totes les bandes de vibració que són presents en el material, es desenvolupa una metodologia en que les bandes de vibració s'introdueixen de

forma progressiva, ajustant el domini espectral on aquestes tenen un paper més rellevant. Així, es comença per les bandes de vibració més intenses, ajustant el domini espectral on les altres bandes tenen una influència poc important. A cada nou pas s'introdueixen nous oscil·ladors per tal de modelitzar noves bandes de vibració, estenent la regió espectral d'ajust fins a completar tot el domini espectral de les mesures.

Pas i: Ajust del domini 950-1350 i 1800-2100 cm^{-1}

En primer lloc es consideren les bandes de vibració més intenses i que per tant tenen un major pes en les constants òptiques del material en tot el domini espectral. Aquestes són les corresponents a les vibracions Si-N *bending*, Si-O *stretching* i N-H *bending*, tal i com es pot observar en l'espectre de les constants òptiques obtingudes amb el Mètode I. En no considerar la resta de les bandes vibracionals, cal evitar l'ajust de les regions espectrals on influeixen en les propietats òptiques de la capa. Per això s'ajusta en aquest primer pas el domini espectral comprès entre 950 i 1350 cm^{-1} i entre 1800 i 2100 cm^{-1} .

L'ajust que s'obté amb les bandes de vibració i domini espectral considerats condueix a una funció de mèrit de 6.22. Els ajustos es mostren a la part superior de la Figura 5.5. El valor del gruix de la capa és de 196 nm i el de $\epsilon_{\infty}=2.05$. Els paràmetres dels oscil·ladors se sumarien a la Taula 5.5.

Enllaç	ω_0 (cm^{-1})	ω_P (cm^{-1})	γ (cm^{-1})	σ_0 (cm^{-1})
Si-N <i>bending</i>	932	286.8	$1.31 \cdot 10^{-3}$	34.8
Si-O <i>stretching</i>	1064	634.5	34.9	13.2
N-H <i>bending</i>	1153	316.3	$2.03 \cdot 10^{-3}$	50.2

Taula 5.5: Valors dels paràmetres dels oscil·ladors del ns-SiN:H obtinguts en l'ajust del Pas i.

Pas ii: Ajust del domini 950-1350 i 1800-3500 cm^{-1}

En el següent pas s'inclouen les bandes de vibració corresponents a H₂O *stretching* i N-NH *stretching* i el marge espectral s'estén fins a 3500 cm^{-1} . Com en el pas previ s'han trobat valors dels paràmetres adequats per a les bandes de vibració considerades, en un

primer moment aquests paràmetres no s'introdueixen en el procés d'optimització. Aquest procediment permet establir un conjunt de valors inicials realistes per als paràmetres que defineixen les noves bandes de vibració introduïdes. Un cop es disposa d'aquests valors inicials, tots els paràmetres que defineixen totes les bandes de vibració considerades en el present domini espectral s'inclouen simultàniament en l'optimització.

El procediment d'ajust porta a una funció de mèrit final $\xi^2=1.14$. Els ajustos es representen a la Figura 5.5 (centre). El gruix de la capa és de 197 nm, i el valor de ϵ_∞ és 2.02. Els paràmetres corresponents als oscil·ladors es mostren a la Taula 5.6.

Enllaç	ω_0 (cm ⁻¹)	ω_P (cm ⁻¹)	γ (cm ⁻¹)	σ_0 (cm ⁻¹)
Si-N <i>stretching</i>	921	352.8	$8.31 \cdot 10^{-7}$	49.9
Si-O <i>stretching</i>	1063	606.4	24.3	17.7
N-H <i>bending</i>	1150	342.9	$1.11 \cdot 10^{-8}$	52.0
H ₂ O <i>stretching</i>	3270	536.0	17.75	903.1
N-NH <i>stretching</i>	3284	435.1	$1.33 \cdot 10^{-2}$	231.8

Taula 5.6: Valors dels paràmetres dels oscil·ladors del ns-SiN:H obtinguts amb el Pas ii.

Pas iii: Ajust de tot el domini espectral

En el darrer pas s'introdueixen les bandes de vibració que tenen menor pes en les constants òptiques del material, és a dir les corresponents a Si-N=O i H₂O *bending*. Això permet incloure en l'ajust les mesures experimentals entre 1350 i 1800 cm⁻¹ i, per tant, ajustar tot el domini espectral de les dades. Com en el pas anterior primer s'ajusten només els paràmetres que defineixen les noves bandes de vibració ara introduïdes i, un cop es disposa de valors inicials realistes per a aquests, llavors tots els paràmetres s'inclouen en el procés d'optimització.

Com a resultat de l'ajust es troba un valor de $\xi^2=0.81$. Els ajustos es mostren a la Figura 5.5 (part inferior). El valor del gruix de la capa és de 197 nm i el de ϵ_∞ és 2.02. A la Taula 5.6 es mostren els paràmetres dels oscil·ladors considerats. Les constants òptiques resultants de l'ajust es representen a la Figura 5.4.

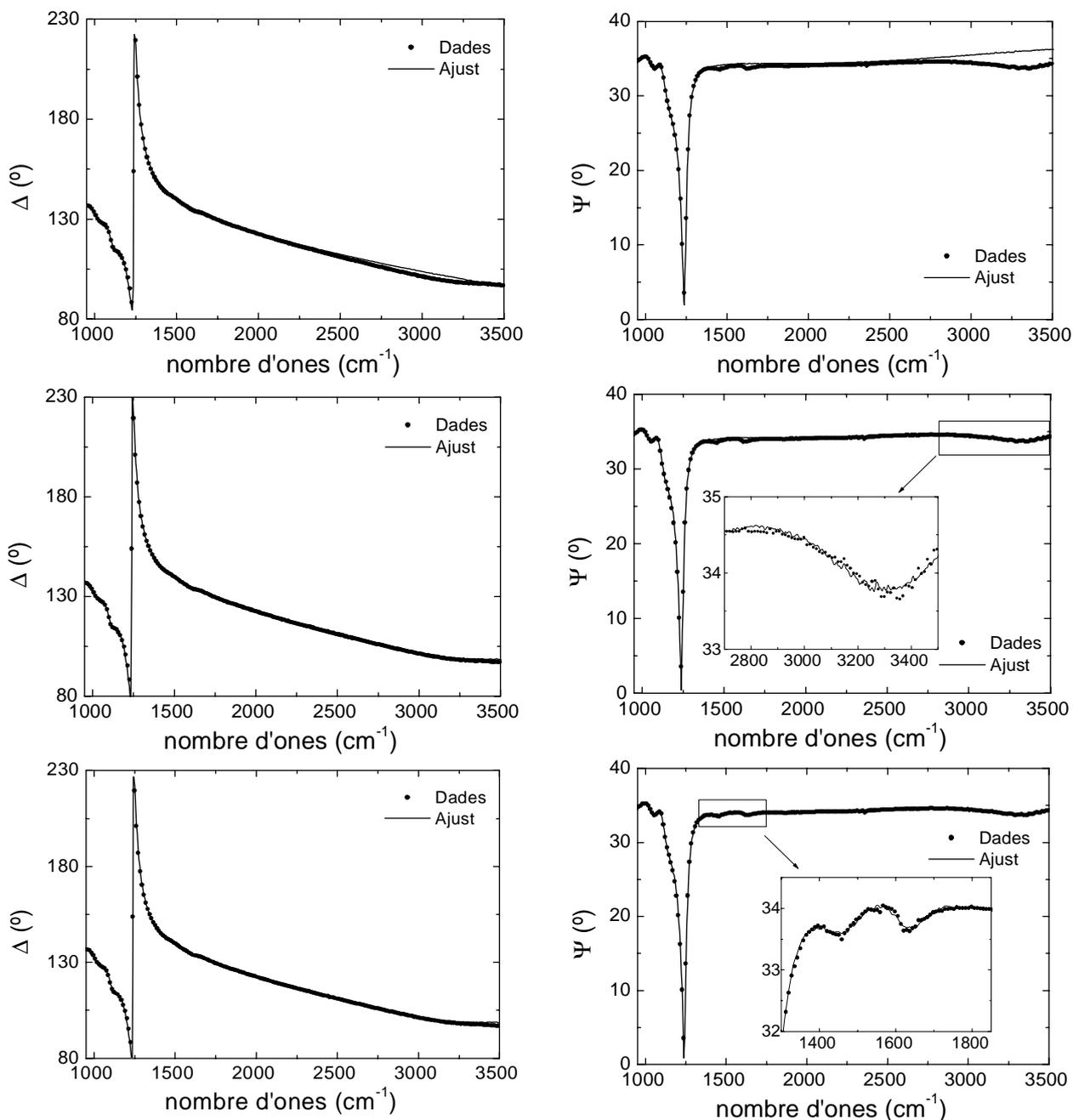


Figura 5.5: Ajustos per a la mostra de ns-SiN:H sobre Cr a cada pas del Mètode II: Pas i) (dalt) Pas ii) (centre) Pas iii) (baix).

Enllaç	ω_0 (cm ⁻¹)	ω_P (cm ⁻¹)	γ (cm ⁻¹)	σ_0 (cm ⁻¹)
Si-N <i>stretching</i>	921	354.6	$6.11 \cdot 10^{-4}$	51.9
Si-O <i>stretching</i>	1063	598.5	17.8	23.2
N-H <i>bending</i>	1148	352.1	0.36	53.8
Si-N=O	1461	66.6	1.34	46.9
H ₂ O <i>bending</i>	1631	75.3	4.66	41.4
H ₂ O <i>stretching</i>	3300	507.9	14.9	890.2
N-NH <i>stretching</i>	3284	435.8	$1.11 \cdot 10^{-2}$	235.7

Taula 5.7: Valors dels paràmetres dels oscil·ladors per al ns-SiN:H obtinguts amb el Pas iii.

5.2.4 Discussió

Si es consideren d'entrada totes les bandes de vibració i s'ajusten totes les dades experimentals en un únic pas, s'obté un ajust que, si bé numèricament es pot considerar satisfactori, des del punt de vista físic és deficient, donat que no descriu acuradament algunes de les bandes de vibració. La raó per la qual el procediment numèric no és capaç de descriure correctament algunes bandes de vibració rau en el poc pes que aquestes tenen en les propietats òptiques en el conjunt del domini espectral estudiat.

La proposta que es fa consisteix en caracteritzar les diferents bandes de vibració de forma progressiva. Així, en un primer pas, només es consideren les de major intensitat i el domini espectral on la resta de bandes no influeixen. En un segon pas s'inclouen unes noves bandes de vibració, menys intenses, el que permet estendre la regió espectral d'ajust al domini on aquestes bandes són rellevants. Finalment, es consideren les bandes amb menor influència en les propietats òptiques del material, el que permet abastar tot el domini espectral de les mesures experimentals.

La robustesa del mètode queda demostrada amb el fet que la introducció de noves bandes de vibració i l'extensió del domini espectral que s'ajusta no modifica significativament els valors dels paràmetres determinats en passos anteriors. Aquest fet s'evidencia en l'evolució dels valors numèrics dels paràmetres dels oscil·ladors que es recull a les Taules 5.5, 5.6 i 5.7.

La solució final reitera la idea inicial de que la dificultat d'ajustar les bandes de vibració menys significatives radica en el poc pes que aquestes tenen en les propietats òptiques del material i, per tant, en el procediment d'ajust. La diferència entre les funcions de mèrit per tots dos mètodes (1.07 i 0.81) és poc significativa. En canvi, el Mètode II descriu de forma molt més precisa les bandes de vibració en la regió espectral entre 1350 i 1800 cm^{-1} . Així, si la funció de mèrit només es calcula en aquesta regió espectral, l'ajust obtingut amb el Mètode I dona un valor de ξ^2 de 1.50 mentre que pel Mètode II val 0.15.

5.3 Caracterització de miralls d'alta reflectivitat per a aplicacions en el domini ultraviolat

Els procediments d'ajust de mesures experimentals espectrofotomètriques i el·lipsomètriques assumeixen que les magnituds mesurades estan afectades per un cert error experimental, mentre que la longitud d'ona (o energia del fotó o nombre d'ones) es coneix de forma exacta. En realitat, degut a limitacions instrumentals, com l'amplada espectral del feix de llum que serveix per realitzar la mesura, existeix una certa indeterminació que limita la resolució en la longitud d'ona. En general aquest error no es té en compte, doncs la seva influència és molt menor que l'error de la magnitud mesurada; però en els casos en que els espectres mesurats varien de forma abrupta, la incertesa en la determinació de la longitud d'ona pot tenir un pes molt significatiu en el procediment d'ajust.

Aquest és el cas de molts filtres interferencials fabricats a partir de materials dielèctrics, on les propietats espectrals de la mostra poden presentar variacions molt grans en pocs nanòmetres [30]. Per exemple, en el cas dels miralls la reflectància pot passar de valors propers al 0% a gairebé al 100% en una regió espectral molt petita, comparable a la resolució espectral de l'aparell de mesura. En el següent exemple s'analitza la influència que té en el procediment d'ajust la consideració d'aquesta regió de transició abrupta.

5.3.1 Descripció experimental

La mostra analitzada consisteix en un mirall dielèctric dissenyat per a una longitud d'ona de referència de 193 nm. El disseny del mirall correspon a un apilament del tipus Aire/(HL)²⁵H/Substrat, on H representa làmines de quart d'ona del material d'índex de refracció alt (en aquest cas, LaF₃), L són les làmines de quart d'ona del material amb índex de refracció baix (MgF₂) i el substrat és CaF₂, de 2 mm de gruix. La mostra fou obtinguda per evaporació al departament *Laserkomponenten* del *Laser Zentrum Hannover*.

Es van obtenir mesures de transmissió i reflectància en incidència normal en el domini espectral comprès entre 190 i 800 nm amb un interval entre dades de 1 nm. Les mesures es van obtenir amb un espectrofotòmetre convencional (*Lambda 19*) del qual s'estableix l'error

experimental com 0.0015 per a les mesures de transmitància i 0.003 per a les de reflectància. Les mesures foren obtingudes en el mateix centre on es va dipositar la mostra.

Els materials usats en la fabricació de la mostra foren estudiats prèviament mitjançant el dipòsit de monocapes i la seva posterior caracterització a través de mesures espectrofotomètriques [78, 79, 81]. Les constants òptiques obtingudes van permetre el disseny de diversos filtres interferencials i la seva posterior producció. Es van observar diferències significatives entre les mesures experimentals i les propietats espectrals esperades a partir del disseny. Aquestes discrepàncies cal atribuir-les, per una banda, a possibles variacions de l'índex de refracció dels materials en l'estructura multicapa respecte al que presenten en forma de monocapa simple i, per altra banda, a desviacions en el gruix de les capes dipositades, donat que el ritme de dipòsit de la tècnica usada és força elevat (≈ 1 nm/segon). Les discrepàncies requereixen caracteritzar els materials i els gruixos de les capes a partir de les mesures experimentals de la multicapa.

5.3.2 Mètode I: Ajust de tot el domini espectral

El model que s'aplica consisteix en un substrat del qual es coneix el gruix i les constants òptiques (a partir de mesures espectrofotomètriques del substrat sense recobriment), sobre el que s'han dipositat alternativament làmines quart d'ona de LaF_3 i MgF_2 . S'assumeix que totes les làmines del mateix material són idèntiques, és a dir, que tenen el mateix gruix i índex de refracció. El model dispersiu utilitzat per a les constants òptiques del material és el de Cauchy amb tres termes, tant per al LaF_3 com per al MgF_2 . Els estudis previs dels materials obtinguts amb aquesta tècnica mostren que en la regió espectral d'interès el LaF_3 presenta una certa absorció, que es modelitza amb l'expressió d'Urbach, mentre que el MgF_2 és transparent.

D'aquesta manera es requereixen un total de 10 paràmetres per a la descripció de la mostra: A , B , C , k_A i k_B per a les constants òptiques del LaF_3 , A , B i C per a les del MgF_2 , i d_H i d_L per al gruix de les capes de LaF_3 i de MgF_2 respectivament. Com a valors inicials d'aquests paràmetres es trien els que es van obtenir a partir de l'estudi de monocapes i els gruixos corresponents al disseny.

Amb aquesta modelització de la mostra s'ajusten simultàniament els espectres de reflec-

5.3. Caracterització de miralls d'alta reflectivitat per a aplicacions en el domini ultraviolat

tància i transmitància en tot el domini espectral, és a dir, entre 190 i 800 nm. El procediment d'ajust porta a una funció de mèrit $\xi^2 = 24.60$. Els ajustos per a les mesures de transmitància i de reflectància es mostren a les Figures 5.6 i 5.7 respectivament. Com a resultat de l'ajust es troben els valors de $d_H = 24.72$ nm i $d_L = 38.01$ nm. El valor dels paràmetres corresponents a les constants òptiques dels materials es recullen a la Taula 5.8.

Material	A	B (nm ²)	C (nm ⁴)	k_A	k_B (nm)
LaF ₃	1.551	3367	$3.66 \cdot 10^7$	$4.88 \cdot 10^{-8}$	2173
MgF ₂	1.379	2936	$8.981 \cdot 10^6$	-	-

Taula 5.8: Paràmetres obtinguts amb el Mètode I (ajust en el domini espectral 190-800 nm).

5.3.3 Mètode II: Ajust sense considerar la zona de transició abrupta

Els ajustos obtinguts amb el Mètode I no es poden considerar com satisfactoris, donat l'elevat valor de la funció de mèrit. L'origen de la deficiència de l'ajust cal trobar-lo en l'intent d'ajustar la regió espectral on les dades varien de forma brusca. S'observa que en la regió espectral compresa entre 200 i 210 nm les mesures experimentals varien gairebé entre 0 i el 100%. Per tant, qualsevol incertesa en la determinació de la longitud d'ona en la que es mesura pot falsejar significativament el valor de la magnitud mesurada. Per altra banda, cal tenir en compte que l'aparell de mesura té una amplada espectral d'uns 2 nm aproximadament (amplada d'esclatxa), el que permet estimar amb quina precisió es pot conèixer la longitud d'ona.

La funció de mèrit que s'utilitza per ajustar les dades experimentals assumeix que la longitud d'ona es coneix de forma exacta i que l'error només es troba en la magnitud mesurada. La proposta que es fa consisteix en no incloure la regió crítica en el procediment d'ajust. Per una banda, per l'elevat error que introdueix en el procés d'ajust i, per altra, perquè la regió espectral és tan reduïda (10 nm) que la quantitat d'informació que es perd no és significativa. Considerant el mateix model per a la mostra que el descrit en el Mètode I, però sense tenir en compte la regió espectral compresa entre 200 i 210 nm, s'obté un ajust amb una funció

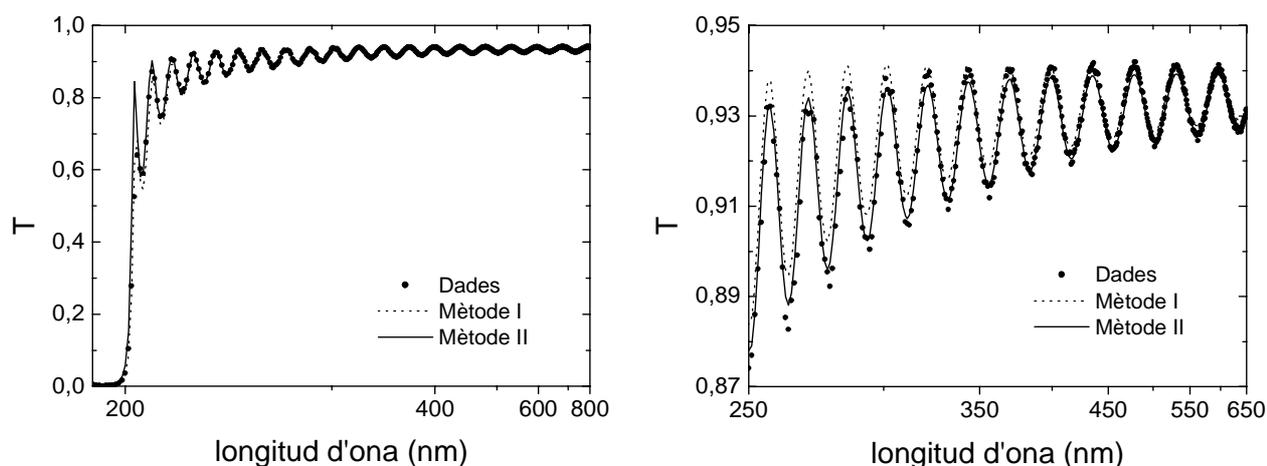


Figura 5.6: Ajustos per a les mesures de transmitància del mirall dielèctric amb els dos mètodes emprats.

de mèrit $\xi^2=2.3$. Els ajustos es mostren a les Figures 5.6 i 5.7. Els gruixos obtingut són $d_H=28.20$ nm i $d_L=34.47$ nm i els paràmetres que defineixen les constants òptiques es troben a la Taula 5.9.

Material	A	B (nm ²)	C (nm ⁴)	k_A	k_B (nm)
LaF ₃	1.543	2825	$4.01 \cdot 10^7$	$8.80 \cdot 10^{-6}$	919
MgF ₂	1.377	2568	$2.27 \cdot 10^7$	-	-

Taula 5.9: Paràmetres obtinguts amb el Mètode II (ajust en el domini espectral 190-200 i 210-800 nm).

5.3.4 Discussió

La influència de l'error en la determinació de la longitud d'ona (inherent a l'amplada espectral finita dels feixos de llum produïts pels aparells de mesura) en el procediment d'ajust pot ésser notable quan les mesures experimentals varien de forma abrupta (com és el cas d'alguns filtres interferencials). La raó es troba en el fet que les funcions de mèrit utilitzades generalment en els procediments de caracterització òptica assumeixen que la longitud d'ona es coneix de forma exacta.

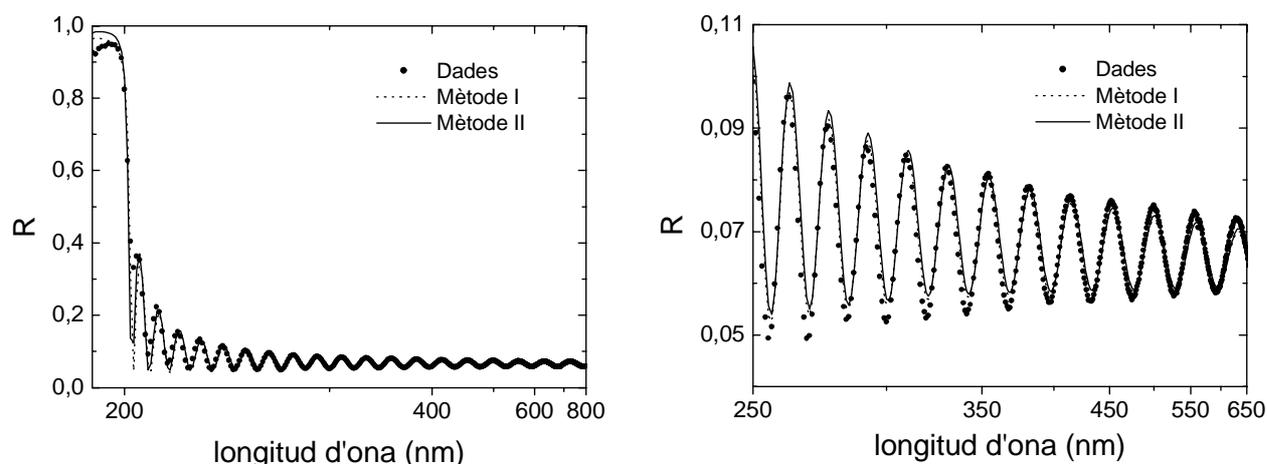


Figura 5.7: Ajustos per a les mesures de reflectància del mirall dielèctric amb els dos mètodes emprats.

La proposta que es fa per evitar la influència d'aquest error consisteix en no incloure en l'ajust les regions espectrals on es produeixen les fortes variacions. En el present exemple s'evidencia com descartant una regió espectral molt reduïda, de només 10 nm, la funció de mèrit es redueix un ordre de magnitud. La diferència no només es limita al valor numèric de la funció de mèrit, sinó també en els resultats finals obtinguts, que són més realistes. Així, el Mètode I (que considera tot el domini espectral) dona lloc a gruixos de les capes que corresponen a 0.85 i 1.15 quarts d'ona per a les làmines del tipus H i L, respectivament, mentre que amb el Mètode II (que elimina la regió on es produeix la transició abrupta) els gruixos corresponen a 0.96 i 1.04 quarts d'ona, molt més propers als valor de 1 quart d'ona del disseny.

Cal esmentar que l'ajust final que s'obté amb el Mètode II es podria millorar amb un model més complex. Per una banda el gruix de les capes del mateix material s'assumeix que és igual, quan és possible que es produeixin desviacions donat l'elevat ritme de dipòsit. Per altra banda, el nombre de làmines és molt elevat, i la presència d'interfícies rugoses, que no es consideren en el present model, pot modificar notablement el comportament òptic de la mostra. La dificultat de considerar un model més avançat és que requereix un elevat nombre de paràmetres i no es disposa d'altres mesures de la multicapa.

Capítol 6

Anàlisi multimostra

En aquest Capítol final s'introdueix l'anàlisi multimostra com a eina de gran utilitat en la caracterització òptica de materials en estructures multicapa. Aquest tipus de procediment consisteix en l'ajust simultani de les mesures experimentals corresponents a diverses mostres. El fet d'incloure totes les dades de diferents mostres en un mateix procediment numèric d'ajust permet establir relacions entre els diferents paràmetres que defineixen cada mostra. D'aquesta manera es pot reduir el nombre total de paràmetres necessaris per a la descripció de totes les mostres i augmentar la fiabilitat en els resultats obtinguts.

Els avantatges que comporta l'anàlisi multimostra en la caracterització òptica de materials s'exemplifiquen amb tres casos corresponents a mesures de mostres reals. En primer lloc, es comparen diferents models per a la caracterització de monocapes de MgF_2 obtingudes en el mateix dipòsit i que per tant presenten propietats òptiques molt similars. Seguidament s'aplica l'anàlisi multimostra a la caracterització de materials que componen un conjunt de recobriments antireflectants obtinguts per *sol-gel*. Finalment s'analitzen mesures *in-situ*, obtingudes durant el dipòsit d'un mirall per a una longitud d'ona de 180 nm. Les mesures corresponen a diferents estats del creixement de la mostra, el que permet establir i provar diferents hipòtesis sobre el seu dipòsit.

6.1 Anàlisi de monocapes de MgF_2 obtingudes en un únic procés de dipòsit

Les propietats òptiques de les mostres depenen fortament del procés de dipòsit utilitzat i sovint és difícil establir lligams entre les propietats de mostres similars obtingudes a través de diferents processos. En canvi, quan les mostres són produïdes en un únic procés, les propietats òptiques de les capes obtingudes poden ser molt similars i, fins i tot, pràcticament idèntiques. En aquest cas es pot establir un conjunt de paràmetres únic que defineix les propietats de totes les mostres.

En el projecte *New Optimisation Concepts for High Quality UV Coatings* es van estudiar les propietats òptiques del MgF_2 obtingut amb diferents tècniques i condicions de dipòsit. Un dels mètodes de dipòsit emprats fou la polvorització per feix d'ions que permet obtenir capes de molt alta qualitat i un bon control sobre el procés de dipòsit. En aquesta Secció es proposen diversos mètodes per al tractament de les dades experimentals per tal d'analitzar les possibles diferències entre diverses mostres obtingudes per aquest mètode i produïdes en un únic procés de dipòsit [79].

6.1.1 Descripció experimental

Es disposa de 6 mostres consistents en monocapes de MgF_2 dipositades sobre substrats de CaF_2 de 2 mm de gruix (mostres *C1*, *C2* i *C3*) i de SiO_2 de 1 mm de gruix (mostres *Q1*, *Q2* i *Q3*). Les capes tenen un gruix òptic aproximat de $6\lambda/4$ per a una longitud d'ona de 193 nm. Totes les mostres foren obtingudes en un únic procés de dipòsit per la tècnica esmentada al *Laboratoire d'Electronique de Technologie et d'Instrumentation (LETI)* de Grenoble.

Es van realitzar mesures de reflectància i transmitància en incidència normal en el domini espectral comprès entre 200 i 600 nm, amb un interval entre mesures de 5 nm. L'aparell de mesura és un espectrofotòmetre convencional amb accessoris per a la mesura simultània de la reflectància i la transmitància en el mateix punt de la mostra. S'estima l'error com 0.0015 per a la transmitància i 0.003 per a la reflectància. Les mesures es van realitzar al mateix laboratori on es van obtenir les mostres.

6.1.2 Mètode I: Ajust individual per a cada mostra

El procediment habitual per a la caracterització de les mostres consisteix en ajustar les mesures experimentals per a cadascuna de forma independent. Les mostres analitzades es modelitzen com a monocapes de MgF_2 dipositades sobre diferents substrats, dels quals es coneixen el gruix i les constants òptiques. L'índex de refracció del MgF_2 es descriu amb una expressió de Cauchy amb dos termes (A i B). Les mesures experimentals indiquen que les mostres són lleugerament absorbents a les longituds d'ona més curtes. Com els substrats són transparents en el domini espectral analitzat, cal atribuir l'absorció al MgF_2 . El coeficient d'extinció d'aquest es modelitza amb l'expressió d'Urbach. D'aquesta manera s'utilitzen 5 paràmetres per cada capa de MgF_2 : d (gruix de la capa de MgF_2), A , B , k_A i k_B .

Per a cada mostra s'ajusten les mesures experimentals corresponents, determinant-se els paràmetres anteriors. Els resultats del procediment d'ajust se sumarien a la Taula 6.1. Els ajustos per a totes les mostres s'han representat a les Figures 6.1 (mostres sobre substrat de CaF_2) i 6.2 (mostres sobre substrat de SiO_2). Els valors de la funció de mèrit indiquen un bon acord entre la simulació i les dades experimentals. Per altra banda, els valors dels paràmetres trobats són molt similars per a les diferents mostres, tal i com és d'esperar si es té present que las capes foren dipositades en el mateix procés.

Mostra	d (nm)	A	B (nm ²)	k_A	k_B (nm)	ξ^2
C1	200.9	1.373	1904	$4.99 \cdot 10^{-5}$	541	0.28
C2	201.2	1.373	1560	$5.07 \cdot 10^{-5}$	630	0.30
C2	201.4	1.373	1671	$1.31 \cdot 10^{-4}$	509	0.29
Q1	202.2	1.373	1699	$4.45 \cdot 10^{-5}$	697	0.17
Q2	202.0	1.375	1622	$3.33 \cdot 10^{-5}$	770	0.16
Q3	201.7	1.374	1516	$4.37 \cdot 10^{-4}$	751	0.24
Mitjana	201.6	1.374	1662	$5.89 \cdot 10^{-4}$	650	0.24

Taula 6.1: Resultats de l'ajust amb el Mètode I per a cada una de les mostres estudiades.

6.1.3 Mètode II: Ajust global suposant les capes amb el mateix índex de refracció complex

La similitud entre les propietats de les diferents mostres observada amb el Mètode I suggereix que les capes puguin tenir el mateix índex de refracció i que l'única diferència entre elles es deu a possibles desviacions en el gruix de la capa. Aquestes desviacions són freqüents en alguns procediments de dipòsit quan els substrats ocupen diferents posicions a l'interior de la cambra de buit.

Aquesta hipòtesi permet ajustar simultàniament totes les mesures experimentals de les que es disposa, considerant que l'índex de refracció de la capa de MgF_2 és el mateix per a totes les mostres i que cada capa pot tenir un valor diferent del gruix. D'aquesta manera es redueix de forma dràstica el nombre de paràmetres necessaris per a la descripció de totes les mostres: mentre que amb el Mètode I calen 30 paràmetres (5 per a cada una de les 6 mostres) ara només en calen 10 (6 gruixos per a les 6 capes de MgF_2 i 4 per a les constants òptiques del material).

Aquest procediment d'ajust global dona lloc a una funció de mèrit $\xi^2=0.42$. Els valors dels paràmetres que defineixen les constants òptiques de les capes de MgF_2 que es troben són: $A=1.373$, $B=1657 \text{ nm}^2$, $k_A=5.88 \cdot 10^{-5}$ i $k_B=636 \text{ nm}$. Els gruixos de les capes de MgF_2 es mostren a la Taula 6.2.

Mostra	C1	C2	C3	Q1	Q2	Q3	Mitjana
d (nm)	199.7	200.4	202.3	202.3	202.5	202.4	201.6

Taula 6.2: Gruixos per a les capes de MgF_2 obtinguts amb l'ajust amb el Mètode II per a cada una de les mostres.

6.1.4 Mètode II: Ajust global suposant capes idèntiques

En ambdós mètodes previs es posa de relleu que les diferències en el gruix de les monocapes de MgF_2 són, de fet, molt petites. En un tercer model es pot assumir que les capes de MgF_2 són idèntiques per a totes les mostres, tant en les constants òptiques com el gruix. D'aquesta

manera el nombre de paràmetres utilitzats es redueix una altra vegada. Ara només calen 6 paràmetres (d , A , B , k_A i k_B) per a la completa descripció de les 6 mostres.

L'ajust de les dades experimentals amb aquest mètode condueix a una funció de mèrit $\xi^2=0.44$. Els ajustos s'han representat a les Figures 6.1 (mostres sobre substrat de CaF_2) i 6.2 (mostres sobre substrat de SiO_2). El gruix de les capes és de 201.9 nm, i el valor dels paràmetres per a les constants òptiques són: $A=1.373$, $B=1723 \text{ nm}^2$, $k_A=5.98 \cdot 10^{-5}$, $k_B=626 \text{ nm}$.

6.1.5 Discussió

S'han provat tres mètodes diferents per a la caracterització de mostres obtingudes en un únic procés de dipòsit, basats en diferents hipòtesis. En el primer es determinen les constants òptiques i el gruix de la capa de MgF_2 de forma independent per a cada mostra. En el segon s'assumeix que les capes presenten el mateix índex de refracció complex però diferents gruixos. Finalment es considera que totes les capes són idèntiques, tant en índex de refracció complex com en gruix. Mentre que en el Mètode I cada mostra es caracteritza únicament a través de les seves mesures, els Mètodes II i III ajusten simultàniament totes les dades experimentals.

Tots els models donen lloc a ajustos amb funcions de mèrit per sota de 1. Per altra banda, en tots els casos, els resultats obtinguts demostren que les capes són molt similars. Així, el Mètode III presenta la solució més simple i, a més, única per a totes les mostres. Les possibles diferències existents entre les capes no són detectables amb les mesures experimentals utilitzades.

Cal fer notar que la solució resultant de considerar totes les capes idèntiques no coincideix exactament amb el resultat d'omitjar els resultats individuals per a cada mostra. La raó cal cercar-la en que en el Mètode III totes les dades s'ajusten de forma simultània, donant lloc a una solució única i per tant aquesta solució no ha de correspondre's forçosament a la mitjana de les solucions obtingudes amb el Mètode I.

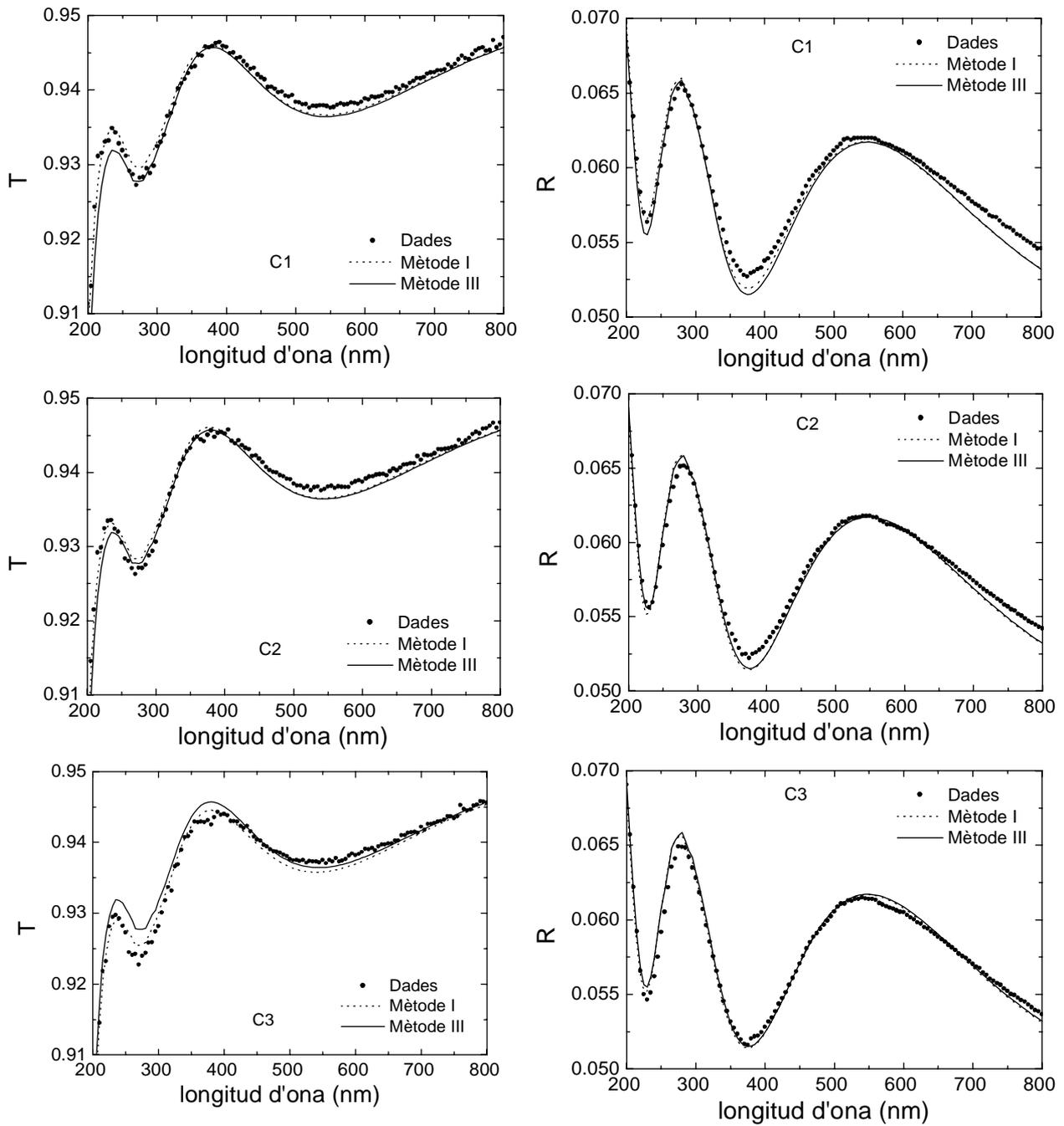


Figura 6.1: Ajustos per les mostres de MgF_2 dipositades sobre substrats de CaF_2 amb els Mètodes I i III.

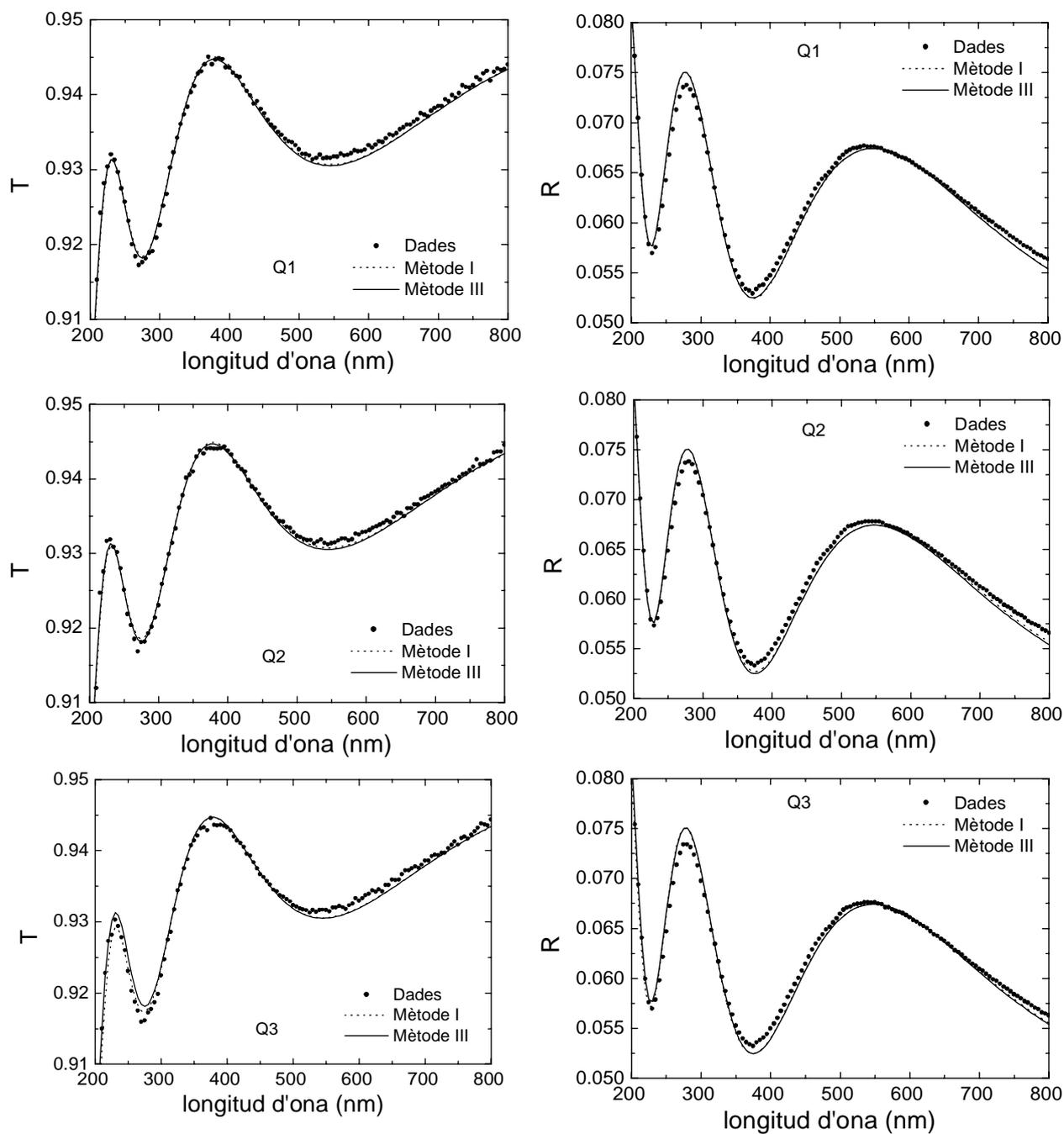


Figura 6.2: Ajustos per les mostres de MgF_2 dipositades sobre substrats de SiO_2 amb els Mètodes I i III.

6.2 Caracterització de recobriments antireflectants obtinguts per sol-gel

Una problemàtica habitual en la fabricació de filtres interferencials és que els materials poden presentar diferents propietats quan es troben en forma de monocapa o formant part d'una estructura multicapa. Les diferències poden ser molt significatives en funció del procés de dipòsit utilitzat i el disseny de filtres requereix conèixer les propietats òptiques del material en la multicapa. El problema de caracteritzar materials en mostres formades per moltes làmines és que el nombre de paràmetres pot ésser molt gran i les dades experimentals de les que es pot disposar són limitades. En aquest cas l'estudi simultani de diverses mostres pot reduir el nombre de paràmetres i conduir a una solució més fiable.

En aquesta Secció s'utilitza l'anàlisi multimostra per a la determinació de l'índex de refracció i el gruix de les làmines d'un conjunt de mostres obtingudes amb la tecnologia *sol-gel*. Es compara la metodologia de caracterització estàndard (on cada mostra és caracteritzada a partir de les seves mesures corresponents) amb el procediment de caracterització global, on les mesures de totes les mostres són ajustades simultàniament tenint en compte la informació procedent del procés de fabricació. Els resultats d'aquest procediment [84, 110, 111, 112] han estat de gran utilitat per a la producció efectiva de recobriments òptics amb tècniques de *sol-gel*.

6.2.1 Descripció experimental

Es disposa de 4 mostres corresponents a recobriments antireflectants, consistents en substrats de vidre en els que s'ha dipositat sobre ambdues cares tres làmines distintes, tal com es representa a la Figura 6.3. Les làmines posseeixen diferent índex de refracció i gruixos per tal d'obtenir recobriments amb bones propietats antireflectants.

Les mostres es van obtenir amb tecnologia *sol-gel*, en concret a través de la tècnica de *dipping*. Aquest mètode de dipòsit consisteix en la immersió del substrat en una dissolució (*sol*) del material que es vol dipositar i la seva posterior extracció sota unes condicions atmosfèriques i de temperatura altament controlades. S'utilitzen tres materials, amb índex

SiO ₂ (L)
SiO ₂ +TiO ₂ (H)
SiO ₂ +TiO ₂ (M)
Substrat
SiO ₂ +TiO ₂ (M)
SiO ₂ +TiO ₂ (H)
SiO ₂ (L)

Figura 6.3: Estructura de les mostres analitzades.

de refracció alt (H), mig (M) i baix (L). El material d'índex baix s'obté a partir d'una dissolució de SiO₂, mentre que els d'índex mitjà i alt són dipositats a partir de barreges de SiO₂ i de TiO₂ (amb una proporció molar de Si/Ti de 1/1 per a les làmines d'índex mig i de 1/9 per a les làmines d'índex alt). El gruix de les capes es determina principalment a partir de la velocitat d'extracció de la mostra de la dissolució i pel contingut i la viscositat d'aquesta [113]. La Taula 6.3 sumaritza les velocitats d'extracció per al dipòsit de cada làmina de cadascuna de les mostres estudiades.

Mostra	L (cm/min)	H (cm/min)	M (cm/min)
AR-A	20	25	18
AR-B	20	25	23
AR-C	20	20	18
AR-D	20	15	23

Taula 6.3: Velocitats d'extracció per a l'obtenció de les làmines de cada mostra.

Com que l'índex de refracció depèn de la composició de la dissolució i el gruix de les capes depèn de la velocitat d'extracció del substrat i la viscositat i contingut de la dissolució, el mètode de dipòsit, en principi, produeix a banda i banda del substrat el mateix recobriment.

Per a la caracterització de les mostres es disposa de mesures de reflectància en incidència normal entre 380 i 780 nm, amb un interval de 1 nm entre mesures. L'error estimat de l'espectrofotòmetre (*VARIAN Cary 5*) per al tipus de mesura i domini espectral és aproximadament de 0.003. Tant les mostres com les mesures es van produir a la *Unità Tecnico Scientifica Materiali Compositi e Nanostrutturati* del *Centro Ricerche Brindisi* de l'*ENEA*.

6.2.2 Mètode I: Caracterització mostra a mostra

Cada una de les mostres es pot modelitzar d'acord amb l'estructura esmentada. En quant als materials, tant el SiO_2 com el TiO_2 en el domini espectral considerat són transparents i presenten una baixa dispersió de l'índex de refracció i , per tant, el mateix es pot esperar de les barreges d'aquests materials utilitzades per al dipòsit. Així, s'aplica el model de Cauchy amb dos paràmetres (A i B) per a la descripció de la dispersió de l'índex de refracció per a cada material.

D'acord amb les condicions de dipòsit, s'assumeix que les làmines obtingudes a partir de la mateixa dissolució tenen el mateix índex de refracció i gruix. D'aquesta manera són necessaris 9 paràmetres per descriure cada mostra: el gruix i dos paràmetres per a la dispersió del índex de refracció (A, B) per a cada material, per a tres tipus de làmines diferents (H, L, M). És a dir, es requereixen 36 paràmetres per a la descripció completa de les 4 mostres estudiades.

Els ajustos per a les mesures experimentals de cada mostra se sumarien a la Taula 6.4, on es mostren els valors obtinguts per als paràmetres optimitzats, junt amb l'error (determinat amb les expressions 2.48 i 2.49) i el valor de la funció de mèrit de l'ajust de l'espectre de cada mostra. Els ajustos es representen a la Figura 6.4 i la dispersió de l'índex de refracció per als tres materials per cadascuna de les mostres es troba a la Figura 6.5.

S'observa que la incertesa en la determinació dels paràmetres és molt elevada. Per altra banda els valors finals de la funció de mèrit són molt baixos, fet que es pot atribuir a una sobreestimació de l'error de mesura o a l'ús d'un excessiu nombre de paràmetres [67]. Finalment, s'observa com els resultats per a làmines obtingudes en condicions idèntiques, sovint no són similars (per exemple, les diferències existents en els gruixos de les làmines L, tot i ser obtingudes amb la mateixa velocitat d'extracció i amb la mateixa dissolució).

6.2. Caracterització de recobriments antireflectants obtinguts per sol-gel

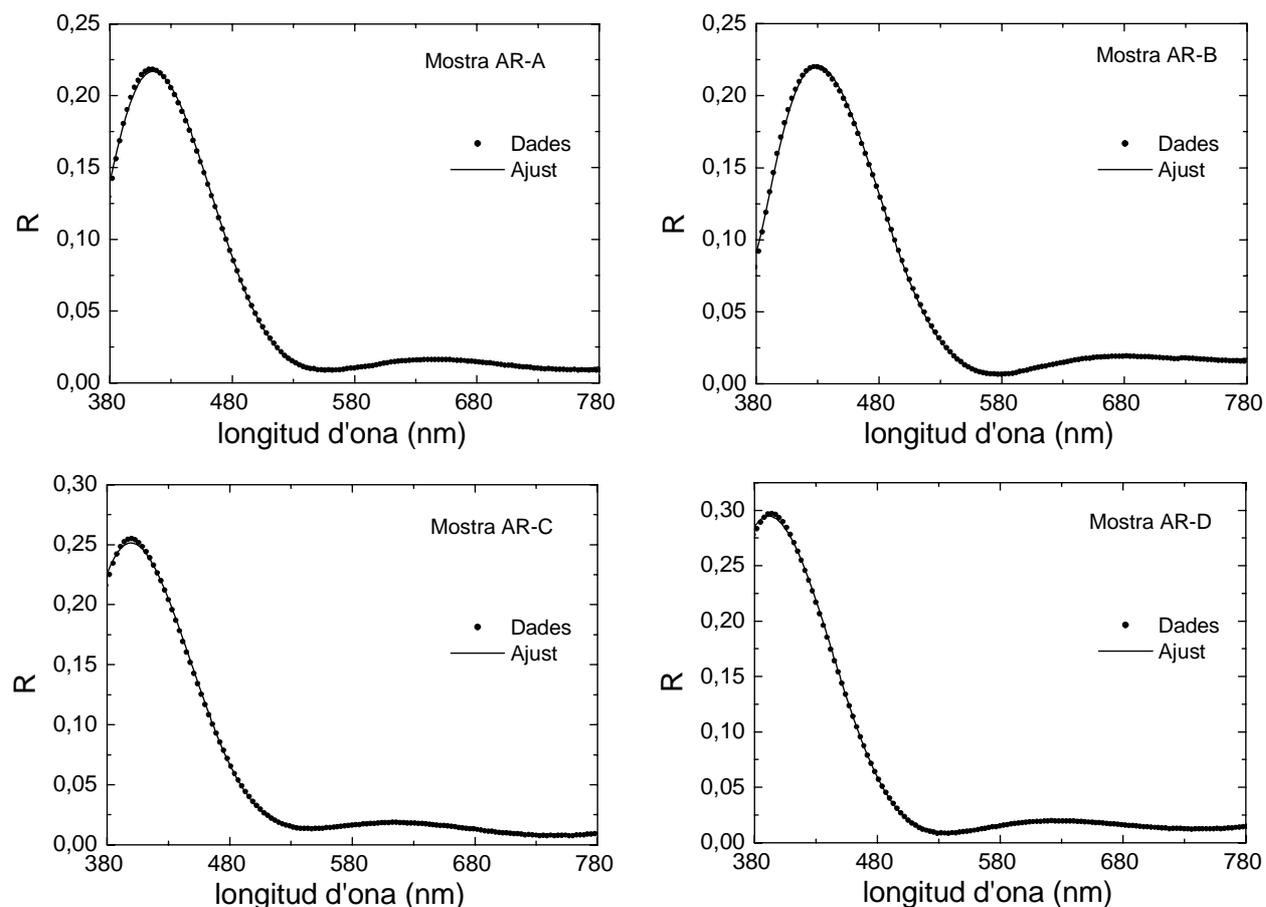


Figura 6.4: Ajustos dels espectres de reflectància per a cada mostra amb el procediment de caracterització mostra a mostra (Mètode I).

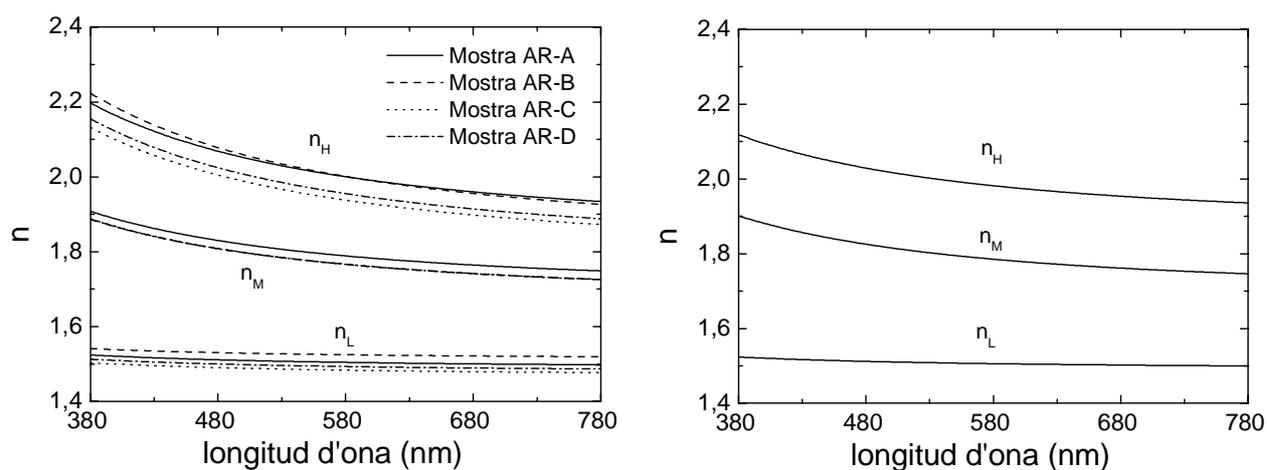


Figura 6.5: Dispersió de les constants òptiques amb el Mètode I, d'ajust mostra a mostra (esquerra) i el Mètode II, d'ajust global (dreta).

Mostra	Material	d (nm)	δd (nm)	A	δA	B (nm ²)	δB (nm ²)	ξ^2
AR-A	L	104.1	6.3	1.49	0.20	4995	45105	0.16
	H	89.2	9.4	1.85	0.19	49825	16211	
	M	83.6	8.3	1.70	0.08	30119	7008	
AR-B	L	104.6	2.9	1.51	0.03	4117	5384	0.17
	H	89.1	1.4	1.83	0.10	56214	16130	
	M	93.3	2.3	1.68	0.02	30590	5543	
AR-C	L	108.0	2.6	1.47	0.04	4976	12095	0.14
	H	81.4	0.3	1.79	0.04	49078	10313	
	M	84.5	1.9	1.67	0.03	30737	6978	
AR-D	L	106.7	2.2	1.48	0.04	4923	15839	0.11
	H	69.3	1.8	1.79	0.03	50569	7820	
	M	94.9	2.8	1.67	0.02	30616	9799	

Taula 6.4: Paràmetres obtinguts amb el procediment de caracterització mostra a mostra (Mètode I).

6.2.3 Mètode II: Caracterització simultània de les mostres

Seguidament s'intenta aprofitar la informació disponible del procés de fabricació de les mostres per realitzar un ajust global de les dades. Així, en aquest cas es considera que cada material amb la mateixa composició i dipositat sota les mateixes condicions té el mateix índex de refracció per a totes les mostres analitzades. És a dir, els materials H, L i M són els mateixos per les 4 mostres (i, per tant, el seu índex de refracció). També s'assumeix que els gruixos només depenen de la velocitat d'extracció i de la dissolució, independentment de la mostra. D'aquesta manera el nombre de paràmetres necessaris per descriure les quatre mostres simultàniament es redueix significativament: 6 paràmetres per la dispersió de l'índex de refracció de tres materials i 6 paràmetres pels gruixos de les capes, d'acord amb la Taula 6.3: 1 gruix per a les capes L (velocitat d'extracció 20 cm/min), 3 per a les H (velocitats d'extracció de 15, 20 i 25 cm/min) i 2 per a les M (velocitats d'extracció 18 i 23 cm/min).

Amb aquest model s'ajusten simultàniament els espectres de les 4 mostres. L'ajust global condueix a un funció de mèrit $\xi^2 = 0.89$. Els valors dels paràmetres resultants d'aquest procediment es recullen a la Taula 6.5 i a la Figura 6.6 es mostren els ajustos. A la Figura 6.5 (dreta) es representa la dispersió de l'índex de refracció de cada material.

Material	V.Ext. (cm/min)	d (nm)	δd (nm)	A	δA	B (nm ²)	δB (nm ²)	ξ^2
L	20	105.9	0.8	1.493	0.017	4491	5079	0.89
H	15	67.4	0.5	1.879	0.020	34557	2731	
	20	81.8	0.2					
	25	91.1	0.4					
M	18	81.1	0.6	1.698	0.008	29327	1620	
	23	96.3	0.7					

Taula 6.5: Paràmetres obtinguts amb el procediment de caracterització global (Mètode II)

Cal fer notar que (respecte al Mètode I) la incertesa en la determinació dels paràmetres és molt menor. La funció de mèrit, tot i ser més gran que en el cas de la caracterització

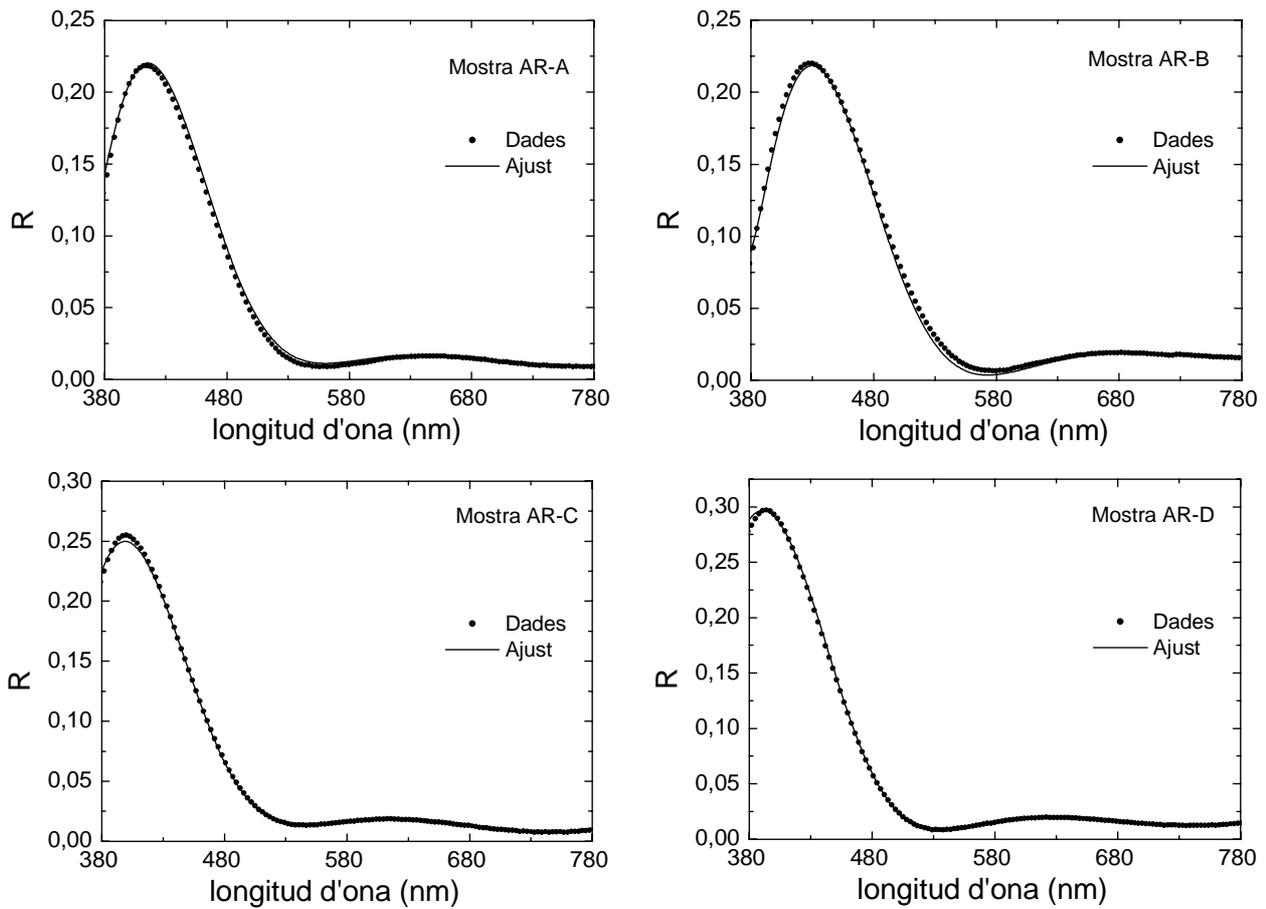


Figura 6.6: Ajustos obtinguts amb el mètode de caracterització global (Mètode II).

mostra a mostra, presenta un valor $\xi^2 \leq 1$, indicant la bona qualitat de l'ajust. Per altra banda, ara cada material presenta un valor únic per a l'índex de refracció per a totes les mostres.

6.2.4 Discussió

S'han utilitzat dos mètodes diferents per a la caracterització de mostres molt similars. El Mètode I consisteix en l'estudi típic de cada mostra en funció exclusivament de les seves mesures experimentals. En el Mètode II s'ha usat la informació provinent de la fabricació de les mostres per reduir el nombre de paràmetres i ajustar simultàniament totes les mesures experimentals. Així, cal esmentar en primer lloc que el mètode de caracterització mostra a mostra requereix un elevat nombre de paràmetres (36) per a la completa descripció del conjunt de mostres. Per altra banda, la metodologia de caracterització global necessita un conjunt de paràmetres significativament menor (12).

Els dos mètodes donen solucions físicament acceptables, en el sentit que els valors de la funció de mèrit ≤ 1 indiquen que l'ajust està dins del marge d'error experimental. A més, valors molt petits de la funció de mèrit (com en el Mètode I) indiquen que l'error experimental s'ha sobreestimat o s'ha utilitzat un nombre excessiu de paràmetres. Per altra banda, l'error estimat dels paràmetres per al Mètode II és significativament menor que per al Mètode I.

El mètode de caracterització global dóna una solució única per als índex de refracció dels materials, que descriu de forma acurada el comportament òptic de les 4 mostres, doncs es troba dins del marge d'error. En canvi, els resultats obtinguts en la caracterització mostra a mostra (que també es troben dins del marge d'error) donen lloc a diferents índex de refracció per a un mateix material i, per tant, no permeten predir el comportament òptic d'altres mostres produïdes en condicions similars. És a dir, el mètode de caracterització global ofereix una solució única que pot ser emprada per al disseny i posterior producció de recobriments òptics.

La metodologia de caracterització global queda demostrada com a una eina de gran utilitat en casos com el present, on la precisió de les mesures i l'elevat nombre de paràmetres necessaris fan de la caracterització mostra a mostra una metodologia limitada.

6.3 Anàlisi de mesures *in-situ* d'un mirall dielèctric

Les propietats òptiques de recobriments interferencials per a l'ultraviolat poden dependre de molts paràmetres (dispersió de l'índex de refracció, absorció dels materials, efecte de les interfícies entre capes dipositades, pèrdues per dispersió de llum) i la caracterització de les mostres és un procés complex donat que en general només es disposa de mesures *ex-situ*, obtingudes fora de la cambra quan la mostra ja està completament dipositada. L'ús de mesures *in-situ*, corresponents a estats intermedis en el creixement de la mostra, permet augmentar la informació de forma considerable i realitzar la caracterització de forma molt més acurada. Així, es poden emprar models complexes basats en diferents hipòtesis sobre el creixement de la mostra. En la present Secció es descriu l'anàlisi de l'estructura d'un mirall per a l'ultraviolat a partir de mesures de transmitància adquirides durant el dipòsit [114].

6.3.1 Descripció experimental

La mostra estudiada consisteix en un mirall dielèctric per a una longitud d'ona central de 180 nm. L'estructura de la mostra correspon al disseny Aire/(HL)²⁰H/Substrat, on H i L representen làmines de quart d'ona del material d'índex d'alt (LaF₃) i del material d'índex baix (MgF₂) respectivament. El substrat és CaF₂ de 2 mm de gruix. La mostra fou obtinguda per evaporació al departament *Laserkomponenten* del *Laser Zentrum Hannover*.

Les mesures experimentals analitzades es van obtenir durant el procés de dipòsit (mesures *in-situ*) i consisteixen en espectres de transmitància en incidència normal en la regió espectral compresa entre 120 i 230 nm, amb un interval de 0.2 nm entre mesures, tot i que la resolució de l'espectrofotòmetre s'estima en 2 nm. L'error experimental de la mesura és aproximadament del 1%. A la Figura 6.7 es representa esquemàticament l'aparell de mesura.

L'espectrofotòmetre pren mesures contínuament durant tot el procés de dipòsit, el que permet controlar l'evolució de les propietats òptiques de la mostra a mesura que creix. La velocitat aproximada d'adquisició de dades és de 2 espectres per segon. Aquesta velocitat d'adquisició és la principal limitació en la precisió de les dades. En la caracterització que aquí es presenta s'utilitzen els espectres obtinguts just després de que finalitzés el dipòsit de cada làmina.

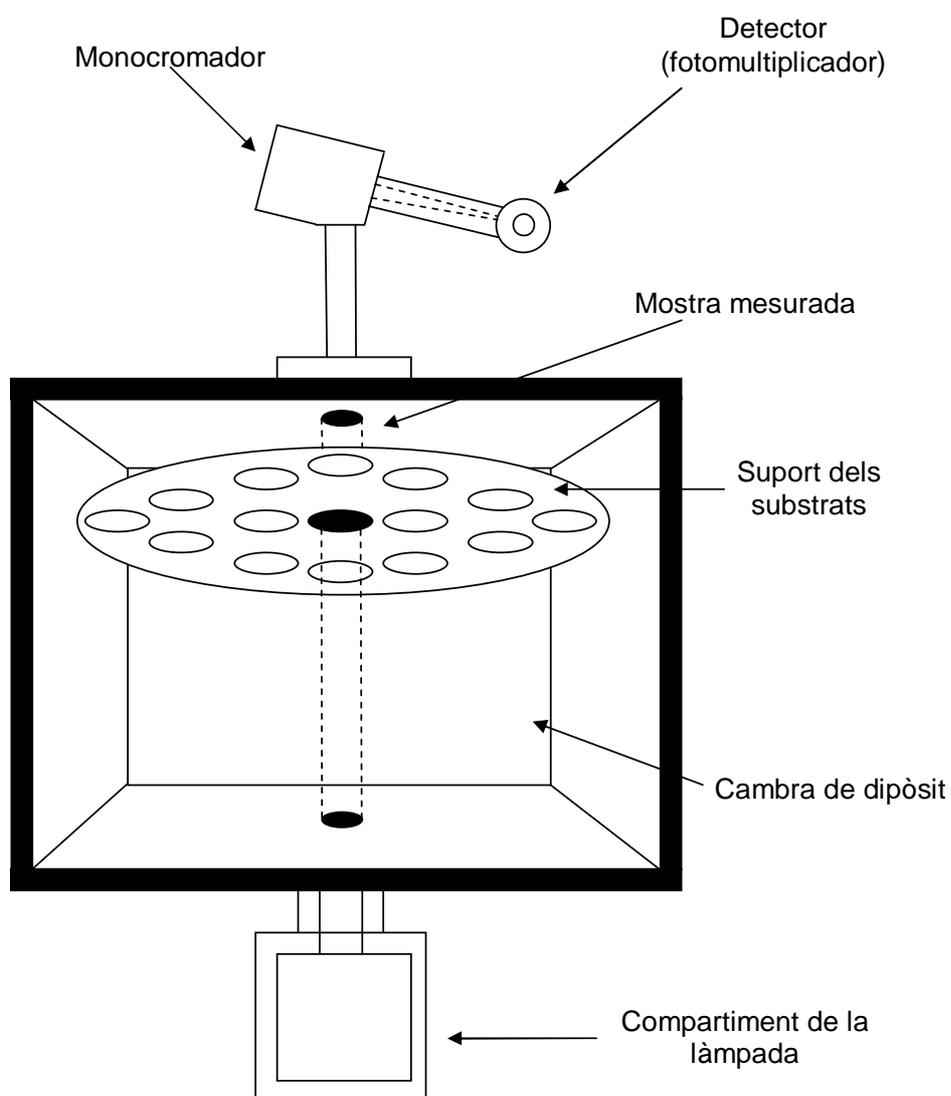


Figura 6.7: Esquema de l'espectrofotòmetre utilitzat per a l'obtenció de mesures *in-situ*. A la part inferior hi ha la font de llum (làmpada de deuteri) mentre que a la part superior se situa el monocromador i el sistema de detecció.

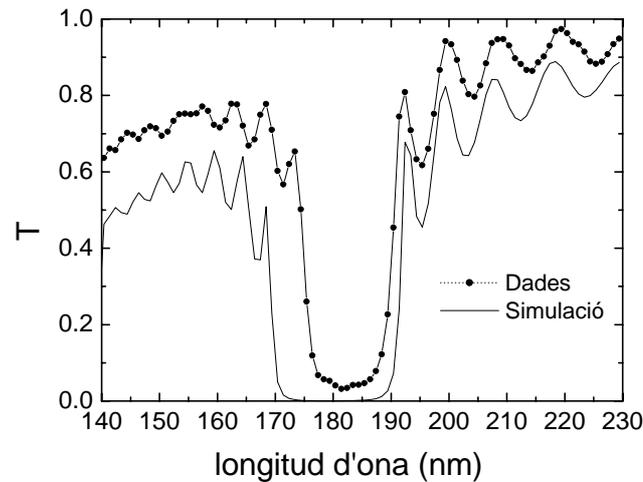


Figura 6.8: Comparació entre l'espectre mesurat *in-situ* després del dipòsit de tota la multicapa i la simulació corresponent (d'acord amb el disseny de la mostra).

6.3.2 Anàlisi amb dades *ex-situ*

Després del dipòsit es comparen les mesures experimentals *in-situ* amb simulacions generades a partir del disseny de la mostra i els valors de l'índex de refracció determinats a partir de mesures *ex-situ* de monocapes [81]. D'aquesta manera es generen els espectres corresponents a la mostra després del dipòsit de cada làmina, considerant els valors de l'índex de refracció i coeficient d'extinció dels materials avaluats a partir de mesures *ex-situ* i assumint que totes les làmines són quarts d'ona. A la Figura 6.8 es mostra la comparació per l'espectre corresponent al dipòsit complet de totes les capes. El desacord entre les mesures experimentals i la simulació és molt elevat i indica que les propietats del material en monocapa avaluades amb mesures *ex-situ* difereixen significativament de les propietats *in-situ* dins de la multicapa.

La comparació permet extreure dues conclusions significatives. Per una banda, els valors experimentals de la transmissió són més grans que els simulats en tot el domini espectral, el que indica que l'absorció dels materials està sobreestimada. En segon lloc, l'amplada de la regió d'alta reflectivitat (entre 175 i 190 nm aproximadament) és més petita que la simulada. L'amplada d'aquesta regió depèn del contrast entre els índex de refracció dels materials de les làmines H i L [30]. En aquest cas, el contrast entre els índex de refracció dels materials també està sobreestimat. És a dir, l'observació directa dels espectres permet deduir que cal

trobar l'índex de refracció i el coeficient d'extinció dels materials en l'estructura multicapa i quan la mostra es troba dins de la cambra de dipòsit.

Per a la modelització de les constants òptiques dels materials s'utilitza el model de Cauchy amb dos termes (A i B) per a l'índex de refracció de cada material. Si bé es cert que l'índex de refracció d'aquests materials presenta una notable dispersió en el domini ultraviolat tal i com s'ha mostrat en Capítols anteriors, la regió espectral d'interès és molt reduïda i, per tant, la variació de l'índex de refracció és petita.

El coeficient d'extinció dels materials és més complex d'avaluar, doncs només es disposa de mesures de transmissió i no és possible estimar l'absorció total de la mostra i, per tant, dels materials. Per altra banda, a l'ultraviolat i en el cas d'estructures multicapa, les pèrdues per dispersió de llum poden ser molt significatives. En el present estudi s'ha optat per un model simple consistent en assumir que la mostra presenta un coeficient d'extinció mitjà que es representa amb l'expressió d'Urbach, definit així amb 2 paràmetres, k_A i k_B .

6.3.3 Model I: Error sistemàtic en el gruix de les capes

El model més simple que es pot aplicar a la mostra consisteix en assumir que totes les capes del mateix material són idèntiques. És a dir, totes les capes de MgF_2 presenten el mateix índex de refracció (A_L i B_L) i el mateix gruix (d_L). De manera anàloga, les capes de LaF_3 queden definides per tres paràmetres: A_H , B_H i d_H . Aquest model correspon al disseny de la mostra, però sense imposar que les làmines siguin quarts d'ona, sinó que es considera la possibilitat de que es produeixi un error sistemàtic en el dipòsit del gruix per a les capes d'un mateix material. Afegint els termes que simulen l'absorció de la mostra (k_A i k_B), un total de 8 paràmetres defineixen el seu comportament òptic.

Les dades que s'ajusten corresponen als espectres obtinguts després del dipòsit de cada capa. Per tant, s'ajusten simultàniament 41 espectres. L'ajust es realitza en base al tractament multimostra, considerant com una mostra cada un dels estats intermedis del recobriment després del dipòsit complet de cada capa. És a dir, la primera mostra queda definida pel substrat i per la primera capa, la segona inclou les dues capes més internes i així de forma successiva.

Cal mencionar que no s'ajusten les dades per sota de 140-150 nm, donat que es produeix

un decreixement abrupte de la transmitància degut a l'absorció del substrat. Tampoc s'ajusten les transicions abruptes en les dades entorn a la regió d'alta reflectivitat. Al Capítol anterior (Secció 5.3) s'ha mostrat la utilitat d'aquesta estratègia per a l'obtenció de resultats fiables.

El procés d'optimització amb aquest model i les esmentades consideracions sobre les dades dona lloc a una funció de mèrit $\xi^2=2.45$. A la Figura 6.9 es mostren els ajustos per a alguns dels espectres (corresponents a 8, 19, 32 i 41 capes dipositades). La dispersió de l'índex de refracció dels materials es mostra a la Figura 6.10, junt amb les dades de monocapes avaluades a partir de mesures *ex-situ* i els resultats d'altres models aplicats. El gruix de les capes resulta ser de 26.5 nm i 31.8 nm per a les capes de LaF_3 i MgF_2 respectivament. Aquests valors corresponen a 0.99 i 1.03 quarts d'ona, d'acord amb l'índex de refracció obtingut per a la longitud d'ona de referència.

6.3.4 Model II: Error aleatori en el gruix de les capes

El Model I es pot refinar considerant que les capes del mateix material tenen el mateix índex de refracció, però que poden tenir diferents valors del gruix. Com els ritmes de dipòsit associats a la tècnica d'evaporació són elevats (≈ 1 nm/segon), petites fluctuacions en el temps de dipòsit per a cada capa poden donar lloc a gruixos significativament diferents als corresponents al disseny.

Cal tenir en compte que aquesta hipòtesi implica que el nombre de paràmetres que es necessita és molt més gran que pel Model I, doncs a part dels paràmetres per a l'índex de refracció del material i l'absorció de la mostra, ara es considera un paràmetre més per al gruix de cada capa (41). Així, el model considera 47 paràmetres per a la descripció de la mostra. Per evitar solucions numèricament bones però sense sentit físic, es restringeix els valors dels gruixos a $\pm 15\%$ del valor del gruix del disseny.

Amb aquesta modelització, el procediment d'ajust dona lloc a una funció de mèrit $\xi^2=2.02$. La dispersió de les constants òptiques es mostra a la Figura 6.10. Els valors trobats per al gruix de les capes es representen a la Figura 6.11. El valor mig del gruix de les capes de LaF_3 és 25.6 nm, amb una desviació estàndard de 2.0 nm. Per a les capes de MgF_2 el valor mig és de 33.2 nm, amb una desviació estàndard de 1.9 nm. Aquests valors

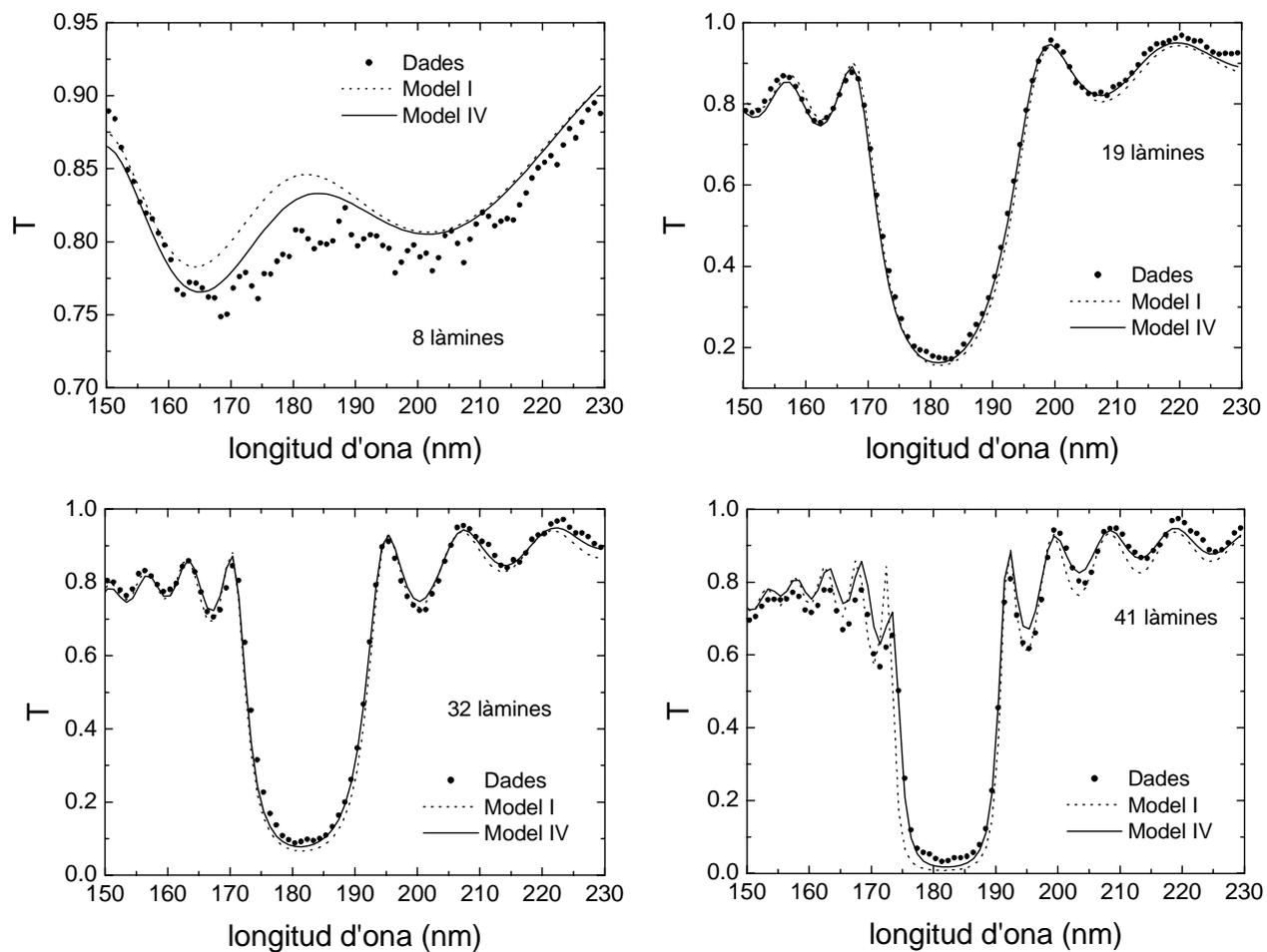


Figura 6.9: Ajustos per als espectres obtinguts després del dipòsit de 8, 13, 32 i 41 capes amb els Models I i IV.

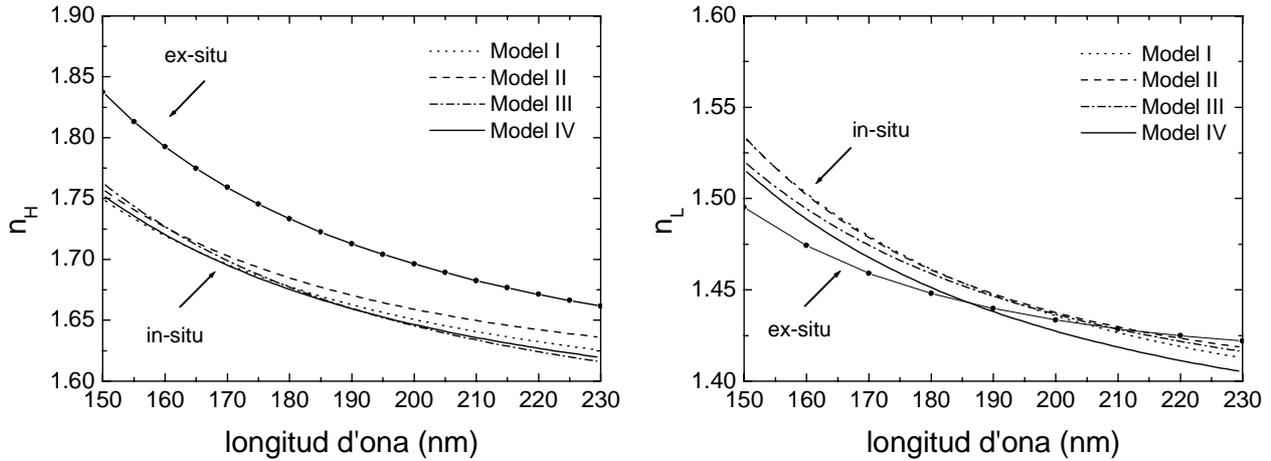


Figura 6.10: Dispersió de l'índex de refracció per al LaF_3 i el MgF_2 amb els diferents models emprats. També es mostra la dispersió obtinguda a través de mesures *ex-situ* [81].

mitjans corresponen respectivament a 0.95 i 1.07 quarts d'ona.

6.3.5 Model III: Interfícies entre capes

La comparació de les dades experimentals amb les simulades obtingudes amb els models anteriors permet observar que les mesures de transmitància presenten valors més grans que les dades simulades, especialment quan el nombre de capes dipositades és més gran. Una possible explicació d'aquest fenomen es la presència de regions interfacials no ideals, on els dos materials dipositats estan barrejats, el que augmenta la quantitat de llum transmesa. Aquest efecte és més significatiu quan el nombre d'interfícies és més gran, és a dir, quan s'han dipositat més capes.

Es proposa un model per a tal de tenir en consideració l'efecte de les interfícies, representades com a làmines on els materials es barregen de forma homogènia. L'índex de refracció de la interfície es calcula a partir d'un model molt simple de medi efectiu, basat en la formulació de Drude [54]

$$n_{int}^2 = \frac{n_{inf}^2 + n_{sup}^2}{2} \quad (6.1)$$

on n_{int} és l'índex de refracció de la interfície, i n_{inf} i n_{sup} l'índex de refracció del material de les capes inferior i superior a la interfície.

Estudis per altres mètodes de caracterització d'aquestes mostres i diversos treballs en

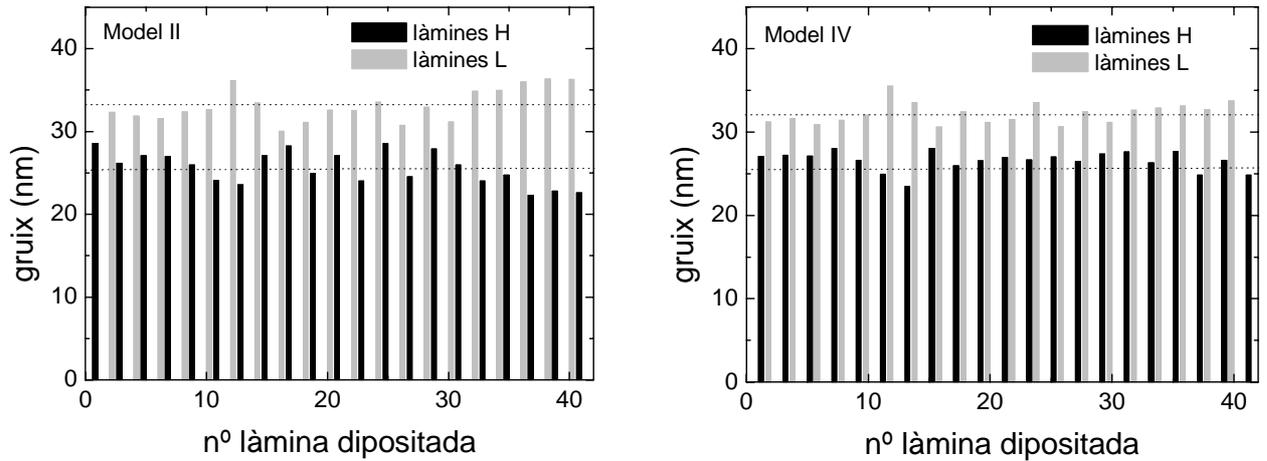


Figura 6.11: Gruixos obtinguts per a cada capa amb el Model II i el Model IV.

mostres similars [115] (per altres tècniques experimentals) posen de relleu que el gruix de les interfícies creix gradualment a mesura que l'estructura creix. En el model més simple es pot assumir que el gruix de la capa interfacial creix de forma lineal amb el nombre de làmines dipositades i que el gruix de la primera interfície (entre el substrat i la primera capa dipositada) és zero. Així, el gruix de cada interfície, d_{Ii} , es calcula a partir de la següent expressió:

$$d_{Ii} = A \cdot i \quad (6.2)$$

on i és el nombre de la interfície ($i=0$ correspon a la interfície entre el substrat i la primera capa dipositada) i A és una constant. El model es representa esquemàticament a la Figura 6.12. Amb aquestes consideracions s'estableix una representació molt simple de la mostra que, amb només un paràmetre més (A) respecte al Model I, té en compte l'efecte de les interfícies.

Amb aquest model l'ajust de les dades condueix a una funció de mèrit $\xi^2=1.93$. La dispersió de l'índex de refracció es representa a la Figura 6.10. Els gruixos obtinguts són 26.4 nm per les capes de LaF_3 i 31.8 nm per a les de MgF_2 , el que correspon respectivament a 0.99 i 1.03 quarts d'ona. D'acord amb el present model, a aquests valors cal restar la meitat del gruix de les interfícies superior i inferior per a cada capa. El paràmetre A val 0.42 nm/interfície, el que significa que la primera interfície té un gruix de 0.42 nm i la darrera (corresponent a la rugositat superficial de la mostra) 17.2 nm.

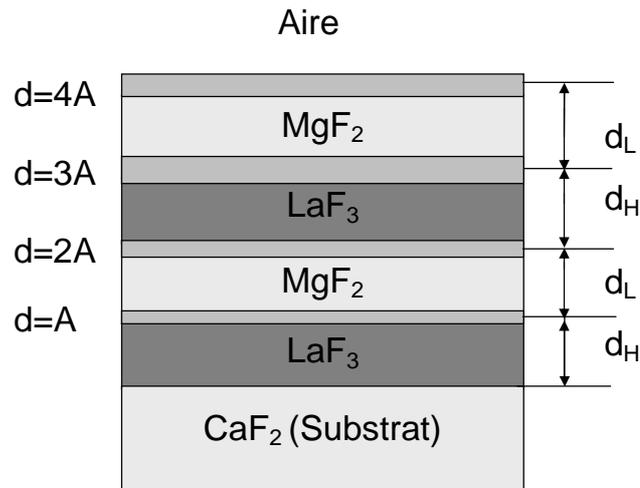


Figura 6.12: Esquema de l'estructura de la mostra segons el Model III.

6.3.6 Model IV: Error aleatori en el gruix de les capes i interfícies entre capes

Els Models II i III impliquen un refinament dels ajustos respecte el Model I, més simple. Tots dos refinaments estan basats en suposicions diferents per al procés de dipòsit: desviacions en el gruix de cada capa respecte el valor del disseny (Model II) i presència de regions interfacials entre les capes dipositades (Model III). El model final que es proposa inclou tots dos conceptes i, per tant, s'assumeix que cada capa té el seu propi valor del gruix i que existeixen regions interfacials, modelitzades de la mateixa forma que s'ha descrit en l'apartat precedent. Així, la mostra queda representada per un total de 48 paràmetres.

Amb aquestes hipòtesis l'ajust final correspon a una funció de mèrit $\xi^2=1.59$. Els ajustos es mostren a la Figura 6.9. L'índex de refracció dels materials es representa a la Figura 6.10. Els gruixos de les capes es recullen a la Figura 6.11. El valor mig dels gruixos és de 32.2 nm per les làmines de MgF_2 i 26.5 nm per a les de LaF_3 , el que correspon a 1.04 nm i 0.99 quarts d'ona, amb una desviació estàndard de 1.0 nm i 1.1 nm respectivament. Com en el Model III, als valors del gruix de cada capa cal restar la meitat del valor de la interfície superior i inferior. El paràmetre A val ara 0.41 nm/interfície.

6.3.7 Discussió

L'ús de mesures *in-situ* permet obtenir una major informació sobre la mostra en comparació amb l'ús tradicional de mesures *ex-situ*. De forma específica, es pot augmentar la informació sobre l'estructura de la mostra, doncs s'adquireixen mesures durant el seu creixement. Per tal d'analitzar aquestes dades, cal disposar de models que permetin extreure informació significativa.

En primer lloc cal destacar que les dades obtingudes a partir de la caracterització de monocapes amb mesures *ex-situ* no és apropiada per descriure de forma realista les dades *in-situ*. Aquest fet implica la necessitat de determinar l'índex de refracció dels materials a partir de les mesures de *in-situ*. La Figura 6.10 mostra com -per a tots els models aplicats per a la caracterització de la mostra- el MgF_2 presenta un índex de refracció similar a l'obtingut amb dades *ex-situ* de monocapes d'aquest material. En canvi, per al LaF_3 l'índex de refracció avaluat amb dades de *in-situ* és notòriament menor que el que s'obté amb dades *ex-situ*. Aquest fet es pot relacionar amb l'elevada porositat de les capes de LaF_3 obtingudes amb aquest procés. Així, mentre que les dades *in-situ* s'adquireixen en la cambra de dipòsit, en condicions de buit, les mesures *ex-situ* es realitzen a l'atmosfera del laboratori, on les làmines de LaF_3 poden absorbir vapor d'aigua, conduint a un increment de l'índex de refracció efectiu.

El model més simple (I) que assumeix que la mostra correspon al disseny llevat d'un possible error sistemàtic en el gruix de les capes, és capaç de donar una descripció aproximada de les dades ($\chi^2=2.45$) amb pocs paràmetres. Com que es disposa de la informació *in-situ*, es pot provar de refinar l'ajust amb models més complexes.

Així, si en lloc d'assumir que totes les capes del mateix material tenen el mateix gruix es considera que aquest és independent per a cada capa (Model II), l'ajust és millor. La millora, però, no és molt significativa, especialment si es té en compte l'elevat nombre de paràmetres que s'introdueixen respecte l'anterior model. Aquest fet s'explica tenint en compte que les desviacions en el valor del gruix no són molt grans.

En el següent model es considera l'efecte de les interfícies entre les capes. Aquest efecte s'ha implementat d'una forma molt simple (Model III) de tal manera que només inclou un paràmetre més respecte el Model I. La qualitat de l'ajust és similar a la que s'obté amb el

Model II, però cal tenir present que ara només s'introdueix un paràmetre més respecte el model més simple.

En aquest punt el model inicial ha estat refinat amb dos conceptes diferents. El model final (Model IV) inclou les anteriors hipòtesis simultàniament. L'ajust que s'obté és moderadament millor que els anteriors. A més, els resultats obtinguts amb el Model IV són més realistes en quant al gruix respecte al Model III, doncs la desviació estàndard dels valors és menor i el valor mig del gruix és més proper al del disseny.

L'ús de dades *in-situ* permet comparar diferents idees referents al creixement de la mostra. Es van provar models amb un major grau de complexitat (com considerar coeficients d'extinció diferents per a cada material) però els ajustos no es van millorar. De tota manera, els valors finals de la funció de mèrit indiquen un bon acord amb les mesures experimentals. Per tal d'obtenir ajustos de millor qualitat cal reduir l'elevat soroll de les mesures, fet que permetria utilitzar models més avançats.

Conclusions

L'objectiu principal de la Tesi ha estat el desenvolupament de nous mètodes numèrics per a la caracterització òptica de materials en estructures multicapa i la seva implementació en un programari de càlcul, a més de l'establiment d'estratègies d'anàlisi de mesures experimentals que portin a resultats físicament significatius. A continuació es detallen els aspectes més rellevants d'aquest treball i que s'han recollit en la present Memòria.

Respecte al desenvolupament del programari de càlcul, cal destacar:

- S'han estudiat i implementat en el programari una àmplia varietat de models dispersius per a la descripció de les constants òptiques de diversos tipus de materials. S'han inclòs els models clàssics (Lorentz, Drude, Sellmeier, Cauchy) i models d'aparició més recent desenvolupats arran de l'estudi de nous materials (Tauc-Lorentz, Frouhi-Bloomer, Gauss).
- S'han analitzat i comparat diverses metodologies numèriques per al càlcul de les propietats òptiques d'estructures multicapa. Els mètodes matricials resulten més senzills mentre que els mètodes recursius són més eficients computacionalment. També s'ha estudiat l'efecte del substrat com a medi no semi-infinit i les seves possibles contribucions a les propietats òptiques d'estructures multicapa.
- S'han implementat models per a la descripció d'interfícies entre làmines i rugositat superficial, basades en les teories de medi efectiu. S'han desenvolupat models per a làmines amb inhomogeneïtat en profunditat de l'índex de refracció. Aquests models, basats en la divisió de la làmina inhomogènia en diferents sublàmines homogènies, permeten simular diferents tipus de perfils de l'índex de refracció.

- El programari de càlcul està basat en un mètode d'inversió numèrica fonamentat en la modelització del comportament òptic de la mostra a través d'un conjunt de paràmetres, l'ús de l'estimador estadístic ξ^2 com a eina d'avaluació de la qualitat de l'ajust i la utilització del *downhill simplex* com a algoritme de minimització.

La disponibilitat del programari de càlcul ha permès estudiar diversos tipus de mostres i materials. Les principals conclusions que es poden extreure com a resultat d'aquesta aplicació pràctica són:

- S'ha evidenciat la rellevància de l'adequada elecció del model dispersiu en el procediment de caracterització òptica. S'ha mostrat la possibilitat d'escollir el model dispersiu a partir de l'anàlisi de les dades experimentals (Secció 3.1). També s'ha posat de manifest la conveniència d'utilitzar models dispersius que tinguin en compte la naturalesa específica del material (Seccions 3.2 i 3.3). Finalment, s'ha il·lustrat la necessitat d'utilitzar un model dispersiu complet que inclogui tots els fenòmens d'interacció entre llum i matèria que intervenen en el domini espectral d'interès (Secció 3.4).
- S'ha il·lustrat la importància de la modelització apropiada de l'estructura de la mostra. Per una banda s'ha evidenciat que en alguns casos la correcta descripció de les dades experimentals requereix tenir en compte la presència de la rugositat superficial (Secció 4.1) i d'interfícies (Secció 4.2). Per altra banda també s'ha evidenciat com l'anàlisi de les dades experimentals permet extreure informació de la que no es disposa a priori sobre l'estructura de la mostra (Seccions 4.3 i 4.5). Finalment, s'ha il·lustrat com en alguns casos les dades experimentals no permeten discriminar entre diferents models per a l'estructura de la mostra (Seccions 4.4 i 4.6).
- S'han desenvolupat estratègies de caracterització per als casos en que la inversió numèrica de les dades experimentals és especialment problemàtica. D'aquesta manera s'ha proposat l'ajust progressiu de les mesures experimentals com a eina eficaç per als casos en que les propietats òptiques de la mostra queden definides per un elevat nombre de paràmetres (Seccions 5.1 i 5.2). També s'ha posat de relleu el pes que una reduïda

regió espectral on les dades varien de forma abrupta té en l'ajust numèric i com la no inclusió d'aquesta regió permet obtenir ajustos de millor qualitat (Secció 5.3).

- S'ha implementat l'anàlisi multimostra com una eina de caracterització especialment útil per a l'estudi de materials en estructures multicapa. La utilitat d'aquesta metodologia s'ha evidenciat en la caracterització de diverses mostres obtingudes en un únic procés de dipòsit (Secció 6.1), l'estudi de recobriments òptics amb dissenys molt similars (Secció 6.2) i l'anàlisi de mesures *in-situ* obtingudes durant el creixement d'una mostra (Secció 6.3).

Bibliografia

- [1] M. Born i E. Wolf. *Principles of Optics*. Pergamon Press, Oxford, 1964.
- [2] J. M. Albella i J. M. Martínez. *Física de dieléctricos*. Marcombo, Barcelona, 1984.
- [3] M. Fox. *Optical Properties of Solids*. Oxford University Press, Oxford, 2001.
- [4] A. Röseler. *Infrared spectroscopic ellipsometry*. Akademie-Verlag, Berlin, 1990.
- [5] N. Ashcroft i D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, Filadèlfia, 1988.
- [6] E. D. Palik, editor. *Handbook of Optical Properties*. Academic Press, San Diego, 1991.
- [7] F. Gervais. *Optical conductivity of oxides*. Materials Science and Engineering Reports, **39** 29, 2002.
- [8] R. J. Lyddane, R. G. Sachs i E. Teller. *On the polar vibration of alkali halides*. Physical Review, **59** 673, 1941.
- [9] M. E. Thomas. *Optical properties of IR materials*. Thin Solid Films, **206** 241, 1991.
- [10] F. Gervais i J. F. Baumard. *LO phonon-plasmon coupling in non-stoichiometric rutile TiO_2* . Solid State Communications, **21** 861, 1977.
- [11] R. Brendel i D. Bormann. *An infrared dielectric function model for amorphous solids*. Journal of Applied Physics, **71(1)** 1, 1971.
- [12] M. L. Naiman, C. T. Kirk, B. L. Emerson, J. B. Taitel i S. D. Senturia. *The constitution of nitrated oxides and reoxidized nitrated oxides in silicon*. Journal of Applied Physics, **58(2)** 779, 1985.

-
- [13] T. Balz, R. Brendel i R. Hezel. *Plasma-deposited silicon nitride on ultrathin silicon oxide films investigated by infrared grazing internal reflection spectroscopy*. Journal of Applied Physics, **76(8)** 4811, 1994.
- [14] P. Y. Yu i M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors. Physics and Materials Properties*. Springer Verlag, Berlin, 1996.
- [15] A. B. Djurisić, Y. Chan i E. H. Li. *Progress in the room-temperature optical functions of semiconductors*. Material Science and Engineering Reports, **38** 237, 2002.
- [16] T. Yamaguchi, Y. Janeko, A. H. Jayatissa, M. Aoyama, A. V. Zotov i V. G. Lifshits. *Empirical dielectric function of amorphous materials for spectroscopic ellipsometry*. Journal of Applied Physics, **77(9)** 4673, 1995.
- [17] A. R. Forouhi i I. Bloomer. *Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics*. Physical Review B, **34(10)** 7018, 1986.
- [18] A. R. Forouhi i I. Bloomer. *Optical properties of crystalline semiconductors and dielectrics*. Physical Review B, **38(3)** 1865, 1988.
- [19] G. E. Jellison Jr. i F. A. Modine. *Parametrization of the optical functions of amorphous materials in the interband region*. Applied Physics Letters, **69** 371, 1996.
- [20] G. E. Jellison Jr. i F. A. Modine. *Erratum: "Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region" [Appl. Phys. Lett. 69, 371 (1996)]*. Applied Physics Letters, **69** 2137, 1996.
- [21] J. Tauc, R. Grigorovici i A. Vancu. *Optical properties and electronic structure of amorphous germanium*. Physica Status Solidi, **15** 627, 1966.
- [22] F. Urbach. *The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids*. Physical Review, **92** 1324, 1953.
- [23] G. A. Niklasson, C. G. Granqvist i O. Hunderi. *Effective medium models for the optical properties of inhomogeneous materials*. Applied Optics, **20(1)** 26, 1981.

- [24] D. E. Aspnes. *Optical properties of thin films*. Thin Solid Films, **89** 249, 1982.
- [25] D. E. Aspnes. *Microstructural information from optical properties in semiconductor technology*. Dins *Optical Characterization Techniques for Semiconductor Technology*. SPIE, Washington, 1981.
- [26] B. T. Sullivan i R. R. Parsons. *A spectroellipsometric investigation of the effect of argon partial pressure on sputtered paladium films*. Journal of Vacuum Science and Technology A, **5(6)** 3399, 1987.
- [27] J. C. M. Garnett. *Colours in metal glasses and in metallic films*. Philos. Trans. R. Soc. London, **205** 237, 1906.
- [28] D. A. G. Bruggeman. *Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen*. Ann. Phys., **24** 636, 1935.
- [29] P. H. Berning. *Physics of thin films*, volum 1. Academic Press, New York, 1963.
- [30] H. A. MacLeod. *Thin-film optical filters*. Adam Hilder Ltd, Bristol, 1986.
- [31] R. M. Azzam i N. M. Bashara. *Ellipsometry and polarised light*. North-Holland, Amsterdam, 1977.
- [32] I. Ohlidal i D. Franta. *Matrix formalism for imperfect thin films*. Acta Physica Slovaca, **50(4)** 489, 2000.
- [33] A. V. Tikhonravov, M. K. Trubetskov, A. A. Tikhonravov i A. Duparré. *Effects of interface roughness on the spectral properties of thin films and multilayers*. Applied Optics, **22(25)** 3191, 1983.
- [34] F. Abelès. *Recherches sur la propagation des ondes electromagnetiques sinusoidales dans les milieux stratifies. Application aux couches minces*. Ann. Phys., **5** 596, 1950.
- [35] S. A. Furman i A. Tikhonravov. *Basics of optics of multilayer systems*. Frontieres, Giff-sur-Yvette, 1992.

- [36] P. R. Bevington i D. K. Robinson. *Data reduction and error analysis for the physical sciences*. McGraw-Hill, New York, 1992.
- [37] P. O. Nilsson. *Determination of optical constants from intensity measurements at normal incidence*. Applied Optics, **7(3)** 435, 1968.
- [38] L. Ward. *The accuracy of photometric methods for determining the optical constants of thin absorbing films*. Journal of Physics D: Applied Physics, **15** 1361, 1982.
- [39] L. Vriens i W. Rippens. *Optical constants of absorbing thin solid films on a substrate*. Applied Optics, **22(24)** 4105, 1983.
- [40] H. G. Tompkins i W. A. McGahan. *Spectroscopic ellipsometry and reflectometry. A user's guide*. John Wiley & Sons, New York, 1999.
- [41] R. W. Collins. *Automatic rotating element ellipsometers: Calibration, operation and real-time applications*. Review of Scientific Instruments, **61** 2029, 1990.
- [42] S. N. Jaspersen i S. E. Schnatterly. *An improved method for high reflectivity ellipsometry based on a new polarization modulation technique*. Review of Scientific Instruments, **40** 761, 1969.
- [43] J. A. Woollam, P. G. Snyder i M. C. Rost. *Variable angle spectroscopic ellipsometry: A non-destructive characterization technique for ultrathin and multilayer materials*. Thin Solid Films, **166** 317, 1988.
- [44] J. A. Woollam i P. G. Snyder. *Fundamentals and applications of variable angle spectroscopic ellipsometry*. Materials Science and Engineering B, **5** 279, 1990.
- [45] A. Canillas, E. Pascual i B. Drévillon. *Phase modulated ellipsometer using a Fourier transform infrared spectrometer for real time applications*. Review of Scientific Instruments, **64** 2153, 1993.
- [46] E. Garcia-Caurel, J. L. Moncel, F. Bois i B. Drévillon. *Ultraviolet phase-modulated ellipsometer*. Review of Scientific Instruments, **73(12)** 4307, 2002.

- [47] J. N. Hilfiker, C. L. Bungay, R. A. Synowicki, T. E. Tiwald, C. M. Herzinger, B. Johs, G. Pribil i J. A. Woollam. *Progress in spectroscopic ellipsometry: Applications from vacuum ultraviolet to infrared*. Journal of Vacuum Science and Technology A, **21(4)** 1103, 2003.
- [48] M. I. Alonso, M. Garriga, F. Alsina i S. Piñol. *Determination of the dielectric tensor in anisotropic materials*. Applied Physics Letters, **67** 596, 1995.
- [49] M. Schubert. *Generalized ellipsometry and complex optical systems*. Thin Solid Films, **313-314** 323, 1998.
- [50] K. Vedam, P. J. McMarr i J. Narayan. *Non-destructive depth profiling by spectroscopic ellipsometry*. Applied Physics Letters, **47** 339, 1985.
- [51] E. Welsch i D. Ristau. *Photothermal measurements on optical thin films*. Applied Optics, **34(31)** 7239, 1995.
- [52] J. C. Stover. *Optical scattering. Measurement and analysis*. SPIE Optical Engineering Press, Washington, 1995.
- [53] J. A. Dobrowolski, F. C. Ho i A. Waldorf. *Determination of optical constants of thin film coating materials based on inverse synthesis*. Applied Optics, **22(20)** 3191, 1983.
- [54] C. K. Carniglia i D. G. Jensen. *Single layer model for surface roughness*. Applied Optics, **41(16)** 3167, 2002.
- [55] D. E. Aspnes, J. B. Theeten i F. Hottier. *Investigations of effective-medium models of microscopic surface roughness by spectroscopic ellipsometry*. Physical Review B, **20(8)** 3292, 1979.
- [56] W. Theiss, S. Henkel i M. Arntzen. *Connecting microscopic and macroscopic properties of porous media: choosing appropriate effective medium concepts*. Thin Solid Films, **255** 177, 1995.

-
- [57] P. J. Roussel, J. Vanhellefont i H. E. Maes. *Numerical aspects of the implementation of effective-medium approximation models in spectroscopic ellipsometry regression software*. Thin Solid Films, **234** 423, 1993.
- [58] S. Bosch, J. Ferré-Borrull, N. Leinfellner i A. Canillas. *Effective dielectric function of mixtures of three or more materials: a numerical procedure for computations*. Surface Science, **453** 9, 2000.
- [59] J. Rivory. *Characterization of inhomogeneous dielectric films by spectroscopic ellipsometry*. Thin Solid Films, **313-314** 333, 1998.
- [60] H. Schröder. *Bemerkung zur Theorie der Lichtdurchgangs durch inhomogene durchsichtige Schichten*. Ann. Phys, **39** 55, 1941.
- [61] J. P. Borgogno, B. Lazarides i E. Pelletier. *Automatic determination of the optical constants of inhomogeneous thin films*. Applied Optics, **21(22)** 4020, 1982.
- [62] C. K. Carniglia. *Ellipsometric calculations for nonabsorbing thin films with linear refractive-index gradients*. Journal of the Optical Society of America A, **7(5)** 848, 1990.
- [63] A. V. Tikhonravov, M. K. Trubetskov, B. T. Sullivan i J. Dobrowolski. *Influence of small inhomogeneities on the spectral characteristics of single thin films*. Applied Optics, **36(28)** 7188, 1997.
- [64] P. Chindaudom i K. Vedam. *Studies on inhomogeneous transparent optical coatings on transparent substrates by spectroscopic ellipsometry*. Thin Solid Films, **234** 439, 1993.
- [65] D. Franta i I. Ohlídal. *Calculation of the optical quantities characterizing inhomogeneous thin film using a new mathematical procedure based on the matrix formalism and Drude approximation*. Dins 12th Czech-Slovak-Polish optical conference on wave and quantum aspects of contemporary optics. SPIE, Bellingham, 2001.
- [66] B. D. Johs, W. A. McGahan i J. A. Woollam. *Optical analysis of complex multilayer structures using multiple data types*. Thin Solid Films, **253** 25, 1994.

- [67] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky i W. T. Vetterling. *Numerical Recipes in C*. Cambridge University Press, New York, 1991.
- [68] G. E. Jellison Jr. *The calculation of thin film parameters from spectroscopic ellipsometry data*. Thin Solid Films, **290-291** 40, 1996.
- [69] K. Järrendahl i H. Arwin. *Multiple sample analysis of spectroscopic ellipsometry data of semi-transparent films*. Thin Solid Films, **313-314** 114, 1998.
- [70] J. A. Nelder i R. Mead. *A simplex method for function minimization*. The Computer Journal, **7(4)** 308, 1965.
- [71] S. Bosch. *Double layer ellipsometry: an efficient numerical method analysis*. Surface Science, **289** 411, 1993.
- [72] S. Bosch i F. Monzonís. *New algorithm for monochromatic ellipsometry of double absorbing layers*. Surface Science, **321** 156, 1994.
- [73] S. Bosch i F. Monzonís. *General inversion method for single-wavelength ellipsometry of samples with an arbitrary number of layers*. Journal of the Optical Society of America A, **12** 1375, 1995.
- [74] S. Bosch i F. Monzonís. *Characterization of oxide-polysilicon-oxide on silicon by monochromatic ellipsometry*. Semiconductor Science and Technology, **10** 1634, 1995.
- [75] S. Bosch, F. Monzonís i E. Masetti. *Ellipsometric methods for absorbing layers: a modified downhill simplex algorithm*. Thin Solid Films, **289** 54, 1996.
- [76] S. Bosch, J. Pérez i A. Canillas. *Numerical algorithm for spectroscopic ellipsometry of thick transparent films*. Applied Optics, **37(7)** 1177, 1998.
- [77] K. V. Popov, A. V. Tikhonravov, J. Campmany, E. Bertran, S. Bosch i A. Canillas. *Spectroscopic ellipsometric characterization of transparent thin film amorphous electronic materials: integrated analysis*. Thin Solid Films, **313-314** 379, 1998.

-
- [78] S. Bosch, N. Leinfellner, E. Quesnel, A. Duparré, J. Ferré-Borrull, S. Günster i D. Ristau. *Optical characterization of materials deposited by different processes: the LaF_3 in the UV-visible region*. Dins *Optical Metrology Roadmap for the Semiconductor, Optical and Data Storage Industries*, 4099, pàgines 15–22. SPIE, San Diego, 2000.
- [79] S. Bosch, N. Leinfellner, E. Quesnel, A. Duparré, J. Ferré-Borrull, S. Günster i D. Ristau. *A new procedure for the optical characterization of high-quality thin films*. Dins *Optical Metrology Roadmap for the Semiconductor, Optical and Data Storage Industries*, 4099, pàgines 124–130. SPIE, San Diego, 2000.
- [80] S. Günster, D. Ristau i S. Bosch. *Spectrophotometric determination of absorption in the DUV/VUV spectral range for MgF_2 and LaF_3 thin films*. Dins *Optical Metrology Roadmap for the Semiconductor, Optical and Data Storage Industries*, 4099, pàgines 299–310. SPIE, San Diego, 2000.
- [81] D. Ristau, S. Günster, S. Bosch, A. Duparré, E. Masetti, J. Ferré-Borrull, G. Kirikiadis, F. Peiró, E. Quesnel i A. Tikhonravov. *Ultraviolet optical and microstructural properties of MgF_2 and LaF_3 coatings deposited by ion-beam sputtering and boat and electron-beam evaporation*. *Applied Optics*, **41(16)** 3196, 2002.
- [82] J. Sancho-Parramon. *Caracterització òptica de materials en capa fina en zones d'absorció feble*. Treball de tercer cicle. Universitat de Barcelona, Barcelona, 2001.
- [83] S. Bosch, J. Ferré-Borrull i J. Sancho-Parramon. *A general purpose software for optical characterisation of thin films: specific features for microelectronic applications*. *Solid-State Electronics*, **45** 703, 2001.
- [84] J. Sancho-Parramon, J. Ferré-Borrull, S. Bosch i M. C. Ferrara. *Use of information on the manufacture of samples for the optical characterization of multilayers through a global optimization*. *Applied Optics*, **42(7)** 1325, 2003.
- [85] O. S. Heavens. *Optical properties of thin solid films*. Dover Publications, Dover, 1991.

- [86] F. Rainer, W. H. Lowdermilk, D. Milam, C. K. Carniglia, T. T. Hart i T. L. Lichtenstein. *Materials for optical coating in the ultraviolet*. Applied Optics, **24(4)** 496, 1985.
- [87] R. Thielsch, A. Gatto, J. Heber i N. Kaiser. *A comparative study of the UV optical and structural properties of SiO₂, Al₂O₃, and HfO₂ single layers deposited by reactive evaporation, ion-assisted deposition and plasma ion-assisted deposition*. Thin Solid Films, **410** 86, 2002.
- [88] B. Drévillon. *Spectroscopic ellipsometry in the infrared range*. Thin Solid Films, **313-314** 625, 1998.
- [89] A. Cuadras, J. Sancho, S. Bosch, B. Garrido, J. R. Morante, L. Fonseca i K. Pressel. *Optical modifications of Si_{1-x-y}Ge_xC_y layers after thermal oxidations*. Dins *13th Biannual Conference Insulating films on Semiconductors*. Barcelona, 2003.
- [90] B. Garrido, A. Cuadras, C. Bonafos, J. R. Morante, L. Fonseca, M. Franz i K. Pressel. *Thermal dry oxidation of Si_{1-x-y}Ge_xC_y strained layers grown on silicon*. Microelectronic Engineering, **48** 207, 1999.
- [91] C. Ygartua i M. Liaw. *Characterization of epitaxial silicon germanium thin films by spectroscopic ellipsometry*. Thin Solid Films, **313-314** 237, 1998.
- [92] A. Cuadras, J. Sancho, S. Bosch, B. Garrido, J. R. Morante, L. Fonseca i K. Pressel. *Optical and electrical properties of Si_{1-x-y}Ge_xC_y strained layers thermally oxidized*. Microelectronic Engineering, **72** 185, 2004.
- [93] P. H. Berning i A. F. Turner. *Induced transmission in absorbing films applied to band pass filter design*. Journal of the Optical Society of America, **47** 230, 1957.
- [94] A. Piegari i V. Janicki. *Metal dielectric coatings for transmission filters with wide rejection bands*. Dins *Optical Systems Design 2003*. SPIE, Saint Etienne, 2003.
- [95] M. Veszelei, K. Andersson, C. G. Ribbing, K. Järrendahl i H. Arwin. *Optical constants and Drude analysis of sputtered zirconium nitride films*. Applied Optics, **33(10)** 1993, 1994.

-
- [96] M. I. Alonso, S. Tortosa, M. Garriga i S. Piñol. *Ellipsometric measurement of the dielectric tensor of $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$* . Physical Review B, **55(5)** 3216, 1997.
- [97] A. Canillas, M. C. Polo, J. L. Andújar, J. Sancho, S. Bosch, J. Robertson i W. I. Milne. *Spectroscopic ellipsometric study of tetrahedral amorphous carbon films: optical properties and modelling*. Diamond and Related Materials, **10** 1132, 2001.
- [98] J. Campmany, E. Bertran, A. Canillas, J. L. Andújar i J. Costa. *Error minimization method for spectroscopic and phase-modulated ellipsometric measurements on highly transparent thin films*. Journal of the Optical Society of America A, **10(8)** 713, 1993.
- [99] D. E. Aspnes, A. A. Studna i E. Kinsbron. *Dielectric properties of heavily doped crystalline and amorphous silicon from 1.5 to 6.0 eV*. Physical Review B, **29(2)** 768, 1984.
- [100] D. E. Aspnes i A. A. Studna. *Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV*. Physical Review B, **27(2)** 985, 1983.
- [101] G. Atanassov, R. Thielsch i D. Popov. *Optical properties of TiO_2 , Y_2O_3 and CeO_2 thin films deposited by electron beam evaporation*. Thin Solid Films, **223** 288, 1993.
- [102] R. Thielsch. *Optical and structural inhomogeneity in reactive evaporated and IAD CeO_2 films analysed by X-ray diffraction and reverse optical engineering*. Dins *Optical Systems Design 2003*. SPIE, Saint Etienne, 2003.
- [103] S. Guo, H. Arwin, S. N. Jacobsen, K. Järrendahl i U. Helmersson. *A spectroscopic ellipsometry study of cerium dioxide thin films grown on sapphire by rf magnetron sputtering*. Journal of Applied Physics, **77(10)** 5369, 1995.
- [104] V. Janicki i H. Zorc. *Refractive index profiling of CeO_2 thin films using reverse engineering methods*. Thin Solid Films, **413** 198, 2002.
- [105] A. Zuber, N. Kaiser i J. L. Stehlé. *Variable-angle spectroscopic ellipsometry for deep UV characterization of dielectric coatings*. Thin Solid Films, **261** 37, 1995.

- [106] J. Kolbe. *Entwicklung verlustarmer und strahlungresistenter dielektrischer Spiegel für den VUV-Bereich*. Tesi doctoral. Laser Zentrum Hannover, Hannover, 1991.
- [107] A. Canillas, A. Pinyol, J. Sancho-Parramon, S. Bosch i E. Bertran. *FTIR Phase modulated ellipsometry characterization of hydrogenated amorphous silicon nitride thin films with embedded nanoparticles*. Dins *III International Conference on Spectroscopic Ellipsometry*. Viena, 2003.
- [108] G. Socrates. *Infrared Characteristic Group Frequencies*. John Wiley & Sons, New York, 1994.
- [109] W. S. Liao, C. H. Lin i S. C. Lee. *Oxidation of silicon nitride prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition at low temperature*. *Applied Physics Letters*, **65** 2229, 1994.
- [110] M. C. Ferrara, S. Mazzarelli, J. Sancho-Parramon i S. Bosch. *Sol-gel processes for the production of large area coatings*. Dins *III Workshop Italiano Sol-Gel*. Trento, Itàlia, 2002.
- [111] M. C. Ferrara, S. Mazzarelli, J. Sancho-Parramon i S. Bosch. *Optical characterisation of materials in Sol-gel dip coatings*. Dins *International Conference on Optics*. Florència, Itàlia, 2002.
- [112] M. C. Ferrara, M. R. Perrone, M. L. Protopapa, J. Sancho-Parramon, S. Bosch i S. Mazzarelli. *High mechanical damage resistant sol-gel coating for high power excimer lasers*. Dins *Optical Systems Design 2003*. SPIE, Saint Etienne, 2003.
- [113] C. J. Brinker i G. W. Scherer. *The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*. Academic, New York, 1990.
- [114] J. Sancho-Parramon, S. Bosch, J. Ferré-Borrull, S. Günster i D. Ristau. *Use of on-line spectrophotometric data for the characterisation of VUV coatings*. Dins *Optical Systems Design 2003*. SPIE, Saint Etienne, 2003.

- [115] Z. S. Czigány, M. Adamik i N. Kaiser. *248 nm laser interaction studies of LaF₃/MgF₂ optical coatings by cross-sectional transmission electron microscopy*. *Thin Solid Films*, **312** 176, 1998.

Apèndix A

NKD Software

Com a resultat de la recerca en l'àmbit de les propietats òptiques de les capes primes, el nostre grup ha adquirit uns coneixements que considerem de gran utilitat per a la caracterització d'aquest tipus de mostres. Per això es va decidir desenvolupar unes versions dels programes de càlcul amb una interfície *GUI* (*Graphic User Interface*) que fossin fàcilment utilitzables per usuaris treballant en laboratoris de capes primes. D'aquesta manera va néixer *NKD Software*, un conjunt de programes desenvolupats per a l'estudi de les propietats òptiques de les estructures multicapa.

El programari ha estat desenvolupat en llenguatge orientat a objectes, concretament en *C++* i utilitzant l'entorn de programació *C++ Builder*. Els programes funcionen en sistemes operatius *Microsoft Windows* de 32 bits. S'ha escollit aquesta plataforma principalment per la seva ampla difusió en la majoria de laboratoris.

Aquest programari està compost per quatre programes distints: *NKDDat* per al tractament dels arxius de dades, *NKDGen* per a la simulació de les propietats òptiques d'estructures multicapa, *NKDMatl* per a la caracterització de materials en forma de monocapa dipositats sobre un substrat i *NKDStack* per a l'anàlisi d'estructures multicapa i l'estudi simultani de diferents mostres. Les capacitats principals dels programes de caracterització (*NKDMatl* i *NKDStack*) ja han estat destacades a la Secció 2.3.5. En les següents Seccions es descriu breument el funcionament de cadascun d'aquests programes.

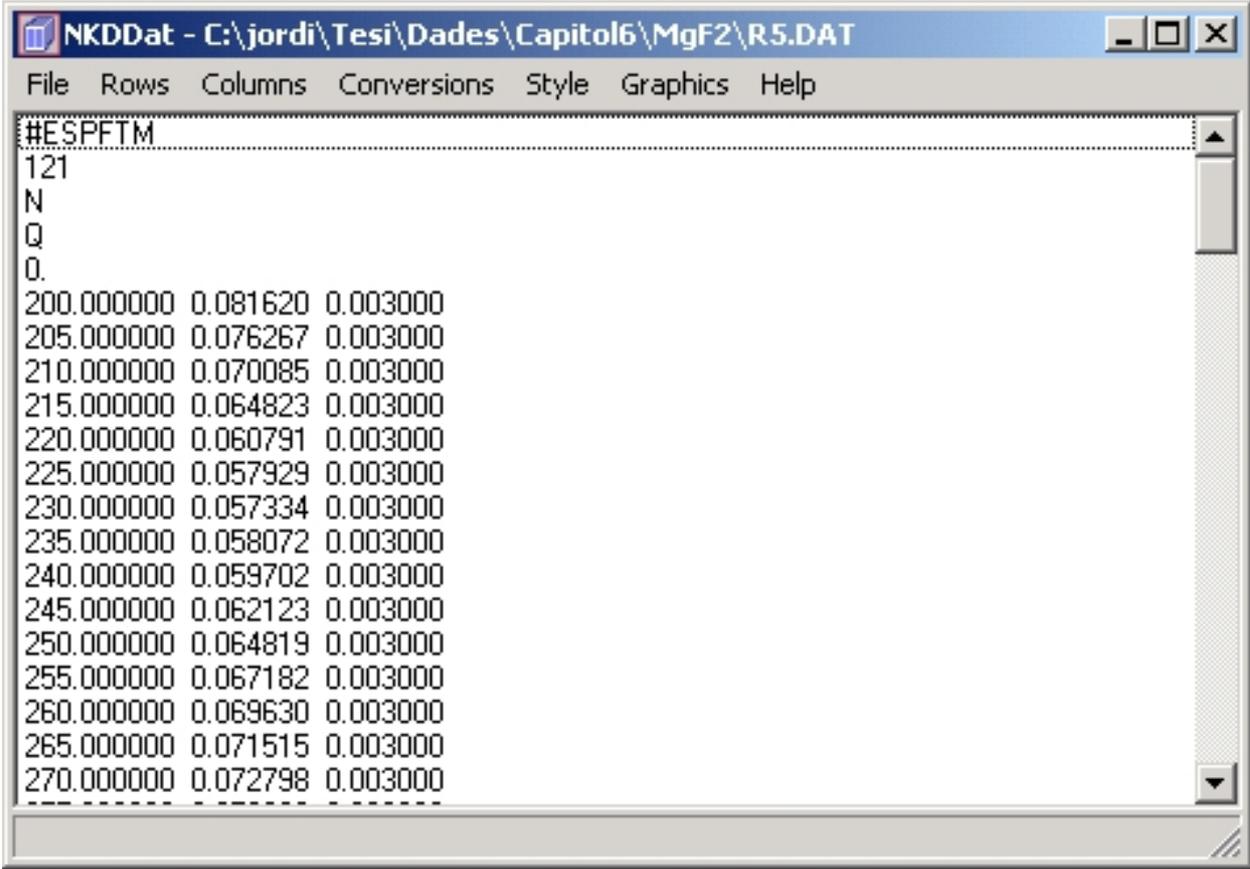
A.1 Format d'arxiu *NKD* i el programa *NKDDat*

En general, les mesures obtingudes amb espectrofotòmetres, el·lipsòmetres o senzillament les dades òptiques simulades, es troben en arxius en una àmplia varietat de formats. Des d'un punt de vista pràctic, convé unificar el format dels arxius de dades per al seu ús en els programes de càlcul desenvolupats. Amb aquest objectiu, es va definir el format *NKD*, que es pot obtenir fàcilment a partir dels formats típics dels arxius de la majoria d'aparells de mesura.

En el format *NKD*, els arxius estan dividits en tres seccions. En primer lloc es troben els *comentaris*, on es pot afegir informació que l'usuari consideri rellevant respecte a la mostra i la mesura. Els programes consideren com a comentari tot aquell text previ a la segona secció, la *capçalera*. En aquesta hi és continguda la informació (referent a les dades) necessària per als programes de càlcul: tipus de mesura, angle d'incidència, nombre de punts, unitats de la longitud d'ona (o energia del fotó). Després de la capçalera es troben pròpiament les *dades*, en tres columnes per a les mesures espectrofotomètriques (longitud d'ona o energia del fotó, magnitud mesurada i error experimental) i cinc per a les dades el·lipsomètriques (amb dues columnes per a les magnituds mesurades - Δ i Ψ o alguna de les seves funcions trigonomètriques- i dues per al respectiu error).

Com s'ha esmentat, és molt senzill convertir els arxius de mesures experimentals al format *NKD*. A més, s'ha desenvolupat *NKDDat*, que es un programa dissenyat per facilitar i agilitzar aquesta conversió. L'ús del programa és molt senzill, i aquest bàsicament consisteix en una finestra principal (Figura A.1) on hi ha una apartat on es poden visualitzar les dades i un menú que permet accedir a les diferents funcions del programa.

Les principals capacitats de *NKDDat* són l'edició de comentaris, el tractament de les dades (eliminant-ne, insertant-ne o canviant-ne els valors), insertar i modificar capçaleres, operacions amb columnes de dades (eliminar columnes, canviar l'ordre de les columnes, afegir columnes d'error, multiplicar columnes per un factor), la representació gràfica de les dades i finalment la possibilitat de realitzar algunes conversions en les dades (com per exemple canviar les unitats de la longitud d'ona o el tipus de dades per a arxius de mesures el·lipsomètriques). Aquesta darrera opció és especialment útil en els cas que els valors de Δ



The screenshot shows a window titled "NKDDat - C:\jordi\Tesi\Dades\Capitol6\MgF2\R5.DAT". The menu bar includes "File", "Rows", "Columns", "Conversions", "Style", "Graphics", and "Help". The main area displays a table of data with the following content:

#ESPFTM		
121		
N		
Q		
0.		
200.000000	0.081620	0.003000
205.000000	0.076267	0.003000
210.000000	0.070085	0.003000
215.000000	0.064823	0.003000
220.000000	0.060791	0.003000
225.000000	0.057929	0.003000
230.000000	0.057334	0.003000
235.000000	0.058072	0.003000
240.000000	0.059702	0.003000
245.000000	0.062123	0.003000
250.000000	0.064819	0.003000
255.000000	0.067182	0.003000
260.000000	0.069630	0.003000
265.000000	0.071515	0.003000
270.000000	0.072798	0.003000

Figura A.1: Finestra principal del programa *NKDDat*.

passen de 0° a 360° o a l'inrevés. Aquesta discontinuïtat pot dificultar l'ajust de les dades, i per evitar aquest problema convé treballar amb alguna de les seves funcions trigonomètriques que són contínues.

A.2 NKDGen

El programa *NKDGen* permet generar espectres de mesures òptiques (fotomètriques o elipsomètriques) d'una estructura multicapa. Les estructures simulades poden estar compostes per diferents capes a ambdues cares del substrat, amb un ample ventall de models dispersius (Capítol 1) per representar les constants òptiques. Les capes poden presentar un índex de refracció inhomogeni en profunditat, modelitzat d'acord amb els perfils presentats a la Secció 2.3.2. Es poden considerar làmines interfacials entre diferents capes i també es pot afegir rugositat superficial, en tots dos casos les modelitzacions es realitzen amb l'aproximació de medi efectiu de Bruggeman. Les dades que es poden generar són les mencionades a la Secció 2.3.5. El domini espectral de les mesures es pot definir en diverses unitats, i els resultats es poden representar gràficament, en forma de taula o desar-los en un arxiu de text.

La finestra principal del programa es representa a la Figura A.2. Aquesta finestra està dividida en tres apartats: *Spectrum*, on es tria el tipus de mesura que es vol simular, *Stack*, on es defineix l'estructura multicapa i *X-Axis*, que permet escollir el domini espectral on es realitza la simulació. A banda d'aquests apartats, hi ha un conjunt de botons que permet obtenir l'espectre simulat en diferents formats: gràfic (*Plot*), taula (*Table*) o arxiu de text (*File*).

A l'apartat *Spectrum* cal escollir el tipus de magnitud a simular (*Data Type*), l'angle d'incidència de la llum sobre l'estructura multicapa (*Angle of incidence*) que pot variar entre 0 i 90° i, finalment, també es pot triar el tipus de contribució de la cara posterior del substrat (*Substrate backside*), d'acord amb les discussions que es presenten a la Secció 2.1.3.

L'apartat *Stack* permet definir l'estructura multicapa, afegint làmines (*Add Layer*), eliminant làmines (*Delete Layer*) i variant la posició de les làmines en l'estructura multicapa (botons *Up* i *Down*). En afegir una làmina, cal triar un dels models dispersius disponibles (o bé definir-la com a rugositat o interfície). En qualsevol cas, s'accedeix a una finestra auxiliar on es pot establir el valor del gruix de la capa i dels paràmetres del model triat¹. En aquesta finestra auxiliar també es pot definir el perfil de la inhomogeneïtat per a l'índex de refrac-

¹Si el model escollit és *Material file*, cal especificar un arxiu de text on es troben les constants òptiques del material.

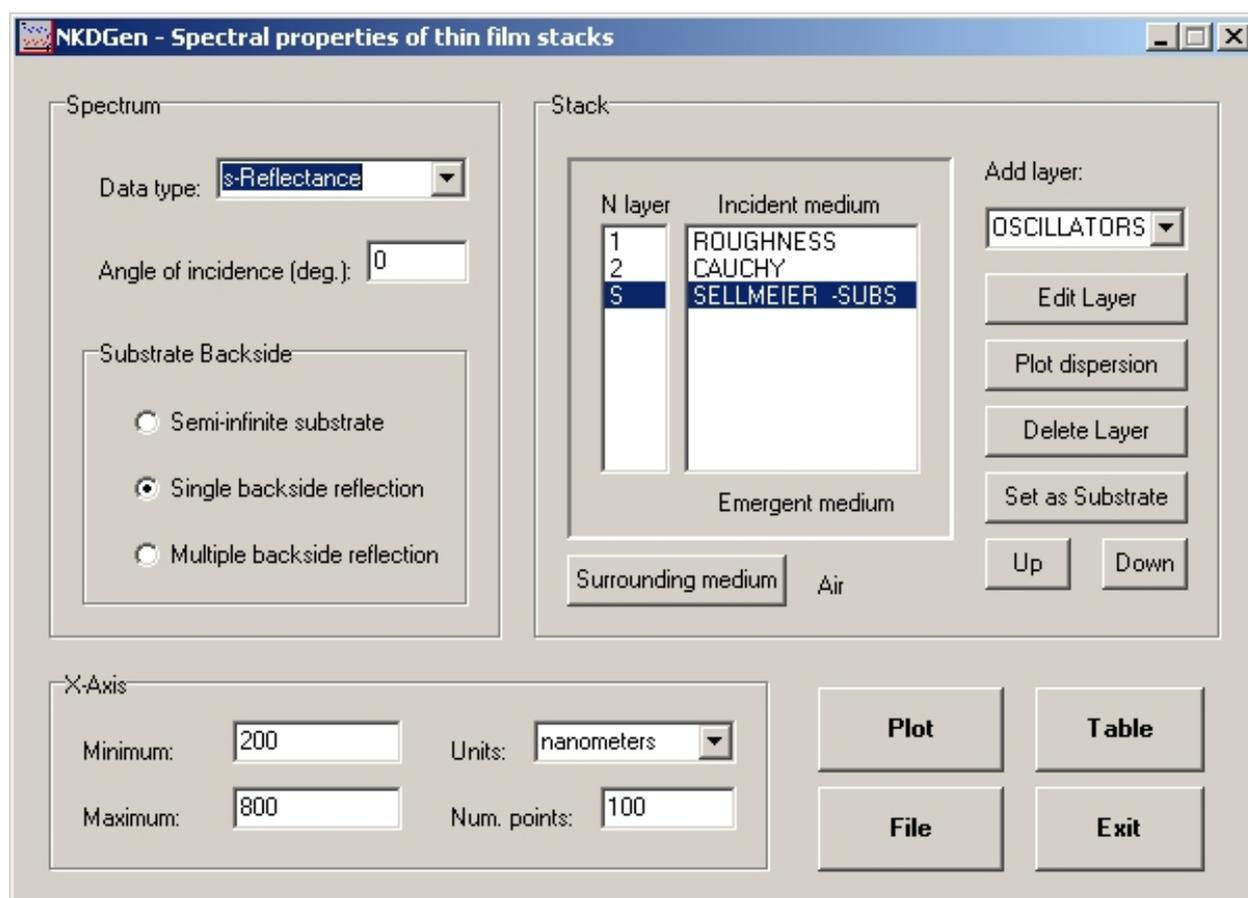


Figura A.2: Finestra principal del programa *NKDGen*.

ció. En definir l'estructura multicapa cal establir una de les làmines com a substrat, amb l'opció *Set as Substrate*. També es pot canviar el medi on es troba l'estructura multicapa (*Surrounding medium*) introduint les constants òptiques d'aquest a través d'un arxiu de text.

Finalment, a l'apartat *X-Axis* es tria el domini espectral per realitzar les simulacions. Cal escollir les unitats de la longitud d'ona o energia del fotó (*Units*), que poden ser nanòmetres, micres, invers de centímetre o electró-volt. Cal també establir el nombre de punts i el valor mínim i màxim de la longitud d'ona o energia del fotó.

A.3 NKDMatl

Aquest programa està ideat per a la caracterització òptica de materials en forma de monocapa. Es pretén caracteritzar de forma precisa els materials estudiats, per això es disposa d'un ample ventall de models dispersius per a la descripció de les seves constants òptiques i es pot considerar la presència d'una rugositat superficial, d'una interfície amb el substrat i la possible inhomogeneïtat de l'índex de refracció de la capa. Les mesures experimentals que es poden utilitzar són les que es descriuen a la Secció 2.3.5. En tot moment es poden triar quins paràmetres que defineixen la mostra són optimitzats i quines dades experimentals s'ajusten, el que permet establir fàcilment estratègies d'ajust com les descrites al Capítol 5.

La finestra principal del programa, que es mostra a la Figura A.3, està dividida en un menú principal, que permet accedir a les diferents capacitats del programa, i dos apartats. En un dels apartats es recull la informació bàsica del model de la mostra (*Sample Model*) indicant el substrat, la presència de rugositat, la interfície de la capa amb el substrat, la inhomogeneïtat del perfil de l'índex de refracció de la capa i el model dispersiu del material de la capa. En l'altre apartat (*Experimental data*) es llisten els arxius de les dades experimentals associades a la mostra, distingint entre espectrofotomètriques i el·lipsomètriques i indicant quines dades s'ajustaran. A la part inferior de la finestra principal hi ha un conjunt de botons que permeten accedir de forma directa a algunes de les tasques que es realitzen amb més freqüència en el programa, com la representació gràfica de la dispersió de les constants òptiques del material, engegar el procés d'optimització o l'accés a les dades experimentals.

Els passos a seguir per caracteritzar materials consisteixen en general en la modelització de la mostra, la tria de les dades que es volen ajustar, l'optimització dels paràmetres i en darrer lloc, desar els resultats. A continuació es detallen breument aquests procediments.

Modelització de la mostra

En general el primer pas en una sessió de treball amb el programa consisteix a definir la mostra, que es pot fer a través del menú *Sample*. Aquest menú permet establir els paràmetres que defineixen el comportament òptic de la mostra. El menú permet accedir a *Modelisation*, que dóna lloc a una finestra auxiliar on es pot definir si l'índex de refracció de la capa és

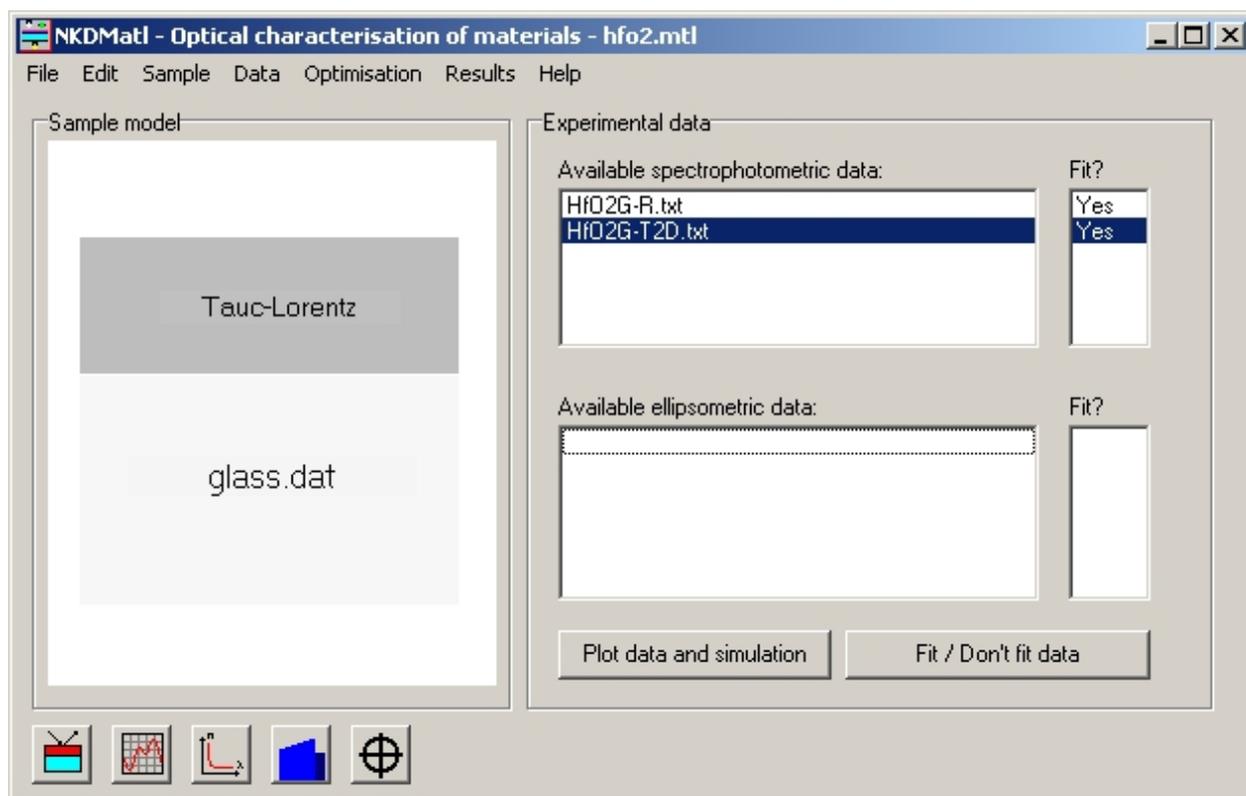


Figura A.3: Finestra principal del programa *NKDMatl*.

homogeni en profunditat o no (en aquest darrer cas es modelitza amb el perfil lineal descrit a 2.3.2 i cal triar en quantes sublàmines queda definida la capa). També es pot considerar la presència d'una rugositat superficial i d'una interfície amb el substrat (ambdues modelitzades amb la teoria de medi efectiu de Bruggeman).

El model dispersiu per representar les constants òptiques del material que s'estudia es pot triar a través de *Dispersion Model* del menú *Sample*. En seleccionar un model apareix una finestra auxiliar on es pot definir el valor de cada un dels paràmetres del model i els valors mínim i màxim que cada paràmetre pot prendre en el procediment d'optimització. També es pot triar si el paràmetre s'inclou en el procés d'optimització o es manté fix al valor definit per l'usuari. A la Figura A.4 es mostra l'aspecte d'aquesta finestra auxiliar, concretament quan el model escollit és el de Cauchy. El model dispersiu i el valor dels seus paràmetres també es poden carregar des d'una base de dades (*Load From Database*), de molta utilitat si prèviament s'han estudiat materials similars.

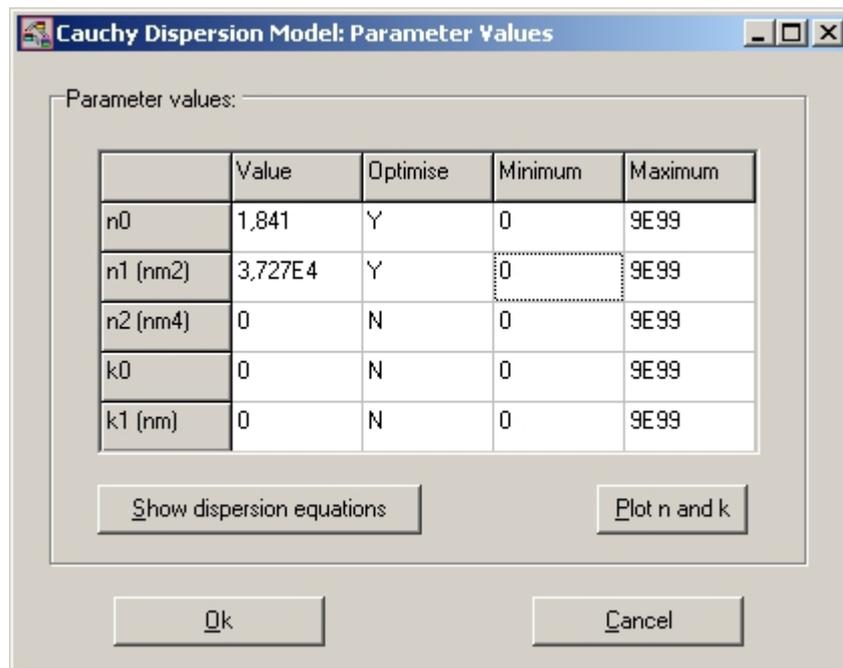


Figura A.4: Finestra auxiliar per a definir les constants òptiques del material (en aquest cas, utilitzant el model de Cauchy).

En el mateix menú *Sample* hi ha l'opció *Thickness* que permet establir el valor del gruix de la capa. Els camps *Inhomogeneity*, *Roughness* i *Interface* només estan actius si han estat seleccionats prèviament a *Modelisation* i permeten establir el valor dels paràmetres que els defineixen (valor del paràmetre h del model de perfil lineal en el cas de la inhomogeneïtat, gruix i fracció volúmica d'aire per a la rugositat, i gruix, fracció volúmica d'aire i fracció volúmica del material de la capa per a la interfície amb el substrat). De la mateixa manera que per als paràmetres del model dispersiu, tots aquests paràmetres es poden fixar o incloure en el procés d'optimització, definint els valors màxim i mínim que hi poden prendre.

El substrat es pot definir a través d'un arxiu que conté les constants òptiques (*Substrate* → *Load from file*) o bé calcular aquestes a partir de mesures de reflectància i transmitància en incidència normal (*Substrate* → *Calculate from experimental data*). Finalment, el menú *Sample* permet també representar gràficament la dispersió de l'índex de refracció de la capa i el perfil en profunditat de l'índex de refracció per a una longitud d'ona seleccionada (*Plot n and k* i *Plot n profile*).

Dades experimentals

Un cop definida la mostra s'hi poden associar les mesures experimentals corresponents. Per a aquesta finalitat cal emprar el *Data File Manager*, al que es pot accedir des de *Data* del menú principal. El *Data File Manager* permet carregar arxius de dades experimentals (amb el format *NKD*, descrit prèviament) amb els botons *Load spectrophotometric data file* i *Load ellipsometric data file*, o excloure'ls amb *Unload data file*. Els arxius carregats queden llistats a l'apartat *Available Data Files*. En seleccionar qualsevol dels arxius carregats, apareix a l'apartat *Data File Properties* informació sobre les dades contingudes: magnitud mesurada, unitats de la longitud d'ona (o energia del fotó), angle d'incidència i domini espectral de les dades. Amb el botó *Plot Data* es poden representar gràficament les dades dels arxius.

Una opció de molta utilitat es troba a *Define Targets*, que permet accedir a una finestra on es poden definir zones 'objectiu' (*targets*) de l'ajust. Per defecte, tot el domini espectral de les mesures s'inclou en l'ajust, però amb aquesta opció l'usuari pot descartar zones específiques de l'espectre. En aquesta finestra també es pot establir quina fracció del nombre total de punts de l'espectre es considera en l'ajust, fet que permet agilitzar notablement els càlculs quan els espectres posseeixen un elevat nombre de punts.

Un cop a la finestra principal, es poden decidir quins dels arxius de dades carregats s'inclouen en l'ajust, seleccionant qualsevol dels arxius i clicant el botó *Fit/ Don't fit data*. També es pot comparar visualment la proximitat de la simulació a les dades experimentals amb el botó *Plot data and simulation*. S'accedeix llavors a una finestra (*Configure plot*) que permet triar quines de les mesures disponibles es volen representar (i quines simulacions). En aquesta finestra també hi ha una opció (*Previous simulation*) que permet representar la darrera simulació realitzada. Aquesta opció esdevé especialment útil quan es varia el valor d'algun paràmetre i es vol observar l'efecte en la simulació.

Optimització

Després de definir la mostra i associar-hi les dades experimentals corresponents, es pot realitzar l'optimització dels paràmetres, amb l'opció *Run!* del menú *Optimisation*. Apareix llavors una finestra on es mostra el valor inicial de la funció de mèrit (corresponent al valor

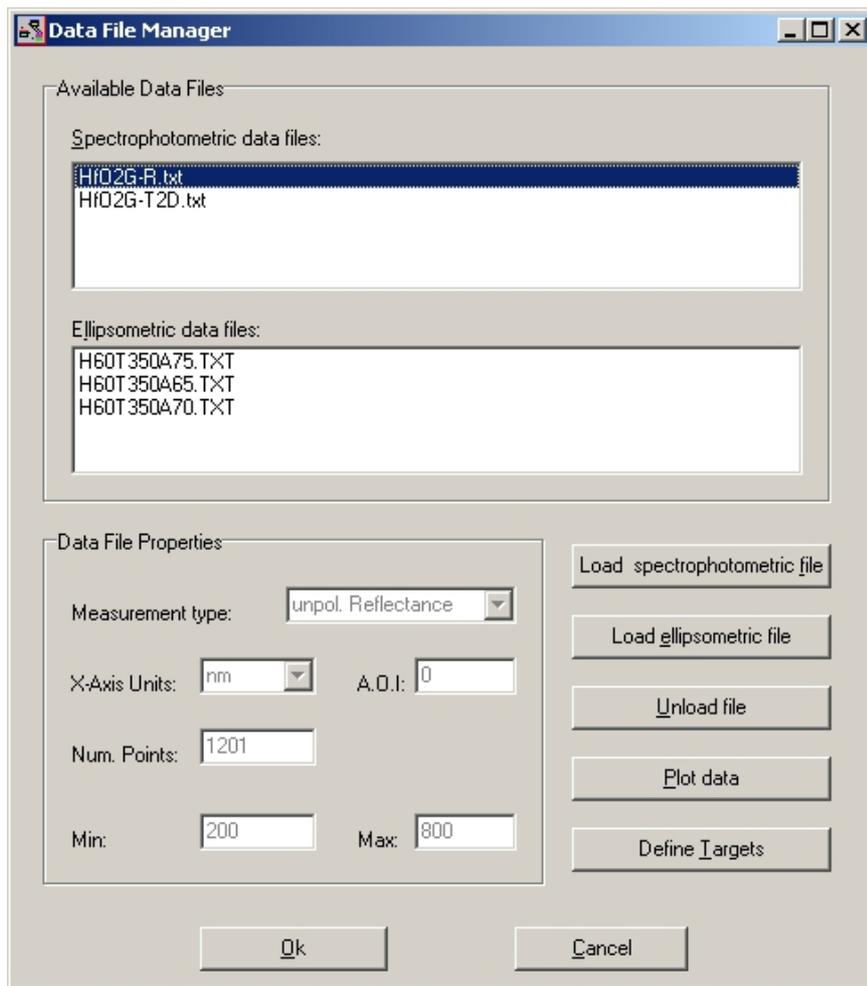


Figura A.5: Finestra del *Data File Manager*.

inicial dels paràmetres) i el valor que la funció de mèrit pren durant el procés d'optimització. L'optimització finalitza quan l'algorisme d'inversió troba un mínim de la funció de mèrit, o bé quan l'usuari prem el botó *Stop!*.

En el cas que l'índex de la refracció de la capa es consideri inhomogeni, es pot accedir a la opció *Inhomogeneity analysis*, que realitza de forma progressiva els ajustos considerant els diferents perfils d'inhomogeneïtat descrits a la Secció 2.3.2. En aquest cas s'accedeix a una finestra que mostra els valors de la funció de mèrit per a l'ajust obtingut amb cadascun d'aquests perfils.

Cal dir que tant aquest programa com *NKDStack* fan servir fils d'execució (*threads*) durant el procés d'optimització. D'aquesta manera el programa no queda bloquejat durant

els càlculs i es poden accedir a altres capacitats del programa (com per exemple, representar dades, moure finestres).

Una vegada acabada l'optimització, els paràmetres que s'han optimitzat s'actualitzen i es pot accedir als nous valors a través de les diferents opcions del menú *Sample*. Alguns resultats també es poden visualitzar amb el menú *Results*, on es poden representar els ajustos (*Plot fitting of current data*), la dispersió de les constants òptiques del material (*Plot n and k*) o el perfil de l'índex de refracció (*Plot n profile*). En el cas de realitzar una anàlisi de la inhomogeneïtat de l'índex de refracció, també es pot accedir a les opcions (*Show fits* i *Show profiles* del sub-menú *Inhomogeneity analysis*), amb les quals es poden observar els resultats per a cada tipus de perfil de l'índex de refracció.

Desar els resultats

Els diferents resultats obtinguts es poden desar en un arxiu de text a través dels menú *Results* amb les opcions *Save current dispersion*, *Save current data fitting*, *Save material at Database* i *Save inhomogeneity analysis*.

El treball realitzat en una sessió amb el programa es pot guardar amb les opcions *Save* i *Save As* del menú *File* en uns arxius de configuració de *NKDMatl*. Aquests arxius de configuració (amb l'extensió **.mtl*) contenen tota la informació rellevant present en el moment de desar els resultats (model de la mostra, valor de tots els paràmetres, dades experimentals) i es poden carregar amb l'opció *Open* del menú *File*.

Una altra possibilitat per desar els resultats és a través de les representacions gràfiques de les dades experimentals (a través del botó *Plot data and simulation* de la finestra principal, com s'ha descrit anteriorment). A partir de les gràfiques es poden representar les dades i la simulació en una taula i desar aquesta en un arxiu de text.

A.4 NKDStack

El programa *NKDStack* està dissenyat per a la caracterització d'estructures multicapa i per a la caracterització simultània de diverses mostres. Les mostres que es poden analitzar estan constituïdes per substrats recoberts a una o totes dues cares per làmines homogènies. Les constants òptiques dels materials que componen les mostres es poden representar a través de diversos models dispersius. Les mesures experimentals que es poden utilitzar són les mateixes que per al programa *NKDMatl*. La capacitat específica més rellevant d'aquest programa és la possibilitat d'establir lligams entre l'índex de refracció i el gruix de diverses làmines de la mateixa o diferents mostres, el que permet reduir el nombre de paràmetres que cal optimitzar i obtenir resultats més fiables, com s'ha il·lustrat al Capítol 6.

La finestra principal de *NKDStack* (Figura A.6) conté un menú que permet accedir a les diferents funcions del programa i quatre apartats diferents. A l'apartat *Samples* es llisten les diferents mostres definides i en seleccionar alguna d'aquestes, hi apareix una breu descripció (nombre de làmines, materials usats). L'apartat *Experimental data* és molt similar a l'apartat homònim de la finestra principal del *NKDMatl*. En aquest cas les dades experimentals que es llisten es refereixen a la mostra seleccionada en aquell moment a l'apartat *Samples*. L'apartat *Thickness links* indica els lligams definits entre els gruixos de diferents capes de la mateixa o diferents mostres (més endavant s'aprofundeix en aquest concepte). Finalment, l'apartat *Materials* conté una llista dels materials definits per l'usuari i que es poden utilitzar per construir les estructures que representen les mostres.

El funcionament del programa és lleugerament distint al del programa *NKDMatl*: en primer lloc cal establir els materials emprats en les mostres per a seguidament definir l'estructura d'aquestes. Després cal associar-hi les dades experimentals, i establir possibles lligams i restriccions entre els paràmetres a optimitzar. Finalment, es pot iniciar l'optimització dels paràmetres i un cop acabada, es poden desar els resultats. A continuació es detallen breument els passos bàsics en una sessió de treball amb el programa *NKDStack*.

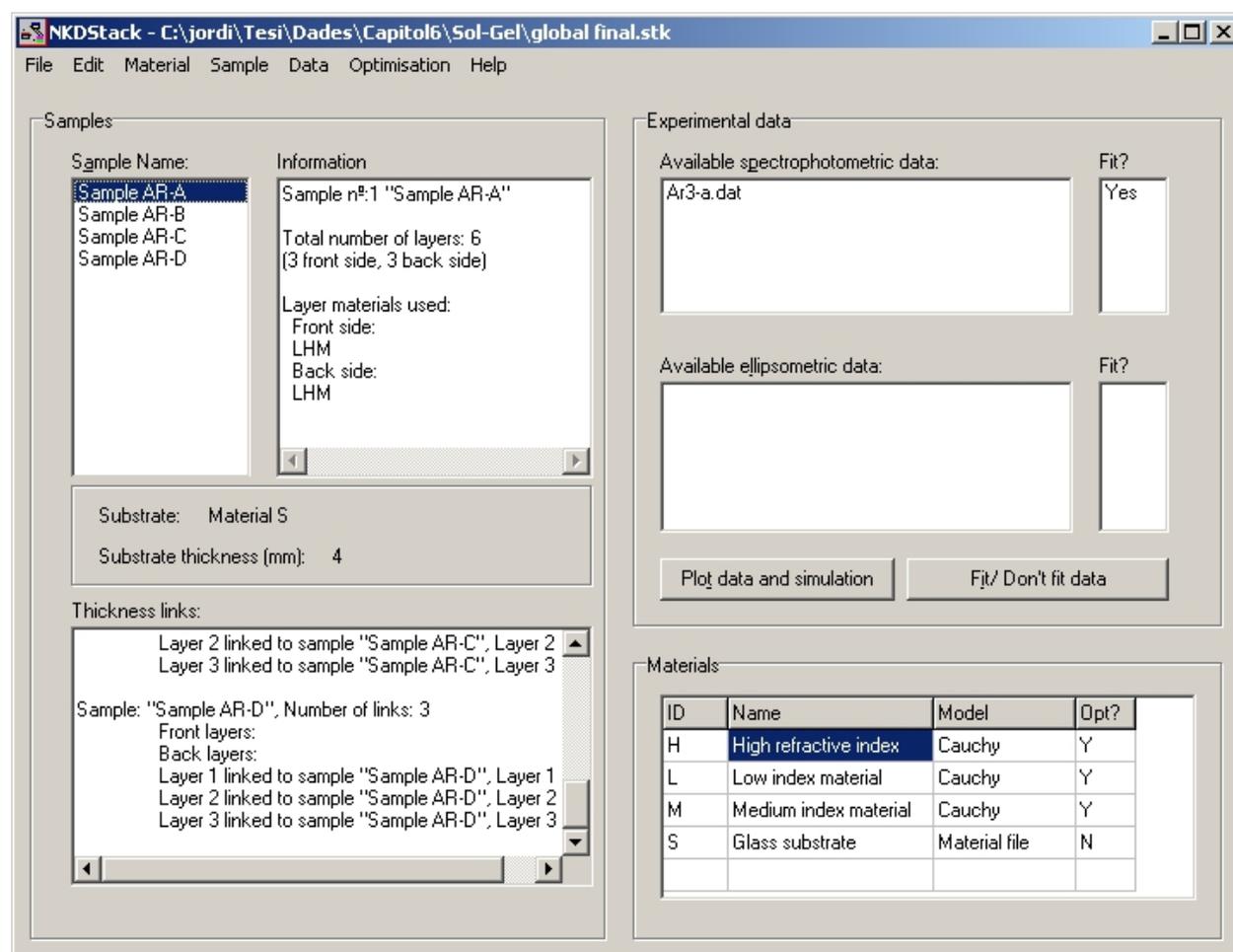


Figura A.6: Finestra principal del programa *NKDStack*.

Definir materials

El primer pas en l'ús del programa consisteix en definir els materials que constitueixen la mostra o mostres que es volen estudiar (tant per al substrat com per a les làmines). Per afegir un nou material als disponibles es pot utilitzar l'opció *Add material* del menú *Material*. Apareix llavors una finestra on es pot triar el model dispersiu per a les constants òptiques del material, escollir una lletra per identificar el material (*Material ID*), afegir un breu comentari i establir si els paràmetres del model dispersiu s'inclouran en el procés d'optimització o no. En triar el model dispersiu s'accedeix a una finestra auxiliar que permet escollir el valor dels paràmetres, idèntica a la finestra auxiliar que té el mateix objectiu descrita per al programa *NKDMatl* (Figura A.4). Posteriorment es pot canviar qualsevol

de les propietats dels paràmetres del model del material amb l'opció *Edit material*, canviar el model dispersiu del material *Change dispersion model* o bé eliminar el material *Delete material*. Totes aquestes opcions són accessibles des del menú *Material*.

Les constants òptiques dels materials també es poden carregar de forma directa a través de l'opció *Load material from Database* (també al menú *Material*). Aquesta opció permet de forma senzilla utilitzar resultats obtinguts amb *NKDMatl* i *NKDStack*. Per exemple, es pot utilitzar *NKDMatl* per caracteritzar monocapes de materials, desar el material en un arxiu a la base de dades (*Database*) i després emprar *NKDStack* per caracteritzar estructures confeccionades amb aquests materials.

Definir les mostres

Una vegada s'han definit els materials, es poden construir les estructures multicapa que representen les mostres, utilitzant l'opció *Add sample* del menú *Sample*. En un primer moment cal triar un nom que identifiqui a la mostra, el material que s'utilitzarà com a substrat i el gruix d'aquest. S'accedeix llavors a la finestra *Define sample* (Figura A.7). Aquesta finestra està dividida en quatre apartats. A *Thickness units* es poden escollir les unitats del gruix de les capes. A l'apartat *Materials* es llisten els materials que es poden utilitzar per construir la mostra. Es poden afegir làmines a la cara del substrat on incideix la llum (apartat *Front Layers*) o a la cara posterior (apartat *Backside Layers*). Per tal de construir l'estructura es poden afegir làmines (*Add layer*), eliminar-les (*Delete layer*), o canviar el seu ordre en l'estructura (botons *Up* i *Down*). En els casos en que l'estructura està composta per un nombre elevat de làmines, es pot agilitzar la definició de la mostra utilitzant la fórmula del disseny de l'estructura, utilitzant l'opció *Enter by formula*.

Després de definir la mostra, l'estructura i valor dels gruixos de les làmines es poden visualitzar i editar amb la opció *Edit/view sample*. Les mostres també es poden eliminar amb *Delete sample*. L'opció *Copy sample* permet copiar l'estructura d'una mostra i modificar-la. Aquesta funció és especialment útil quan s'estudien mostres similars (com en el cas presentat a la Secció 6.2). Totes aquestes opcions són accessibles des del menú *Sample*.

Per associar mesures experimentals a cada una de les mostres, cal seleccionar la mostra desitjada en la llista *Sample Name* i accedir llavors al *Data File Manager*, a través del menú

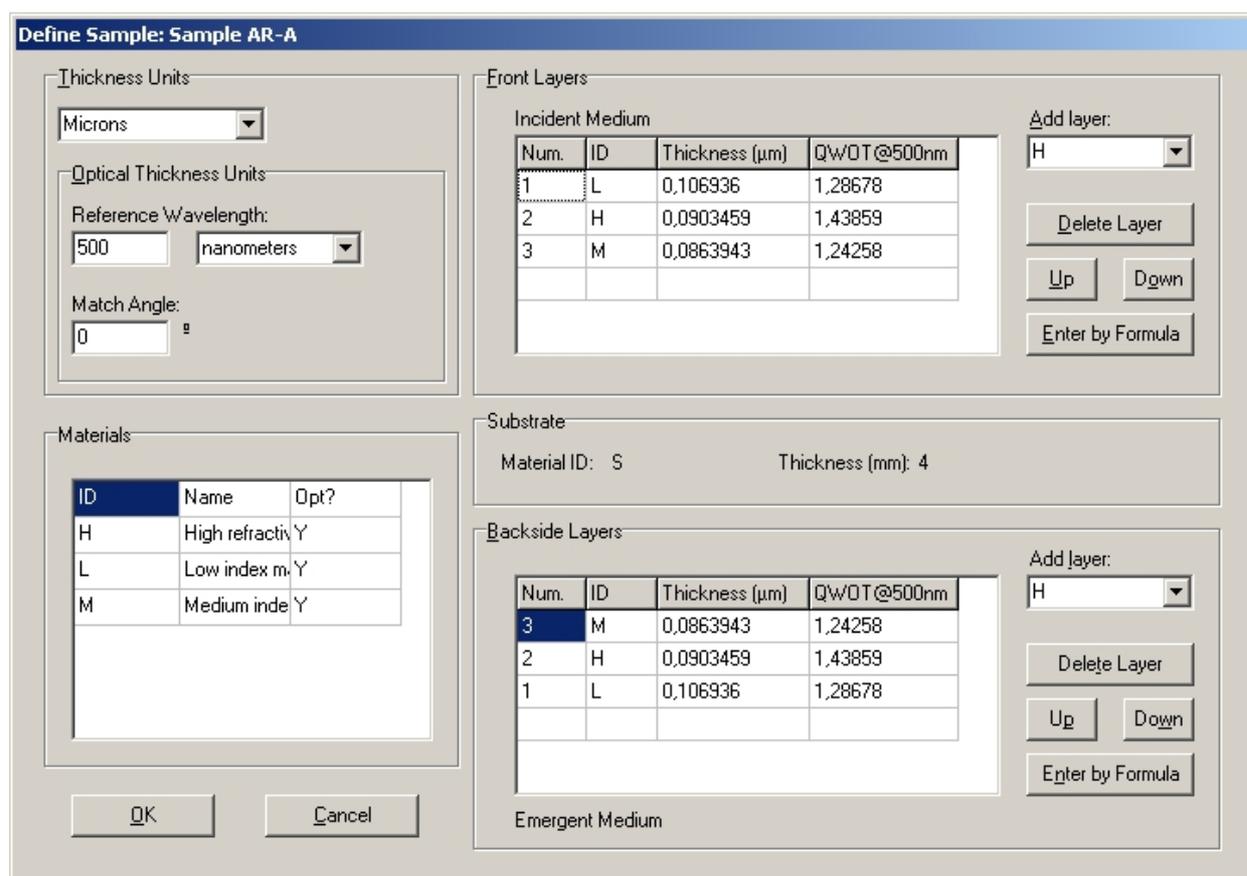


Figura A.7: Finestra auxiliar *Define Sample* del programa *NKDStack*.

Data. El funcionament del *Data File Manager* és el mateix que el descrit per al programa *NKDMatl*. També les opcions *Plot data and simulation* i *Fit / Don't fit data* de l'apartat *Experimental data* tenen la mateixa utilitat que la descrita per *NKDMatl*.

Establir restriccions

La possibilitat d'estudiar diverses mostres simultàniament és de gran utilitat si es poden establir lligams entre les mostres de tal manera que es redueix el nombre total de paràmetres que cal optimitzar. En aquest sentit l'ús de 'materials' per representar les constants òptiques de les làmines de les mostres permet disminuir el nombre de paràmetres a considerar, ja que només es defineixen paràmetres per als materials emprats i no per a cada una de les làmines de les mostres.

També es possible establir lligams entre els gruixos de làmines de la mateixa o diferents

mostres (*links*). Aquesta opció és interessant en els casos en els que a priori es coneix que diferents làmines presenten el mateix gruix (o una relació proporcional entre gruixos). Per exemple, en el cas d'un mirall dielèctric format per làmines quarts d'ona de dos materials (com en els exemples de la Seccions 5.3 i 6.3) si no s'estableixen lligams, cal un paràmetre per al gruix de cada làmina. En canvi si s'assumeix que totes les làmines del mateix material tenen el mateix gruix, només calen dos paràmetres.

Per establir lligams entre els gruixos de les làmines cal accedir a la finestra *Thickness links*, a través del menú *Optimisation*. Aquesta finestra (Figura A.8) conté dos apartats (*Link from ... i ... to sample*) on es llisten les làmines de dues mostres. En seleccionar una làmina de cada una de les mostres es poden lligar els valors dels seus gruixos amb el botó *Link*, de tal manera que en canviar el valor d'un d'ells, l'altre variarà d'acord amb un factor de proporcionalitat. Així, en l'optimització només un d'aquests gruixos es considera com a paràmetre a optimitzar. Els lligams també es poden desfer (si això es possible, el botó *Link* presenta el text *Unlink*). Quan es volen establir lligams entre moltes làmines, es pot utilitzar la opció *Set links automatically* que genera lligams de manera automàtica entre les làmines de les dues mostres representades (lligant els gruixos de les làmines del mateix material). Si es volen desfer tots els lligams en una mostra, es pot utilitzar l'opció *Remove sample links*. Aquesta finestra també permet decidir si el gruix d'una làmina s'inclou en el procés d'optimització (botó *Optimise*) o no (en aquest cas, el botó *Optimise* presenta el text *Don't optimise*).

Com en el cas de *NKDMatl*, es poden establir límits en els paràmetres que s'inclouen en l'optimització. Per als paràmetres dels models dispersius dels materials, les restriccions es realitzen a la finestra auxiliar on s'estableix els valors dels paràmetres (Figura A.4). En canvi, per als gruixos de les làmines cal accedir a la finestra *Thickness Limits*, del menú *Optimisation*. En aquesta finestra es pot seleccionar la mostra i làmina desitjades, i establir el valor màxim i mínim que el gruix d'aquella làmina pot prendre en el procés d'optimització.

Optimització. Desar els resultats

L'optimització dels paràmetres es fa de forma idèntica al programa *NKDMatl*, a través de l'opció *Optimise!* del menú *Optimisation*. S'obre llavors una finestra auxiliar que mostra

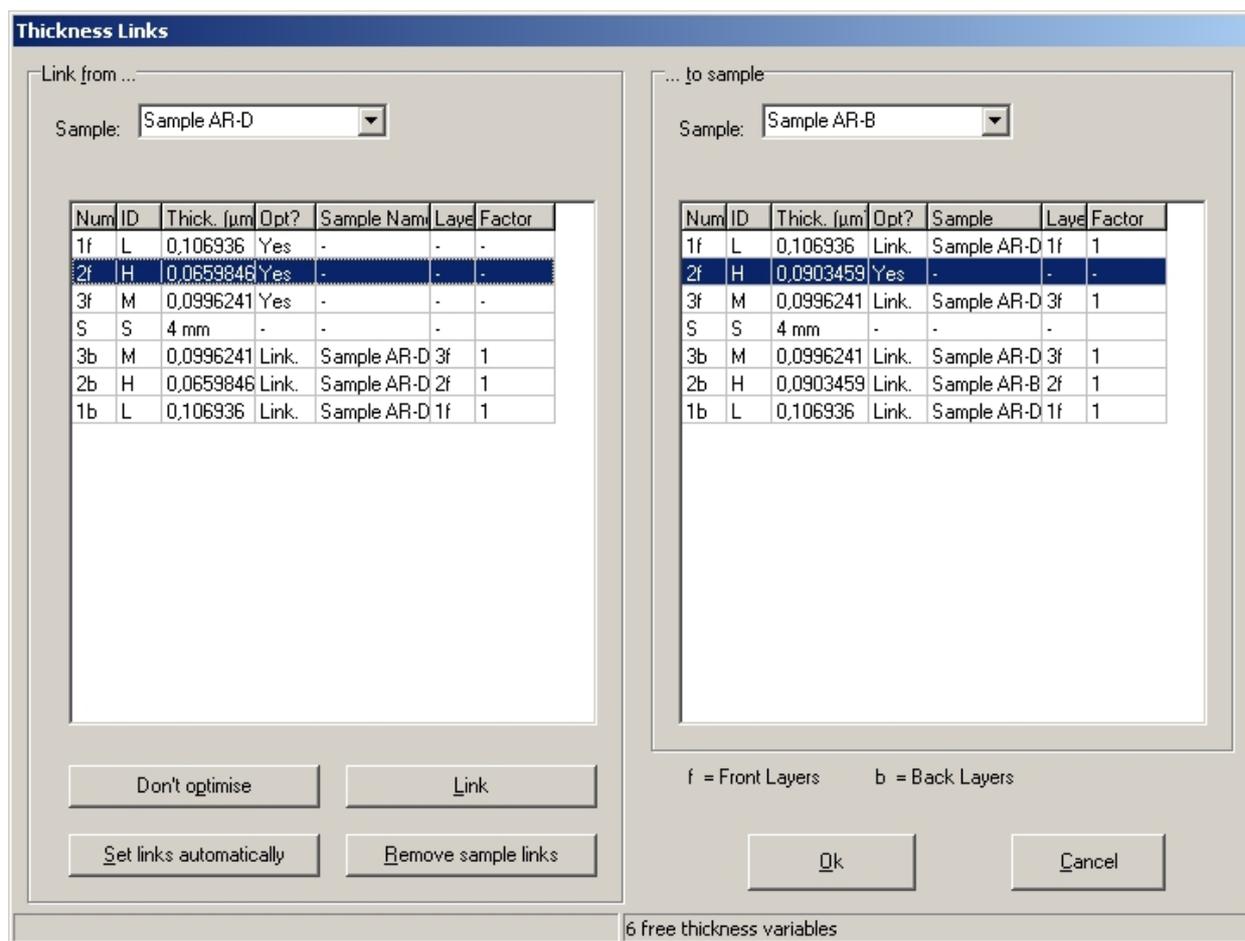


Figura A.8: Finestra *Thickness links* del programa *NKDStack*.

l'evolució del valor de la funció de mèrit durant l'optimització, i que permet aturar-la amb el botó *Stop!*. Cal tenir present que tot i que hi hagin diverses mostres definides, el procés d'optimització té en compte simultàniament les dades i els paràmetres de totes les mostres, és a dir, es tracta d'una optimització global.

Un cop l'optimització finalitza, els valors dels paràmetres que defineixen les constants òptiques dels materials es poden veure amb l'opció *Edit/view material*, i els gruixos de les làmines, amb *Edit/view sample*. Per visualitzar els ajustos i les dades experimentals, cal operar de forma idèntica al programa *NKDMatl*, utilitzant l'opció *Plot data and simulation* de l'apartat *Experimental data*. Cal recordar que a partir de la representació gràfica dels ajustos es poden desar els resultats en un arxiu de text. Els paràmetres que defineixen les constants òptiques dels materials es poden desar amb l'opció *Save material at Database* i la

dispersió de les constants òptiques dels materials es pot guardar en un arxiu de text amb *Save material dispersion*. Aquestes dues darreres opcions són accessibles des del menú *Material*.

En qualsevol moment es pot desar la informació introduïda en el programa en un arxiu de configuració (extensió **.stk*). Aquests arxius es poden obrir i desar amb les diferents opcions que es mostren al menú *File*, que també permet esborrar tota la informació introduïda o tancar el programa.

Finalment cal esmentar que tant per al programa *NKDMatl* com per *NKDStack* s'han redactat un conjunt d'exemples d'aplicació o *tutorials*, que descriuen amb exemples el funcionament de totes les opcions dels programes.