



UNIVERSITAT<sub>DE</sub>  
BARCELONA

**Modificaciones estructurales  
en el óxido de silicio térmico inducidas por los  
procesos tecnológicos en microelectrónica:  
aplicación de la espectroscopía infrarroja**

Blas Garrido Fernández



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement- Compartigual 4.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento - Compartigual 4.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution-ShareAlike 4.0. Spain License.**



Universitat de Barcelona  
Facultat de Física  
Departament de Física Aplicada i Electrònica

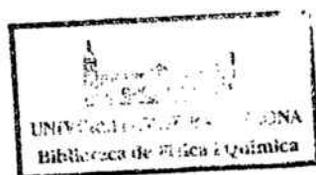
# **MODIFICACIONES ESTRUCTURALES EN EL ÓXIDO DE SILICIO TÉRMICO INDUCIDAS POR LOS PROCESOS TECNOLÓGICOS EN MICROELECTRÓNICA: APLICACIÓN DE LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA**

Memoria presentada por Blas Garrido Fernández para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas.

**Director de Tesis :** D. Josep Samitier i Martí, Profesor Titular de Electrónica de la Facultad de Física de la Universidad de Barcelona.

**Programa de Doctorado :** Microelectrónica Física, Bienio 88-90.

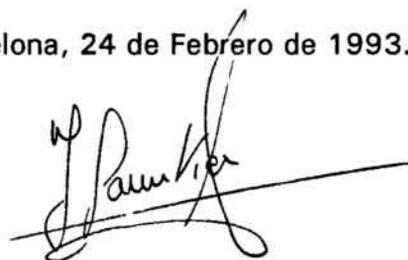
**Tutor :** D. Atilà Herms i Berenguer, Profesor de Electrónica de la Facultad de Física de la Universidad de Barcelona.



D. Josep Samitier i Martí, Profesor Titular de la Facultad de Física de la Universidad de Barcelona :

CERTIFICA que la memoria "MODIFICACIONES ESTRUCTURALES EN EL ÓXIDO DE SILICIO TÉRMICO INDUCIDAS POR LOS PROCESOS TECNOLÓGICOS EN MICROELECTRÓNICA : APLICACIÓN DE LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA" que presenta D. Blas Garrido Fernández para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas, ha sido realizada bajo su dirección.

Barcelona, 24 de Febrero de 1993.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'J. Samitier', with a long horizontal line extending to the right from the end of the signature.

Josep Samitier i Martí

**A Nuri, a mi Madre...**

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, quiero agradecer a mi director de tesis, el Dr. Josep Samitier i Martí, la continua labor de seguimiento, colaboración y apoyo que ha tenido durante la realización de este trabajo. Quiero agradecer especialmente su disponibilidad para comentar y discutir resultados e ideas, y las fructíferas conversaciones que han dado forma y contenido a la labor realizada. También quiero agradecer al Dr. Joan Ramon Morante i Leonart, el haberme acogido en el Laboratori de Caracterització de Materials per a la Microelectrònica (LCMM), que él dirige, así como su colaboración e ideas aportadas en algunas parcelas de este trabajo.

En segundo lugar, quiero agradecer la colaboración prestada a los compañeros que han trabajado conmigo en la caracterización de los materiales y en el desarrollo de técnicas de análisis. Especialmente a Jose Antonio Moreno por su ayuda en el diseño y codificación de los programas de simulación, y al Dr. Joaquín Portillo por su colaboración en los análisis de microscopía y XPS realizados en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona. También hago extensivo el agradecimiento al resto de los compañeros que de una u otra manera han cooperado.

Buena parte del trabajo ha sido realizado en cooperación con otras instituciones de investigación, y en especial con el CNM de Bellaterra y LAAS de Tolouse, laboratorios que han proporcionado todas las muestras que se analizan en esta tesis. Por tanto, también tengo que agradecer la colaboración y participación que han tenido personas responsables de investigación de estas instituciones, como son el Dr. Sarrabayrouse en el campo de los óxidos delgados y las limpiezas con etanol, la Dra. Francesca Campabadal también en el campo de los óxidos delgados, y los doctores Carlos Domínguez y Josep Montserrat en el apartado de óxidos implantados.

Por último, tengo que agradecer a mi familia, novia y amigos el estímulo y apoyo incondicional que en todo momento me han prestado.

# **PRESENTACIÓN**

Las propiedades semiconductoras del silicio, las excelentes características dieléctricas de su óxido, el  $\text{SiO}_2$ , y la calidad de la interficie óxido/silicio han hecho posible el desarrollo de las tecnologías de circuitos integrados VLSI y ULSI. El conocimiento profundo de la estructura y propiedades del sistema  $\text{SiO}_2$ -Si es, por tanto, fundamental para el desarrollo futuro de la tecnología Microelectrónica.

Las características del sistema  $\text{SiO}_2$ -Si dependen en gran medida tanto del proceso utilizado para su obtención como del estado de la superficie del silicio previo a la oxidación. Pero no sólo eso, sino que otras etapas del proceso de fabricación de un circuito integrado, como son los tratamientos térmicos posteriores o la implantación a través del óxido, también modifican las propiedades de dicho sistema.

Este trabajo está dedicado al estudio de la estructura microscópica del sistema  $\text{SiO}_2$ -Si, donde el óxido ha sido crecido térmicamente, con el fin de relacionar las modificaciones y evolución de la microestructura con los procesos tecnológicos citados anteriormente. Concretamente, hemos centrado nuestra atención en la influencia que diferentes tipos de limpieza del sustrato de silicio tienen sobre la estructura de óxidos muy delgados ( $< 100 \text{ \AA}$ ), y también en el estudio de la degradación estructural de capas de  $\text{SiO}_2$ , inducida por procesos de implantación iónica. Para ello hemos utilizado diversas técnicas de caracterización física y eléctrica, aunque hemos hecho especial hincapié en el desarrollo de aplicaciones de la Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) en la caracterización de materiales amorfos utilizados en Microelectrónica.

En este contexto que hemos introducido previamente, la tesis se estructura de la siguiente manera :

- \* Un primer capítulo de introducción a la estructura y propiedades del sistema  $\text{SiO}_2$ -Si. En él se sientan las bases y los principios del "state of the art" actual acerca del tema. Sobre todo se incide en los dos temas clave que serán estudiados en los capítulos experimentales : influencia de las limpiezas y de los tratamientos térmicos en la estructura de óxidos delgados, y modificación y degradación estructural de óxidos por procesos de implantación iónica.
- \* En el segundo y tercer capítulos se exponen los métodos experimentales de la espectroscopía FTIR desarrollados y aplicados para sistemas multicapa. Se presentan nuevas técnicas de análisis y los programas de simulación de estructuras

multicapa que han sido desarrollados para una mejor interpretación de los espectros. También se exponen los métodos que se han utilizado para la obtención de la función dieléctrica compleja de capas dieléctricas.

\* El capítulo cuarto está dedicado a la caracterización de los óxidos delgados : influencia de las limpiezas, del proceso tecnológico y del procesado térmico en la estructura y propiedades físicas y eléctricas del  $\text{SiO}_2$  y de su interficie con el silicio.

\* En el capítulo quinto se estudian los efectos de la implantación iónica en el  $\text{SiO}_2$ . Hemos atendido especialmente a la evolución del dañado estructural con la dosis de implantación, al estudio de la velocidad de ataque de las capas en soluciones químicas, y se proponen modelos que explican la degradación estructural del sistema.

\* Por último, se exponen las principales conclusiones y logros del trabajo realizado, así como 5 apéndices que completan la información que se da a lo largo de todo el texto.

La numeración de ecuaciones, gráficas, tablas, referencias y páginas se inicia de nuevo al principio de cada capítulo. Por ello, sólo cuando desde dentro de un capítulo se cita alguna de ellas perteneciente a otro capítulo, se antepone en números romanos el capítulo correspondiente.

Barcelona, Febrero de 1993

# **ÍNDICE**

**Agradecimientos**

**Presentación**

**Índice**

## **Capítulo I.- *INTRODUCCIÓN : ESTRUCTURA DEL SiO<sub>2</sub> Y DEL SISTEMA SiO<sub>2</sub> - Si***

I.1.- Aplicaciones del SiO <sub>2</sub> en tecnología microelectrónica .....	I.3
I.2.- Técnicas de formación del sistema SiO <sub>2</sub> -Si.....	I.5
<i>I.2.1 Oxidación térmica.....</i>	<i>I.5</i>
<i>I.2.2 Deposición química y deposición asistida por plasma.....</i>	<i>I.6</i>
I.3.- Cinéticas de oxidación.....	I.7
I.4.- Estructura del SiO <sub>2</sub> .....	I.12
I.5.- El espectro vibracional del SiO <sub>2</sub> .....	I.24
I.6.- Estructura de la interficie SiO <sub>2</sub> -Si.....	I.28
I.7.- La distribución de esfuerzos en la zona cercana a la interficie.....	I.32
I.8.- Influencia de las limpiezas en la estructura.....	I.36
I.9.- Modificación de la estructura del SiO <sub>2</sub> por procesos de irradiación.....	I.38
<i>I.9.1.- Introducción.....</i>	<i>I.38</i>
<i>I.9.2.- Microheterogeneidades.....</i>	<i>I.39</i>
<i>I.9.3.- Defectos puntuales intrínsecos.....</i>	<i>I.39</i>
<i>I.9.4.- Defectos extrínsecos en el SiO<sub>2</sub>.....</i>	<i>I.41</i>
<i>I.9.5.- Defectos complejos en el SiO<sub>2</sub>.....</i>	<i>I.44</i>
I.10.- Métodos de análisis estructural.....	I.45
I.11.- Objetivos y desarrollo de la tesis.....	I.49
I.12.- Referencias.....	I.52

## **Capítulo II.- *TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE ANÁLISIS PARA LA ESPECTROSCOPIA FOURIER EN EL INFRARROJO***

II.1.- Introducción.....	II.3
II.2.- Principios básicos de funcionamiento de un espectrómetro Fourier.....	II.7
<i>II.2.1 El interferómetro de Michelson.....</i>	<i>II.7</i>
<i>II.2.2 Componentes básicos.....</i>	<i>II.8</i>

<i>II.2.3 La medida de espectros de infrarrojo. Resolución.....</i>	II.10
<i>II.2.4 El tratamiento de la señal.....</i>	II.15
<i>II.2.5 Desviaciones de la idealidad.....</i>	II.16
<b>II.3.- Análisis cuantitativo.....</b>	<b>II.20</b>
<i>II.3.1 La Ley de Beer-Lambert.....</i>	II.20
<i>II.3.2 Cálculo de concentraciones de impurezas.....</i>	II.22
<i>II.3.3 Cálculo de la composición química a partir de espectros de IR .</i>	II.28
<i>II.3.4 Substracción espectral.....</i>	II.30
<i>II.3.5 Análisis multicomponente.....</i>	II.31
<i>II.4.6 Medida de grosores e índices de refracción.....</i>	II.32
<b>II.4.- Referencias.....</b>	<b>II.35</b>

### **Capítulo III.- ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA DE CAPAS DIELECTRICAS SOBRE SUBSTRATO DE SILICIO**

III.1.- Introducción.....	III.3
III.2.- Espectroscopía infrarroja de sólidos. Modelos .....	III.4
<i>III.2.1 Absorción en sólidos cristalinos.....</i>	III.4
<i>III.2.2 Absorción en sólidos amorfos.....</i>	III.8
<i>III.2.3 Absorción por portadores libres.....</i>	III.10
III.3.- Simulación de espectros de infrarrojo.....	III.12
<i>III.3.1 El formalismo de la simulación de espectros de multicapas.....</i>	III.12
<i>III.3.2 Aproximaciones analíticas a la óptica de multicapas.....</i>	III.21
<i>III.3.3 Análisis de la geometría en la caracterización de las absorciones.....</i>	III.27
III.4.- Análisis espectral en sustratos de Si con la superficie posterior dispersora.....	III.35
<i>III.4.1 Introducción.....</i>	III.35
<i>III.4.2 Determinación del coeficiente de absorción.....</i>	III.35
<i>III.4.3 Caracterización del daño de la superficie posterior.....</i>	III.37
III.5.- Obtención de las constantes ópticas a partir de medidas fotométricas	III.43
<i>III.4.1 Introducción.....</i>	III.43
<i>III.4.2 Optimización bivalente.....</i>	III.44
<i>III.4.3 Métodos de ajuste ("fitting").....</i>	III.54
III.6.- Referencias.....	III.59

## Capítulo IV.- CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS DELGADOS

IV.1.- Introducción.....	IV.3
IV.2.- Procesos tecnológicos estudiados y características de las muestras....	IV.6
IV.2.1 Tipos de substrato utilizados.....	IV.6
IV.2.2 Procesos de oxidación.....	IV.6
IV.2.3 Procedimientos de limpieza de la superficie del silicio.....	IV.8
IV.2.4 Tratamientos térmicos posteriores al proceso de oxidación....	IV.10
IV.2.5 Resumen de las características de las muestras.....	IV.10
IV.3.- Espesor del óxido y morfología de la interficie.....	IV.13
IV.3.1 El Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) .....	IV.13
IV.3.2 Resultados experimentales .....	IV.15
IV.4.- Estudio y resultados relativos al tipo de oxidación y a la historia térmica de las capas.....	IV.24
IV.4.1 Método de obtención de los espectros de FTIR.....	IV.24
IV.4.2 Resultados.....	IV.25
IV.4.3 Cálculo del estrés promedio en las capas. Resultados.....	IV.28
IV.4.4 Discusión.....	IV.31
IV.4.5 Caracterización eléctrica.....	IV.37
IV.5.- Procesos de limpieza y su influencia en la calidad estructural de las capas.....	IV.38
IV.5.1 Introducción .....	IV.38
IV.5.2 Análisis por Espectroscopía Infrarroja.....	IV.38
IV.6.- Detección del estado de oxidación del silicio mediante XPS.....	IV.43
IV.6.1 Introducción.....	IV.43
IV.6.2 Medida por XPS de la región de subóxidos en la interficie Si-SiO <sub>2</sub> .....	IV.43
IV.6.3 Resultados y discusión.....	IV.46
IV.7.- Análisis de la limpieza basada en un último paso con HF diluido en etanol: caracterización superficial del silicio, y estructural y eléctrica del óxido.....	IV.49
IV.7.1 Introducción.....	IV.49
IV.7.2 Muestras analizadas y equipos experimentales utilizados.....	IV.54
IV.7.3 Caracterización de la superficie del silicio en las muestras 2A.....	IV.55
IV.7.4 Caracterización de la superficie del silicio en las muestras 2B.....	IV.60
IV.7.5 Caracterización eléctrica de los óxidos delgados.....	IV.62
IV.7.6 Caracterización estructural por FTIR .....	IV.64
IV.7.7 Caracterización XPS de los óxidos delgados.....	IV.70
IV.8.- Referencias.....	IV.72

## Capítulo V.- **CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS IMPLANTADOS CON Ar**

<b>V.1.-</b> Introducción .....	V.3
<b>V.2.-</b> Descripción del experimento.....	V.6
<b>V.3.-</b> Energía depositada y distribución de iones implantados en el óxido. Espesores.....	V.9
<b>V.4.-</b> Resultados de los ataques de las muestras implantadas.....	V.15
<b>V.5.-</b> Resultados de infrarrojo de las muestras implantadas.....	V.17
<i>V.5.1. Descripción de los espectros de infrarrojo.....</i>	V.17
<i>V.5.2. Cálculo de los parámetros de la banda <math>TO_3</math> y de su evolución con la dosis.....</i>	V.23
<i>V.5.3. Cálculo de los momentos de la banda <math>TO_3</math> .....</i>	V.25
<i>V.5.4. Presencia de impurezas.....</i>	V.26
<b>V.6.-</b> Análisis de dispersión de la función dieléctrica y cálculo del daño a partir de los resultados de IR.....	V.27
<i>V.6.1. Ajustes de dispersión de la función dieléctrica.....</i>	V.27
<i>V.6.2. Correlación entre el daño y la banda <math>TO_3</math> .....</i>	V.31
<i>V.6.3. El cálculo del número de enlaces rotos.....</i>	V.34
<b>V.7.-</b> Estadística de unidades estructurales en el óxido dañado.....	V.38
<i>V.7.1. Introducción.....</i>	V.38
<i>V.7.2. Estadística de 15 unidades en el óxido dañado.....</i>	V.39
<i>V.7.3. Evolución del daño con la dosis.....</i>	V.43
<i>V.7.4. Asignación de frecuencias a las unidades estructurales.....</i>	V.47
<i>V.7.4. Correlación con los resultados experimentales.....</i>	V.50
<b>V.8.-</b> Resultados de XPS y correlación con el modelo estadístico.....	V.52
<b>V.9.-</b> Recuperación de la estructura con el recocido.....	V.58
<b>V.10.-</b> Referencias.....	V.64

### **Conclusiones**

#### **Apéndice 1**

#### **Apéndice 2**

#### **Apéndice 3**

#### **Apéndice 4**

#### **Apéndice 5**

# **CAPÍTULO I**

## ***INTRODUCCIÓN : ESTRUCTURA DEL SiO<sub>2</sub> Y DEL SISTEMA SiO<sub>2</sub> - Si***

- I.1.-           Aplicaciones del SiO<sub>2</sub> en tecnología microelectrónica**
- I.2.-           Técnicas de formación del sistema SiO<sub>2</sub>-Si**
- I.3.-           Cinéticas de oxidación**
- I.4.-           Estructura del SiO<sub>2</sub>**
- I.5.-           El espectro vibracional del SiO<sub>2</sub>**
- I.6.-           Estructura de la interficie SiO<sub>2</sub>-Si**
- I.7.-           La distribución de esfuerzos en la zona cercana a la interficie**
- I.8.-           Influencia de las limpiezas en la estructura**
- I.9.-           Modificación de la estructura del SiO<sub>2</sub> por procesos de irradiación**
- I.10.-          Métodos de análisis estructural**
- I.11.-          Objetivos y desarrollo de la tesis**

## **I.1 APLICACIONES DEL SiO<sub>2</sub> EN TECNOLOGÍA MICROELECTRÓNICA**

La posición dominante del silicio en el mundo de los dispositivos semiconductores es en gran parte debida a las propiedades únicas del sistema SiO<sub>2</sub>-Si. Las excelentes características que para la realización de máscaras tienen las capas de óxido de silicio condujeron al desarrollo de la tecnología planar y permitieron la fabricación de uniones difusas o implantadas de dimensiones controlables y posiciones predeterminadas. Este hecho capacitó a la tecnología de silicio para reemplazar a la de germanio e hizo posible la tecnología de los circuitos integrados (C.I.). La estructura Si-SiO<sub>2</sub> es también mecánica y químicamente estable, con lo que se utiliza para la obtención de condiciones bien definidas en la superficie del semiconductor y para aislar los dispositivos de los efectos electrostáticos causados por el ambiente.

Existen otros materiales semiconductores que en principio presentan características superiores al silicio. Por ejemplo, el GaAs tiene movilidades mayores y es además un semiconductor de gap directo (lo que lo hace muy útil en aplicaciones como la optoelectrónica). Sin embargo, para ninguno de ellos se dispone de un buen sistema aislante/semiconductor y es un hecho que las tecnologías VLSI y ULSI son tan sólo factibles utilizando silicio como semiconductor y óxido de silicio como aislante.

Además de las aplicaciones de pasivación de superficie, el SiO<sub>2</sub> tiene excelentes propiedades como dieléctrico. La capacidad Metal-Óxido-Si (MOS) permite inducir carga en la región superficial del semiconductor aplicando un voltaje al electrodo metálico. Este efecto se utiliza en el transistor de efecto de campo (MOSFET), que es el dispositivo básico en grandes escalas de integración. La calidad del material y de la interficie cuando el óxido actúa como puerta en transistores MOS ha de ser muy grande. Esta aplicación requiere una alta resistencia a la ruptura dieléctrica, una baja densidad de trampas en la interficie Si-SiO<sub>2</sub>, y una carga fija en el aislante que ha de ser lo más pequeña posible.

Dieléctricos alternativos al SiO<sub>2</sub> deberían tener idealmente una estructura química saturada<sup>1</sup> que los mantuviese libre de defectos, y esto combinado con un gap amplio. El único material parecido al SiO<sub>2</sub> a este respecto es el Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, que combina un gap amplio (5.1 eV frente a los 8.9 eV del SiO<sub>2</sub>) y una constante dieléctrica mucho más grande (7.0 frente a 3.9). Sin embargo, las propiedades de la interficie en el caso del nitruro son

---

<sup>1</sup> Esto significa que el material esté formado por bloques constituyentes de estructura y composición fijas.

deficientes, y su densidad de centros de captura es varios órdenes de magnitud superior.

El sistema Si-SiO<sub>2</sub> ha sido objeto de una investigación exhaustiva durante los últimos 30 años. Aun así, existen todavía aspectos referentes a la estructura del óxido y de la interficie que no se comprenden totalmente. El conocimiento de la estructura interfacial se hace cada vez más importante conforme avanza la reducción de las dimensiones de los dispositivos. Por ejemplo, un caso crucial es el de los óxidos delgados (< 100 Å) utilizados como puerta en dispositivos MOS ULSI, que trabajan en las mismas condiciones de polarización que los de tecnologías predecesoras y están por tanto sometidos a niveles de estrés eléctrico y térmico más elevados.

## **1.2 TÉCNICAS DE FORMACIÓN DEL SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-Si}$**

Las propiedades del óxido de silicio dependen del proceso tecnológico de fabricación. Se han desarrollado muchas técnicas para la formación de capas de óxido, algunas de las cuales explicamos resumidamente a continuación.

### **1.2.1 Oxidación térmica**

Es uno de los procesos más ampliamente utilizados por la alta calidad del óxido y de la interficie conseguidos [1-5]. La oxidación se ha de llevar siempre a cabo en ambientes ultrapuros, sin contaminantes. Varias fuentes posibles de contaminación son  $\text{H}_2\text{O}$ , hidrocarburos y  $\text{H}_2$  [9]. Las temperaturas de oxidación oscilan entre 600 y 1200 °C. La oxidación se puede llevar a cabo i.- en atmósfera de  $\text{O}_2$  seco, o ii.- en atmósfera con vapor de agua (oxidación húmeda).

i.- En la oxidación seca el ambiente suele ser  $\text{O}_2$ , aunque es frecuente la adición de pequeñas cantidades de F ó Cl, lo cual aumenta la velocidad de oxidación influye positivamente en las características eléctricas de los dispositivos. Es el método de oxidación preferido para óxidos de puerta debido a la elevada calidad de la interficie, la gran reproducibilidad y el preciso control del espesor. El control del espesor es imprescindible sobre todo en óxidos delgados, y se puede mejorar diluyendo el  $\text{O}_2$  en un gas inerte, por ejemplo  $\text{N}_2$  o Ar, trabajando a bajas presiones, o reduciendo la temperatura de oxidación [6-8]. Sin embargo, las capas crecidas a baja temperatura presentan óxidos densificados y bajas calidades de interficie [11].

Una alternativa reciente del crecimiento de óxidos delgados es la técnica RTO (Rapid Thermal Oxidation), que consiste en el calentamiento del silicio en el ambiente oxidante por medio de potentes lámparas halógenas [10]. Este proceso concilia los dos puntos clave del crecimiento de óxidos delgados : alta temperatura de crecimiento ( $> 1000$  °C) y un tiempo corto de oxidación (unas decenas de seg.). Además es un proceso limpio dado que las paredes del reactor permanecen frías.

Un recocido del óxido es necesario en ocasiones (cuando la temperatura de oxidación es baja, por ejemplo) para obtener una interficie Si- $\text{SiO}_2$  satisfactoria, ya que elimina parte de las tensiones que se producen por el acomodamiento entre las dos estructuras.

ii.- En la oxidación húmeda el ambiente es vapor de agua, o una mezcla de O<sub>2</sub> y vapor de agua. La difusión de la molécula de agua en el óxido ya formado es mucho más rápida que la difusión de la molécula de oxígeno, y el ritmo de crecimiento es mayor. La obtención por ejemplo de 3000 Å de óxido a 1100 °C requiere 270 min. en O<sub>2</sub> y tan solo 15 min. en H<sub>2</sub>O. Es el método utilizado para el crecimiento de óxidos de campo gruesos y de óxidos para pasivación. La calidad eléctrica y estructural del óxido es peor en este caso [12].

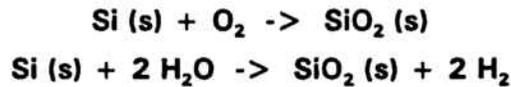
### **1.2.2 Deposición química y deposición asistida por plasma**

El óxido crece en estas técnicas por deposición después de la reacción química entre dos gases que forman el ambiente, por ejemplo SiH<sub>4</sub> y O<sub>2</sub> (CVD, Chemical Vapour Deposition) [13]. Otros métodos de deposición química son la evaporación, "sputtering" y la oxidación anódica [2,5]. Los óxidos depositados se utilizan principalmente para pasivación, donde la calidad de la interficie y la calidad eléctrica del óxido no son de importancia fundamental. Presentan por otro lado la ventaja de realizarse a una temperatura más baja, con lo que su influencia en otras etapas tecnológicas es más reducida.

En la deposición asistida por plasma el óxido se deposita después de una descarga en una mezcla de gases a presiones entre 0.01 y 1 Torr. Las especies ionizadas se depositan sobre el sustrato, que se coloca en uno de los electrodos [14]. Frecuentemente se obtienen óxidos subestequiométricos, SiO<sub>x</sub>, de baja calidad, siendo la ventaja principal de este método es la baja temperatura (< 400 °C) de procesado.

### 1.3 CINÉTICAS DE OXIDACIÓN

Debido a que la superficie del silicio tiene una alta afinidad por el oxígeno, una capa de óxido se forma rápidamente cuando el silicio se expone a un ambiente oxidante. Las reacciones químicas que describen la oxidación térmica del silicio en oxígeno y en vapor de agua vienen dadas por :



El proceso básico implica que los electrones de valencia se comparten entre el Si y el O, siendo la estructura del enlace Si-O parcialmente iónica (40 %) y parcialmente covalente (60 %). Durante el curso del proceso de oxidación, la interficie Si-SiO<sub>2</sub> se mueve hacia dentro del Si, el volumen se expande, y si nos basamos en los pesos moleculares y densidades del Si y del SiO<sub>2</sub>, resulta que para crecer un grosor de óxido  $x$  se consume una capa de silicio de espesor  $0.44 x$ .

La cinética de oxidación del modelo de Deal y Grove [15], aunque no da una descripción completa del proceso de oxidación, proporciona un marco de referencia para modelos más generales. La ecuación que propusieron modeliza la oxidación como dos procesos en serie : en primer lugar una difusión de las especies oxidantes a través de la capa ya formada, y en segundo lugar la reacción química en la interficie ( $k_r$  es la constante de reacción),

$$\frac{x^2}{k_p} + \frac{x}{k_L} = t + \tau \quad (1)$$

Si  $\Omega$  es el volumen de óxido formado por cada oxígeno, y  $C$  es la concentración de oxidante en la superficie libre del SiO<sub>2</sub>, las constantes lineal,  $k_L$ , y parabólica,  $k_p$ , de la ecuación (1) se expresan :

$$\begin{aligned}k_L &= \Omega k_r C \\ k_p &= 2 \Omega D C\end{aligned} \quad (2)$$

$\tau$  es una constante que da cuenta del óxido nativo inicial. Para pequeños espesores  $x$ ,  $x \approx k_L (t + \tau)$ ; este es el régimen lineal, donde el control de la cinética viene dado por la reacción de superficie. Para tiempos de oxidación grandes  $x^2 = k_p t$ , que es la ley parabólica. La comparación entre los resultados experimentales y los del modelo es sencilla

si se dibuja la dependencia entre el inverso de la velocidad de crecimiento  $dt/dx$  y el espesor de óxido, es decir,

$$\frac{dt}{dx} = \frac{1}{k_L} + \frac{2x}{k_p} \quad (3)$$

con lo cual, cualquier desviación de la dependencia lineal de  $dt/dx$  con  $x$  significa la no validez de la ecuación.

El modelo de Deal y Grove se ajusta a los resultados experimentales de muchos autores (principalmente en oxidación húmeda), pero falla en los siguientes regímenes : espesores de óxido menores de 400 Å en oxidación seca, y temperaturas de oxidación inferiores a 960 °C [7] (figura 1a). Según los datos de Massoud et al. [16] el régimen de crecimiento inicial es más rápido que los valores deducidos de la extrapolación lineal (figura 1b); y proponen un modelo en el que la constante de reacción en la interficie decrece a medida que el espesor de óxido crece. Muchas otras hipótesis han sido presentadas para interpretar este régimen inicial rápido, como la existencia de "canales" o "poros" por los que el oxígeno difunde más rápido [17]; a medida que el óxido crece los canales se distorsionan y el ritmo de oxidación decrece.

El modelo de crecimiento de óxidos delgados mayormente aceptado hoy día es el propuesto por Fargeix et al. [18,19] y por Tiller [20], quienes explicaron el cambio de pendiente de  $dt/dx$  asumiendo que el óxido contiene una capa "bloqueante" de unos centenares de Å cerca de la interficie, y que ésta posee una constante de difusividad más pequeña que el resto del óxido. La reacción en sus primeros estadios no es controlada entonces por la reacción de superficie, sino por la difusividad en esta capa. No tiene por tanto sentido el régimen de control por reacción en la superficie, sino que la oxidación está siempre limitada por la difusividad de las especies (figura 2a). Fargeix [19] y otros [24-26] han mejorado este modelo considerando que esta menor difusividad efectiva es debida a grandes valores de esfuerzos de tipo compresivo en la región cercana a la interficie Si-SiO<sub>2</sub>. Las tensiones son consecuencia de la adaptación entre ambos materiales, y el valor extrapolado en la interficie puede tomar valores tan altos como  $4.5 \times 10^9$  dinas/cm<sup>2</sup> [18] (figura 2b). La distribución de tensiones en función de la distancia a la interficie es entonces calculada a partir del modelo de relajación viscoelástico de Maxwell [79-81].

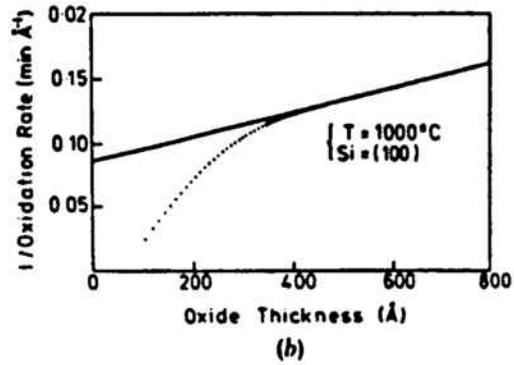
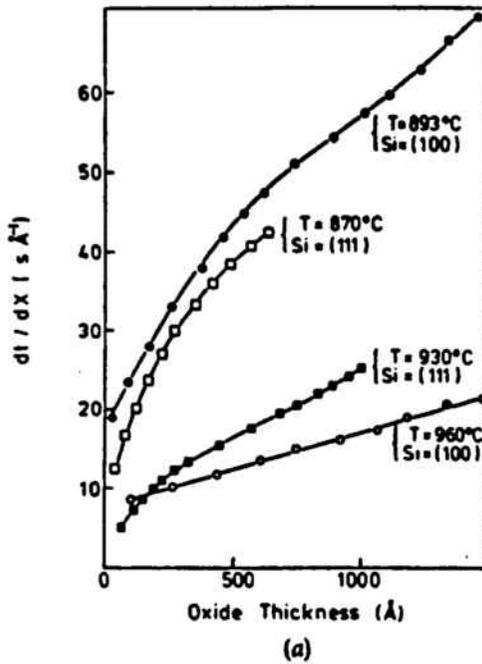
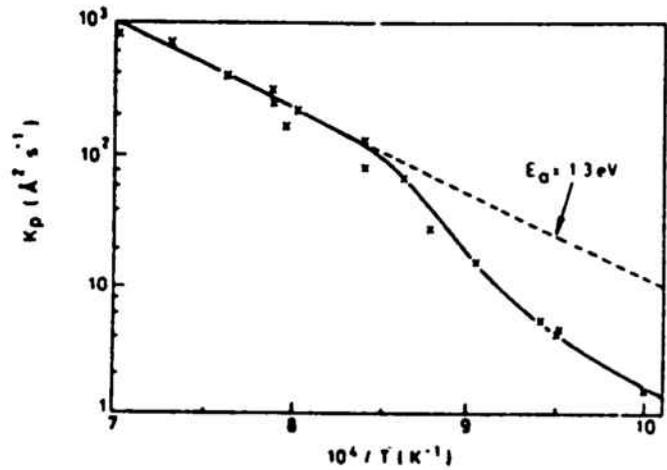
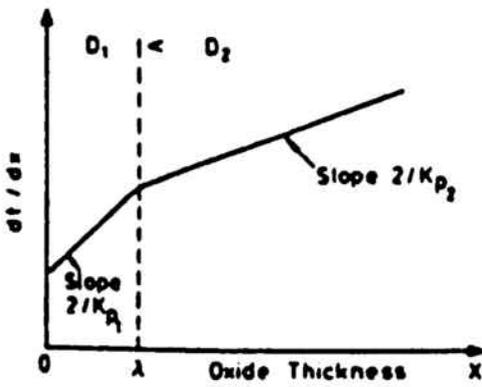


Figura 1. Inverso de la velocidad de oxidación como función del espesor del óxido. (a) Según los datos de Hopper [7] y (b) según los datos de Massoud [16].



(a)

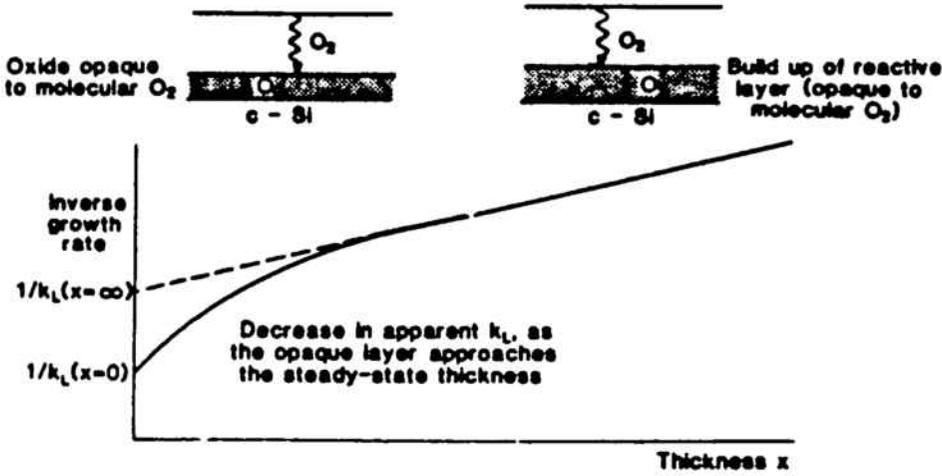
(b)

Figura 2. (a) Inverso de la velocidad de oxidación y la región cercana a la interficie con un coeficiente de difusividad menor. (b) Constante parabólica en función de  $10^4/T$ . La curva sólida es la que se obtiene teóricamente suponiendo un máximo de tensión en la interficie de  $4.5 \times 10^{10}$  dyn/cm<sup>2</sup>.

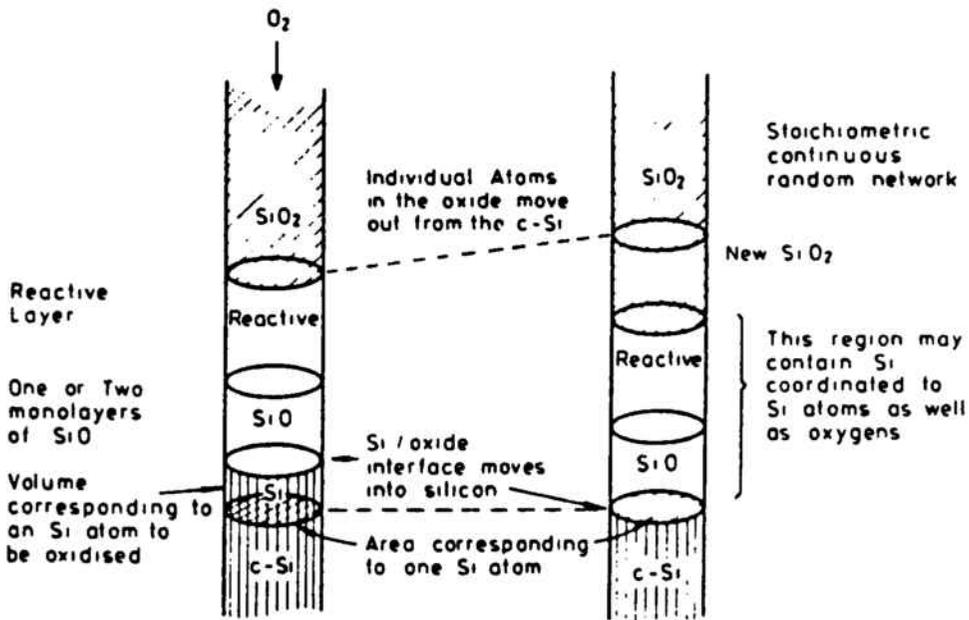
Los recientes resultados de Bjorkman y Lucovsky [21,22] apoyan que el coeficiente de difusión de las especies oxidantes depende de la tensión local en el óxido. Según esta interpretación, el coeficiente de difusión dependería del grosor de óxido crecido, y el "recocido" de las capas intermedias de óxido durante el crecimiento produce una relajación de la estructura, y consiguientemente un aumento de la difusividad.

Mott, Stoneham y otros [27] abogan también por la existencia de una capa intermedia cercana a la interficie con una difusividad menor, aunque indican que no es una mera compresión o distribución de esfuerzos lo que la caracteriza. A partir del estudio de la cinética de oxidación con trazadores radiactivos (<sup>18</sup>O) propusieron un modelo que, comenzando desde el silicio, establece la existencia de una capa de óxido subestequiométrico y a continuación una capa "reactiva" de SiO<sub>2</sub> que la molécula de oxígeno no puede atravesar. Llegada a este punto, la molécula de O<sub>2</sub> se disocia en oxígeno atómico que pasa entonces a formar parte de la red ocupando vacantes de oxígeno, enlaces Si-Si, formando radicales peróxidos, etc. (figuras 3a y 3b). Según estos autores, esta capa reactiva tiene composición estequiométrica, pero estructuralmente es distinta al resto del óxido : se trata de un óxido densificado, con una estructura más cerrada (anillos tetraédricos que se cierran con 2 o 3 componentes) y con la presencia de gran cantidad de vacantes, intersticiales y otros tipos de defectos.

En el caso especial de óxidos muy delgados (<50 Å), el óxido está formado exclusivamente de la capa subestequiométrica y la reactiva. El mecanismo de difusión intersticial de la molécula de O<sub>2</sub> es despreciable en este caso, y es el mecanismo de incorporación del oxígeno atómico el que contribuye al crecimiento [27]. En capas tan delgadas como éstas, los electrones pueden fácilmente pasar por túnel a través del óxido, y las especies ionizadas que resultan contribuyen también al crecimiento del óxido. Lie et al. [23] han propuesto un mecanismo basado en el transporte de las especies cargadas a través de un campo eléctrico que primero las acelera y a continuación las detiene.



(a)



(b)

Figura 3. (a) Representación de  $dt/dx$  mostrando las dos regiones y la difusión de las especies a través del óxido. (b) Se muestra una columna cuya área corresponde a un átomo de silicio, antes y después de la oxidación por una molécula de oxígeno.

## 1.4 ESTRUCTURA DEL SiO<sub>2</sub>

La unidad básica de todas las estructuras del óxido de silicio (excepto la estishovita) es el tetraedro SiO<sub>4</sub>, en el que el silicio central, con hibridación sp<sup>3</sup>, tiene sus orbitales de valencia dirigidos hacia los 4 vértices que están ocupados por átomos de oxígeno. La estructura esquemática se presenta en la figura 4. En su forma cristalina, el SiO<sub>2</sub> puede presentarse en diferentes variedades alotrópicas que dependen de la presión y de la temperatura de crecimiento (figura 5). Cada una de ellas está caracterizada por el tipo de estructura, la longitud del enlace Si-O y el ángulo de enlace Si-O-Si (Apéndice 1 : datos relativos al SiO<sub>2</sub> cristalino y amorfo). En estas variedades cristalinas, los tetraedros se unen formando una red regular de anillos, con 6 o 4 miembros. Cuanto más cerrado es el ángulo Si-O-Si, más denso es el empaquetamiento de la estructura, y mayor la densidad, dando lugar a anillos con menos miembros. Las propiedades que dependen de la densidad, como el índice de refracción, se observa que varían de una forma alotrópica a otra (figura 6).

En el SiO<sub>2</sub> amorfo (a-SiO<sub>2</sub>) el ángulo intratetraedral conserva el valor aproximado de 109.5°, pero el ángulo intertetraedral determinado por las unidades Si-O-Si varía dentro de un rango bastante amplio, como se deduce de los estudios estructurales de difracción de rayos X. Los análisis de difracción de rayos X más precisos realizados hasta la fecha son los de Mozzi y Warren [28], y de ellos se obtiene una distribución de ángulos que se extiende entre 110° y 180°, con una media de 144°. En la figura 7 presentamos la distribución angular del óxido vítreo y de algunas especies cristalinas según las referencias [28-30]. El valor de la distancia de enlace Si-O en el a-SiO<sub>2</sub> toma el valor aproximado de 1.62 Å, similar al de las formas cristalinas.

La obtención de parámetros estructurales de un material amorfo a partir de los patrones de difracción, es mucho más complicado que para un material cristalino, pues los diagramas son sólo una representación 1D de la estructura 3D del material. La información que se obtiene de ellos es la función de distribución radial promediada en todas direcciones (RDF, Radial Distribution Function),  $RDF(r) = 4 \pi r^2 n(r)$ , donde  $n(r)$  es el número de centros atómicos por unidad de volumen a una distancia  $r$  de un átomo dado.  $n(r)$  se obtiene a partir de la Transformada de Fourier de la distribución de intensidades del diagrama de difracción del material [29-31]. La figura 8 ilustra esquemáticamente como son las RDF para un cristal, un vidrio y un gas.

Estos estudios experimentales demuestran que el SiO<sub>2</sub> amorfo difiere del cuarzo cristalino en la pérdida del orden cristalino a largo alcance (LRO, Long Range Order),

mientras que la estructura a corto alcance (SRO, Short Range Order)<sup>1</sup>, intratetraedral, es la misma [32]. Es decir, la estructura local de vecinos más cercanos a un silicio dado, es la misma tanto en las formas cristalinas como en el material amorfo. Esta similitud local es un resultado constante en todo tipo de experimentos : los defectos típicos del cristal también se encuentran en el a-SiO<sub>2</sub>, y la densidad de estados vibracional y electrónica e incluso la respuesta vibracional en el infrarrojo, Raman, etc, presentan los mismos rasgos diferenciales.

Un factor importante en este contexto es la carga efectiva asociada a cada átomo en el SiO<sub>2</sub>. Para un SiO<sub>2</sub> completamente covalente, la carga neta en exceso de cada átomo sería cero. Para un óxido completamente iónico, la carga en exceso neta de cada oxígeno sería -2, y de cada silicio +4. La situación real no es ninguna de las dos, sino que está en alguna posición intermedia. Se han efectuado numerosos cálculos para determinar la transferencia neta de carga [33,34], y parece ser que para el oxígeno el exceso de carga es de cerca de un electrón por átomo (40 % de ionicidad aproximadamente). El que el SiO<sub>2</sub> sea un material parcialmente iónico tiene una importancia fundamental en la interpretación de sus propiedades ópticas (existencia de modos longitudinales y transversales ópticos) [35,36].

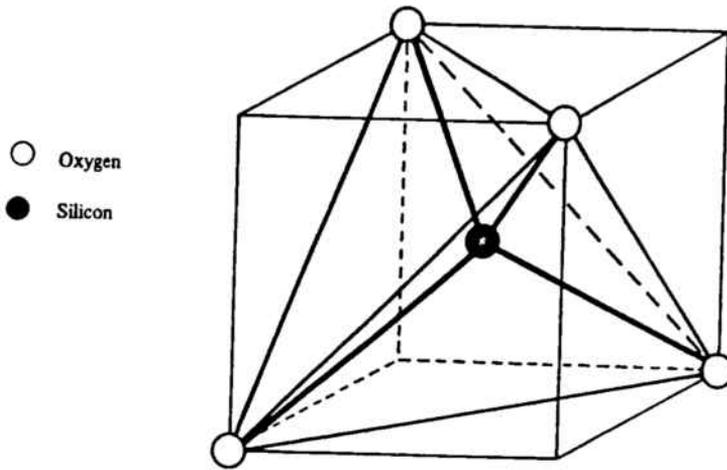
Por desgracia poco más se sabe con certeza del SiO<sub>2</sub> amorfo más allá de su SRO. Parafraseando a Zachariasen en su artículo de 1932 [41] podríamos decir que hemos de admitir que no sabemos prácticamente nada acerca de la estructura de los sólidos amorfos<sup>2</sup>. No obstante, mucho se ha avanzado desde entonces hasta hoy con la proposición y "test" experimental de modelos estructurales para ciertos sólidos desordenados, aunque todavía hoy no existe una teoría general del estado sólido amorfo.

---

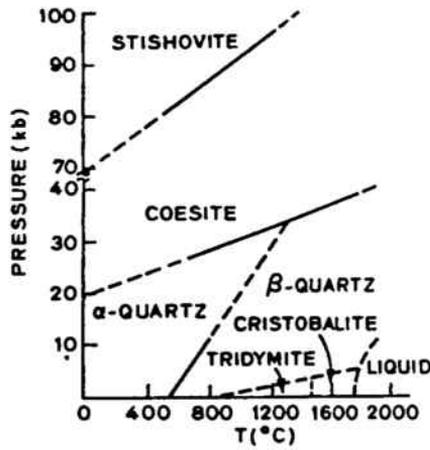
<sup>1</sup> El orden a corto alcance (SRO, Short Range Order) describe el enlace con los vecinos más cercanos, distancias de enlace y ángulos, sobre una distancia de algunos Å. El orden intermedio (IRO, Intermediate Range Order) describe la conexión entre las unidades básicas, como son los tetraedros en el SiO<sub>2</sub>, y la formación de anillos cerrados entre unidades y estructuras correlacionadas hasta una distancia de unos pocos nm. El orden a largo alcance (LRO, Long Range Order) considera la posibilidad de existencia de microestructuras cristalinas. El orden global (GRO, Global Range Order) considera la posibilidad de cristalinidad y homogeneidad sobre toda la muestra.

<sup>2</sup> Zachariasen comienza su clásico artículo "The Atomic Arrangement in Glass" con la frase : "It must be frankly admitted that we know practically nothing about the atomic arrangement in glasses" [41].

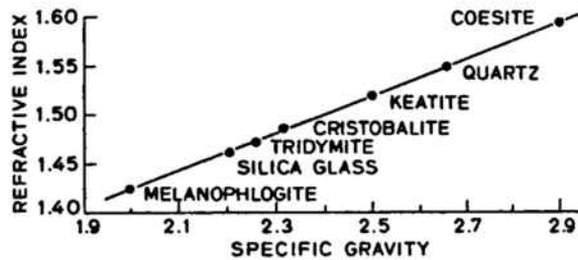
**Introducción : Estructura del  $\text{SiO}_2$  y del sistema  $\text{SiO}_2$ -Si**



**Figura 4. La unidad estructural básica del  $\text{SiO}_2$  (tetraedro centrado en el Si)**



**Figura 5. Diagrama de fases Presión-Temperatura del  $\text{SiO}_2$**



**Figura 6. Índice de refracción del  $\text{SiO}_2$ , en función de la densidad para las diferentes fases.**

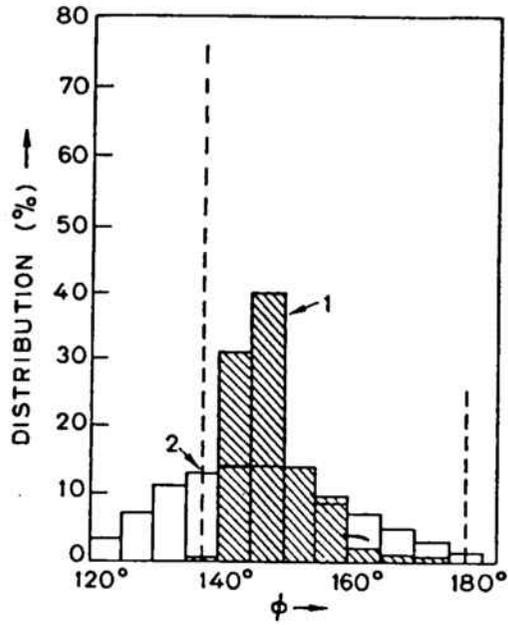


Figura 7. Distribución de ángulos Si-O-Si (1) para la tridimíta según [29], (2) para el  $\text{SiO}_2$  amorfo según [30], y para la cristobalita las líneas de trazos verticales.

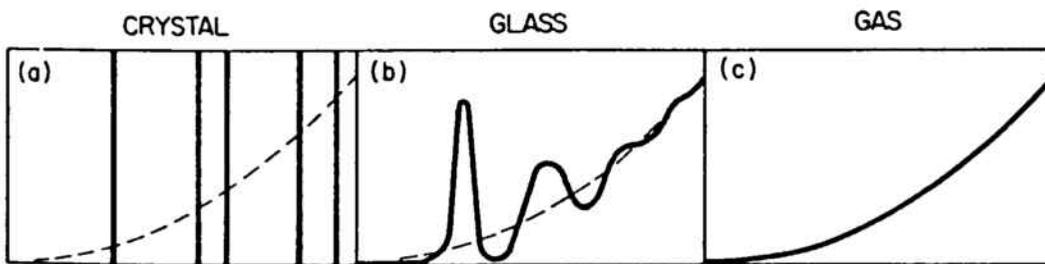


Figura 8. Dibujos esquemáticos de la función de distribución radial (RDF) de un sólido cristalino, un sólido amorfo y un gas.

Hemos visto ya que todas las fases cristalinas del SiO<sub>2</sub> comparten la microestructura de unidades tetraedrales centradas en el silicio. Yendo un poco más allá del SRO podemos decir que lo que cambia entre ellas es el modo de interconexión de estas unidades (IRO). En el caso de  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> existen dos modelos "conceptuales"<sup>1</sup> de estructura antagónicos, que comparten los mismos elementos de SRO y que hacen hipótesis acerca del IRO y LRO :

**i.- Modelo de microcristales o paracristales.** Establecido en 1921 por Lebedev [37] y extendido por Valenkov [38] y Phillips [39,40]. En él se postula que la tendencia del SiO<sub>2</sub> a formar una estructura vítrea puede ser explicada asumiendo que "microclusters" o granos de diferentes fases cristalinas del SiO<sub>2</sub> están presentes en el material, y que esta estructura desorientada inhibe la cristalización. Estos microcristales se suponen embebidos en una matriz con una alta concentración de defectos. Los granos se consideran bastante mayores que una celda unidad, pero de dimensiones suficientemente pequeñas para que las líneas de difracción de Bragg sean indetectables.

**ii.- "Continuous Random Network" (CRN).** Establecido como marco conceptual por Zachariasen en 1932 [41], y extendido por Warren et al. [42] en 1936 (figura 9). Es un modelo de estructura homogéneo<sup>2</sup> en oposición al anterior, donde las conexiones entre las unidades SRO son aleatorias, con valores angulares pertenecientes a una distribución no especificada. No son estructuras aleatorias en el sentido estadístico de la palabra, ya que tienen un grado considerable de orden a corto alcance. La mejor descripción del modelo de Zachariasen-Warren (ZW) es a través de sus elementos de SRO, IRO, LRO y GRO, para los que establecemos la nomenclatura de la figura 10 :

---

<sup>1</sup> Según la nomenclatura establecida por Galeener en [32], un modelo conceptual de estructura es un modelo general, en el que sólo se establecen ciertas características como la topología y conectividad. Los detalles cuantitativos vienen determinados por los modelos específicos y aproximados, que son los que se comparan con la experiencia. Todo modelo específico o aproximado se define dentro del marco de un modelo conceptual.

<sup>2</sup> El modelo CRN se considera homogéneo en el sentido en que la no correlación entre posiciones atómicas se produce gradualmente conforme la separación aumenta, y no abruptamente como en el modelo de microcristales al atravesar una frontera de grano.

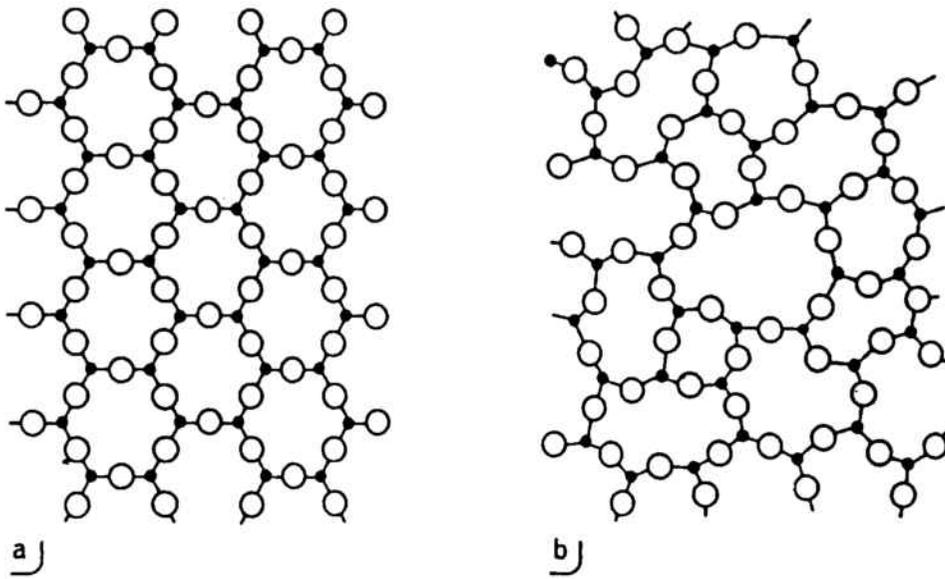


Figura 9. Representaciones bidimensionales de a.- la red "perfecta" del cuarzo, y b.- la estructura CRN (Continuous Random Network). Los círculos negros representan átomos de Si y los blancos de O.

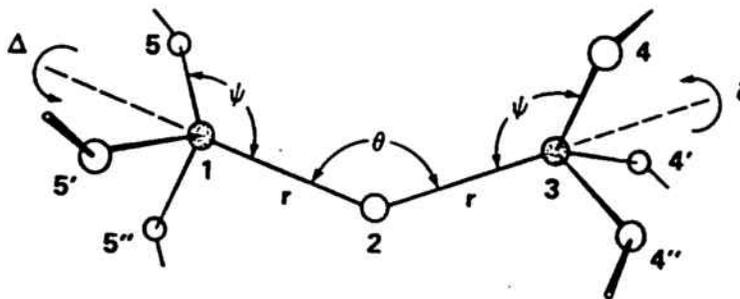


Figura 10. Orientación relativa de dos tetraedros adyacentes que comparten vértices en el  $\text{SiO}_2$  amorfo. Cada átomo de Si está rodeado de 4 átomos de O, y cada uno de ellos hace de puente hacia un tetraedro adyacente. El ángulo intertetraedral  $\theta$  se considera un elemento de SRO, mientras que los ángulos diédricos  $\Delta$  y  $\delta$  dan la orientación angular del tetraedro alrededor de los enlaces puentes O-Si relativos al plano Si-O-Si, y se consideran elementos de IRO.

**SRO :**

- sólo átomos de Si y O (no impurezas)
- sólo enlaces Si-O (orden químico)
- distribución unimodal estrecha de longitudes de enlace  $r_0$  con máximo a 1.61 Å
- cada silicio está enlazado tetraédricamente a 4 oxígenos
- distribución unimodal estrecha de ángulos  $\Phi$  entre O-Si-O centrada a 109.5°
- distribución unimodal *ancha* de ángulos  $\theta$  (unidad Si-O-Si) centrada a 144°
- los valores de  $r_0$ ,  $\theta$ ,  $\Psi$  se suponen no correlacionados (es decir, no existen anillos cerrados regulares)

**IRO :**

- los tetraedros comparten sólo vértices, no aristas ni caras
- existe una distribución aleatoria plana de ángulos diédricos  $\delta$  y  $\Delta$ , que no están correlacionados entre sí ni con ningún otro

**LRO :**

- no existe LRO morfológico ni tampoco cristalino.

**GRO :**

- la red es continua (no hay enlaces rotos), isotrópica, y la densidad macroscópica debe ser la del material real.

El modelo específico ZW (no el CNR) falla al describir el óxido real en tanto que no tiene en cuenta la existencia de defectos puntuales, enlaces rotos, pérdida ocasional de orden químico y tampoco la posible correlación de los parámetros angulares de la estructura. De hecho, experimentalmente se observa esta correlación en forma de anillos regulares de tetraedros; en definitiva, el principal defecto es que se consideran pocos elementos en el IRO. Otra circunstancia remarcable es que un modelo dado de estructura amorfa no es único en el sentido en que un ajuste correcto con los datos experimentales, de RDF o vibracionales por ejemplo, pueden darlo dos modelos diferentes.

La estructura real contiene probablemente componentes de los dos modelos. Los datos experimentales no permiten decidir definitivamente entre los dos modelos

conceptuales para la estructura del óxido, aunque el modelo CNR-ZW es el más ampliamente aceptado, sobre todo cuando se mejora estableciendo cierta correlación entre los ángulos de enlace a una escala de 10-20 átomos. El modelo de los microcristales no explica bien las RDF observadas, y predice una densidad más baja que la real, de la cual es reponsable el "tejido conectivo" entre microcristales. En el límite de microcristales de tamaño celda unidad, los dos modelos coinciden.

En el espíritu del CRN, diferentes autores han presentado modelos detallados de la estructura y modelos aproximados del SiO<sub>2</sub> amorfo, que permiten el cálculo de la estructura de bandas y de la densidad de estados vibracionales del material, magnitudes directamente correlacionables con los resultados experimentales. Podemos citar los más importantes :

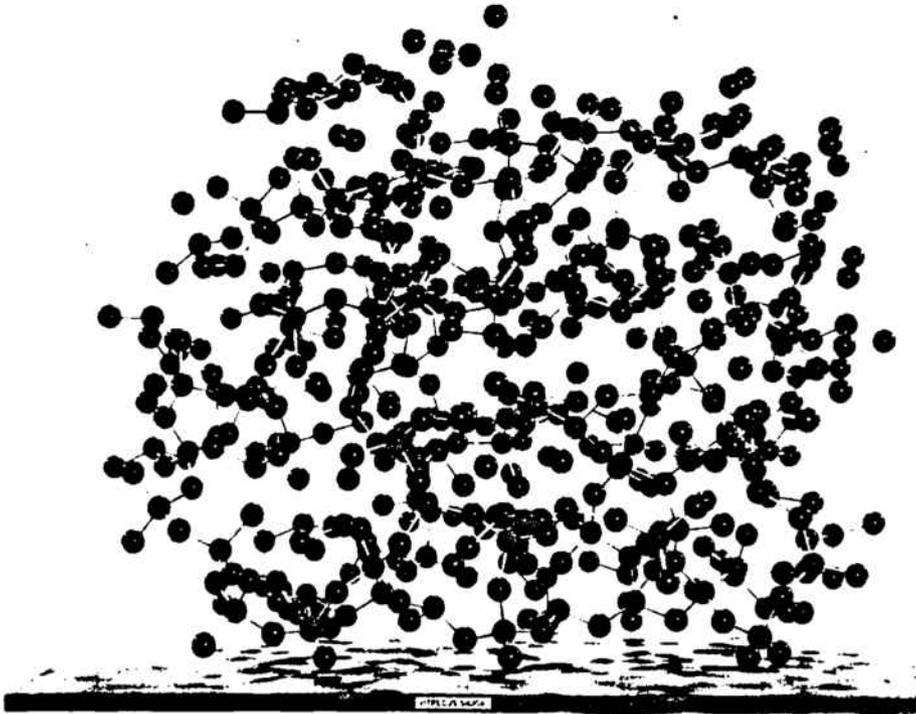
i.- **Modelo de la molécula aislada.** Fue propuesto por Lucovsky y Martin [43] para la interpretación del espectro vibracional del óxido. Este modelo supone el material como si fuese una colección de moléculas SiO<sub>4</sub> y OSi<sub>2</sub> desacopladas, para las cuales se calculan los modos de vibración suponiendo únicamente fuerzas centrales ("stretching"). Experimentalmente se verifica que son estos modos los que contribuyen al espectro vibracional del óxido. Este modelo tiene éxito como primera aproximación, ya que las vibraciones en materiales amorfos están fuertemente localizadas.

A. Lehmann et al. [44] han tratado el mismo problema, pero introduciendo en el cálculo las constantes de flexión ("bending", valor  $\alpha = 100$  N/m) del enlace Si-O además de las de tensión ("stretching", valor  $\beta = 600$  N/m). Estos autores calculan mediante el método de las funciones de Green la densidad de estados vibracionales, suponiendo una cierta dispersión en los ángulos de enlace de las unidades Si-O-Si (CRN). Teniendo en cuenta el momento dipolar de los enlaces y su variación con el tipo de vibración, calculan la parte imaginaria de la función dieléctrica. Esta última es directamente comparable con los experimentos de espectroscopía infrarroja.

Los modos de vibración que se obtienen son los rocking (TO<sub>1</sub>), bending (TO<sub>2</sub>) y stretching (TO<sub>3</sub>) de la unidad Si-O-Si. De sus cálculos [44] se deducen expresiones analíticas entre las frecuencias de vibración, las constantes de fuerza y el ángulo de enlace, que para el modo más intenso de vibración, TO<sub>3</sub> es :

$$\omega_{TO3} = \left[ \frac{2}{m} (\alpha \sin^2 (\theta/2) + \beta \cos^2 (\theta/2)) \right]^{1/2} \quad (4)$$

ii.- **Modelo de Bell y Dean.** Los modelos de Bell y Dean [45] para el SiO<sub>2</sub> amorfo consisten en estructuras "ball and stick" construidas a mano y que contienen unos miles de átomos (figura 11). Las coordenadas espaciales de los átomos se miden entonces mediante estereofotografía. El modelo es antropomórfico en el sentido en que tiene la forma que inconscientemente le da su constructor. La RDF calculada es muy similar a la experimental (figura 12), lo que animó a los autores a realizar otros cálculos a partir del modelo. La densidad de estados vibracionales del "cluster" o agrupación de átomos, resulta también estar en buen acuerdo cualitativo con la obtenida por Galeener et al. [46,47] en sus experimentos de difracción de neutrones (figura 13), e incluso los espectros de absorción infrarroja y de espectroscopía Raman calculados, están en acuerdo cualitativo con los experimentales.



*Figura 11. Modelo de bolas CRN de Bell y Dean [45], simulando la estructura del SiO<sub>2</sub> amorfo.*

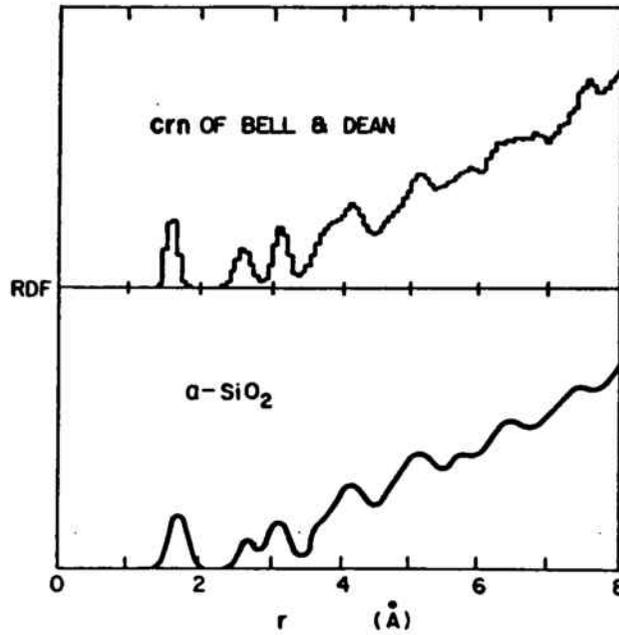


Figura 12. Comparación entre la RDF calculada por Bell y Dean [45] y la RDF experimental obtenida a partir de difracción de rayos X.

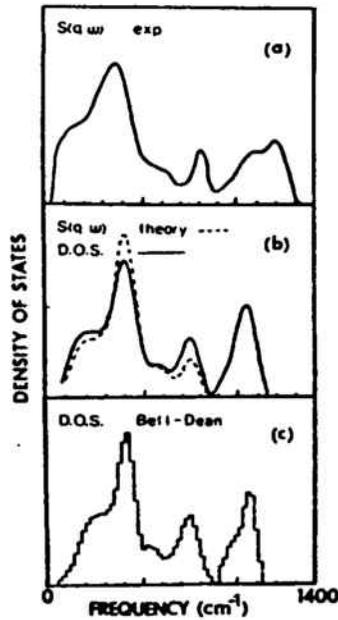
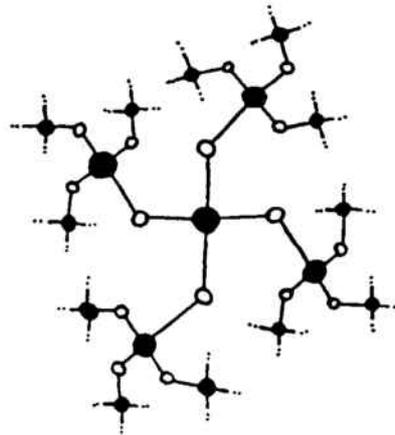


Figura 13. Comparación entre las densidades vibratorias de estados (DOS) calculadas y experimentales obtenidas a partir de experimentos de difracción de neutrones. (a) DOS experimental. (b) Las dos curvas corresponden a la red de Bethe con diferentes condiciones de contorno. (c) DOS obtenida por Bell y Dean [45] a partir de su modelo de bolas.

iii.- **Modelos computacionales de superceldas.** En estos modelos se utilizan parte o todos los elementos SRO, IRO y LRO que antes hemos establecido para el modelo CRN [48,49]. Imponiendo ciertas restricciones y dejando grados de libertad dinámicos a la estructura (simulación molecular dinámica por métodos de Monte Carlo), se genera por ordenador una supercelda amorfa de varios miles de átomos, que luego se extiende periódicamente en las 3 dimensiones. Estos modelos han tenido éxito principalmente en la explicación de la transición líquido  $\leftrightarrow$  amorfo.

iv.- **Modelos analíticos.** El modelo de Sen y Thorpe [50], uno de los primeros en considerar la estructura completa y no simplemente un pequeño agregado, es analítico y considera un número infinito de átomos, pero sólo tiene en cuenta las fuerzas centrales ("stretching"). No asume nada en cuanto a la distribución de ángulos intertetraedrales ni ángulos diédricos, pero es un modelo aceptable en cuanto a que se deducen de forma sencilla y analítica aproximaciones a la densidad de estados para las vibraciones stretching más importantes.

El modelo de la red de Bethe [51], figura 14, es un intento de aproximación matemática sencilla en la que la estructura de enlaces es arborescente, y por tanto no existen anillos de enlaces. El modelo presenta una superficie infinita. Esta aproximación permite calcular numéricamente la densidad de estados vibracionales y la función dieléctrica, siendo los resultados sorprendentemente buenos para un modelo tan simple. En la figura 13 se dibujan las densidades de estados comparadas con la experimental y la de Bell y Dean. La red de Bethe también da buenos espectros sintéticos de Raman e infrarrojo, como los presentados en las figuras 15a y 15b [52,53].



*Figura 14. Topología de la red de Bethe. En negro los átomos de Si.*

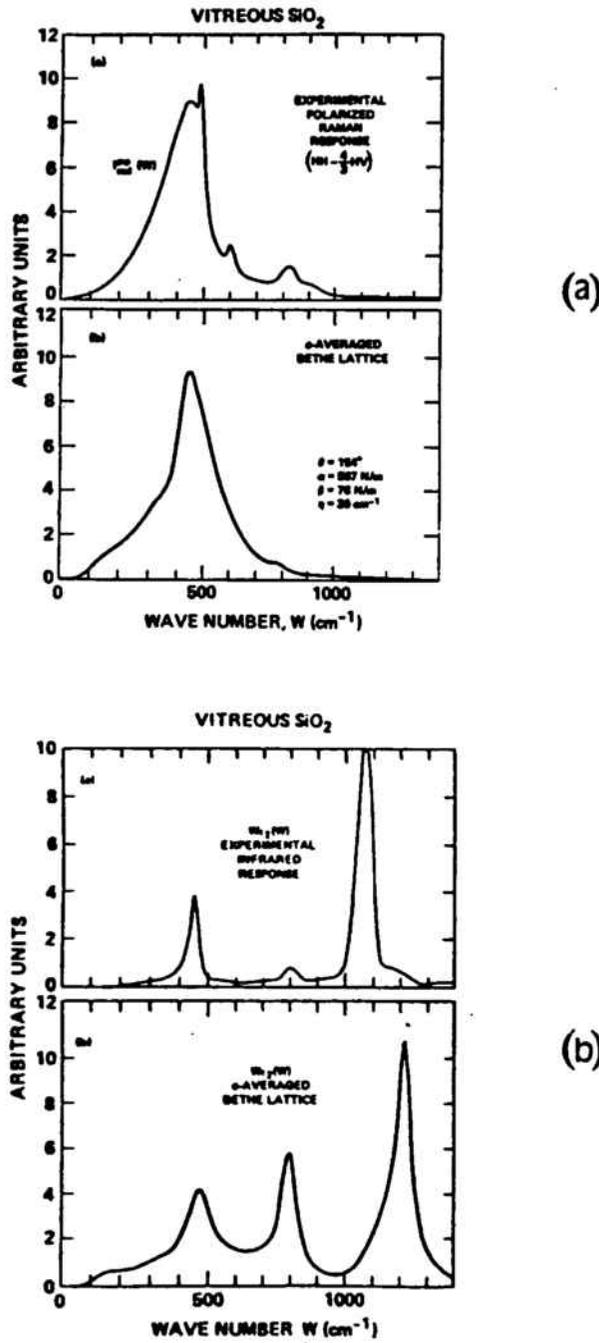


Figura 15. (a) Comparación entre los espectros experimentales de espectroscopía Raman y los calculados a partir del modelo de la red de Bethe. (b) Ídem para espectroscopía infrarroja. Se observa en este último caso que la respuesta calculada del modo "bending" es mucho mayor que la experimental.

## 1.5 EL ESPECTRO VIBRACIONAL DEL SiO<sub>2</sub>

En esta sección describiremos con detalle el espectro de absorción vibracional del óxido de silicio, en cuyo análisis se centra una parte importante del trabajo experimental de esta tesis. Se compone de 3 tipos principales de vibración transversal (TO) que pueden ser caracterizados en términos de movimientos particulares de los átomos de oxígeno con respecto a los de silicio en una unidad fundamental Si-O-Si en la cual el oxígeno es puente entre dos tetraedros (modelo de la molécula aislada). Estos 3 tipos de vibración característicos son los que se observan en un espectro típico de absorbancia infrarroja tomado con un ángulo de incidencia 0, como es el de la figura 11 :

- **Modo "rocking" o TO<sub>1</sub>**. En este modo el oxígeno se mueve según un eje perpendicular al plano que forma la unidad Si-O-Si. Es el modo centrado a más baja frecuencia, aproximadamente a unos 457 cm<sup>-1</sup>. Como se puede comprobar en las figuras 13 y 15, este modo tiene su origen en un pico intenso de la densidad de estados vibracionales situado alrededor de 450 cm<sup>-1</sup>. Aunque a esta frecuencia se produce el máximo absoluto de la densidad de estados, la respuesta infrarroja es mucho más débil que la de la banda TO<sub>3</sub>. Este efecto se debe al menor cambio del momento dipolar en la vibración, y por tanto a un menor acoplamiento con la radiación electromagnética.

- **Modo "bending" o TO<sub>2</sub>**. El oxígeno se mueve según la línea que bisecta el ángulo formado por la unidad Si-O-Si. La banda se centra aproximadamente a unos 810 cm<sup>-1</sup>. Es una banda débil en la densidad de estados y más aún en el espectro vibracional.

- **Modo "asymmetric stretching"**. El movimiento del oxígeno es paralelo a la línea que une los dos átomos de silicio. De hecho, este movimiento se compone de dos modos : el TO<sub>3</sub>, en el cual oxígenos adyacentes ejecutan el movimiento en fase, y el TO<sub>4</sub> en el cual los oxígenos se mueven 180° fuera de fase o en oposición de fase. El modo TO<sub>3</sub> es característico de la vibración TO centrada a 1076 cm<sup>-1</sup> y el TO<sub>4</sub> se manifiesta como un hombro a altas frecuencias del TO<sub>3</sub>, centrado a unos 1200 cm<sup>-1</sup>.

Tomando como intensidad 1 la del modo TO<sub>1</sub>, la relación de intensidades TO<sub>1</sub>:TO<sub>2</sub>:TO<sub>3</sub> de la densidad de estados es 1:.67:.9 y la del espectro de absorción 1:.33:3.5.

Cada uno de estos modos transversales TO tiene asociado un modo longitudinal LO, normalmente con valores de frecuencia superiores. En el capítulo III se verá que el "splitting" de un modo vibracional del material en un par LO-TO es consecuencia directa de la interacción de la vibración con el campo local presente en el dieléctrico. Los modos LO no se observan en los espectros de infrarrojo tomados con ángulo de incidencia nulo, pues en este caso el vector campo eléctrico no tiene componente perpendicular a la superficie. Sin embargo, pueden ser observados en incidencia oblicua debido al efecto Berreman [54].

De acuerdo con la teoría clásica de la dispersión óptica en sólidos amorfos (ver capítulo III y apéndice 3), el espectro de absorción infrarroja puede ser interpretado en términos de un conjunto de osciladores armónicos independientes, cada uno de ellos caracterizado por una intensidad y una dispersión en frecuencia característica. La intensidad u "oscillator strenght" está directamente relacionada con la carga efectiva transversal que toma parte en la oscilación, y con la densidad de osciladores. La obtención de estos parámetros intrínsecos está ligada a la obtención de la función dieléctrica del material, que es uno de los objetivos de los próximos capítulos. La intensidad de oscilador promedio de un modo de vibración se obtiene a partir de la siguiente regla de suma :

$$\langle \Omega^2 \rangle = \frac{2}{\pi} \int_{banda} \kappa e''(\kappa) d\kappa \tag{5}$$

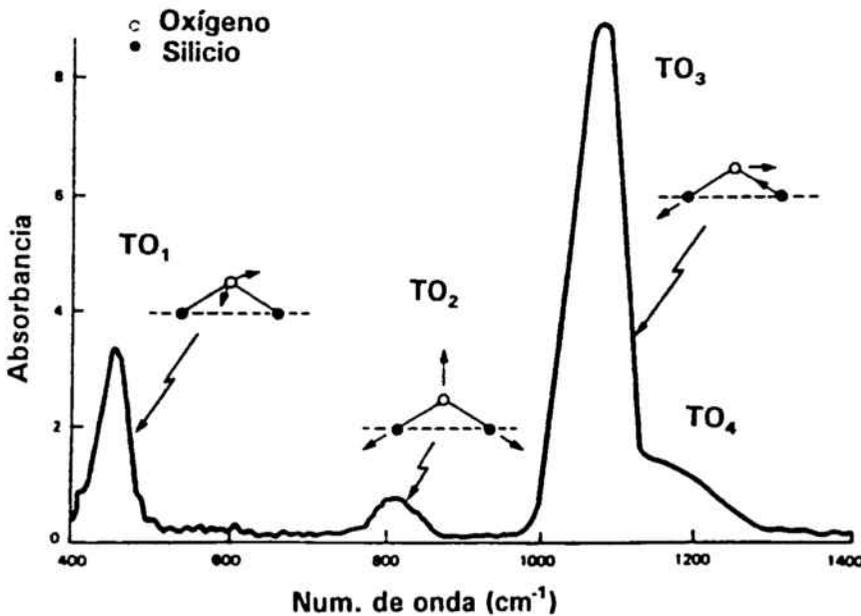


Figura 16. Espectro de absorción del a-SiO<sub>2</sub>. Se indican los diferentes modos de vibración de la unidad Si-O-Si que caracterizan el material.

El caso de los modos TO<sub>3</sub> y TO<sub>4</sub>, muy cercanos en frecuencia, es especial en el sentido en que existe un acoplamiento que da lugar a un "splitting" anómalo LO-TO. En efecto, tal y como fue apuntado por Kirk [55] existe un acoplamiento entre los dos modos tanto mayor cuanto mayor es el desorden en el material (mayor dispersión angular de la unidad Si-O-Si). El acoplamiento origina un "splitting" del modo TO<sub>3</sub> de valor mayor que el que le correspondería según el cálculo del campo local, y en el modo TO<sub>4</sub> aparece un "splitting" invertido, con el modo LO presente a frecuencias más bajas que el TO.

El modelo de Kirk del acoplamiento de los modos TO<sub>3</sub>-TO<sub>4</sub> ha sido verificado por otros autores, como Lange [56], en un estudio comparativo de óxidos térmicos, óxidos LPCVD y óxidos PECVD. El desorden en la estructura también puede ser inducido a través de implantación iónica en el óxido. Este extremo será analizado en el último capítulo de esta tesis.

A modo de resumen podemos decir que el óxido de silicio amorfo presenta 4 modos vibracionales, que dan lugar a parejas LO-TO situadas a las frecuencias que se indican en la tabla I. El modo de vibración más intenso, y el que responde con corrimientos más importantes y cambios de amplitud a modificaciones de la estructura, es el modo TO<sub>3</sub>. La intensidad de oscilador más aceptada en la bibliografía [55,57] toma el valor de 44000 cm<sup>-2</sup>. El valor correspondiente para el modo TO<sub>4</sub> es de 5400 cm<sup>-2</sup>.

MODO	Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )
TO <sub>1</sub>	457
LO <sub>1</sub>	507
TO <sub>2</sub>	810
LO <sub>2</sub>	820
TO <sub>3</sub>	1076
LO <sub>3</sub>	1256
TO <sub>4</sub>	1200
LO <sub>4</sub>	1160

*Tabla I. Frecuencias de vibración de los modos LO-TO del SiO<sub>2</sub> térmico*

**Introducción : Estructura del SiO<sub>2</sub> y del sistema SiO<sub>2</sub>-Si**

Es interesante tener una referencia de las frecuencias de vibración del cuarzo y de sus correspondientes "oscillator strenght". Los picos equivalentes al TO<sub>1,4</sub> se sitúan en el cuarzo a 464, 791, 1070 y 1162 cm<sup>-1</sup>. La anchura de los picos es mucho más pequeña en el material cristalino, y presenta una forma más parecida a una Lorentziana que a una Gaussiana. El espectro del cuarzo cuenta además con 2 picos adicionales, situados a 384 y 698 cm<sup>-1</sup>. Es importante remarcar la coincidencia cualitativa entre los espectros del cuarzo cristalino y del SiO<sub>2</sub> amorfo. Esto es un claro indicativo de un orden a corto alcance similar en las dos estructuras, pues es éste el que determina los modos y las frecuencias de vibración (unidad Si-O-Si en primera aproximación).

La intensidad de oscilador del modo TO<sub>3</sub> en el cuarzo es de 62000 cm<sup>-2</sup>. No obstante, una comparación directa con el valor del a-SiO<sub>2</sub> exige que los valores se escalen a una misma densidad (2.65 para el cuarzo y 2.24 gr/cm<sup>3</sup> para el a-SiO<sub>2</sub>). Si escalamos a la densidad del cuarzo, resulta 62000 cm<sup>-1</sup> para él mismo y 52000 cm<sup>-1</sup> para el a-SiO<sub>2</sub>. Estos resultados servirán de referencia para posteriores ajustes de dispersión.

## 1.6 ESTRUCTURA DE LA INTERFICIE $\text{SiO}_2$ -Si

Las superficies libres de muchos sólidos covalentes pueden tener morfologías que difieren considerablemente de lo que es la terminación simple de la red. Los mecanismos de reconstrucción de la superficie están relacionados con la reducción de su energía libre, y para ello los átomos superficiales se reordenan.

La superficie  $\langle 100 \rangle$  del silicio ha sido observada mediante LEED (Low Energy Electron Diffraction) con reconstrucciones de mallas  $2 \times 1$ ,  $4 \times 2$  y  $1 \times 1$ , mientras que la superficie  $\langle 111 \rangle$  muestra  $2 \times 1$ ,  $7 \times 7$  y  $1 \times 1$ . En la figura 17 [58,59] se muestran las reconstrucciones  $1 \times 1$  y  $2 \times 1$  de la superficie  $\langle 001 \rangle$  del silicio. En el silicio  $\langle 111 \rangle$  la reconstrucción  $2 \times 1$  se transforma irreversiblemente en  $7 \times 7$  a temperaturas superiores a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , y esta última a  $1 \times 1$  a temperaturas mayores de  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . En el silicio  $\langle 100 \rangle$  la estructura  $2 \times 1$  es muy estable hasta  $1160 \text{ }^\circ\text{C}$ . Cada tipo de reconstrucción conlleva un determinado número de enlaces rotos del átomo de silicio y un cierto grado de relajación electrónica que hace la configuración energéticamente favorable.

Un modelo ideal de interficie Si-SiO<sub>2</sub> abrupta y sin tensiones es la que ocurre entre la cristobalita  $\langle 001 \rangle$  y el Si  $\langle 001 \rangle$ . Esta interficie, mostrada en la figura 18, es la más abrupta posible. Esta estructura no ha sido nunca observada, e incluso puede ser termodinámicamente inestable, pero es un buen punto de partida para transiciones más realistas [60]. En esta interficie ideal tenemos  $10^{15}$  átomos. $\text{cm}^{-2}$  de Si en configuración SiO<sub>2</sub>,  $3.4 \cdot 10^{14}$   $\text{cm}^{-2}$  en configuración SiO, y  $7 \cdot 10^{14}$  en Si<sub>2</sub>O. Como vemos, incluso en interfaces idealizadas existe una región de transición SiO<sub>x</sub> entre el silicio y el óxido.

Tanto Ourmazd [70], como Akatsu y Ohdormarhi [71], proponen también transiciones cristalinas del tipo tridimita o cristobalita, que tienen origen en el crecimiento inicial epitaxial del óxido sobre sustratos de silicio completamente libres de óxido nativo. Estos autores proponen que las rugosidades observadas son facetas de silicio  $\langle 111 \rangle$  que darían lugar a la presencia de monocapas subestequiométricas de SiO<sub>2</sub>.

El modelo cristalino de SiO<sub>2</sub> cercano a la interficie presentado en la figura 18, y otros modelos de transición cristalina no son los más aceptados en la actualidad. Pantelides y Long [61] han demostrado que se puede construir una interficie abrupta entre el SiO<sub>2</sub> amorfo y el silicio tomando para el primero el modelo CRN (es una estructura "ball and stick"). Esta interficie ideal contiene unos  $10^{15}$  átomos/ $\text{cm}^2$  en configuraciones SiO<sub>x</sub>, número similar al de la interficie cristalina anterior.

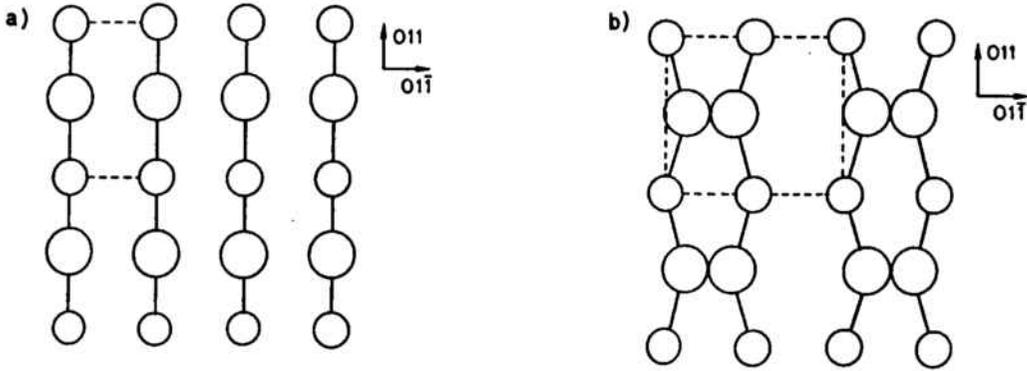


Figura 17. Ejemplos de reconstrucción con periodicidad  $1 \times 1$  (a) y  $2 \times 1$  (b) de la superficie  $\text{Si} \langle 100 \rangle$ . Los círculos grandes son los átomos de Si de la capa más superficial, y los pequeños los de la siguiente.

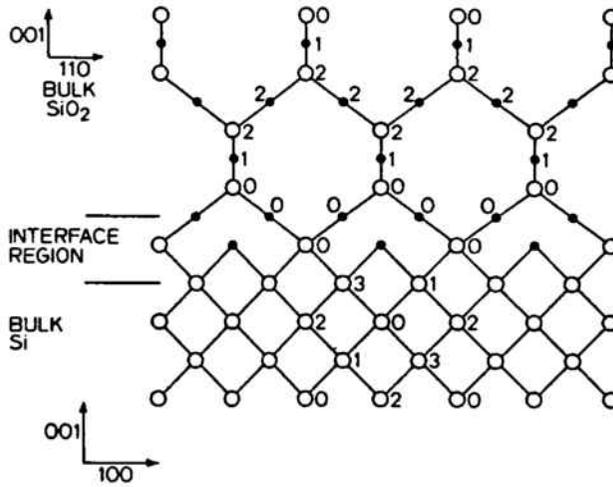


Figura 18. Modelo de interficie  $\text{Si} \langle 100 \rangle$  con la cristobalita  $\langle 001 \rangle$ .

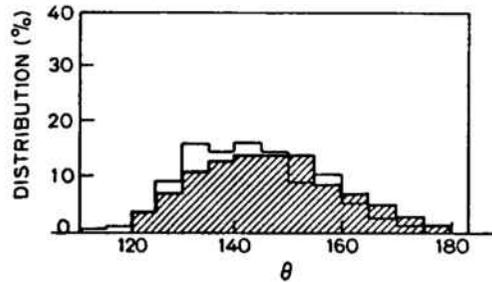


Figura 19. En línea gruesa y rayada se representa la distribución de ángulos  $\text{Si-O-Si}$  del  $\alpha\text{-SiO}_2$ , y la línea más delgada es la que resulta del modelo de interficie amorfa de [61].

La distribución de ángulos  $\theta$  de la unidad Si-O-Si que se obtiene en esa estructura es la de la figura 19. Los ángulos son más cerrados en promedio debido al esfuerzo compresivo presente en la interficie. Otros estudios experimentales parecen demostrar que la interficie es amorfa y abrupta [62].

Una circunstancia que no contempla ninguno de los dos modelos anteriores es que en la práctica existen enlaces rotos e impurezas en la zona interfacial. De su mayor o menor número depende a menudo el que la interficie se puede considerar de buena o mala calidad. Por todo ello, existen multitud de factores relacionados con el proceso de fabricación que afectan la calidad estructural de la interficie de un óxido térmico. Los más determinantes son la presencia de impurezas en la atmósfera oxidante y el estado de la superficie del silicio anteriormente al proceso de oxidación (limpiezas).

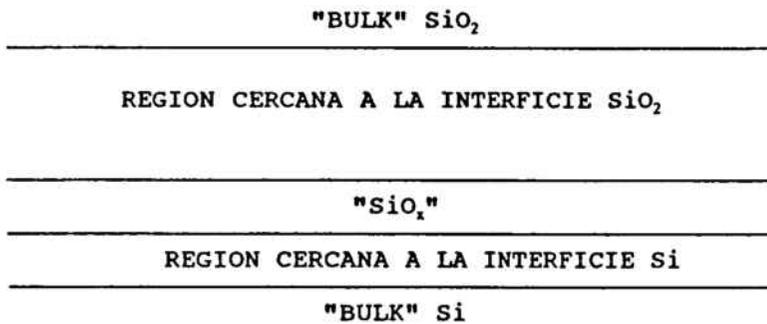
Los métodos experimentales más utilizados en el estudio de la interficie SiO<sub>2</sub>-Si son HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy) [63-65], XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) y LEED (Low Energy Electron Diffraction) [66-69]. Los estudios realizados en este campo los podemos resumir en los siguientes puntos, que establecen las regiones que se presentan partiendo del silicio hacia arriba (figura 20) :

- "Bulk" del semiconductor, formado por Si cristalino.
- Región del Si cercana a la interficie y que está sometida a tensiones de tipo extensivo como consecuencia de la adaptación. Los átomos pueden verse separados hasta 0.1 Å de sus posiciones de equilibrio.
- Existe una interficie casi abrupta con ciertas modulaciones de rugosidad y "steps". Se ha establecido que existe una relación entre la rugosidad y la presencia de estados interfaciales [76], cambios en la movilidad de los portadores [77] y disminución del campo eléctrico de ruptura del óxido [78].
- Una región de transición amorfa en el óxido, de unos 10 Å de espesor, compuesta por SiO<sub>x</sub> subestequiométrico. El espesor de esta capa de transición depende del proceso de oxidación y del tratamiento de la superficie del silicio. También se ha observado una dependencia con la orientación del sustrato.
- Una capa de espesor variable cerca de la interficie, de composición

**Introducción : Estructura del  $\text{SiO}_2$  y del sistema  $\text{SiO}_2$ -Si**

estequiométrica  $\text{SiO}_2$ , sometida a esfuerzos compresivos ("stress"), y que es la que acomoda la diferencia de densidades entre las dos estructuras. Estructuralmente esta capa es similar al resto del óxido, pero con una distribución de ángulos de enlace promedio más cerrados, anillos de 4 miembros en lugar de 6 y posiblemente con una alta concentración de defectos.

- El óxido "bulk", de estructura CRN, con elementos de IRO y densidad dependientes básicamente de la temperatura y del método de oxidación.



**Figura 20. Visualización de la interficie Si- $\text{SiO}_2$**

## **I.7 LA DISTRIBUCIÓN DE ESFUERZOS EN LA INTERFICIE**

La presencia de esfuerzos de tipo mecánico en el sistema SiO<sub>2</sub>-Si es un parámetro condicionante de su calidad estructural. La presencia de tensiones tanto en el óxido como en el substrato de silicio se debe a diferentes razones. Una de ellas, de índole tecnológica, es la falta de uniformidad espacial de temperatura en las obleas de silicio durante los procesos de enfriamiento y calentamiento. Esto da lugar a deformaciones plásticas de substratos y dispositivos, y se pueden llegar a producir microfracturas y dislocaciones si los esfuerzos superan los límites de resistencia de los materiales involucrados. Las dislocaciones aparecen preferentemente en la periferia y en el centro de la oblea, que son las dos zonas donde se dan mayores diferencias de tensión. Este problema se ve agravado dadas las tendencias tecnológicas de aumentar el tamaño de las obleas.

Sin embargo, los esfuerzos que más nos preocupan en este estudio, y los que más directamente inciden en la calidad estructural de los óxidos, son los que se producen como consecuencia de la adaptación de las estructuras silicio-óxido. El sistema Si-SiO<sub>2</sub> está caracterizado en este sentido por un esfuerzo compresivo que podemos separar en dos contribuciones de origen diferente :

i.- Por un lado tensiones de origen térmico, debidas a los diferentes coeficientes de expansión térmica del silicio y del óxido. Se manifiestan durante el retorno de la estructura a temperatura ambiente, y su valor es mayor cuanto mayor es la temperatura de crecimiento del material. Esta tensión se calcula según la siguiente expresión :

$$\sigma_{th} = \Delta \alpha \Delta T \left( \frac{Y}{1-P} \right)_{Si} \quad (6)$$

donde  $\Delta\alpha$  es la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica del silicio y del óxido<sup>1</sup>,  $\Delta T$  es la diferencia de temperaturas entre la formación de la capa y la de medida del estrés, y el cociente  $Y/(1-P)$  toma el valor  $1.805 \times 10^{12}$  dyn/cm<sup>2</sup> para el silicio < 100 > .

ii.- Por otro lado la tensión intrínseca, que tiene un valor máximo en la interficie, y

---

<sup>1</sup> El valor para el SiO<sub>2</sub> es  $\alpha_{SiO_2} = 0.5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  y el del silicio oscila entre  $2.62$  y  $4.56 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  a 0 y 1200 °C (Datos obtenidos de [34]).

que tiene su origen en la adaptación de las estructuras después del importante incremento de volumen que acompaña a la conversión de Si en SiO<sub>2</sub>. A un átomo de silicio en la oblea le corresponde un volumen aproximado de 20 Å<sup>3</sup>, mientras que el de la molécula SiO<sub>2</sub> es de 45 Å<sup>3</sup>. Esto implica que la oxidación conlleva una expansión volúmica de un 125 %. La expansión en el plano de la interficie está limitada por el ordenamiento cristalino del silicio, lo que genera esfuerzos compresivos en el óxido. Sin embargo, en la dirección perpendicular a la interficie, el óxido no está restringido y puede fluir con una velocidad que depende del coeficiente de viscosidad, el cual a su vez depende fuertemente de la temperatura.

Una estimación de la tensión resultante del aumento volúmico la sitúa en valores del orden de 10<sup>11</sup> dyn/cm<sup>2</sup>, necesariamente destructivos tanto para el silicio como para el SiO<sub>2</sub>. Tendrán por tanto lugar mecanismos que darán lugar a la relajación de gran parte de estos esfuerzos.

Las tensiones de origen térmico, consecuencia del procesado a alta temperatura, son en cierto modo inevitables. Sin embargo, sus valores son bastante inferiores de los de adaptación. En el estudio que se hace en esta tesis, la tensión térmica es una constante que sólo depende de la temperatura de crecimiento. Además, el método de medida que utilizaremos (desplazamiento del modo TO<sub>3</sub> en los espectros de absorción infrarroja), es un método en el que se toma como referencia un óxido térmico grueso que se supone relajado de tensiones intrínsecas, pero que por supuesto conserva esfuerzos de tipo térmico<sup>1</sup>.

Es importante tener en mente que las tensiones y la deformación unitaria que se calculan a partir de IR son el promedio de toda la capa de óxido. Como es lógico existirán importantes gradientes locales que serán función de la distancia a la interficie. La tensión o esfuerzo intrínseco será máximo en la interficie, y de los estudios de Fitch, Lucovsky y Irene [72-74] se extrapola un valor de cerca de 4.6 x 10<sup>9</sup> dyn/cm<sup>2</sup>. Se encuentra que este valor es casi independiente de la temperatura de oxidación y de posteriores recocidos. La existencia de estos gradientes hace que la tensión promedio dependa del espesor en óxidos crecidos en las mismas condiciones.

Un resultado importante de los trabajos de Fitch y Lucovsky es la determinación de los gradientes y perfiles de estrés a partir de óxidos crecidos en las mismas condiciones,

---

<sup>1</sup> El método será expuesto en el capítulo IV

pero de diferentes espesores. Los gradientes son muy grandes en los primeros 100 o 200 Å de espesor de óxido, y después la disminución es mucho más lenta (Figura 21). *Cuanto menor es la temperatura de oxidación, más pequeño es el gradiente y por consiguiente mayor la tensión promedio en el óxido.*

Un esfuerzo compresivo importante en el óxido lleva a un mayor empaquetamiento de la estructura, lo que significa una densificación. La correlación de la densidad de un óxido con el grado de tensión está de acuerdo con la observación de que óxidos crecidos a más baja temperatura son más densos, como ha sido deducido a partir de medidas de elipsometría [74] (Figura 22b). El corrimiento del máximo de la banda  $\text{TO}_3$  se produce hacia altas frecuencias conforme aumenta la temperatura de oxidación, tendiendo a un valor máximo límite que es el que corresponde a un óxido grueso con tensión intrínseca promedio despreciable (Figura 22a).

También se puede observar en la figura 21 la evolución del perfil de tensión con los tratamientos de recocido. Después de un recocido a alta temperatura el gradiente de tensión aumenta en la región cercana a la interficie; las regiones más alejadas de ella quedan relajadas de los esfuerzos compresivos, y por tanto se reduce la tensión promedio calculada para un grosor determinado. Esta evolución de las tensiones con la temperatura de crecimiento y con el tratamiento térmico de recocido son una clara indicación de que se producen fenómenos de relajación en el material por mecanismos de fluidez viscoelástica.

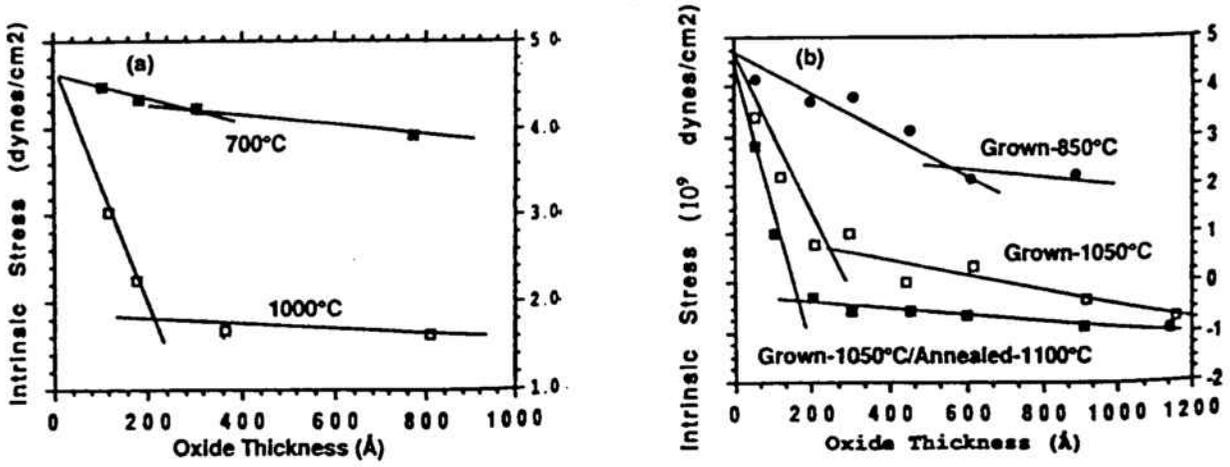


Figura 21. Perfiles de tensión (stress) en función del espesor. a.- Para diferentes temperaturas de oxidación. b.- Influencia de un recocido posterior a alta temperatura.

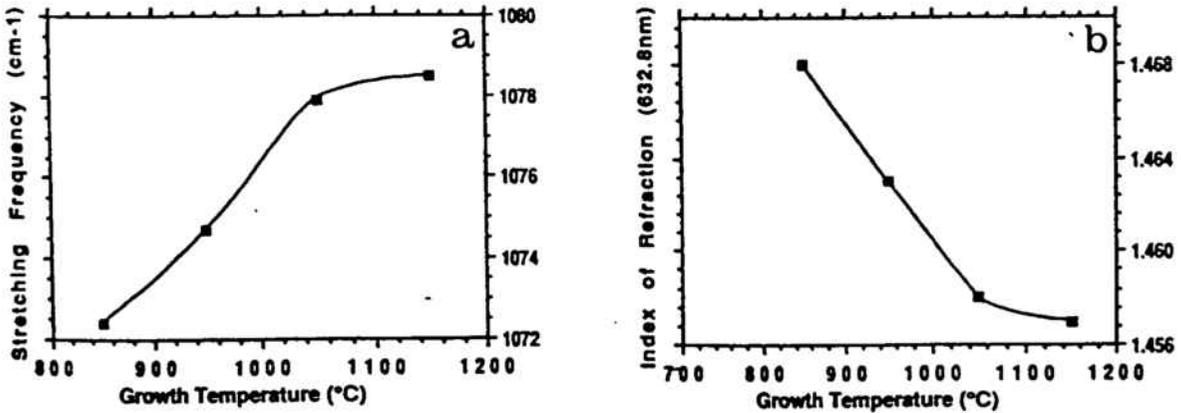


Figura 22. Índice de refracción (b) y frecuencia de vibración del modo TO<sub>3</sub> (a) en función de la temperatura de crecimiento.

## **I.8 INFLUENCIA DE LAS LIMPIEZAS EN LA ESTRUCTURA**

A medida que las reglas de diseño de dispositivos MOS VLSI descienden por debajo de  $1\ \mu\text{m}$ , se ha convertido en vital el crecimiento de óxidos delgados entre 50 y 200 Å. Desde un punto de vista práctico, un óxido delgado ha de ser crecido de forma suficientemente lenta para obtener uniformidad y reproducibilidad.

Tanto el modo de crecimiento como las características estructurales de los óxidos muy delgados se ven influenciados por las técnicas de limpieza de la superficie del silicio anteriores a la oxidación. El objetivo de la limpieza es usualmente la eliminación de partículas contaminantes y la preparación de la superficie para la posterior oxidación.

La superficie del silicio presenta una capa de óxido nativo de unos 10 Å, que estabiliza la superficie. El espesor real de esta capa nativa, así como su estructura influirán de forma importante en el óxido térmico crecido. Además, la preparación de superficies de Si libres de óxido nativo es necesaria para diversos procesos ULSI. Por ejemplo, es particularmente importante para el crecimiento de óxidos delgados de puerta. La rugosidad a escala atómica ha de ser minimizada para mejorar el comportamiento del dispositivo.

Buena parte de los procesos químicos de limpieza utilizados hasta ahora se basan en soluciones que contienen  $\text{H}_2\text{O}_2$ . El primer proceso de limpieza sistemáticamente desarrollado para obleas de Si y base de casi todos los actuales, fue desarrollado en RCA y conserva este nombre [79-80]. Consiste en los siguientes pasos :

- i.- Una mezcla alcalina con alto pH, consistente en  $\text{NH}_4\text{OH}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  disueltos en agua. El objetivo de esta mezcla es el de eliminar restos orgánicos y ciertos metales como Au, Ag, Cu, Ni, Cd, Zn, Co, Cr, los cuales se eliminan por formación de complejos del tipo metal-amonio.
  
- ii.- Una mezcla ácida basada en HCl diluido en  $\text{H}_2\text{O}_2$  y agua. Este paso elimina iones alcalinos y cationes como  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ , etc.

La efectividad de este proceso ha sido demostrada por trazadores radioactivos [81], por medidas de la calidad eléctrica en estructuras MOS [82], y por diversos métodos de caracterización de superficies [83-85]. Otros procesos de limpieza utilizados son :

- i.- "*Piranha etch*". Consiste en un primer paso fuertemente oxidante a base de una

mezcla de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}_2$ , seguido de un ataque a base de HF.

ii.- "*Shiraki cleaning*". Consiste en un último paso con HCl después de la limpieza Piranha.

En muchos laboratorios se efectúan variaciones respecto a los procedimientos anteriores. Por ejemplo, es muy común una última etapa de HF después de la limpieza RCA, porque elimina el óxido nativo y estabiliza químicamente la superficie del silicio debido a los enlaces terminales de Si-H y Si-F. También es común una limpieza con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  anterior a la limpieza RCA.

Uno de los objetivos de esta tesis es el análisis de la influencia de las limpiezas expuestas en las características estructurales de óxidos delgados térmicos. Se estudiarán también procedimientos que son modificaciones de los anteriores, como un nuevo proceso basado en una solución de HF diluido en etanol en lugar de agua.

## **I.9 MODIFICACIÓN DE LA ESTRUCTURA DEL SiO<sub>2</sub> POR PROCESOS DE IRRADIACIÓN**

### **I.9.1.- Introducción**

La estructura Si-SiO<sub>2</sub>, considerada en solitario o como parte de un circuito integrado, puede ser irradiada por partículas de naturaleza varia durante la manufactura o durante su vida útil. En la tecnología de fabricación son comunes procesos que incluyen haces de fotones (fotolitografía), rayos X, electrones (electrolitografía) e iones ("dry etching" e implantación iónica). Todos estos procesos de interacción modifican el sistema SiO<sub>2</sub>-Si mediante la creación de defectos y modificaciones de la estructura. El aspecto que trataremos en este trabajo es el de las modificaciones estructurales producidas por la implantación de iones en el SiO<sub>2</sub>.

En el caso particular del SiO<sub>2</sub> los procesos de implantación iónica tienen las siguientes aplicaciones :

- i.- Variar la velocidad de ataque del material en disoluciones de HF. Es ampliamente conocido que la velocidad de ataque del SiO<sub>2</sub> (y otros materiales, por supuesto) aumenta como resultado de la implantación iónica [86,87]. En tecnología Microelectrónica este efecto permite la delimitación de zonas en el óxido para la apertura de ventanas. Además, las paredes de estas ventanas abiertas en óxidos implantados presentan un mejor recubrimiento ("step coverage") para subsiguientes procesos como la metalización.
- ii.- Implantación a través del óxido de puerta para ajustar la tensión umbral del MOSFET.
- iii.- Síntesis de SiO<sub>2</sub> a través de implantación de altas dosis de O en el silicio (SIMOX).

La velocidad de ataque del SiO<sub>2</sub> depende fuertemente de las condiciones de implantación (energía, dosis) y del tipo de átomo implantado. Por tanto, es necesaria la investigación de los procesos que tienen lugar durante la implantación, y de sus efectos en las propiedades del material. Este tema es de interés no sólo en el campo de la Microelectrónica, sino también en el campo más básico de los materiales amorfos. Los principales estudios que se han efectuado sobre este tema [88-90] están relacionados con

la implantación de P, As y Ar.

No es propósito de este capítulo introductorio un análisis sistemático de los efectos de la implantación iónica en la estructura del óxido, tema que trataremos posteriormente. Simplemente efectuaremos una breve descripción de los defectos más comunes presentes en el SiO<sub>2</sub>.

Cuando un ion viaja a través de la muestra pierde energía por colisiones nucleares y es frenado por la distribución electrónica. La energía típica de enlace de un átomo está entre 5 y 15 eV, con lo que un haz de decenas o centenares de keV provoca una gran cascada de colisiones y desplazamientos atómicos. Si la temperatura de la muestra es suficientemente alta, pueden ocurrir fenómenos competitivos de autorecocido que reparan parte del daño generado. Estos procesos limitan de alguna manera el grado máximo de dañado de la estructura.

En una primera clasificación de los daños producidos por la implantación, podemos distinguir entre defectos puntuales, que son imperfecciones a nivel local, y defectos complejos, que tienen su origen en la asociación de defectos puntuales.

### **1.9.2.- Microheterogeneidades**

Existen dos casos en los que la flexibilidad del ángulo  $\theta$  de la unidad Si-O-Si conduce a un cambio de la estructura sin causar su ruptura :

- **Microcristales**, en los que la distribución de ángulos  $\theta$  está localmente ordenada
- **Canales**, donde los ángulos  $\theta$  están ordenados según una dirección preferencial. Estos canales pueden dar lugar a fenómenos de transporte atómico de impurezas o a fenómenos de conducción electrónica en la ruptura dieléctrica.

### **1.9.3.- Defectos puntuales intrínsecos**

Son imperfecciones que tienen alcance atómico solamente. Un defecto puntual intrínseco está únicamente relacionado con los átomos de la red original (Si ó O). Los más

importantes son los siguientes, de los cuales hacemos un sumario en la figura 21:

**1.- Alargamiento del enlace Si-O.** Son pequeños desplazamientos de los átomos que dan lugar a la aparición de un momento dipolar que a su vez origina carga fija en el "bulk" del SiO<sub>2</sub> o en la interficie SiO<sub>2</sub>-Si.

**2.- Enlaces tensionados y enlaces rotos.** La presencia de esfuerzos en el óxido viene influenciada por sus condiciones de crecimiento. La presencia de tensiones en la interficie es un problema de adaptación de las estructuras, pero esfuerzos adicionales (mala adaptación de las unidades tetraedrales) y enlaces rotos pueden tener lugar a consecuencia un crecimiento rápido, un pobre control de la temperatura o debidos a un proceso de dañado de la red por implantación iónica. Cuando un enlace Si-O se rompe se crea un par electrón-hueco; el electrón es excitado hacia la banda de conducción y el hueco hacia la banda de valencia. También es posible que el electrón permanezca atrapado en un estado excitónico en el enlace roto. Los enlaces rotos dan lugar a trampas neutras en el óxido, que desaparecen cuando los enlaces disponibles se saturan durante el recocido con elementos como H, OH, Cl, O, F [91].

**3.- Defectos intrínsecos relacionados con el oxígeno.** Se distinguen 3 tipos de defectos puntuales relacionados con el oxígeno :

\* *Oxígeno no puente entre dos tetraedros* (NBO, Non Bridging Oxygen, símbolo O<sub>n</sub> ó Si-O). Este defecto acepta fácilmente un electrón que completa la capa atómica externa del oxígeno y constituye un defecto puntual con carga negativa. Es por tanto una trampa con dos posibles estados de carga (0,-1) y con un nivel aceptador cerca de la banda de valencia.

\* *Oxígeno intersticial* (O<sub>i</sub>). El caso más frecuente es el de un grupo Si-O (NBO) inmovilizado en la red. Un O no enlazado, puramente intersticial, es un caso extraño [91]. A menudo los O<sub>i</sub> se combinan con impurezas extrínsecas como Na, H, OH, etc.

\* *Vacante de oxígeno* (V<sub>o</sub>). Como el oxígeno puede ser puente y no puente, también las vacantes pueden ser de los dos tipos : un átomo de silicio con un enlace no saturado ("dangling bond") ó dos átomos de silicio próximos sin saturar. Se denotan

#### **Introducción : Estructura del SiO<sub>2</sub> y del sistema SiO<sub>2</sub>-Si**

por  $V_{on}$  al  $\equiv Si^\circ$  y  $V_{ob}$  a la vacante  $\equiv Si^\circ \circ Si \equiv$ . El coste energético de crear una vacante del segundo tipo es de 7.9 eV. La estructura electrónica de los dos tipos de vacantes es diferente. Por otro lado, se conoce como centro E' a una vacante de oxígeno del tipo  $V_{ob}$  cargada negativamente y relajada.

**4.- Defectos intrínsecos relacionados con el silicio.** Son básicamente 3 tipos :

\* *Vacante de silicio ( $V_{Si}$ ) y silicio intersticial ( $Si_i$ ).* Es difícil la creación de este tipo de defectos a menos que se ceda una gran cantidad de energía a la red.

\* *Silicio trivalente o bivalente ( $Si^{+3}$ ,  $Si^{+2}$ ).* Es el silicio con 2 o 3 enlaces no saturados. Este tipo de defectos juega un papel importante en la formación de algunos defectos extrínsecos por saturación de los enlaces con impurezas extrañas.

#### **1.9.4.- Defectos extrínsecos en el SiO<sub>2</sub>**

Átomos extraños pueden entrar dentro de la red del SiO<sub>2</sub> de muchas maneras. Por ejemplo como contaminantes del ambiente durante la oxidación, estando presentes como impureza en el sustrato de silicio, y en muchas de las etapas tecnológicas de fabricación de un dispositivo. Debido a que el  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> es una estructura más abierta que el cuarzo (densidades respectivas 2.2 y 2.65 g/cm<sup>3</sup>), es mucho más fácil la penetración de átomos extraños. Existen dos tipos de impurezas en cuanto a su "modo" de reorganizar la red :

- **Los "formadores de red" o átomos sustitucionales.** Son cationes que tienen un radio atómico similar al del silicio (Al, Ge, B, As). Juegan un papel parecido al del Si en el sentido en que forman su propia red con un número de coordinación que depende de la valencia de la impureza.

- **Átomos que modifican la red.** Son cationes de tamaño grande como Na, K, Pb, Ca, Ba. Se colocan intersticialmente, pero debido a su tamaño rompen enlaces dando lugar a NBO. La presencia de impurezas de este tipo influye muy negativamente en las características eléctricas del material.

La sustitución de un átomo de oxígeno puente por otro anión es muy poco común, aunque se puede dar en procesos como implantación de nitrógeno en SiO<sub>2</sub> (nitridación).

***Introducción : Estructura del SiO<sub>2</sub> y del sistema SiO<sub>2</sub>-Si***

La red que resulta en este caso es una CRN con una distribución de probabilidad para la composición de los tetraedros. Lo que si es probable es la sustitución del oxígeno no enlazante NBO, que es fácilmente sustituible por ciertos aniones univalentes (F<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>).

Otro tipo de defectos importantes son los hidrogenados, provocados por la presencia de moléculas de H<sub>2</sub>O durante la oxidación, o por la incorporación directa del hidrógeno durante los tratamientos térmicos. Este tipo de impurezas influye en el proceso de crecimiento, pues se ha observado por ejemplo que el enlace Si-H pasiva la superficie. Sin embargo, el grupo Si-OH actúa como núcleo inicial en la oxidación del silicio formándose enseguida a partir de él puentes Si-O-Si.

Introducción : Estructura del  $\text{SiO}_2$  y del sistema  $\text{SiO}_2\text{-Si}$

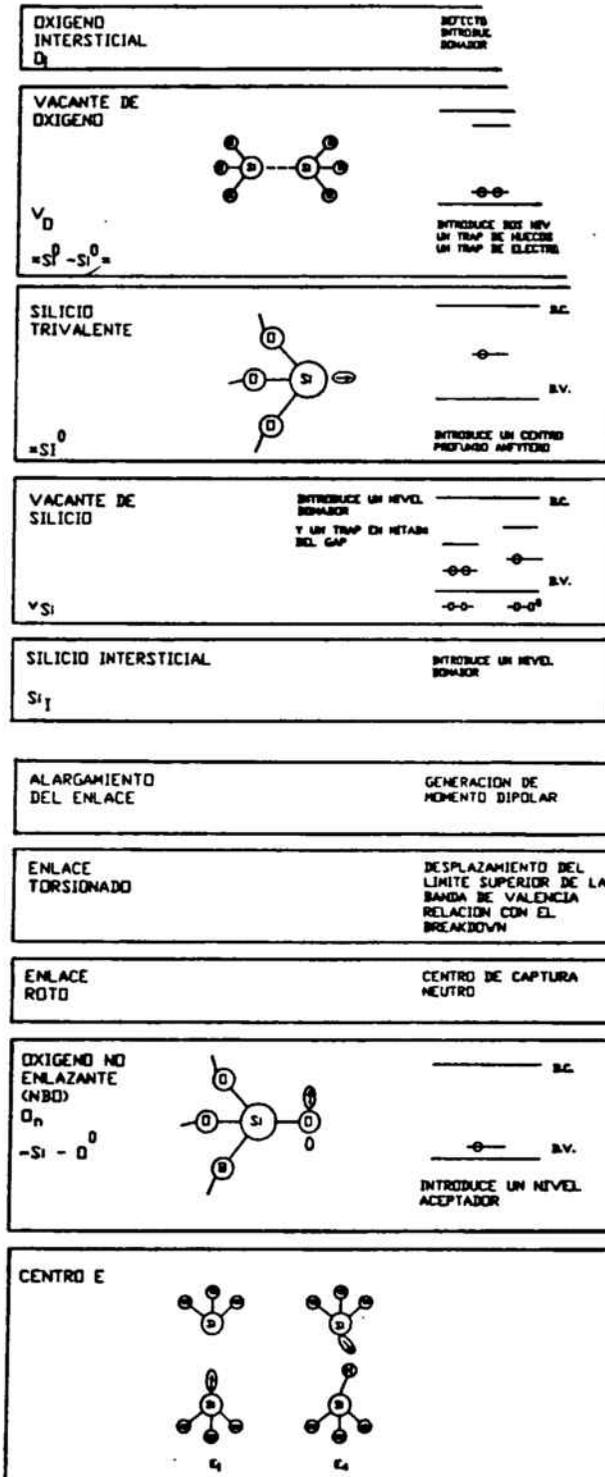


Figura 23. Defectos puntuales intrínsecos.

**I.7.5.- Defectos complejos en el SiO<sub>2</sub>**

Los defectos complejos están formados por la asociación de uno o varios defectos puntuales como vacantes de oxígeno, cationes sustitucionales o intersticiales, oxígenos no puente, etc. En el caso de la implantación iónica se producen cuando el grado de dañado es grande, de modo que la probabilidad de que varios defectos puntuales estén en el entorno de un tetraedro sea grande. Por otro lado, cada tipo de impureza tiene asociados diferentes tipos de defectos complejos (ver por ejemplo [91]).

## **I.10 MÉTODOS DE ANÁLISIS ESTRUCTURAL**

Las técnicas analíticas utilizadas en la manufactura de circuitos integrados incorporan muchas disciplinas científicas, como por ejemplo la química analítica, la ciencia de materiales y la física. Estos métodos analíticos son utilizados en la evaluación o caracterización de los materiales utilizados en circuitos VLSI y en el examen de las estructuras reales fabricadas a partir de estos materiales.

Este trabajo está dedicado principalmente a la caracterización estructural del sistema  $\text{SiO}_2\text{-Si}$  y a su correlación con los procedimientos de obtención de las capas y la calidad eléctrica final del sistema. Las técnicas que a lo largo de este trabajo se utilizan para este propósito las podemos dividir en técnicas de análisis superficial, técnicas de caracterización óptica y técnicas microscópicas de visualización de la estructura :

i.- **X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS.** En esta técnica de caracterización de superficies se utilizan rayos X para excitar la muestra y se analiza el espectro energético de los fotoelectrones emitidos. La energía cinética de estos electrones es la energía del haz incidente menos la suma de la energía de enlace de los electrones en el átomo y la función de trabajo del material. La energía de los niveles electrónicos es característica de cada elemento y la señal detectada es proporcional a su concentración. Es posible entonces determinar la composición del material o capa y cuantificar la concentración de las impurezas presentes.

Se observan corrimientos en energía de determinados niveles electrónicos (por ejemplo el 2p del silicio) en función del entorno microscópico del átomo ("chemical shift"). En el caso del silicio es posible distinguir y cuantificar su estado de oxidación y determinar la presencia de subóxidos en la interficie  $\text{Si-SiO}_2$ .

ii.- **Auger Electron Spectroscopy, AES.** En este caso se incide sobre la muestra con un haz electrónico que excita los átomos a niveles de energía superiores, creando huecos electrónicos en los niveles de energía internos del átomo. El átomo excitado tiende a desexcitarse mediante la emisión de rayos X o de electrones Auger característicos. Cada elemento presenta unas transiciones Auger que le son propias, y la señal detectada se puede utilizar por tanto, de manera similar que en el XPS, para la determinación de la composición química de la capa. Es también una técnica de análisis superficial, en la que la señal proviene de las primeras monocapas, aunque también se realizan estudios en profundidad mediante "sputtering" iónico.

Como el AES trabaja con un haz de electrones en lugar de un haz de rayos X, la resolución lateral de éste (0.1-1 micras) es mayor que la del XPS (0.1-1 mm.)

**iii.- Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS).** El haz incidente que interacciona con el material es un haz de iones que provoca la emisión de especies neutras e ionizadas del material (sputtering). La energía típica del haz de iones primarios está entre 5 y 15 keV. Las especies cargadas se discriminan en un espectroscopio de masas, pudiéndose obtener su relación carga/masa. La intensidad de la señal detectada está directamente relacionada con la concentración de elementos en la muestra, aunque los efectos de matriz son importantes. Se realizan tanto análisis estáticos en la superficie (SIMS estático) o perfiles en profundidad (SIMS dinámico).

SIMS es la técnica de detección de impurezas más sensible y por ello es muy utilizada en el análisis de dopantes en materiales microelectrónicos. En contrapartida, es más difícil la cuantificación de los resultados y la obtención de concentraciones. Los cambios en la producción de iones eyectados cuando se atraviesa una interficie hacen la interpretación particularmente difícil debido al cambio de matriz y de estructura. El umbral de detección es de unos  $10^{15}$ - $10^{16}$  átomos/cm<sup>3</sup>, aunque depende del tipo de átomo estudiado. La resolución lateral máxima es de aproximadamente 0.1 micras y la resolución en profundidad 10 Å.

**iv.- Scanning Electron Microscopy, SEM.** La microscopía electrónica de barrido es también una técnica de análisis superficial que se utiliza principalmente para el análisis morfológico de la superficie o también en el análisis composicional si se dispone de la opción de microanálisis, en la que se detectan electrones y rayos X emitidos por la muestra. La máxima resolución alcanzable es pequeña en comparación con la del microscopio electrónico de transmisión (unos 40-50 Å).

**v.- Transmission Electron Microscopy, TEM.** La microscopía electrónica de transmisión permite visualizar la geometría de capas e interfaces incluso a nivel atómico en el modo de alta resolución. Eventualmente se pueden alcanzar hasta  $10^6$  aumentos, lo que significa una resolución espacial entre 2 y 5 Å . Es pues una técnica muy valiosa para la determinación de parámetros geométricos como espesores, rugosidad en la interficie, etc. También permite la visualización de defectos en los materiales cristalinos.

El haz de electrones incidente es acelerado entre 50 y 1000 keV, se enfoca sobre la muestra mediante lentes electromagnéticas, y surgen de ella un haz directo y un haz difractado. La utilización de un sistema óptico permite la selección de uno u otro. En el primer modo el contraste de la imagen depende de la pérdida de intensidad del haz transmitido, y en el otro modo se obtiene el patrón de difracción de la muestra. El contraste de la imagen así como el patrón de difracción pueden ser predichos por las teorías cinemáticas y dinámicas de la difracción electrónica.

El análisis del patrón de difracción electrónico de un material amorfo permite también la obtención de la función de distribución radial (RDF) que da valiosa información acerca de longitudes de enlace y del orden a corto alcance.

**vi.- Atomic Force Microscopy, AFM.** Es una nueva técnica de gran potencial en la caracterización morfológica de superficies. La base de todo microscopio de fuerzas atómicas es una estructura formada por una palanca con una punta finísima en su extremo. La interacción de la punta con la muestra a estudiar produce una fuerza que provoca la deflexión de la palanca, la cual es detectada por un sistema láser-detector. Las sensibilidades alcanzadas permiten la obtención de imágenes con resolución atómica.

**vii.- X-Ray Diffraction, XRD.** Es una técnica de análisis de materiales cristalinos masivos basada en la interacción de rayos X incidentes con la red cristalina. La difracción de los rayos X según la ley de Bragg queda distorsionada cuando existen imperfecciones o defectos en el cristal, de modo que la naturaleza de los defectos puede ser caracterizada de manera similar a la microscopía electrónica de transmisión. El análisis del corrimiento de los máximos de difracción en el silicio y polisilicio está directamente relacionado con la distribución de esfuerzos en la estructura.

Aplicada a amorfos es una técnica complementaria de la que se obtiene la función de distribución radial (como en el caso electrónico), de la cual se deducen elementos de SRO (Short Range Order).

**viii.- Raman Spectroscopy.** Es una técnica de caracterización óptica. El material se excita mediante un haz de fotones de una determinada longitud de onda, y se analiza la distribución en frecuencia de la radiación dispersada. Los corrimientos en

frecuencia detectados están directamente relacionados con la distribución de fonones del material y con los modos de vibración de las impurezas y de las especies químicas presentes. Corrimientos en frecuencia de los picos Raman se correlacionan con estructuras sometidas a tensión, y es posible la cuantificación del estrés a partir de ellos. La dispersión en frecuencia de los modos detectados da información acerca del desorden en la estructura. Se la considera como una técnica complementaria de la espectroscopía infrarroja, en el sentido en que modos de vibración no activos en el infrarrojo pueden ser activos Raman.

**ix.- Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR.** Es una de las técnicas no destructivas más empleadas actualmente en la caracterización estructural y composicional de materiales. Esta tesis está principalmente dedicada al desarrollo de técnicas experimentales y numéricas y al análisis de espectros de infrarrojo de capas y multicapas sobre silicio. En los próximos capítulos describiremos detalladamente el funcionamiento de la técnica así como la información física que permite extraer. Sólo apuntar aquí que los modos vibracionales de las especies moleculares tienen frecuencias que caen dentro del rango infrarrojo, y que a grandes rasgos se utiliza para la identificación de especies moleculares, compuestos y materiales, así como para la determinación de la composición, detección y cuantificación las impurezas presentes, grosores, índices de refracción, etc...

**x.- Elipsometría.** Es una técnica de caracterización óptica que se basa en la medida del cambio en el estado de polarización del haz incidente después de la reflexión superficial de la muestra. La medida de los parámetros ópticos (índice de refracción, coeficiente de extinción), en combinación con un modelo físico de la estructura de capas del material, permite establecer ciertas propiedades del sistema. Para estructuras de una capa sobre sustrato es posible obtener el espesor, conocido el índice de refracción o viceversa.

## **I.11 OBJETIVOS Y DESARROLLO DE LA TESIS**

Amparándonos en los modelos existentes de la estructura a nivel microscópico del sistema  $\text{SiO}_2\text{-Si}$  y en las propiedades a nivel macroscópico del óxido de silicio, nuestro objetivo principal en esta memoria es el de la elucidación de la estructura y propiedades del  $\text{SiO}_2$  y de su interficie con el Si. Muchos procesos corrientes en tecnología microelectrónica determinan grandes cambios en el sistema  $\text{SiO}_2\text{-Si}$ . Algunos ejemplos de ello son los procedimientos de limpieza de la superficie del silicio, el método utilizado para el crecimiento del óxido, tratamientos térmicos, irradiación de las estructuras, etc. La estructura del  $\text{SiO}_2$  mismo depende de la tecnología empleada en el crecimiento del material. Una diferenciación clara de proceso es la que existe entre los óxidos delgados térmicos y los óxidos gruesos utilizados para máscaras y aislamiento de dispositivos. Es ésta la primera división que hemos hecho en este estudio, y en consecuencia les hemos dedicado capítulos independientes (el IV al estudio de óxidos delgados y el V a la degradación estructural en óxidos gruesos implantados).

En el caso particular de los óxidos térmicos muy delgados ( $< 100 \text{ \AA}$ ) que serán utilizados en futuras tecnologías ULSI, el problema de la elucidación de la estructura del  $\text{SiO}_2$  y de la interficie es de importancia capital. Uno de nuestros propósitos es analizar con detalle la influencia de las limpiezas de la superficie del silicio en la estructura y propiedades físicas del  $\text{SiO}_2$  y de su interficie con el silicio. Hemos prestado especial atención a la relación entre propiedades y condiciones tecnológicas de obtención de las capas, y entre ellas podemos señalar un análisis comparativo entre los óxidos crecidos en un horno convencional y los crecidos por técnicas de oxidación rápidas (RTO). También hemos atendido a la correlación entre las propiedades físicas del sistema y las características eléctricas de capacidades MOS realizadas a partir de los óxidos delgados. La última parte del estudio de las limpiezas se centra en el análisis comparativo entre un nuevo procedimiento de limpieza que consiste básicamente en una etapa final de HF disuelto en etanol y sin posterior inmersión en agua, y los procedimientos "clásicos" de limpieza expuestos en el apartado 8 de esta introducción.

El otro tema importante en el estudio del  $\text{SiO}_2$ , y de gran actividad investigadora hoy día, es el relacionado con su degradación estructural después de procesos de implantación iónica en óxidos gruesos. Y es importante no sólo desde el punto de vista tecnológico en el ámbito de la Microelectrónica, sino también desde el más fundamental de la física de materiales amorfos y del  $\alpha\text{-SiO}_2$  en particular. El dañado de la estructura produce la eventual pérdida del orden a corto alcance del material y cambios en las distribuciones de

ángulos y enlaces de las unidades tetraedrales, a la vez que se produce un aumento o disminución de la densidad. Estos factores son responsables de la mayor velocidad de ataque de los óxidos implantados. La interpretación del daño producido en el óxido se basa en la proposición de una estadística que da cuenta de la distribución de las unidades dañadas y de sus frecuencias de vibración, verificadas a partir de medidas experimentales de absorción en el infrarrojo y de XPS.

La mayoría de las técnicas de caracterización expuestas en el apartado 10 están disponibles en los Servicios Científicos de la Universidad de Barcelona, excepto la espectroscopía Auger y la microscopía de fuerzas atómicas. Los análisis correspondientes a estas dos últimas técnicas han sido realizados en los laboratorios del LAAS de Tolouse gracias a una colaboración entre esta institución y la Universidad de Barcelona. Algunas de las muestras utilizadas en el análisis de los métodos de limpieza también proceden de ese laboratorio. El resto de las muestras, tanto óxidos delgados, como las utilizadas en el estudio de la degradación estructural por implantación iónica han sido crecidas en el CNM de Barcelona, y el estudio se enmarca también dentro de una colaboración entre este centro y nuestro laboratorio.

Sin embargo, de entre todas las técnicas expuestas, es la espectroscopía infrarroja la que pasa a primer término como "protagonista". Nuestro trabajo ha estado en gran parte dedicado al desarrollo y aplicación de nuevas técnicas experimentales y técnicas de manipulación y de análisis relacionadas con la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier. Esta técnica nos ha permitido acceder a la estructura microscópica del material a través del conocimiento de las frecuencias fundamentales de vibración del sistema y de su función dieléctrica. Es por ello que los capítulos II y III de esta tesis se dedican casi exclusivamente a la descripción de la técnica y de las aplicaciones desarrolladas. En el capítulo II exponemos las características más importantes de un espectrómetro FTIR, las técnicas experimentales y los métodos de análisis cuantitativo. En el capítulo III nos centramos en los procesos físicos relacionados con la interacción de la radiación infrarroja y la materia, particularizando enseguida al caso de sistemas mono o multicapa, que son los que habitualmente se presentan en Microelectrónica. En este capítulo presentamos el desarrollo de un "software" de aplicación que, asumiendo un modelo físico de función dieléctrica del material, permite la simulación de espectros de multicapas en las diferentes configuraciones experimentales y su comparación con el experimento. El programa también posibilita el paso inverso, es decir, conocido el espectro experimental del material, obtener cuál es su función dieléctrica. Esta última etapa del procedimiento de análisis es muy

***Introducción : Estructura del SiO<sub>2</sub> y del sistema SiO<sub>2</sub>-Si***

importante en la elucidación de la estructura microscópica del material, y tiene un gran campo de aplicación en todo el ámbito de la física de materiales.

## **I.12 REFERENCIAS**

- [1] S.M. Sze, "*Physics of semiconductor devices*", John Wiley & Sons, 2ª Edición, Nueva York (1981).
- [2] S. Rigo, "Silica films on silicon", en "*Instabilities in silicon devices*", G. Barbottin, A. Vapaille editores, Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1986).
- [3] M. Hirose, T. Yasaka, M. Takamura, S. Miyazaki, *Solid State Technology*, **43**, Diciembre de 1991.
- [4] C.L. Claeys, R.F. de Keersmaecker, G.J. Declerk, "Technology and kinetics of SiO<sub>2</sub> growth", en "*The Si-SiO<sub>2</sub> System*", P. Balk editor, Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1986).
- [5] "*VLSI Technology*", Editado por S.M. Sze, Mc Graw-Hill, 2ª edición (1988).
- [6] Y. Kamigaki, Y. Itoh, *J. Appl. Phys.*, **48**, 2891 (1977).
- [7] M.A. Hopper, R.A. Clarke, L. Young, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1216 (1975).
- [8] F.W. Smith, G. Ghidini, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1300 (1982).
- [9] A.G. Revesz, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1708 (1978).
- [10] H. Fukuda, A. Uchiyama, T. Hayashi, T. Iwabuchi, S. Ohno, *Jap. J. Appl. Phys.*, **29**, L-137 (1990).
- [11] R. Razouck, B.E. Deal, *J. of Electrochem. Soc.*, **126**, 1573 (1973).
- [12] B.E. Deal, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 930 (1979).
- [13] W. Kern, R.S. Rosler, *J. Vac. Science & Technology*, **14**, 1082 (1977).
- [14] J.R. Hollahan, *J. of Electrochem. Soc.*, **126**, 930 (1979).
- [15] B.E. Deal, A.S. Grove, *J. Appl. Phys.*, **36**, 3770 (1965).
- [16] H.Z. Massoud, J.D. Plummer, E.A. Irene, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 2685 (1985).
- [17] A.G. Revesz, R.J. Evans, *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 551 (1969).
- [18] A. Fargeix, G. Ghibaudo, *J. Appl. Phys.*, **56**, 7153 (1983).
- [19] A. Fargeix, G. Ghibaudo, G. Kamarinos, *J. Appl. Phys.*, **54**, 2878 (1983).
- [20] W.A. Tiller, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 501 (1983).
- [21] C.H. Bjorkman, G. Lucovsky, II Symposium on the Physics and Chemistry of SiO<sub>2</sub> and the Si-SiO<sub>2</sub> interface, *J. Electrochem. Soc. Spring Meeting*, Mayo 1992.
- [22] C.E. Shearon, C.H. Bjorkman, G. Lucovsky, II Symposium on the Physics and Chemistry of SiO<sub>2</sub> and the Si-SiO<sub>2</sub> interface, *J. Electrochem. Soc. Spring Meeting*, Mayo 1992.
- [23] L.N. Lie, R. Razouck, B.E. Deal, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 2828 (1982).
- [24] E. Kobeda, E.A. Irene, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **5**, 15 (1988).
- [25] E. Kobeda, E.A. Irene, *J. Vac. Sci. Technol B*, **6**, 524 (1988).
- [26] R. Jeanloz, *Nature*, **332**, 207 (1988).

- [27] N.F. Mott, S. Rigo, F. Rochet, A.M. Stoneham, *Phil. Mag. B*, **60-2**, 189 (1989).
- [28] R.L. Mozzi, B.E. Warren, *J. Appl. Cryst.*, **2**, 164 (1969).
- [29] R. Zallen, *"The Physics of amorphous solids"*, John Wiley & Sons, Nueva York (1983).
- [30] R.W.G. Wyckoff en *"Crystal Structures"* Vol I, Interscience, Nueva York (1963).
- [31] H.P. Klug, L.E. Alexander, *"X-ray diffraction procedures"*, John Wiley & Sons, Nueva York (1962).
- [32] F.L. Galeener en *"The Physics and Technology of amorphous SiO<sub>2</sub>"*, R.A.B. Devine editor, Plenum Press, Nueva York (1988).
- [33] A.G. Revesz, *Phys. Stat. Sol.*, **57**, 235 (1980).
- [34] R.N. Nucho, A. Madhukar, *Phys. Rev. B*, **21**, 1576 (1980).
- [35] F.L. Galeener, G. Lucovsky, *Phys. Rev. Lett.*, **37**, 1474 (1976).
- [36] M.F. Thorpe, S.W. de Leeuw, *Phys. Rev. B*, **21**, 1576 (1980).
- [37] N. Lebedev, *Proc. State Opt. Inst. Leningr.*, **2**, 10 (1921).
- [38] N. Valenkov, E.A. Porai-Koshits, *Z. Kristallogr. A*, **95**, 195 (1936).
- [39] J.C. Phillips, *Phys. Rev. B*, **33**, 4443 (1986).
- [40] J.C. Phillips, *Phys. Rev. B*, **32**, 5350 (1985).
- [41] W.H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3841 (1932).
- [42] B.E. Warren, H. Krutter, O. Morningstar, *J. Am. Ceram. Soc.*, **19**, 202 (1936).
- [43] G. Lucovsky, R.M. Martin, *J. Non-Crys. Solids*, **8-10**, 195 (1972).
- [44] A. Lehmann, L. Schumann, K. Hubner, *Phys. Tat. Sol.*, **117**, 689 (1983).
- [45] R.J. Bell, P. Dean, *Phil. Mag.*, **25**, 1381 (1972).
- [46] F.L. Galeener, *Phil. Mag. B*, **51**, L1 (1985).
- [47] F.L. Galeener, A.J. Leadbetter, M.W. Stringfellow, *Phys. Rev. B*, **27**, 1052 (1983).
- [48] F. Wooten, K. Winer, D. Weaire, *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 1392 (1985).
- [49] M.F. Thorpe, S.W. de Leeuw, *Phys. Rev. B*, **33**, 8490 (1986).
- [50] P.N. Sen, M.F. Thorpe, *Phys. Rev. B*, **15**, 4030 (1977).
- [51] M.F. Thorpe, en *"Excitations in disordered systems"*, M.F. Thorpe editor, Plenum Press, Nueva York (1981).
- [52] R.A. Barrio, F.L. Galeener, E.M. Martínez, *Phys. Rev. B*, **31**, 7779 (1985).
- [53] R.A. Barrio, J. Taguena-Martínez, E.M. Martínez, F. Yndurain, *J. Non-Cryst. Solids*, **72**, 181 (1985).
- [54] D.W. Berreman, *Phys. Rev.*, **130**, 2193 (1963).
- [55] C.T. Kirk, *Phys. Rev. B*, **38**, 1255 (1988).
- [56] P.Lange, *J. Appl. Phys.*, **66**, 201 (1989).
- [57] M.L. Naiman, C.T. Kirk, B.L. Emerson, J.B. Taitel, *J. Appl. Phys.*, **58**, 779 (1985).

*Introducción : Estructura del SiO<sub>2</sub> y del sistema SiO<sub>2</sub>-Si*

- [58] D.E. Eastman, J. Vac. Sci. Technol., **17**, 492 (1980).
- [59] W. Monch, Surf. Sci., **86**, 672 (1979).
- [60] C.R. Helms en "*The Si-SiO<sub>2</sub> system*", P. Balk editor, Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1988).
- [61] S.T. Pantelides, M. Long en "*The Physics of SiO<sub>2</sub> and its interfaces*", S.T. Pantelides editor, Pergamon Press, Nueva York (1978).
- [62] F. Herman en "*Insulating films on semiconductors*", M. Schulz, G. Pensl editores, Springer-Verlag, Nueva York (1981).
- [63] O.L. Krivanek, D.C. Tsui, T.T. Sheng, A. Kangar en "*The Physics of SiO<sub>2</sub> and its interfaces*", Pergamon Press, Nueva York (1978).
- [64] C.R. Helms, W.E. Spicer, N.M. Johnson, Solid State Commun., **25**, 673 (1978).
- [65] Y.C. Cheng, E.A. Sullivan, Surf. Sci., **34**, 717 (1973).
- [66] R.P. Vasquez, F.J. Grunthaner, Surf. Sci., **99**, 681 (1980).
- [67] F.J. Grunthaner, P.J. Grunthaner, "*Chemical and electronic structure of the SiO<sub>2</sub>/Si interface*", Materials Science Reports, **1**, 65 (1986).
- [68] G. Hollinger en "*Semiconductor interfaces : formation and properties*", G. le Lay, J. Derrien, N. Baccara editores, Springer Verlag (1987).
- [69] G. Hollinger, F.J. Himpsel, Appl. Phys. Lett., **44**, 93 (1984).
- [70] A. Ourmazd, P.H. Fuoss, J. Bevk, J.F. Morar, Appl. Surf. Sci., **41/42**, 365 (1989).
- [71] H. Akatsu, I. Ohdomari, Appl. Surf. Sci., **41/42**, 357 (1989).
- [72] J.T. Fitch, G. Lucovsky, E. Kobeda, E.A. Irene, J. Vac. Sci. Technol., **B7**, 153 (1988).
- [73] J.T. Fitch, C.H. Bjorkman, G. Lucovsky, F.H. Pollak, X. Yin, J. Vac. Sci. Technol. B, **7**, 775 (1989).
- [74] E. Kobeda, E.A. Irene, J. Vac. Sci. Technol. B, **4**, 720 (1986).
- [75] G. Lucovsky, M.J. Manitini, J.K. Srivastava, E.A. Irene, J. Vac. Sci. Technol. B, **5**, 530 (1987).
- [76] A.H. Carim, R. Sinclair, J. Electrochem. Soc., **134**, 741 (1987).
- [77] P.O. Hahn, S. Yokoyama, M. Henzler, Surf. Sci., **142**, 545 (1984).
- [78] P.O. Hahn, I. Lampert, A. Scheggen en "*SiO<sub>2</sub> and its Interfaces*", S.T. Pantelides y G. Lucovsky editores, Mat. Res. Soc. Proc., Vol 105, 1988.
- [79] W. Kern, D. Puotinen, RCA Rev., **31**, 187 (1970).
- [80] W. Kern, C.A. Deckert en "*Thin film processes*", J.L. Vossen, W. Kern editores, Academic Press, Nueva York (1978).
- [81] W. Kern, RCA Rev., **31**, 234 (1970).
- [82] W. Kern, J. Electrochem. Soc., **137**, 1887 (1990).

- [83] A. Ermolieff, F. Martin, A. Amoroux, S. Marthon, J.F.M. Westendorp, *Semicond. Sci. Technol.*, **6**, 98 (1991).
- [84] J.M. Delarios, C.R. Helms, D.B. Kao, B.E. Deal, *Appl. Surface Sci.*, **30**, 17 (1987).
- [85] G. Gould, E.A. Irene, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1031 (1987).
- [86] A. Monfret, J. Bernard en "*Ion Implantation in semiconductors*", I. Ruge, J. Graul editores, Springer Verlag, Nueva York (1971).
- [87] K.A. Pikaren en "*Ion implantation in Silicon-Physics, processing and microelectronic devices*", R. Wolfe editor, Academic, Nueva York (1975).
- [88] C.R. Fritzsche, W. Rothmund, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1243 (1972).
- [89] A. Hiraiwa, H. Usui, K. Yagi, *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 1106 (1989).
- [90] P. Mazzoldi, A. Carnera, F. Caccavale, M.L. Favaro, A. Boscolo-Boscoletto, G. Granozzi, R. Bertoncetto, G. Battaglin, *J. Appl. Phys.*, **70**, 3528 (1991).
- [91] B. Balland en "*Instabilities in silicon devices*", North Holland, Amsterdam (1986).
- [92] E.A. Irene, E. Tierney, J. Angilello, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 2595 (1982).
- [93] J.T. Fitch, G. Lucovsky, E. Kobeda, E.A. Irene, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **7**, 153 (1989).
- [94] G. Lucovsky, M.J. Manitini, J.K. Srivastava, E.A. Irene, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **5**, 530 (1987).

## **CAPÍTULO II**

# ***TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE ANÁLISIS PARA LA ESPECTROSCOPIA FOURIER EN EL INFRARROJO***

- II.1.-**        **Introducción**
- II.2.-**        **Principios básicos de funcionamiento de un espectrómetro  
Fourier**
- II.3.-**        **Análisis cuantitativo**
- II.4.-**        **Referencias**

## **II.1 INTRODUCCIÓN**

En este capítulo describimos la técnica de la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Hemos tenido en cuenta los principios básicos de funcionamiento y su influencia sobre la medida. Presentamos problemáticas relacionadas con la medida de espectros de multicapas y las soluciones encontradas. Establecemos también un procedimiento de medida que será utilizado posteriormente en todos los análisis. También se describe el espectro de absorción del sustrato de silicio, las bandas correspondientes a las impurezas y las bandas fonónicas. Para finalizar, presentamos algunos análisis cuantitativos de absorciones en capas dieléctricas sobre sustrato de silicio.

Después de alcanzar una madurez aparente durante los años 60, la espectroscopía infrarroja se halla ahora en un periodo de rápida evolución. Las dos décadas pasadas significaron una verdadera revolución con la invención y el rápido desarrollo comercial de la espectroscopía interferométrica por transformada de Fourier (FTIR) y la utilización de nueva y sofisticada instrumentación para la adquisición y tratamiento de los datos.

El desarrollo de los espectroscopios FTIR comenzó con la invención del interferómetro de Michelson hace algo más de un siglo. Muy poco después de su concepción, el mismo Michelson y Lord Rayleigh reconocieron que era teóricamente posible obtener espectros de absorción aplicando la transformación de Fourier al patrón de interferencias generado por el interferómetro. Michelson construyó incluso un ingenioso computador analógico que calculaba el interferograma de un espectro dado. De esta forma, comparando interferogramas calculados y medidos, fue capaz de obtener espectros de emisión y absorción atómicos de líneas. Pero a comienzos de siglo, la única razón de ser de la interferometría era su capacidad de resolver la estructura fina de las líneas atómicas. Los interferómetros no volvieron a ser utilizados para la medida de espectros hasta más de 50 años después.

Durante la década de los años 50 se hicieron varios descubrimientos clave que representaron el primer paso en la lenta aceptación de la espectroscopía Fourier por la comunidad científica. Uno de ellos fue el reconocimiento teórico de que toda la información contenida en un espectro es medida simultáneamente en un interferograma. Este hallazgo, junto con la excelente resolución y una relación señal/ruido muy elevada, son la base fundamental de la superioridad de la espectroscopía Fourier sobre la dispersiva.

El descubrimiento del algoritmo de la transformada rápida de Fourier (FFT) por Cooley y Tukey [1] en 1964 y su aplicación a la espectroscopía Fourier por Forman [2], marcan el inicio de un rápido crecimiento de las técnicas interferométricas : en lugar de minutos, incluso horas, dedicados a la adquisición de un espectro, ahora son sólo necesarios unos segundos. Y es precisamente en el trabajo en alta resolución, con un elevado número de puntos a tratar, donde el nuevo algoritmo demuestra claramente su superioridad. Hacia 1970, dos nuevos desarrollos tecnológicos contribuyeron a terminar con el escepticismo de la comunidad científica : la fabricación de miniordenadores y de pequeños láseres de Helio-Neón. Los ordenadores permitieron una gran rapidez y versatilidad en el tratamiento de la información, y con los láseres se logró digitalizar el interferograma con intervalos muy precisos de retardo, dando por tanto un estándar o patrón interno de frecuencia fácilmente reproducible.

Desde 1980 la espectroscopía FTIR es la técnica mayormente aceptada para la medida de espectros de infrarrojo de alta calidad. Como consecuencia del rápido desarrollo y abaratamiento de computadores y sus periféricos ha desplazado a la espectroscopía dispersiva. Valga como dato decir que en la actualidad son más de 10 las compañías americanas que se dedican al desarrollo y comercialización de FTIR, y que sólo una, Perkin-Elmer, continúa fabricando espectrofotómetros dispersivos.

Con esta breve reseña histórica hemos querido mostrar la evolución de la espectroscopía Fourier a lo largo de este siglo. La espectroscopía infrarroja se ha convertido hoy en una técnica que se utiliza en todo tipo de laboratorios, ya que proporciona una información precisa y detallada de la estructura y composición de la materia tanto en estado sólido, como líquido y gaseoso.

Este trabajo está dedicado íntegramente al estudio de materiales dieléctricos con aplicación a la Microelectrónica, y en lo que sigue no se hará ninguna referencia a técnicas para la medida de muestras líquidas, gaseosas u orgánicas. Tampoco trataremos acerca de la preparación y análisis de muestras sólidas en polvo, -la técnica de las pastillas de KBr está muy extendida- , pues nos interesa el material como parte de una estructura bi o multicapa.

El rango de frecuencias accesible a los FTIR actuales es muy amplio. Uno de los equipos utilizados por nosotros en este trabajo, un FTIR BOMEM DA3<sup>1</sup> abarca desde el IR lejano hasta el visible, siempre que se trabaje con un sistema fuente-detector adecuado. Sin embargo, la mayor parte de los experimentos a los que haremos referencia los podemos situar en el infrarrojo fundamental o infrarrojo medio (entre 4000 y 400 cm<sup>-1</sup>, o 5 y 25 micras). Es en esta zona del espectro donde tiene lugar la excitación de las vibraciones de los átomos constituyentes del sólido, de los grupos moleculares, y de las vibraciones de la red o fonones. Las bandas y picos de absorción y reflexión son la respuesta del material a la radiación electromagnética, y constituyen un método directo de aproximación a su estructura, composición y propiedades.

A pesar de ser una técnica de análisis rápida y directa, tanto los detalles experimentales como la interpretación de los espectros requieren de gran escrupulosidad y método. La apariencia del espectro infrarrojo de un material sólido está gobernada por muchos parámetros. Entre ellos podemos citar el modo de adquisición (transmisión, reflexión, reflexión-absorción, reflexión total interna, polarización), el tipo de muestra (geometría, condición de la superficie, homogeneidad), condiciones medioambientales (temperatura, humedad, presión), etc. Asimismo, la interpretación de los espectros requiere desarrollar técnicas de tratamiento de datos y de simulación.

La unidad de medida que se utiliza en espectroscopía infrarroja, y que emplearemos en todo este trabajo, es el número de onda o inverso de la longitud de onda. Sus unidades son cm<sup>-1</sup>. Con el propósito centrar nuestro intervalo frecuencial de análisis, presentamos en la figura 1 las diferentes regiones del espectro electromagnético y los procesos físicos que dan lugar a la absorción de la radiación en cada una de ellas. En el gráfico se dan la longitud de onda, el número de onda y la energía en eV.

---

<sup>1</sup> Nos referiremos posteriormente a él como "BOMEM"

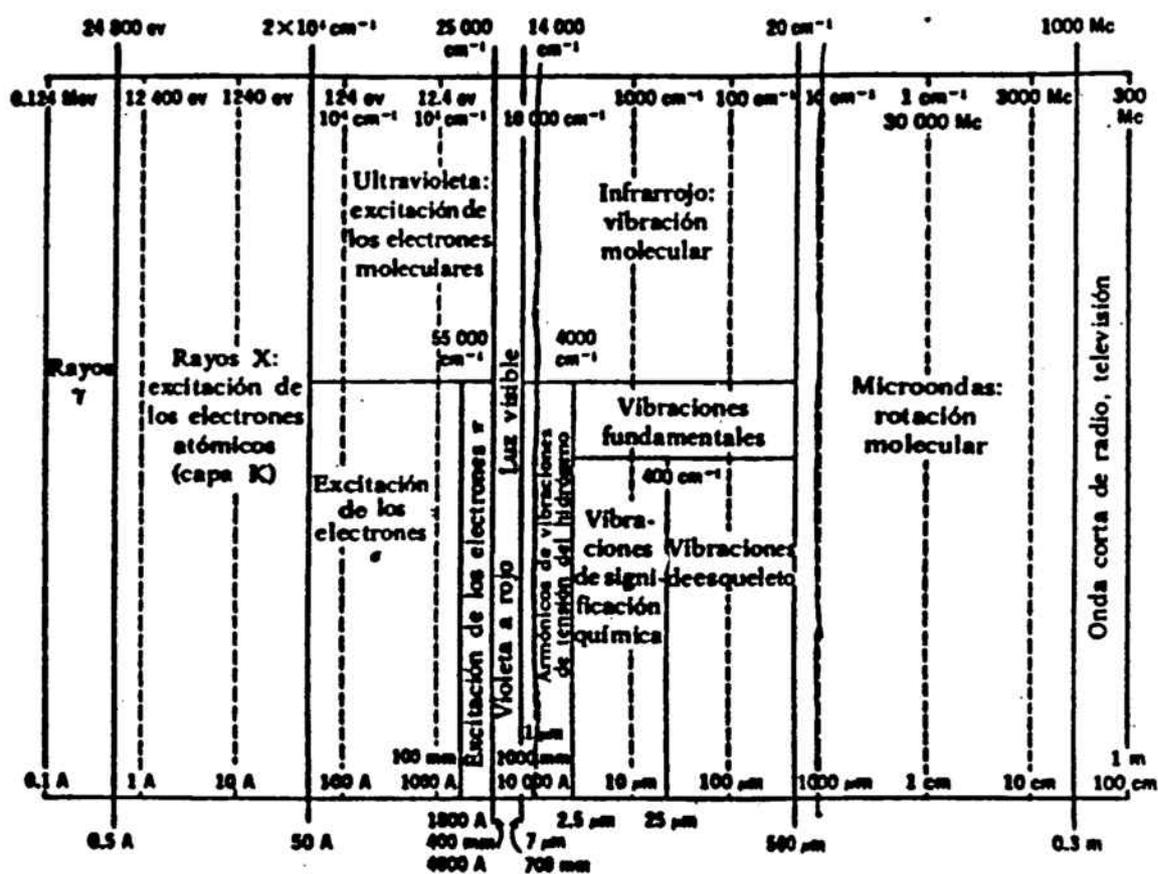
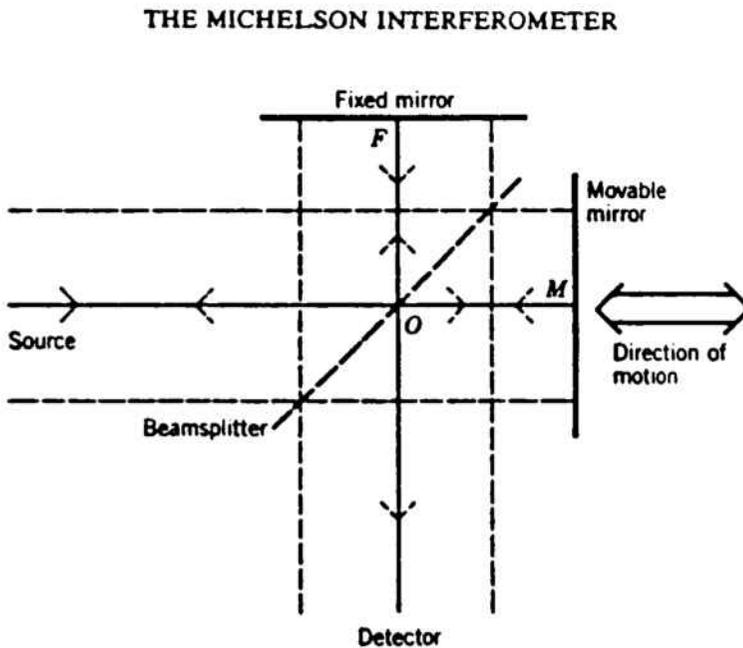


Figura 1. Espectro electromagnético con las diferentes regiones y los fenómenos físicos que dan lugar a la absorción de la radiación.

## II.2 PRINCIPIOS BÁSICOS DEL FUNCIONAMIENTO DE UN ESPECTRÓMETRO FOURIER

### II.2.1 El interferómetro de Michelson

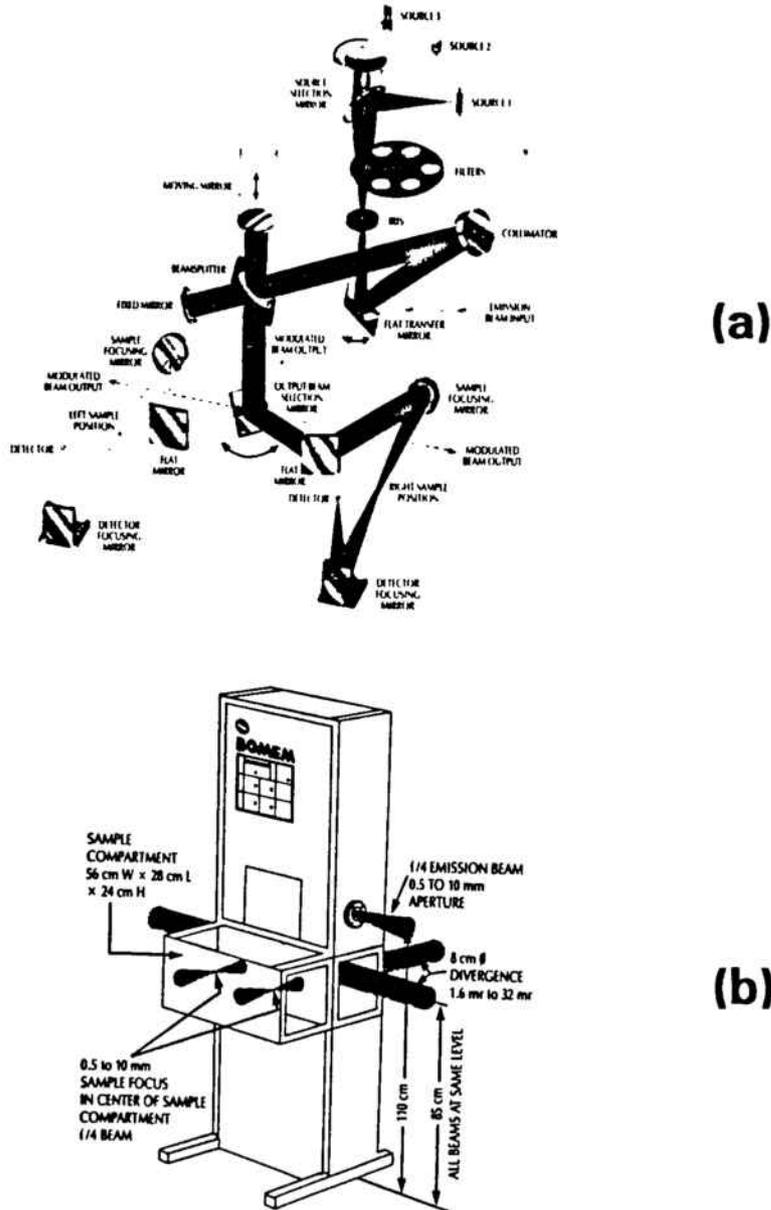
El sistema óptico y el funcionamiento básico de un espectroscopio Fourier es similar al de un interferómetro de Michelson. La operación se entiende fácilmente si se observa la figura 2. La fuente policromática emite un haz de radiación que se colima y después es dividido por el "beamsplitter" (divisor de haz). La mitad de la radiación se refleja hacia el espejo fijo F, vuelve hacia atrás atravesando el divisor y alcanza el detector. La otra mitad de la radiación es transmitida por el divisor, va hacia el espejo móvil M y retorna al divisor, donde parte se refleja también hacia el detector. Cuando los dos brazos del interferómetro tienen la misma longitud ( $OM = OF$ ), los dos haces interfieren constructivamente. Si M está desplazado de esta posición (retardo), el resultado es que los haces interfieren destructivamente, tanto más cuanto mayor es la distancia OM. La intensidad que llega al detector en función del retardo es lo que se conoce como interferograma. La muestra se coloca entre el beamsplitter y el detector, y es la radiación transmitida o reflejada por ella, según el tipo de análisis, la que llega al detector.



*Figura 2. Esquema de un interferómetro de Michelson.*

### 11.2.2 Componentes básicos

El sencillo interferómetro de Michelson se transforma en la realidad en diseños más o menos complicados. El esquema óptico del aparato utilizado por nosotros (BOMEM DA3) se presenta en la figura 3. Todos los espectroscopios IR, ya sean dispersivos o Fourier, comparten algunos elementos básicos comunes. Una fuente que emite radiación electromagnética en un determinado rango espectral, un divisor de haz, un sistema óptico de espejos planos y esféricos, colimadores, iris, filtros y detectores.



**Figura 3. a.- Esquema óptico del Espectrómetro FTIR BOMEM DA3. b.- Vista exterior del aparato con los haces de salida disponibles.**

### **a.- Fuentes**

En la región del infrarrojo medio ( $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ) se emplean generalmente sustancias refractarias, que por calentamiento suministran la energía radiante necesaria. La radiación emitida tiene una distribución espectral característica de la temperatura del material, y sigue aproximadamente la ley de Stefan-Boltzmann, según la cual la radiación total emitida varía con la cuarta potencia de la temperatura. La variación de la intensidad con la longitud de onda exige el empleo de detectores con un rango de linealidad muy amplio. También ha de controlarse la respuesta térmica del material de la fuente. El Gobar es una de las fuentes más utilizadas en este rango. Consiste en una barra carburo de silicio sinterizado calentada eléctricamente, que opera a temperaturas comprendidas entre  $750$  y  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

En la región del infrarrojo cercano ( $14000 - 4000\text{ cm}^{-1}$ ) y visible se utilizan lámparas de wolframio, o incluso pueden emplearse lámparas de incandescencia ordinarias. En el infrarrojo lejano ( $400 - 10\text{ cm}^{-1}$ ) es utilizable como fuente el Gobar, pero su emisividad es muy baja. Generalmente se utiliza la fuente de arco de mercurio.

### **b.- Materiales ópticos y divisores de haz**

La mayoría de los materiales no tienen las propiedades necesarias para transmitir la radiación en un amplio intervalo de frecuencias. Sin embargo materiales como el cuarzo, que se utiliza en el ultravioleta y el visible, puede emplearse para transmitir la radiación en la región del infrarrojo próximo hasta  $3300\text{ cm}^{-1}$ . En el infrarrojo medio se utilizan cristales con redes de coordinación iónicas, tales como NaCl, KBr y AgCl. En el infrarrojo lejano es común utilizar divisores de haz de plásticos Mylar .

### **c.- Detectores**

Los detectores utilizados en espectroscopía Fourier son no selectivos en frecuencia, es decir, su respuesta es proporcional a la energía incidente e independiente de la longitud de onda. Se pueden clasificar en detectores térmicos y detectores "cuánticos".

Los detectores térmicos producen una señal eléctrica que es sensible al cambio de temperatura de un material absorbente. Los más comunes son el termopar, el bolómetro y la célula neumática de Golay. Un dispositivo de este tipo ha de tener un área sensible pequeña, una baja capacidad calorífica, una respuesta rápida, un nivel de ruido bajo y una absorbancia alta no selectiva.

En los detectores cuánticos la detección es consecuencia de la interacción de la radiación con los electrones de un sólido. Un modo es vía fotoemisión, donde los electrones escapan del material y constituyen una corriente medible. Los fototubos y fotomultiplicadores caen dentro de esta categoría, y se usan en el rango ultravioleta y visible, debido a la elevada energía necesaria para arrancar los electrones del sólido. Para la detección en el infrarrojo medio se utilizan uniones p-n, donde se necesita poca energía para excitar un electrón del nivel de la impureza a la banda de conducción. El PbS, PbSe y el MCT (mezcla de mercurio, cadmio y telurio) son de este tipo. Estos detectores se han de mantener a baja temperatura (nitrógeno líquido para el MCT) para obtener un nivel de sensibilidad adecuado.

En general, la señal que se produce en el detector es pequeña (0.05 a 1.0 mV), y es corriente encontrar un preamplificador colocado lo más cerca posible del detector para evitar la pérdida de señal.

### II.2.3 La medida de espectros de infrarrojo. Resolución

El interferograma y el espectro de frecuencias de la radiación están relacionados por una transformación de Fourier [3]. Si consideramos que  $I(\delta)$  es la intensidad del haz en el detector en función de la diferencia de caminos entre los dos haces, y que  $B(\kappa)$  es el espectro de la radiación que llega al detector, tenemos que

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\kappa) \cos(2\pi\kappa\delta) d\kappa \quad (1)$$

Inversamente,

$$B(\kappa) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\kappa\delta) d\delta \quad (2)$$

La función  $B(\kappa)$  es producto de los siguientes factores  $\kappa$  dependientes:

- El espectro de emisión de la fuente
- El espectro de absorción de la muestra o la referencia
- La respuesta del sistema óptico
- La respuesta del detector y del amplificador

Es decir,

$$B_{detectada} = B_{fuente}(\kappa) B_{muestra}(\kappa) B_{sistema}(\kappa) \quad (3)$$

La respuesta de la muestra viene dada por el cociente :

$$B_{muestra} = \frac{B_{detectada}(\kappa)}{B_{fuente}(\kappa) B_{sistema}(\kappa)} \quad (4)$$

El modo de aislar la respuesta de la muestra es la medida de un espectro de referencia  $B_{ref}(\kappa) = B_{fuente}(\kappa) B_{sistema}(\kappa)$  y luego efectuar el cociente (4).

Las ecuaciones (1) y (2) sólo son estrictamente válidas cuando el recorrido del espejo es infinito. En la práctica tenemos un límite superior,  $\delta_{max}$ , que está íntimamente relacionado con la resolución del espectro. El efecto de esta restricción es multiplicar el interferograma por la función impulso :

$$\begin{aligned} D(\delta) &= 1 & \text{si} & \quad -\delta_{max} \leq \delta \leq +\delta_{max} \\ D(\delta) &= 0 & \text{si} & \quad |\delta| \geq \delta_{max} \end{aligned}$$

$D(\delta)$  es conocida con el nombre de función de truncadura Boxcar<sup>1</sup>. Con esto, la ecuación (2) se convierte en :

$$B'(\kappa) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) D(\delta) \cos(2\pi\kappa\delta) d\delta \quad (5)$$

La transformada de Fourier de la función impulso, sea  $f(\kappa)$ , es la función sinc. En el espacio de frecuencias el efecto de la truncadura es el de una convolución entre el espectro real<sup>2</sup> y la transformada de Fourier de la función de truncadura<sup>3</sup> (figura 4).

---

<sup>1</sup> *Boxcar es la función impulso, función de truncadura natural del interferograma, o "ausencia" de función de truncadura. A esta función, o a la que resulta de su modificación por el proceso de apodización se la conoce como ILS (Instrument Line Shape) o función del aparato.*

<sup>2</sup> *Considerado como la FT de  $I(\delta)$  con retardo infinito*

<sup>3</sup> *En otras palabras, la  $f(\kappa)$  es la respuesta del aparato a una línea espectral del tipo "delta de Dirac"*

$$f(\kappa) = \int_{-\infty}^{+\infty} D(\delta) \cos(2\pi\kappa\delta) d\delta \quad f(\kappa) = 2\delta_{\max} \operatorname{sinc}(2\pi\kappa\delta_{\max}) \quad (6)$$

En definitiva, el espectro medido es :

$$B'(\kappa) = B(\kappa) \circledast f(\kappa) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\kappa) f(\kappa - \kappa') d\kappa' \quad (7)$$

Como la curva  $f(\kappa)$  intersecta al eje  $\kappa$  en  $(2\delta_{\max})^{-1}$ , dos líneas espectrales separadas al menos 2 veces esta cantidad estarán completamente resueltas. Si utilizamos el criterio de Rayleigh<sup>1</sup> la resolución será justamente  $1/2\delta_{\max}$ . Sin embargo, el criterio de resolución más extendido en espectroscopía es el FWHM (Full Wide at Half Maximum), según el cual dos líneas adyacentes están resueltas si la distancia entre máximos es mayor que su anchura a media altura. Un sencillo caso muestra que en el caso expuesto anteriormente (función sinc) la resolución es  $0.605/\delta_{\max}$ . El recorrido máximo del espejo en el BOMEM es de 12.5 cm, y por tanto la resolución máxima con truncadura Boxcar es de  $0.026 \text{ cm}^{-1}$ .

La FT de la función impulso no es útil como envolvente de una línea espectral ya que sus pronunciados lóbulos negativos podrían ocultar líneas débiles en las proximidades de una intensa, e incluso podrían dar lugar a la aparición de picos "fantasmas". El problema se resuelve con la introducción de una función de truncadura mucho más suave o función de "apodización".

La apodización es una técnica de suavización de la respuesta. El "software" de los aparatos modernos permite elegir entre diversas funciones de apodización según las necesidades. A una función de apodización se le pide que su FWHM sea pequeña -esto se traduce en una buena resolución-, y que el área de los lóbulos secundarios sea despreciable en comparación con la del máximo principal. Pero las dos magnitudes están relacionadas de manera que la disminución de una implica el aumento de la otra y viceversa. Esto es, la resolución queda degradada en proporción directa a la disminución de intensidad de los lóbulos secundarios. Por tanto, la elección de la función de apodización depende del compromiso entre resolución y exactitud. Nosotros utilizaremos en la mayor parte de nuestros espectros la función de apodización HAMMING (figura 5), que proporciona una

---

<sup>1</sup>Según el cual dos líneas adyacentes están justamente resueltas cuando el centro de una está justamente a la frecuencia del primer cero de la otra.

buena resolución y a la vez posibilita el análisis cuantitativo.

Incluyendo la función de apodización, la ecuación (5) se transforma en:

$$B'(\kappa) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) D(\delta) A(\delta) \cos(2\pi\kappa\delta) d\delta \quad (8)$$

Esta ecuación nos da una representación bastante aproximada de cómo un interferograma se transforma en un espectro.

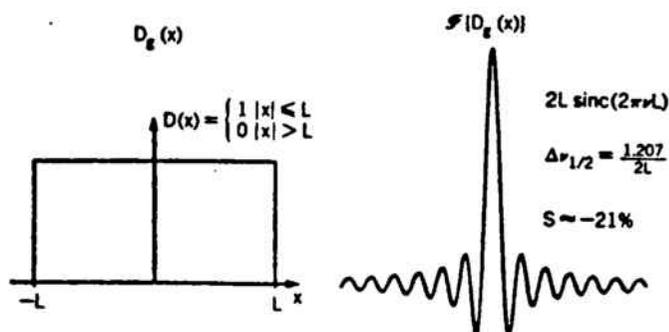


Figura 4. Función impulso y su transformada de Fourier.

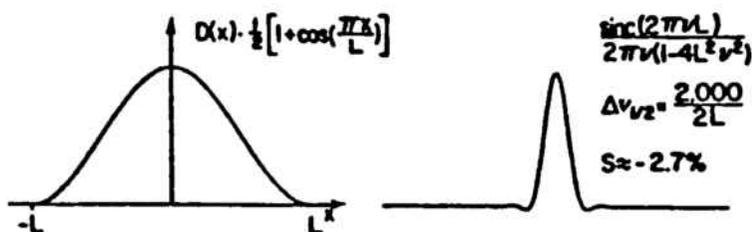


Figura 5. Función de apodización HAMMING y transformada de Fourier.

### La corrección de fase del espectro

No hemos tenido en cuenta que el efecto de los elementos y filtros ópticos puede ser el de introducir un corrimiento de fase en la señal, función de la frecuencia<sup>1</sup>. La consecuencia directa es que no todas las frecuencias interferirán constructivamente en el mismo punto (cero, zpd o zero path difference), sino que existirá una cierta dispersión. En consecuencia el interferograma no será simétrico.

$$I(\delta) = \int_0^{\infty} B(\kappa) \cos 2\pi\kappa(\delta - \epsilon(\kappa)) d\kappa \quad (9)$$

donde el corrimiento  $\epsilon$  depende de  $\kappa$ . La solución a este problema, llamada corrección de fase, consiste en plantearse el espectro como una transformada de Fourier compleja del interferograma asimétrico. El espectro medido será entonces :

$$B'(\kappa) = |B'(\kappa)| e^{i\phi(\kappa)} \quad (10)$$

Y la fase viene dada por

$$\phi(\kappa) = \text{arctg} \frac{\text{Re}[B'(\kappa)]}{\text{Im}[B'(\kappa)]} \quad (11)$$

Una vez conocida la fase del espectro, la corrección se traduce en calcular el módulo por el siguiente procedimiento,

$$B'(\kappa) e^{-i\phi(\kappa)} \quad (12)$$

En el equipo experimental se realiza la corrección de fase según el método de Forman, que consiste en medir el espectro de referencia del sistema a baja resolución, para a continuación obtener la fase de dicha configuración y trasladar directamente la corrección al espacio de  $\delta$  en los espectros posteriores. Un interferograma no simétrico después de una medida significa que la corrección de fase no se ha llevado a cabo de forma apropiada. Si las muestras analizadas presentan gran dispersión en el índice de refracción han de ser tenidas en cuenta en el cálculo de la fase.

---

<sup>1</sup> En un espectroscopio con un sistema de alineamiento manual, este corrimiento de fase puede ser también función del tiempo. El BOMEM incorpora un sistema de alineamiento dinámico con servomecanismos que corrigen la posición de los espejos en tiempo real. No se producirán derivas temporales, por tanto, excepto las debidas a cambios en la emisividad de las fuentes.

### II.2.4 El tratamiento de la señal

El rango de frecuencias del espectro está relacionado con los incrementos de retardo para los cuales se realiza el muestreo de la señal. En un ancho de banda limitado por  $\kappa_{\max}$ , la máxima frecuencia presente en el interferograma es  $2 v \kappa_{\max}$ , donde  $v$  es la velocidad del espejo. Si se quiere digitalizar la señal de forma efectiva, sin pérdida de información, se ha de hacer el muestreo a una frecuencia de al menos  $4 v \kappa_{\max}$  (criterio de Nyquist [6]).

El interferograma se muestrea a intervalos iguales de recorrido del espejo. Esto evita que pequeños errores en la velocidad del espejo influyan en la señal resultante ya que el muestreo se realiza siempre con el intervalo correcto. En la espectroscopía IR se suelen emplear fuentes de referencia monocromáticas para el muestreo a intervalos pequeños e iguales entre si. En particular, el BOMEM incorpora un láser de He-Ne "single mode", y se puede digitalizar el interferograma hasta 8 veces por franja del láser. Es decir, el intervalo de muestreo es de  $\Delta x = 6.33 \cdot 10^{-5}/8$  cm. donde  $6.33 \cdot 10^{-5}$  es la distancia entre franjas.

El efecto del muestreo es el de multiplicar el interferograma por una función periódica de deltas de Dirac. Si el periodo es  $\Delta x$ , la FT será otro conjunto de deltas con periodo  $1/\Delta x$ , que estarán convolucionadas con el espectro. El efecto de esta convolución es repetir el espectro "ad infinitum" con un periodo  $1/\Delta x$ .

Si el intervalo de retardo del muestreo es  $\Delta x$ , la transformada de Fourier discreta del interferograma viene dada por :

$$B(\kappa) = I(0) + 2 \sum_{n=1}^{N-1} I(n\Delta x) \cos(2\pi\kappa n\Delta x) \quad (13)$$

Y ocurre que

$$B(\kappa) = B\left(\kappa + \frac{m}{\Delta x}\right) = B\left(-\kappa + \frac{m}{\Delta x}\right) \quad \text{para } m \text{ entero} \quad (14)$$

Como vemos, existe una invarianza traslacional con periodo  $1/\Delta x$  debida a la discretización. Este fenómeno es conocido como "aliasing". Si el espectro posee líneas de absorción en  $\kappa$  y  $\kappa + m/\Delta x$ , estarán superpuestas en el espectro final. El problema del "aliasing" se resuelve tomando un intervalo de muestreo muy pequeño, de manera que  $1/\Delta x$  sea mucho mayor que el rango espectral cubierto por fuente y detector. Con el valor

dado antes para el láser de He-Ne, el intervalo de frecuencias cubierto es de 0 a  $63192\text{ cm}^{-1}$ , que incluye desde el IR lejano hasta el UV. Como el rango de emisión de las fuentes queda ampliamente cubierto, no es necesaria la utilización de filtros ópticos para controlar el "aliasing".

Los interferogramas que son muy ricos en frecuencias (banda espectral muy ancha) se caracterizan por una señal muy grande en el origen y una amplitud rápidamente decreciente. La relación señal/ruido (S/N) en el origen puede ser en consecuencia extremadamente grande. Una adecuada digitalización del nivel de la señal requiere que el paso de digitalización sea considerablemente más pequeño que la menor de las excursiones de la señal. Esto hace necesario emplear conversores analógico-digitales (ADC) con muchos bits. El BOMEM utiliza un ADC de 16 bits que permite digitalizar 65536 niveles<sup>1</sup>, y la relación S/N puede ser mayor que  $10^4$ . La velocidad de conversión es de alrededor de  $10^5$  conversiones/seg.

Al ser el intervalo de muestreo constante se pueden utilizar algoritmos rápidos de cálculo para la FT. Antes de 1970 se utilizaba la FT convencional; la poca eficiencia del algoritmo, junto con la lentitud de los ordenadores de entonces, eran los culpables de la poca extensión de la espectroscopía Fourier. Con el algoritmo de la transformada rápida de Fourier (FFT) el número de operaciones necesario se reduce drásticamente. El cociente entre el número de operaciones necesario en la FT discreta y la FFT es  $N^2/(N/2) = 2N$ . Claramente, a medida que N aumenta la eficacia del algoritmo FFT se acentúa.

### **II.2.5 Desviaciones de la idealidad**

#### **1.- Efecto del tiempo de medida**

Si la absorción que interesa medir es muy pequeña, la relación S/N espectral también lo será. Este problema se nos planteará de forma natural en la medida de óxidos muy delgados, de aproximadamente  $100\text{ \AA}$ . La medida de la absorción del óxido nativo de las obleas presenta problemas aún mayores. La relación S/N aumenta con  $N^{1/2}$  donde N es

---

<sup>1</sup> Para una fuente ancha la relación S/N (rango dinámico) del interferograma viene dada por el rango dinámico del espectro multiplicado por  $M^{1/2}$ , donde M es  $\kappa_{\text{max}}/\text{resolución}$ . Si se desea un rango dinámico espectral de 300:1 por ejemplo, en la banda del IR medio, y con una resolución de  $2\text{ cm}^{-1}$  (condiciones más o menos standard), el rango dinámico del interferograma deberá ser de 13500:1 y necesitaremos un ADC de 14 bits como mínimo.

el número de barridos. En el análisis de capas de espesor medio (1000 Å o más) es suficiente con promediar unos 100 barridos, que se traduce en unos 2 min. de tiempo de adquisición. Si las capas son de 100 Å un análisis preciso obliga a aumentar la relación S/N en un orden de magnitud y por tanto el tiempo de adquisición en dos órdenes de magnitud. El número de barridos pasa a ser de 10000 (unas 3 h.). Incrementar S/N en otro orden de magnitud para la medida del óxido nativo nos llevaría a tiempos de 11 o 12 días. Además del problema de disposición del tiempo necesario, el incremento desmesurado del tiempo de adquisición tiene otras contrapartidas: el espectro de emisión de la fuente puede cambiar a lo largo de la adquisición, las referencias que se tomaron anteriormente dejarán de ser válidas, y las condiciones medio-ambientales probablemente se habrán modificado.

Se observan estas modificaciones principalmente en la línea de base del espectro y en la forma de los picos. Si es el pico lo que nos interesa analizar y no la forma del espectro en su conjunto, una corrección de línea de base puede resolver el problema. Pero esto no es así si deseamos estudiar el espectro en su conjunto o la forma detallada del pico mediante técnicas de desconvolución y "fitting". Se impone por tanto una limitación en el tiempo de análisis tanto más acusada cuantas más muestras queramos analizar en condiciones similares y con una única referencia.

## **2.- Estabilidad de la señal**

El examen de la estabilidad a largo plazo del aparato se realiza a partir de medidas repetitivas del fondo (background) instrumental bajo condiciones experimentales constantes. El problema de distorsiones deslocalizadas en el espectro tiene a menudo su origen en distorsiones localizadas del interferograma que luego son transformadas vía Fourier. La variación del fondo con el tiempo nos da idea de la precisión con que se efectuarán las medidas subsiguientes. En condiciones ideales y para un interferómetro "perfecto", este cociente sería exactamente 1.

En cuanto a la reproducibilidad en todo el rango espectral en el que se mide (todo el IR medio, por ejemplo, entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ ), se detectan desviaciones centradas alrededor de la línea de base junto con corrimientos en el valor absoluto de ésta. Los corrimientos en valor absoluto suelen proceder de variaciones en el nivel de emisividad y de detección por inestabilidades térmicas o irregularidades en el ajuste del aparato. Las oscilaciones con respecto al nivel medio pueden ser de hasta un 4-5% en todo el rango espectral y muchas veces tienen origen en vibraciones mecánicas, variación en la velocidad de barrido del espejo y en la no linealidad por saturación del detector (figura 6).

Por otro lado podemos considerar la repetitividad local. En condiciones experimentales similares el error está dentro del 1%. Es vital que el espectro sea repetitivo dentro de un intervalo de frecuencias estrecho, por ejemplo un pico. De esta reproducibilidad depende la precisión en la evaluación de intensidades, áreas y posiciones de picos.

Otro problema relacionado con la variación temporal del fondo surge al trabajar a presión atmosférica o con materiales hidrófilos. El vapor de agua y el  $\text{CO}_2$  atmosférico presentan fuertes absorciones en el IR medio. El agua absorbe en dos regiones,  $2930 - 3650 \text{ cm}^{-1}$  y  $1580-1750 \text{ cm}^{-1}$ . El  $\text{CO}_2$  tiene una banda de absorción muy intensa a  $2300 \text{ cm}^{-1}$ . Si el material que queremos examinar tiene absorciones en esos intervalos de frecuencia resultará imprescindible el trabajar en condiciones de vacío o de fuerte purga de nitrógeno. Como ejemplo podemos considerar la absorción de el enlace Si-H en el  $\text{SiO}_2$ , que se sitúa alrededor de  $2200 \text{ cm}^{-1}$  y se superpone con la del  $\text{CO}_2$ ; o la absorción del N-H en el SiN, que se sitúa a unos  $3300 \text{ cm}^{-1}$ , con lo cual se superpone con la del agua en esta región. Un inconveniente adicional, aunque vinculado a éste es el de la hidrofiliadad de muchos divisores utilizados en el IR medio, como el KBr por ejemplo. Si al cambiar la muestra entra algo de aire en la cámara del beamsplitter, este absorberá vapor de agua y el fondo se verá modificado en la zona de los  $3000 \text{ cm}^{-1}$ . Este problema particular nos surgió en la caracterización de la absorción del enlace N-H del SiN. El pico que aparecía era excepcionalmente grande y la razón era que llevaba añadida la contribución adicional del agua absorbida por el divisor (ver espectros de la figura 7). Para estudiar esta región del espectro se recomienda por tanto tomar precauciones en el cambio de la muestra, de manera que el umbral de vacío sea siempre muy bajo en la cámara del beamsplitter. Otra forma de resolver el problema en esta región es utilizar un divisor no hidrófilo, como el  $\text{CaF}_2$ .

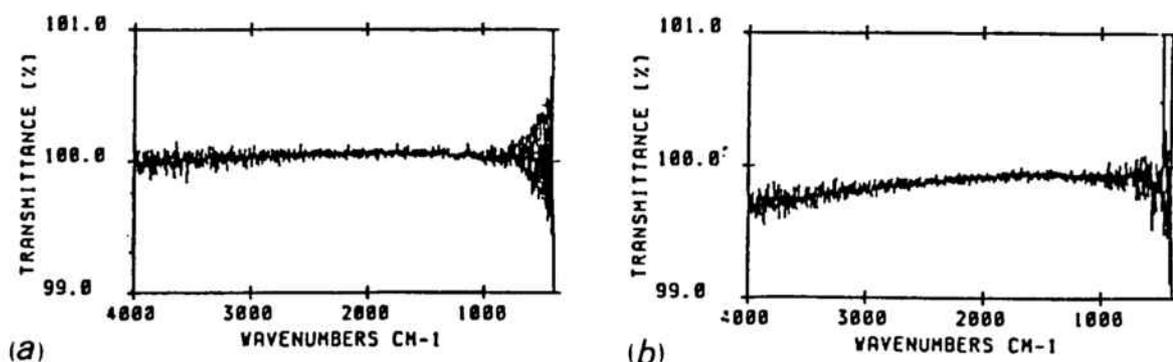


Figura 6. Cociente entre dos fondos con un cierto intervalo temporal entre ellos. a.- Oscilaciones alrededor de la línea 100% b.- Desviación de la linealidad por vibraciones mecánicas.

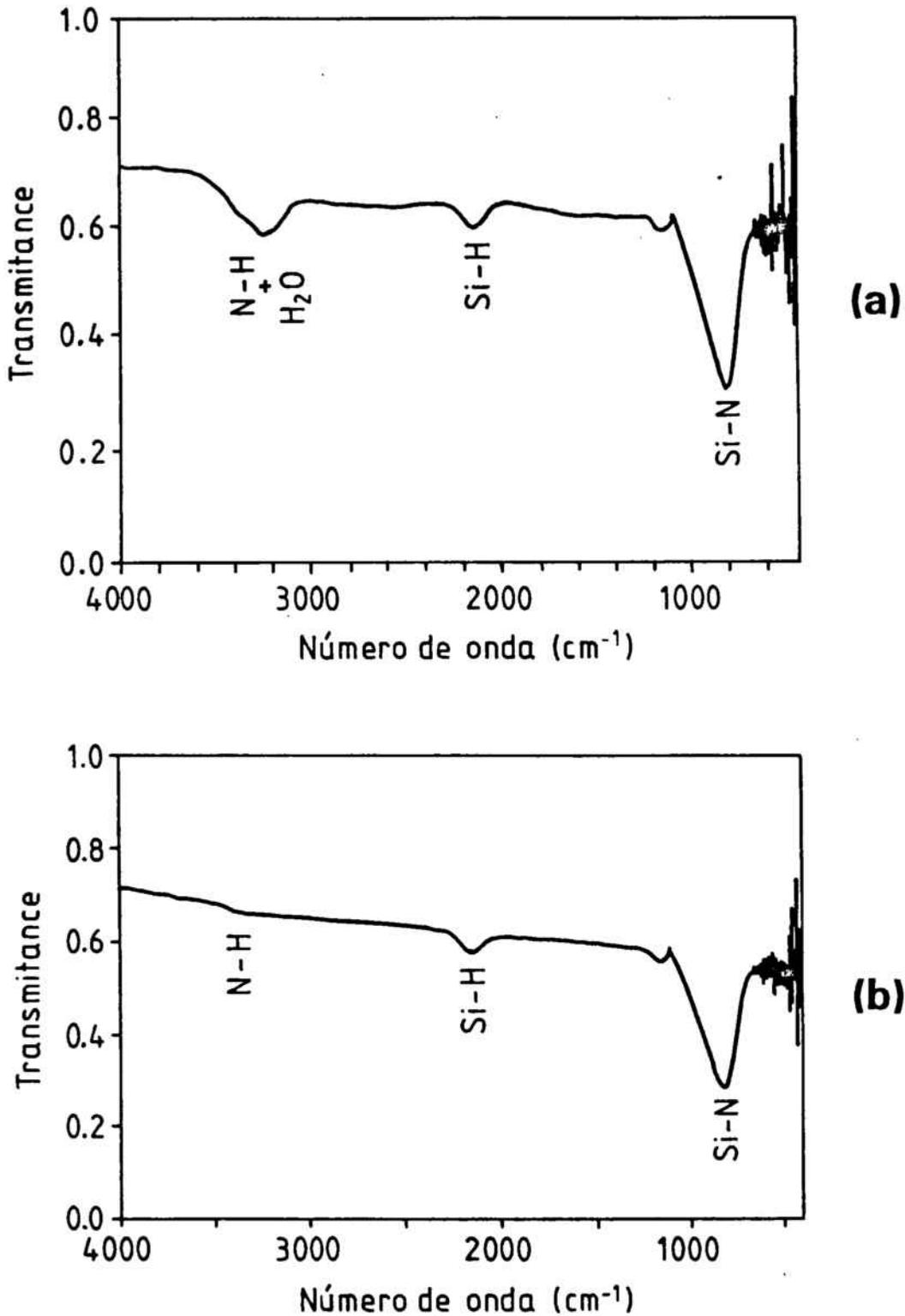


Figura 7. Espectros de una misma muestra de  $\text{SiN}_x$ , a.- La banda N-H lleva añadida la contribución del agua adsorbida por el divisor hidrófilo. b.- Banda N-H en condiciones ideales. En a.- se produciría una sobrevaloración de 1 orden de magnitud en la concentración de H.

## **II.3 ANÁLISIS CUANTITATIVO**

### **II.3.1 La Ley de Beer-Lambert**

El análisis cuantitativo en la región infrarroja está gobernado por los mismos principios que afectan la interacción de la luz con la materia en otras zonas del espectro. En un análisis simplificado de una muestra homogénea absorbente, el cociente de la intensidad transmitida con respecto a la incidente viene dado por

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-kd} = e^{-\sigma cd} \quad (15)$$

donde  $d$  es el grosor de la muestra, y la constante  $k$  es proporcional a la concentración de enlaces absorbentes;  $\sigma$  es la sección eficaz de captura óptica del enlace. Para una mezcla de varios componentes, o cuando tenemos bandas superpuestas la absorción ( $A = -\log T$ ) es

$$A = \sum_{i=1}^N \sigma_i c_i d \quad (16)$$

Las absorciones se extienden en una banda más o menos ancha de frecuencias. La ley resultará más aproximada si en lugar de una frecuencia tenemos en cuenta la absorción en toda la banda, es decir, su área. Entonces, la Ley de Beer-Lambert se escribirá

$$-\int_{\text{pico}} \log T(\kappa) d\kappa = \sigma c d \quad (17)$$

La derivación de la ley de Beer-Lambert [17] contiene requisitos que involucran tanto la naturaleza de la muestra como el modo en que la radiación pasa a través de ella. Algunos de estos requisitos son :

- a.- Los haces incidentes han de estar colimados
- b.- No debe existir "aliasing"
- c.- La muestra ha de ser homogénea
- d.- Ausencia de dispersión de la luz en las superficies límite
- e.- Muestras con superficies planoparalelas
- f.- Baja concentración de enlaces absorbentes

a, b, c y e se cumplen con bastante aproximación en todas las muestras que han sido analizadas. Sin embargo d no suele cumplirse. Las obleas de silicio que se utilizan

como sustrato están pulidas ópticamente por una sola cara; la otra cara es rugosa, con irregularidades del orden de micras que dispersan parte de la luz incidente. La transmitancia efectiva es menor y conduce a una sobreestimación de la absorción en la oblea. Si se realizan análisis cuantitativos de concentraciones de impurezas en obleas de este tipo se han de efectuar correcciones. Posteriormente analizaremos las correcciones necesarias con ayuda de la simulación de espectros de infrarrojo de multicapas.

El problema de la dispersión se puede evitar si se trabaja con obleas pulidas por las dos caras, aunque no son frecuentes en microelectrónica. En estas obleas se han de hacer correcciones a la ley de Beer-Lambert, de forma que se incluyan las reflexiones múltiples internas y la reflexión de superficie. Un análisis muy sencillo [8] muestra que la transmitancia en este caso viene dada por la siguiente expresión

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-kd}}{1-R^2 e^{-2kd}} \quad (18)$$

Si la muestra a analizar consiste en una capa sobre sustrato o una multicapa, las ecuaciones se complican y no se pueden deducir ni utilizar de forma directa (aunque sí simular por ordenador la estructura).

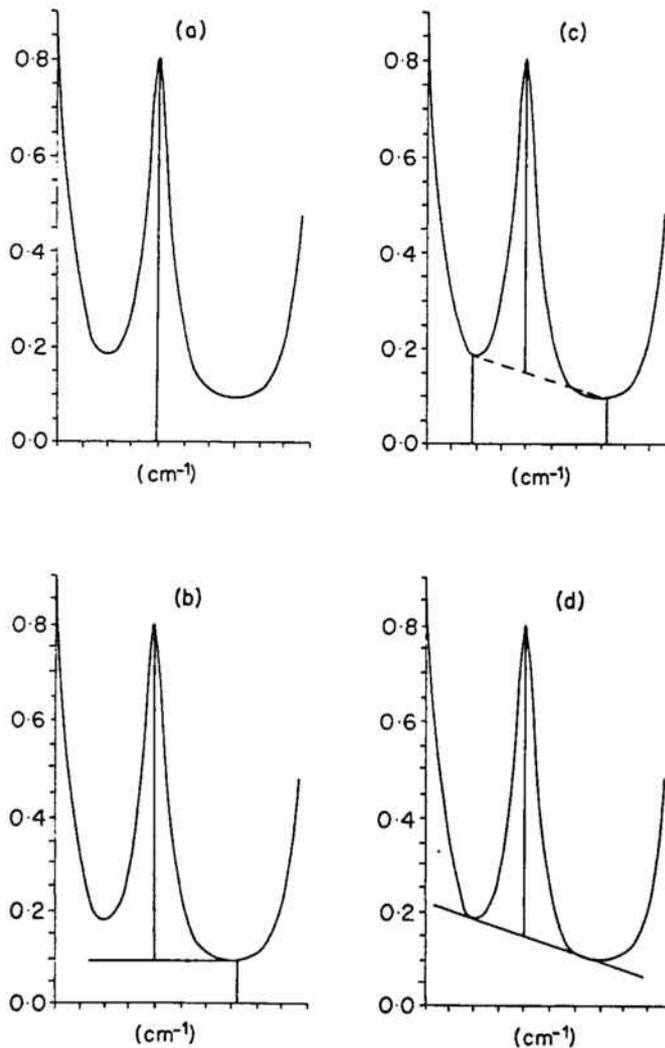
Cuando la concentración de enlaces absorbentes es muy elevada pueden existir interacciones físicas o químicas entre los grupos o moléculas absorbentes. La linealidad se perderá a partir de una determinada concentración. Las desviaciones de la ley de Beer-Lambert son siempre muy significativas a altas concentraciones. Cuando esto ocurre es necesaria la obtención de una curva de calibración; la concentración de una muestra incógnita se obtendrá después interpolando en esta curva de trabajo.

#### **Determinación de la línea de base para las evaluaciones de absorbancias y áreas**

Para aplicar la ley de Beer-Lambert se utilizan los valores del máximo de absorbancia o los del área de toda la banda. La práctica ha hecho desarrollar ciertos métodos de determinación de alturas de picos y de áreas que no dependen del valor absoluto de la absorbancia. En la figura 8 se muestran diferentes elecciones posibles de línea de base. La más empleada es la tangente común, aunque los resultados de muchas calibraciones muestran que la del punto único da casi los mismos buenos resultados.

**II.3.2 Cálculo de concentraciones de impurezas**

El cálculo de la concentración de impurezas en un material es la aplicación más inmediata de la ley de Beer-Lambert. Dado que todas las capas que hemos estudiado han sido crecidas o depositadas en substratos de silicio, es elemental un estudio previo de éste, caracterizando sus absorciones. También es posible la caracterización de la absorción de impurezas en las capas. Presentamos a continuación dos estudios. El primero de ellos consiste en la caracterización de los substratos de silicio que han sido utilizados para el crecimiento de las capas de SiO<sub>2</sub>. En segundo lugar, un análisis del contenido de impurezas en capas de SiN<sub>x</sub> hidrogenado.



**Figura 8. Ilustración de las diferentes opciones de línea de base en la evaluación de la altura del pico. a.- Sin línea de base. b.- Línea de base horizontal (un punto). c.- Línea de base de dos puntos. d.- Línea de base de la tangente común.**

**a.- Caracterización de las absorciones del substrato de silicio.**

Durante el crecimiento del monocristal de silicio por el método de Czochralski se incorporan a este impurezas de oxígeno procedentes de los recipientes de cuarzo que contienen el silicio fundido. Los átomos de oxígeno se colocan en posición intersticial dentro de la celda unidad del silicio y forman fuertes enlaces Si-O con los átomos de silicio más próximos. La concentración de oxígeno puede llegar a tener valores tan elevados como  $2 \times 10^{18}$  at/cm<sup>3</sup>. Durante la fabricación de los dispositivos, el silicio se ve sometido a un cierto número de recocidos, que pueden provocar que estas impurezas precipiten en forma de SiO<sub>2</sub>. En pequeñas concentraciones estos precipitados actúan como centros de nucleación de otras impurezas, pero en grandes concentraciones resultan dañinos. Entonces, dependiendo de su concentración, el oxígeno actúa como impureza beneficiosa o perjudicial. Por tanto, es importante la medida y el control de la cantidad de oxígeno intersticial disuelta en el cristal de silicio.

Durante el crecimiento del cristal de silicio también se introducen impurezas de carbono; el carbono es tetravalente, y se coloca de forma sustitucional (figura 9). Las impurezas de carbono son generalmente negativas para el comportamiento del dispositivo, y su concentración también debe saberse con precisión para un buen control de la tecnología.

El silicio no dopado es un semiaislante (resistividad del orden de 10 ohm-cm o mayor) y es casi transparente a la radiación infrarroja. El espectro de transmisión muestra pequeñas bandas de absorción debidas procesos bi o multifonónicos<sup>1</sup>, en la zona entre 500 y 1000 cm<sup>-1</sup>, con un mínimo de transmisión muy pronunciado a 610 cm<sup>-1</sup> (ver figura 10), que tiene su origen en la combinación de un fonón transversal óptico (TO) con un longitudinal óptico (LO). No se producen interacciones con un fonón (procesos de primer orden) porque la celda unidad del silicio contiene como base dos átomos que vibran el uno respecto al otro en los modos ópticos. De esta simetría se sigue que el cambio en el momento dipolar asociado con las vibraciones ópticas es cero, y el campo electromagnético no se acoplará para procesos con un fonón [8,9].

---

<sup>1</sup> En este tipo de procesos un fotón es absorbido por la red con la creación-anihilación de dos o más fonones.

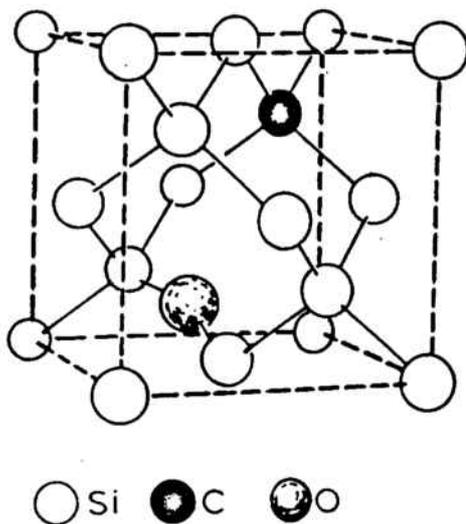


Figura 9. Celda unidad del Si conteniendo un O intersticial conectado a dos átomos de silicio, y un C sustitucional.

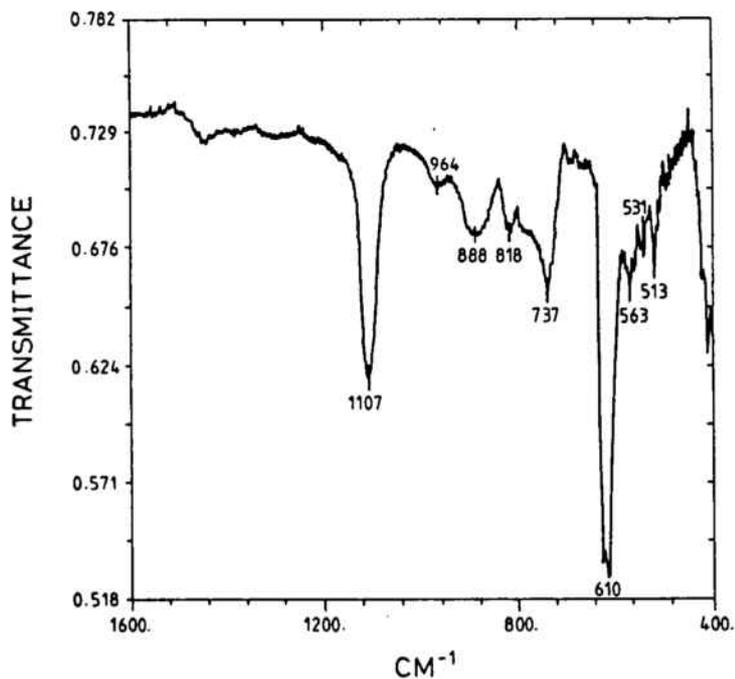


Figura 10. Espectro de transmisión de una oblea de silicio pulida ópticamente por las dos superficies. Se señalan los números de onda de las absorciones más importantes, como el O intersticial a  $1107\text{ cm}^{-1}$  y la banda bifonónica y el C sustitucional a  $610\text{ cm}^{-1}$ .

Además del espectro intrínseco del silicio, cada impureza enlazada tiene su banda de absorción característica, y su coeficiente de absorción puede ser utilizado para la determinación cuantitativa de la concentración. Las bandas situadas a 1107 y 515  $\text{cm}^{-1}$  son debidas al oxígeno intersticial<sup>1</sup>. El carbono sustitucional absorbe a 607  $\text{cm}^{-1}$ , y su banda se solapa completamente con la banda multifonón del silicio. Para estudiar la banda del carbono se ha de desconvolucionar primero la banda conjunta; se utiliza para ello una referencia de silicio crecido por el método de "float zone", el cual no presenta impurezas de oxígeno ni de carbono. En la figura 10 se puede apreciar el espectro de transmisión del silicio y en la tabla I se dan los coeficientes de absorción de las bandas principales. La pequeña banda situada entre 1250-1310  $\text{cm}^{-1}$  se debe a los precipitados de oxígeno.

Tabla I. Bandas fonónicas del silicio y sus coeficientes de absorción.

$\kappa$ banda( $\text{cm}^{-1}$ )	$\alpha$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
1447	0.44
1296	0.40
964	1.35
888	2.17
818	1.93
737	2.84
610	9.29
563	2.79

La gran importancia de la determinación precisa del contenido de estas impurezas en el silicio ha dado lugar a la estandarización de los métodos de medida. En un principio se daban valores del factor de conversión entre el coeficiente de absorción y concentración del oxígeno intersticial que variaban mucho de un laboratorio a otro. La dispersión en algunos casos era de más del 100%. Por ejemplo, Iglitsyn et al. [10] daban el valor de  $6.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  y Graff et al. [11] proponían  $2.45 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ . Recientemente, organizaciones como la ASTM (American Society for Testing Materials), DIN (Deutsches Institut für Normung) y JEIDA (Japan Electronics Industry Development Association) han establecido métodos de medida a partir de obleas de silicio de 2 mm de espesor con superficies doblemente pulidas, y utilizan una línea de base local fácilmente reproducible. Los coeficientes determinados [8] fueron los de la siguiente tabla:

<sup>1</sup> La banda de 1107  $\text{cm}^{-1}$  es debida al "stretching" asimétrico de la unidad  $\text{Si}_2\text{O}$ , mientras que la banda de 515  $\text{cm}^{-1}$  es la vibración de "bending" de la misma unidad.

Organización	Factor de conversión
ASTM	$2.45 \times 10^{17}$
DIN	$3.14 \times 10^{17}$
JEIDA	$3.03 \times 10^{17}$

**Tabla II. Factores de conversión entre el coeficiente de absorción y la concentración de oxígeno intersticial determinados por diferentes técnicas analíticas.**

En los cálculos de la concentración de oxígeno intersticial de nuestras obleas hemos utilizado el valor obtenido en uno de los últimos estudios sobre el tema [8], en el que se asigna el valor de  $3.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ . El valor que se obtiene para el silicio pulido de la figura 10 es de  $1.6 \times 10^{18} \text{ át./cm}^3$ . En el capítulo III exponemos un método que a partir de una medida de transmitancia permite caracterizar el comportamiento dispersor de la superficie posterior en función de la frecuencia y por consiguiente el cálculo de la concentración de oxígeno en el silicio a partir de obleas no pulidas. El método también es aplicable a estructuras con una capa sobre sustrato e incluso a multicapas.

La absorción del  $\text{SiO}_2$  se superpone con la del oxígeno intersticial de la oblea. No obstante, es posible aislar las dos contribuciones si se realiza un estudio de la absorción a baja temperatura. En efecto, hemos caracterizado las dos absorciones a la temperatura del He y del N líquido, y en la banda del O intersticial se observa un corrimiento a altas frecuencias (de 1107 a 1200?  $\text{cm}^{-1}$ ) junto con un marcado estrechamiento del pico, a consecuencia de una disminución del parámetro de malla del Si y de la ausencia de excitaciones fonónicas. El espectro del  $\text{SiO}_2$  sólo resulta afectado ligeramente en su anchura, confirmando que la absorción se produce como consecuencia de una densidad de estados vibracionales poco dependiente con la temperatura (figura 11).

El factor de conversión más comúnmente aceptado para la determinación del carbono sustitucional es  $10.0 \times 10^{17}$ , determinado en las mismas condiciones estándar que el oxígeno intersticial. Además de las impurezas aquí expuestas, el IR permite la caracterización de otras impurezas presentes en el silicio, algunas de las cuales, junto con sus frecuencias de absorción se presentan en la tabla número III.

Impureza	$\kappa$ (cm <sup>-1</sup> )
N	963,766
H	2191,2048,812
P	316
B	320
An	294
As	382
Al	472
Ga	548
In	1177

Tabla III. Frecuencias de absorción de otras impurezas en Silicio

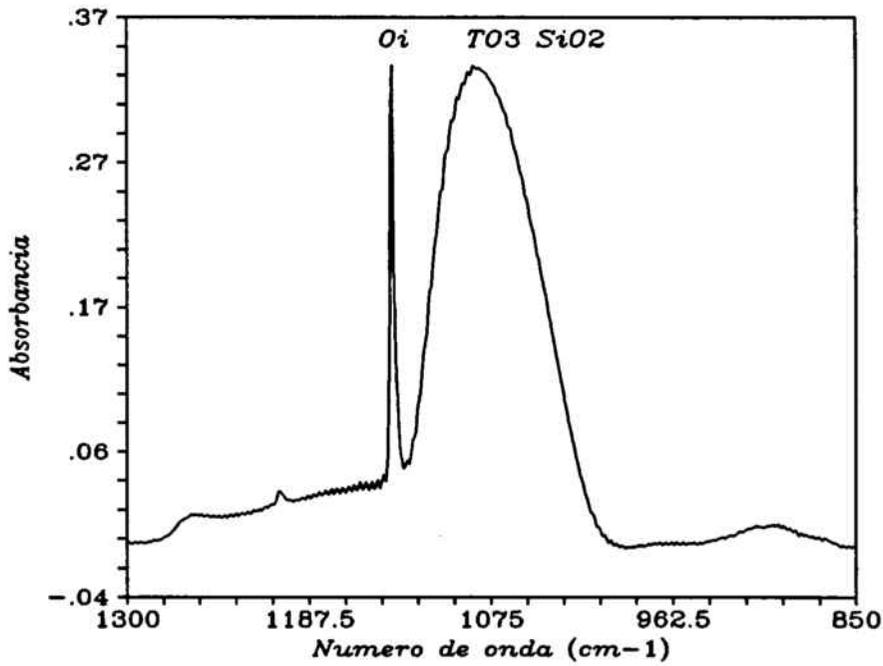


Fig. 11. Espectro de absorción del SiO<sub>2</sub>/Si a la T del He líquido. Se observa un corrimiento del O intersticial respecto a la banda TO<sub>3</sub> del óxido.

**b.- Cálculo de la concentración de H en capas depositadas por plasma**

En la deposición de capas de óxido y nitruro de silicio por plasma se incorporan átomos de hidrógeno en concentraciones que dependen mucho de las condiciones de obtención, pero que en cualquier caso pueden llegar a ser muy altas. En el caso particular del  $\text{SiN}_x$ , si la deposición se efectúa a partir de los gases  $\text{SiH}_4\text{-NH}_3$ , se incorpora mucho más hidrógeno a la capa que si los gases reaccionantes son  $\text{SiH}_4\text{-N}_2$ . Las concentraciones máximas rondan un 30-35% en el primer caso, y un 15-18% en el segundo.

El hidrógeno incorporado proviene de la deposición de moléculas no completamente disociadas de los gases reaccionantes. El contenido de hidrógeno del conjunto de muestras que ha sido analizado, y la fracción enlazada al Si y al N han sido medidos siguiendo el método de Lanford and Rand [12]. Estos autores determinaron el perfil de H de muestras de nitruro PECVD mediante técnicas NRA (Nuclear Reaction Analysis), en particular utilizando la reacción de resonancia nuclear  $^{15}\text{N} + \text{H} \rightarrow ^{12}\text{C} + ^4\text{He} + \gamma(4.43 \text{ Mev.})$ , y calibraron el contenido de hidrógeno con el área de las bandas de absorción del infrarrojo, para así obtener la sección de captura óptica ( $\sigma$ ) de los enlaces Si-H y N-H.

$$\sigma_{\text{Si-H}} = 7.4 \cdot 10^{-18} \quad \sigma_{\text{N-H}} = 5.3 \cdot 10^{-18}$$

$$\text{TOTAL H/cm}^2 = 1.36 \cdot 10^{17} [ 1.4 \text{ AREA N-H} + \text{AREA Si-H} ]$$

Los resultados dependen mucho de las condiciones de deposición, y oscilan entre  $1.48$  y  $8.07 \cdot 10^{22}$  át./ $\text{cm}^{-3}$ . Como resultado principal [13,14] las concentraciones absolutas de H resultan ser bajas en las muestras depositadas a alta temperatura ( $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) aunque hay otros factores con gran influencia. La potencia determina la cantidad de hidrógeno enlazado al silicio o al nitrógeno, pero no la concentración de H total. Exactamente el mismo método se utiliza en la medida de la concentración de H en capas de a-Si y a-SiO<sub>2</sub>.

**II.3.3 Cálculo de la composición química a partir de espectros de IR**

La medida de la composición química, como en el caso de las impurezas, es sólo posible a partir de factores de conversión obtenidos por otros métodos analíticos más directos. En algunos casos es incluso necesario desarrollar un modelo de la polarizabilidad del material a nivel microscópico. Presentamos los resultados del cálculo de la relación Si/N

y de la densidad en capas de nitruro de silicio depositadas por plasma [13,14]. Otros autores han utilizado métodos similares en el cálculo de la composición de capas de SiO<sub>x</sub>.

La densidad y la relación Si/N pueden conocerse de forma aproximada a partir de resultados de IR -área de la banda Si-N del espectro- y elipsometría -medida del índice de refracción- [15]. En las fórmulas siguientes que se escriben a continuación, la relación se escribe  $x = [\text{Si}]/[\text{N}]$  :

$$[M] = \frac{9.2 \cdot 10^{18}}{d\kappa_0} \int_{\text{pico Si-N}} \ln \left( \frac{I_0}{I} \right) d\kappa \quad \kappa_0 = \text{pos. pico Si-N} \quad (19)$$

$$\rho = (28x + 14) \frac{[M]}{N_A} \quad (\text{g/cm}^3) \quad (20)$$

$$x = -0.6 + 0.36 \left( 0.84 + 1.33 \left[ \frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} \right] \frac{10^{24}}{[M]} \right)^{1/2} \quad (21)$$

La integral es el área del pico de absorbancia Si-N. El cálculo se basa en el valor obtenido para la sección de captura óptica del enlace Si-N en muestras de silicio amorfo implantadas con dosis conocidas de nitrógeno (O en el caso del SiO<sub>x</sub>). El método es por tanto más aproximado en muestras ricas en silicio. Como guía de la fiabilidad de este método lo hemos aplicado a una muestra estequiométrica de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition), con el resultado Si/N = 0.77.

El método se aplicó a una serie de muestras de SiN depositado a partir de plasma de SiH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>. El rango de valores Si/N que se obtuvo es muy amplio, teniéndose como límite el silicio amorfo por un lado y el Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> estequiométrico por otro. En la figura 12 se muestra el índice de refracción medido en función de la relación Si/N calculada. Este es un resultado interesante, ya que permite -en capas similares- acceder al conocimiento de la composición de la capa con la medida del índice de refracción. Existe un buen acuerdo entre estas medidas y otras realizadas posteriormente con XPS [16,17], siendo el error relativo menor del 7%.

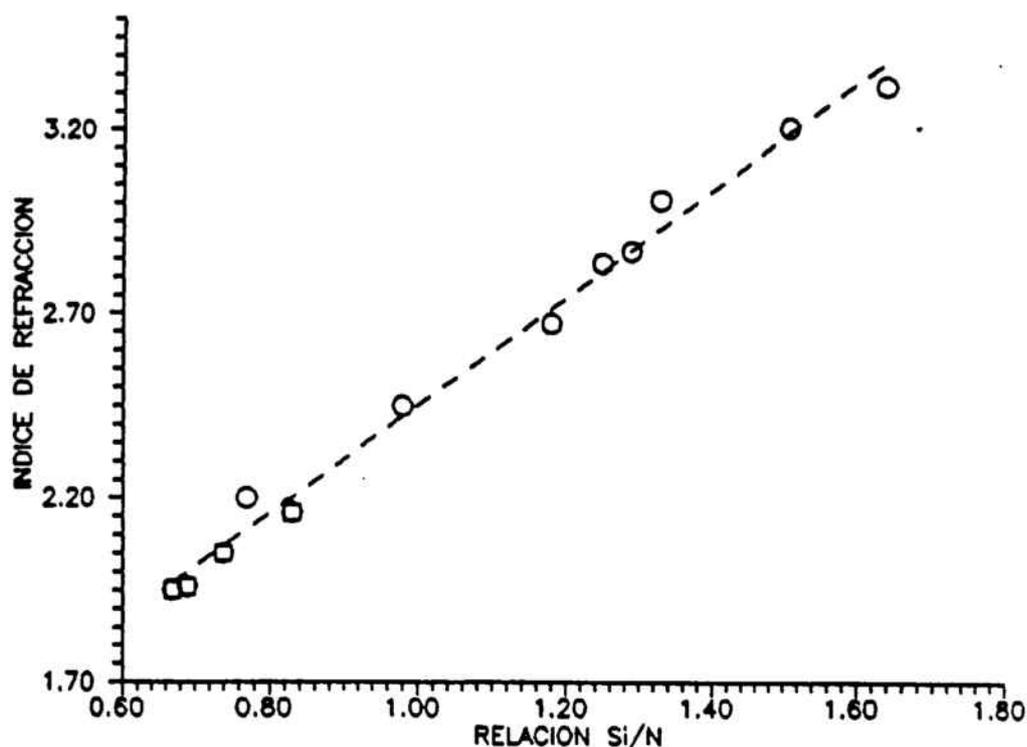


Figura 12. Índice de refracción en función de la relación Si/N calculada.

#### II.3.4 Substracción espectral

A menudo es necesario resolver las componentes de una banda mezcla de varias absorciones. De forma similar, es necesario resolver y eliminar las absorciones debidas al substrato en un espectro capa + substrato. Ya hemos indicado anteriormente que tomando como referencia un substrato similar al de la muestra, se eliminaban en todo o en parte las absorciones debidas a éste. Sin embargo, en muchos casos la eliminación no es total. El problema es el mismo que se presenta en la medida de la absorción espectral de una disolución en una celda, o de un polvo en una pastilla de KBr. En estos casos se toma como referencia otra celda líquida con el solvente, o una pastilla de bromuro sin muestra. Las absorciones del bromuro o el disolvente no se eliminan totalmente a consecuencia del diferente grosor óptico de muestra y referencia. En el caso de substratos de silicio una de las razones de no eliminación total de los picos del substrato son la diferencia de espesores y la dispersión de la radiación en superficies no pulidas.

En el análisis cualitativo de los espectros de absorción normalmente no es necesario ir más allá de realizar el cociente con la referencia adecuada. No obstante, en un análisis cuantitativo preciso es inexcusable la utilización de técnicas de substracción espectral. El proceso consiste en tomar separadamente los interferogramas de muestra y referencia, y calcular la absorbancia con respecto al espectro de la fuente. La compensación se realiza entonces ajustando una constante  $k$  de manera que en las frecuencias de las absorciones no deseadas la diferencia de absorbancia sea 0 :

$$A_1(\kappa) - kA_2(\kappa) = 0$$

El ajuste de  $k$  se suele hacer por mínimos cuadrados cuando se toma una zona amplia del espectro.

No sólo es útil el proceso para eliminar del espectro las absorciones de la referencia, sino también para eliminar absorciones no deseadas en una capa. Por ejemplo, en una capa implantada eliminar el efecto de la parte inferior no dañada; en un oxinitruro aislar las absorciones debidas al óxido y al nitruro, etc. A este método de trabajo se le conoce también con el nombre de espectroscopía diferencial, y lo emplearemos siempre que sea necesario realizar análisis cuantitativos.

### **II.3.5 Análisis multicomponente**

La introducción de computadores en el tratamiento de los espectros ha hecho evolucionar las técnicas de análisis cuantitativo, y especialmente las de análisis multicomponente, que requieren un software más especializado. Este tipo de análisis es una técnica muy extendida en el mundo de la espectroscopía de análisis químico: disoluciones de materiales orgánicos presentan muchas bandas de absorción de diferentes grupos moleculares absorbentes, y con frecuencia se superponen. Pero también en la espectroscopía de sistemas de multicapa se presentan situaciones que necesitan de este tipo de análisis. En los oxinitruros las bandas de absorción del óxido y del nitruro se superponen; a veces se presentan sistemas que consisten en dos capas de materiales diferentes sobre un substrato; otro ejemplo podrían ser materiales con capas depositadas en la superficie y capas enterradas en el silicio creadas por implantación iónica, etc.

La selección de las muestras de calibración es esencial para el éxito del análisis,

especialmente cuando el número de componentes es grande. En estos casos normalmente se procede a un diseño de experimentos ortogonal para obtener la máxima información a partir del menor número de muestras posible [13,18,19].

El análisis multicomponente se realiza habitualmente por técnicas de mínimos cuadrados. El objetivo es identificar los componentes de una mezcla, determinar la concentración y reproducir el espectro de cada componente. En el apéndice 2 se detalla en qué consiste el análisis multicomponente y el procedimiento de cálculo.

#### II.4.6 Medida de grosores e índices de refracción

En muestras delgadas y con caras planoparalelas reflectantes aparecen franjas de interferencia que tienen origen en las interferencias constructivas y destructivas de las ondas reflejadas en las superficies internas. El número de interferencias,  $N$ , sobre un rango espectral  $\kappa_1 - \kappa_2$  se relaciona con el grosor de la muestra,  $d$ , y con el índice de refracción a través de la siguiente relación :

$$d = \frac{1}{2n} \frac{N}{\kappa_1 - \kappa_2} \quad (23)$$

La apariencia de las interferencias en el espectro es sinusoidal. Los espectros de substratos de silicio con caras pulidas presentan interferencias que dominan el espectro y ocultan casi toda información adicional. Las técnicas para eliminarlas consisten básicamente en suavización (smooth) de los espectros<sup>1</sup>, o en la eliminación del pico del interferograma y una posterior transformación de Fourier.

Las interferencias son útiles en muchos otros casos. Conocido el índice de refracción de la capa, nos pueden servir para la obtención de su espesor, y a la inversa. En Microelectrónica se miden de esta manera los grosores de capas epitaxiales y de capas de materiales dieléctricos.

Con este método hemos medido el espesor de capas de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de algunas micras, utilizadas como guías de onda en dispositivos optoelectrónicos integrados. En la

---

<sup>1</sup> Una de las técnicas numéricas más utilizadas para smooth y derivación espectral son las de convolución de una serie de pesos con el espectro, según el método de Savitsky y Golay [20]

figura 13 se presenta el espectro de transmisión en el IR cercano de una de estas capas. También hemos realizado medidas de espesores de membranas de silicio utilizadas en dispositivos sensores de presión integrados (figura 14) [21].

En las medidas de espesor a partir de la ecuación (23) se toma un índice de refracción promedio para toda la zona del espectro donde se miden las interferencias. No obstante, para aumentar la precisión de la medida se puede tener en consideración la variación del índice de refracción del material con la frecuencia, tabulada para muchos materiales. En el caso del silicio, y en el rango de frecuencias infrarrojo se puede utilizar el siguiente polinomio que ajusta las medidas experimentales de Edwards y Ochoa [22]:

$$n = 3.41999 + 1.566 \times 10^{-9} \kappa^2 - 1.0386 \times 10^{-17} \kappa^4 \quad (24)$$

Por otro lado, la ecuación (23) sólo es válida para incidencia normal. En los análisis de reflexión y transmisión con ángulo variable la fórmula a utilizar es la siguiente :

$$d = \frac{1}{2n \cos(\theta)} \frac{N}{\kappa_1 - \kappa_2} \quad (25)$$

Y por último, señalar que esta ecuación (25) sólo es válida en estructuras simples de una sola capa o una capa sobre sustrato. En estructuras multicapa las ecuaciones que gobiernan las interferencias de los espectros son mucho más complicadas, además de existir diferentes frecuencias de oscilación superpuestas en el espectro (batidos). En estos casos es imprescindible la simulación de la reflexión y transmisión de la estructura a partir de los índices de los materiales con la ayuda de las ecuaciones de Fresnel.



## **II.5 REFERENCIAS**

- [1] J.W. Cooley, J.W. Tukey, *Math. Comput.*, **19**, 297 (1965).
- [2] M.L. Forman, *J. Opt. Soc. Am.*, **56**, 978 (1966).
- [3] P.R. Griffiths, J.A. de Haseth, "*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*", Academic Press Inc. (1990).
- [4] J.K. Kauppinen, D.J. Moffatt, D.G. Cameron, H.H. Mantsch, *Appl. Opt.*, **20**, 1866 (1981).
- [5] H.A. Willis, J.H. v.d. Maas, R.G.J. Miller, "*Laboratory Methods in Vibrational Spectroscopy*", John Wiley & Sons (1987).
- [6] M. Woodward, "*Probability and information theory*", Pergamon Press, Nueva York (1955).
- [7] B. George, P. McIntyre, "*Infrared Spectroscopy*", John Wiley & Sons (1987).
- [8] J.R. Ferraro, K. Krishnan, "*Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy*", Academic Press Inc., Nueva York (1955).
- [9] J.N. Hodgson, "*Optical absorption and dispersion in solids*", Buttler & Tanner Ltd., Londres (1970).
- [10] N.I. Iglytsin, G.P. Kekelidze, G.V. Lazareva, *Sov. Phys. Solid State*, **6**, 2508 (1965).
- [11] K. Graff, E. Grallath, S. Ades, G. Goldbach, G. Tolg, *Solid State Electron.*, **16**, 887 (1973).
- [12] W.A. Lanford, M.J. Rand, *J. Appl. Phys.*, **49**, 2473 (1978).
- [13] B. Garrido, Trabajo experimental de tercer ciclo, Barcelona (1990).
- [14] B. Garrido, J. Samitier, J.R. Morante, E. Cabruja, M. Cruz Acero, C. Domínguez, V Escuela de Microelectrónica, Granada, Septiembre de 1990.
- [15] I. Kato, K. Noguchi, K. Numada, *J. Appl. Phys.*, **62**, 492 (1987).
- [16] J.M. López-Villegas, B. Garrido, J. Samitier, M.S. Benrakkad, E. Bertran, J.R. Morante, XXIII reunión bienal de la Real Sociedad Española de Física, Valladolid, Septiembre de 1991.
- [17] J.M. López-Villegas, B. Garrido, M.S. Benrakkad, J. Samitier, E. Bertran, J.R. Morante, MRS Spring Meeting, San Francisco (1992).
- [18] G.Z. Yin, D.W. Jillie, *Solid State Technol.*, **127**, Mayo (1987).
- [19] W.G. Cochran, G.M. Cox, "*Experimental design*", John Wiley & Sons, Nueva York (1957).
- [20] A. Savitzky, M.J.E. Golay, *Analytical chemistry*, **36**, 1627 (1964).
- [21] S. Marco, O. Ruiz, J. Samitier, J. Bausells, J.R. Morante, XXIII reunión bienal de la Real Sociedad Española de Física, Valladolid, Septiembre de 1991.
- [22] D.F. Edwards, E. Ochoa, *Appl. Opt.*, **19**, 4130 (1980).

## **CAPÍTULO III**

# ***ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE CAPAS DIELÉCTRICAS SOBRE SUBSTRATO DE SILICIO***

- III.1.-        Introducción**
- III.2.-        Espectroscopía infrarroja de sólidos. Modelos**
- III.3.-        Simulación de espectros de infrarrojo**
- III.4.-        Análisis espectral en substratos de silicio con la superficie posterior dispersora**
- III.5.-        Obtención de las constantes ópticas a partir de medidas fotométricas**
- III.6.-        Referencias**

### **III.1 INTRODUCCIÓN**

En el capítulo II hemos establecido los problemas experimentales que aparecen al trabajar con un espectroscopio Fourier y sistemas multicapa. Hemos dado algunas soluciones al respecto, y hemos establecido métodos de análisis que dependen del tipo de muestra. Por el contrario, este capítulo III está dedicado a la obtención de información de a partir de tratamientos matemáticos de los espectros, y al desarrollo de herramientas teóricas que ayuden en su interpretación.

En III.3 presentamos un procedimiento de análisis, en el que a partir de simulación de estructuras multicapa se predice la forma teórica del espectro. El análisis es de gran ayuda en el diseño de experimentos, y nos ha permitido estudiar la influencia de los efectos de geometría y de la disposición de las capas. Cada material se modeliza con una función dieléctrica dependiente de la frecuencia. Algunos modelos físicos de la misma, especialmente los referentes a materiales dieléctricos amorfos como el  $\text{SiO}_2$ , se explican en el primer apartado.

En III.4 desarrollamos un método de análisis espectral para obleas con la superficie posterior rugosa, que elimina la necesidad de pulir ópticamente la cara posterior en estudios cuantitativos de absorción de impurezas.

Y finalmente, el proceso inverso de la simulación de estructuras, es decir, la obtención de la función dieléctrica o las constantes ópticas a partir de medidas de absorción en el infrarrojo, se presenta en III.5. Es un problema complicado, pues las ecuaciones que relacionan la absorción espectral con la función dieléctrica no son manejables analíticamente, y en su resolución numérica aparecen dificultades como la multivaluación y las soluciones perdidas. El conocimiento de la función dieléctrica es importante desde el punto de vista óptico, y también desde el punto de vista físico, pues está relacionada con la microestructura del material.

## **III.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE SÓLIDOS. MODELOS**

El estado sólido comprende desde la estructura virtualmente perfecta de un monocristal, que posee simetría traslacional de largo alcance, hasta los sólidos amorfos, caracterizados por una estructura desordenada. Los átomos constituyentes de un sólido están ligados a sus posiciones de equilibrio y por tanto sus movimientos están restringidos a vibraciones en el entorno de dichas posiciones. La mayoría de los sólidos absorben radiación electromagnética debido a transiciones de tipo vibracional y electrónico. Las absorciones en el rango del IR tienen origen en transiciones vibracionales; las transiciones electrónicas en esta región del espectro son menos frecuentes, aunque tienen lugar en semiconductores con una banda prohibida pequeña, o debidas a la absorción de portadores libres en metales y semiconductores dopados.

El punto de partida en el estudio de las propiedades ópticas de los materiales en el infrarrojo son las ecuaciones de Maxwell para campos macroscópicos; este tratamiento supone que las longitudes de onda involucradas (unas micras en el IR) son mucho mayores que el espaciado interatómico, y que por tanto no se producirán fenómenos de difracción atómicos. El parámetro físico característico cuyo conocimiento describe los fenómenos de polarización en el material y la absorción óptica es la constante dieléctrica compleja  $\epsilon$ .

### **III.2.1 Absorción en sólidos cristalinos.**

En los sólidos cristalinos, el efecto de la periodicidad de la red es la introducción de un vector de onda  $\mathbf{q}$ , que está relacionado con el tamaño de la celda unidad, y que caracteriza los valores propios de la ecuación del movimiento. Estos valores propios, modos normales de vibración o fonones, corresponden a vibraciones colectivas de los átomos de la red. Es un resultado conocido de la teoría del estado sólido [1,2,3] que cuando la celda unidad posee más de un átomo, aparecen dos ramas diferenciadas en las curvas de dispersión  $\omega(\mathbf{q})$ , con un "gap" de frecuencias intermedio : son los modos acústicos y ópticos. Además, cada uno de los modos posee ramas transversales (vibración perpendicular a la dirección de propagación  $\mathbf{q}$ ) con dos posibilidades de polarización, y ramas longitudinales (vibración paralela a  $\mathbf{q}$ ).

Las frecuencias de vibración de la red se presentan generalmente en la región infrarroja del espectro. Una onda electromagnética con una frecuencia superior es transmitida con una absorción muy pequeña, siempre que la frecuencia sea menor que el

límite de las transiciones banda-banda. La velocidad de fase de esta onda está determinada por la polarizabilidad electrónica de los iones (que denotaremos como  $\epsilon_\infty$ ). Esta frecuencia "infinita" que aparece en las expresiones de la función dieléctrica en el infrarrojo, significa realmente una frecuencia mucho más grande que las de vibración de la red, pero menor que el umbral de transiciones interbanda.

En los modos acústicos el colectivo de átomos oscila en fase y no se produce cambio en el momento dipolar. En consecuencia, estos modos de vibración no interaccionan con la radiación electromagnética. Sin embargo, el campo electromagnético sí se acopla fuertemente con los modos ópticos. Para que esto se produzca, y como consecuencia directa de los principios de conservación de la energía y el momento, han de coincidir  $\omega$  y  $q$  de fonones y radiación. La intersección de la recta de dispersión de la luz con las ramas LO y TO da las condiciones para que la interacción resonante se produzca. Dado que la velocidad de la luz  $c$  es mucho mayor que la velocidad de propagación de las ondas en el cristal, la recta de dispersión de la luz corta a la curva de dispersión fonónica a  $q$  muy pequeñas, que corresponden generalmente a longitudes de onda en el infrarrojo.

El acoplamiento de la luz se produce principalmente con los modos transversales dado el carácter transversal de la radiación electromagnética. El desplazamiento eléctrico  $\vec{D}$  y el campo  $\vec{E}$  en el medio han de cumplir :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \vec{\nabla} \cdot (\epsilon \vec{E}) = 0 \quad (1a)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = 0 \quad (1b)$$

La relación entre desplazamiento y polarización es

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2)$$

En un cristal cúbico  $\epsilon$  es un escalar, y por tanto  $\vec{E}$ ,  $\vec{D}$  y  $\vec{P}$  son paralelos. Si la dependencia espacial es la siguiente,

$$\begin{Bmatrix} D \\ E \\ P \end{Bmatrix} = \text{Re} \begin{Bmatrix} D_0 \\ E_0 \\ P_0 \end{Bmatrix} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (3)$$

la ecuación (1a) se reduce a  $\vec{k} \cdot \vec{D}_0 = 0$ , lo que requiere que

$$\vec{D} = 0 \quad \text{o} \quad \vec{D}, \vec{E}, \text{ y } \vec{P} \perp \vec{k} \quad (4)$$

Mientras que por (1b) es  $\vec{k} \times \vec{E}_0 = 0$ , y esto requiere

$$\vec{E} = 0 \quad \text{o} \quad \vec{E}, \vec{D} \text{ y } \vec{P} \parallel \vec{k} \quad (5)$$

De estas ecuaciones se deduce que en un modo puro transversal, cuya densidad de polarización  $\vec{P}$  es perpendicular a  $\vec{k}$ , el vector campo eléctrico  $\vec{E}$  ha de ser 0 por (5), y la única manera de que se cumpla (2) es que  $\epsilon = \infty$ . Por otro lado, en un modo longitudinal óptico (LO) la densidad de polarización  $\vec{P}$  es paralela a  $\vec{k}$ , y por tanto, según (4),  $\vec{D}$  ha de ser 0. En consecuencia, por (2) se ha de cumplir que  $\epsilon = 0$ . En resumen, podemos especificar lo siguiente para las resonancias :

#### 1.- Modo transversal TO

$$\vec{E} = 0$$

$$\epsilon = \infty$$

Es un polo de la constante dieléctrica

#### 2.- Modo longitudinal LO

$$\vec{D} = 0$$

$$\epsilon = 0$$

Es un cero de la constante dieléctrica

La pregunta que surge ahora es la siguiente : si el material es isotrópico ( $\epsilon$  es un escalar), y por tanto las propiedades vibracionales no dependen de la dirección de propagación de la onda, ¿Por qué los modos longitudinales y transversales asociados a un mismo tipo de vibración tienen frecuencias diferentes?. En realidad lo que se observa experimentalmente, tanto en materiales cristalinos como en amorfos, es un "splitting"<sup>1</sup> de cada uno de los modos de vibración en un modo TO a bajas frecuencias y un modo LO a altas frecuencias. Para tener una explicación a esto [2,4-7] hemos de tratar de comprender qué ocurre a nivel microscópico.

El campo eléctrico efectivo que actúa sobre una molécula del material no es el

---

<sup>1</sup> Del inglés "to split", dividir en dos

campo macroscópico promediado  $\vec{E}$ , sino el campo microscópico  $\vec{E}_{local}$ . Existen diferentes formas de calcular el campo local en dieléctricos. Si se sigue el método de Lorentz del cálculo del campo que experimentaría una molécula cuando se hace una cavidad esférica en el dieléctrico, la expresión que relaciona los dos campos es,

$$\vec{E}_{local} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \quad (6)$$

Si se aplica ahora lo que hemos deducido en (4) y (5), el campo local que actúa en los modos TO es,

$$(\vec{E}_{local})_T = \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \quad (7)$$

y actúa de forma que favorece la polarización o en otras palabras, reduce la fuerza recuperadora de corto alcance; tal cosa se traducirá en un decremento de la frecuencia de vibración. Sin embargo, en el modo longitudinal la situación está invertida. El campo local es,

$$(\vec{E}_{local})_L = -\frac{2\vec{P}}{3\epsilon_0} \quad (8)$$

Aquí el campo local actúa de forma que se opone a la polarización -aumenta la fuerza recuperadora-, y se producirá un incremento de la frecuencia.

Como hemos dicho antes, el acoplamiento de la radiación se produce mayormente con las vibraciones transversales. Esto es cierto para materiales masivos, o capas con espesores mucho mayores que la longitud de onda de la luz utilizada. Pero tal y como fue apuntado por Berreman [8], en determinadas condiciones o arreglos experimentales, y siempre que el espesor de las capas sea menor que la longitud de onda, es posible la observación de los modos longitudinales del material. Existirán resonancias LO cuando el ángulo de incidencia de la radiación sea diferente de 0, y en condiciones de polarización p (vector del campo eléctrico paralelo al plano de incidencia), de modo que exista una componente del campo perpendicular a la superficie. En el apartado III.3 hemos desarrollado el formalismo matricial de absorción en multicapas, y a partir de aproximaciones válidas en capas delgadas, demostramos que efectivamente se producen resonancias en estas condiciones.

Si asumimos el cristal como un conjunto de osciladores armónicos con

amortiguamiento [2,6], la constante dieléctrica se puede escribir como suma de Lorentzianas complejas, una para cada modo de vibración. En el apéndice 3 se deduce la función dieléctrica a partir de la ecuación del movimiento de los osciladores y se explica el significado de cada uno de los parámetros :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \sum_j \frac{\Omega_j^2}{\omega_{oj}^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega} \quad (9)$$

La función dieléctrica puede escribirse de forma equivalente [5] de la siguiente manera:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} \prod_j \frac{\omega_{Lj}^2 - \omega^2 - i\gamma_{Lj}\omega}{\omega_{oj}^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega} \quad (10)$$

donde  $\omega_{oj}$ ,  $\gamma_j$ ,  $\omega_{Lj}$  y  $\gamma_{Lj}$  son la frecuencia vibracional y la constante de amortiguamiento de las oscilaciones transversales y longitudinales, que como vemos, están relacionadas con los polos y ceros, respectivamente, de la constante dieléctrica. Una de las relaciones más importantes que se deducen de la constante dieléctrica en esa forma es la relación de Lydanne-Sachs-Teller generalizada [1,5]:

$$\prod_j \frac{\omega_{Lj}^2}{\omega_{oj}^2} = \frac{\epsilon_s}{\epsilon_{\infty}} \quad (11)$$

Hablando de forma estricta, la ecuación (9) sólo es válida para materiales con densidades discretas de estados vibracionales, es decir, materiales cristalinos.

### III.2.2 Absorción en sólidos amorfos.

La pérdida del orden o periodicidad de largo alcance altera el marco que hemos presentado en los párrafos anteriores. En un sólido amorfo los modos de vibración no son ondas planas, sino modos localizados. El vector de onda  $q$  no es un buen número cuántico; y no se podrá utilizar en la clasificación de los modos vibracionales. De esto se sigue que las relaciones de dispersión  $\omega(q)$  no tienen sentido en la descripción de las excitaciones vibracionales de un sólido amorfo. No obstante, la densidad de estados  $\rho(\omega)$  que se define de manera que  $\rho(\omega) d\omega$  es el número de estados vibracionales con frecuencias comprendidas entre  $\omega$  y  $\omega + d\omega$ , es una cantidad que sigue siendo útil en la descripción

de estos sólidos<sup>1</sup>.

Mucho de lo expuesto en los párrafos anteriores es parte de la teoría general de dieléctricos, y es válido tanto para materiales cristalinos como amorfos, siempre que la constante dieléctrica sea isotrópica. No obstante, la no existencia del vector de onda  $\mathbf{q}$  en sólidos amorfos, unida a la dificultad de imaginar modos longitudinales y transversales en un material donde todos los modos están fuertemente localizados y con gran dispersión en frecuencia -debido al desorden-, hace que tengamos que modificar el marco conceptual. De todas formas, y a consecuencia de que el orden a corto alcance de los sólidos amorfos es similar en muchos casos (por ejemplo el  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> y el  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) al de los materiales cristalinos correspondientes, sólo será necesario introducir ciertos refinamientos matemáticos en los modelos anteriormente expuestos, de manera que den cuenta de la aleatoriedad y el desorden.

La ampliación del modelo del oscilador armónico a sólidos amorfos se realiza introduciendo una distribución Gaussiana de constantes recuperadoras para los osciladores [9-12]. Este modelo contiene un parámetro característico más que el anterior para el ajuste de la constante dieléctrica. Algunos autores [8] basan sus modelos en la introducción de una constante de amortiguamiento dependiente de la frecuencia; y generalmente todos los modelos para amorfos dejan algún grado de libertad más que la simple Lorentziana del modelo del oscilador armónico simple. La constante dieléctrica en este modelo de 4 parámetros viene dada por :

$$g_j = \frac{1}{1.201 \delta_j \sqrt{\pi}} \exp\left(-\left(\frac{\xi - \omega_{oj}}{1.201 \delta_j}\right)^2\right) \quad (12)$$

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \int_0^\infty \frac{\Omega_j^2(\xi)}{\xi^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega} g_j(\xi - \omega_{oj}) d\xi \quad (13)$$

La nomenclatura de modos longitudinales, transversales, modos ópticos, etc., se mantiene cuando el material estudiado es un sólido amorfo. Ópticos porque aparecen a frecuencias suficientemente grandes (IR medio) como para eliminar la posibilidad de que

---

<sup>1</sup> La densidad de estados vibracionales de un sólido amorfo no presentará las singularidades de Van Hove, que son discontinuidades de la densidad de estados cuando la curva de dispersión es plana en el espacio  $\omega(\mathbf{q})$ .

sean acústicos. También se mantiene la designación de longitudinal y transversal por la naturaleza del campo eléctrico promedio en la onda de polarización macroscópica. No importa que los desplazamientos microscópicos en un modo TO o LO sean transversales o longitudinales a la periodicidad de la onda macroscópica (es la que tiene efecto en la medida), aunque una especificación precisa sea importante para discernir la estructura del material [12-14]. La asignación de modos longitudinales en materiales amorfos como el SiO<sub>2</sub> es relativamente reciente, demostrándose que las dos resonancias (TO y LO) tienen origen en el mismo pico de la densidad de estados, y que el "splitting" de modos LO y TO es debido al efecto de la interacción coulombiana en el campo local, que se produce en materiales con enlaces parcialmente iónicos [12,15,16].

### III.2.3 Absorción por portadores libres.

En dieléctricos tiene poco interés este tipo de absorción, pero en substratos altamente dopados puede ser el término dominante. A frecuencias por debajo del umbral de transiciones banda-banda, los semiconductores tienen un espectro de absorción continuo asociado con transiciones intrabanda. La magnitud de esta absorción depende del número de portadores libres, y es siempre la dominante en metales.

Si se aplica el modelo de Drude, las expresiones que se obtienen para la constante dieléctrica debida a este mecanismo son [4,17]:

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \left( \frac{Ne^2}{\omega m^*} \right) \left[ \frac{\omega \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] \quad (14)$$

$$\epsilon'' = \left( \frac{Ne^2}{\omega m^*} \right) \left[ \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] \quad (15)$$

N es la densidad de portadores, m\* es la masa efectiva, y τ un tiempo de relajación característico. Si el dopaje del substrato de silicio está por debajo de 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> se puede despreciar la absorción debida a este mecanismo (figura 1).

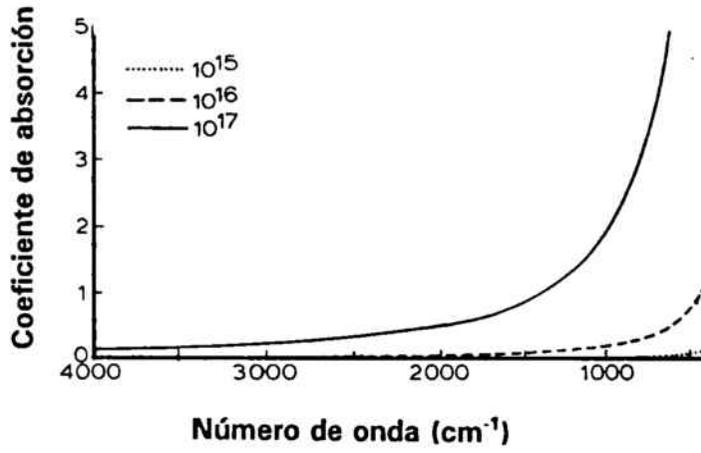


Figura 1. Absorción por portadores libres en obleas de silicio con dopajes de  $10^{15}$ ,  $10^{16}$  y  $10^{17}$   $\text{cm}^{-3}$ .

### **III.3 SIMULACION DE ESPECTROS DE INFRARROJO**

#### **III.3.1 El formalismo de la simulación de espectros de multicapas**

En este apartado presentamos el formalismo que hemos utilizado en la simulación de espectros de multicapas. Además, desarrollaremos explícitamente las ecuaciones para una capa sobre sustrato, y después de aplicar aproximaciones válidas en capas más delgadas que la longitud de onda utilizada, llegaremos a aproximaciones analíticas que permitirán controlar los factores geométricos que tienen mayor influencia en los espectros. En una correcta simulación de los espectros experimentales se ha de tener en cuenta :

**a.- La geometría del sistema.** Determinación de la geometría del sistema que dentro del formalismo se ajusta más a nuestro sistema real.

**b.- Modelización del material.** Se toma un modelo físico para la función dieléctrica de los materiales involucrados, que puede ser alguno de los descritos en el apartado III.1. La función dieléctrica en un rango espectral viene determinada por una serie de parámetros, que se tomarán de la bibliografía o de ajustes obtenidos por nosotros mismos (ver apartado III.5).

**c.- Condiciones experimentales.** Por ejemplo, el ángulo de incidencia, polarización, medio posterior, etc.

Podemos formular el problema de forma general como la simulación de la reflectancia, transmitancia y absorbancia de sistemas con una combinación arbitraria de estructuras multicapa y sustratos absorbentes o no, con medios anterior y posterior cualesquiera. Para simplificar desarrollaremos la teoría para una multicapa anterior y otra posterior a un único sustrato, ya que es la estructura más complicada que se nos presenta. Sin embargo, el programa de simulación desarrollado permite abordar cualquier configuración.

El formalismo básico utilizado para determinar los coeficientes de reflexión y transmisión es el matricial desarrollado por Abeles [18] con ciertas modificaciones que incluyen la posibilidad de ángulo de incidencia variable y que las capas y el sustrato sean absorbentes [19-25].

El tratamiento a llevar a cabo varía según la relación entre las longitudes de onda

involucradas en la medida y las dimensiones físicas de las capas y el sustrato (espesores). Como trabajaremos en el rango infrarrojo ( $\lambda$  del orden de  $\mu\text{m}$ ) y en los sistemas analizados el espesor de las capas es de unos pocos miles de angstroms a lo sumo, se puede considerar para ellas suma coherente de amplitudes. Por el contrario, el espesor del sustrato es mucho mayor que la longitud de onda utilizada, y para él utilizaremos un tratamiento incoherente, que consiste en la suma de intensidades de las reflexiones múltiples.

Utilizando el índice de refracción complejo generalizado<sup>1</sup> y siendo  $\alpha$  el ángulo de incidencia,

$$N = \sqrt{\epsilon - \sin^2 \alpha} \quad (16)$$

la multicapa viene caracterizada por una matriz de transferencia T que permite generar la transformación de los campos cuando la radiación pasa del medio anterior al posterior. Esta matriz es el resultado del producto de las matrices correspondientes a cada una de las capas más la transformación a través de la superficie de la multicapa. Siguiendo la notación que se establece en la figura 2, la matriz de una capa genérica l viene dada por:

$$\begin{pmatrix} \phi_l^{-1} & 0 \\ 0 & \phi_l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/\tau_{l,l-1} & \rho_{l,l-1}/\tau_{l,l-1} \\ \rho_{l,l-1}/\tau_{l,l-1} & 1/\tau_{l,l-1} \end{pmatrix} \quad (17)$$

$$\phi_l = \exp\left(i \frac{\omega}{c} N_l d_l\right) \quad (18)$$

donde  $d_l$  es el grosor de la capa l, y  $\rho$  y  $\tau$  las amplitudes complejas de reflexión y transmisión de Fresnel, que para la onda TE (campo eléctrico paralelo a las superficies o polarización s) son:

$$\rho_{l,l-1} = \frac{N_l - N_{l-1}}{N_l + N_{l-1}} \quad \tau_{l,l-1} = \frac{2N_l}{N_l + N_{l-1}} \quad (19)$$

Los coeficientes de transmisión y reflexión equivalentes de toda la multicapa quedan

---

<sup>1</sup> Utilizando el índice de refracción complejo generalizado definido de esa manera, las expresiones explícitas de la onda transmitida y reflejada son formalmente idénticas a las de incidencia normal. Esto se traduce en la también identidad formal de los coeficientes de Fresnel, en los cuales eliminamos la aparición explícita de los ángulos.

definidos por,

$$r_{ab} = \frac{T_{21}}{T_{11}} \quad t_{ab} = \frac{1}{T_{11}} \quad r_{ba} = \frac{-T_{12}}{T_{11}} \quad t_{ba} = \frac{T_{11}T_{22} - T_{12}T_{21}}{T_{11}} \quad (23)$$

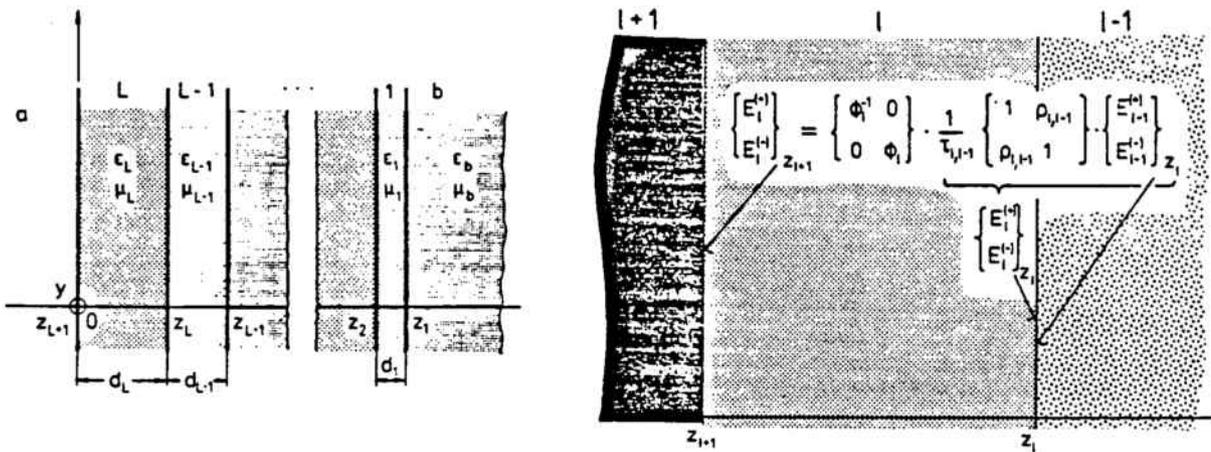


Figura 2. Coordenadas utilizadas en el texto y transformación de los campos a través de una capa.

Consideremos ahora un sustrato incoherente entre dos pilas de capas, las cuales tienen como factores equivalentes para la transformación hacia el medio anterior  $r_{as}$ ,  $t_{as}$ ,  $r_{sb}$ ,  $t_{sb}$ , y para la transformación hacia el medio posterior  $r_{sa}$ ,  $t_{sa}$ ,  $r_{bs}$ ,  $t_{bs}$ , según se han definido en la ecuación (23). Después de sumar las series geométricas que resultan de la adición de las amplitudes reflejadas en las superficies límite del sustrato, llegamos a los siguientes factores para todo el sistema a-b:

$$t_{ab} = \frac{t_{as} \phi_s t_{sb}}{1 - r_{sa} r_{sb} \phi_s^2} \quad r_{ab} = r_{as} + \frac{t_{as} t_{sa} r_{sb} \phi_s^2}{1 - r_{sa} r_{sb} \phi_s^2} \quad (21)$$

Hasta ahora hemos sumado amplitudes; para eliminar la coherencia dentro del sustrato hemos de tomar la precaución de calcular primero las intensidades en cada una de las reflexiones múltiples y luego sumarlas. Después de hacer esto, las expresiones a las de la reflectancia y transmitancia del sistema son las siguientes:

$$R_T = |r_{as}|^2 + \frac{|t_{as}t_{sa}r_{sb}|^2 \exp\left(-4\frac{\omega}{c}k_s d_s\right)}{1 - |r_{sa}r_{sb}|^2 \exp\left(-4\frac{\omega}{c}k_s d_s\right)} \quad (25)$$

$$T_T = \frac{|t_{as}t_{sb}|^2 \exp\left(-2\frac{\omega}{c}k_s d_s\right)}{1 - |r_{sa}r_{sb}|^2 \exp\left(-4\frac{\omega}{c}k_s d_s\right)} \frac{Re[N_b]}{\cos(\alpha)} \quad (23)$$

Para la onda TM (polarización p) las expresiones que resultan son las anteriores con cambios dados por :

$$N_i \rightarrow \frac{N_i}{e_i} \quad Re[N_b] \rightarrow Re\left[\frac{N_b}{e_b}\right] \quad (24)$$

En espectros con luz no polarizada se promedian los resultados de las dos polarizaciones. Las interfaces que se simulan con este formalismo son abruptas, y corresponden a superficies pulidas como separación entre materiales. Las superficies no pulidas se tratan de manera especial, que desarrollaremos al hablar del problema de la dispersión en la superficie posterior de las obleas de silicio. Son muchos los sistemas que se pueden simular mediante este formalismo. Algunos de ellos, los más importantes, se detallan en la figura 3.

El programa de simulación desarrollado por nosotros ha sido implementado en FORTRAN en el IBM 3090 de la Universidad de Barcelona y en Lenguaje C en ordenadores personales tipo PC-80486. En el primero el proceso de cálculo es muy rápido pero el tratamiento posterior de los datos es complicado. En el compatible una simulación con modelos de 4 parámetros tarda unos minutos, pero las ventajas del tratamiento posterior con programas de gráficos estándar hace que sea el medio preferido. El programa incorpora una librería de modelos de función dieléctrica, fácilmente ampliable por el usuario. Además incluye utilidades como rutinas para el cálculo de la transformación de Kramers y Kronig, la transformada rápida de Fourier y otras aplicaciones.

Las tablas I y II contienen los parámetros que diferentes autores obtienen en sus análisis de dispersión del cuarzo cristalino y amorfo, SiO<sub>2</sub> amorfo, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y SiN amorfo. En los capítulos siguientes contrastaremos estos valores con otros obtenidos por nosotros

mismos. Las fuentes son [5,10,11,25]. En las figuras 4, 5, 6, 7 se muestran la constante dieléctrica, los índices de refracción, y los factores R y T como resultado de aplicar la simulación a diferentes estructuras. En algunos de estos ejemplos se dibujan también los espectros experimentales obtenidos por nosotros, siendo remarcable que el modelo de los 4 parámetros para el óxido de silicio amorfo da unos resultados excelentes.

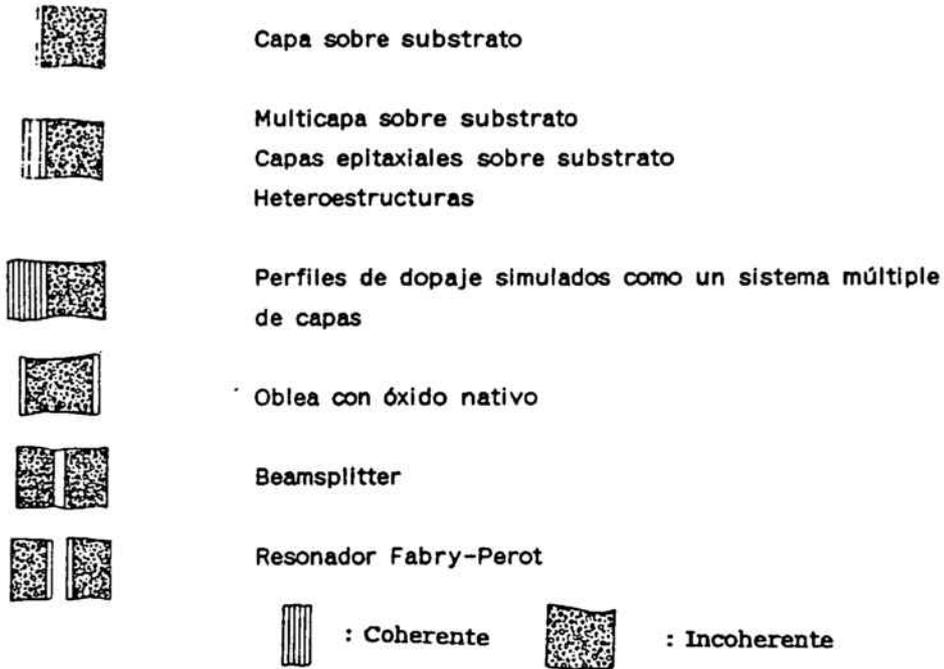


Figura 3. Estructuras que se pueden simular como un sistema de multicapa sobre sustrato.

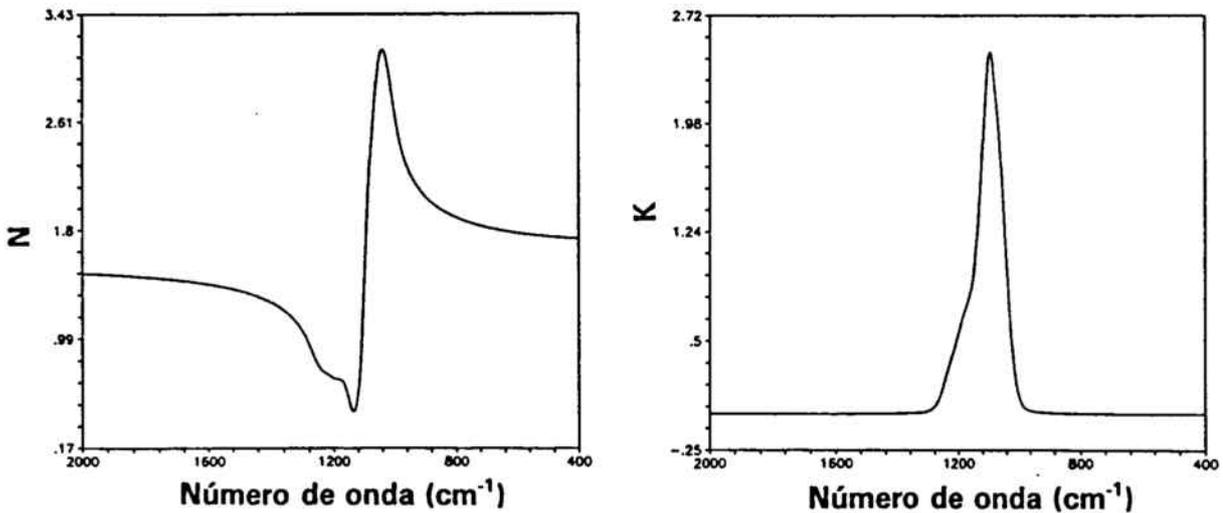


Figura 4. Partes real e imaginaria del índice de refracción del  $\text{SiO}_2$  según los parámetros de la tabla II.

Número de modo		-	1	-	2	3	4		
	$\epsilon_s$	Frecuencias (cm <sup>-1</sup> )						$\epsilon_\infty$	
Cuarzo			393	449	698	798	1068	1162	
E perp. c	4.62		278	421	99	299	894	164	2.36
			6	6	11	12	9	20	
Cuarzo			365	494	-	778	1073	-	
E par. c	4.73		301	450	-	270	911	-	2.38
			3	6	-	11	8	-	
Cuarzo amorfo	3.52		-	460	-	795	1090	1195	
			-	374	-	308	808	293	2.2
			-	18	-	70	22	95	
SiO <sub>2</sub> térmico	4.1		-	445	-	800	1075	1190	
			-	422	-	240	867	266	2.4
			-	30	-	70	20	70	
SiO <sub>2</sub> plasma	2.8		-	-	-	-	1000	-	
			-	-	-	-	775	-	2.2
			-	-	-	-	80	-	

Tabla I. Parámetros según el modelo de la ecuación (12) para diferentes formas de óxido de silicio. El primer parámetro es  $\kappa_0$  (frecuencia), el segundo es  $\Omega$  (oscillator strenght) y el tercero  $\gamma$  (damping). La numeración de los modos es la que se seguirá en el resto del trabajo.

Modo	Oxido	Nitruro
4	2200 1218 35	2300 1219 35
4	3200 1164 30	3700 1159 32
3	3900 1092 10.8	
3	40100 1067 30.4	25200 1070 35.0
		12000 1026 34
		7500 962 36
		4100 896 34

Tabla II. Modelo de 4 parámetros para el nitruro y el óxido de silicio amorfos, según las ecuaciones (15,16). El primero es  $\Omega$ , el segundo la frecuencia  $\omega_0$  y el tercero el parámetro  $\delta$  de la Gaussiana. La anchura de la Lorentziana,  $\gamma$ , es  $8 \text{ cm}^{-1}$  para todos. Todas las unidades se dan en  $\text{cm}^{-1}$ . Sólo se dan los modos 3, 4 del óxido, y cada uno de ellos se ajusta con dos Gaussianas.

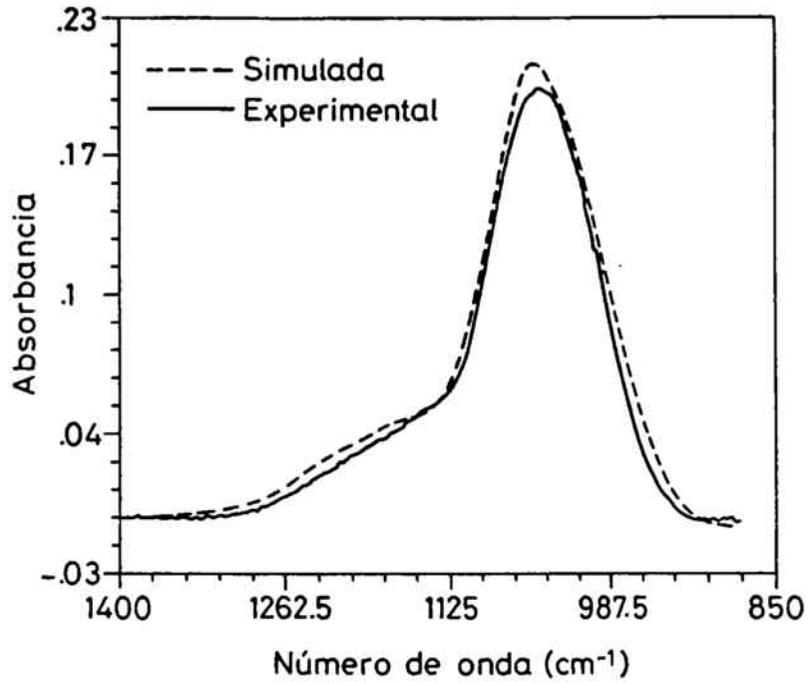


Figura 5. Espectros de absorbancia del SiO<sub>2</sub> en la zona de los modos TO<sub>3</sub>-TO<sub>4</sub>, a.- Experimental, b.- Simulado con los parámetros de la tabla II.

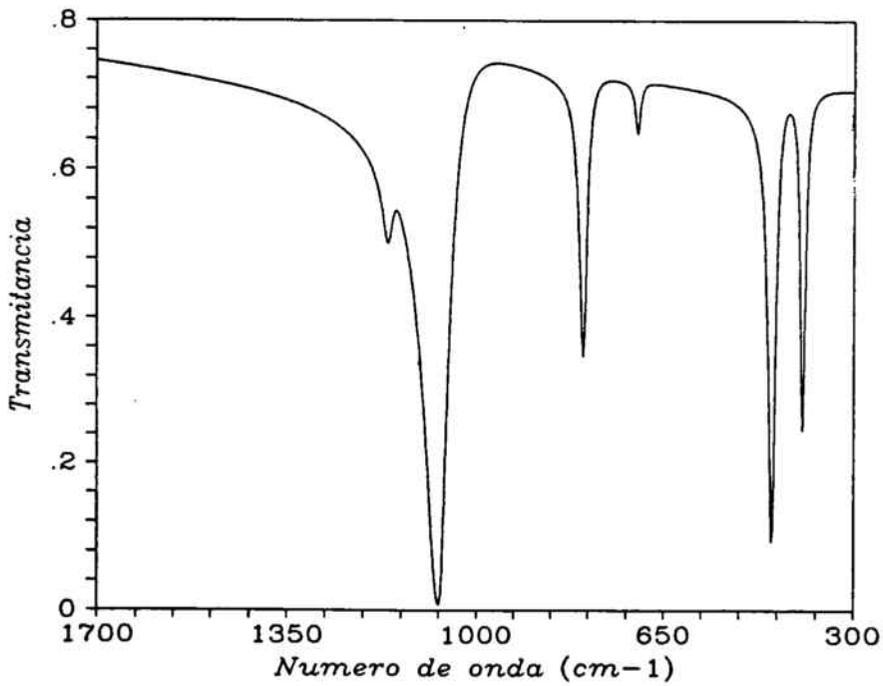


Figura 6. Espectro de transmitancia del cuarzo según los parámetros de la tabla I.. Las resonancias se producen a las frecuencias de la tabla I.

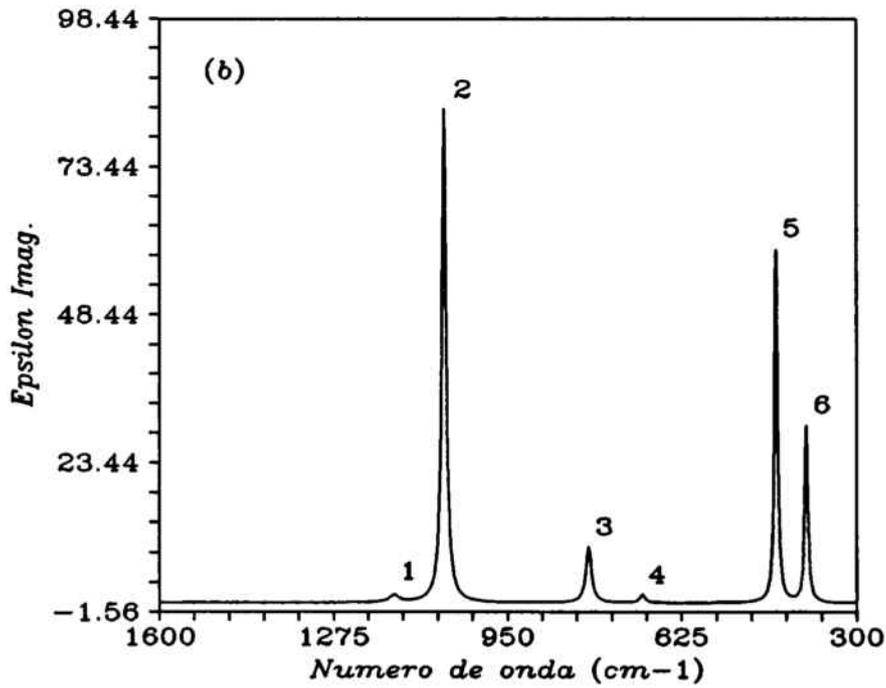
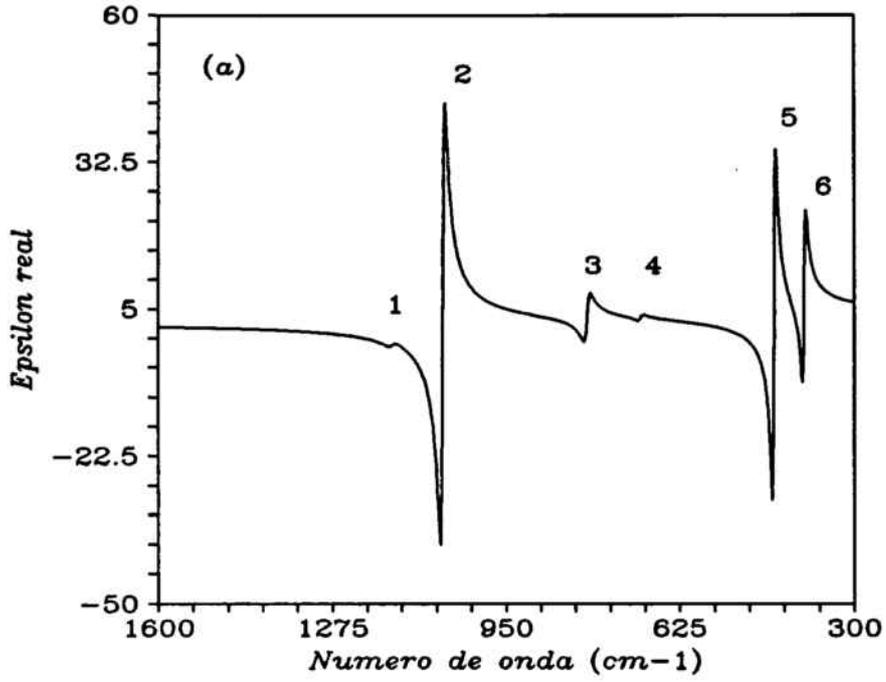


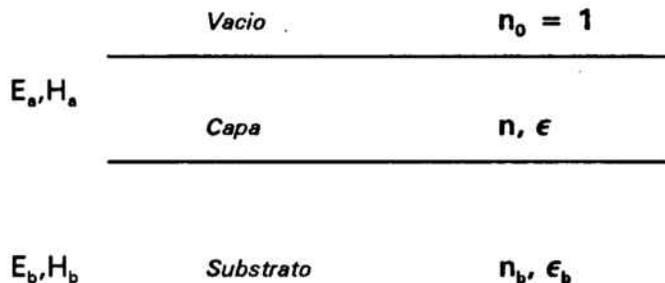
Figura 7. a.- Parte real de la función dieléctrica del cuarzo. b.- Parte Imaginaria. En la parte imaginaria se observan los 6 modos que son responsables de las resonancias en transmisión.

**III.3.2 Aproximaciones analíticas a la óptica de multicapas**

Las fórmulas de los factores de transmisión y reflexión se complican extraordinariamente cuando las capas son absorbentes y el ángulo de incidencia es diferente de cero. Incluso las fórmulas para una capa sobre substrato resultan poco manejables. No es posible una inversión directa de las ecuaciones de la transmitancia y la reflectancia (magnitudes medidas experimentalmente) para obtener la parte real e imaginaria de  $\epsilon$  ( $\epsilon$  caracteriza el material). Por ello, hemos desarrollado aproximaciones a las ecuaciones en el rango de grosores de capa pequeños en relación con la longitud de onda de la radiación. A partir de estas aproximaciones :

- \* Demostraremos el efecto Berreman [8] o detección de los modos longitudinales bajo incidencia no normal en capas delgadas.
- \* Se obtiene la dependencia aproximada de la reflectancia y transmitancia con  $\epsilon$  y las constantes ópticas  $n$  y  $k$ , parámetros característicos del material.
- \* También nos serán útiles para explicar el origen de algunos de los efectos geométricos.
- \* Por último, y quizá lo más importante, podremos invertir directamente las aproximaciones a primer y segundo orden en  $d$ , y obtener de forma aproximada la constante dieléctrica de la capa en función de la frecuencia. Estas aproximaciones se utilizarán como "input" inicial a los programas de inversión y ajuste.

La configuración con la que realizamos los cálculos es la siguiente :



La matriz de transferencia de la capa en el formalismo de multicapas es la siguiente:

$$E_a \begin{pmatrix} 1 \\ Y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos N\delta & i \frac{\text{sen} N\delta}{\eta} \\ i\eta \text{sen} N\delta & \cos N\delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \eta_b \end{pmatrix} E_b \quad (25)$$

donde Y es la impedancia óptica y  $\delta$  es el camino óptico en la capa,

$$\delta = \frac{\omega}{c} d = \frac{2\pi d}{\lambda} \quad Y = \frac{H_a}{E_a} \quad (26)$$

N es el índice de refracción complejo generalizado, y  $\eta$  se define de manera diferente para polarización s y polarización p :

$$\eta = \begin{matrix} \frac{N}{\epsilon} & \text{pol. } p \\ N & \text{pol. } s \end{matrix} \quad (27)$$

Los coeficientes de reflexión y transmisión complejos totales, después de atravesar la superficie anterior son los siguientes,

$$r = \frac{\cos\alpha - Y}{\cos\alpha + Y} = \frac{(\cos\alpha - \eta_b) \cos N\delta + i(\eta - \eta_b) \frac{\cos\alpha}{\eta} \text{sen} N\delta}{(\cos\alpha + \eta_b) \cos N\delta - i(\eta + \eta_b) \frac{\cos\alpha}{\eta} \text{sen} N\delta} \quad (28)$$

$$t = \frac{2 \cos\alpha}{\cos\alpha + Y} = \frac{2 \cos\alpha}{(\cos\alpha + \eta_b) \cos N\delta - i(\eta + \eta_b) \frac{\cos\alpha}{\eta} \text{sen} N\delta} \quad (29)$$

Las longitudes de onda  $\lambda$  en el infrarrojo medio tienen valores entre 5 y 25 micras, y la aproximación de capas delgadas en comparación con la  $\lambda$  es válida en capas de hasta varios miles de Å. Así, en primer orden, podemos aproximar  $\cos N\delta = 1$ ,  $\text{sen} N\delta = N\delta$  en las ecuaciones (28) y (29). Los factores de transmisión y reflexión se definen a partir de los coeficientes r, t,

$$T = \frac{\text{Re}[N_b]}{\cos\alpha} |t|^2 \quad R = |r|^2 \quad (30)$$

Si calculamos los módulos de los coeficientes, los introducimos en las ecuaciones (30), agrupamos términos como coeficientes de las  $\delta$ , después de tediosos cálculos las ecuaciones que quedan para los factores tienen la forma siguiente :

$$T = \frac{A}{a + b\delta + c\delta^2} \quad (31)$$

$$R = \frac{a' + b'\delta + c'\delta^2}{a + b\delta + c\delta^2} \quad (32)$$

Todos los coeficientes de estas dos fórmulas son funciones complicadas de los índices de capa y sustrato y del ángulo de incidencia. Las expresiones de primer y segundo orden que discutiremos se obtienen desarrollando en serie de Taylor las ecuaciones (31) y (32). Los resultados de las aproximaciones a primer orden vienen dados por las ecuaciones :

$$T_{pol s} = \frac{4 \cos \alpha N_b}{(\cos \alpha + N_b)^2} \left\{ 1 - \frac{2e''}{\cos \alpha + N_b} \delta \right\} \quad (33)$$

$$T_{pol p} = \frac{4 \cos \alpha N_b}{\left(\cos \alpha + \frac{N_b}{e_b}\right)^2} \left\{ 1 - \frac{2 \left[ \operatorname{Im} \left(-\frac{1}{e}\right) \operatorname{sen}^2 \alpha + \operatorname{Im}(e) \frac{N_b}{e_b} \cos \alpha \right]}{\cos \alpha + \frac{N_b}{e_b}} \delta \right\} \quad (34)$$

$$R_{pol s} = \left(\frac{\cos \alpha - N_b}{\cos \alpha + N_b}\right)^2 \left\{ 1 + \frac{4 \cos \alpha e''}{e_b - 1} \delta \right\} \quad (35)$$

$$R_{pol p} = \left(\frac{\cos \alpha - \frac{N_b}{e_b}}{\cos \alpha + \frac{N_b}{e_b}}\right)^2 \left\{ 1 - 4 \cos \alpha \frac{\left[ -\operatorname{Im} \left(-\frac{1}{e}\right) \operatorname{sen}^2 \alpha + \left(\frac{N_b}{e}\right)^2 \operatorname{Im}(e) \cos^2 \alpha \right]}{\cos^2 \alpha - \left(\frac{N_b}{e_b}\right)^2} \delta \right\} \quad (36)$$

En las expresiones de la polarización s vemos claramente que las resonancias en reflexión y transmisión sólo se producirán en los máximos de la parte imaginaria de la función dieléctrica (modos TO, polos de la  $\epsilon$  compleja). Sin embargo en polarización p podemos tener resonancias también cuando  $\operatorname{Im}(-1/\epsilon)$  es máxima, es decir, en los ceros de la constante dieléctrica (modos LO). El efecto Berreman queda demostrado cuando además

tenemos en consideración la dependencia con el ángulo de las absorciones. En efecto, supongamos por sencillez que el sustrato es el vacío. Esto implica que  $N_b = \cos\alpha$  y  $\epsilon = 1$ ; entonces la dependencia angular es tal que :

$$TO \propto \frac{\text{sen}^2 \alpha}{\text{COS} \alpha} \quad LO \propto \text{COS} \alpha \quad (37)$$

y los modos LO son 0 con incidencia normal.

La detección de los modos longitudinales en capas delgadas por Berreman [8] llevó a éste y otros investigadores a buscar geometrías que mejorasen su detección. El mismo Berreman en el artículo citado propone una geometría Berreman, que mejora la detección de los LO de forma significativa, reduciendo a su vez la presencia de los TO. Consiste en hacer que el medio posterior sea un metal (depositando una capa, por ejemplo). Se puede demostrar analíticamente, o de forma equivalente por simulación, que la detección del modo LO aumenta drásticamente para estas geometrías. En efecto, tanto el índice de refracción como el coeficiente de extinción de un metal tienen valores muy altos, es decir,  $\epsilon_b \gg \epsilon$  y el cociente  $(N_b/\epsilon_b) \gg 1$  (ver definición de N en la ecuación (16)). Por consiguiente, el término correspondiente al modo TO de las ecuaciones (34,36) es prácticamente cero, siendo toda la señal debida al modo LO. En definitiva, los modos TO son proporcionales a la parte imaginaria de la constante dieléctrica, y los LO a la inversa de la constante dieléctrica, modulados ambos por el factor angular (37) (figura 8). En la figura 9 se presentan dos simulaciones de reflexión a  $45^\circ$ , la etiquetada B en disposición Berreman (aire/silicio/capa de SiO<sub>2</sub>/Aluminio) y la A en la disposición normal aire/capa/silicio/aire.

Estas fórmulas que hemos deducido tienen una utilidad que va más allá del simple conocimiento de las dependencias entre las magnitudes involucradas. Se observa que las ecuaciones (33) y (35) dependen linealmente de  $\epsilon''$ . La inversión en este caso es muy sencilla, y se obtiene con facilidad una primera aproximación a la parte imaginaria de la constante dieléctrica. Si designamos por  $T_{RS}$  el cociente entre la transmitancia de la muestra y del sustrato, se deduce que

$$\epsilon'' = \frac{(1 - T_{RS})(\text{COS} \alpha + N_b)}{2\delta} \quad (38)$$

La función dieléctrica que se obtiene mediante esta ecuación presenta un error de

un 10% como máximo en capas con espesores de unos centenares de Å. Con la idea de mejorar este resultado, y de su eventual aplicación a capas de espesores mayores, hemos desarrollado aproximaciones de las ecuaciones en segundo orden del espesor. Las fórmulas que resultan son muy complicadas. Las transmitancias s y p a segundo orden son :

$$T_{pol s} = \frac{4 \cos \alpha N_b}{(\cos \alpha + N_b)^2} \left\{ 1 - \frac{2e''}{\cos \alpha + N_b} \delta + \frac{[2e'^2 - (e'^2 - (1+e_b)e' + e_b)]}{(\cos \alpha + N_b)^2} \delta^2 \right\} \quad (39)$$

$$T_{pol p} = \frac{4 \cos \alpha N_b}{(\cos \alpha + \frac{N_b}{e_b})^2} \left\{ 1 - \frac{2 [Im(-\frac{1}{e}) \text{sen}^2 \alpha + Im(e) \frac{N_b}{e_b} \cos \alpha]}{\cos \alpha + \frac{N_b}{e_b}} \delta + \right. \\ \left. + \frac{(3e'^2 - e'^2) (\frac{N_b}{e_b} \cos \alpha + \frac{\text{sen}^2 \alpha}{|e|^2}) + e' (\cos^2 \alpha + \frac{N_b^2}{e_b^2} + \frac{2 \text{sen}^2 \alpha}{|e|^2})}{(\cos \alpha + \frac{N_b}{e_b})^2} \delta^2 \right\} \quad (40)$$

Para comprobar los resultados y verificar la validez de las aproximaciones, hemos aplicado las fórmulas sobre espectros de reflectancia y transmitancia obtenidos por simulación. En la figura 10 se dan los resultados obtenidos para el espectro simulado de una capa de 500 Å de SiO<sub>2</sub> térmico. Se presentan la  $\epsilon''$  "exacta", y las aproximaciones a primer y segundo orden.

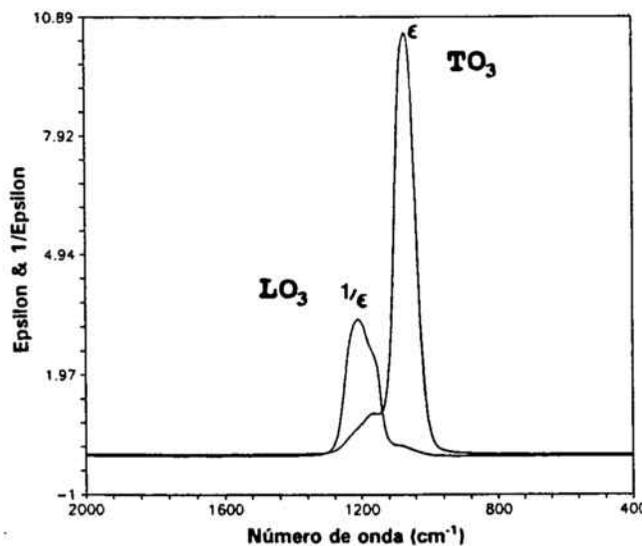


Figura 8. La intensidad de los modos TO y LO es proporcional a  $Im(\epsilon)$  y a  $Im(-1/\epsilon)$  respectivamente, salvo factores angulares.

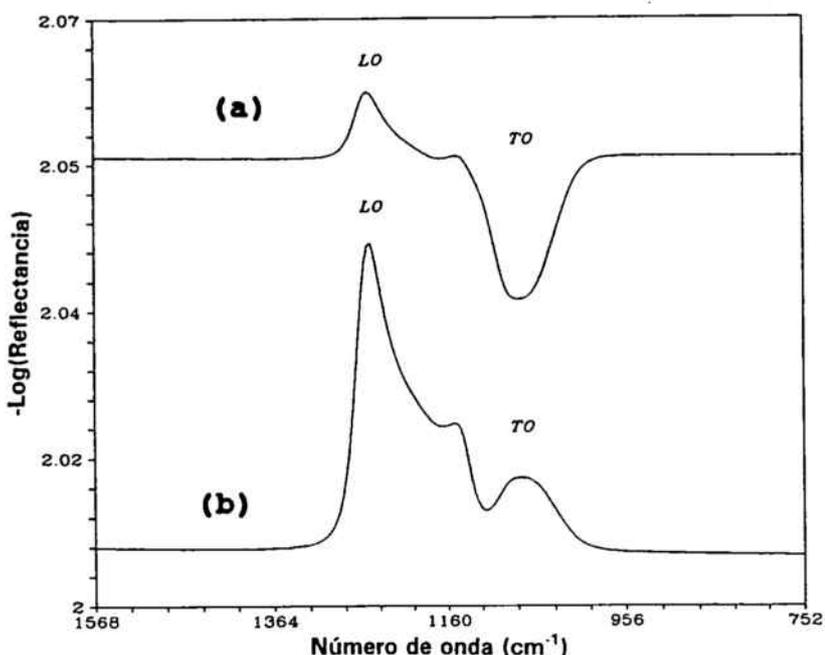


Figura 9. a.- Simulación de la reflexión de SiO<sub>2</sub> sobre de Si con ángulo = 45°. b.- Idem. con geometría Berreman substrato\capa\metal, en la cual aumenta mucho el LO.

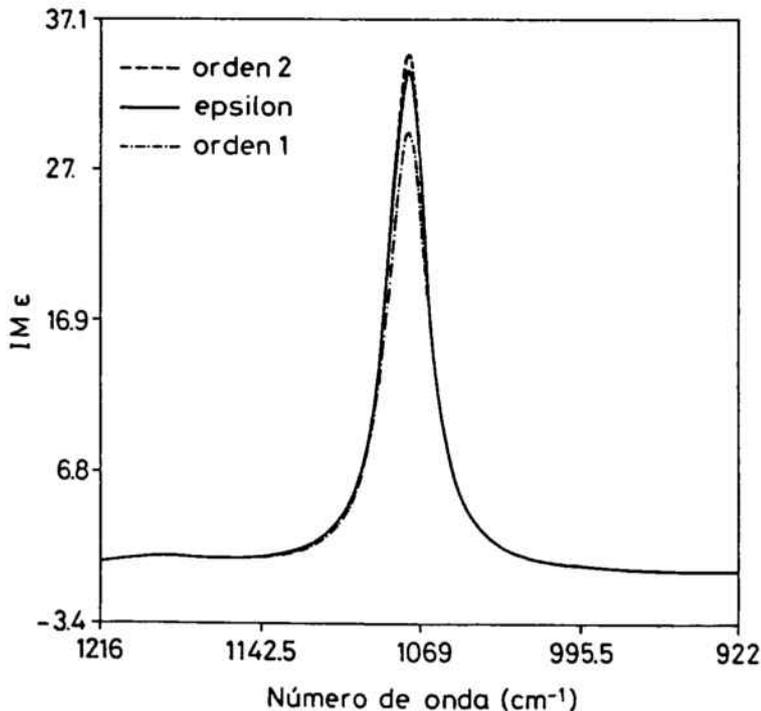


Figura 10.  $\epsilon''$  "exacta" con la que se realizó una simulación de transmitancia de una capa de 500 Å de SiO<sub>2</sub> sobre Si, y aproximaciones a 1° y 2° orden que se obtienen después de aplicar las ecuaciones al espectro simulado de transmisión.

### **III.3.3 Análisis de la geometría en la caracterización de las absorciones**

#### **1.- Frecuencias de transmisión y de reflexión**

Las resonancias de los modos TO y LO se producen a una frecuencias que quedan perfectamente determinadas si se conoce la función dieléctrica del material (polos y ceros). Las frecuencias de los picos de transmisión no se corresponden exactamente con las resonancias de reflexión, ni con las de la constante dieléctrica. De hecho, máximos y mínimos dependen de espesores, polarización, estado de la superficie posterior, tipo de sustrato, ángulo, etc. Resulta clara, por tanto, la necesidad de tener en cuenta estas variaciones cuando se cuantifican o se comparan espectros obtenidos variando alguna de las condiciones anteriores. La simulación del espectro de un mismo material en diferentes condiciones nos ha permitido cuantificar estas variaciones que nada tienen que ver con una diferente estructura del material.

Los espectros de reflexión siempre presentan el máximo TO a una frecuencia superior en algunos  $\text{cm}^{-1}$  a los de transmisión. En el rango de espesores de óxidos delgados (unos 100 Å) la diferencia es de unos 2  $\text{cm}^{-1}$ , y se incrementa con el espesor. Esta corrección nos será de gran utilidad cuando estudiemos óxidos delgados, para los que es necesario conocer la frecuencia del pico de transmisión en el cálculo del "stress" de la capa, pudiéndose medir solamente la reflectancia por razones de sensibilidad.

#### **2.- Evolución de las frecuencias y anchuras con el grosor de la capa**

Una inspección de las ecuaciones (22,23) muestra que los factores de transmisión y reflexión dependen de los espesores de las capas. El término  $d$  aparece en una exponencial acompañado del coeficiente de absorción de la capa correspondiente. Resulta evidente entonces que los valores absolutos de los factores en sistemas absorbentes resultan afectados con los cambios de grosor. Pero además también resulta afectada la frecuencia del máximo o mínimo de la resonancia, pues los índices de refracción dependen de la frecuencia. No es posible por tanto comparar dos muestras con grosores diferentes si antes no se realiza una corrección.

En la bibliografía es habitual encontrar dispersiones de valores para las frecuencias de absorción del óxido y del nitruro de silicio. Devine [26] y Boyd [27], por ejemplo, en sus trabajos con óxidos delgados dan valores de 1070-75  $\text{cm}^{-1}$  para el pico  $\text{TO}_3$  del  $\text{SiO}_2$ . Sin embargo, otros autores que trabajan con capas de mayor espesor obtienen valores para las frecuencias que son bastante superiores. Harbecke [25], encuentra para óxidos

térmicos más gruesos valores que rondan los  $1084\text{ cm}^{-1}$ . En muchos de estos estudios (ver por ejemplo [27]) se explican estos cambios en las frecuencias y anchuras de los picos con el espesor atribuyéndolos exclusivamente a un cambio en la estructura interna del material. Es cierto que cambios de este tipo se producen, pero el no corregir los efectos puramente geométricos puede llevar a conclusiones erróneas.

En la figura 11 presentamos la evolución de la frecuencia de absorción del modo  $\text{TO}_3$  del  $\text{SiO}_2$  térmico con el espesor de la capa. Los índices utilizados en la simulación eran siempre los mismos, independientes del espesor (es decir, sin cambios en el material). La frecuencia crece desde  $1075\text{ cm}^{-1}$  en óxidos muy delgados, hasta una eventual saturación cerca de  $1090\text{ cm}^{-1}$ . La curva es aproximadamente un arco de senoide, y este tipo de evolución se debe en gran parte a la envolvente oscilatoria que las reflexiones múltiples originan en las capas y a la dependencia de los índices con la frecuencia.

No sólo la frecuencia, sino también la anchura a media altura de los picos queda modificada cuando se producen diferencias de grosor importantes. La tendencia es en el sentido de un aumento de la misma. El cambio en la banda  $\text{TO}_3$  del  $\text{SiO}_2$  se produce entre los valores de  $70\text{ cm}^{-1}$  para óxidos delgados y unos  $80\text{ cm}^{-1}$  para óxidos de varios miles de Å. En la figura 12 se presenta la curva de evolución con el espesor y en la 13 se dibujan dos espectros de absorbancia de  $\text{SiO}_2$  en muestras con espesores muy diferentes.

La intensidad de una banda también se espera que evolucione con el espesor. La variación en un rango amplio de grosores es aproximadamente lineal, con lo que una calibración de la absorción y del aparato de medida es un método utilizable para la medida del espesor de capas (figura 14).

Estas variaciones puramente geométricas nos previenen de considerar los parámetros de las resonancias de los espectros de absorción y reflexión como intrínsecos del material. Lo único que es verdaderamente intrínseco es la función dieléctrica o las constantes ópticas de los materiales. La comparación directa de estas magnitudes permite abstraernos de todo tipo de modificaciones que no tengan origen en la estructura del material. El objetivo de uno de los apartados siguientes será precisamente el de la obtención de la constante dieléctrica del material a partir de las medidas fotométricas.

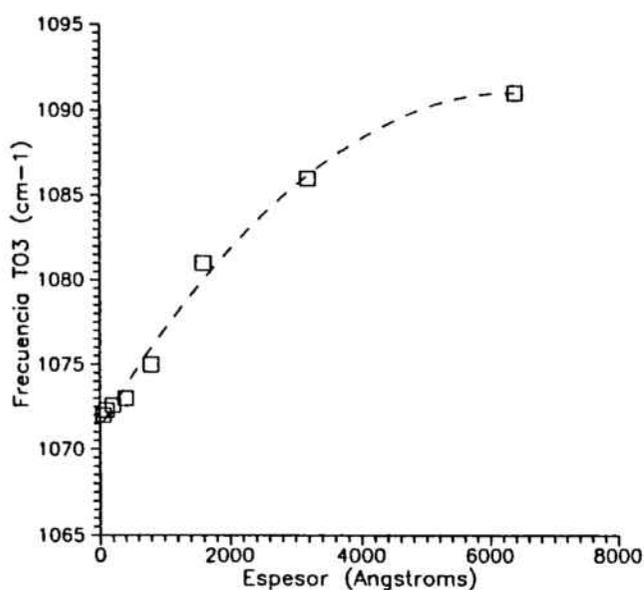


Figura 11. Frecuencia del modo  $TO_3$  en función del espesor para espectros sintéticos de  $SiO_2$  sobre Silicio.

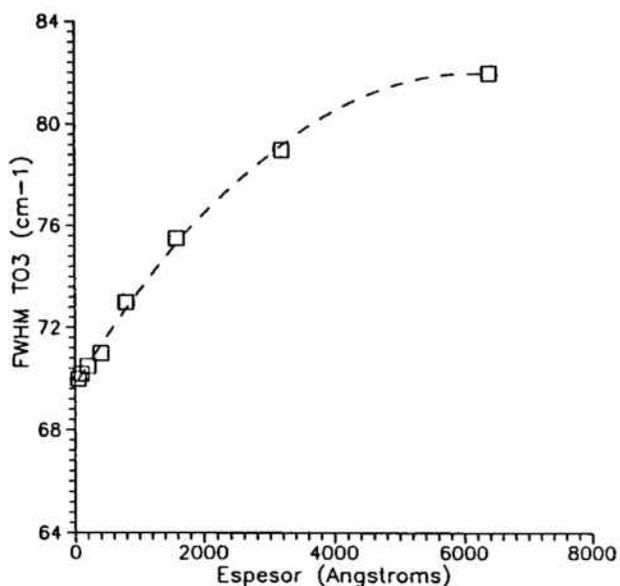


Figura 12. Idem anchura del modo  $TO_3$  en función del espesor.

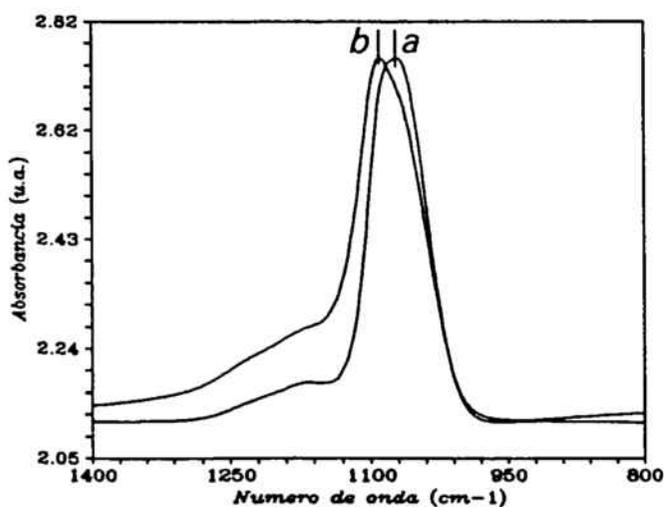


Figura 13. Comparación entre a.- espectro de absorción de  $SiO_2$  con un espesor de 100 Å y b.- 6500 Å. Los dos espectros están normalizados a la misma altura.

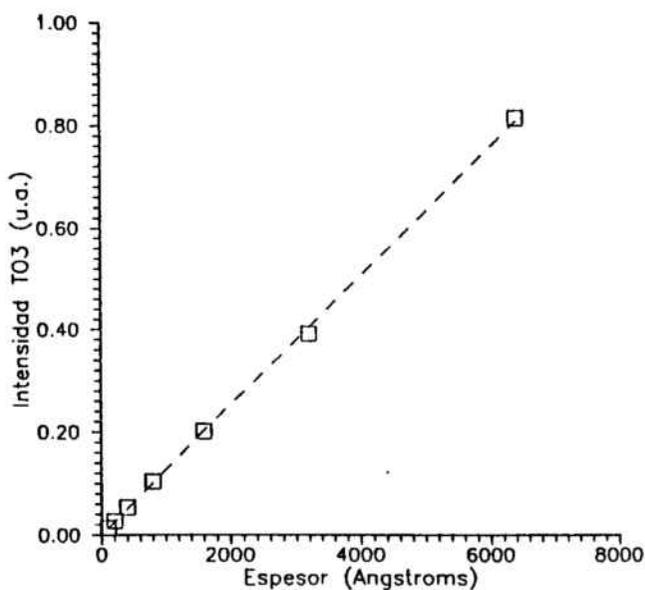


Figura 14. Intensidad en función del espesor.

### 3.- Dependencia del espectro con la polarización y el ángulo de incidencia. El ángulo de Brewster.

Otros parámetros de los que depende la respuesta son la polarización de la onda y el ángulo de incidencia. Por ejemplo, una onda con polarización s no manifiesta resonancias en los modos longitudinales LO; las ondas con polarización p exhiben resonancias tanto para los LO como los TO. Este comportamiento tiene origen en la existencia de una componente del vector campo eléctrico perpendicular a la superficie en las ondas p, que origina una onda de polarización longitudinal. Un polarizador permite separar las dos componentes.

Las ecuaciones de Fresnel dan la variación con el ángulo de los factores de transmisión y reflexión de una superficie de separación entre dos medios infinitos. La curva de polarización s presenta una variación monótona, pero sin embargo en polarización p la transmitancia presenta un máximo y la reflectancia un mínimo, a un ángulo conocido como el ángulo de Brewster. Para este ángulo de incidencia la luz reflejada está fuertemente polarizada perpendicularmente al plano de incidencia. Si  $n_1$  y  $n_2$  son los índices de refracción de los medios anterior y posterior, el ángulo de Brewster viene dado por

$$\operatorname{tag} \theta_B = \frac{n_2}{n_1} \quad (41)$$

La utilización del ángulo de Brewster del silicio ( $72^\circ$ ) como ángulo de incidencia con polarización p, en experimentos de reflexión de capas sobre substrato de silicio permite eliminar la fuerte reflectancia del substrato. La señal de reflexión corresponderá casi en su totalidad a la capa [25].

En este contexto resulta útil investigar cual es la evolución de los picos LO y TO con el ángulo, y determinar si el comportamiento es parecido al de los factores de Fresnel; también si existe algún ángulo óptimo (aparte del de Brewster) para la detección de unos y otros. En la figura 15 a, b, c, d se muestran algunos resultados obtenidos. En resumen:

- \* La detección del modo TO en reflexión es máxima a  $0^\circ$  (fig 15a) y disminuye conforme aumenta el ángulo. La detección es nula para ángulos de  $80^\circ$  aproximadamente (valor 0 en el eje de ordenadas), y para valores superiores el pico se invierte (cambia de signo).

- \* La detección del modo LO es nula para un ángulo de  $0^\circ$ , pasa por un máximo y

cambia de signo a unos  $60^\circ$ .

\* El comportamiento de transmisión se puede ver en la figura 15 c, d. La detección del modo TO es también máxima para  $0^\circ$ , se mantiene prácticamente constante hasta unos  $50^\circ$ , y a continuación desciende sin llegar a invertirse el pico.

\* La detección del LO es también cero a  $0^\circ$ , y aumenta de forma monótona con el ángulo. Se ha de observar que en este caso, absorbancia o  $\text{Log}(1/T)$ , tanto el LO como el TO son positivos y no se invierten.

Una conclusión importante que se deduce de este estudio es que para detectar los dos modos con una sensibilidad grande, el ángulo óptimo de estudio es de unos  $60^\circ$ , tanto para transmisión como reflexión.

La inversión de las bandas de absorción a ángulos grandes y otros resultados predichos a partir de la simulación de espectros han sido confirmados experimentalmente por nosotros mismos (figura 16) y por otros autores [28], y es una prueba clara de la utilidad de la simulación en el diseño de experimentos y en la interpretación de resultados.

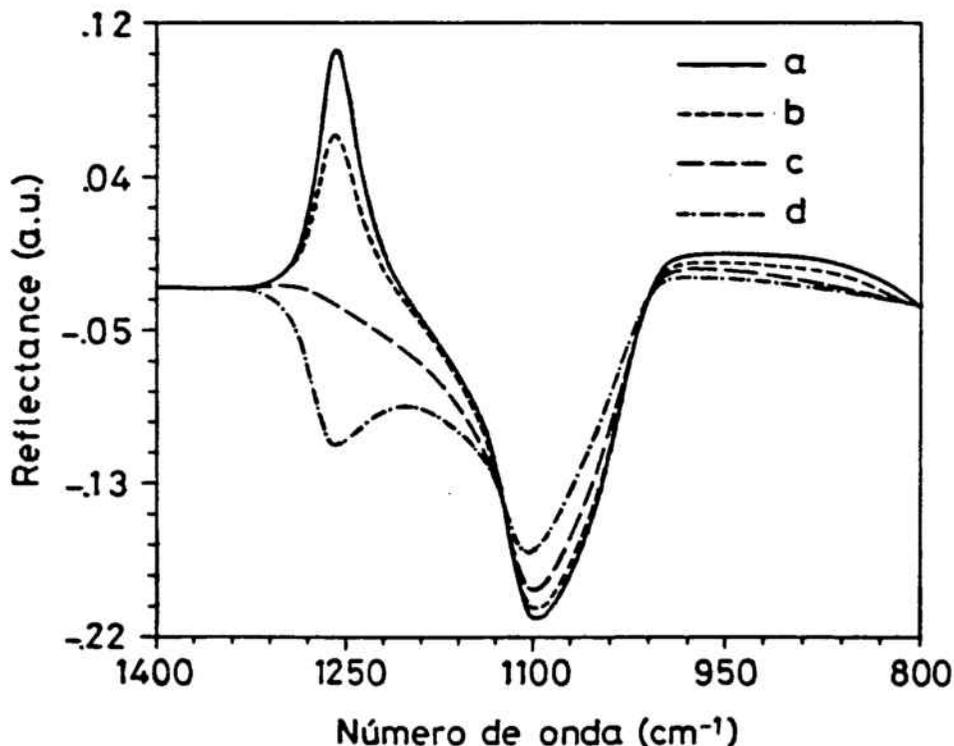


Figura 16. Inversión del modo LO en reflexión a  $60^\circ$ . a.- Espectro a  $30^\circ$ , b.-  $40^\circ$ , c.-  $50^\circ$  y d.-  $60^\circ$ .

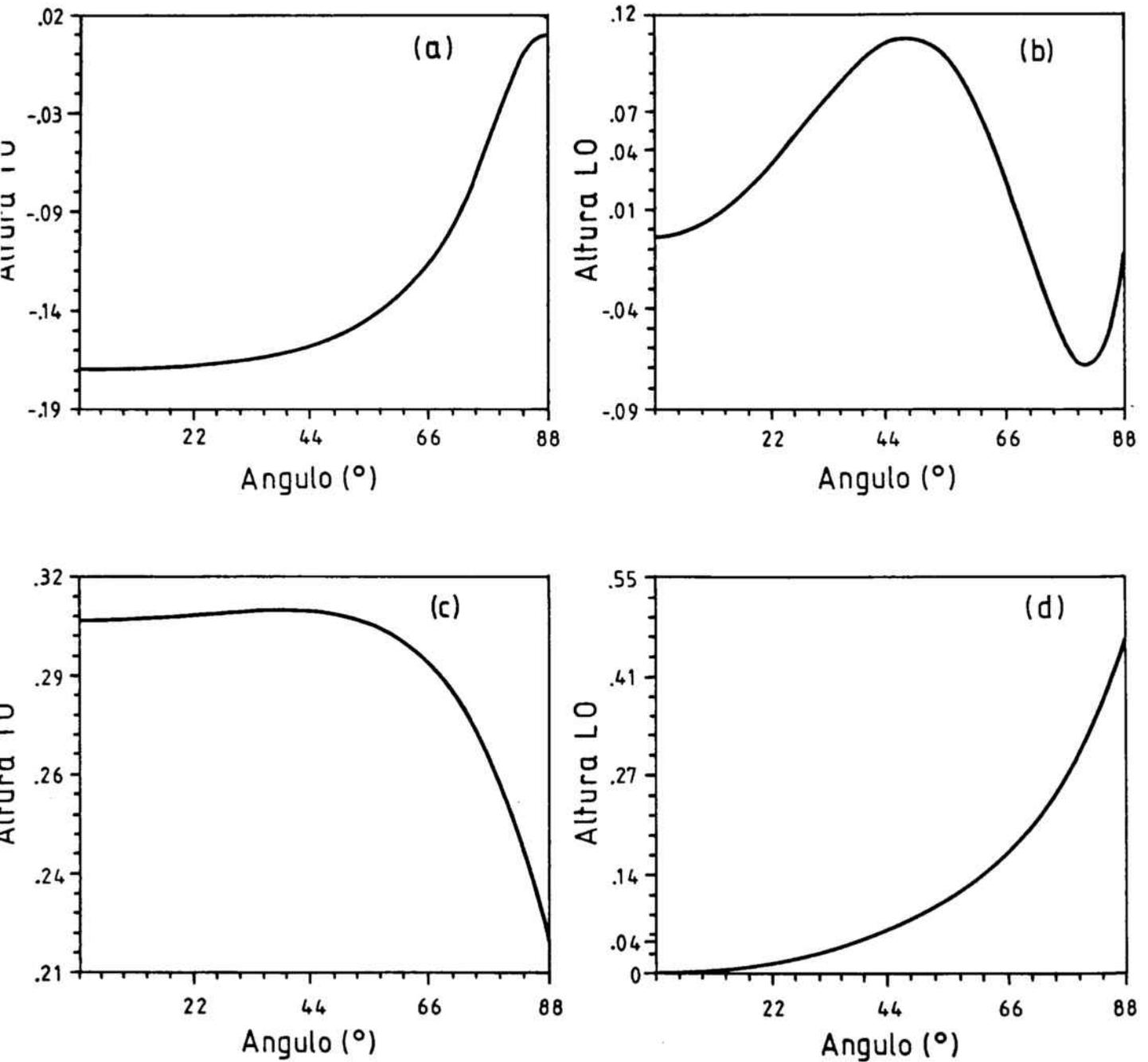


Figura 15. a.- Altura del pico TO en reflexión en función del ángulo. b.- Ídem el pico LO en reflexión. c.- Ídem el pico TO en absorbancia. d.- Ídem el pico LO en absorbancia ( $\log T$ ).

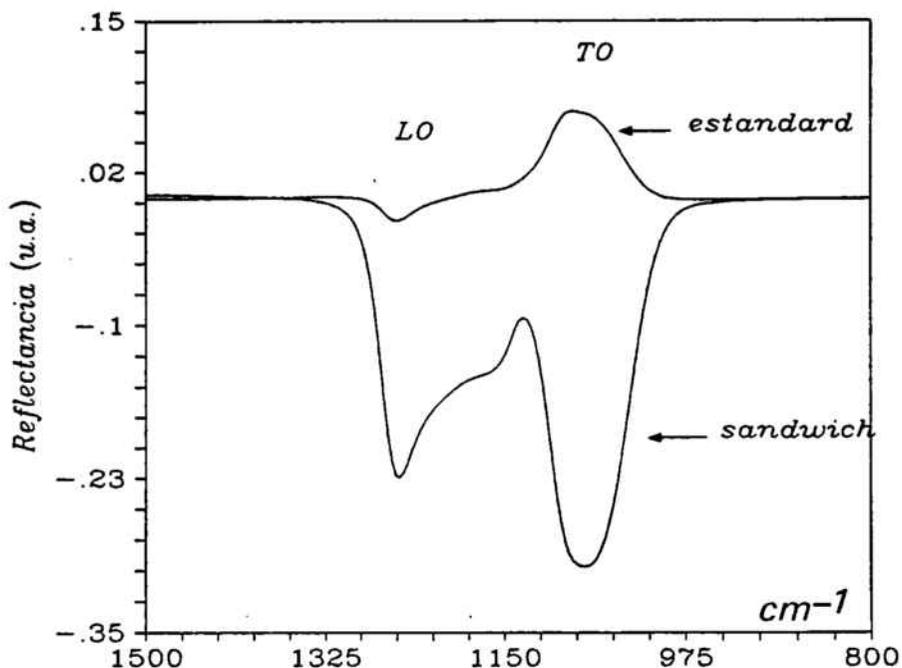


Figura 17. Espectro de reflexión a 30° en disposición estándar y la disposición "sandwich" que se explica en el texto.

#### 4.- Otras disposiciones de las capas y otras geometrías experimentales.

El comportamiento de los picos LO y TO hasta aquí expuesto sugiere otras configuraciones con una alta sensibilidad de los modos LO y TO simultáneamente. Proponemos aquí una disposición "sandwich" consistente en aire/capa/substrato/capa/metalización (figura 17) con la que se consigue un elevado nivel de detección para ambos modos : la capa superior contribuye a los TO y la capa en contacto con el metal a los LO.

Finalmente decir brevemente que una geometría de tipo capa/metal con ángulo de incidencia casi rasante (85°) en disposición multireflexión-absorción ha permitido [29,30] la medida de concentraciones superficiales de incluso menos de una monocapa. En esta configuración las reflexiones múltiples dentro de la capa aumentan la absorción de forma que ésta se hace detectable. El sistema es similar al del ATR (Attenuated Total Reflection) con la salvedad de que las reflexiones internas se realizan dentro de la muestra.

#### 5.- Corrección de efectos geométricos : simulación de capas dieléctricas enterradas.

La técnica SIMOX (Separation by Implanted Oxygen) es una de las más utilizadas en Microelectrónica para la obtención de substratos SOI (Silicon On Insulator) de alta calidad para aplicaciones VLSI. Dependiendo de la energía y la dosis de los iones incidentes

la capa de óxido se formará a una profundidad mayor o menor en el sustrato de silicio [34-35]. En el análisis por espectroscopía infrarroja de estas capas enterradas se observan diferencias en la frecuencia de absorción y en la anchura a media altura del modo  $TO_3$  dependiendo del espesor de silicio que tienen encima. ¿ Son estas diferencias debidas sólo a un cambio estructural del óxido dependiente de la profundidad a la que se halla implantado, o parte de este cambio se debe simplemente a una diferente geometría ?.

La geometría que se simuló es aire/Si/SiO<sub>2</sub>/Si/aire, y los resultados, que se resumen en la tabla que damos a continuación, manifiestan claramente la dependencia de las posiciones con respecto al espesor de la capa de silicio superficial. La constatación de este hecho ayudó a corregir las frecuencias que se encontraron experimentalmente, y a una interpretación más precisa de los resultados [31-33].

d Si sup.(nm)	Pos. TO3 (cm <sup>-1</sup> )	FWHM (cm <sup>-1</sup> )
300	1068	82
250	1070	85
200	1072	84
100	1076	85

*Tabla III. Espesores de silicio superficial, y posiciones y anchuras del modo de absorción  $TO_3$  del  $SiO_2$  obtenidos mediante simulación.*

## **III.4 ANÁLISIS ESPECTRAL EN SUBSTRATOS DE SILICIO CON LA SUPERFICIE POSTERIOR DISPERSORA**

### **III.4.1 Introducción**

En el apartado anterior hemos subrayado la notable influencia de la geometría de la muestra y de la calidad de las interfaces en el análisis cuantitativo de los espectros: la posición de los picos, su anchura a media altura, e incluso la forma de la banda de absorción se ven afectados. Pero si además el análisis se realiza en sustratos con alguna de las superficies no pulidas -es lo normal-, se han de hacer ciertas correcciones que den cuenta de la luz dispersada en las superficies rugosas. La reflectividad de estas superficies depende del cociente entre el tamaño de las rugosidades y la longitud de onda.

El dispositivo semiconductor es siempre fabricado sobre la cara pulida de la oblea. El dañado de la otra se produce en el corte y posterior ataque químico de la superficie. Se utilizan sustratos con una cara dañada porque ésta actúa como trampa de impurezas metálicas, manteniéndolas lejos de la superficie pulida. Es un hecho el que la mayor parte de las obleas utilizadas en tecnología microelectrónica son de cara simple pulida, y en consecuencia es importante desarrollar métodos que posibiliten el análisis cuantitativo en este tipo de obleas.

El propósito de este apartado es la exposición de un nuevo método de análisis espectral para sustratos pulidos por una sola cara, atendiendo especialmente a su incorporación en el programa de simulación de multicapas. Este procedimiento permite medir concentraciones de impurezas en obleas estándar y aplicar la técnica FTIR al control de procesos en Microelectrónica sin la necesidad de preparar patrones de doble cara pulida. En la cuantificación de espectros de multicapas también permitirá corregir la dispersión de la luz en la superficie posterior.

### **III.4.2 Determinación del coeficiente de absorción**

El coeficiente de absorción en obleas pulidas se determina a partir de la expresión de la transmitancia que tiene en cuenta las reflexiones múltiples en las superficies límite.  $R$  es la reflexión especular de la superficie silicio-aire,  $R = ((n_{Si}-1)/(n_{Si}+1))^2$ , donde  $n_{Si}$  es el índice de refracción del Si, que en el infrarrojo toma el valor promedio de  $n = 3.42$ .

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (42)$$

El método de Graff y otros [37-41] se basa en esta ecuación para la evaluación del contenido de oxígeno intersticial en obleas pulidas. El valor que se da<sup>1</sup> del coeficiente de absorción a la frecuencia de 1105 cm<sup>-1</sup> es 0.825 cm<sup>-1</sup>. En obleas no pulidas, estos autores sugieren una ecuación similar pero con un factor que multiplica a  $\alpha$ , dependiente de la frecuencia, y que da cuenta de la dispersión en la superficie posterior. Además, este método necesita de obleas de referencia Float Zone donde se supone que la concentración de oxígeno es nula<sup>2</sup>.

Otros autores simplemente suponen que el dañado es tan grande que toda la luz es dispersada en la cara posterior, y entonces la contribución de las reflexiones múltiples es despreciable [36] (Si semiindefinido). Esta aproximación es válida únicamente cuando las irregularidades son mucho mayores que la longitud de onda utilizada. En el infrarrojo esto es muy inexacto pues la rugosidad que presentan los substratos es del orden de micras. El coeficiente de absorción de esta aproximación viene dado por :

$$\alpha = \frac{-1}{d} \ln T \quad (43)$$

La conversión de coeficiente de absorción a concentración se realiza generalmente a través de factor de calibración DIN = 2.45 10<sup>17</sup> cm<sup>-2</sup> o el IOC-87 (International Oxygen Coefficient 1987) = 3.1x10<sup>17</sup> cm<sup>-2</sup>.

Ninguna de las dos posibilidades es válida para la obtención del coeficiente de absorción en obleas no pulidas. La fórmula correcta se sitúa en algún punto entre los dos extremos. El método que proponemos considera las fórmulas de las reflexiones múltiples pero con una reflectancia de la superficie posterior, R<sub>2</sub>, diferente de la superficie anterior, R<sub>1</sub>=R. Consideramos que ésto tiene más sentido físico que un coeficiente de

---

<sup>1</sup> Si tenemos en cuenta la absorción por los portadores libres en el silicio, la expresión para el coeficiente de absorción conjunto es  $\alpha = 0.825 \exp(0.07 x)$  donde  $x = N/10^{15}$  es la concentración de portadores.

<sup>2</sup> En el crecimiento de un monocristal de silicio Float Zone no se utilizan recipientes de cuarzo como en el método de Czochralski para el material fundido, y la concentración de oxígeno es más pequeña que 10<sup>14</sup> át./cm<sup>3</sup>.

absorción añadido. Una medida de transmitancia del silicio permitirá obtener  $R_2$  en función de la frecuencia, con lo que la superficie posterior quedará ópticamente caracterizada.

### III.4.3 Caracterización del daño de la superficie posterior

El método que proponemos se basa en la siguiente secuencia :

1.- *Determinación del espectro de transmitancia o absorción del sustrato utilizando como referencia el vacío.*

2.- *Eliminar por substracción espectral o con una línea de base adecuada las absorciones del oxígeno intersticial, banda multifonónica y otras impurezas*<sup>1</sup>. La variación con la frecuencia del espectro resultante de la anterior substracción, es debida únicamente a la dispersión en la superficie posterior.

3.- *A partir de las ecuaciones de la transmitancia se deducen los factores de transmisión y reflexión de la superficie posterior en función de la frecuencia.* Para una determinación precisa podemos tener en cuenta la variación con la frecuencia de  $R_1$  y  $T_1$ , factores correspondientes a la superficie de separación (pulida) silicio/aire. Esta pequeña evolución (muchas veces despreciable) se debe a la variación del índice de refracción del silicio con la frecuencia. Para ello se pueden utilizar directamente los resultados de Edwards y Ochoa [43], o el ajuste de sus datos a un polinomio<sup>2</sup>.

Sean  $R_1$ ,  $T_1$ ,  $R_2$  y  $T_2$  los factores de reflectancia especular y transmitancia de las superficies anterior (pulida = 1) y posterior (no pulida = 2) de la oblea de silicio. Las expresiones que damos a continuación corresponden a reflectancia total anterior  $R_t$ , la reflectancia total posterior  $R_b$ , y la transmitancia (T).  $d$  es el espesor de la oblea, y  $\alpha$  es el coeficiente de absorción real, con las contribuciones de impurezas y de la red del silicio :

---

<sup>1</sup> Una vez hecho esto la absorción efectiva en el silicio será  $\alpha = 0$

<sup>2</sup> Según las fórmulas de Fresnel, y para incidencia normal, estos factores son  $R_1 = [(n_{si} - 1)/(n_{si} + 1)]^2$  y  $T_1 = 4 n_{si} / [(n_{si} + 1)]^2$ .

$$R_f = R_1 + \frac{T_1^2 R_2 e^{-2\alpha d}}{1 - R_1 R_2 e^{-2\alpha d}} \quad (44)$$

$$R_b = R_2 + \frac{T_2^2 R_1 e^{-2\alpha d}}{1 - R_1 R_2 e^{-2\alpha d}} \quad (45)$$

$$T = \frac{T_1 T_2 e^{-\alpha d}}{1 - R_1 R_2 e^{-2\alpha d}} \quad (46)$$

Los valores calculados a partir del índice de refracción del silicio son  $R_1 = 0.3$  y  $R_2 = 0.7$ . Por supuesto, siempre tenemos  $0 \leq R_2 \leq R_1 = 0.3$ . Con la obtención de los factores equivalentes  $R_2(\lambda)$  y  $T_2(\lambda)$  tenemos caracterizada completamente la superficie posterior dispersora. De las ecuaciones anteriores podemos derivar un coeficiente de absorción que estará completamente determinado una vez conocidos  $R_2$  y  $T_2$  :

$$\exp(-\alpha d) = \frac{-T_1 T_2 + \sqrt{T_1^2 T_2^2 + 4R_1 R_2 T^2}}{2TR_1 R_2} \quad (47)$$

Tenemos evidentemente que  $R_1 + T_1 = 1$ , pero sin embargo  $R_2 + T_2 \leq 1$  (sólo contribución especular) debido a las pérdidas en la superficie posterior.

Las fotografías de SEM (Scanning Electron Microscopy), figura 18, sugieren que la cara posterior se puede modelizar como una red de difracción rectangular. Si seguimos [44], donde se considera la dispersión de una red de este tipo en la aproximación unidimensional, la luz es transmitida o reflejada con direcciones dadas por la siguiente ecuación :

$$a (\sin\theta_m - \sin\theta_i) = m \lambda \quad (48)$$

donde  $a$  es el parámetro de corrugación de la red de difracción,  $\theta_i$  es el ángulo de incidencia y  $\theta_m$  son los ángulos a los cuales la luz transmitida toma valores máximos. Si consideramos el orden de difracción 0 (ángulo sólido pequeño desde el detector), podemos asumir que se cumplirá aproximadamente,

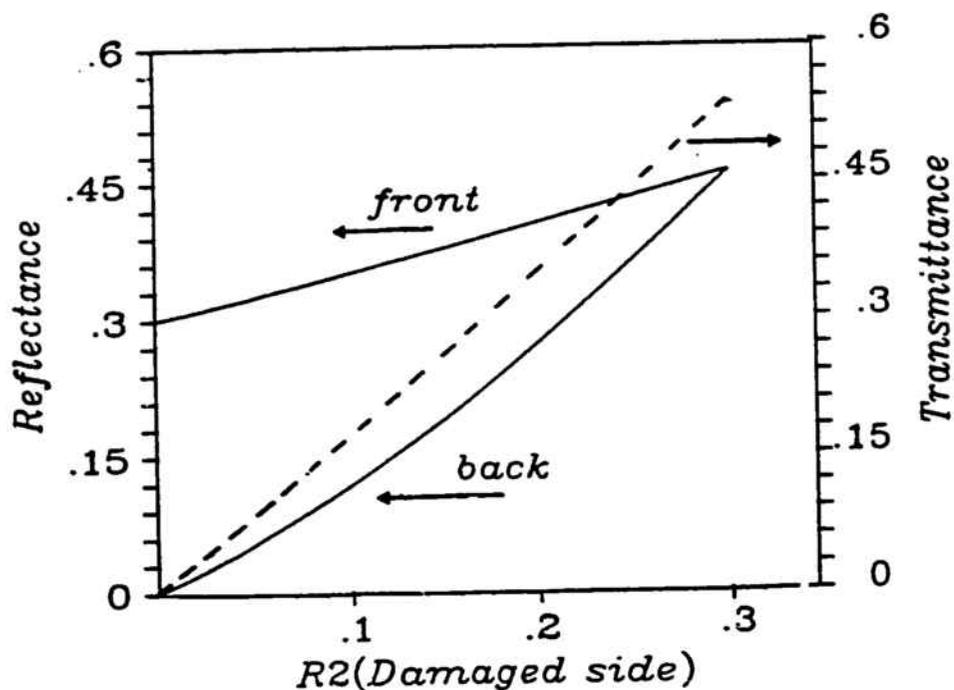


Figura 19. Gráficos teóricos de la reflectancia frontal (front), posterior (back) y transmitancia, versus  $R_2$ , el factor de reflexión especular de la cara posterior.

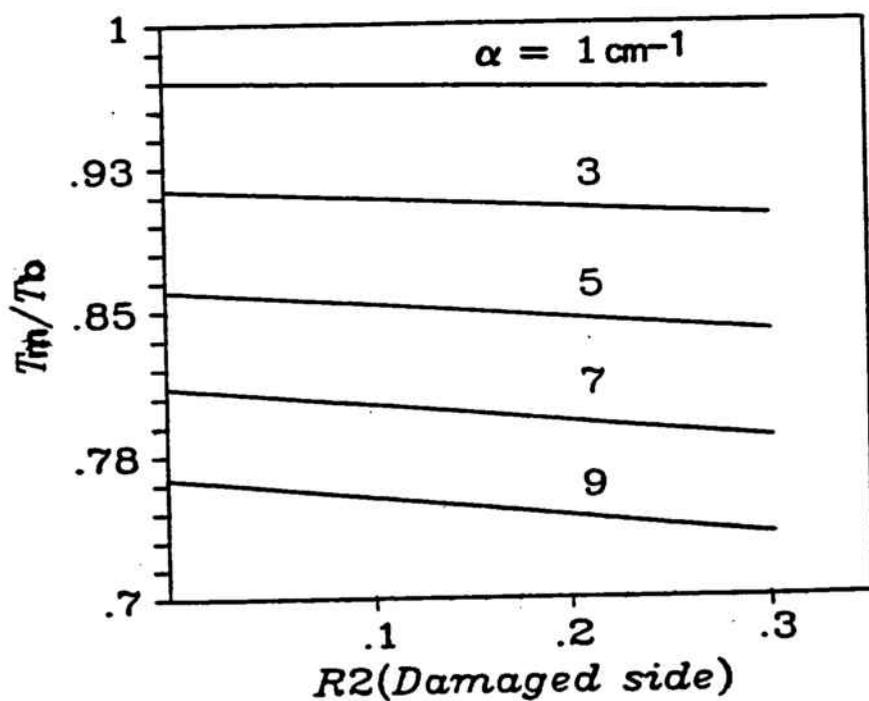


Figura 20. Cociente entre la transmitancia del mínimo y de la línea de base a la frecuencia del oxígeno intersticial, en función de la reflectancia de la cara posterior.  $\alpha$  es un parámetro.

$$\frac{R_1}{T_1} = \frac{R_2(m=0)}{T_2(m=0)} \quad (49)$$

Utilizando este resultado en las ecuaciones (44), (45) y (46) se llega fácilmente a una relación entre la transmitancia (con  $\alpha=0$ ) y  $R_2$ ,

$$T = \frac{(R_2/R_1) T_1^2}{1 - R_1 R_2} \quad (50)$$

Esta ecuación proporciona un método directo de obtención de  $R_2$  utilizando tan solo valores de transmitancia de la línea de base.  $T_2$  se determina utilizando la relación (49), y en función de  $R_2$  la expresión del coeficiente de absorción es :

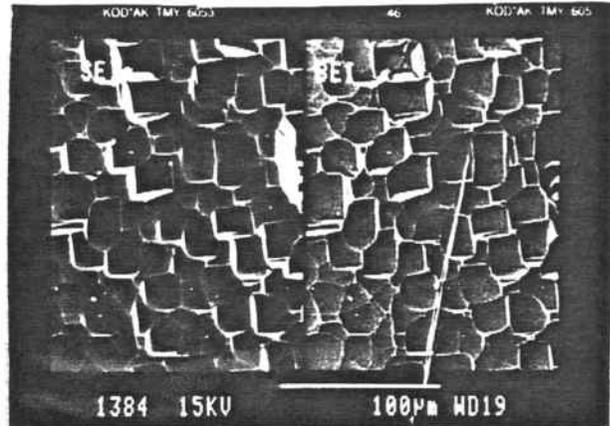


Figura 18. Micrografía SEM de la cara posterior rugosa de una oblea de silicio.

$$\exp(-\alpha d) = \frac{-T_1 R_2 \frac{T_1}{R_1} + \sqrt{T_1^4 \frac{R_2^2}{R_1^2} + 4R_1 R_2 T^2}}{2TR_1 R_2} \quad (51)$$

En la figura 19 se presentan los valores calculados de  $R_r$ ,  $R_b$ , y  $T$  a partir de (44-46), en función de  $R_2$ , cuando el coeficiente de absorción es 0. Las curvas no son líneas rectas como se apunta en [42]. En la figura 20 se dibuja el cociente  $T_m/T_b$  (mínimo/baseline) parametrizado para diferentes valores de  $\alpha$ . El cambio observado entre  $R_2=0$  y  $R_2=0.3$  es la máxima diferencia esperada entre superficies rugosas y superficies pulidas. La figura 21 corresponde al típico espectro de transmitancia de una oblea de silicio con la superficie posterior dispersora. La línea de base muestra una fuerte dependencia con  $\alpha$ , en contra de la respuesta casi plana de una oblea pulida.

Tal y como se propone en [44], se puede derivar una relación analítica que relaciona la rugosidad media  $a_{rms}$ , la reflectancia  $R_2$  y la reflectancia  $R_1$  :

$$\frac{R_2}{R_1} = \exp\left[-\left(\frac{4\pi a_{rms}}{\lambda}\right)^2\right] \quad (52)$$

El valor de la rugosidad según el eje z,  $a_{rms}$ , es de  $1.2 \mu\text{m}$ , y está en buen acuerdo con el valor obtenido por SEM.

En la figura 22 se dibuja la reflectancia experimental anterior y posterior junto con las predicciones de las ecuaciones. Existe un acuerdo bastante bueno, y las diferencias entre las curvas están dentro de los errores experimentales. Finalmente, para comprobar la bondad del método expuesto, hemos medido el espectro de la misma muestra antes y después de ser pulida. En la tabla IV se dan los coeficientes de absorción que se deducen del método estándar en el caso de doble cara pulida, y según nuestro método en el caso de cara posterior rugosa. La diferencia de concentraciones de oxígeno es siempre más pequeña que un 2%. Si a partir de los datos del espectro experimental de cara rugosa deducimos el coeficiente  $\alpha$  con el otro método, las diferencias observadas son mayores de un 12%.

Si	$d(\mu\text{m})$	$T_1/T_0$	$\alpha(\text{cm}^{-1})$	$[\text{O}] (10^{18} \text{ cm}^{-3})$
Pulida	375	0.848	3.75	1.16
Rugosa	379	0.863	3.68	1.14

**Tabla IV. Coeficiente de absorción y concentración de oxígeno para el mismo sustrato de silicio pulido y no pulido. El espesor ha sido evaluado a partir de las reflexiones múltiples. La concentración de oxígeno se calcula a partir de IOC-87 (International Oxygen Coefficient 1987),  $3.1 \times 10^{17}$**

4.- Una vez caracterizada la reflexión de la superficie posterior para una oblea con dañado específico, la absorción de otras obleas con el mismo origen se calcula a partir de (51). La evolución de  $R_2$  con la frecuencia se puede introducir ahora de forma fácil en el programa que utiliza el formalismo de multicapas. En lugar de considerar el silicio indefinido, o finito con una superficie posterior silicio/vacío, se tiene en cuenta la verdadera evolución con la frecuencia de la reflectividad de los sustratos utilizados, según el ajuste determinado por la ecuación (52).

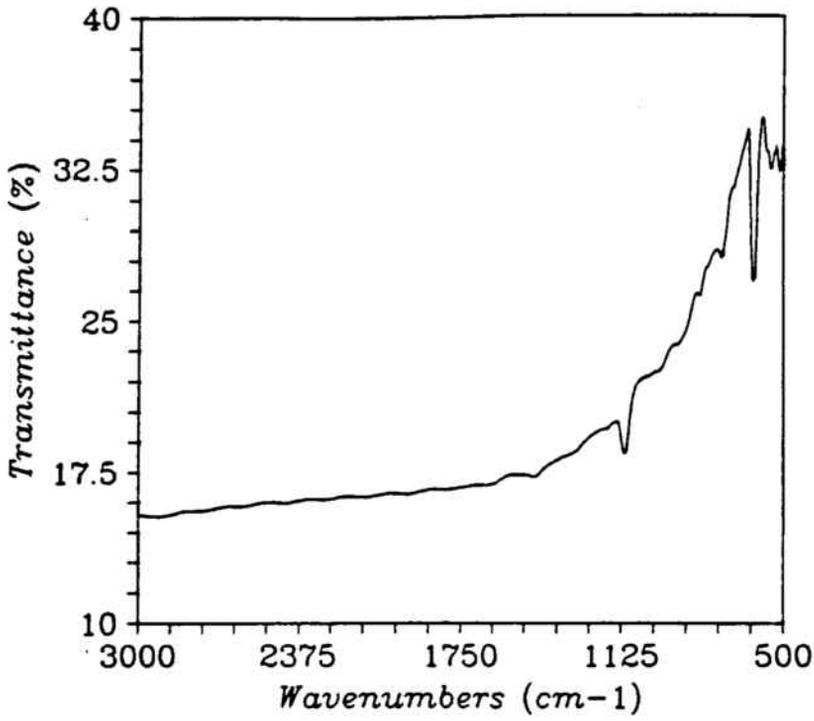


Figura 21. Espectro de transmitancia típico de una oblea de silicio con la superficie posterior dañada.

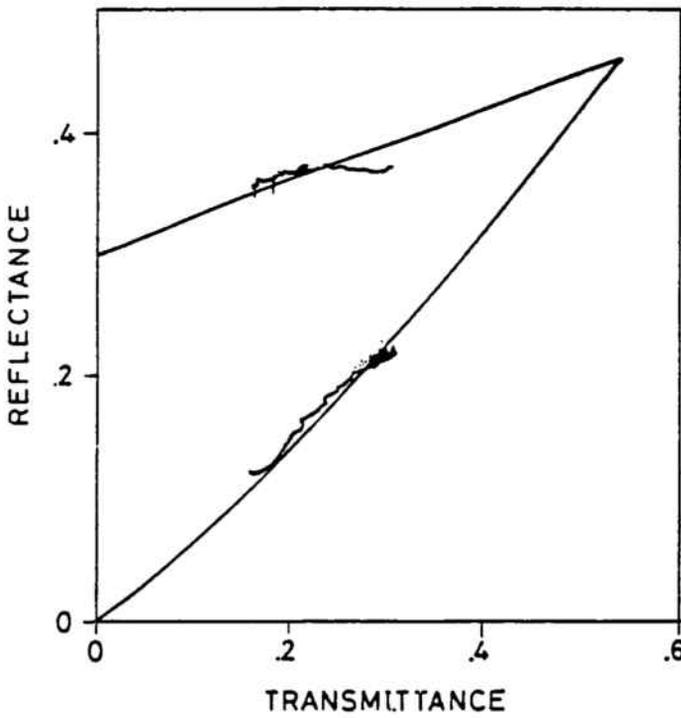


Figura 22. Reflectancia frontal y posterior en función de la transmitancia, junto con la predicción teórica de las ecuaciones.

## **III.4 OBTENCIÓN DE LAS CONSTANTES ÓPTICAS A PARTIR DE MEDIDAS FOTOMÉTRICAS**

### **III.4.1 Introducción**

La extracción de las constantes ópticas de capas delgadas es un tema de interés muy amplio. Las propiedades ópticas de materiales en general, y de capas finas en particular, son "per se" de un interés físico fundamental. Las constantes  $n$  y  $k$  y la función dieléctrica compleja están íntimamente relacionadas y son magnitudes características y directamente correlacionables con la estructura electrónica o la estructura de enlaces químicos del material. En cualquier rama de la ciencia de materiales, y por supuesto en el estudio y caracterización de materiales para la microelectrónica, es importante su obtención si se quiere profundizar en el conocimiento de la estructura y propiedades del material.

El conocimiento de la constante dieléctrica nos sitúa a mitad de camino entre la estructura del material y la de los espectros experimentales de reflexión y transmisión. De forma bastante general, la elucidación de la estructura microscópica de un material -el  $\text{SiO}_2$  amorfo por ejemplo-, pasa por establecer fenomenológicamente una determinada estructura tridimensional, es decir, un modelo (posiciones atómicas, ángulos de enlace, estequiometría, etc.), y a partir de aquí determinar mediante cálculos magnitudes como la densidad de estados vibracionales o la misma constante dieléctrica. Una comparación entre los resultados del modelo y los experimentales permite decidir sobre la validez del modelo o sobre eventuales correcciones al mismo.

Por otro lado, las constantes ópticas no dependen de las características geométricas de las muestras ni de las condiciones experimentales. Su obtención es un método de evitar los problemas que surgen cuando se trata de comparar espectros de infrarrojo en muestras con diferente geometría o estructura.

El proceso de obtención de la función dieléctrica o las constantes ópticas a partir de los espectros de transmisión y/o reflexión experimentales es el inverso de la simulación. Existe una gran variedad de procedimientos experimentales que se pueden agrupar en los siguientes :

**1.- Elipsométricos.** Se utiliza radiación polarizada, y se mide la intensidad y fase de la radiación reflejada. Tienen gran precisión, sobre todo en el rango visible; en el rango IR

se requiere de buenos polarizadores en un amplio rango espectral y de un haz colimado.

## 2.- Fotométricos. Utilizan medidas experimentales de reflexión y/o transmisión.

**2.1 Métodos de inversión.** Existen múltiples procesos de este tipo, pero todos tienen en común la inversión de las ecuaciones del formalismo matricial por métodos analíticos o numéricos. Algunos hacen servir una medida experimental más la utilización de las ecuaciones de Kramers y Krönig como ligadura entre  $n$  y  $k$ ; otros necesitan de dos o más medidas experimentales. Son los métodos tradicionalmente utilizados en la medida de  $n$  y  $k$  de materiales absorbentes. Se basan en la inversión del sistema de ecuaciones  $E_1(n,k)$  ;  $E_2(n,k)$  para obtener  $n(E_1,E_2)$  ;  $k(E_1,E_2)$ , donde  $E_1$  y  $E_2$  son dos medidas experimentales independientes, aunque algunos algoritmos presentan variaciones respecto de este esquema.

**2.2 Métodos de ajuste.** En ellos se caracteriza el material con un determinado modelo de función dieléctrica, y se obtienen los parámetros del modelo mediante una optimización por mínimos cuadrados de los espectros experimentales.

A lo largo del resto del capítulo expondremos los métodos que hemos utilizado en la obtención de las constantes ópticas de capas delgadas en el rango infrarrojo, junto con las ventajas y desventajas de cada uno de ellos.

### III.4.2 Optimización bivariante.

Este es cronológicamente el primer método que hemos utilizado. Se basa en la selección de dos magnitudes que se miden experimentalmente, y en la determinación de  $n$  y  $k$  de la capa incógnita a partir de las ecuaciones de la multicapa correspondiente [45-49]. Si  $E_1$  y  $E_2$  son las magnitudes medidas, la inversión entonces se reduce a resolver para cada  $\lambda$  el sistema de ecuaciones no lineal :

$$\begin{aligned} E1(n,k) - E1_{\text{exp}} &= 0 \\ E2(n,k) - E2_{\text{exp}} &= 0 \end{aligned} \tag{53}$$

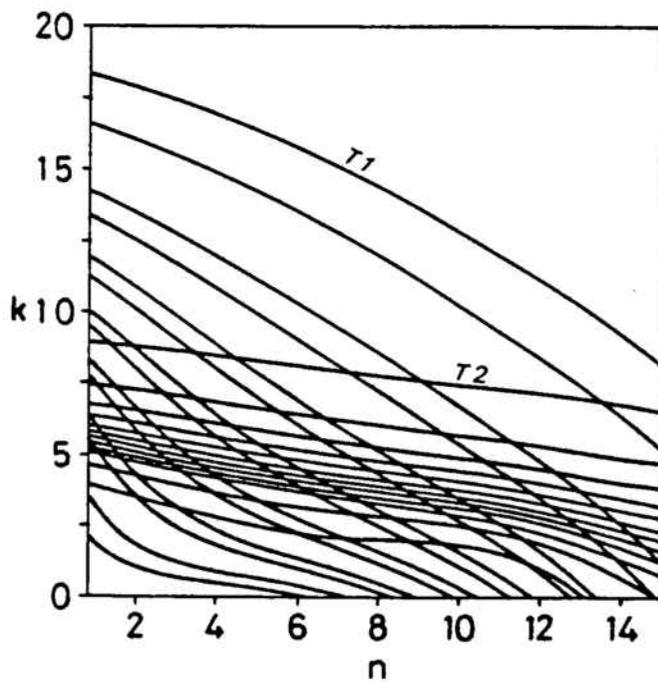
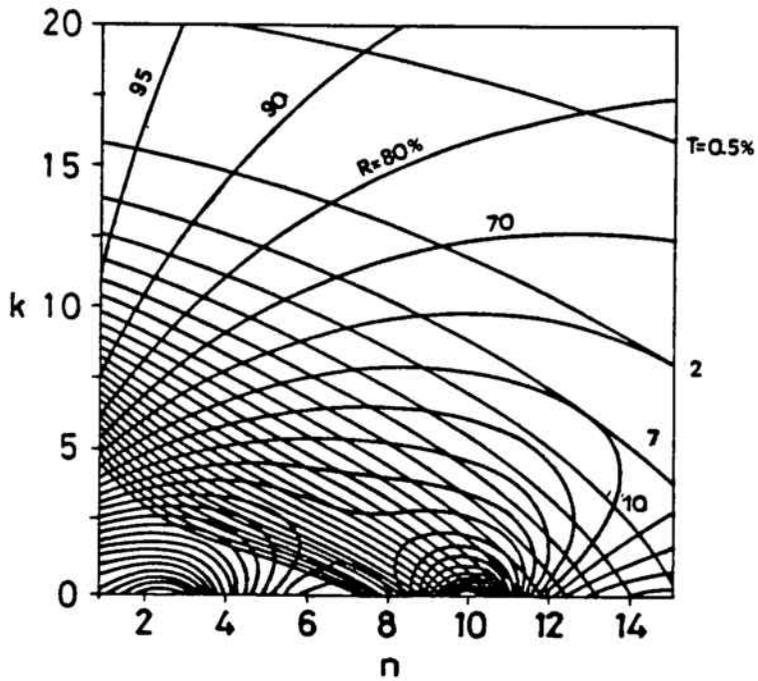


Figura 23. a.- Curvas de isorefectancia e isotransmitancia de una capa de 1000 Å de espesor a  $1000\text{ cm}^{-1}$  con un ángulo de incidencia de  $45^\circ$ . b.- Curvas de isotransmitancia de una capa de 500 Å (1) y de otra de 5000 Å (2) con ángulo de incidencia de  $45^\circ$  y a  $1000\text{ cm}^{-1}$ . En este último caso el ángulo de corte entre las curvas es más pequeño.

Son múltiples las parejas de medidas experimentales que se pueden seleccionar: la elección depende de las posibilidades experimentales de medir bajo diferentes ángulos y polarizaciones, y de una cierta figura de mérito relativo del par. La evaluación del mejor par es posible si representamos en el plano complejo  $n-k$  las curvas de nivel de  $E1$  y  $E2$ <sup>1</sup>. Las soluciones vienen determinadas por los puntos de intersección de las curvas  $E1 = E1_{exp}$  con  $E2 = E2_{exp}$ . El mérito del par o estabilidad de las soluciones viene determinado por el ángulo de corte de las familias de curvas  $E1$  y  $E2$  y por la distancia entre las diferentes curvas de nivel [50]. Un error experimental fotométrico provoca que la curva de nivel seleccionada no sea la correcta. Un ángulo de corte grande entre las dos familias, próximo a  $90^\circ$ , es el más adecuado porque minimiza el desplazamiento del punto de intersección (solución) en caso de error.

El estudio de este efecto se ilustra en la figura 23; en 23a se representan las curvas de nivel de  $R$  y  $T$ ; en 23b las curvas de  $T$  pero para dos espesores diferentes de capa. Estas últimas se cortan con un ángulo muy pequeño, con lo que cualquier mínimo error fotométrico en alguna de las  $T$ , por ejemplo de un 1 o un 2%, ocasionaría que el punto de intersección se desplazase varias unidades en el eje  $n$  o  $k$ . El efecto de desplazamiento en las curvas  $R-T$  es claramente menor. Un estudio detallado ha mostrado que :

1.  $R-T$  Las curvas intersectan con un ángulo de  $45^\circ$  aproximadamente, y los resultados son buenos, con más sensibilidad si el ángulo de incidencia es grande.
2.  $T(d_1)-T(d_2)$  ó  $R(d_1)-R(d_2)$ . Los ángulos de intersección son pequeños, provocando errores importantes en la determinación de  $n$  y  $k$ . Este método tiene la desventaja adicional de que es necesario disponer de dos muestras del *mismo material* con diferentes grosores.
3.  $R(\alpha_1)-R(\alpha_2)$  ó  $T(\alpha_1)-T(\alpha_2)$ . Reflectancias o transmitancias a dos ángulos de incidencia diferentes, utilizando luz natural o polarizada. El ángulo entre las curvas de isorefectancia e isotransmitancia es más pequeño que en el caso  $R-T$ , y por tanto las soluciones son más inestables. Estas parejas se utilizan cuando sólo es posible realizar medidas de reflectancia o transmitancia. Por ejemplo, en substratos

---

<sup>1</sup> Las curvas de nivel en el plano complejo se definen como el lugar de los puntos que corresponden a un valor constante de  $E1$  o  $E2$ . Las curvas del plano  $n-k$  que se presentan han sido obtenidas a partir del programa de simulación de multicapas.

que han sido metalizados en su superficie posterior, o en aparatos sin accesorios de reflexión. La polarización p es más precisa en la determinación de n y k porque presenta una estructura más complicada (LO y TO) y por lo tanto aporta mayor información de los modos de la capa.

**4. Rp/Rs con  $\alpha_1, \alpha_2$ .** Cociente Rp/Rs de las dos polarizaciones, a dos ángulos de incidencia. Este método funciona bien [50] cuando n y k son pequeños.

**5. Otras combinaciones de R y T.** Algunos autores [51-53] han experimentado con otras combinaciones diferentes. La agrupación  $(1 + R)/T$  y  $(1-R)/T$  da muy buenos resultados con incidencia normal. Las ecuaciones quedan muy simplificadas en este caso y un análisis de propagación de errores muestra que son relativamente insensibles a errores de tipo fotométrico. La dificultad fundamental de este método estriba en el hecho de medir reflectancias con incidencia normal. En materiales que no presentan "splitting" LO-TO el espectro de reflectancia medido a ángulos pequeños es muy similar al de incidencia normal, y por tanto el método es aplicable. La misma combinación pero en espectros medidos con incidencia no normal, ha demostrado ser en ocasiones mejor que el método R-T.

El inconveniente principal de todos estos métodos tiene su origen en la existencia de soluciones múltiples de las ecuaciones (son funciones reales de variable compleja) y de soluciones perdidas (debidas a errores experimentales). La multiplicidad de soluciones queda evidenciada en la figura 23a, donde en ciertas regiones del plano complejo una curva de isorefectancia puede llegar a cortar 2, 3 e incluso 4 veces a la correspondiente curva de isotransmitancia. El algoritmo de determinación de las constantes ha de ser capaz de discernir entre la buena o la mala solución en el proceso de cálculo, o determinarlas todas y aplicar ciertos criterios de discriminación a posteriori. Las soluciones perdidas ocurren cuando un error experimental en alguna de las magnitudes provoca que las curvas que en el caso ideal se cortaban, ahora no lo hagan. Tienen un efecto aún más negativo que la multiplicidad, pues resulta imposible obtener ninguna solución dentro del margen de error especificado. La figura 24 ilustra el efecto de las soluciones perdidas en unas hipotéticas curvas de nivel a las que se les ha añadido un corrimiento de un 1% intentando simular un posible error experimental.

Después de diferentes pruebas con parejas E1 y E2 hemos llegado a la conclusión que el método que proporciona un mejor compromiso experimental y teórico en cuanto a

sensibilidad y sencillez de obtención es el método R-T y las agrupaciones  $(1 + R)/T$  y  $(1 - R)/T$ .

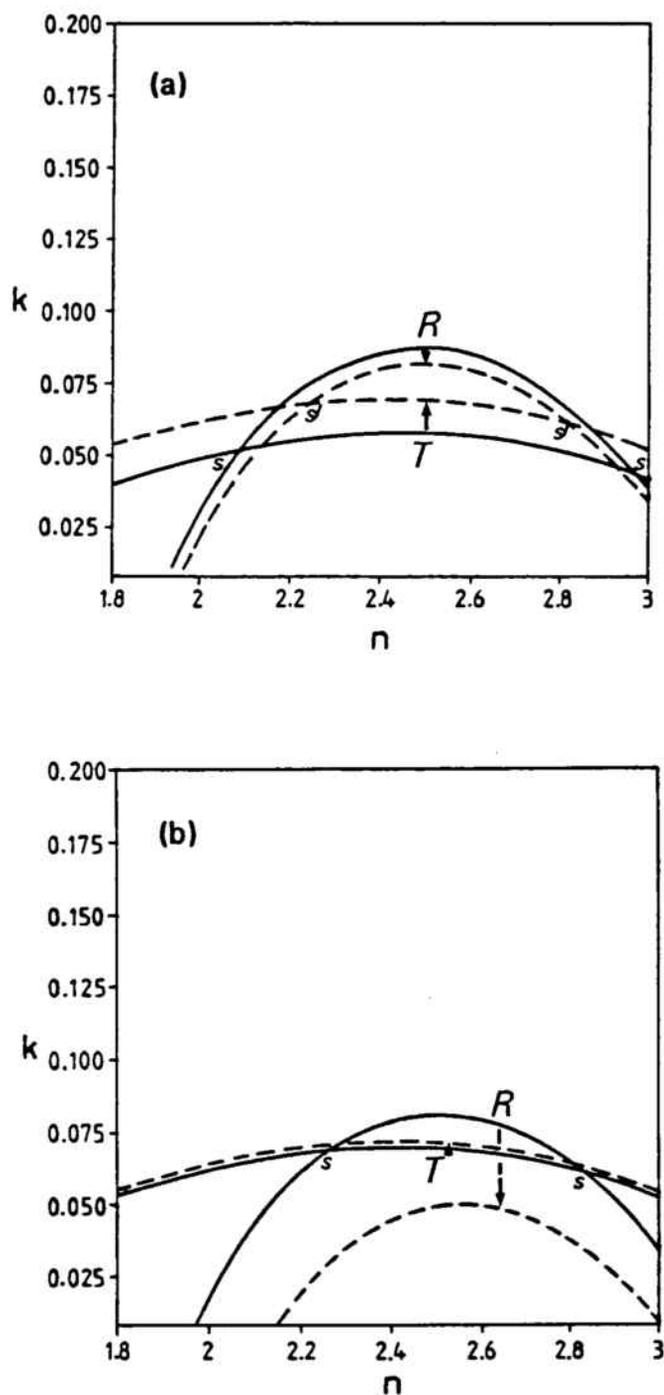


Figura 24. a.- Curvas de isorelectancia e isotransmitancia (trazo continuo) junto con otras trasladadas una pequeña cantidad por un error fotométrico (trazo discontinuo). Se produce un desplazamiento considerable de la solución (de  $s$  a  $s'$ ). b.- Un desplazamiento de menos de un 1% en la reflectancia provoca que no corte a la transmitancia desplazada un 0.1 %.

La rutina de inversión desarrollada ha sido programada en lenguaje C. Para la resolución numérica de las ecuaciones hemos utilizado el método de Newton-Raphson. La aproximación inicial a la solución<sup>1</sup> viene determinada por el resultado de aplicar los métodos analíticos aproximados que hemos desarrollado en el apartado III.3.2. El intervalo de búsqueda en el plano complejo a partir de la solución inicial es un rectángulo de tamaño modificable, y es función de la complejidad de las ecuaciones y del número de soluciones obtenidas. Aún trabajando de esta manera el programa encontraba a veces varias soluciones dentro del área de búsqueda, evolucionando en muchas ocasiones por la rama equivocada.

En un intento de solucionar esto se modificó el código de forma que el programa evolucionase por todas las ramas que encontrase a lo largo de la búsqueda, llegando por tanto a calcular todas las soluciones que se hallaban dentro del intervalo predeterminado. La elección de la rama correcta se realizaba después por inspección del resultado, siendo muchas veces muy sencillo de decidir, ya que muchas curvas solución perdían la continuidad, y otras evolucionaban hacia valores de  $n$  y  $k$  completamente fuera del intervalo razonablemente esperado (valores negativos por ejemplo).

Las pruebas se realizaron inicialmente con espectros simulados de óxido y nitruro de silicio, de forma que se obviaron errores experimentales y se evitaron soluciones perdidas. Las constantes ópticas que obteníamos como solución las comparábamos directamente con las constantes utilizadas en la simulación, permitiéndonos una evaluación de la validez del cálculo de la rutina independientemente de factores experimentales.

La figura 25 presenta los resultados de la parte real e imaginaria del índice de refracción del  $\text{SiO}_2$ , obtenidos a partir de los espectros simulados. Los puntos gruesos son las soluciones obtenidas por la rutina, - como se ve hay dos ramas-, y las curvas continuas corresponden a los índices utilizados en la simulación. La rama correcta es en este caso fácil de escoger, pues la otra pierde la continuidad a una determinada longitud de onda. Los resultados son muy buenos, como se puede observar en la gráfica. Sin embargo, métodos parecidos han sido aplicado frecuentemente en la bibliografía, y por regla general la dispersión de resultados en materiales fuertemente absorbentes como el  $\text{SiO}_2$  es grande; sobre todo en los valores de  $n$  [24].

---

<sup>1</sup>Es el "input" de la rutina

Con el objetivo de dar entrada en la rutina a espectros más aproximados a los experimentales, se fueron añadiendo a los espectros simulados diferentes cantidades (en %) de ruido aleatorio. El resultado de añadir un 1% de ruido al espectro anterior del SiO<sub>2</sub> aparece en la figura 26. La dispersión de resultados por debajo de 1000 cm<sup>-1</sup> resulta ser muy grande para la n, y para la k se conserva un resultado aceptable que empeora mucho cuando se efectúan cálculos a frecuencias inferiores. Si se añadía un ruido de un 2% los resultados eran muy malos, y la curva de n resultaba casi irreconocible. Las curvas obtenidas para k son siempre mejores, y una posible mejora de los resultados, siguiendo métodos que se proponen por ejemplo en [24,50], consiste en realizar una transformación de Kramers y Kronig de k para obtener n. De todas formas el método ha demostrado ser pobre con los verdaderos resultados experimentales, sobre todo con capas muy absorbentes (SiO<sub>2</sub>, SiN). En capas poco absorbentes en el IR (Si amorfo, p. ej.) los resultados son mucho mejores [24].

¿ Por qué las rutinas de inversión no funcionan en las regiones donde los materiales son muy absorbentes ? Con el objeto de contestar a esta pregunta hemos adaptado a nuestro caso particular el método de análisis de errores establecido por A. Hortsberg [50]. Pequeños incrementos finitos en las magnitudes medidas R y T están relacionados con las constantes ópticas por :

$$\begin{pmatrix} \Delta R \\ \Delta T \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial R}{\partial n} & \frac{\partial R}{\partial k} \\ \frac{\partial T}{\partial n} & \frac{\partial T}{\partial k} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta n \\ \Delta k \end{pmatrix} = MR \begin{pmatrix} \Delta n \\ \Delta k \end{pmatrix} \quad (54)$$

Si invertimos la ecuación tenemos los errores de n y k en función de los errores de R y T tal y como queremos,

$$\begin{pmatrix} \Delta n \\ \Delta k \end{pmatrix} = MR^{-1} \begin{pmatrix} \Delta R \\ \Delta T \end{pmatrix} \quad (55)$$

Para estimar el error hemos evaluado las derivadas de las R y T simuladas de una capa de 2000 Å de SiO<sub>2</sub> sobre silicio. Como resultado del análisis hemos dibujado las componentes de MR<sup>-1</sup> en función de la frecuencia (figura 27 a,b,c,d). Los resultados son sorprendentes y permiten llegar a conclusiones interesantes. En todas las curvas se observan dos picos que coinciden con los puntos de inflexión del flanco de bajas frecuencias del modo TO<sub>3</sub> (aprox. 1070 y 1000 cm<sup>-1</sup>). El mayor de ellos, de valor 7600 en

dn/dR se sitúa a unos 1000  $\text{cm}^{-1}$ , y hacia más bajas frecuencias el valor promedio es de 600.

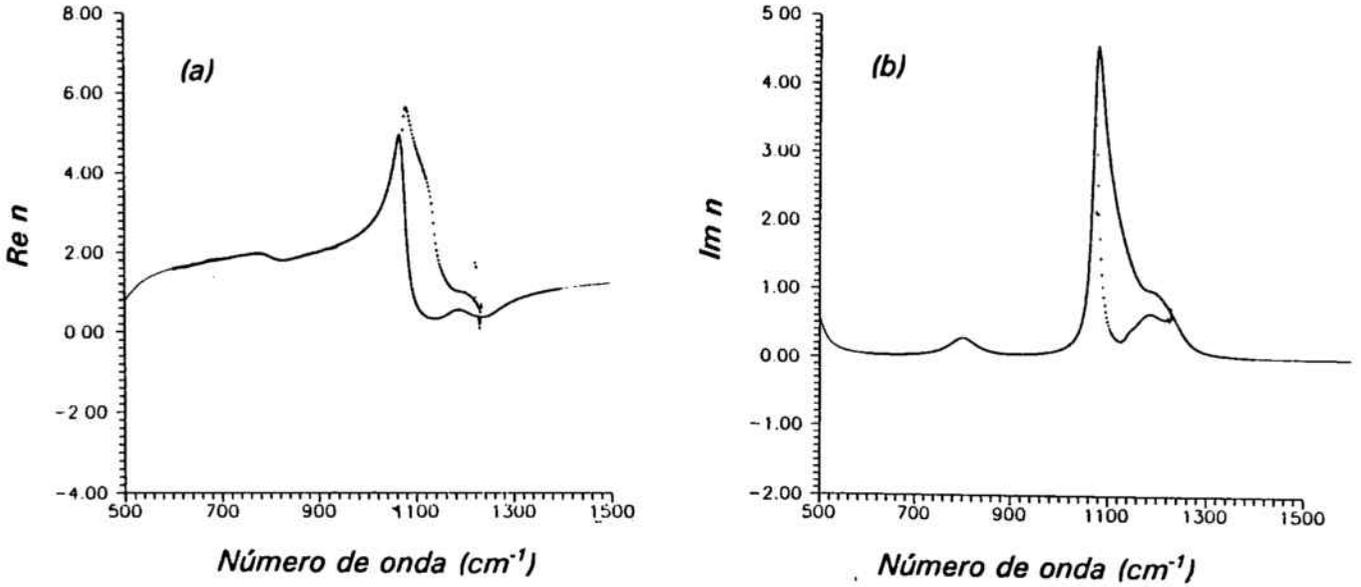


Figura 25. a.- En trazo continuo se dibuja el  $n$  utilizado en la simulación. En puntos gruesos el resultado de invertir las ecuaciones. Se observan dos ramas, una de ellas sobre la curva que se trataba recuperar. b.- Ídem con  $k$ .

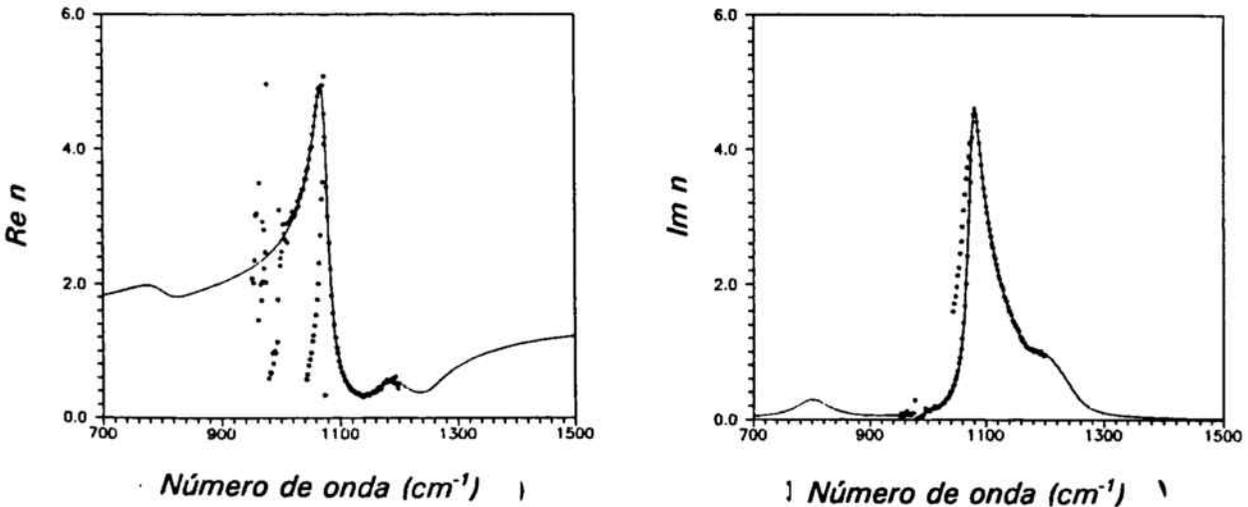


Figura 26. Lo mismo que en la gráfica anterior, pero añadiendo a los espectros simulados un 1% de ruido. También aparecen las dos ramas. Por debajo de 1000  $\text{cm}^{-1}$  los resultados tienen una gran incertidumbre. Los resultados son mejores con  $k$ .

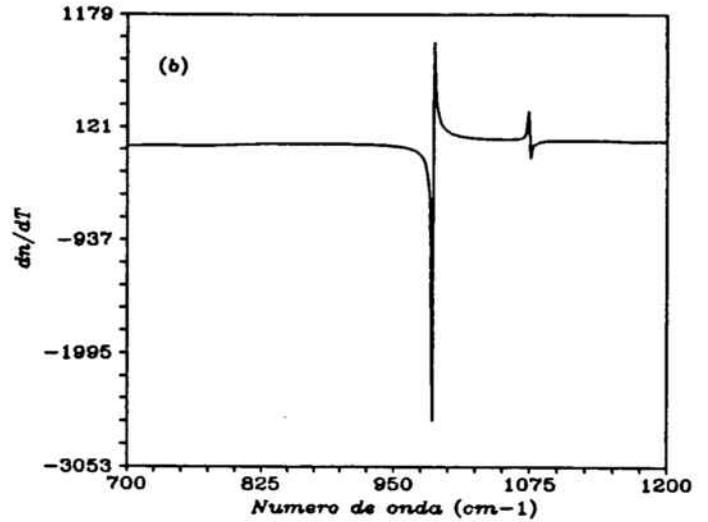
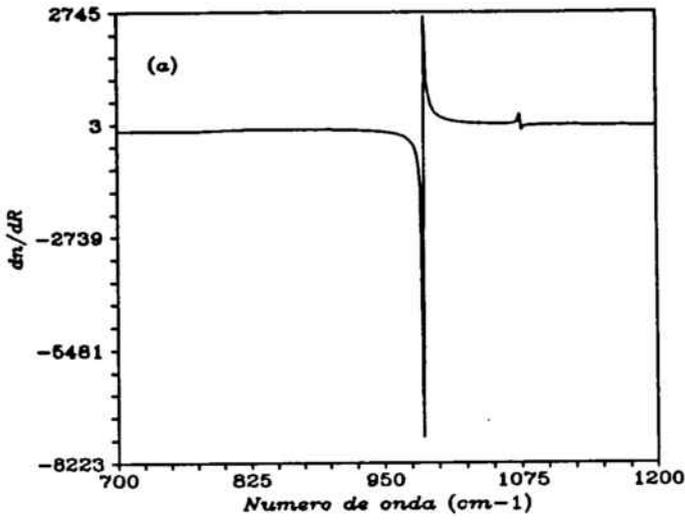
Este resultado justifica las dificultades que teníamos en la zona de bajas frecuencias, donde se ve que  $n$  y  $k$  son muy sensibles al error experimental. Las otras derivadas presentan estructura a las mismas frecuencias, pero con diferentes valores relativos. La  $n$  es menos sensible a los errores de transmitancia, situándose el máximo de la derivada aproximadamente en el valor 2600 (promedio bajas frecuencias = 400). La  $k$  presenta unos valores de sensibilidad a errores mucho más pequeños que la  $n$ , coincidiendo con lo que ya habíamos apuntado anteriormente. Estos cálculos significan lo siguiente : un error de un 1% en la medida experimental de los espectros de reflectancia y transmitancia, representa un error absoluto en la  $n$  a bajas frecuencias ¡de más de 5 unidades!, y en la  $k$  de unas 0.1-0.3 unidades<sup>1</sup>.

Estos resultados son la demostración palpable de que el método de inversión no funciona en este tipo de capas fuertemente absorbentes. Cuando se calculan las derivadas para valores más pequeños de  $n$  y de  $k$  (por ejemplo en la zona de altas frecuencias de las curvas anteriores), los errores son mucho más pequeños, lo que está en concordancia con trabajos previos de investigadores [48,49] que obtienen las constantes en el visible y el ultravioleta a partir de estos métodos de inversión. Los métodos de inversión numérica de las ecuaciones no funcionan incluso cuando se le añaden otro tipo de refinamientos, como es el de utilizar Kramers y Kronig para evitar una de las medidas experimentales (todavía es peor) [55-66], o el de utilizar 3 o más medidas experimentales para sobredeterminar el sistema de ecuaciones a resolver y evitar el problema de la multivaluación<sup>2</sup> [47,54] (ver apéndice 4). Sin embargo, las rutinas pueden ser útiles en la determinación de la función dieléctrica a altas frecuencias del  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , e incluso en el infrarrojo medio si los materiales analizados son poco absorbentes (ver apéndice 4).

---

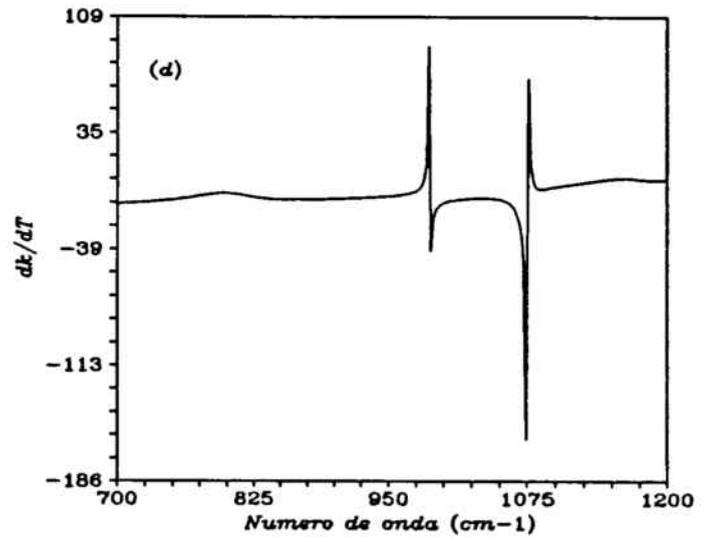
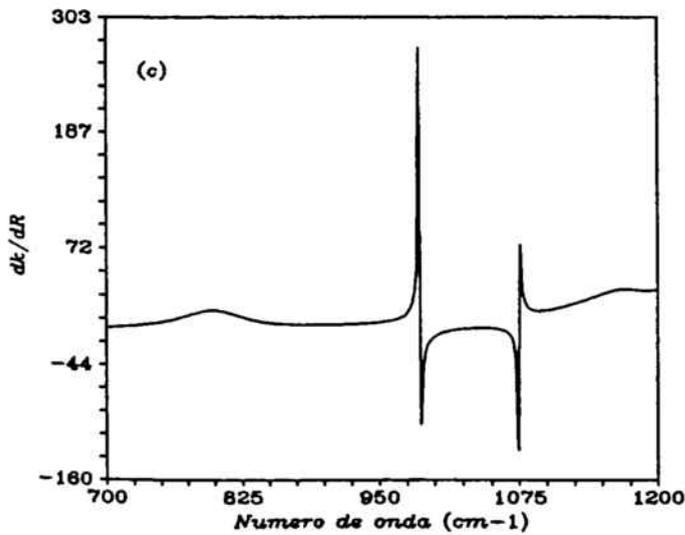
<sup>1</sup> En la zona donde las derivadas son máximas y hacia bajas frecuencias, es decir, precisamente donde dejábamos de obtener buenas soluciones con la aplicación de la rutina de inversión. Estos errores absolutos han sido calculados con los valores promedio. Los valores de pico a  $1000 \text{ cm}^{-1}$  son mucho mayores.

<sup>2</sup> En el apéndice 4 se exponen brevemente algunos de estos métodos de obtención de las constantes ópticas. El programa realizado incorpora la posibilidad de realizar la transformación de Kramers y Krönig o la de utilizar más de dos medidas experimentales.



(a)

(b)



(c)

(d)

Figura 27. Derivadas de  $n$  y  $k$  respecto de  $R$  y  $T$ . Son las componentes de la matriz  $2 \times 2$  que relaciona los errores en  $R$  y  $T$  con la correspondiente imprecisión en  $n$  y  $k$ . a.-  $dn/dT$  b.-  $dn/dR$  c.-  $dk/dR$  d.-  $dk/dT$ .

### III.4.3 Métodos de ajuste ("fitting").

Los métodos de inversión numérica de las ecuaciones de la multicapa son los más directos en el sentido en que las soluciones son las verdaderas constantes en función de la frecuencia, y el proceso de ajuste de dispersión a modelos se realiza a posteriori. En los métodos de ajuste de los espectros se suprime este paso intermedio, y es directamente el espectro el que a través de las ecuaciones de la multicapa se ajusta a un modelo determinado de constante dieléctrica.

Los ajustes de dispersión de la constante dieléctrica son bastante comunes en materiales dieléctricos [5,10,11,24,25]. Tienen una ventaja importante sobre los métodos de inversión, y es que siempre se obtienen soluciones. Las que se obtienen son las mejores soluciones posibles que dentro del modelo seleccionado ajustan el espectro experimental. Los errores experimentales aleatorios del espectro son de importancia secundaria, pues aquí no se resuelve un sistema de ecuaciones para cada  $\lambda$ , sino que es el espectro en conjunto, con todos sus puntos, el que se ajusta : estos errores se verán promediados. Otra ventaja es que los parámetros del ajuste se obtienen directamente, siendo más sencillo para una posterior comparación con otros materiales.

La dificultad aquí estriba más en el aspecto puramente matemático-numérico. Se necesita una rutina de minimización que pueda trabajar con una función que acuda a evaluar las fórmulas de la multicapa algunos cientos de veces por iteración. Además, la minimización se ha de realizar simultáneamente para muchos parámetros, con frecuencia más de 10. Se trata de un formidable problema de minimización numérica, y es muy importante seleccionar un buen algoritmo de cálculo, rápido y eficiente.

Para realizar el ajuste es suficiente sola medida experimental, por ejemplo transmisión. La función que hemos escogido para la minimización es la Chi cuadrado, o suma de las diferencias relativas al cuadrado entre los valores simulados que da el modelo escogido (en sólidos amorfos como el SiO<sub>2</sub> será siempre el modelo de los 4 parámetros) y los valores experimentales, es decir,

$$\chi^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[ \frac{T(\vec{p}, \kappa_i) - T_{\text{exp}}(\kappa_i)}{T_{\text{exp}}(\kappa_i)} \right]^2 \quad (56)$$

donde  $\mathbf{p}$  es el vector de parámetros. La solución viene determinada por un conjunto de

valores de los parámetros que minimizan la función  $\chi^2$ . N es el número de puntos experimentales.

En la bibliografía del análisis numérico existen numerosos algoritmos de minimización en espacios multidimensionales [67-69]. En principio es importante señalar que no hay un algoritmo que sea superior a los demás con todas las funciones. La eficiencia de un algoritmo depende, entre otras cosas, del comportamiento de las funciones que se trata de minimizar. El criterio de selección ha de pasar por un proceso de ensayo-error, y la tendencia debe de ser adaptar un algoritmo determinado al tipo de funciones que deseamos minimizar, ya que de esta manera, aunque perdemos generalidad, ganamos eficiencia en nuestro problema particular.

El método más simple es el de la variación individual de cada parámetro (figura 30a). Se minimiza en secuencia con cada uno de los parámetros, tal y como si la función fuese unidimensional en ese parámetro. Es evidente que el método es lento, porque el número de veces que se tiene que evaluar la función es muy grande. Uno de los métodos empleados con más éxito, por su seguridad en alcanzar soluciones, es el SIMPLEX (figura 30b). Un simplex es un poliedro n-dimensional determinado por los valores de la función en n + 1 puntos, donde n es el número de parámetros. De los n + 1 puntos, se busca el centro de masas de los n puntos que quedan después de desechar aquel para el cual el valor de  $\chi^2$  es máximo. A partir simplex original, se construye un nuevo simplex reemplazando ese punto  $P_H$  por el que se obtiene reflejando  $P_H$  respecto al centro de masas. Se obtienen variaciones del método cambiando el factor de contracción o expansión con el que se produce la reflexión. El algoritmo es bastante insensible a mínimos locales o estructura fina de la función causada por errores experimentales, estadísticos, de redondeo, etc. Sin embargo, el SIMPLEX es un método poco eficiente cuando el número de parámetros es elevado, como es nuestro caso. Fue el primer algoritmo que implementamos, y el tiempo que requería la minimización en un ordenador personal con procesador i80486 trabajando sobre espectros de 200 puntos con 12 parámetros era del orden de muchas horas.

Nos decidimos entonces por otros métodos más eficientes en tiempo de cálculo. Estos se basan en la construcción de la matriz Hessiana que contiene las derivadas cruzadas de los parámetros (métodos "Newtonianos") o en una aproximación a esta matriz (métodos "quasi-newtonianos") [67,69]. El algoritmo utilizado, que es el que exponemos a continuación, es el de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [67]. La idea básica

consiste en considerar que la función se puede aproximar por un paraboloide cerca del mínimo, es decir,

$$f(\vec{x}) \approx c - \vec{b} \cdot \vec{x} + \frac{1}{2} \vec{x} \cdot \mathbf{A} \cdot \vec{x} \quad (57)$$

donde de momento  $\mathbf{A}$  y  $\vec{b}$  son desconocidos. El mínimo  $\vec{x}_m$  cumple que,

$$\mathbf{A} \cdot \vec{x}_m = \vec{b} \quad (58)$$

Se trata entonces de construir iterativamente una buena aproximación a la inversa de la matriz Hessiana  $\mathbf{A}^{-1}$ , es decir, construir una secuencia de matrices  $H_i$  con la propiedad,

$$\lim_{i \rightarrow \infty} H_i = \mathbf{A}^{-1} \quad (59)$$

En el punto  $\vec{x}_i$  correspondiente a la  $i$ -ésima iteración se cumplirá :

$$\mathbf{A} \cdot \vec{x}_i = \nabla f(\vec{x}_i) + \vec{b} \quad (60)$$

Substrayendo (57) y (60) y multiplicando por la matriz inversa tenemos,

$$\vec{x}_m - \vec{x}_i = \mathbf{A}^{-1} \cdot [-\nabla f(\vec{x}_i)] \quad (61)$$

El primer término de la ecuación anterior es el paso que tenemos que dar para acercarnos al mínimo. El término de la derecha será tanto mejor conocido como mejor sea la aproximación  $\mathbf{H}$  de  $\mathbf{A}$ . En términos de la matriz  $\mathbf{H}$ ,

$$\vec{x}_{i+1} - \vec{x}_i = H_{i+1} \cdot (\nabla f_{i+1} - \nabla f_i) \quad (62)$$

Y la aproximación de la matriz Hessiana  $i+1$  en términos de la  $i$  viene dada por

$$H_{i+1} = H_i + \frac{(\vec{x}_{i+1} - \vec{x}_i) \otimes (\vec{x}_{i+1} - \vec{x}_i)}{(\vec{x}_{i+1} - \vec{x}_i) \cdot (\nabla f_{i+1} - \nabla f_i)} - \frac{[H_i \cdot (\nabla f_{i+1} - \nabla f_i)] \otimes [H_i \cdot (\nabla f_{i+1} - \nabla f_i)]}{(\nabla f_{i+1} - \nabla f_i) \cdot H_i \cdot (\nabla f_{i+1} - \nabla f_i)} + \quad (63)$$

$$+ [(\nabla f_{i+1} - \nabla f_i) \cdot H_i \cdot (\nabla f_{i+1} - \nabla f_i)] \vec{u} \otimes \vec{u}$$

donde  $\otimes$  denota el producto exterior de dos vectores, una matriz, y  $\vec{u}$  es un vector definido por :

$$\vec{u} = \frac{\vec{x}_{i+1} - \vec{x}_i}{(\vec{x}_{i+1} - \vec{x}_i) \cdot (\nabla f_{i+1} - \nabla f_i)} - \frac{H_i \cdot (\nabla f_{i+1} - \nabla f_i)}{(\nabla f_{i+1} - \nabla f_i) \cdot H_i \cdot (\nabla f_{i+1} - \nabla f_i)} \quad (64)$$

Estas ecuaciones de actualización consiguen hacer converger  $H_i$  hacia  $\mathbf{A}^{-1}$  en un

número de pasos aproximadamente igual a la dimensión del espacio.

El programa de ajuste que sigue este algoritmo tiene una eficiencia bastante aceptable incluso cuando el número de parámetros es muy grande. A la rutina de cálculo se le ha de pasar una aproximación inicial, por ejemplo los valores de la función dieléctrica deducidos de las aproximaciones analíticas del apartado III.3.2.

Muchas veces los niveles absolutos de señal en el aparato FTIR se ven modificados por circunstancias extrañas a la muestra estudiada. En el capítulo II hemos hablado extensamente de ellos. Sobre todo en un aparato que como el nuestro, no es de doble haz. Estos efectos se traducen generalmente en líneas de base cuya evolución es correcta, pero que está movidas respecto a su valor absoluto correcto. Para evitar problemas con el nivel absoluto de señal hemos realizado los ajustes después de normalizar a un nivel determinado tanto el espectro experimental como el simulado.

Tendremos ocasión de hablar extensamente de los resultados de ajustes a muestras de  $\text{SiO}_2$  en los capítulos de resultados experimentales, pero para ilustrar aquí este punto presentamos en la figura 29 el ajuste realizado sobre un espectro de reflexión a  $30^\circ$  de una capa de  $2500 \text{ \AA}$  de  $\text{SiO}_2$  térmico sobre silicio. Junto con el ajuste dibujamos también el espectro experimental. El ajuste ha sido realizado utilizando como modelo de función dieléctrica el de los 4 parámetros de sólidos amorfos. Los parámetros que obtenemos ajustan mucho mejor el modo longitudinal  $\text{LO}_3$  que otros propuestos en la bibliografía.

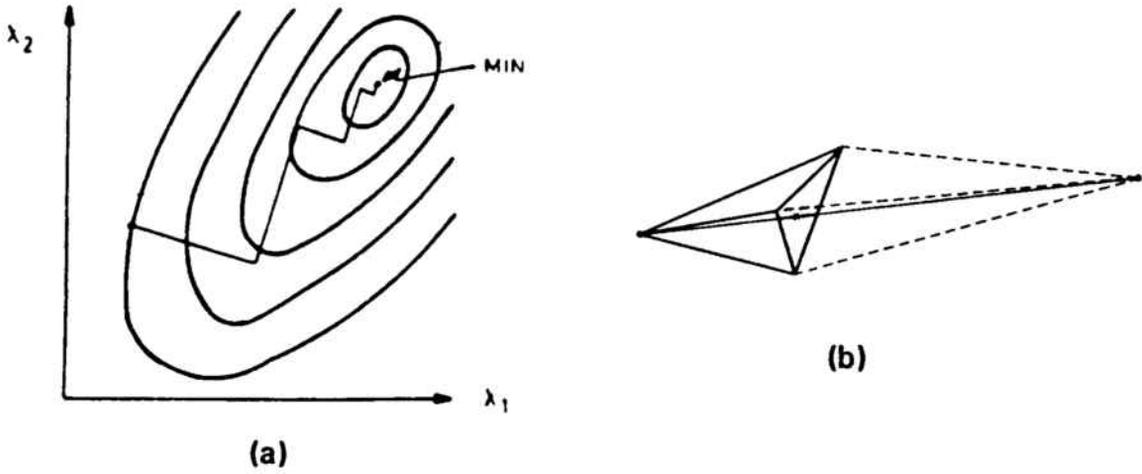


Figura 28. a.- Método de minimización de variación individual de cada parámetro. b.- Construcción de un Simplex.

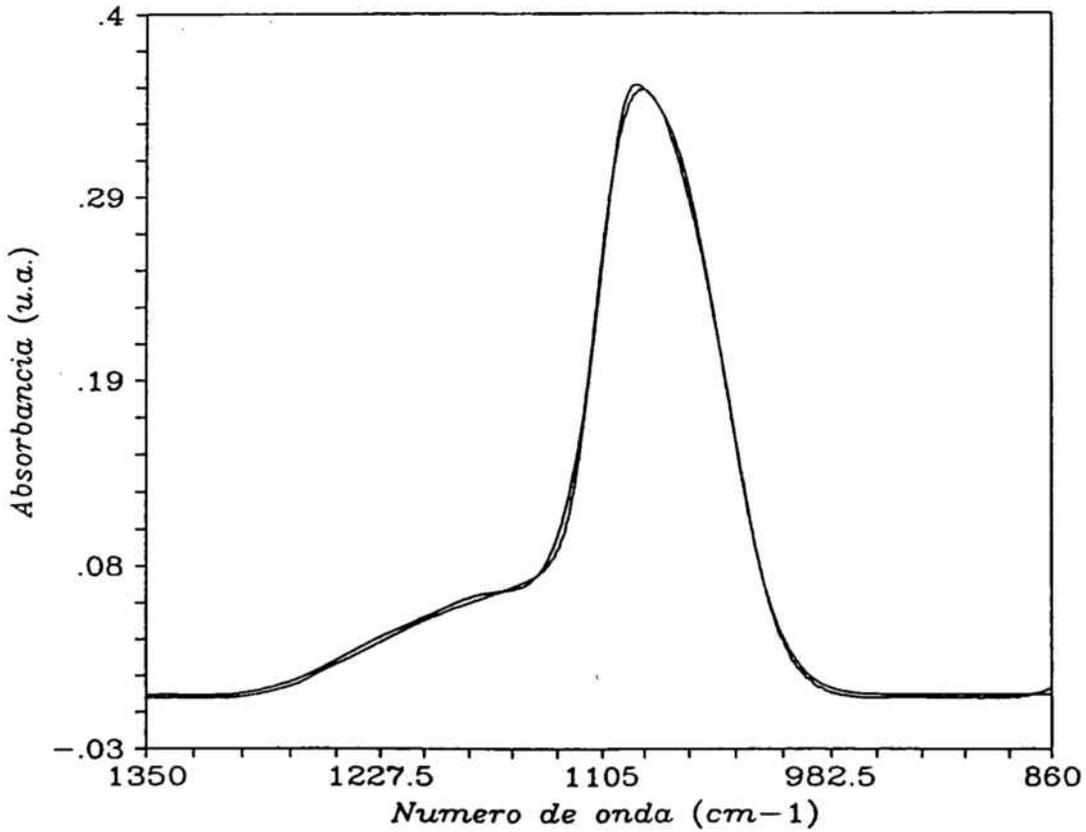


Figura 29. Espectro experimental y espectro ajustado con el modelo de 4 parámetros de materiales amorfos.

### III.6 REFERENCIAS

- [1] O. Madelung, *"Introduction to Solid State Theory"*, Springer-Verlag, Berlín, 1978.
- [2] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *"Solid State Physics"*, HRW International Editions, 1987.
- [3] C. Kittel, *"Introducción a la Física del Estado Sólido"*, Ed. Reverté, Barcelona, 1965.
- [4] J.N. Hodgson, *"Optical Absorption and Dispersion in Solids"*, Butler&Tanner Ltd., Londres, 1970.
- [5] A.S. Barker, Phys. Rev., **136**, 1290 (1964).
- [6] J.M. Albella, J.M. Martínez, *"Física de Dieléctricos"*, Ed. Marcombo, Barcelona, 1984.
- [7] L. Landau, E. Lifchitz, *"Electrodynamique des milieux continus"*, Ed Mir, Moscú, 1969.
- [8] D.W. Berreman, Phys. Rev., **130**, 2193 (1963).
- [9] M.L. Naiman, C.T. Kirk, R.J. Aucoin, F.L. Terry, P.W. Wyatt, S.D. Senturia, J. Electrochem. Soc., **131**, 637 (1984).
- [10] M.L. Naiman, C.T. Kirk, B.L. Emerson, J.B. Taitel, S. Senturia, J. Appl. Phys., **58**, 779 (1985).
- [11] Y.N. Volgin, G.P. Dubrovskii, Y.I. Ukhanov, Sov. Phys. Solid State, **17**, 1088 (1975).
- [12] C.T. Kirk, Phys. Rev B, **38**, 1255 (1988).
- [13] F.L. Galeener, G. Lucovsky, Phys. Rev. Lett., **22**, 1474 (1976).
- [14] F.L. Galeener, A.J. Leadbetter, M.W. Stringfellow, Phys. Rev. B, **27**, 1052 (1983).
- [15] S.W. de Leeuw, M.F. Thorpe, Phys. Rev. Lett., **55**, 2879 (1985).
- [16] M.F. Thorpe, S.W. de Leeuw, Phys. Rev. B, **33**, 8490 (1986).
- [17] J.R. Ferraro, K. Krishnan, *"Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy"*, Academic Press. Inc., 1990.
- [18] F. Abelès, *"Advanced Optical Techniques"*, North Holland, Amsterdam, 1967.
- [19] M. Born, E. Wolf, *"Principles of Optics"*, Pergamon Press, New York, 1980.
- [20] J. Casas, *"Óptica"*, Zaragoza, 1978.
- [21] L. Vriens, W. Ripens, Appl. Opt., **22**, 4105 (1983).
- [22] B. Harbecke, Appl. Phys. B, **39**, 165 (1986).
- [23] O.S. Heavens, *"Optical Properties of Thin Solids Films"*, Dover, New York, 1954.
- [24] T. Buffeteau, B. Desbat, Appl. Spectrosc., **43**, 1027 (1989).
- [25] P. Grosse, B. Harbecke, B. Heinz, R. Meyer, Appl. Phys. A, **39**, 257 (1986).
- [26] R.A.B. Devine, J. of Electronic Mat., **19**, 1299 (1990).
- [27] I.W. Boyd, J.I.B. Wilson, J. Appl. Phys., **62**, 3195 (1987).

*Capítulo III. Espectroscopía infrarroja de capas dieléctricas...*

- [28] Y.S. Yen, J.S. Wong, *Mikrochimica Acta*, **1**, 441 (1988).
- [29] R.G. Greenler, *J. Chem. Phys.*, **44**, 310 (1966).
- [30] R. G. Greenler, *J. Vac. Sci. Technol.*, **12**, 1410 (1975).
- [31] J. Samitier, A. Perez Rodriguez, B. Garrido, J. Morante & P. Hemment, *"Insulating Films on Semiconductors, 1991"*, W. Eccleston, M. Uren (Eds.), IOPP-Adam Hilger, 1991, pp. 315-318.
- [32] A. Pérez, J. Samitier, A. Cornet, J.R. Morante, P.L.F. Hemment, K.P. Homewood,...
- [33] J. Samitier, S. Martínez, A. Pérez-Rodríguez, B. Garrido, J.R. Morante, A.M. Papon, J. Margail. Aceptado para su publicación en *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* (Febrero 93).
- [34] K. Das, J.B. Butcher, K.V. Anand, *J. Electronic Mat.*, **13**, 635 (1984).
- [35] P.J. McMarr, B.J. Mrstik, M.S. Barger, G. Bowden, J.R. Blanco, *J. Appl. Phys.*, **67**, 7211 (1990).
- [36] K. Krishnan, P.J. Stout and M. Watanabe in "Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy", J.R. Ferraro and K. Krishnan ed., Academic Press. Inc., (1990).
- [37] K. Graff, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 1378 (1983).
- [38] F. Schomann and K. Graff, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2025 (1989) .
- [39] B. Pajot, *Analysis*, **5**, 293 (1977).
- [40] D.E. Hill, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2926 (1990).
- [41] A. Borghesi, M. Geddo, G. Guizzetti, P. Geranzani, *J. Appl. Phys.*, **68**, 1655 (1990).
- [42] J.A.A. Engelbrecht, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 300 (1990).
- [43] D.F. Edwards, E. Ochoa, *Appl. Opt.*, **19**, 4130 (1980).
- [44] P. Beckmann, A. Spizzichino, *"The Scattering of Electromagnetic Waves from Rough Surfaces"*, Pergamon Press, New York, 1963.
- [45] S. Maeda, G. Thyagarajan, P.N. Schatz, *J. Chem. Phys.*, **39**, 3474 (1963).
- [46] R.C. McPhedran, L.C. Botten, D.R. McKenzie, R.P. Netterfield, *Appl. Opt.*, **23**, 1197 (1984).
- [47] W.E. Case, *Appl. Opt.*, **22**, 1832 (1983).
- [48] W.R. Hunter, *Appl. Opt.*, **21**, 2103 (1982).
- [49] P.O. Nilsson, *Appl. Opt.*, **7**, 435 (1968).
- [50] A. Hjortsberg, *Appl. Opt.*, **20**, 1254 (1981).
- [51] S.G. Tomlin, *J. Phys. D*, **1**, 1667 (1968).
- [52] S.G. Tomlin, *J. Phys. D*, **5**, 847 (1972).
- [53] R.E. Denton, R.D. Campbell, S.G. Tomlin, *J. Phys. D*, **5**, 852 (1972).
- [54] R.T. Phillips, *Appl. Phys. D*, **16**, 489 (1983).

*Capítulo III. Espectroscopía infrarroja de capas dieléctricas...*

- [55] K.F. Palmer, M.Z. Willians, *Appl Opt.*, **24**, 1788 (1985).
- [56] M.L. Bortz, R.H. French, *Appl. Spectrosc.*, **43**, 1498 (1989).
- [57] F.W. King, *J. Opt. Soc. Am.*, **68**, 994 (1978).
- [58] T.S. Eriksson, C.G. Granqvist, *Appl. Opt.*, **22**, 3204 (1983).
- [59] T.S. Eriksson, S. Jiang, C.G. Granqvist, *Appl. Opt.*, **24**, 745 (1985).
- [60] C.W. Peterson, B.W. Knight, *J. Opt. Soc. Am.*, **63**, 1238 (1973).
- [61] D.W. Johnson, *J. Phys. A*, **8**, 490 (1975).
- [62] J.A. Bardwell, M.J. Dignam, *J. Chem. Phys.*, **83**, 5468 (1985).
- [63] P. Grosse, V. Offermann, *Appl. Phys. A*, **52**, 138 (1991).
- [64] R.H. Young, *J. Opt. Soc. Am.*, **67**, 520 (1977).
- [65] W.N. Hansen, W.A. Abdou, *J. Opt. Soc. Am.*, **67**, 1537 (1977).
- [66] F.W. King, *J. Mat. Phys.*, **17**, 1509 (1976).
- [67] G. Dahlquist, A. Bjorck, *"Numerical Methods"*, Prentice Hall, New Jersey, 1980.
- [68] W. Press, B. Flannery, S. Teukolsky, W. Vetterling, *"Numerical Recipes in C"*, Cambridge Press, New York, 1986.
- [69] F. James, Proceedings of the 1972 CERN Computing and Data Processing School, Pertisau, Austria, September 1972.

## **CAPÍTULO IV**

# ***CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS DELGADOS***

- IV.1.-**      **Introducción**
- IV.2.-**      **Procesos tecnológicos estudiados y características de las muestras**
- IV.3.-**      **Espesor del óxido y morfología de la interficie**
- IV.4.-**      **Estudio y resultados relativos al tipo de oxidación y a la historia térmica de las capas**
- IV.5.-**      **Procesos de limpieza y su influencia en la calidad estructural de las capas**
- IV.6.-**      **Detección del estado de oxidación del silicio mediante XPS**
- IV.7.-**      **Análisis de la limpieza basada en un último paso con HF diluido en etanol : caracterización superficial del silicio, y estructural y eléctrica del óxido**
- IV.8.-**      **Referencias**

## **IV.1 INTRODUCCIÓN**

La reducción de las dimensiones laterales en los circuitos ULSI condiciona también las dimensiones verticales, debido a que por razones relacionadas con el proceso tecnológico de fabricación ("step coverage", metalizaciones) y con la calidad de los dispositivos, ha de existir un paralelismo en la reducción de todas las dimensiones. Como los voltajes de polarización no siguen este escalado de dimensiones, las condiciones de trabajo de los óxidos delgados de puerta han ido haciéndose cada vez más difíciles. De este modo, la obtención de óxidos delgados y de una interficie Si-SiO<sub>2</sub> cada vez más perfectos desde el punto de vista estructural y eléctrico se ha convertido en un objetivo primordial.

Este capítulo que introducimos aquí tiene el propósito de analizar la estructura y propiedades físicas de los óxidos delgados y de su interficie con el silicio. Son diferentes las problemáticas que existen a este respecto :

**a.- Respecto al crecimiento del óxido.** Han aparecido recientemente los procesos de oxidación térmica rápida (RTO) como alternativa a la oxidación convencional. Las ventajas son importantes : altas temperatura de crecimiento (mayor velocidad) con rampas de temperatura rápidas y tiempos corto de oxidación. Sin embargo, existen todavía incógnitas respecto a la calidad de la estructura y de la interficie.

La temperatura a la que se realiza la oxidación así como los tratamientos térmicos posteriores a la misma provocan modificaciones estructurales que sólo recientemente han comenzado a comprenderse.

**b.- Respecto a las condiciones de la superficie del silicio.** Se sabe que los procesos de limpieza del silicio anteriores al proceso de oxidación tienen una importancia fundamental en la estructura y calidad de la interficie de óxidos muy delgados. No obstante, no están claros los mecanismos por los cuales la estructura del óxido resulta modificada. También es importante analizar las propiedades eléctricas con el propósito de determinar en qué se traducen las diferencias de estructura.

Con el propósito de avanzar y elucidar algunas de estas incógnitas, se presta especial atención a lo largo de este estudio a la relación entre las propiedades medidas y el proceso tecnológico de obtención de las capas. Se presenta un análisis comparativo entre óxidos crecidos en horno convencional y RTO; también de las limpiezas anteriores

#### *Capítulo IV. Caracterización de óxidos delgados...*

al proceso de oxidación y finalmente se analiza un nuevo procedimiento de limpieza que conduce a una mejor estructura de la interficie Si-SiO<sub>2</sub>. Estas propiedades físicas del sistema se correlacionan, cuando ello es posible, con las características eléctricas de capacidades MOS realizadas con las capas.

El desarrollo de este capítulo experimental sigue los puntos que resumimos a continuación :

- En IV.2 se exponen los diferentes procesos tecnológicos que han sido utilizados en la obtención de las muestras, las condiciones y características más destacables de los mismos, y qué tipo de tratamientos térmicos posteriores han sido efectuados.
- A continuación, en IV.3 introducimos la técnica de microscopía electrónica TEM y se dan los resultados más destacables obtenidos, como son la medida del espesor de las muestras y la observación de la rugosidad de la interficie.
- El apartado IV.4 está dedicado a la presentación de los resultados relativos al proceso tecnológico y a una discusión de los mismos según los modelos de estructura del SiO<sub>2</sub> que se han propuesto en la introducción : el modelo de fuerzas centrales, que permite la obtención del estrés intrínseco de las capas a partir de los resultados de FTIR, y el modelo de relajación viscoelástico, a partir del cual es posible la explicación de la distribución de tensiones en la estructura en función de la historia térmica del material. El análisis de los espectros de FTIR también proporciona datos acerca del orden-desorden estructural en las capas.
- El apartado IV.5 se centra en el estudio de la interficie SiO<sub>2</sub>-Si a partir de las medidas de XPS. Se compara la mayor o menor presencia de subóxidos en la interficie. Estos datos son importantes a la hora de complementar la información obtenida por TEM.
- En los apartados IV.6 y IV.7 se estudian los diferentes tratamientos de limpieza de la superficie del silicio, anteriores al proceso de oxidación. En primer lugar, se estudian 4 limpiezas (CL1-CL4) que podemos considerar más o menos estandarizadas, y se estudia después una nueva limpieza basada en una última etapa de HF diluido en etanol en vez de agua. La caracterización de superficie del

#### ***Capítulo IV. Caracterización de óxidos delgados...***

silicio se basa en análisis de XPS, Auger, elipsometría, AFM, y la estructura del óxido se discute a través de los resultados de elipsometría, XPS y FTIR. Toda esta caracterización se correlaciona con las medidas eléctricas de estructuras MOS creadas a partir de estos óxidos.

Todas las muestras estudiadas en este capítulo consisten básicamente en óxidos térmicos con espesores situados entre 50 y 110 Å, crecidos sobre sustratos de silicio con orientación  $\langle 100 \rangle$ . Las estructuras han sido fabricadas en el CNM (Centro Nacional de Microelectrónica) de Barcelona, y en el LAAS (Laboratoire d'Automatique et d'Analyse de Systèmes) de Toulouse (Francia).

## **IV.2 PROCESOS TECNOLÓGICOS ESTUDIADOS Y CARACTERÍSTICAS DE LAS MUESTRAS**

### **IV.2.1 Tipos de sustrato utilizados**

Las obleas de silicio utilizadas en la elaboración de las muestras son obleas comerciales crecidas por el método de Czochralski y pulidas por una sola cara :

- Casi todas tienen orientación  $\langle 100 \rangle$ , y son de tipo p dopadas con Boro en concentraciones de  $10^{15}$  y  $1.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Según se observa en la figura 1 del capítulo II, la absorción infrarroja por portadores libres en el primer caso es prácticamente nula, pudiéndose realizar medidas de reflectancia y transmitancia infrarroja. En el segundo caso la absorción es significativa a bajas frecuencias, y sólo es posible realizar medidas de reflectancia. Designaremos a estos sustratos como p10015 y p10016. Los tres primeros números hacen referencia a la orientación del sustrato y los dos últimos a la concentración del dopante.

- En el estudio del recubrimiento de Flúor después de determinados procesos de limpieza también se han hecho servir obleas con otras orientaciones. Al igual que en los casos anteriores se hará referencia a ellas con la nomenclatura p81015, p91115, p81115, p11015, p11115.

### **IV.2.2 Procesos de oxidación**

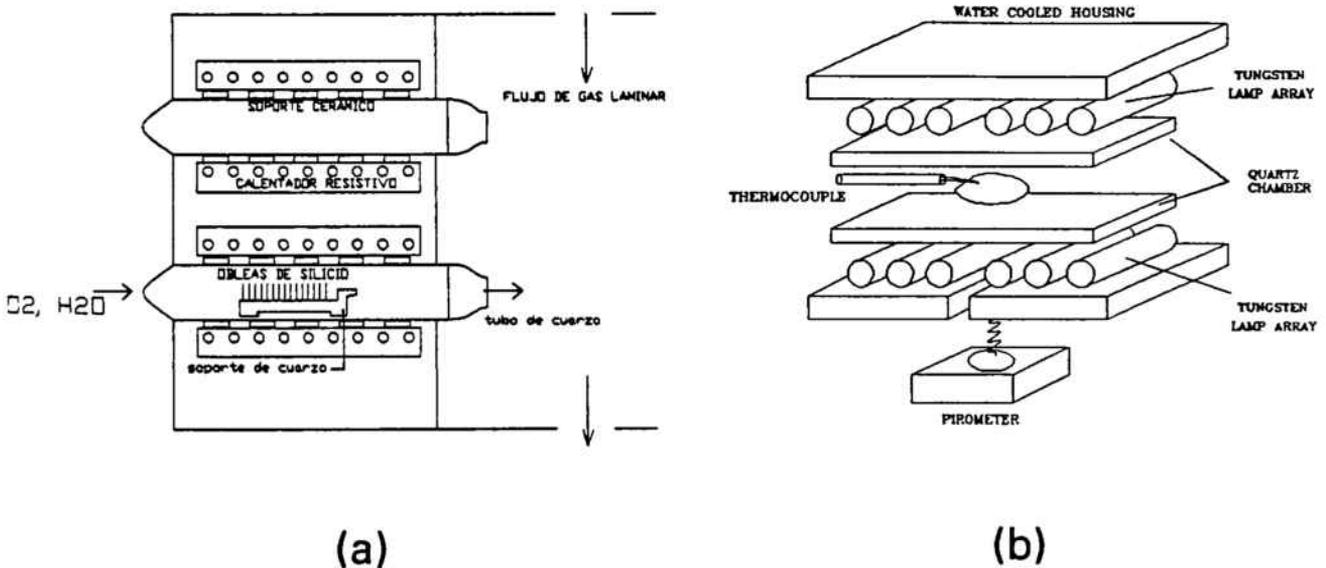
Las oxidaciones se han realizado según dos procesos diferentes cuyas características básicas se dan a continuación :

- Oxidación seca en horno convencional (HORNO) con atmósfera de  $\text{O}_2$  diluido en Argón (20%  $\text{O}_2$ ). Al diluir el ambiente oxidante se consigue una oxidación más lenta y por tanto un mejor control en el grosor de los óxidos delgados. El esquema de un reactor convencional de oxidación se dibuja esquemáticamente en la figura 1a. Las temperaturas de oxidación estudiadas son 900 y 950 °C. Los tiempos típicos de oxidación para crecer óxidos entre 50 y 110 Å se sitúan entre 35 y 150 minutos, dependiendo de la temperatura de oxidación. Este tipo de procesado lo distinguiremos de los demás etiquetándolo como HORNO o simplemente H. Todas las obleas de un mismo grupo fueron oxidadas juntas. Esto es importante, pues

**Capítulo IV. Caracterización de óxidos delgados...**

pequeñas modificaciones en la temperatura del horno así como en el contenido de agua de la atmósfera oxidante pueden modificar la cinética de crecimiento de la capa. Las obleas se han introducido lentamente en el horno, y una vez en la zona de proceso han experimentado una rampa de aproximadamente 5°C/min. hasta la temperatura de crecimiento deseada.

- Oxidación seca en horno RTO con atmósfera de O<sub>2</sub>. El equipo térmico utilizado en las oxidaciones rápidas ha sido un Addax R1000 (Figura 1b). Todas las oxidaciones RTO han contado con una preoxidación a 800 °C durante 30 s. (unos 20 Å de óxido) para homogeneizar las condiciones térmicas e impedir una única rampa hasta las altas temperaturas de operación (> 1000 °C). Para minimizar el daño a la oblea no se ha permitido que las rampas de oxidación fueran muy grandes. En resumen, las etapas que se han realizado han sido las siguientes : i.- subida de T hasta 800 °C, ii.- 30 seg. de oxidación a esta temperatura, iii.- Subida de la temperatura hasta 1050 °C, iv.- Oxidación durante 40 seg. a 1050 °C, v.- Bajada hasta temperatura ambiente en atmósfera de N<sub>2</sub>. El proceso lo designaremos simplemente RTO.



**Figura 1. a.- Esquema de un horno convencional de oxidación. b.- Esquema de un horno rápido RTO.**

**IV.2.3 Procedimientos de limpieza de la superficie del silicio**

Además de la comparación entre procesos (HORNO y RTO), uno de nuestros principales objetivos es el análisis comparativo de la influencia de las limpiezas anteriores a la oxidación. En el capítulo introductorio de la tesis se explican algunas de las características más comunes de los procesos de limpieza. En un primer grupo de muestras, nuestro propósito es comparar la limpiezas de tipo RCA con las modificadas que resultan de añadir una última etapa de ataque con HF. Los procedimientos detallados son los siguientes :

**- Limpieza "Piranha" (CL1) :**

- 1.- Fuerte oxidación y desengrase en  $H_2SO_4:H_2O_2$  (2:1), 10 min.
- 2.- Inmersión en  $H_2O$  desionizada
- 3.- Ataque en HF (10%), 1 min.
- 4.- Inmersión en  $H_2O$  desionizada (d.i.)
- 5.- Secado

**- Limpieza piraña invertida (CL2) :**

- 1.- HF (10%), 1 min.
- 2.-  $H_2O$  d.i.
- 3.-  $H_2SO_4:H_2O_2$  (2:1), 10 min.
- 4.-  $H_2O$  d.i.
- 5.- Secado

**- Limpieza RCA (CL3) :**

- 1.-  $NH_4OH:H_2O_2:H_2O$  (1:2:5),  $T = 75-80$  °C,  $t = 10$  min.
- 2.-  $H_2O$  d.i.
- 3.-  $HCl:H_2O_2:H_2O$  (1:2:7),  $T = 75-80$  °C,  $t = 10$  min.
- 4.-  $H_2O$  d.i.
- 5.- Secado.

**- Limpieza RCA modificada (CL4) :**

- 1.-  $NH_4OH:H_2O_2:H_2O$  (1:2:5),  $T = 75-80$  °C,  $t = 10$  min.
- 2.-  $H_2O$  d.i.
- 3.-  $HCl:H_2O_2:H_2O$  (1:2:7),  $T = 75-80$  °C,  $t = 10$  min.
- 4.-  $H_2O$  d.i.

- 5.- HF, 30 seg.
- 6.- H<sub>2</sub>O d.i.
- 7.- Secado.

Anteriormente a los procedimientos reseñados, se realiza generalmente una limpieza inicial, en la que se utilizan sucesivamente tricloroetileno, acetona y agua desionizada, con el fin primordial de eliminar residuos de sustancias orgánicas. La limpieza RCA ha sido en los últimos años la más ampliamente utilizada. Permite eliminar contaminantes y simultáneamente crecer óxidos de pasivación, convirtiendo las superficies tratadas en hidrofílicas.

A través de recientes trabajos [1-3] es conocido que las capas delgadas de óxido que forman parte de dispositivos MOS presentan propiedades eléctricas que son dependientes de la limpieza efectuada anteriormente al proceso de oxidación. El caso particular de los óxidos muy delgados (50-100 Å) es crucial, siendo en estos últimos la calidad de la interficie un parámetro fundamental, que ha sido mostrado en [4,5] tiene influencia en la ruptura dieléctrica, en la degradación de la movilidad de los portadores y en un incremento de los estados de la interficie. Aun cuando existen algunos estudios recientes [6-8] referentes a la implicación de las limpiezas en la estructura del óxido son necesarias más investigaciones en este sentido.

Cuando el propósito es generar superficies con pequeños o nulos (idealmente) espesores de óxido, entonces se utilizan últimos pasos a base de HF. La química del HF es única en el sentido en que disuelve el óxido pero no ataca el silicio. Las soluciones más empleadas, como son las presentadas en CL1, CL2 y CL4, se basan en disoluciones acuosas de HF seguidas de una inmersión en agua desionizada para eliminar los restos de la disolución. Se ha comprobado experimentalmente que el recubrimiento de Flúor y de Hidrógeno de la superficie del silicio después de una limpieza con HF, y su resistencia a la oxidación posterior [9-11], dependen de la concentración de HF utilizada y de si existe o no una posterior inmersión en agua desionizada. Según estas investigaciones, para obtener una buena calidad de la interficie sería conveniente evitar inmersiones prolongadas en agua y un control del pH de la disolución atacante.

Recientemente [12,13] se ha dado a conocer un nuevo tipo de limpieza que se basa en la eliminación en lo posible del contacto de la superficie del silicio con el agua. Para ello, se disuelve el HF en etanol en lugar de agua, y no se efectúa enjuague posterior.

#### ***Capítulo IV. Caracterización de óxidos delgados...***

Se obtienen mejores características eléctricas de los dispositivos cuando se comparan con las limpiezas tradicionales. Las dos limpiezas con HF que comparamos son la clásica HF en agua, que no es más que la RCA modificada CL4, y la nueva HF en etanol, que forma parte de la que denominaremos CL5.

##### **- Limpieza HF/Etanol (CL5) :**

- 1.-  $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  (1:2:5),  $T = 75\text{-}80\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 10\text{ min.}$
- 2.-  $\text{H}_2\text{O}$  d.i.
- 3.-  $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  (1:2:7),  $T = 75\text{-}80\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 10\text{ min.}$
- 4.-  $\text{H}_2\text{O}$  d.i.
- 5.- HF (40%):Etanol (1:10),  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 30\text{ seg.}$
- 7.- Secado.

#### **IV.2.4 Tratamientos térmicos posteriores al proceso de oxidación**

Los tratamientos térmicos posteriores o recocidos se efectúan para atenuar en lo posible los grandes esfuerzos y deformaciones que se producen en la estructura del óxido como consecuencia de la adaptación con la red del silicio. Las características eléctricas de los dispositivos con óxidos recocidos a altas temperaturas son claramente superiores, obteniéndose menor dispersión en las características eléctricas, y tensiones de ruptura mayores. Con el propósito de investigar la modificación en la estructura del óxido después de los procesos térmicos, se han aplicado los siguientes tratamientos a algunas de las estructuras  $\text{SiO}_2\text{-Si}$ . El recocido se efectuó en todos los casos inmediatamente después de la oxidación :

- **Recocido en HORNO** con atmósfera de Argón, a temperaturas de 1000 y 1050  $^\circ\text{C}$ , y tiempos de 15 a 120 min. (lo denominaremos REC H).
- **Recocido RTA** (Rapid Thermal Annealing), en atmósfera de  $\text{N}_2$ ,  $T = 1050\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 30\text{ seg.}$  Este proceso lo llamaremos RTA.

#### **IV.2.5 Resumen de las características de las muestras**

Podemos dividir las muestras que hemos analizado en dos grandes grupos

**Capítulo IV. Caracterización de óxidos delgados...**

atendiendo al tipo de sustrato, al procedimiento tecnológico de obtención y al modelo específico de horno en que se han crecido los óxidos. Las muestras del grupo 1 se crecieron en horno convencional y RTO, el sustrato es p10016, tienen entre 80 y 100 Å espesor, y se efectuaron limpiezas de tipo CL1, CL2, CL3 y CL4. Las muestras del grupo 2A son todas crecidas en horno convencional (60 y 150' de oxidación), y se pretende con ellas realizar el análisis comparativo CL4-CL5, junto con la evaluación del tiempo de procesado térmico posterior. Resumimos las características más remarcables en las tablas I y II. En el grupo 2B incluimos algunos sustratos sin oxidar con diferentes orientaciones, sometidos únicamente a la limpieza CL5 para su posterior análisis superficial : p10015, p10016, n10015, p81015, p91115 y p81115.

GRUPO 1			
SUBSTRATO P10016			
HORNO => T <sub>OX</sub> = 950 °C, t <sub>OX</sub> = 35 min.			
RTO => T <sub>OX</sub> = 1050 °C, t <sub>OX</sub> = 40 seg.			
REC HORNO => T <sub>REC</sub> = 1000 °C, t <sub>REC</sub> = 15 min.			
REC RTA => T <sub>REC</sub> = 1050 °C, t <sub>REC</sub> = 30 seg.			
CLAVE	LIMPIEZA	PROCESO	RECOCIDO
G1CL1A	CL1	HORNO	NO
G1CL1B	CL1	HORNO	HORNO
G1CL1C	CL1	HORNO	RTA
G1CL1D	CL1	RTO	NO
G1CL1E	CL1	RTO	RTA
G1CL2A	CL2	HORNO	NO
G1CL2B	CL2	RTO	NO
G1CL3A	CL3	HORNO	NO
G1CL3B	CL3	RTO	NO
G1CL4A	CL4	HORNO	NO
G1CL4B	CL4	RTO	NO

**Tabla I. Características de las muestras del grupo I.**

GRUPO 2A			
SUBSTRATO P10015			
HORNO => T <sub>OX</sub> = 900 °C			
REC HORNO => 1050 °C			
CLAVE	LIMPIEZA	t <sub>OX</sub> (min.)	t <sub>REC</sub> (min.)
WATE6000	CL4	60	0
ETAN6000	CL5	60	0
WATE6030	CL4	60	30
ETAN6030	CL5	60	30
WATE6060	CL4	60	60
ETAN6060	CL5	60	60
WATE6012	CL4	60	120
ETAN6012	CL5	60	120
WATE1500	CL4	150	0
ETAN1500	CL5	150	0
WATE1530	CL4	150	30
ETAN1530	CL5	150	30
WATE1560	CL4	150	60
ETAN1560	CL5	150	60
WATE1512	CL4	150	120
ETAN1512	CL5	150	120

Tabla II. Características de las muestras del grupo 2A

## **IV.3 ESPESOR DEL ÓXIDO Y MORFOLOGÍA DE LA INTERFICIE**

### **IV.3.1 El Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)**

El TEM es una herramienta valiosa en el análisis morfológico de estructuras a pequeña escala. Las resoluciones de los TEM actuales se sitúan entre 1 y 2 Å y permiten la visualización de las estructuras a nivel prácticamente atómico. Además de la simple visualización de la morfología y estructura de las muestras es posible realizar estudios de interfaces a nivel atómico, rugosidades, etc, y con la ayuda de los diagramas de difracción se estudia la estructura cristalográfica, la presencia de defectos, se identifican regiones amorfas, etc.

El aparato utilizado por nosotros es un Hitachi modelo 800NA. El diagrama esquemático así como el equivalente óptico se muestran en la figura 2. Las resoluciones máximas alcanzables con este aparato son 1.44 Å entre puntos y 2.7 Å entre líneas. La energía máxima de los electrones incidentes es de 200 keV. El TEM permite varios métodos de operación : a.- el modo normal o contraste de amplitud es apropiado para la visualización de defectos y estructuras hasta unos 300000 aumentos; b.- el modo de difracción permite la obtención del diagrama de difracción de una parte muy pequeña de la muestra (microdifracción); c.- por último tenemos el modo de contraste de fase, en el que se basa la técnica HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy). La imagen se forma por la interferencia del haz transmitido y los haces difractados, con lo que tiene lugar un contraste debido al corrimiento de fase de los haces difractados. Por ejemplo, la imagen de contraste de amplitud de dos haces difractados separados por  $1/d = q$  en el espacio recíproco dará un campo uniforme (no contraste) de un cristal perfecto con grosor constante en toda la superficie de la muestra. Una imagen de contraste de fase de los mismos haces revelará la periodicidad  $d$  del cristal debido a su interferencia.

Sin embargo, la interpretación directa de las imágenes de estructuras cristalinas a nivel atómico es posible sólo si se satisfacen ciertas condiciones. Con la resolución máxima alcanzable por el microscopio es posible la visualización de los planos atómicos del silicio, aunque al trabajar al límite del aparato se aprecian aberraciones (astigmatismo). Una interpretación directa de las imágenes de HRTEM exige que el espécimen sea muy delgado, de forma que los eventos de "scattering" múltiple de los electrones sean despreciables. Particularizando al silicio, y para energías de 200 keV, esto implica que los grosores han

de ser menores de 100 Å. Todas estas dificultades que aparecen al trabajar con alta resolución quedan bastante aliviadas si se dispone de un proceso optimizado de preparación de muestras y de programas de simulación de estructuras.

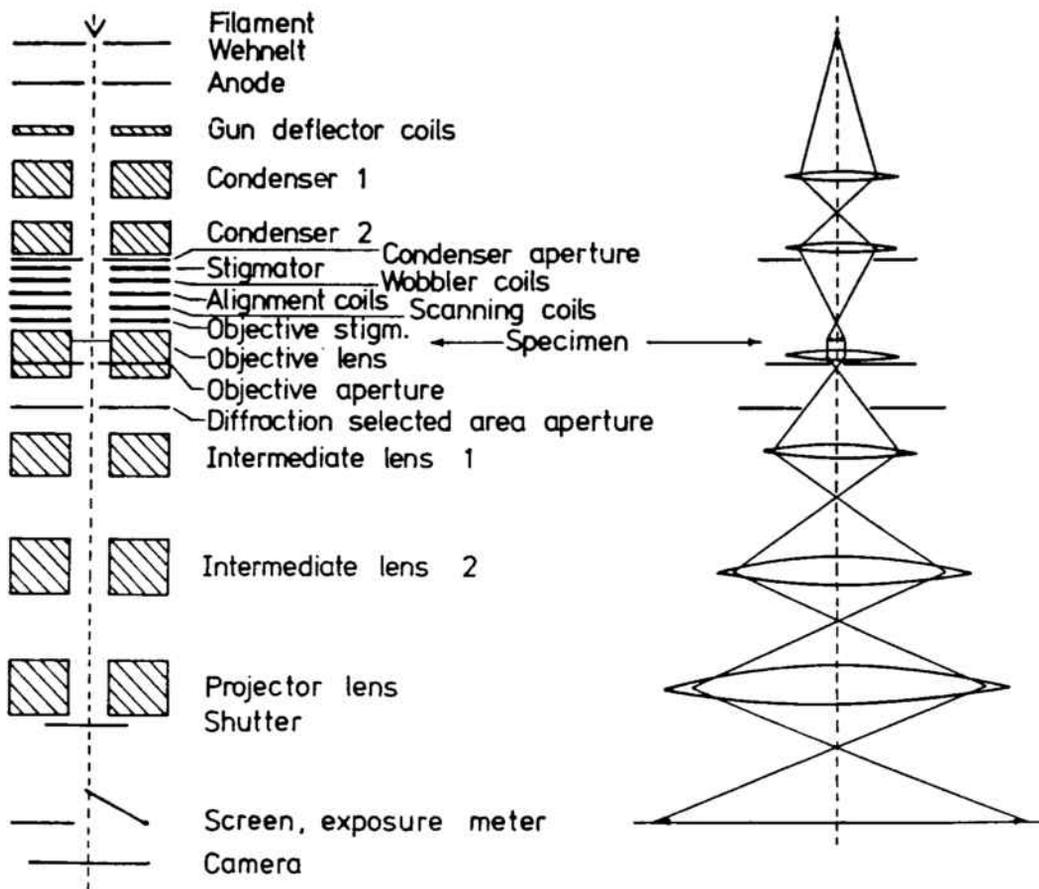


Figura 2. Diagrama esquemático del microscopio electrónico de transmisión TEM Hitachi H-800 NA y su equivalente óptico.

El método que hemos utilizado en la preparación de las muestras de  $\text{SiO}_2\text{-Si}$  para su visualización se denomina el método de la sección transversal (cross section) y consiste en los siguientes pasos [71] (figura 3) : se cortan las obleas en tiras de unos 2.5 mm de ancho y 5 ó 10 mm de largo según la dirección  $\langle 110 \rangle$  (línea de fractura) y se encolan entre si con las capas de  $\text{SiO}_2$  (cara activa) hacia el interior. Seguidamente se cortan con una sierra mecánica "lonchas" de 350  $\mu\text{m}$  de espesor, según una dirección perpendicular a las interfaces. A continuación se efectúa un pulido mecánico de las dos caras de la oblea hasta obtener un espesor de unas 80  $\mu\text{m}$ . El siguiente paso es un pulido cóncavo de forma

#### Capítulo IV. Caracterización de óxidos delgados...

que el centro se adelgaza hasta 30 ó 40  $\mu\text{m}$ . La muestra se monta a continuación en un soporte anular metálico y se continúa su adelgazamiento por la parte central utilizando un cañón de iones de argón (Ion Milling) hasta que se produce un agujero central. En los contornos de este agujero los espesores son de unos 100 Å y son las zonas que se observan a través del microscopio.

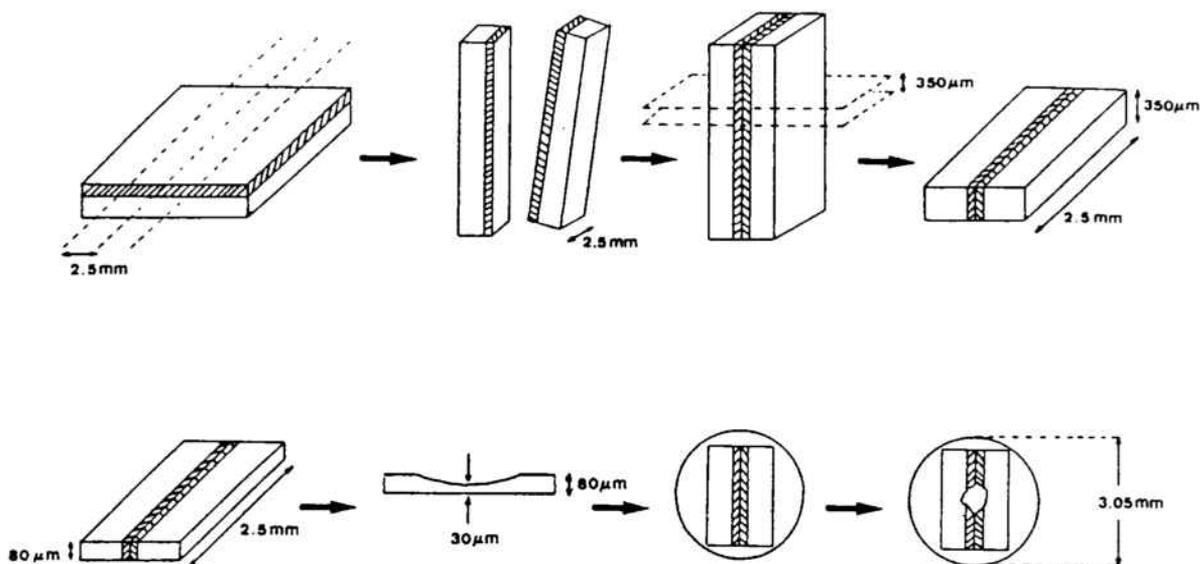


Figura 3. Método de preparación de la sección transversal

#### IV.3.2 Resultados experimentales

En nuestro caso hemos visualizado la proyección según la dirección  $\langle 110 \rangle$  del silicio cristalino, con lo que la interficie está alineada con la dirección  $\langle 1-10 \rangle$ , y los planos atómicos que se observan en las micrografías son los  $\langle 111 \rangle$ . Estos planos están separados por una distancia de 3.14 Å. La apertura del diafragma de objetivo se ajustó de forma que contribuyesen 7 haces difractados por la red del silicio : 4 haces  $\{111\}$ , 2 haces  $\{002\}$  y el haz transmitido (Figura 4). La imagen del  $\text{SiO}_2$  amorfo se forma por la contribución del haz central y de los anillos difusos situados a distancias que vienen determinadas por la correlación entre vecinos cercanos. Las bandas de Pendellösung o los contornos de extinción sirven como indicadores del espesor de la zona que estamos observando. Para electrones de 200 keV el periodo es 25 nm, lo que sirve para cuantificar el ángulo de cuña que resulta del ataque del "Ion Milling".

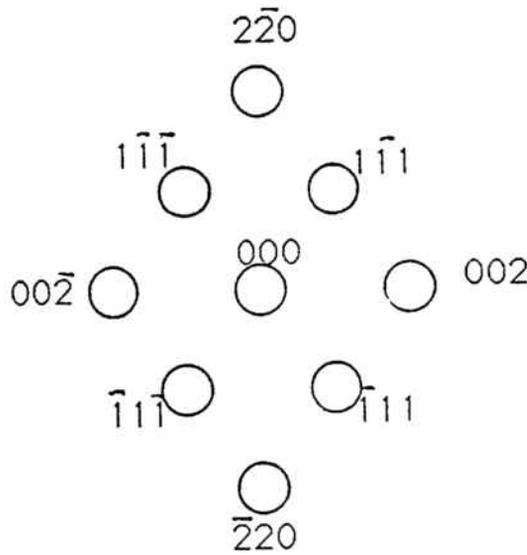


Figura 4. Haces difractados que contribuyen a la formación de la imagen del Si.

#### a.- Determinación del espesor de los óxidos

La presencia de los planos atómicos  $\langle 111 \rangle$  del silicio en las micrográficas, cuya distancia es de  $3.14 \text{ \AA}$ , permite la cuantificación del espesor de las capas en unidades absolutas sin tener en cuenta la magnificación con que trabaja el microscopio. La precisión con que se miden los espesores gira en torno al valor  $\pm 5 \text{ \AA}$ . La razón de ello es simple : la estructura que vemos en la pantalla del microscopio o de la fotografía es la proyección sobre un plano de la estructura tridimensional. Por lo tanto, cualquier rugosidad sobre el eje perpendicular al plano se traduce en una falta de definición de la interficie, y en consecuencia en un error del grosor. A ello tenemos que añadir las aberraciones presentes a grandes aumentos, muy difíciles de corregir. En cualquier caso, el procedimiento que hemos efectuado es el siguiente : delinear la interficie en el punto medio de la zona de no definición, y dar los valores medios de los extremos de esta zona como valores de rugosidad de largo alcance (no local).

En las figuras 5 a 10 se presentan las micrográficas TEM de algunas de las muestras del grupo 1. Los espesores hallados se dan en la tabla III, y son un promedio de varias medidas locales.

MUESTRA	ESPESOR (Å)
G1CL1A	75
G1CL1B	74
G1CL1D	77
G1CL1E	83
G1CL2A	73
G1CL3A	73

Tabla III. Espesores medidos por TEM de las muestras del grupo I

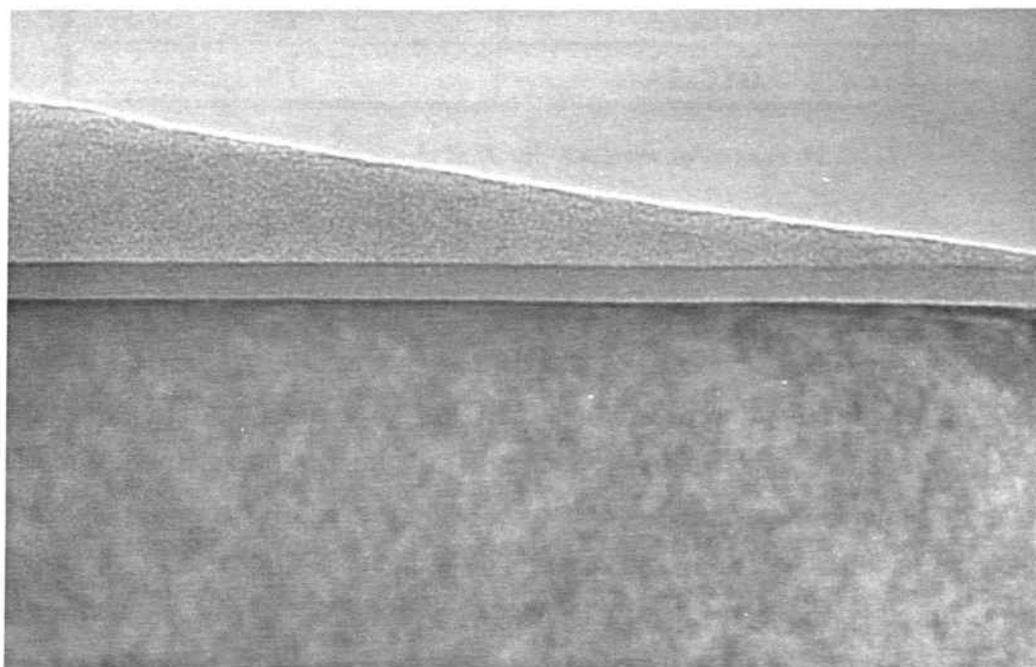
Los grosores observados en las muestras RTO son superiores a los correspondientes a las HORNO. En cuanto a la influencia de los recocidos, vemos que en las muestras HORNO el espesor es  $G1CL1A \approx G1CL1B$ , mientras que el espesor de la recocida RTO  $G1CL1E$  es mayor que la no recocida  $G1CL1D$  en 6 Å. Si existe una relajación del óxido después del recocido, esto irá acompañado de un aumento de volumen. Sin embargo, los cambios de densidad que se proponen en la bibliografía [14] son de un 2-3 %, lo que en óxidos tan delgados supone un aumento de espesor de unos 2 Å, diferencia que no podemos apreciar con la técnica utilizada. La diferencia de 6 Å que se observa entre las muestras RTO recocida y no recocida parece ir en el sentido esperado de crecimiento, aunque esto no sólo no es concluyente, sino que probablemente no es el efecto de relajación el responsable, pues tal y como han observado otros autores [15], el espesor del óxido RTO es menos uniforme a lo largo de la oblea, y menos reproducible de una oblea a otra. La dispersión de las diferentes medidas realizadas en muestras RTO es bastante grande, y es otro argumento en favor de esto último.

La inhomogeneidad de los óxidos RTO tiene su origen en el fenómeno conocido como efecto de borde. La radiación utilizada en este tipo de hornos calienta preferentemente la oblea de silicio y no el ambiente circundante. Se crea por tanto entre ambos una diferencia de temperatura importante. Por razones geométricas, la pérdida de calor resulta favorecida a lo largo de la periferia de la oblea, y el óxido crecido en ella es menos grueso. En óxidos del orden del centenar de Å pueden producirse desviaciones de hasta 20 Å.

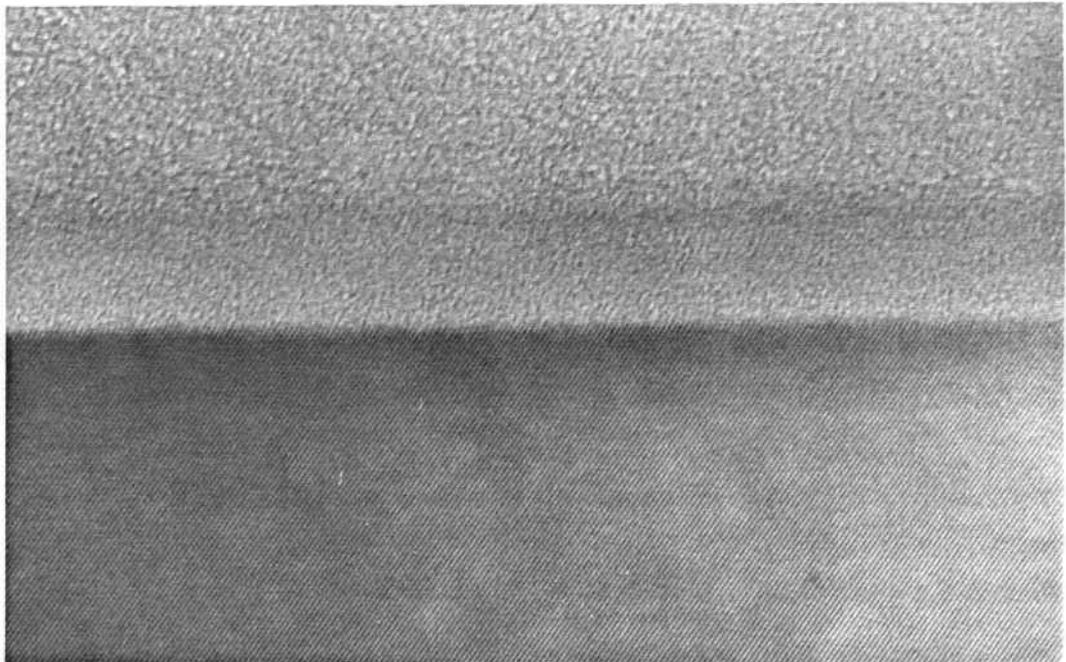
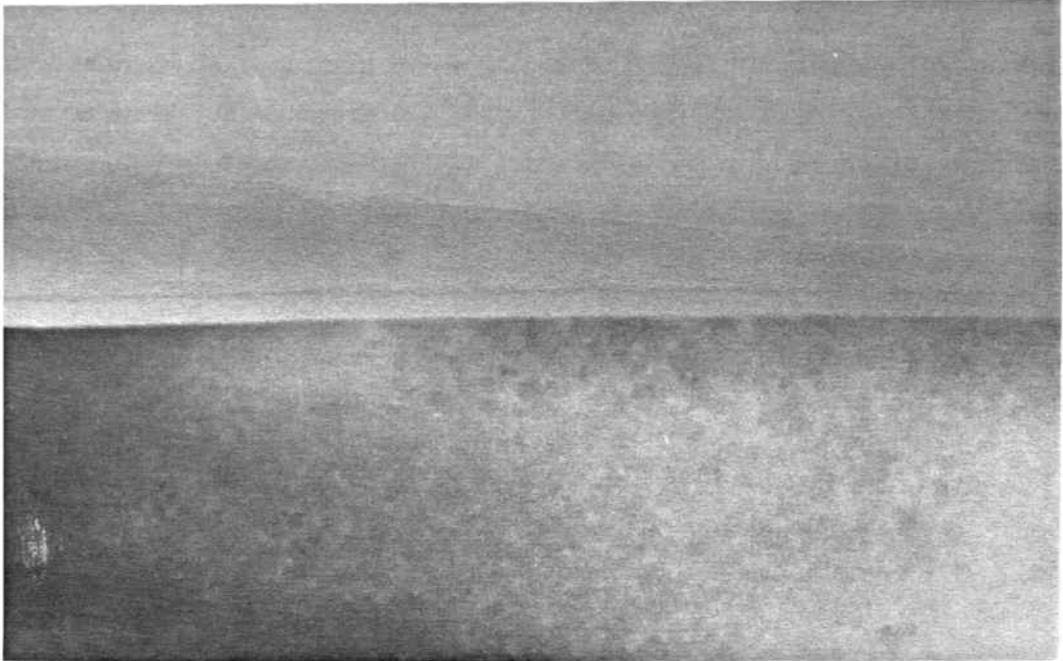
Las diferencias de espesor que se observan atendiendo al tipo de limpieza son

*Capítulo IV. Caracterización de óxidos delgados...*

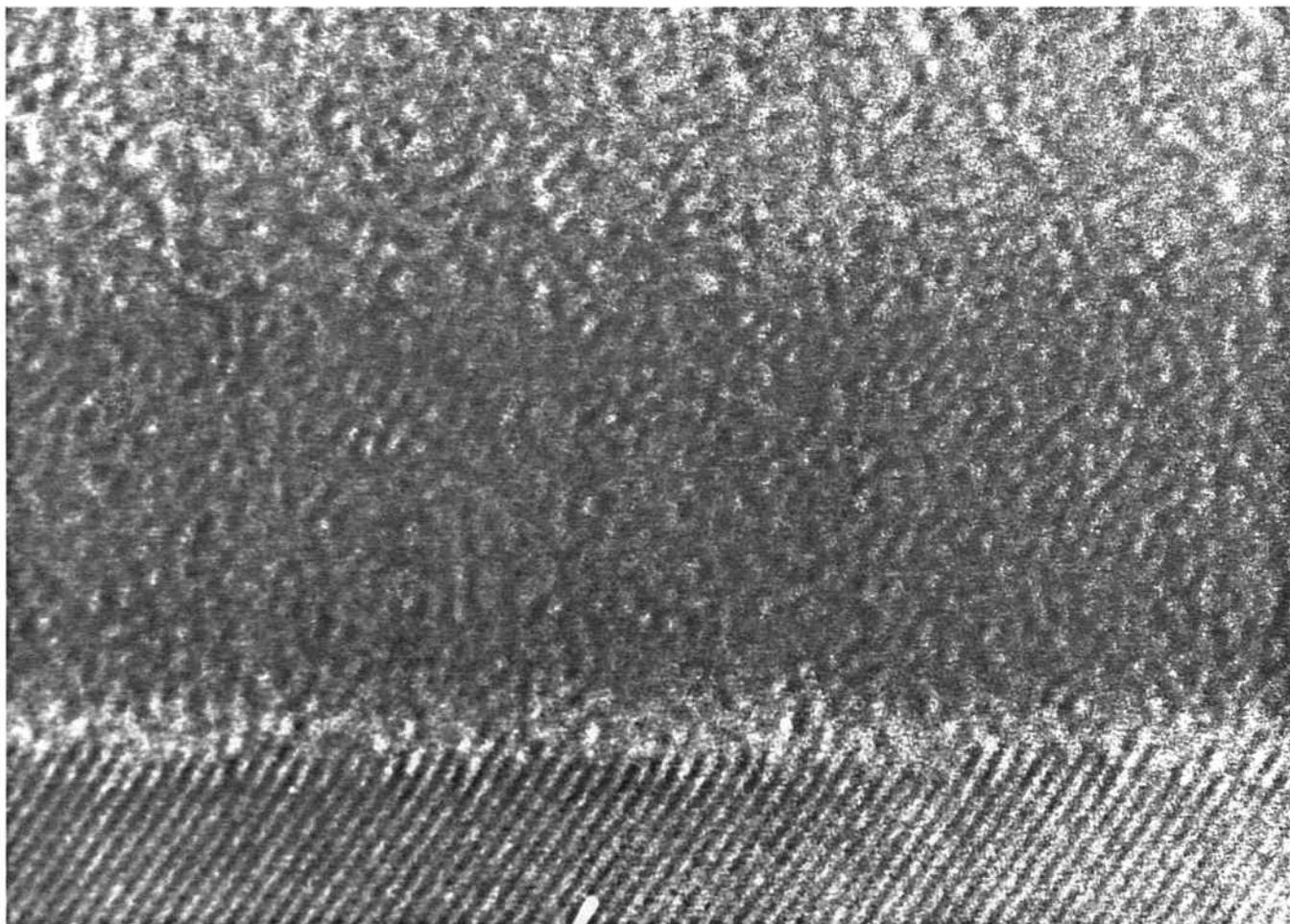
pequeñas. Para la comparación se han seleccionado las estructuras HORNO debido a su mayor homogeneidad. La casi igualdad de resultados no significa que la evolución de las curvas (espesor)-(t oxidación) sea la misma. Mas bien se puede concluir que en torno al valor de 100 Å las curvas se cruzan, pues la cinética de oxidación es más rápida después de una limpieza con HF (se elimina el óxido nativo y la curva de crecimiento comienza con un espesor 0, pero su mayor pendiente hace que el espesor final sea más elevado).



**Figuras 5 y 6. Micrografías TEM de la muestra G1CL1D del grupo 1.**



**Figuras 7 y 8. Micrografías TEM con diferentes aumentos de la muestra G1CL3A del grupo 1.**



**Figura 9.** Micrografía tomada con grandes aumentos de la muestra G1CL3A. Se aprecian claramente los planos  $\langle 111 \rangle$  del substrato de silicio.

**b.- Evaluación de la rugosidad en la interficie.**

La presencia de rugosidad en la interficie Si-SiO<sub>2</sub> es uno de los parámetros fundamentales en la evaluación de su calidad. Una interficie estructuralmente irregular afecta negativamente a los dispositivos fabricados, ya que se producen diferentes mecanismos de degradación como variaciones locales en la tensión de ruptura, variación de la movilidad de los portadores por "scattering" con las irregularidades, presencia de un mayor campo eléctrico en las asperezas, presencia de cargas fijas y estados interfaciales en los escalones, variaciones en la tensión umbral de los transistores MOS, etc.

Existen en la bibliografía numerosos estudios acerca de la rugosidad en la interficie SiO<sub>2</sub>-Si. En primer lugar se deben distinguir dos tipos de rugosidad [16]. Por un lado, la interficie puede mostrar "steps" por la desorientación misma del sustrato, lo que hace de la presencia de estos escalones un hecho aislado. Otro tipo de rugosidad es la que se presenta en forma de ondulaciones que pueden ser caracterizadas por su altura y su longitud de onda. Este tipo de rugosidad ha sido observada por ejemplo por Chen y colaboradores [17], y proponen un modelo en el cual las capas de SiO<sub>2</sub> contienen "clusters" o incrustaciones de silicio, tanto mayores cuanto mayor es el ritmo de crecimiento del óxido. Altas temperaturas de proceso o recocido y velocidades bajas de oxidación conllevarían superficies con una mayor planaridad. Estos "clusters" tendrían una anchura de entre 15 y 50 Å y una altura de 10-15 Å, y se presentarían con una frecuencia y tamaño que dependería del tipo de procesado. La presencia de estas incrustaciones es más acusada en muestras muy adelgazadas según la dirección de observación. En muestras con un grosor mayor se promedian a lo largo de este eje las contribuciones, y por tanto la rugosidad aparente es menor.

No obstante, otros autores [18,19], así como nosotros mismos en este estudio, no observamos ningún indicio de la presencia de estos clusters aislados. Estos últimos autores citados muestran una interficie bastante abrupta, con ondulaciones entre 4 y 8 Å de altura, y longitudes de onda de unos cientos de Å. La presencia de protuberancias en lugar de valles es señal de que la oxidación se retarda en algunas zonas, en lugar de acelerarse localmente. Estos retardos, así como su relación con la temperatura de proceso, indican que la rugosidad puede estar relacionada con la presencia de gradientes de estrés local. En efecto, el incremento de rugosidad en las etapas de oxidación a baja temperatura parece estar relacionado con la no homogeneización que a altas temperaturas sí que proporciona la fluidez viscosa del óxido. Los resultados de Carim y Sinclair [23] van también en este

sentido, y demuestran que la rugosidad disminuye conforme el espesor de la capa de óxido aumenta, y también cuando aumenta la temperatura de oxidación, proponiendo varios mecanismos para su explicación basados fundamentalmente en la eliminación de las variaciones locales de velocidad y de estrés por fluidez viscoelástica.

Un modelo antagónico a los anteriormente expuestos es el modelo de Ourmazd, y Akatsu y Ohdomarhi [20,21], del que ya hemos hecho algún apunte en la introducción. Estos autores han propuesto un modelo de interficie en el cual la capa de transición consiste en estructuras cristalinas de tridimita o cristobalita, que tienen su origen en el crecimiento inicial epitaxial del óxido sobre sustratos de silicio completamente libres de óxido nativo. Estos autores hacen hipótesis de la estructura epitaxial en base a ajustes cualitativos de las micrográficas TEM con los resultados de programas de simulación. Aquí siempre existe el problema de cuantificar la bonanza de la solución, que generalmente se realiza de forma visual, y además existe el problema de la unicidad. Además, proponen que las protuberancias de silicio o rugosidades consistirían en facetas con orientación  $\langle 111 \rangle$ , que darían lugar a la presencia de monocapas subestequiométricas de  $\text{SiO}_2$  en promedio. No se han podido reproducir claramente estas estructuras por otros autores, y nosotros tampoco observamos en este trabajo señales de cristalinidad más allá de la interficie.

Un método preciso de análisis cuantitativo de las ondulaciones observadas en la interficie es el propuesto por Goodnick et al. [22], y consiste en transformar al espacio de Fourier el perfil de rugosidad de la muestra. Para que este tratamiento sea viable es preciso utilizar microscopios especialmente diseñados para el trabajo en alta resolución, con voltajes aceleradores de 1 ó 2 MeV, a los que no hemos podido tener acceso. Goodnick et al. deducen en su trabajo que la distribución de rugosidad sigue un proceso de Markov de primer orden, que corresponde a un decaimiento exponencial de la función de autocorrelación, en lugar de la usual aproximación Gaussiana utilizada mayoritariamente. Achacan el decaimiento exponencial en las colas del espectro a la naturaleza de escalón discreto de ciertas rugosidades a nivel atómico.

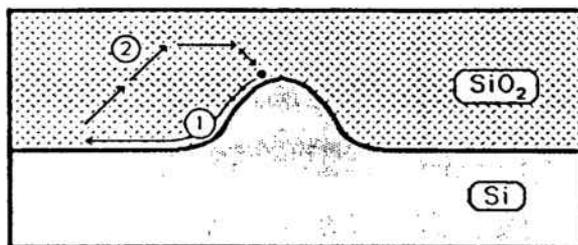
Las rugosidades que se deducen del análisis de nuestras micrográficas son ondulaciones de entre 5 y 10 Å de altura, con unas longitudes de onda a partir de 50 Å. No podemos determinar la rugosidad a nivel atómico con precisión, aunque se observa la presencia de "steps" y terrazas. No podemos llegar al punto de una cuantificación precisa de las medidas de rugosidad, pero si podemos apuntar dos tendencias :

**Capítulo IV. Caracterización de óxidos delgados...**

- Muestras con un último paso de HF presentan una rugosidad más elevada (de unos 10 Å). El promedio de rugosidad para las muestras sin etapa de HF resulta ser de 6-7 Å.

- Después del recocido disminuye la rugosidad de la interficie, como consecuencia de los procesos de relajación viscoelástica. El nivel de rugosidad observado en la muestras recocidas es de unos 5 Å.

Por último, para concluir este apartado, decir que la observación por TEM no permite validar los modelos de transición que consisten en capas ricas en subóxidos, debido a que el coeficiente de "scattering" elástico de los diferentes subóxidos es muy similar entre sí y al del propio óxido. Para elucidar este extremo es necesario un estudio detallado mediante XPS.



**Figura 10. Eliminación de las protuberancias después de un recocido a alta temperatura por 1.- migración interfacial del Si y 2.- fluidez viscosa del óxido.**

## **IV.4 ESTUDIO Y RESULTADOS RELATIVOS AL TIPO DE OXIDACIÓN Y A LA HISTORIA TÉRMICA DE LAS CAPAS**

### **IV.4.1 Método de obtención de los espectros de FTIR**

Presentamos en este apartado los resultados concernientes a los dos diferentes tipos de oxidación, HORNO y RTO, y por otro lado analizamos la influencia de los recocidos, y en general de toda la historia térmica, en la estructura de las capas.

A lo largo del capítulo II, dedicado a la técnica de la espectroscopía FTIR, hemos detallado los diferentes problemas que surgen en el análisis y tratamiento de espectros de infrarrojo de óxidos muy delgados. Hemos propuesto allí también diferentes maneras de solventarlos. Aquí sólo expondremos brevemente el proceso y las condiciones experimentales de obtención.

i.- Los óxidos delgados analizados tienen espesores entre 70 y 80 Å en las muestras del grupo 1, y entre 60 y 110 Å en las muestras del grupo 2. La presencia de la absorción del oxígeno intersticial muy cerca de la banda  $TO_3$  del óxido exige el uso del propio sustrato como referencia en un análisis preciso. Para ello se cortó un pequeño trozo de cada una de las muestras y se atacó con una solución de HF para eliminar la capa de óxido. Con ello eliminamos los errores que se originan a consecuencia del diferente contenido de oxígeno intersticial de unas obleas a otras. Las absorciones multifonónicas del sustrato de silicio se eliminaron por el método de la substracción espectral (ver capítulo II).

ii.- Inicialmente hicimos medidas en un rango amplio de números de onda, entre 4000 y 200  $cm^{-1}$ , que son las zonas del infrarrojo medio y parte del infrarrojo lejano. El propósito era la detección de los 4 modos del óxido y la posible presencia de impurezas, como Si-H, Si-OH, agua adsorbida, etc. No se detectaron impurezas y posteriormente centramos nuestro análisis en el estudio de la región 1400-800  $cm^{-1}$ , que es donde se sitúan las bandas  $TO_3-LO_3$  y  $TO_4-LO_4$  del óxido. La fuente utilizada en esta región fue el GLOBAR, un divisor de haz de KBr, y el detector MCT de alta sensibilidad. En el infrarrojo lejano se utilizó también la fuente de GLOBAR, el divisor de haz Mylar, y los detectores DTGS y el Bolómetro. Como el divisor de KBr es hidrófilo (ver cap. II) se utilizó un divisor de  $CaF_2$  en la zona situada entre 3000 y 4000  $cm^{-1}$ , (allí se encuentran las absorciones del agua y los Si-OH).

#### **Capítulo IV. Caracterización de óxidos delgados...**

iii.- La presencia de oscilaciones en los espectros originales (interferencias múltiples en el sustrato) limitó la resolución de trabajo entre 1 y 2  $\text{cm}^{-1}$ . Resoluciones mayores (más pequeñas en valor absoluto, por ejemplo 0.5 o 1  $\text{cm}^{-1}$ ) quedaban degradadas por la necesidad de utilizar posteriormente rutinas de suavización (smooth). Sin embargo, con tratamientos posteriores de interpolación y filtros para las altas frecuencias, se pudo precisar la posición del máximo de los picos y de la anchura a media altura con un error máximo estimado de 0.5  $\text{cm}^{-1}$ . En las muestras más delgadas este error se sitúa en 1  $\text{cm}^{-1}$ .

iv.- Se utilizaron en cada caso las aberturas más pequeñas compatibles con una buena detección de la señal (entre 0.5 y 2 mm.). Esto elimina problemas relacionados con la detección de luz dispersa, y con los efectos de la divergencia del haz. El número de barridos que se promediaron fue de 400 en la mayor parte de los casos. En cada una de las muestras se promediaron dos o tres medidas localizadas en puntos diferentes de la oblea.

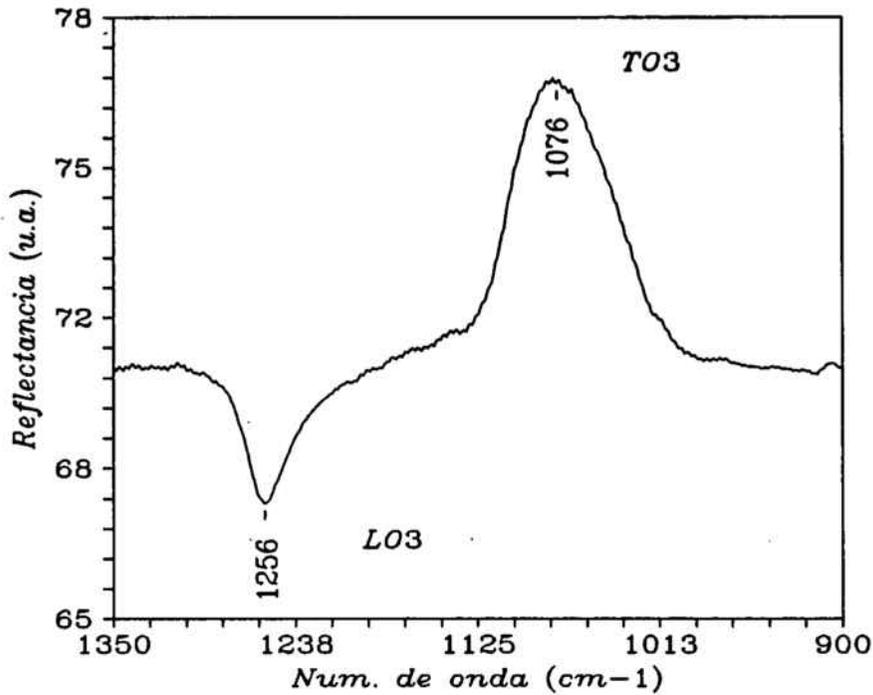
v.- Las medidas se hicieron en reflexión con un ángulo de 28°. Esto permite la observación simultánea de los modos TO y LO. Además, en el caso de óxidos delgados, la sensibilidad es más alta que en la geometría de transmisión convencional a 0°.

vi.- En cada uno de los espectros se hizo la corrección de la línea de base, según un método lineal generalmente, aunque cuando el espectro mostraba un fondo claramente no lineal, éste se ajustaba con polinomios de 2°, 3° o 4° grado.

#### **IV.4.2 Resultados**

La figura 11 muestra el espectro de reflectancia típico de todos los óxidos delgados en el intervalo 900-1300  $\text{cm}^{-1}$ . Se pueden apreciar los modos  $\text{TO}_3$  y  $\text{LO}_3$ . El modo  $\text{TO}_4$ , que en los espectros de transmisión se presenta como un hombro a altas frecuencias del modo  $\text{TO}_3$ , aquí apenas se manifiesta como una ligera asimetría y un cambio de pendiente entre los dos anteriores. Estudios realizados por otros autores [24,25] y simulaciones realizadas por nosotros demuestran que el hombro  $\text{TO}_4$  no se manifiesta hasta los 300-400 Å de espesor.





**Figura 11.** Espectro de reflectancia típico de los óxidos delgados analizados en este trabajo. Aparecen indicados los modos TO<sub>3</sub> y LO<sub>3</sub>.

En las tablas IV, V y VI se dan la posición y la anchura a media altura de la banda TO<sub>3</sub>. También se da el valor de transmisión según se deduce de las correcciones llevadas a cabo con el programa de simulación (ver capítulo III). En efecto, del análisis de la relación de posiciones entre el máximo de reflexión y el mínimo de transmisión se deduce que en el rango de espesores que nos interesa, entre 60 y 120 Å, la variación se sitúa entre 1 y 1.5 cm<sup>-1</sup>. A pesar de la menor sensibilidad del modo de transmisión, se ha comprobado con algunas medidas que la corrección es buena. La tabla número IV corresponde a algunas muestras del grupo 1. Sólo se han seleccionado las muestras que compartiendo una limpieza común, han sido obtenidas por diferentes métodos de oxidación o han sufrido diferente tratamiento térmico posterior. En las tablas números V y VI se dan los resultados correspondientes a las muestras del grupo 2 (sólo las de la limpieza CL4; la comparación con CL5 se realizará más adelante) .

En cuanto a la posición y anchura del modo LO<sub>3</sub>, es muy similar en todas las muestras. Este modo es mucho menos sensible a las variaciones de la estructura del

material. La posición se sitúa en unos  $1256 \text{ cm}^{-1}$  y su anchura en  $30 \text{ cm}^{-1}$  con un intervalo de dispersión de  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ .

Siguiendo el modelo de fuerzas centrales se han podido calcular para cada una de las muestras : i.- la deformación relativa unitaria promedio de la capa, E ("strain"), ii.- con i.- y el módulo de Young renormalizado, el estrés promedio intrínseco y iii.- a partir de la anchura a media altura de los picos, la dispersión media angular de la unidad Si-O-Si.

Clave	Proceso	$\kappa \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	FWHM( $\text{cm}^{-1}\text{)}$	$\kappa \text{ Trans.}$
G1CL1A	H	1072.5	71.5	1071.0
G1CL1B	H+H	1076.0	70.5	1074.5
G1CL1C	H+RTA	1074.0	70.5	1073.0
G1CL1D	RTO	1076.0	70.5	1074.5
G1CL1E	RTO+RTA	1076.0	71.0	1074.5

*Tabla IV. Resultados del análisis de modo  $\text{TO}_2$  para las muestras del grupo 1 que comparten el mismo tipo de limpieza. Se dan la posición, la anchura a media altura (FWHM), y la correspondiente frecuencia de transmisión calculada a partir de un estudio de los efectos geométricos con el programa de simulación de multicapas.*

Clave	Proceso	$\kappa \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	FWHM( $\text{cm}^{-1}\text{)}$	$\kappa \text{ Trans}$
WATE6000	H t0	1066.0	74.0	1064.5
WATE6030	H t30	1072.0	70.0	1070.5
WATE6060	H t60	1072.0	70.0	1070.5
WATE6012	H t120	1072.0	70.0	1070.5

Clave	Proceso	$\kappa \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	FWHM( $\text{cm}^{-1}\text{)}$	$\kappa \text{ Trans}$
WATE1500	H t0	1069.0	76.0	1067.5
WATE1530	H t30	1076.0	71.0	1074.5
WATE1560	H t60	1076.0	70.0	1074.5
WATE1512	H t120	1076.0	70.0	1074.5

*Tablas V y VI. Ídem para las muestras del grupo 2. En la primera tabla se dan los valores referentes a las muestras de 60 min. de oxidación, y en la segunda los de las de 150 min. de oxidación. Todas han sido crecidas en horno convencional (H) y la limpieza es una CL4. t se refiere al tiempo de recocido en minutos a  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ .*

IV.4.3 Cálculo del estrés promedio en las capas. Resultados

En el cálculo teórico de las frecuencias de vibración en el infrarrojo usualmente se efectúa la aproximación de fuerzas centrales, en la que en primera aproximación se desprecia la contribución de las fuerzas de flexión. El error que se comete queda compensado posteriormente con el ajuste de un parámetro libre. Con esta aproximación, la ecuación I.4, que expresa la dependencia de la frecuencia con el ángulo de la unidad Si-O-Si, se convierte en (la fórmula viene expresada en números de onda) :

$$\kappa = \kappa_0 \sin \theta/2 \tag{1}$$

La constante se determina a partir del valor de la frecuencia de vibración de un óxido térmico grueso, para el cual el estrés intrínseco promedio debido a la acomodación de estructuras es despreciable. El valor del ángulo para un óxido de este tipo es  $2\theta = 144^\circ$  y la frecuencia es  $\kappa = 1078.5 \text{ cm}^{-1}$  ; esta determinación empírica<sup>1</sup> de la constante da el resultado de  $\kappa_0 = 1134 \text{ cm}^{-1}$ . Calculando la derivada logarítmica a los dos lados de la ecuación anterior, obtenemos la relación que liga la anchura del modo  $\text{TO}_3$  con variaciones relativas de ángulo de enlace :

$$\frac{\Delta \kappa}{\kappa} = (\theta/2) \cot(\theta/2) \frac{\Delta \theta}{\theta} \tag{2}$$

La distancia entre silicios dentro de una unidad Si-O-Si puede expresarse como :

$$d_{\text{Si-Si}} = 2r_0 \sin \theta/2 \tag{3}$$

donde  $r_0$  (distancia Si-O) toma el valor  $1.6 \text{ \AA}$ . La distancia entre silicios sirve para conectar frecuencia y densidad, ya que la densidad es inversamente proporcional al cubo de esta distancia. Por tanto si  $\rho_{\text{H}}$  y  $\kappa_{\text{H}}$  son respectivamente la densidad y frecuencia de vibración del óxido grueso "relajado", los valores de un óxido delgado incógnita serán :

$$\frac{\rho_{\text{H}}}{\rho} = \left( \frac{\kappa}{\kappa_{\text{H}}} \right)^3 \tag{4}$$

---

<sup>1</sup> Existen pequeñas discrepancias es cuanto a los valores de esta constante según los autores. El valor que damos es el de Fitch y Lucovsky [29], que es el más ampliamente aceptado. En cualquier caso no importa tomar valores ligeramente diferentes, pues ello no altera las conclusiones a las que se llega, y además existe posteriormente un parámetro libre que se utiliza para adaptar las medidas de estrés a las proporcionadas por otros métodos más directos.

De forma similar podemos definir, también a partir de la distancia entre silicios, un parámetro de deformación intrínseca relativa al óxido relajado ("strain") :

$$E = \frac{d_{Si-Si}}{(d_{Si-Si})_0} - 1 \quad (5)$$

Si tenemos en cuenta las ecuaciones anteriores, la deformación relativa se puede expresar en función de las frecuencias del modo TO<sub>3</sub> de infrarrojo :

$$E = \frac{\kappa_2}{\kappa_{r1}} - 1 \quad (6)$$

donde  $\kappa_{r1} = 1078.5 \text{ cm}^{-1}$  es el valor del óxido relajado. Con el fin de conectar esta deformación y el estrés, podemos utilizar la ecuación macroscópica que los relaciona :

$$\sigma = \frac{Y}{(1-P)} E \quad (7)$$

donde Y es el módulo de Young y P el coeficiente de Poisson del óxido. Existe en la bibliografía una dispersión bastante grande (> 50 %) en los valores del módulo de Young y del coeficiente de Poisson.

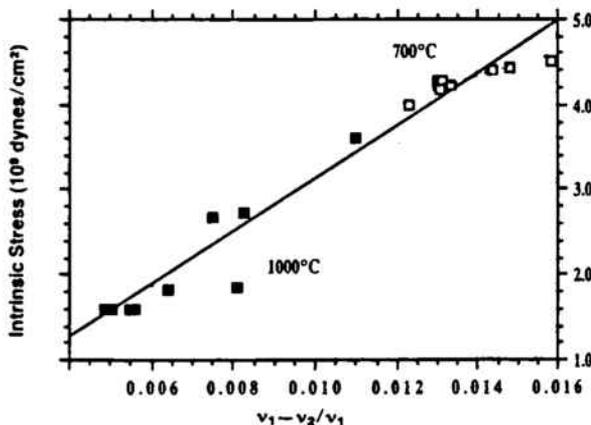


Figura 12. Regresión lineal entre los valores de deformación relativa medidos por IR y el estrés medido a partir de la curvatura de la oblea [26].

El modo más extendido para el cálculo de los valores de estrés es el que siguen Fitch y otros [26,27,28]. En estas referencias se da una regresión lineal entre los valores de estrés intrínseco medido a partir de la curvatura de las obleas y el obtenido a partir de IR. Tal y como se aprecia en la figura 12, existe una buena relación de proporcionalidad entre los valores medidos por un método y por el otro. El resultado que se obtiene para el módulo de Young renormalizado, es decir, el cociente es  $Y/(1-P)$ , es  $3.1 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ . Este número es la constante de proporcionalidad que permite convertir

medidas de frecuencia relativa en valores de estrés, y es el valor que utilizaremos en todos

nuestros cálculos.

Los valores que hemos obtenido en los cálculos se detallan en las tablas VII, VIII y IX :

Clave	Proceso	E (-10 <sup>-3</sup> )	$\sigma_i$ (-10 <sup>9</sup> dyn/cm <sup>2</sup> )	$\Delta \theta/\theta$ (°)
G1CL1A	H	6.95	2.16	21.98/141.62
G1CL1B	H+H	3.71	1.15	22.28/142.71
G1CL1C	H+RTA	5.10	1.58	20.01/142.24
G1CL1D	RTO	3.71	1.15	22.28/142.71
G1CL1E	RTO+RTA	3.71	1.15	22.44/142.71

*Tabla VII. Resultados del cálculo de la deformación y estrés promedio de las capas y de la dispersión angular de las unidades Si-O-Si para las muestras del grupo 1.*

Clave	Proceso	E (-10 <sup>-3</sup> )	$\sigma_i$ (-10 <sup>9</sup> dyn/cm <sup>2</sup> )	$\Delta \theta/\theta$ (°)
WATE6000	H t0	12.98	4.02	21.69/139.67
WATE6030	H t30	7.42	2.30	21.44/141.47
WATE6060	H t60	7.42	2.30	21.44/141.47
WATE6012	H t120	7.42	2.30	21.44/141.47

Clave	Proceso	E (-10 <sup>-3</sup> )	$\sigma_i$ (-10 <sup>9</sup> dyn/cm <sup>2</sup> )	$\Delta \theta/\theta$ (°)
WATE1200	H t0	10.20	3.16	22.46/140.56
WATE1230	H t30	3.71	1.14	22.44/142.71
WATE1260	H t60	3.71	1.14	22.13/142.71
WATE1212	H t120	3.71	1.14	22.13/142.71

*Tablas VIII y IX. Ídem para las muestras del grupo 2. En la primera se dan los valores referentes a las muestras de 60 min. de oxidación, y en la segunda los de las de 150 min. t se refiere al tiempo de recocido en minutos.*

#### IV.4.4 Discusión

##### **a.- Muestras del grupo 1.**

Las frecuencias del modo  $TO_3$  son más altas en las muestras RTO que en las oxidadas con horno convencional, como se puede observar en la tabla IV. En efecto, esto es además consistente cuando se comparan los óxidos HORNO y RTO que se han obtenido después de los otros métodos de limpieza y cuyos resultados mostraremos más adelante. La diferencia es de aproximadamente unos  $3-4 \text{ cm}^{-1}$ , y los valores que alcanzan las RTO sin recocido son prácticamente iguales que los de las HORNO después del recocido. Los valores de deformación y esfuerzo, que son prácticamente proporcionales a la frecuencia, tienen esa misma tendencia : el óxido RTO está más relajado ( $\sigma_i = -1.15 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ ) que el óxido de horno convencional ( $\sigma_i = -2.16 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ ).

Un recocido posterior del óxido RTO no hace cambiar prácticamente nada la frecuencia de vibración ni la FWHM. Este resultado lo podemos comprender dentro del marco del modelo de relajación viscoelástica, y lo explicamos a continuación. En el apéndice 5 se desarrolla explícitamente el modelo de Maxwell de un sólido viscoso.

Los esfuerzos cercanos a la interficie tienen lugar según el plano x-y, y son fuertemente compresivos, de forma que el esfuerzo en la dirección z, o dirección de crecimiento del óxido debe ser relativamente extensivo, dependiendo de la fluidez del material. La viscosidad del óxido depende exponencialmente de la temperatura, de forma que la fluidez según la dirección z, y por tanto la relajación de tensiones, será tanto más efectiva cuanto mayor sea la temperatura de crecimiento y/o recocido. La dependencia del estrés intrínseco con el tiempo sigue una ley del tipo,

$$\sigma_i(t) = \sigma_i(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (8)$$

donde  $\tau = \eta/G$  es un tiempo de relajación característico, que se define como el tiempo necesario para que la tensión de la capa disminuya a  $1/e$  de su valor inicial. En realidad, en óxidos delgados no se llega nunca a un estrés 0, ya que en puntos muy cercanos a la interficie existe un valor límite que viene determinado por la mínima tensión de adaptación. Después de tiempos grandes de recocido el gradiente de tensiones será grande, y sólo la región muy cercana a la interficie permanecerá comprimida. Reproducimos a continuación una tabla con los tiempos característicos de relajación del óxido térmico a diferentes temperaturas [29,30] :

Temperatura(°C)	$\tau$ (s) (Ref. 29)	$\tau$ (s) (Ref. 30)
800	1.9 10 <sup>7</sup>	
900	7600	
950		3200
1000	720	400
1050		64
1100	10	12
1150		< 10

**Tabla X. Tiempos de relajación para diferentes temperaturas de las referencias [29,30]**

Los óxidos RTO han sido crecidos a una temperatura de 1050 °C durante un tiempo efectivo de más de 40 segundos, y a esta temperatura, como podemos observar en la tabla X, el tiempo de relajación es de unos 65 segundos (estos tiempos tienen un margen de error bastante grande, como se puede ver en la misma tabla de resultados, que está hecha a partir de dos fuentes diferentes, y por tanto sólo son orientativos). Este tiempo de oxidación es suficiente para que a 1050 °C el óxido tenga tiempo de relajar las tensiones de la estructura, o parte de ellas. El posterior recocido RTA no modifica en absoluto las frecuencias de vibración (son 30 seg. a 1050 °C), con lo que podemos decir que el óxido ha relajado el máximo posible de estrés para el grosor que posee. El recocido en horno de la muestra crecida en horno (H+H) (15 minutos a 1000 °C) es suficiente también para llevar al óxido al mínimo estrés promedio posible observado ( $-1.15 \times 10^9$  dyn/cm<sup>2</sup>)<sup>1</sup>, y ello es consecuencia de que el tiempo de relajación para esta temperatura es de unos 6.7 minutos. Sin embargo, el recocido RTA que se efectuó a la muestra horno (H+RTA, ver tablas IV y IX) no es suficiente, y el valor que se alcanza es  $-1.58 \times 10^9$  dyn/cm<sup>2</sup>. El modelo de relajación viscoelástico también nos justifica esto, ya que el recocido consistió en 15 seg. a 1000 °C, cuando son necesarios 6.7 min. al menos.

De los resultados se concluye que el modelo de relajación viscoelástico es útil en la descripción de los procesos que tienen lugar a lo largo de la historia térmica de las capas. Los óxidos crecidos a altas temperaturas, donde la viscosidad del material es

<sup>1</sup> El mismo tipo de muestras sometidas a tiempos de recocido mayores han sido analizadas posteriormente, sin que se observasen disminuciones mayores en los valores de estrés.

menor, son mejores en el sentido de que poseen un estrés promedio que se acerca al valor mínimo que se obtiene después de un recocido prolongado.

La dispersión angular Si-O-Si promedio, obtenida de la anchura a media altura de los picos, toma valores que oscilan entre 20 y 22°, que son inferiores a los 25-30° que se dan en la bibliografía para la dispersión angular en el óxido "bulk" [31,32]. Asimismo, las anchuras del pico  $\text{TO}_3$  (70-72  $\text{cm}^{-1}$ ) son inferiores en 5-10  $\text{cm}^{-1}$  a las de un óxido grueso (entre 75 y 80  $\text{cm}^{-1}$ ). Boyd y Lange en sus trabajos [24,25] obtienen valores que son similares a los nuestros. Los resultados obtenidos para todos los óxidos delgados que hemos analizado se sitúan en el mismo rango (70-74  $\text{cm}^{-1}$ ).

Por otro lado, parece haber una relación directa entre estrés y desorden en la capa. Es decir, podemos asociar un mayor desorden a una estructura donde la dispersión de ángulos es mayor. Los valores de la dispersión angular son mayores en las capas que no han sufrido ningún proceso de recocido, y son las que presentan un mayor estrés. La reordenación después del recocido no sólo conduce a una relajación de las tensiones, sino a una menor dispersión alrededor del valor óptimo promedio del ángulo.

Estructuralmente, estos óxidos están sometidos a fuertes gradientes de tensión en la zona cercana a la interficie, y por tanto se produce una densificación, en la que mantienen la estructura amorfa, pero con anillos cerrados formados por un menor número de tetraedros. La presencia de una mayor dispersión angular, "loops" o anillos más cerrados en las estructuras densificadas cerca de la interficie, y altos valores locales de estrés son las características estructurales más importantes que caracterizan el óxido térmico cerca de la interficie, y que conducen a la deformación de los enlaces. Después de un recocido suficiente, la estructura se reordena en el sentido en que se reduce la dispersión angular y se disminuyen los valores de estrés, aunque sigue existiendo un valor remanente de tensión, que desaparece a distancias de unos cientos de Å de la interficie.

Utilizando el dato que dan Fitch y Lucovsky [26,27] del estrés en la interficie, extrapolado de medidas con óxidos de diferentes grosores ( $= -4.6 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ ), y el valor promedio medido en nuestras capas, se puede obtener cual es el gradiente de estrés en la zona próxima a la interficie. En efecto, existen dos regímenes de gradientes con un cambio relativamente brusco a lo largo de la estructura del óxido (figura I.21), y los perfiles de estrés se pueden ajustar a dos líneas rectas, situándose el cambio de pendiente en el entorno de los 100 Å de espesor. Utilizando este resultado, y suponiendo un perfil lineal,

**Capítulo IV. Caracterización de óxidos delgados...**

$\sigma(x) = px + \sigma_0$  donde  $x$  es la distancia a la interficie,  $p$  es el gradiente y  $\sigma_0$  es el valor de estrés en la interficie, el estrés promedio medido por infrarrojo será :

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{d} \int_0^d \sigma(x) dx = \frac{1}{2}pd + \sigma_0 \quad (9)$$

Conocido experimentalmente el estrés promedio, se puede calcular la pendiente a partir de la ecuación anterior (tabla XI).

Clave	Proceso	$p$ ( $-10^9 d/cm^2 \text{ \AA}$ )	$d$ ( $\text{\AA}$ )
G1CL1A	H	0.065	75
G1CL1B	H+H	0.094	74
G1CL1D	RTO	0.092	77
G1CL1E	RTO+RTO	0.086	83

**Tabla XI. Pendientes  $p$  de los perfiles lineales de tensión de las muestras del grupo 1.**

**b.- Muestras del grupo 2.**

La posición del modo  $TO_3$  varía significativamente entre las muestras del grupo 2 con 60 (grosor aproximado 55  $\text{\AA}$  medido por elipsometría) y 150 minutos de oxidación (grosor aproximado 95-105  $\text{\AA}$ ). Entre las no recocidas hay una diferencia de 2-3  $cm^{-1}$  y entre las recocidas la diferencia es de unos 4  $cm^{-1}$ . Este efecto es claramente un cambio en estrés promedio como consecuencia de las diferencias de espesor<sup>1</sup>. La presencia de gradientes similares después del proceso de relajación viscoelástico conduce a un estrés promedio mayor en las muestras más delgadas de 60 min. de oxidación. El tiempo de relajación correspondiente a la temperatura de crecimiento de 900 °C es de unos 130 min. Es evidente por tanto que las capas superiores de las muestras de 150 min. han tenido tiempo de una cierta relajación durante el crecimiento. El crecimiento a esta temperatura produce unas tensiones promedio que son bastante mayores que las encontradas en las muestras del grupo 1.

---

<sup>1</sup> Este efecto se debe simplemente a que en muestras con mayor espesor las regiones con pequeñas tensiones tienen un peso mayor en el promedio total, que es lo que se mide por FTIR. Nada tiene que ver esto con el corrimiento geométrico de los picos por diferencias de espesor que anunciábamos en el capítulo III. En efecto, según la figura III.8, el corrimiento de este tipo que se produce cuando el grosor pasa de 50 a 100  $\text{\AA}$  es de menos de 1  $cm^{-1}$ , y lo consideramos despreciable en este estudio.

El recocido de estas muestras ha sido efectuado, como el crecimiento, en un horno convencional, pero a una temperatura de 1050 °C. El tiempo de relajación a esta temperatura según los datos de la tabla X es de tan sólo 64 seg. Es por ello que los recocidos de 30, 60 y 120 min. tienen exactamente el mismo efecto, como se deduce de los resultados de infrarrojo y de los cálculos de la deformación relativa y las tensiones. Estos recocidos producen la relajación máxima posible en estas muestras, y el resultado final de estrés promedio alcanzado sólo depende del espesor de las muestras.

Si se toman las fórmulas del apéndice 5 referentes al modelo de relajación viscoelástico se deduce la siguiente ley para la variación de la frecuencia del modo  $TO_3$  con el tiempo de recocido :

$$\kappa_{\max} - \kappa = (\kappa_{\max} - \kappa_{\min}) e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (10)$$

En esta fórmula  $\kappa_{\max}$  es la frecuencia sin recocido (resp. estrés a la temperatura de crecimiento),  $\kappa_{\min}$  es la frecuencia límite (resp. estrés límite) para un óxido después de un recocido infinito, y  $\tau$  es el tiempo de relajación de la temperatura de recocido, en este caso 64 seg. (a 1050 °C). En las muestras con 60 min. de oxidación se llega a un valor límite de 1072  $\text{cm}^{-1}$  y en las de 150 min. a un valor de 1076  $\text{cm}^{-1}$ .

Las anchuras a media altura de los picos de infrarrojo son muy similares a las del grupo 1, y con valores situados entre 70 y 71  $\text{cm}^{-1}$  en las muestras recocidas. Estos valores son los mismos en los dos tiempos de oxidación estudiados. En consecuencia, la dispersión angular se sitúa también entre 20 y 22°. Las muestras de más espesor (150 min. oxidación) tienen una dispersión ligeramente mayor (de 1° aprox.), lo que confirma la tendencia de incrementos angulares mayores en los óxidos gruesos.

A partir de análisis empíricos se ha constatado [33] que existe una correlación entre el valor promedio de estrés en el óxido y la densidad de estados en la interficie Si-SiO<sub>2</sub>. Y ello, a través de la dependencia observada de que tanto la densidad de estados interfaciales en el "midgap" como el estrés, crecen tanto al disminuir el espesor del óxido como la temperatura de oxidación, y se reducen después de realizar recocidos a alta temperatura. Éste es un resultado importante, pues permite hacer hipótesis acerca de la calidad eléctrica de los óxidos en función de los resultados de la caracterización estructural. Sin embargo, se ha de tener en cuenta que se trata del estrés promedio de toda la capa de óxido : no se ha encontrado una proporcionalidad similar con los valores de estrés compresivo del SiO<sub>2</sub>

ni extensivo del Si en la región interfacial.

Llegados a este punto, resulta conveniente señalar que se han realizado ajustes de dispersión de los óxidos delgados para la obtención de la función dieléctrica, según los métodos expuestos en el capítulo III. El análisis en óxidos delgados es difícil debido a varias razones. En primer lugar, la relación señal/ruido es pequeña en óxidos muy delgados, lo cual se traduce en errores de la función dieléctrica calculada. Por otro lado, las diferencias entre los espectros experimentales de unas muestras y otras son pequeñas, y en muchos casos el trabajar con la función dieléctrica representa una ocultación de las diferencias por errores inherentes al cálculo. Los resultados son mucho mejores cuando se trabaja con óxidos gruesos (ver capítulo V).

De este análisis comparativo entre los diferentes procesos de oxidación y de los tratamientos térmicos efectuados, podemos concluir lo siguiente :

- 1.- El campo de tensiones en el óxido no depende del proceso de oxidación (para un mismo tratamiento de limpieza), sino únicamente de la temperatura a la que se ha llevado a cabo.
- 2.- Los procesos posteriores de recocido llevan a la estructura a una configuración relajada si el tiempo de procesado es mayor que el tiempo de relajación viscoelástico.
- 3.- La dispersión angular de la unidad Si-O-Si y por tanto el desorden, disminuyen después del proceso de recocido.
- 4.- La oxidación RTO realizada a alta temperatura permite obtener óxidos con unas características estructurales similares a los crecidos en horno convencional, con tiempos de proceso muy cortos y sin la necesidad de efectuar recocidos posteriores.
- 5.- Del análisis de la intensidad de la señal en FTIR, se observa de la muestras RTO presentan cambios de intensidad pequeños e irregulares, cuando se efectúan medidas en puntos diferentes de la oblea. Esto, en buen acuerdo con los resultados de microscopía, se asocia a inhomogeneidades de espesor.

6.- Óxidos con diferentes espesores crecidos en las mismas condiciones presentan valores de estrés promedio diferentes. Los gradientes presentes en la interficie hacen que los promedios de estrés decrezcan con el espesor.

7.- Análisis empíricos constatan que existe una relación de proporcionalidad entre los valores de estrés intrínseco promedio y la densidad de estados interfaciales en el "midgap".

#### **IV.4.5 Caracterización eléctrica**

En el CNM de Barcelona se han caracterizado eléctricamente de forma extensiva óxidos horno y RTO similares a los analizados por nosotros. Los resultados [34] de elipsometría y C-V muestran que el óxido RTO adolece de inhomogeneidad en el espesor. Se obtienen buenas propiedades eléctricas en la interficie para los dos tipos de óxido, e igualmente buenas características de ruptura. Incluso se ha constatado una clara superioridad de las propiedades intrínsecas de ruptura de los óxidos RTO en comparación con los crecidos en horno convencional a más bajas temperaturas. En general se observan mejores características de ruptura intrínseca cuanto más alta es la temperatura de oxidación. Por otro lado, los óxidos RTO presentan un peor comportamiento extrínseco, que se achaca a la fuerte inhomogeneidad térmica a la que las obleas se ven sometidas. Los valores similares para el tiempo de almacenamiento obtenido en las capacidades de óxidos HORNO y RTO demuestra que no se ha producido un daño excesivo en la superficie del silicio por las altas temperaturas y la agresividad de este tipo de oxidación.

## **IV.5 PROCESOS DE LIMPIEZA Y SU INFLUENCIA EN LA CALIDAD ESTRUCTURAL DE LAS CAPAS**

### **IV.5.1 Introducción**

El objetivo de este apartado es realizar un análisis comparativo entre las diferentes limpiezas, prestando especial atención a las que incluyen una etapa final de HF. Nos basaremos para ello en las muestras que hemos etiquetado como grupo 1, y en las que se ha efectuado, tanto en las HORNO como en las RTO, las limpiezas CL1, CL2, CL3 y CL4. Tenemos por tanto dos subgrupos de muestras cuya única "variable" que es el tipo de limpieza.

Los resultados de Microscopía Electrónica ya se han presentado independientemente en el apartado IV.3, y en él observábamos que las diferencias de espesor debidas a cambios en la limpieza eran mínimas en el rango de grosores típicos de estas muestras (unos 70-80 Å). También encontrábamos que el último paso de HF producía un incremento de la rugosidad. En este apartado exponemos los resultados referentes al análisis de infrarrojo. En IV.6 se presentan los análisis de XPS.

### **IV.5.2 Análisis por Espectroscopía Infrarroja**

El procedimiento experimental de análisis es el mismo que hemos expuesto anteriormente. También hemos detallado el método para el cálculo del estrés promedio en el óxido y la interpretación según el modelo de relajación viscoelástico. Los resultados referentes a la medida de la frecuencia de absorción del modo  $TO_3$ , el cálculo de las tensiones y la dispersión angular de las muestras HORNO y RTO en función de la limpieza se detallan en las tablas XIV y XV respectivamente.

La comparación entre procesos, HORNO y RTO, apoya las conclusiones de IV.4.4 relativas a que los RTO tienen valores de deformación y estrés más pequeños al haber sido crecidos a más alta temperatura. En la gráfica número 13 se puede apreciar claramente esta diferencia en los valores de máximo del modo  $TO_3$ .

Clave	$\kappa(\text{cm}^{-1})$	FWHM( $\text{cm}^{-1}$ )	$\kappa_T(\text{cm}^{-1})$	$E(-10^3)$	$\sigma_f(-10^9\text{d}/\text{cm}^2)$	$\Delta\theta/\theta$
G1CL1A	1072.5	71.5	1071.0	6.95	2.16	21.98/141.62
G1CL2A	1073.5	70.5	1072.5	5.56	1.72	21.93/142.09
G1CL3A	1074.0	71.5	1073.0	5.10	1.58	22.33/142.24
G1CL4A	1071.5	71.0	1070.0	7.88	2.44	21.66/141.32
<b>Muestras HORNO</b>						

Clave	$\kappa(\text{cm}^{-1})$	FWHM( $\text{cm}^{-1}$ )	$\kappa_T(\text{cm}^{-1})$	$E(-10^3)$	$\sigma_f(-10^9\text{d}/\text{cm}^2)$	$\Delta\theta/\theta$
G1CL1B	1076.0	70.5	1074.5	3.71	1.15	22.29/142.71
G1CL2B	1075.0	72.0	1073.5	4.64	1.44	22.58/142.40
G1CL3B	1074.0	71.5	1073.0	5.10	1.58	22.33/142.24
G1CL4B	1074.5	71.0	1073.5	4.64	1.44	22.26/142.40
<b>Muestras RTO</b>						

Tablas XII y XIII. Valores de la frecuencia de absorción del  $\text{TO}_2$ , anchura a media altura, deformación, esfuerzo, ángulo y dispersión angular de la unidad Si-O-Si para las muestras HORNO y RTO del grupo 1 respectivamente.

Un primer examen de los resultados obtenidos en función de las limpiezas resulta ser decepcionante : en los óxidos HORNO las posiciones y las anchuras varían en un margen de 2.5 y 1  $\text{cm}^{-1}$  y estos valores son 2 y 1.5  $\text{cm}^{-1}$  para los óxidos RTO. Son márgenes muy estrechos y esto indica que estructuralmente todos estos óxidos son muy similares. Correspondientemente, los valores de estrés y de dispersión angular varían también dentro de un estrecho margen.

No obstante, el espectro de las muestras HORNO sometidas a limpiezas con HF final (G1CL1A y G1CL4A), muestran ligeros corrimientos en la posición del pico hacia bajas frecuencias. Esto se traduce inmediatamente en valores algo mayores del estrés promedio y de la deformación. Este comportamiento no se observa en la muestra RTO debido a que el proceso de relajación que ocurre durante el crecimiento oculta estas diferencias.

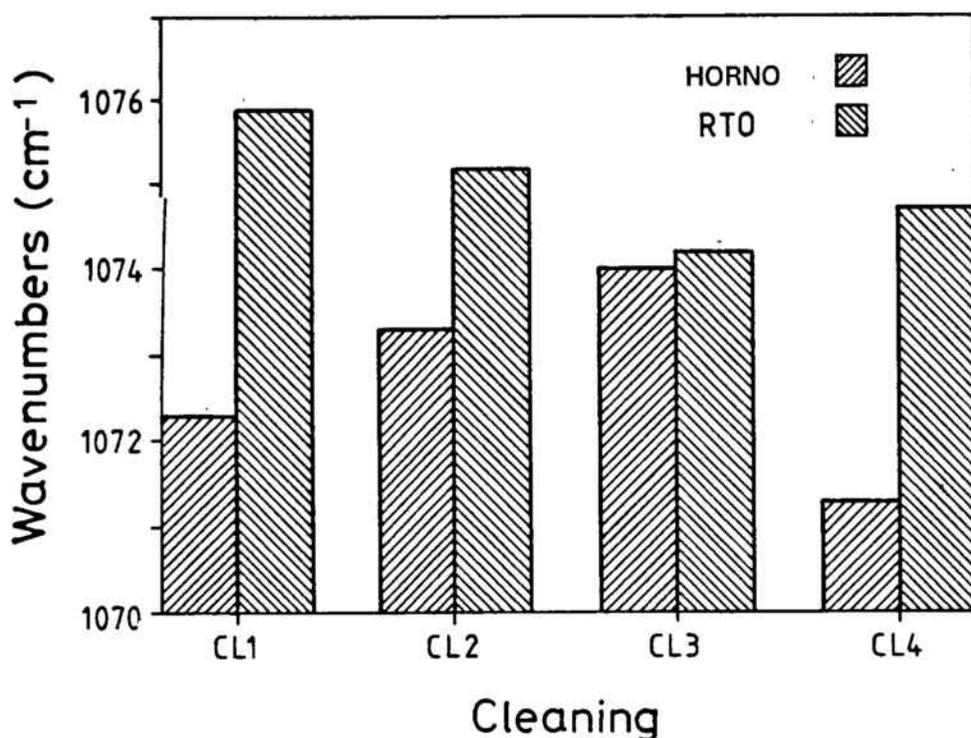


Figura 13. Frecuencia del modo  $TO_3$ , en función de la limpieza. Se dan los datos de las muestras RTO y de las HORNO.

A pesar de que sólo se observan pequeñas variaciones de la posición y la anchura con las limpiezas, las bandas de absorción  $TO_3$  sí muestran una forma claramente diferenciada. Ésto se traduce en una diferente distribución de ángulos de la unidad Si-O-Si, que ha sido observada por otros autores en [37,38] y señalada por nosotros mismos en [35,36]. En este contexto Boyd [37] ha especulado con la presencia de dos componentes diferentes en la banda  $TO_3$ , una de ellas debida únicamente al modo de vibración "stretching" de la unidad Si-O-Si, centrada entre 1045 y 1060  $cm^{-1}$  y con una FWHM de unos 65  $cm^{-1}$ , y una componente más pequeña a unos 1085  $cm^{-1}$  con una FWHM entre 35-40  $cm^{-1}$ . Este autor no asigna explícitamente esta última banda a ningún modo de vibración, pero especula acerca de que pudiera ser debido a átomos de oxígeno doblemente enlazados a un silicio. Apoya esto último con resultados de cálculos teóricos presentes en la bibliografía [39-41], que asignan a esta vibración la frecuencia de 1150  $cm^{-1}$ . Otra posibilidad que se comenta es que la contribución de altas frecuencias sea debida a la existencia de tetraedros con un enlace comprimido (menor distancia Si-O), lo cual conduciría a una relación de 3:1 entre los dos modos.

Con el objetivo de realizar un análisis de la forma del pico hemos desconvolucionado la banda de vibración  $TO_3$  en dos bandas. Las funciones de ajuste que se escogieron para

los picos fueron curvas "mezcla" entre Gaussiana y Lorentziana. La única restricción fue limitar las posiciones de las dos subbandas a los intervalos obtenidos por Boyd. Los mejores ajustes se obtuvieron para curvas con componente de Lorentziana prácticamente nulo. En la figura 14 se presentan dos desconvoluciones que son muestra de los resultados obtenidos. La figura 14.a corresponde a la limpieza CL4 (RCA+HF) y la 14.b a la CL3 (RCA). Tal y como se observa, las muestras con una etapa final de HF aparecen con una componente de altas frecuencias considerablemente más pequeña. Además, esto es así independientemente del tipo de oxidación. El paralelismo observado entre las desconvoluciones de las muestras HORNO y RTO sugiere que son las limpiezas las responsables de las variaciones en la desconvolución de los espectros. Este efecto queda claro si se observa la figura 15, que consiste en un gráfico de barras en el que se ha representado en el eje vertical el cociente de áreas entre las componentes de baja y alta frecuencia. La presencia de componentes de alta frecuencia pequeñas en CL1, CL4 queda reflejada en los valores altos de dicho cociente.

La presencia de componentes de alta frecuencia pequeñas en las muestras con etapa final de HF significa que la distribución de ángulos de enlace es casi una Gaussiana, y por tanto la podemos considerar como más aleatoria. Atendiendo a las hipótesis antes apuntadas, esto significaría una menor presencia de tetraedros distorsionados. Por otro lado, dado que la etapa final de HF elimina prácticamente la capa de óxido nativo remanente del sustrato, parece obvio considerar que la distorsión tiene origen en un crecimiento anómalo como consecuencia de la mayor inhomogeneidad y el mayor número de defectos existentes en el óxido nativo. Asimismo, los valores más pequeños de estrés en las capas que no han sido tratadas con HF, sugieren que las distorsiones actúan de forma que acumulan parte del estrés que en otro caso conduciría a un enlace Si-O-Si más cerrado.

Por último, dado que sólo hemos analizado un único espesor, no podemos señalar si la distorsión presente en las muestras que no han sido tratadas con HF se localiza cerca de la interficie o se distribuye de forma homogénea por toda ella. Más adelante insistiremos en este punto al estudiar las limpiezas HF/H<sub>2</sub>O y HF/Etanol. El análisis XPS que presentaremos permitirá determinar la composición química de la región interfacial. Esto dará información sobre la mayor o menor presencia de una capa de adaptación. Hay que tener en cuenta que estos compuestos contribuyen al espectro de IR con componentes de frecuencias más pequeñas que las del óxido estequiométrico, y por tanto no pueden ser directamente responsables de la componente de altas frecuencias reseñada.

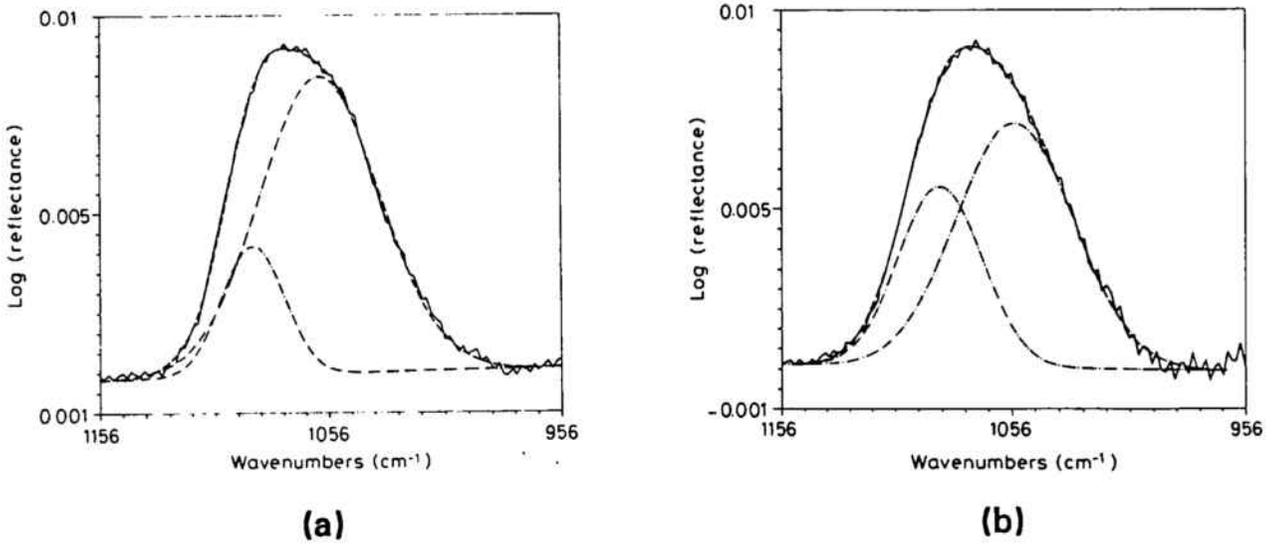


Figura 14. Espectros típicos de desconvolución. La figura a.- corresponde a CL4 (G1CL4A, RCA + HF) y la b.- a CL3 (G1CL3A, RCA). Las limpiezas con un último paso de HF siempre presentan una pequeña componente a altas frecuencias.

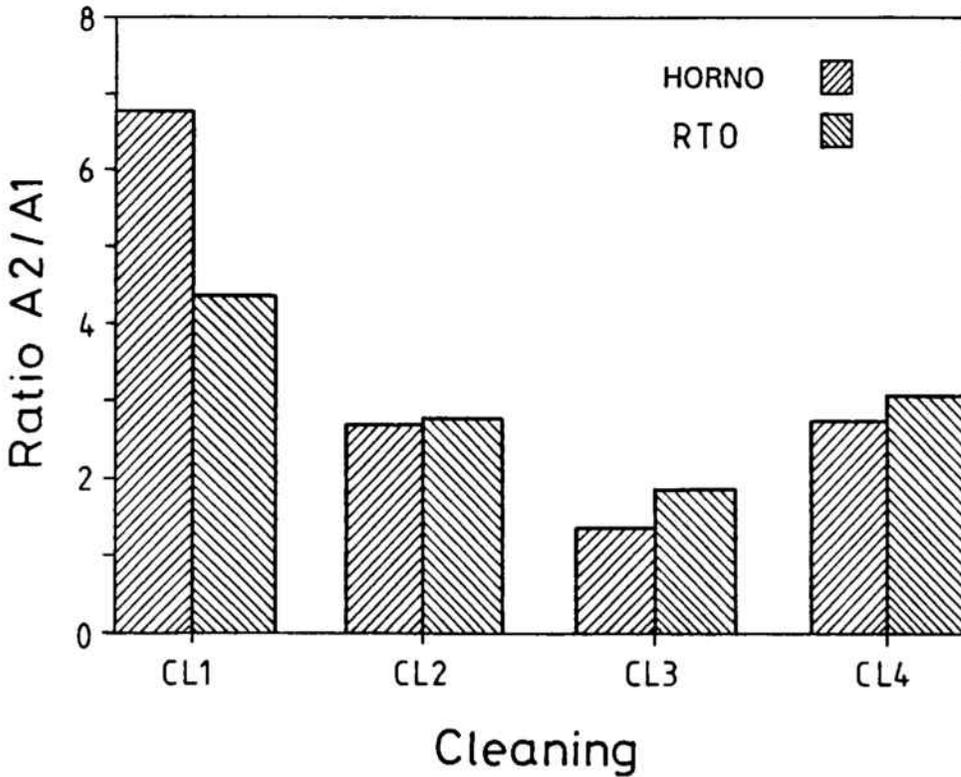


Figura 15. Gráfica de barras en la que se presenta el cociente entre la componente de bajas y altas frecuencias para todas las limpiezas. El paralelismo que se obtiene en las dos oxidaciones indica que la evolución es únicamente debida a las limpiezas.

## **IV.6 DETECCIÓN DEL ESTADO DE OXIDACIÓN DEL SILICIO POR XPS**

### **IV.6.1 Introducción**

La señal fotoelectrónica en la técnica XPS proviene de una estrecha región superficial de unas decenas de Å, y la profundidad máxima alcanzada en el análisis depende de la distancia de escape de los fotoelectrones en el material. Existen corrimientos de energía de los picos observados (en este caso el pico Si 2p) dependiendo del entorno químico del átomo considerado ("Chemical Shift"). Por ejemplo, en el caso del silicio es posible determinar su estado de oxidación a partir de la posición energética del pico 2p.

### **IV.6.2 Medida por XPS de la región de subóxidos en la interficie Si-SiO<sub>2</sub>**

Existen 5 posibles estados de oxidación del silicio. El Si elemental y el SiO<sub>2</sub> se denotan respectivamente como estados Si<sup>0</sup> y Si<sup>+4</sup>. Los estados que llamamos subóxidos se caracterizan por estar el silicio enlazado a 1, 2 ó 3 átomos de oxígeno, y se denotan por estados Si<sup>+1</sup>, Si<sup>+2</sup>, y Si<sup>+3</sup> respectivamente. El espectro XPS del nivel Si 2p en un óxido delgado se caracteriza por dos picos intensos separados aproximadamente unos 4 eV, que corresponden al Si<sup>0</sup> (substrato) y Si<sup>+4</sup> (óxido "bulk") (figura 16a). Se toma como referencia en la escala de energías la posición del substrato (Si<sup>0</sup>), que se sitúa a unos 99.4-99.6 eV. Los óxidos analizados tienen un espesor de 30-40 Å, y la banda del substrato puede ser observada debido a que la longitud de recorrido libre medio de los fotoelectrones en SiO<sub>2</sub> es de unos 37 Å. Si el eje de intensidades (eje y) de la figura 16a se expande, se puede observar la señal de los subóxidos en la región situada entre el substrato y el pico del SiO<sub>2</sub> (figura 16b). Cada una de las bandas señaladas resulta de la convolución de un doblete (Si 2p<sub>3/2</sub> y Si 2p<sub>1/2</sub>) que tiene origen en la interacción spin-órbita. La separación entre las componentes del doblete es la misma en todos los estados de oxidación y se sitúa entre 0.60-0.61 eV [42-45]. La relación de áreas entre las dos componentes es también fija e igual a 2:1. Cada una de las componentes tiene una forma aproximadamente Gaussiana, y por tanto la podemos caracterizar por su posición y su FWHM.

Damos a continuación las energías de enlace de los picos Si 2p<sub>3/2</sub> según su estado de oxidación referidas a las del silicio Si<sup>0</sup> 2p<sub>3/2</sub>, junto con sus anchuras (FWHM). Existen pequeñas diferencias según los autores [42-45], que se sitúan en un margen de un 5% en los corrimientos y de un 10% en las anchuras :

**Capítulo IV. Caracterización de óxidos delgados...**

$\Delta E (\text{Si}^{+4}) = 3.9$	eV	FWHM = 1.5	eV
$\Delta E (\text{Si}^{+3}) = 2.5$	eV	FWHM = 1.0	eV
$\Delta E (\text{Si}^{+2}) = 1.7$	eV	FWHM = 0.9	eV
$\Delta E (\text{Si}^{+1}) = 1.0$	eV	FWHM = 0.7	eV
$\Delta E (\text{Si}^{+0}) = 0.0$	eV	FWHM = 0.6	eV

La presencia de subóxidos en la interficie  $\text{SiO}_2$ -Si sugiere que ésta no es abrupta. El modelo estructural de Pantélides, presentado en I.6, según el cual teóricamente se podía conectar la estructura amorfa del  $\text{SiO}_2$  a la del silicio con menos de una monocapa de transición a base de  $\text{Si}^{+2}$ , no está de acuerdo con los resultados de las concentraciones de subóxidos en la interficie obtenidos por diversos autores [42-44]. Según estos autores citados, existe una capa de subóxidos con una amplitud equivalente a 1-3 monocapas de  $\text{SiO}_2$ . La concentración relativa de subóxidos es diferente según la orientación cristalográfica del sustrato, poniendo en evidencia su dependencia con el arreglo atómico detallado de la interficie (figura 17).

Estos resultados señalados tampoco estarían de acuerdo con el modelo de Ourmazd [20] ya comentado en el apartado de rugosidad de la interficie (apartado IV.3). En efecto, en ese modelo sólo uno de los dos enlaces del silicio superficial está enlazado al  $\text{SiO}_2$  y el otro se enlaza con el Si contiguo en una reconstrucción del tipo  $2 \times 1$ . Esta configuración conlleva a una interficie compuesta exclusivamente por  $\text{Si}^{+1}$ . Tampoco estaría de acuerdo con los resultados citados de XPS el modelo de Ohdomari [21] (apartado IV.3), pues la superficie  $\langle 100 \rangle$  terminada con facetas piramidales  $\langle 111 \rangle$  daría lugar a una interficie abrupta con una monocapa de  $\text{Si}^{+1}$ .

Todavía se podría considerar que defectos comunes como impurezas, vacantes, escalones, etc. darían lugar a la capa de subóxidos detectada. Sin embargo, estas especies sólo podrían dar lugar a la presencia de  $\text{Si}^{+1}$  y  $\text{Si}^{+2}$  pero no a la de  $\text{Si}^{+3}$  [42]. Lo que se deduce de estos análisis de XPS a los que hacemos referencia es que en realidad existe una interficie gradual de entre una y tres monocapas de óxido subestequiométrico, cuya concentración relativa de especies dependería del tratamiento de la superficie del silicio anterior a la oxidación [44,46], de la presencia de rugosidad, del proceso de oxidación llevado a cabo, y de la orientación cristalográfica [42,44].

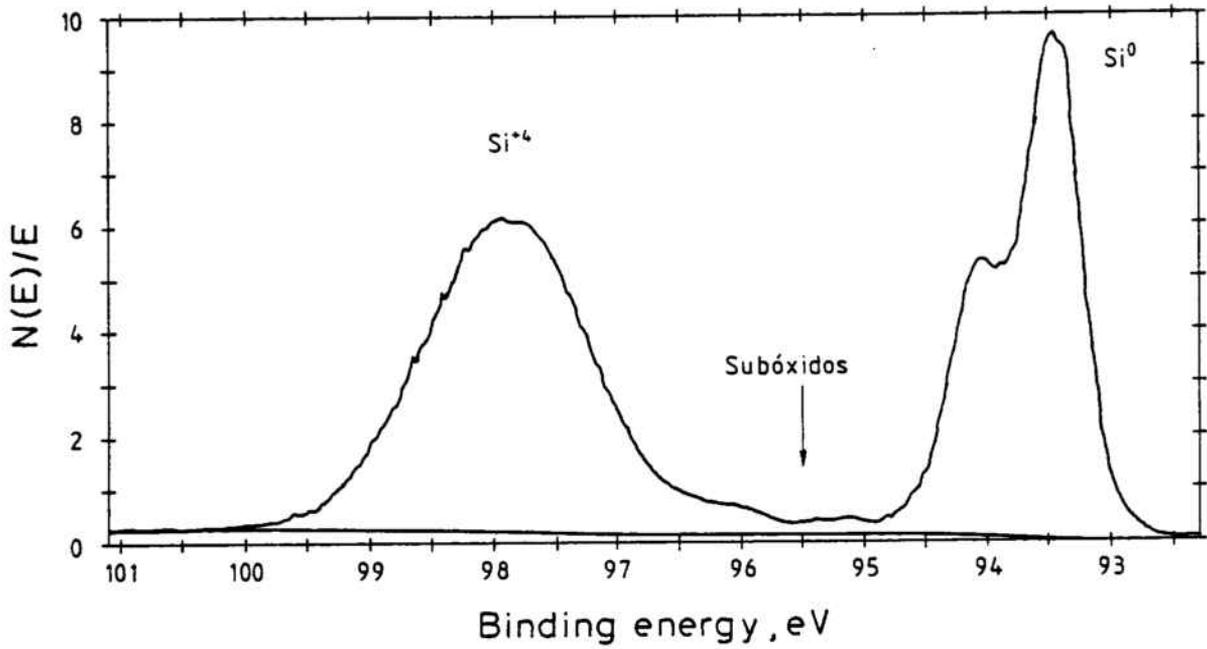


Figura 16. Espectro de XPS de la banda Si 2p, típico de los óxidos delgados analizados (muestra G1CL4A).

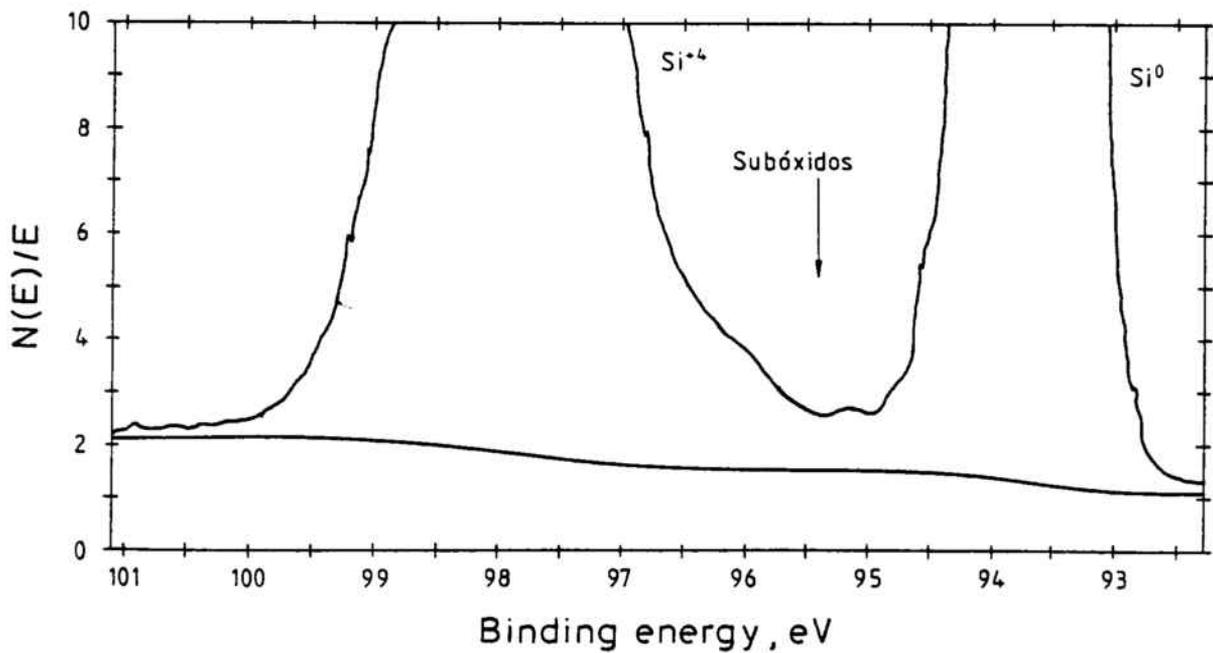


Figura 17.- Expansión del eje de intensidades del espectro anterior, mostrando la región de subóxidos.

El proceso que hemos seguido en la determinación cuantitativa de las diferentes proporciones de subóxidos en la interficie sigue la línea establecida en [42] y es similar al tratamiento de [46]. En primer lugar se sustrae la señal de fondo de los electrones secundarios ("background"). A continuación se descompone la banda Si 2p del sustrato ( $\text{Si}^0$ ) y del óxido ( $\text{Si}^{+4}$ ) en las componentes  $2p_{1/2}$  y  $2p_{3/2}$ , de forma matemáticamente única ya que la relación de intensidades viene dada por la degeneración de los niveles, y es 1:2. La desconvolución de los picos correspondientes a los diferentes subóxidos se realiza por medio de un ajuste por mínimos cuadrados según curvas con posiciones y anchuras que se dejan variar en un pequeño intervalo alrededor de los valores dados anteriormente. La información de concentración total de subóxidos se extrae a partir de el cociente entre el área de la región de subóxidos ( $A^{+n}$ ) y la del  $\text{Si}^0$  ( $A^0$ ). Si suponemos que la región subestequiométrica es delgada y está situada en la región interfacial, la concentración superficial de átomos de  $\text{Si}^{+n}$  ( $n_s^{+n}$ ) se deduce a partir de la siguiente expresión [46] :

$$R_0^{+n} = \frac{A^{+n}}{A^0} \approx K^{+n} \frac{t}{l} (\text{sen}(\theta))^{-1} = \frac{n_s^{+n}}{l_{\text{Si}2p}^{\text{cr}} n_{\text{Si}}^{\text{cr}}} (\text{sen}(\theta))^{-1} \quad (11)$$

donde  $l_{\text{Si}2p}^{\text{cr}}$  es el recorrido libre medio de los fotoelectrones en el silicio (27 Å),  $\theta$  es el ángulo de "take off",  $n_{\text{Si}}^{\text{cr}}$  es la densidad volúmica de átomos de Si en el cristal,  $t$  es el espesor de la capa donde está presente el subóxido,  $l$  es el recorrido libre medio en esta capa, y  $K$  es una constante para cada especie. Los espectros se tomaron bajo 4 ángulos, 15, 25, 45 y 65°, de forma que el resultado de concentración se deduce de una regresión lineal de la ecuación (11).

El espesor aproximado de la región de transición,  $t$ , se puede deducir también de la ecuación (11). Aunque no conocemos con exactitud el factor  $K$ , éste varía poco con los cambios estructurales [46], estando los valores típicos comprendidos entre 0.5 y 0.67. Por otro lado,  $l$  es menor que el valor típico del  $\text{Si}^{+4}$  (36 Å), valor que nos permitirá obtener una cota inferior de la amplitud  $t$  de la región de subóxidos.

### IV.6.3 Resultados y discusión

El aparato utilizado en las medidas es un Perkin Elmer PHI 5500. Se han analizado según el procedimiento anteriormente expuesto las muestras HORNO sin recocido de las 4 limpiezas CL1, CL2, CL3 y CL4. Previamente al análisis de XPS, todas ellas se

adelgazaron hasta un espesor de unos 30-35 Å mediante ataque químico con HF. Un ajuste típico de subóxidos es el que se muestra en la figura 19, donde aparecen señaladas las curvas que ajustan los estados  $\text{Si}^{+1}$ ,  $\text{Si}^{+2}$  y  $\text{Si}^{+3}$ . Las concentraciones superficiales obtenidas de cada una de las especies, así como la concentración total ( $\text{Si}^{+1} + \text{Si}^{+2} + \text{Si}^{+3}$ ) y la cota de espesor mínimo se expresan en la gráfica 18 y en la tabla XIV.

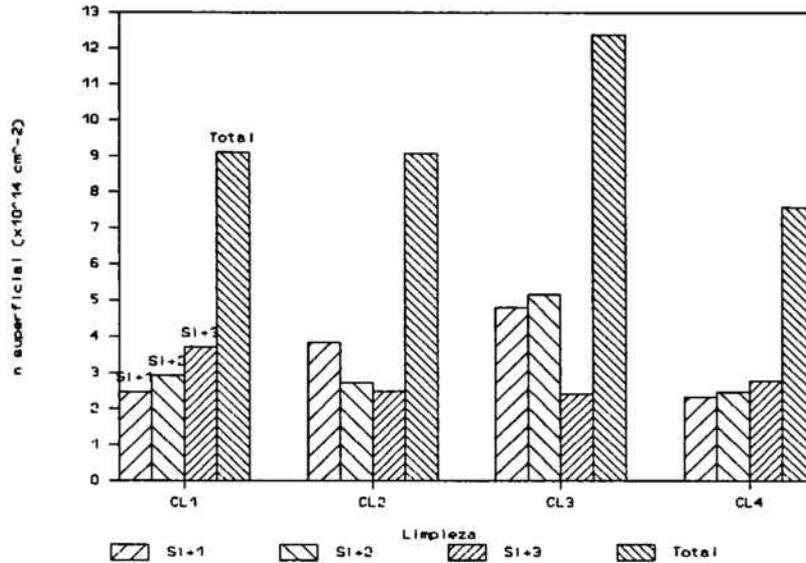


Figura 18. Concentración superficial de las diferentes especies en la región cercana a la interficie, parametrizada para las diferentes limpiezas.

Muestra	$\Sigma n_s^{+i}$ ( $\text{cm}^{-2}$ )	Cota espesor(Å)
G1CL1A	$9.1 \times 10^{14}$	3.6
G1CL2A	$9.0 \times 10^{14}$	3.6
G1CL3A	$1.3 \times 10^{15}$	5.0
G1CL4A	$7.7 \times 10^{14}$	3.0

Tabla XIV. Concentración total de subóxidos en la interficie y cota de espesor mínimo de la región, determinados en las muestras HORNO para cada una de las limpiezas CL1, CL2, CL3 y CL4.

La concentración de  $\text{Si}^{+3}$  resulta depender muy poco del tipo de limpieza, al contrario que las especies  $\text{Si}^{+1}$  y  $\text{Si}^{+2}$ . De hecho, como la especie  $\text{Si}^{+3}$  está más alejada de la interficie y constituye la transición al óxido "bulk", debe sentir menos influjo del arreglo detallado de la interficie. Las componentes  $\text{Si}^{+1}$  y  $\text{Si}^{+2}$  son predominantes en la limpieza

RCA (CL3), menores en las limpiezas con un paso de HF CL1 y CL2, y mucho menores en la limpieza RCA + HF (CL4). La concentración total de subóxidos también resulta ser considerablemente más pequeña en las muestras que han sido sometidas a una etapa con HF, y especialmente la muestra CL4.

En base a esto y a la cota de espesor mínimo de la región interfacial (tabla XIV), se confirma que limpiezas con una etapa final de HF presentan una interficie con una región de adaptación más estrecha y con menor concentración de subóxidos. Esta circunstancia estaría relacionada con la componente Gaussiana dominante en el modo  $TO_3$  (y pequeña componente de altas frecuencias) que todas estas muestras presentaban en los análisis de infrarrojo. Una menor zona de subóxidos parece producir una mayor homogeneidad y simetría en la distribución de enlaces de todo el resto de la capa. No obstante, estos resultados parecen estar en contradicción con los de microscopía electrónica, donde se establecía una mayor rugosidad de las muestras que habían sufrido una última etapa a base de HF. Dejando de lado la imprecisión inherente a las micrografías TEM, podemos indicar que la rugosidad observada nada tiene que ver con la región de transición referida al estado de oxidación del Si, pues las especies de subóxidos no son observables por microscopía. Por último, la concentración total de  $SiO_x$  se sitúa alrededor de  $10^{15}$  átomos/cm<sup>2</sup> (mayor en el caso RCA), valor que está en buen acuerdo con el obtenido por Pantelides y Long para una interficie abrupta según el modelo CNR ([1.61]).

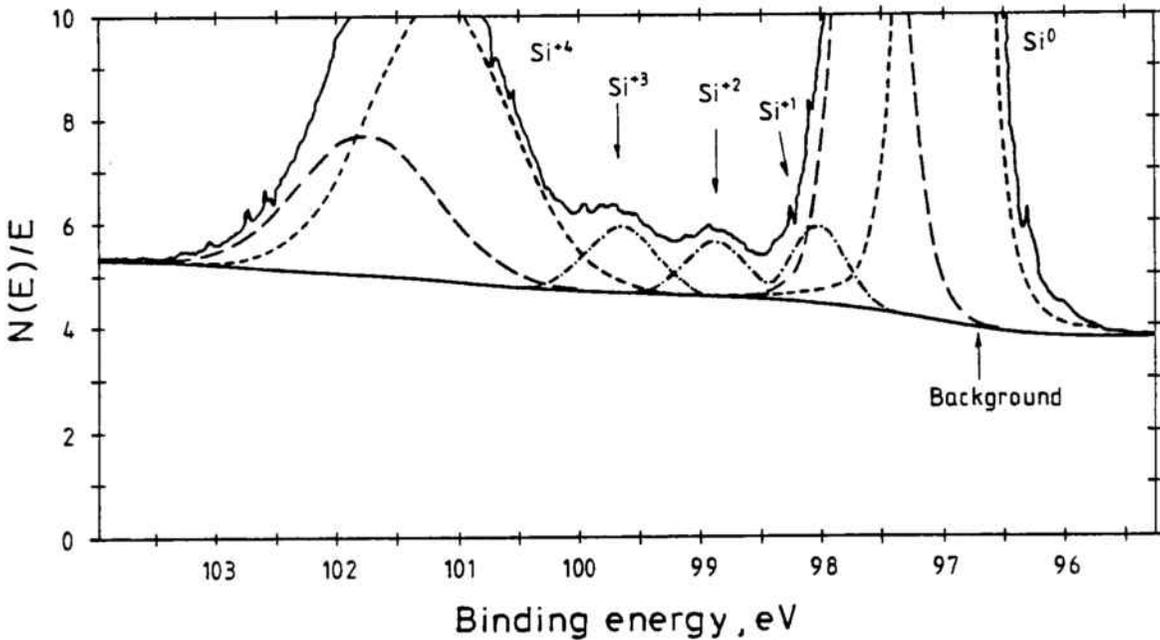


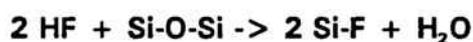
Figura 19. Ajuste de los dobletes del sustrato y óxido, así como de los subóxidos de la región interfacial (muestra G1CL2A).

## **IV.7 ANÁLISIS DE LA LIMPIEZA BASADA EN UN ÚLTIMO PASO CON HF DILUIDO EN ETANOL : CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DEL SILICIO Y ESTRUCTURAL Y ELÉCTRICA DEL ÓXIDO**

### **IV.7.1 Introducción**

Las soluciones de HF más comúnmente utilizadas para eliminar los óxidos de superficie son las soluciones acuosas que ya hemos estudiado o las soluciones tampón a base de  $\text{NH}_4\text{F}$  o  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Después de atacar la oblea con estas soluciones, la superficie del silicio deviene hidrofóbica y marcadamente resistente a la oxidación. Durante largo tiempo se pensó que la pasivación de la superficie del silicio era debida únicamente a la presencia de enlaces terminales de flúor [9,47]. No obstante, el flúor es una especie minoritaria en la superficie [56,57], y es la terminación de H la que explica porqué estas superficies son hidrofóbicas y no reactivas cuando se exponen a la atmósfera. Si la superficie estuviese realmente terminada con enlaces Si-F sería hidrofílica.

Parte de la confusión acerca de la terminación con F después de un ataque con HF tiene su origen en que la disolución del  $\text{SiO}_2$  conduce automáticamente a una superficie con enlaces Si-F según la reacción :



Esto realmente ocurre así al principio, pero la reacción de superficie es algo más complicada. La molécula de HF en la disolución permanece en buena parte no disociada en iones [48]; su disolución en agua no es consecuencia del carácter iónico sino de su gran polaridad<sup>1</sup>. Esta molécula puede insertarse fácilmente (barrera de activación pequeña) entre el Si y el O del enlace Si-O. Esta inserción queda facilitada por el hecho de que el enlace Si-O es también muy polar. Entonces, el átomo de H positivamente cargado ( $\text{H}^+$ ) se asocia con el átomo de O negativamente cargado, y el átomo de F ( $\text{F}^-$ ) se asocia con el silicio positivo del enlace Si-O. Esto libera  $\text{H}_2\text{O}$  en la solución y deja un enlace terminal Si-F en la superficie. El enlace Si-F es el más fuerte conocido, con una energía de unos 6 eV. La energía de enlace Si-H es de sólo 3.5 eV, y esta es la razón por la cual se llegaba a la

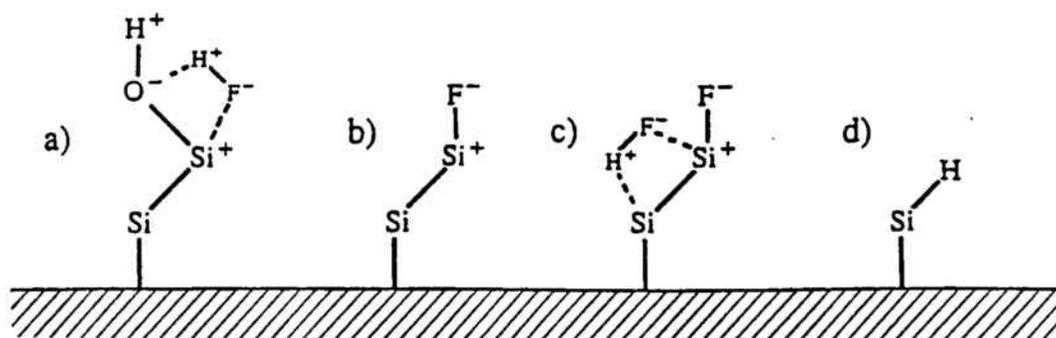
---

<sup>1</sup> En efecto, el HF disuelto en agua es un ácido muy débil. La constante de disociación es  $7.2 \times 10^{-4}$ , cuando para el HCl por ejemplo es del orden de  $10^7$ . En disolución forma complejos de tipo dímero  $\text{H}_2\text{F}_2$ . El hecho de que ataque al  $\text{SiO}_2$  no es por su carácter de ácido sino que está relacionado con el pequeño tamaño de la molécula y su carácter marcadamente polar.

conclusión de que la superficie se pasivaba con flúor.

Ubara y colaboradores [48] fueron los primeros que propusieron un mecanismo alternativo. El enlace Si-F es aún más marcadamente polar que el propio enlace Si-O dada la gran diferencia de electronegatividad entre los dos átomos. El enlace de Si-F, en principio terminal, produce una polarización del enlace Si-Si más próximo, permitiendo que el HF ataque este enlace según se ilustra en la figura 20. En este caso, serían liberadas especies  $\text{SiF}_x$  a la solución, dejando la superficie terminada con Si-H (figura 20). Estos conceptos básicos fueron confirmados mediante cálculos teóricos de orbitales moleculares por Trucks et al. [50]. En estos cálculos encontraron una energía de activación de aproximadamente 1 eV para reacciones de este tipo.

Se podría pensar ahora en cuál sería la razón para que la molécula de HF no siguiera atacando el silicio. En efecto, la ausencia de transferencia de carga en un enlace del tipo Si-H (no polar) conduce a una energía de activación de la reacción de 1.6 eV, lo que indica que la reacción directa (1 eV) está más favorecida energéticamente. Es decir, una vez que el F ha sido eliminado totalmente de la superficie, ésta queda totalmente pasivada y se para el ataque del HF. La conclusión que se puede extraer de aquí es simple : el HF ataca especies polares, y es mucho menos efectivo en el ataque a especies no polares.



**Figura 20. Mecanismo propuesto en [48] según el cual la superficie del silicio queda pasivada por enlaces terminales de Si-H.**

Higashi e Hirose [9,48] han demostrado experimentalmente mediante análisis con FTIR-ATR que la pasivación de superficies de silicio se produce en realidad por diferentes configuraciones mono, di y trihidrido. Los experimentos han sido realizados en obleas  $\langle 111 \rangle$  prácticamente planas a nivel atómico, después de haber crecido y atacado un

óxido de sacrificio. También observan que la terminación ideal monohidrido puede conseguirse variando el pH de la solución tampón de HF utilizada y sólo en superficies planas. Sin embargo, en superficies más rugosas como la <100>, o en superficies con defectos y terrazas, existe presencia de terminación con enlaces Si-F como se deduce de experimentos con XPS. Todo parece indicar que la terminación única con enlaces Si-H sólo se produce en superficies que son planas a nivel atómico, y que son estas superficies las más resistentes a la oxidación.

Teniendo en cuenta estos resultados, M. Hirose et al. [9,51] han propuesto un modelo para los primeros estadios de la oxidación del silicio en superficies libres de óxido, según el cual ésta se produce "capa a capa" (figuras 21a y 21b). La oxidación comenzaría en "lugares reactivos" ("reactive sites") como escalones, defectos, rugosidades, etc., y se propagaría paralelamente a la superficie. Hasta que no se completase una de las capas no se iniciaría la oxidación de la siguiente. Estos lugares reactivos no estarían pasivados por enlaces terminales Si-H sino por Si-F, dependiendo entonces el recubrimiento de flúor de las rugosidades y escalones a nivel atómico. Estos lugares serían energéticamente más favorables para la pasivación con Flúor. El papel de los enlaces terminales de F, como se deduce de la figura 21, sería el de retrasar la oxidación. Por tanto, en superficies relativamente rugosas es conveniente que la disolución empleada produzca un recubrimiento de F suficiente para retrasar la oxidación. En superficies planas el recubrimiento de F sería pequeño, pero la pasivación con enlaces Si-H sería suficiente para que no se produjese oxidación. Es importante señalar que la misma disolución de HF puede modificar la rugosidad de la superficie dependiendo de su pH. En efecto, en los resultados de Microscopía Electrónica encontrábamos una mayor rugosidad en la interficie de las muestras cuyo último tratamiento había sido un ataque con una disolución de HF (no tamponada).

Mucho se ha especulado también acerca de la influencia del posterior enjuague con agua desionizada [9,48,52]. La reacción que se produce entre los enlaces terminales de F, H y el agua son las siguientes :



Resulta evidente que el tratamiento con agua produce una eliminación de los enlaces terminales de F en los lugares reactivos, y de H en el resto, facilitando por tanto la

oxidación. En la figura 22 se pueden ver los resultados de Hirose del recubrimiento de F en función de la concentración de HF, parametrizados para diferentes tiempos de lavado en agua. Después las reacciones anteriores, existe la posibilidad de formación de unidades Si-O-Si por sustitución del hidrógeno en la unidad OH o invasión del oxígeno en unidades del tipo Si-SiH con desprendimiento de H<sub>2</sub>. En este proceso, la interficie sufre un incremento de rugosidad por la formación de burbujas de hidrógeno que quedan adheridas a la superficie durante el proceso de limpieza e impiden un ataque homogéneo de la disolución.

*En consecuencia, para conseguir una superficie mejor pasivada es necesario utilizar disoluciones que no provoquen un aumento de la rugosidad microscópica y evitar un excesivo contacto con el agua.*

La limpieza con HF/Etanol que analizamos aquí es una buena candidata a producir una buena pasivación de la superficie del silicio. Se evita al máximo el contacto con el agua, y además se elimina el posterior enjuague. Éste último no es necesario desde el momento en que la superficie resultante del proceso de limpieza es perfectamente hidrofóbica, con lo que no quedan restos de disolución.

El estudio que aquí presentamos se basa en el análisis de la superficie obtenida después de los dos procesos de limpieza CL4 y CL5, utilizando para el análisis químico la técnica XPS, y los resultados se discuten teniendo en cuenta el análisis de elipsometría. La rugosidad de la superficie ha sido determinada a partir de la microscopía de fuerzas atómicas. La calidad estructural de las capas de óxido crecidas posteriormente se considera a partir de los resultados de espectroscopía infrarroja. Se presentan también en la discusión resultados de medidas eléctricas en capacidades realizadas con estos óxidos. Los resultados que presentamos a este respecto han dado lugar a las publicaciones [61-64].

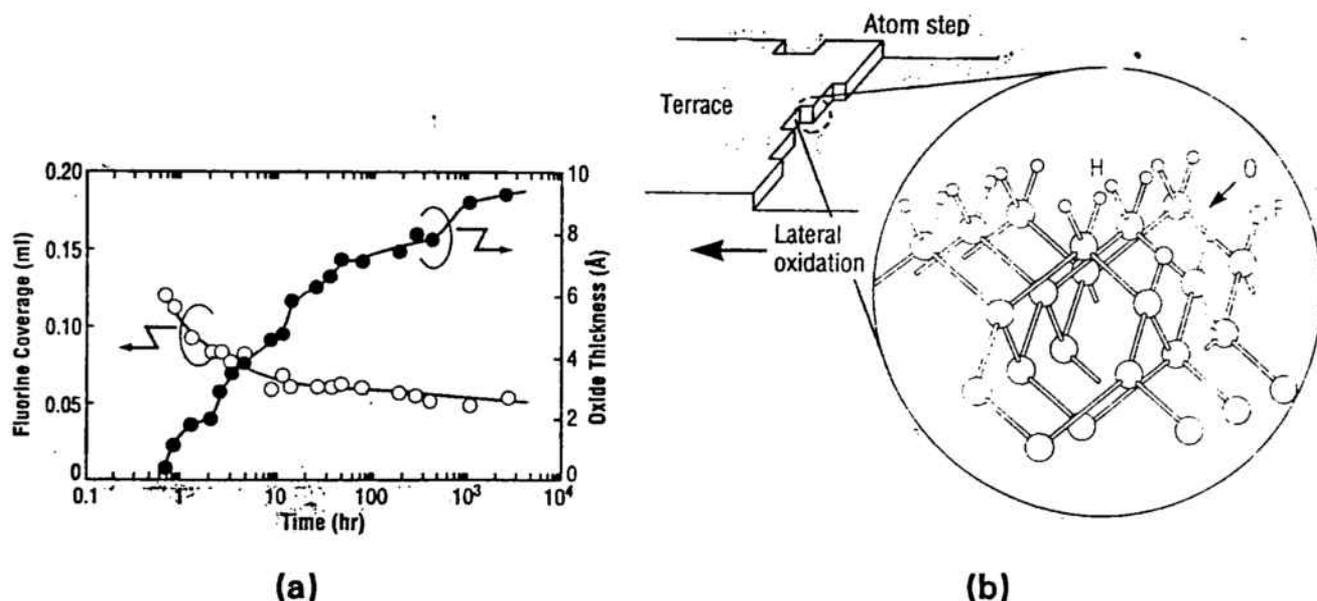


Figura 21. a.- Oxidación paso a paso de la superficie del silicio. Los "plateaus" del espesor en función del tiempo apoyan esta teoría. El recubrimiento de Flúor disminuye con el tiempo. b.- Oxidación lateral a partir de escalones o rugosidades.

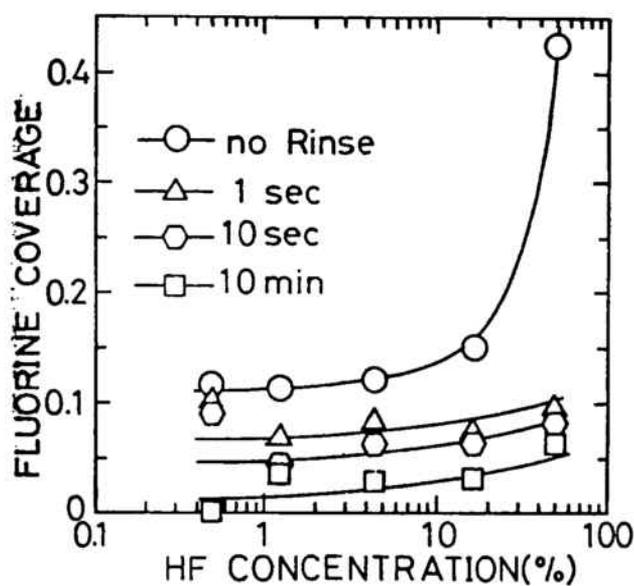


Figura 22. Recubrimiento de Flúor como función de la concentración de HF, parametrizado para diferentes tiempos de enjuague en agua.

**IV.7.2 Muestras analizadas y equipos experimentales utilizados**

Han sido consideradas en este análisis dos grupos de muestras :

a.- En primer lugar las muestras que hemos etiquetado anteriormente como grupo 2. El proceso completo a que han sido sometidas consiste en una limpieza previa del tipo CL1 para un desengrase de la superficie y la eliminación de restos orgánicos. Posteriormente las muestras fueron oxidadas a 1150 °C en O<sub>2</sub> seco para crecer una capa gruesa de 3500 Å de SiO<sub>2</sub>. A esta capa se le llama de "sacrificio", pues se ataca inmediatamente en una disolución tampón de HF. El crecimiento de esta capa deja después del ataque una superficie de silicio mucho menos rugosa e imperfecta que la presente en las obleas comerciales tal y como se reciben [52,53]. Posteriormente, como se indica en el proceso CL5, se procede a una limpieza RCA y se dividen las muestras en dos subgrupos. Las muestras del primero de ellos se sumergen en una solución HF/H<sub>2</sub>O 1:10 durante 30 min. a 20 °C, y posteriormente se enjuagan en agua desionizada. Las obleas del segundo de los subgrupos se limpian de forma similar, pero en una solución de HF/Etanol 1:10 y sin posterior enjuague. Después de este proceso se procedió al crecimiento de una capa de óxido delgado a 900 °C en O<sub>2</sub> seco con dos tiempos de oxidación diferentes : 60 y 150 min., se consiguen capas de unos 60 y 100 Å respectivamente. Tal y como se indica en la tabla II del principio del capítulo, algunas de ellas fueron recocidas a 1050 °C y después procesadas para la obtención de capacidades MOS. Los experimentos realizados en este grupo de muestras (grupo 2A) permitirán comparar las dos limpiezas.

b.- Para estudiar la influencia del arreglo de los átomos de silicio en la superficie, y con la presencia de un mayor número de terrazas, se seleccionaron muestras de silicio con diferentes orientaciones cristalinas. Las orientaciones son : <100>, <810>, <911> y <811>. Son las muestras que pertenecen al grupo 2B, y en las que sólo se realizó el análisis superficial.

La superficie del silicio y el óxido delgado crecido han sido caracterizados mediante:

- Elipsometría a 405 nm. con un equipo RUDOLPH AUTO ELII
- Microscopía de fuerzas atómicas (AFM) con un Nanoscope II microscope
- XPS con un Perkin Elmer 5500 XPS utilizando radiación AlK $\alpha$

- FTIR con BOMEM DA3 y BOMEM MB-120 equipado con un microscopio infrarrojo

Las medidas eléctricas de las capacidades se han realizado con :

- Un analizador de impedancias HP 4284

- Medidas de I-V y de inyección de corriente con un analizador HP 4145

### IV.7.3 Caracterización de la superficie del silicio en las muestras 2A

Los resultados de elipsometría de la superficie del silicio se muestran en la figura 23. Los conjuntos de puntos corresponden a series de medidas temporales en un mismo punto de la oblea (evolución vertical) y medidas en diferentes puntos de la oblea. Se presenta en la gráfica los resultados de los dos ángulos elipsométricos delta y psi. El triángulo negro corresponde al resultado teórico del silicio y la curva dibujada corresponde a la evolución teórica de los valores de los ángulos conforme se considera un óxido ideal ( $n = 1.47$ ) con diferentes espesores sobre la matriz de silicio. Los resultados de la limpieza HF/H<sub>2</sub>O se sitúan consistentemente en la parte baja de la gráfica y podemos considerar para ellos un espesor entre 12 y 15 Å. Por el contrario, el espesor obtenido en las obleas limpiadas con HF/Etanol lo podemos considerar situado en el rango 2-3 Å. Estos valores obtenidos por nosotros son similares a los obtenidos por E.A. Irene y colaboradores [54].

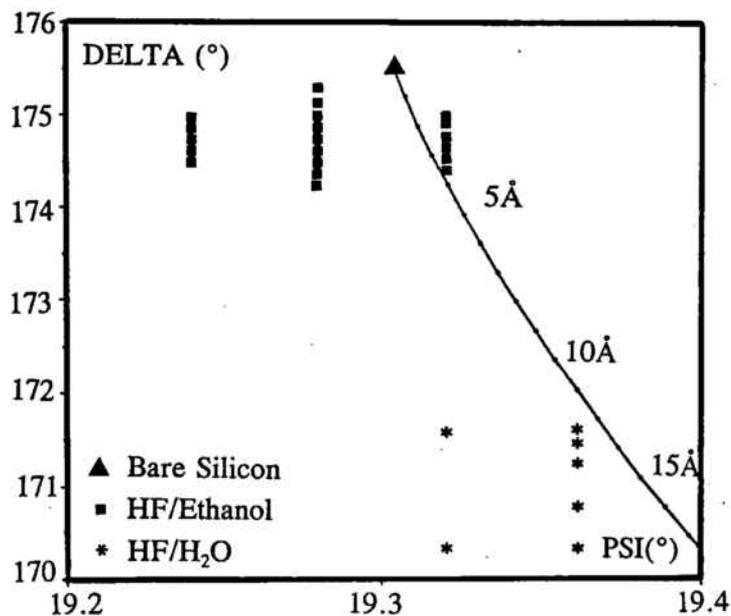
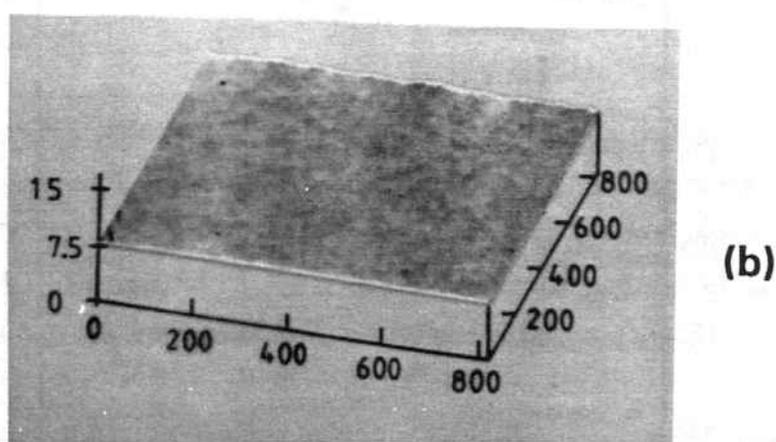
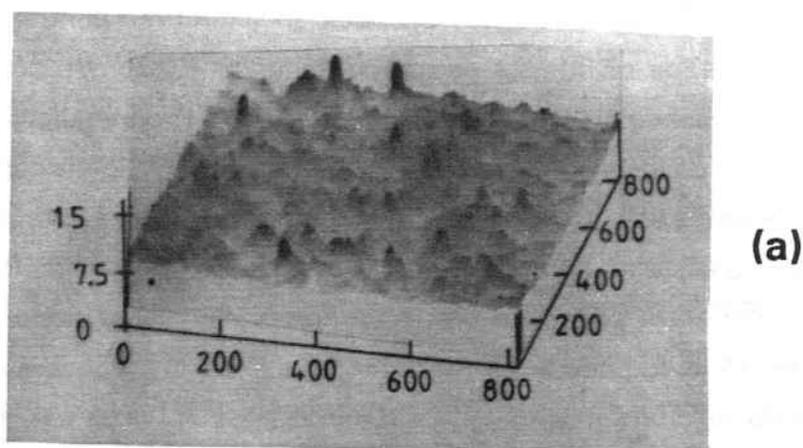


Figura 23. Resultados de elipsometría de la superficie del silicio. La explicación se da en el texto.

No se observan cambios en la señal elipsométrica durante más de 15 min. después del proceso de limpieza. En el caso (HF/Etanol) la capa es del orden o menos que una monocapa (de  $\text{SiO}_2$  equivalente), siendo en el caso HF/ $\text{H}_2\text{O}$  de 4-5 monocapas.

La morfología de la superficie, vista por el microscopio de fuerzas atómicas, se presenta en la figura 24. Una reducción drástica de la rugosidad se produce como resultado de la limpieza HF/Etanol. El área que abarca la fotografía es de  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ , y se han realizado análisis en diferentes puntos de cada oblea y en diferentes obleas similares. El resultado que se muestra es típico de todas nuestras observaciones. Resulta por tanto evidente que evitando el contacto de la superficie con el agua se retrasa la oxidación y se disminuye de forma importante la rugosidad.



**Figura 24. Micrográficas AFM de la superficie del silicio después de a.- la limpieza HF/ $\text{H}_2\text{O}$  y b.- la limpieza HF/Etanol. En el primer caso la rugosidad es mucho más importante.**

Los espectros de XPS de la superficie del silicio justo después del proceso de limpieza han sido cuantificados de acuerdo con la "teoría de la monocapa" [47,55]. La concentración superficial de Flúor se obtiene después de integrar el pico F1s y con la intensidad obtenida  $N_F$  se efectúa el cociente con la intensidad  $N_{Si}$  del pico Si2p correspondiente a una monocapa de silicio  $\langle 100 \rangle$ . Se tienen en cuenta las secciones eficaces de ionización  $\sigma_F$  y  $\sigma_{Si}$ , así como los factores de sensibilidad del espectrómetro  $S_F$  y  $S_{Si}$ . Entonces, el recubrimiento de Flúor  $\Theta$  viene dado por el cociente,

$$\Theta = \frac{N_F / \sigma_F S_F}{N_{Si} / \sigma_{Si} S_{Si}} \quad (12)$$

El grosor promedio de óxido  $d_{ox}$  viene dado por la integración a todo el espesor de la capa de la intensidad fotoelectrónica  $N_{ox}$  del pico Si2p del óxido :

$$d_{ox} = \lambda_{ox} \cos \theta \ln \left( k \frac{N_{ox}}{N_{Si}} + 1 \right) \quad (13)$$

donde  $\lambda_{ox}$  es la profundidad de escape de los fotoelectrones Si2p del  $SiO_2$  (25 Å), y el valor constante  $k = 2.086$  se estima a partir de las densidades atómicas del Si y del  $SiO_2$  y de las profundidades de escape de los fotoelectrones en los dos materiales.

En la figura 25 se dibujan los espectros típicos obtenidos en todo el rango espectral, después de las limpiezas HF/H<sub>2</sub>O y HF/Etanol. Se observan las líneas 2p y 2s del silicio y con menor intensidad los picos de C, O, y F como contaminantes. Se aprecian importantes diferencias entre las dos limpiezas :

- i.- El recubrimiento de C es de 0.63 Å en el caso de HF/Etanol y de unos 4 Å en el caso de HF/H<sub>2</sub>O. La contaminación de la superficie es mucho mayor por tanto en el segundo caso.
- ii.- La señal de oxígeno referida a la señal del silicio varía de un 3.7 a un 6 %.
- iii.- El recubrimiento de flúor de la superficie, después de hacer la conversión a monocapas resulta ser de 0.125 en HF/Etanol y 0.045 en HF/H<sub>2</sub>O.

Todos los resultados son consistentes en señalar el bajo nivel de contaminación que se alcanza después de la limpieza con etanol. Además, aspecto muy importante, la señal

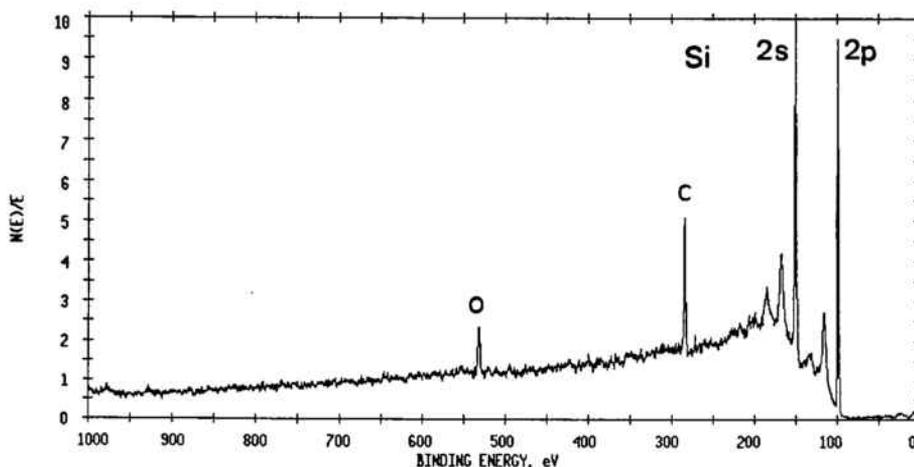
**Capítulo IV. Caracterización de óxidos delgados...**

de oxígeno observada en las obleas HF/Etanol cambia muy lentamente con el tiempo de exposición al ambiente, lo que indica un retardo de la oxidación. También el recubrimiento de flúor evoluciona mucho más lentamente en estas obleas.

También existe un buen acuerdo con previos análisis de espectroscopía Auger en muestras similares [12] (figura 26). Se observa en estos espectros la práctica ausencia de oxígeno después del tratamiento con HF/Etanol, así como una disminución acusada del pico correspondiente al carbono.

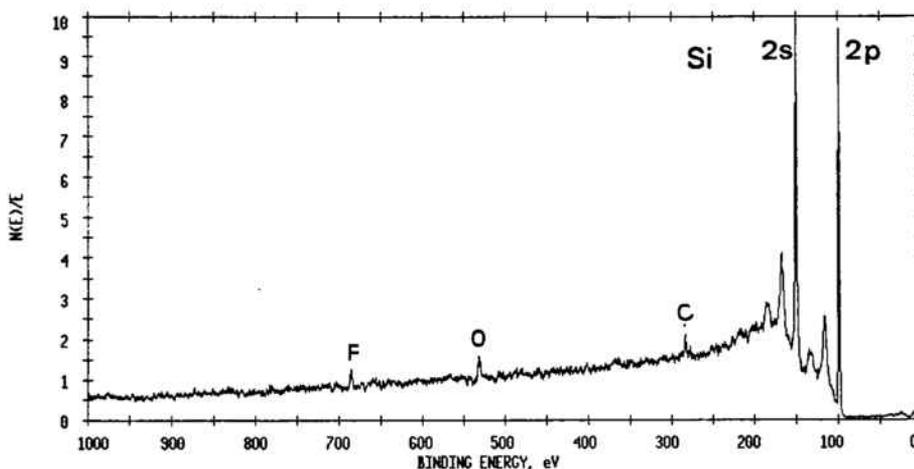
Capítulo IV. Caracterización de óxidos delgados...

ESCA SURVEY 4/9/92 ANGLE= 45 deg ACO TIME=3.33 min  
FILE: cla2gn01 Si(100) 102HF-Water ap3 350W 45d OIII minimum  
SCALE FACTOR= 3.316 k c/s, OFFSET= 0.200 k c/s PASS ENERGY= 46.950 eV Al 350 W



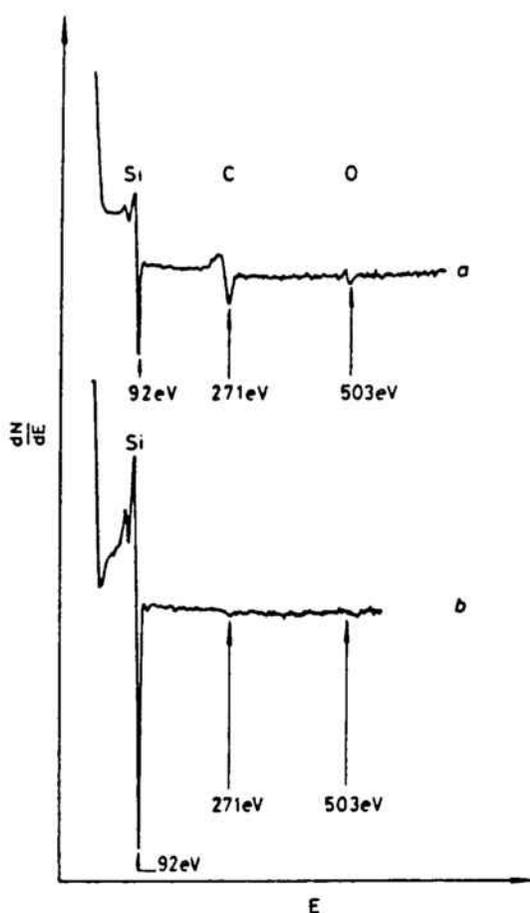
(a)

ESCA SURVEY 4/8/92 ANGLE= 45 deg ACO TIME=3.33 min  
FILE: nte2gn451 Si(001) 102HF-ethanol 45d 350W ap3 OIII small  
SCALE FACTOR= 3.716 k c/s, OFFSET= 0.162 k c/s PASS ENERGY= 46.950 eV Al 350 W



(b)

Figura 25. Espectros XPS a.- de la superficie sometida a la limpieza HF/H<sub>2</sub>O y b.- HF/Etanol. Se observa un aumento del recubrimiento de F y una disminución de los picos de O y de C.



*Figura 26. Espectros Auger del silicio sometido al tratamiento a.- HF/H<sub>2</sub>O y b.- HF/Etanol. En este último caso se observa una disminución drástica de las contribuciones de C y de O.*

#### IV.7.4 Caracterización de la superficie del silicio en las muestras 2B

Los resultados presentados en el apartado anterior han sido obtenidos en obleas con orientación  $\langle 100 \rangle$  y para muestras en las que se ha crecido previamente un óxido de sacrificio con el objetivo de conseguir una superficie libre de escalones y rugosidades. En los substratos 2B no se ha crecido ningún óxido de sacrificio. Por otro lado, el procedimiento de limpieza en este caso ha sido únicamente el HF/Etanol. Las comparaciones pertinentes se harán tomando como referencia las obleas  $\langle 100 \rangle$  del grupo anterior (2A).

El grosor equivalente de óxido en estas muestras es mayor que el de la  $\langle 100 \rangle$  HF/Etanol del grupo 2A. El recubrimiento de F depende de la orientación cristalina : desde

0.24 monocapas de la muestra  $\langle 100 \rangle$  de este grupo hasta las 0.48 monocapas de la oblea con orientación  $\langle 811 \rangle$ . El recubrimiento es casi el doble que en las obleas con óxido de sacrificio, pues para ellas teníamos 0.125 monocapas en orientación  $\langle 100 \rangle$ .

Las superficies de las muestras con índices altos están formadas por facetas con orientación  $\langle 100 \rangle$  que siguen la orientación de corte mediante terrazas. Esto significa que la densidad de escalones (steps) será mayor en estos casos y también la presencia de rugosidad a nivel atómico. El aumento observado con el grado de orientación corrobora que el F permanece en estas zonas, que son químicamente reactivas.

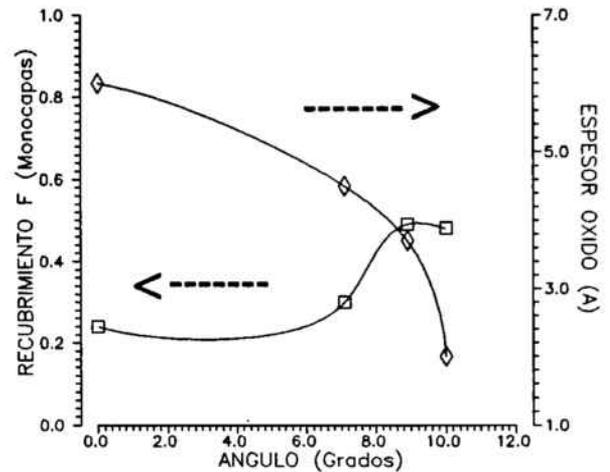


Figura 27. Recubrimiento de F y espesor equivalente de óxido en función del ángulo de la dirección cristalográfica.

En la tabla XV se dan los valores numéricos del recubrimiento de F y el grosor equivalente de óxido de todas las orientaciones. El corrimiento relativo del pico Si2p del óxido nativo observado está relacionado también con el estrés en la capa. El corrimiento es menor conforme el ángulo de la orientación cristalográfica aumenta con respecto a la dirección  $\langle 100 \rangle$ , indicando menor tensión ("mismatch density" es más pequeña en planos con índices mayores). En la figura 27 aparece el recubrimiento de F y el espesor de óxido como función del ángulo de la dirección cristalográfica.

Orient.	Rec. F Monocapas	d óxido (Å)	$\Delta E_B$ (eV)	$\alpha$ (°)
$\langle 100 \rangle$	0.24	6.0	4.30	0.0
$\langle 810 \rangle$	0.30	4.5	4.10	7.1
$\langle 911 \rangle$	0.49	3.7	3.99	8.9
$\langle 811 \rangle$	0.48	2.0	3.88	10.

Tabla XV. Recubrimiento de F, espesor de óxido equivalente, corrimiento de pico en el óxido y ángulo de la dirección cristalográfica para las diferentes obleas analizadas.

#### IV.7.5 Caracterización eléctrica de los óxidos delgados

Inmediatamente después de la oxidación, algunas de las obleas fueron procesadas para la obtención de estructuras MOS. Se depositó en la superficie del óxido un motivo de cromo de unos 2000 Å por evaporación, con el fin de delimitar las capacidades. El óxido de la cara posterior de las obleas se atacó y a continuación se evaporó una capa de aluminio. Finalmente se hizo un recocido de las obleas a 450 °C.

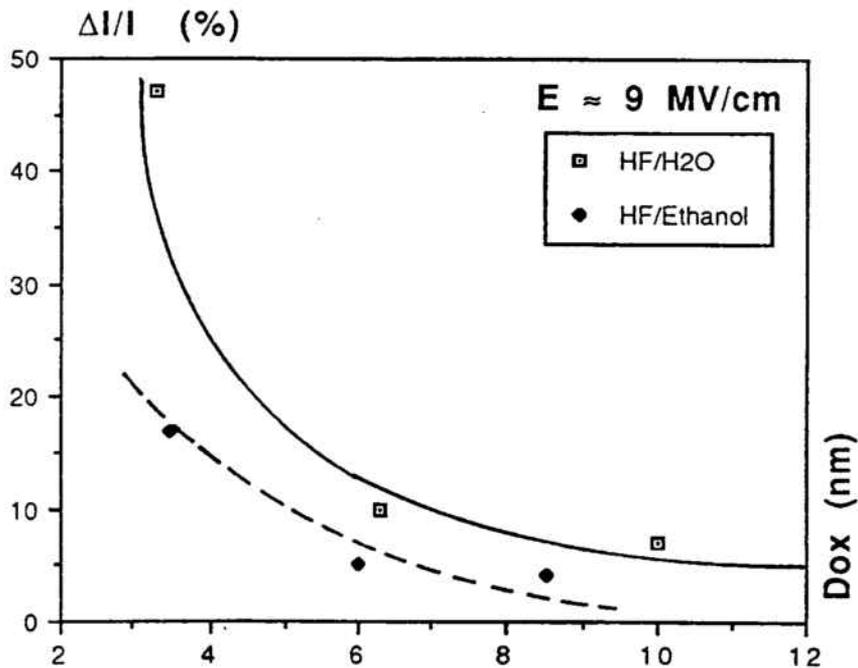
Medidas C-V a frecuencias de 1 MHz y 1 KHz permitieron conocer el espesor de la capa de óxido y la densidad de estados interfaciales a través de un procedimiento estándar [58]. Los resultados de muestras más delgadas [12] muestran que se obtiene una mayor uniformidad en el espesor después del tratamiento con HF/Etanol : más del 75 % de las medidas dan un espesor que se sitúa en un rango de 2 Å, menos de una monocapa de SiO<sub>2</sub>. La densidad de estados interfaciales obtenida es del orden de 10<sup>11</sup> cm<sup>-2</sup> eV<sup>-1</sup> en el centro de la banda prohibida, y no se observan variaciones significativas entre los dos tipos de limpiezas.

Se midieron las curvas I-V de las capacidades para un elevado número de muestras en cada oblea. El efecto más importante de la limpieza HF/Etanol es el de una reducción drástica de la dispersión de las curvas. Esta reducción es más importante en las muestras más delgadas. La dispersión relativa de las curvas se cuantificó para las muestras HF/H<sub>2</sub>O y las HF/Etanol en función del espesor del óxido para un campo eléctrico de unos 900 MV/cm (figura 28). Una dispersión pequeña de las curvas I-V significa una buena uniformidad de los parámetros que controlan la conducción, además de una distribución similar a lo largo de la escala de dimensiones del dispositivo estudiado (área igual a 40 μm x μm). En el caso donde se aplica la conducción de tipo Fowler-Nordheim (capas mayores de 50 Å), las curvas I-V de las obleas limpiadas con HF/Etanol pueden ser casi idealmente ajustadas en base a los espesores obtenidos en las medidas C-V [59]. Como la capacitancia y la corriente no tienen la misma dependencia con el espesor, éste está en favor de un grosor uniforme a lo largo del área del dispositivo.

Otros resultados ya publicados [59,60] muestran que la mejora en la dispersión de las curvas tiene su origen en la reducción de las corrientes parásitas a campos bajos, lo cual podría estar asociado con caminos de conducción localizados con una barrera metal-semiconductor pequeña. Además, las curvas I-V correspondientes a las muestras HF/Etanol son prácticamente las mismas que las HF/H<sub>2</sub>O menos conductoras, y por otro lado, con

campos altos, se aplica en los dos casos una ley de Fowler-Nordheim con una altura de barrera de 3 eV. A corrientes bajas, y en el caso de la muestras HF/H<sub>2</sub>O, la corriente total parece estar dominada por corrientes de exceso. La mejora en la reproducibilidad de las curvas es claramente una consecuencia de la reducción de la rugosidad de la superficie del silicio.

Otro efecto del tratamiento con HF/Etanol es el aumento de la tensión de ruptura de las capas de óxido. La figura 29 muestra la carga inyectada antes de la ruptura  $Q_{BD}$  en función de la corriente inyectada. Un claro incremento de  $Q_{BD}$  a campos bajos puede ser interpretado como un decrecimiento de la contribución de los defectos locales, en consistencia con los resultados mencionados arriba.



**Figura 28. Dispersión de las curvas C-V para un campo eléctrico  $E$  de unos 9 MV/cm en función del espesor del aislante. Se dan los resultados de las muestras tipo HF/H<sub>2</sub>O y HF/Etanol.**

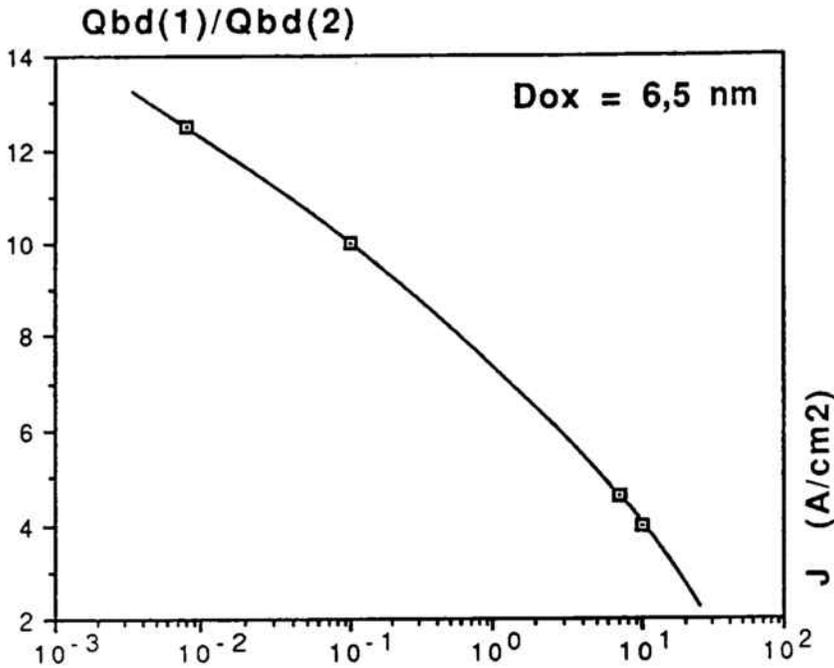


Figura 29. Cociente entre la carga inyectada en "breakdown" en capacidades tipo HF/Etanol ( $Q_{bd}(1)$ ) con respecto a las capacidades HF/H<sub>2</sub>O ( $Q_{bd}(2)$ ) en función de la corriente inyectada.

#### IV.7.6 Caracterización estructural por FTIR

La caracterización mediante espectroscopía infrarroja se ha llevado a cabo de forma similar que en casos anteriores. Como ya hemos hecho notar, los recocidos de 30, 60 y 120 min. tienen el mismo efecto y dan lugar a espectros muy parecidos. Para simplificar, consideraremos el espectro promedio de los 3 tiempos de recocido. En la desconvolución los consideraremos por separado, por si es posible detectar alguna diferencia de forma entre unos y otros. En fin, etiquetaremos NR60 y R60 a las muestras de 60' de oxidación no recocida-recocida y NR150, R150 a las de 150' de oxidación. En las tablas XVI y XVII damos los resultados del análisis espectral y del cálculo de deformaciones y tensiones.

La evolución de los valores de tensión promedio con el espesor y con la temperatura de recocido han sido ya discutidos en apartados anteriores, y nos centraremos aquí únicamente en la comparación entre las dos limpiezas. Las diferencias observadas entre las dos limpiezas HF/H<sub>2</sub>O y HF/Etanol son aún menores, como cabía esperar, que entre las otras limpiezas (CL1-CL4). La única tendencia que se observa es un mayor estrés y una mayor dispersión angular en las muestras HF/H<sub>2</sub>O no recocidas. Estas pequeñas diferencias

resultan amplificadas en las muestras más delgadas debido a efectos de la proximidad de la interficie.

Clave	$\kappa(\text{cm}^{-1})$	FWHM( $\text{cm}^{-1}$ )	$\kappa_T(\text{cm}^{-1})$	E(-10 <sup>3</sup> )	$\sigma_i(-10^3 \text{d}/\text{cm}^2)$	$\Delta\theta/\theta$
WA-NR60	1066.0	74.0	1064.5	12.98	4.02	21.69/139.67
ET-NR60	1067.0	73.0	1065.5	12.05	3.74	21.55/139.97
WA-R60	1072.0	70.0	1070.5	7.42	2.30	21.44/141.47
ET-R60	1071.7	71.7	1070.2	7.70	2.39	21.91/141.38

Clave	$\kappa(\text{cm}^{-1})$	FWHM( $\text{cm}^{-1}$ )	$\kappa_T(\text{cm}^{-1})$	E(-10 <sup>3</sup> )	$\sigma_i(-10^3 \text{d}/\text{cm}^2)$	$\Delta\theta/\theta$
WA-NR15	1069.0	75.0	1067.5	10.20	3.16	22.46/140.56
ET-NR15	1069.0	74.5	1067.5	10.20	3.16	22.32/140.56
WA-R15	1076.0	70.3	1074.5	3.71	1.14	22.22/142.71
ET-R15	1075.7	70.0	1074.2	3.99	1.24	22.07/142.62

**Tablas XVI y XVII. Valores de la frecuencia de absorción del  $\text{TO}_3$ , anchura a media altura, deformación, esfuerzo, ángulo y dispersión angular de la unidad Si-O-Si para las muestras HF/ $\text{H}_2\text{O}$  y HF/Etanol de 60' y 150' de oxidación.**

Aun siendo las posiciones y anchuras de las curvas bastante similares, la forma de las mismas no lo es. Investigaremos la modificación en la forma de la banda  $\text{TO}_3$  a partir de la desconvolución del pico en dos bandas de tipo Gaussiano<sup>1</sup>. El procedimiento es el mismo que se expuso con ocasión de la desconvolución de los espectros de las limpiezas del grupo 1.

<sup>1</sup> La componente Lorentziana en todas las desconvoluciones que hemos realizado resulta ser prácticamente 0. Ésto es un resultado interesante, ya que en sólidos amorfos se puede considerar que los picos resultan ensanchados por el desorden. En el cuarzo cristalino los picos tienen un componente Lorentziano importante.

Nuestro primer propósito es comparar los resultados de la desconvolución entre estas muestras y las del grupo 1. Los resultados del cociente entre las componentes de baja y alta frecuencia (L/H) resultaban ser consistentemente mayores en las muestras que habían sido tratadas con un último paso de HF (3-7 frente a 1-2.5). En el caso de las limpiezas HF/H<sub>2</sub>O y HF/Etanol los resultados son los siguientes :

H <sub>2</sub> O 60 min. oxidación ( $\approx 55 \text{ \AA}$ )	-----> L/H = 6.0
Et. 60 min. oxidación ( $\approx 55 \text{ \AA}$ )	-----> L/H = 2.9
H <sub>2</sub> O 150 min. oxidación ( $\approx 100 \text{ \AA}$ )	-----> L/H = 7.2
Et. 150 min. oxidación ( $\approx 100 \text{ \AA}$ )	-----> L/H = 5.4

Como vemos, estos resultados son consistentes con los anteriores, lo que nos confirma en la presencia de pequeñas componentes de alta frecuencia en los espectros de muestras que han sido tratadas con un último paso de HF. Sin embargo, de estos últimos valores se puede concluir que la desconvolución no sólo depende del tipo de limpieza, sino también del espesor de las muestras. En efecto, todas las muestras delgadas, tanto las recocidas como las no recocidas presentan cocientes más bajos, y por tanto componentes de alta frecuencia relativamente más grandes que las muestras gruesas.

Cuando se comparan las intensidades de las bandas de alta frecuencia en valor absoluto se observa un hecho muy significativo : son prácticamente iguales en muestras con el mismo tratamiento, entre las que sólo cambia el espesor; el cambio de intensidad que existe en la banda TO<sub>3</sub> se debe casi exclusivamente a la componente de bajas frecuencias. Este hecho importante refuerza la hipótesis de que la zona distorsionada depende de la limpieza, se sitúa cerca de la interficie y por tanto no modifica su magnitud con el espesor. Esta zona sería mucho más pequeña en las muestras con un último paso de HF.

Otra circunstancia significativa aparece cuando representamos los cocientes en función de la temperatura de recocido (figuras 30a y 30b). Existe un paralelismo entre las gráficas de 60' y 150' de oxidación, los resultados de las muestras recocidas son muy similares, y se sitúan en un intervalo situado a valores más pequeños del cociente L/H. El valor límite de recocido es más pequeño en las muestras delgadas. La disminución del cociente L/H con el recocido parece indicar un crecimiento aparente de la componente de altas frecuencias. Antes, que sólo hemos considerado óxidos no recocidos, hemos establecido que dicha componente estaría relacionada con la existencia de una zona

distorsionada en el óxido. Parece un poco sorprendente, por tanto, que el recocido incrementa la distorsión estructural en la capa de óxido. No obstante, se ha de tener en cuenta que la desconvolución es tan sólo una herramienta matemática que nos permite analizar la forma del pico y evaluar si esta es más o menos gaussiana. Entonces, diferentes mecanismos físicos pueden dar origen a descomposiciones con relaciones L/H parecidas.

En el caso de las muestras recocidas se ha de considerar que se produce una disminución acusada del estrés promedio de la capa (que se refleja en el incremento del máximo de absorción). Sin embargo, el valor de estrés en la interficie, como ya hemos comentado anteriormente, es el mismo, y se produce en la capa un incremento del gradiente cerca de ella. Es decir, lo que antes del recocido era un gradiente pequeño (toda la capa con valores altos de estrés), ahora se convierte en dos regiones diferenciadas por los valores de dicho gradiente (ver capítulo I). Este hecho introduce en la banda de absorción una deformación, de manera que la región con valores reducidos de estrés se incrementa, y por tanto también lo hacen las altas frecuencias, reduciéndose la relación L/H. Como se observa en la figura 30, la relación L/H no depende de la limpieza después del recocido, y esto reafirma que el tratamiento térmico elimina las distorsiones estructurales inherentes al proceso de crecimiento. En resumen, el menor gradiente de estrés que existe en las muestras no recocidas posibilita observar mejor los efectos del crecimiento (muestras no recocidas con el mismo estrés promedio pueden presentar relaciones L/H muy diferentes).

Con el propósito de analizar con más detalle la forma de las bandas, las hemos tratado como si de distribuciones de probabilidad se tratase : las hemos normalizado a 1, y hemos calculado los diferentes momentos centrales de la distribución, que para una distribución  $D(\kappa)$  se definen de la siguiente manera :

$$m_i = \int_{-\infty}^{\infty} (\kappa - \bar{\kappa})^i D(\kappa) d\kappa \quad (14)$$

En esta fórmula  $\kappa$  es la esperanza de la variable o el momento de 1<sup>er</sup> orden. Los momentos de 2<sup>o</sup>, 3<sup>er</sup> y 4<sup>o</sup> orden se expresan típicamente en términos de los siguientes parámetros :

$$\text{Desviación estándar} \quad \sigma_p = \sqrt{m_2} \quad (15)$$

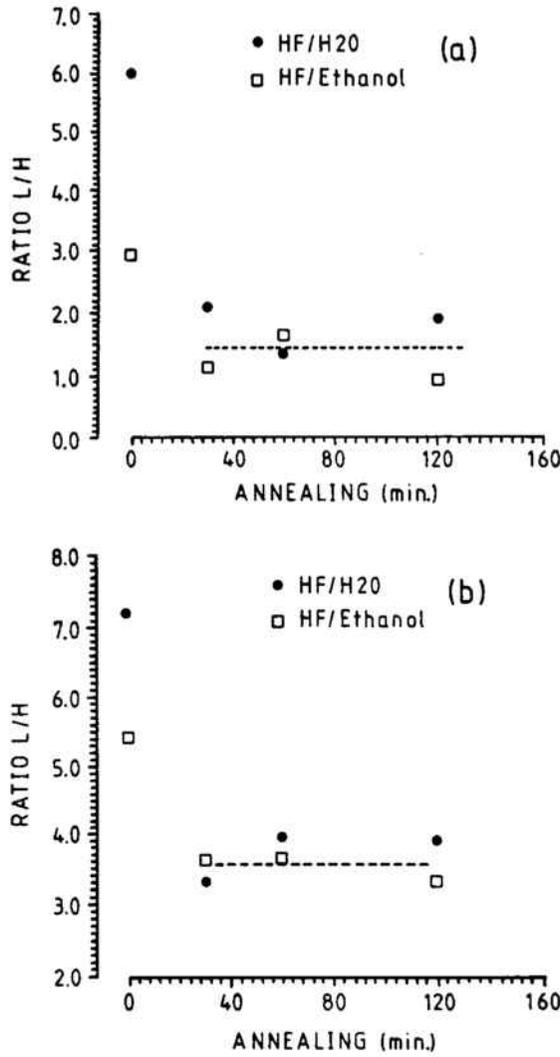


Figura 30. Cociente de áreas de las componentes bajas/altas frecuencias después del proceso de desconvolución. a.- Muestras 60' oxidación (55 Å) b.- Muestras 150' oxidación (105 Å).

**Asimetría** 
$$\gamma = \frac{m_3}{\sigma_p^4} \quad (16)$$

Si  $\gamma > 0$ , la distribución posee una rama larga a la derecha de  $\kappa$  y a la inversa si  $\gamma < 0$ . El coeficiente de exceso o kurtosis se define de la siguiente manera :

**Kurtosis** 
$$\beta = \frac{m_4}{\sigma_p^4} \quad (17)$$

$\beta$  es una medida de la esbeltez ( $\beta > 0$ ) o aplastamiento ( $\beta < 0$ ) respecto a la campana de

Gauss, para la que  $\gamma=0$  y  $\beta=0$ . Los resultados del cálculo de momentos se resumen en la tabla XVIII.

De la comparación entre limpiezas se deduce una conclusión interesante : la asimetría de las curvas es similar, pero la kurtosis es mayor en las muestras HF/Etanol no recocidas. Esto significa que son más aplastadas con respecto a la gaussiana. Estas diferencias desaparecen cuando se efectúa el recocido, siendo los valores muy similares para una limpieza y otra.

Clave	$\sigma_p$	$\gamma$	$\beta$
WA-NR60	26.1	-0.14	-0.50
ET-NR60	26.3	-0.13	-0.58
WA-R60	26.0	-0.24	-0.40
ET-R60	25.9	-0.23	-0.42
WA-NR15	25.5	-0.15	-0.46
ET-NR15	25.7	-0.15	-0.52
WA-R15	24.7	-0.25	-0.40
ET-R15	24.5	-0.24	-0.40

Tabla XVIII. Desviación típica, asimetría y kurtosis de las bandas  $TO_3$  de las muestras del grupo 2, HF/ $H_2O$  y HF/Etanol de 60 y 150 min. de oxidación.

Por otro lado, las muestras recocidas son claramente más asimétricas. Matemáticamente, tanto un incremento de la asimetría como de la kurtosis producen desconvoluciones con dos gaussianas en lugar de una, y por tanto, tendencia a cociente L/H menores. En resumen, podemos indicar que las limpiezas HF/ $H_2O$  y HF/Etanol producen distribuciones tetraédricas ligeramente distintas, y estas diferencias desaparecen con el tratamiento térmico.

### IV.7.7 Caracterización XPS de los óxidos delgados

El análisis XPS ha sido realizado mediante la técnica ARXPS (Angle Resolved XPS). Consiste en la medida del espectro XPS de la muestra bajo diferentes ángulos de salida de los fotoelectrones ("take off angle"). Esto permite un análisis más preciso de la concentración de subóxidos, y da también idea de su concentración en profundidad. Ello es debido a que el camino recorrido por los fotoelectrones en la muestra es mayor cuanto mayor es el ángulo con respecto a la normal.

El análisis de los resultados muestra que el espesor promedio de las especies subestequiométricas es de 2 monocapas en el caso de los óxidos HF/Etanol, en contraste con 3 monocapas en el caso de HF/H<sub>2</sub>O. Esto está de acuerdo con una capa de transición más pequeña en el primer caso, y con la presencia de mayor rugosidad en las muestras HF/H<sub>2</sub>O. El mayor espesor de la capa subestequiométrica obtenida respecto a los resultados reportados en el apartado IV.6 puede estar relacionado con la menor temperatura de crecimiento del óxido de las muestras que se estudian aquí.

Además, la concentración de los diferentes subóxidos cambia con el tipo de tratamiento. Las muestras tratadas con HF/Etanol presentan una mayor proporción de Si<sup>+1</sup>, dato que es indicativo de una interficie más abrupta y una tendencia al crecimiento epitaxial siguiendo el patrón del sustrato. Sin embargo, unos pocos Å más allá de la interficie se recuperaría la estequiometría.

Si comparamos todos los resultados que hemos ido exponiendo acerca de las limpiezas y los óxidos delgados, podemos concluir que el óxido nativo y la calidad de la superficie juegan un papel importante en la construcción de la red amorfa del óxido térmico. Una etapa final de HF favorece el crecimiento de un óxido con una distribución de ángulos de enlace más gaussiana; los tetraedros de dicha estructura no estarían distorsionados, aunque sí sometidos a un estrés promedio más elevado que en las otras limpiezas sin HF. La limpieza HF/Etanol reduce aún más la zona de adaptación entre el óxido y el sustrato, lo cual también se traduce en ligeras modificaciones de la distribución angular.

El recocido elimina todas las desigualdades estructurales antes señaladas, aunque como hemos visto, sí se observan características eléctricas disímiles. Los resultados apuntan a que las causas son :

**Capítulo IV. Caracterización de óxidos delgados...**

**a.-** Los de óxidos crecidos a la misma temperatura y sometidos al mismo proceso de recocido son estructuralmente iguales y sólo se diferencian en cuanto a la morfología detallada de la interficie (zona de subóxidos y rugosidad). Este hecho concuerda con los trabajos reportados por Ohmi [

**b.-** Las modificaciones estructurales presentes antes del recocido y debidas al crecimiento, originadas por distintas condiciones iniciales de la superficie serían la causa de una mayor o menor creación de defectos puntuales en el óxido, los cuales incidirían en las características eléctricas. Estas distorsiones estarían preferentemente localizadas en la región cercana a la interficie.

## **IV.8 REFERENCIAS**

- [1] J. Ruzylo, Preoxidation surface treatments in thermal oxidation of silicon, en "*The Physics and Chemistry of SiO<sub>2</sub> Interface*", C.R.Helms and B.E.Deal editores, Plenum Press, New York, USA (1988).
- [2] M. Heyns, C. Hassenak, R. de Keersmaecker, R. Falster, The impact of Si-surface characteristics on MOS device field, en "*Semiconductor cleaning technology, 1989*", J. Ruzillo y R.E. Novak editores, The Electrochem. Soc., Pennington NJ, USA, (1990).
- [3] M. Miyawaki, S. Yoshitake, T. Ohmi, IEEE Trans. on Electron Dev. Lett, EDL 11, 10, 448 (1990).
- [4] I.G. Mc Gillivray, J.M. Robertson, A.J. Walton, en "*Semiconductor Silicon 86*", H.R.Huff, T. Abe y B. Kolbesen editores, The Electrochem. Soc., Pennington, NJ, USA (1986).
- [5] J.P. Gambino, J.N. Nguyen, B. Cunningham, J.F. Shepard, Dielectric breakdown of SiO<sub>2</sub> grown on rough Si surfaces, en "*The Physics and Chemistry of SiO<sub>2</sub> and the Si- SiO<sub>2</sub> Interfaces*", C.R. Helms y B.E. Deal, editores, Plenum Press, New York, USA (1988).
- [6] G. Gould, E.A. Irene, J. Electrochem. Soc., **134**, 1031 (1987).
- [7] J.M. Delarios, C.R. Helms, D.B. Kao, B.E. Deal, Appl. Surf. Sci, **30**, 17 (1987).
- [8] J.M. Delarios, D.B. Kao, C.R. Helms, B.E. Deal, Appl. Phys. Lett., **54**, 715 (1989).
- [9] M. Hirose, T. Yasaka, M. Takamura, S. Miyazaki, Sol. Sate Technol., Diciembre de 1991, pp 43-48.
- [10] T. Sakurai, H. Hagstrum, Phys. Rev. B, **14**, 1593 (1976).
- [11] A. Ermolieff, F. Martin, A. Amouroux, S. Marthon, J.F.M. Westendorp, Semicond. Sci. Technol., **6**, 98 (1991).
- [12] J.L. Prom, J. Castagne, G. Sarrabayrouse, A. Muñoz-Yague, IEE Proc., Part I, **135**, 20 (1988).
- [13] J.L. Prom, P. Morfouli, K. Kassmi, G. Pananatzakis, G. Sarrabayrouse, IEE Proc., Part G, **138**, 321 (1991).
- [14] R.A.B. Devine, J. Electronic Mat., **19**, 1299 (1990 =).
- [15] H. Fukuda, A. Uchiyama, T. Hayashi, T. Iwabuchi, S. Ohno, Jap. J. of Appl. Phys., **29**, L137 (1990).
- [16] C. d'Anterrosches, J. Microsc. Spectrosc. Electron., **9**, 147 (1984).
- [17] J.J. Chen, T. Sugano en "*The Physics of SiO<sub>2</sub> and its interfaces*", editado por S.T. Pantelides, Pergamon Press, NY (1978).
- [18] J. Blanc, C.J. Buiochi, M.S. Abrahams, W.E. Ham, Appl. Phys. Lett., **30**, 120

- (1977).
- [19] O.L. Krivanek, T.T. Sheng, D.C. Tsui, Appl. Phys. Lett., **32**, 437 (1978).
- [20] A. Ourmazd, P.H. Fuoss, J. Bevk, J.F. Morar, Appl. Surf. Sci., **41/42**, 365 (1989).
- [21] H. Akatsu, I. Ohdomari, Appl. Surf. Sci., **41/42**, 357 (1989).
- [22] S.M. Goodnick, D.K. Ferry, C.W. Wilmsen, Z. Liliental, D. Fathy, O.L. Krivanek, Phys. Rev. B, **32**, 8171 (1985).
- [23] A.H. Carim, R. Sinclair, J. Electrochem Soc., Marzo 1987, pp 741-746.
- [24] G. Charitat, A. Martínez, J. Appl. Phys., **55**, 909 (1984).
- [25] P. Lange, J. Appl. Phys., **66**, 201 (1989).
- [26] J.T. Fitch, G. Lucovsky, E. Kobeda, E.A. Irene, J. Vac. Sci. Technol., **B7**, 153 (1988).
- [27] J.T. Fitch, C.H. Bjorkman, G. Lucovsky, F.H. Pollak, X. Yin, J. Vac. Sci. Technol. B, **7**, 775 (1989).
- [28] E. Kobeda, E.A. Irene, J. Vac. Sci. Technol. B, **4**, 720 (1986).
- [29] E.A. Irene, E. Tierney, J. Angilello, J. Electrochem. Soc., **129**, 2594 (1982).
- [30] Varios, "*Properties of Silicon*", EMIS Datareview Series núm 4, INSPEC, Londres (1988).
- [31] R.L. Mozzi, B.E. Warren, J. Appl. Cryst., **2**, 164 (1969).
- [32] R.W.G. Wyckoff en "*Crystal Structures*" Vol. 1, Interscience, Nueva York (1963).
- [33] C.H. Bjorkman, J.T. Fitch, G. Lucovsky, Appl. Phys. Lett., **56**, 1983 (1990).
- [34] L. Fonseca, Tesis Doctoral, Bellaterra, Julio de 1992.
- [35] B. Garrido, J. Samitier, J.R. Morante, L. Fonseca, F. Campabadal, Appl. Surf. Science, **56-58**, 861 (1992).
- [36] B. Garrido, L. Fonseca, J. Samitier, F. Campabadal, J.R. Morante, XXIII Biental de la R.S.E.F., Valladolid (1991).
- [37] W. Boyd, Appl. Phys. Lett., **51**, 418 (1987).
- [38] S. Hayashi, S. Tanimoto, K. Yamamoto, J. Appl. Phys., **68**, 5300 (1990).
- [39] P.H. Gaskell, D.W. Johnson, J. Non Crys. Solids, **20**, 153 (1976).
- [40] P.H. Gaskell, D.W. Johnson, J. Non Crys. Solids, **20**, 171 (1976).
- [41] J.C. Phillips, Solid State Phys., **37**, 93 (1982).
- [42] F.J. Himpsel, F.R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J.A. Yarmoff, G. Hollinger, Phys. Rev. B, **38**, 6084 (1988).
- [43] G. Hollinger, E. Bergignatt, H. Chermette, F. Himpsel, D. Lohez, M. Lannoo, M. Bensoussan, Phil. Magaz. B, **55**, 735 (1987).
- [44] F.J. Grunthaner, P.J. Grunthaner, R.P. Vasquez, B.F. Lewis, J. Maserjian, A.

- Madhukar, Phys. Rev Lett., **43**, 1683 (1979).
- [45] P.J. Grunthaner, M.H. Hecht, F.J. Grunthaner, N.M. Johnson, J. Appl. Phys., **61**, 630 (1987).
- [46] J. Portillo, Tesis Doctoral, Barcelona 1992.
- [47] Y.J. Chabal, G.S. Higashi, K. Raghavachari, V.A. Burrows, J. Vac. Sci. Technol., **A7**, 2104 (1989).
- [48] G.S. Higashi, Proc. 2<sup>nd</sup> Symp. on the Physics and Chemistry of SiO<sub>2</sub> and the interface Si-SiO<sub>2</sub>, S. Louis, Mayo (1992).
- [49] H. Ubara, T. Imura, A. Hiraki, Solid State Comm., **50**, 673 (1984).
- [50] G.W. Trucks, K. Raghavachari, G.S. Higashi, Y.J. Chabal, **65**, 504 (1990).
- [51] T. Sunada, T. Yasaka, M. Takakura, T. Sugiyama, S. Miyazaki, M. Hirose, Jap. J. of Appl. Phys., **29**, 2408 (1990).
- [52] S. Watanabe, N. Nakayama, T. Ito, Appl. Phys. Lett., **59**, 1458 (1991).
- [53] M. Itsumi, F. Kiyosumi, Appl. Phys. Lett., **40**, 496 (1982).
- [54] G. Gould, E.A. Irene, J. Electrochem. Soc., **135**, 1535 (1988).
- [55] A.F. Conley, M. W. Roberts, Proc. R. Soc., **A363**, 403 (1978).
- [56] D.B. Fenner, D.K. Biegelsen, R.D. Bringans, J. Appl. Phys., **66**, 419 (1989).
- [57] T. Takahogi, I. Nagai, A. Ishitani, H. Kuroda, Y. Nagasawa, J. Appl. Phys., **64**, 3516 (1988).
- [58] E.P. Eernisse, Appl. Phys. Lett., **35**, 8 (1979).
- [59] K. Kassmi, J.L. Prom, G. Sarrabayrouse, Sol. St. Electron., **34**, 509 (1991).
- [60] J.L. Prom, P. Morfouli, K. Kassmi, G. Pananatzakis, G. Sarrabayrouse, IEEE Proc., Part G, **138**, 321 (1991).
- [61] B. Garrido, F. Gessin, J.L. Prom, J.R. Morante, J. Samitier, G. Sarrabayrouse, Proc. Second Symposium on the Physics and Chemistry of SiO<sub>2</sub> and the interface Si-SiO<sub>2</sub>, S. Louis, Mayo 1992.
- [62] B. Garrido, F. Gessin, J.L. Prom, J.R. Morante, J. Samitier, G. Sarrabayrouse, Proc. MRS Spring Meeting, San Francisco, Mayo 1992.
- [63] B. Garrido, J.L. Prom, J.R. Morante, J. Samitier, G. Sarrabayrouse, 4<sup>o</sup> ESPRIT Workshop on Characterisation and Growth of Thin Dielectrics in Microelectronics, Cork, Octubre 1992.
- [64] B. Garrido, F. Gessin, J.L. Prom, J.R. Morante, J. Samitier, G. Sarrabayrouse, a publicar en J. of Electrochem. Soc.
- [65] T. Ohmi, M. Miyashita, M. Itano, T. Imaoka, I. Kawanabe, IEEE Trans. Elect. Dev., **39**, 537 (1992).

## **CAPÍTULO V**

# ***CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS IMPLANTADOS CON Ar***

- V.1.-**        **Introducción**
- V.2.-**        **Descripción del experimento**
- V.3.-**        **Energía depositada y distribución de iones implantados en el  
óxido. Espesores**
- V.4.-**        **Resultados de los ataques de las muestras implantadas**
- V.5.-**        **Resultados de infrarrojo de las muestras implantadas**
- V.6.-**        **Análisis de dispersión de la función dieléctrica y cálculo del  
dañado a partir de los resultados de IR**
- V.7.-**        **Estadística de unidades estructurales en el óxido dañado**
- V.8.-**        **Resultados de XPS y correlación con el modelo estadístico**
- V.9.-**        **Recuperación de la estructura con el recocido**
- V.10.-**      **Referencias**

## **V.1 INTRODUCCIÓN**

Durante el proceso de manufactura o la vida útil de un dispositivo, éste puede verse irradiado por partículas de diferente naturaleza. Los efectos de la radiación sobre el  $\text{SiO}_2$  han sido estudiados durante años, y la implantación de iones en capas de óxido amorfo es hoy un tópico de gran interés y actividad investigadora dadas sus implicaciones tecnológicas.

Muchos de los estudios llevados a cabo están dedicados al estudio de los defectos inducidos por la irradiación con rayos X, rayos  $\gamma$ , electrones y protones [1-6]. La interacción de este tipo de partículas ligeras con el material está dominada por las pérdidas electrónicas<sup>1</sup>. Se encuentra por ejemplo que el centro  $\text{P}_b$  (Si trivalente del sustrato en la interficie) [7] es el responsable de los estados de interficie introducidos por la radiación en la estructura  $\text{SiO}_2$ -Si; mientras que los defectos  $\text{E}'$  (dos Si vecinos con una vacante de O) son responsables de la presencia de cargas positivas atrapadas en el óxido. Muchos de los estudios citados fueron impulsados por el desarrollo de los reactores nucleares y la tecnología espacial : los dispositivos que trabajan en esos entornos están sometidos a altas dosis de radiación. Sin embargo, el estudio de la irradiación (mejor hablar de implantación en este caso) con iones pesados de baja energía ha sido un tema menos estudiado. La implantación iónica en Microelectrónica ha estado fundamentalmente dedicada al dopado de los materiales semiconductores.

Los defectos creados como consecuencia de la implantación de iones en el  $\text{SiO}_2$  coinciden con los de las otras radiaciones. No obstante, adquieren en este caso mucha más importancia las colisiones de los átomos incidentes con los núcleos del blanco, produciéndose desplazamientos, creación de iones secundarios, cascadas, vacantes e intersticiales. En suma, el daño estructural es mucho más importante. A medida que crece la energía de los iones incidentes, decrece la pérdida de energía por colisiones nucleares ("nuclear stopping") respecto al frenado electrónico (figura 1).

El interés de la implantación de iones pesados en el  $\text{SiO}_2$  es en buena parte de índole tecnológica, y es un tema de actualidad. La creciente integración de dispositivos requiere un preciso control del ataque en las disoluciones químicas, ya que los aislantes son cada vez más delgados. La velocidad de ataque depende fuertemente de las condiciones de la

---

<sup>1</sup> Por ejemplo, en la interacción de haces de fotones (UV, X,  $\gamma$ ) con el material, tienen lugar principalmente procesos fotoelectrónicos, dispersión Compton y creación de pares electrón-positrón.

implantación, haciendo entonces difícil estimar correctamente el espesor de las capas para todas las implantaciones. Por consiguiente, son necesarias investigaciones que proporcionen una visión unificada de este tema. Por ejemplo, la implantación iónica afecta de forma importante a la velocidad de ataque de las capas de  $\text{SiO}_2$  en disoluciones de HF [8,9]. Esta modificación es debida a los cambios estructurales y al daño que son provocados en el material.

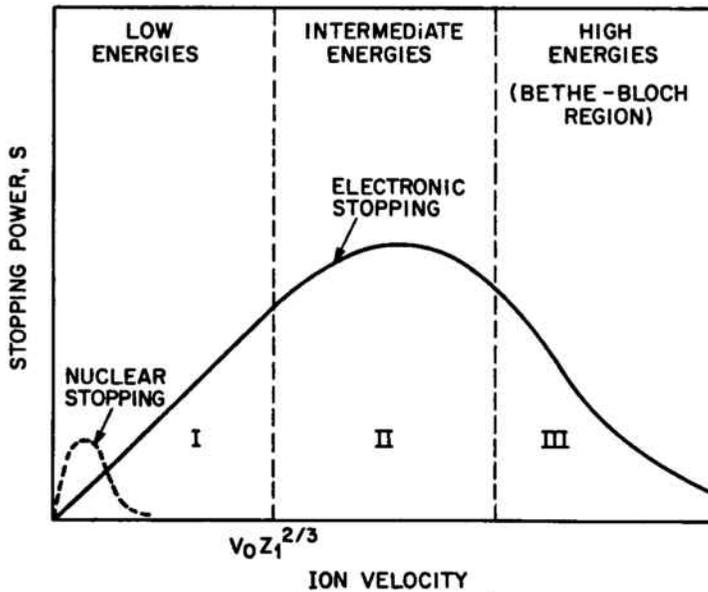


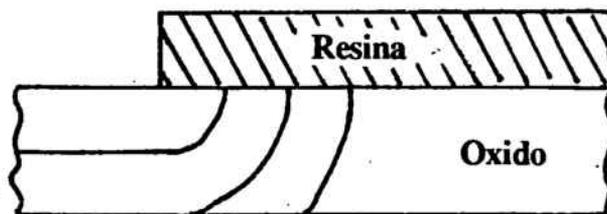
Figura 1. Componentes nuclear y electrónica del poder de frenado en función de la velocidad del ion.

El aumento de la velocidad de ataque después de la implantación puede ser un problema cuando se trata de controlar el grosor con precisión. Por otro lado, este efecto es utilizado en máscaras de óxidos para obtener ventanas con paredes inclinadas ("tapered walls"), de forma que la subsiguiente metalización se consiga con un buen recubrimiento [10]. Las "tapered walls" se consiguen por medio de una implantación iónica antes del proceso litográfico. La implantación produce una capa dañada en la parte superior del óxido, donde el ataque posterior a la deposición de la resina se produce con mayor rapidez. La penetración lateral del ataque es también mayor y decrece gradualmente con la profundidad, dando lugar a paredes inclinadas (figura 2).

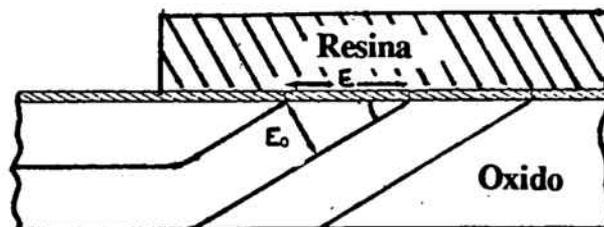
En cualquier caso, es muy importante el poder obtener capas de  $\text{SiO}_2$  que tengan una velocidad de ataque determinada, y que esta varíe en función de la profundidad de forma controlada y reproducible. Este conocimiento pasa por esclarecer los fenómenos que

a nivel estructural ocurren en el óxido después del proceso de implantación.

Para la realización del estudio que presentamos en este capítulo se han crecido capas de  $\text{SiO}_2$  amorfo y después se ha procedido a su implantación con diferentes dosis de Argón. Se ha hecho un estudio del perfil de la velocidad de ataque en función de la profundidad, y se ha intentado correlacionar con los estudios estructurales realizados a partir de FTIR y XPS. Posteriormente, las muestras han sufrido diferentes procesos de recocido y se han vuelto a analizar. Con ello se pretende investigar el grado de recuperación de la estructura inicial. Estudios con otros tipos de iones implantados se están realizando en estos momentos y serán objeto de trabajos futuros.



a.-



$$\text{sen}\theta = \frac{E_0}{E}$$

b.-

**Figura 2.** Ilustración esquemática de los contornos de ventanas esperados para a.- una capa de óxido homogénea con una velocidad de ataque isotrópica, y b.- un óxido con una capa delgada inicial que se ataca con una velocidad doble que el resto del óxido.

## **V.2 DESCRIPCIÓN DEL EXPERIMENTO**

El tipo de substrato utilizado son obleas <100> de silicio, dopadas con fósforo con una concentración de  $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , y con una resistividad de 3-5  $\Omega\text{cm}$ . Para los experimentos de determinación de la velocidad de ataque (a) se procedió al crecimiento de 8000 Å de óxido térmico mediante oxidación húmeda a 1100 °C. Para los experimentos de FTIR (b) se crecieron 2500 Å de óxido térmico mediante oxidación húmeda a 950 °C. En el primer caso se hicieron implantaciones de Ar con dosis comprendidas en el rango  $3.2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  y  $3.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , dos dosis en cada década, con una energía de 150 KeV. En el caso (b) se utilizaron las mismas dosis, pero con una energía de 130 KeV de manera que el máximo de concentración de Ar se situase en medio de la capa. Las implantaciones se realizaron en un Eaton NOVA 4206. Se utilizó refrigeración y corrientes de haz bajas para evitar el calentamiento de las obleas durante la implantación. Todos estos procesos tecnológicos se realizaron en el Centro Nacional de Microelectrónica de Bellaterra. En la determinación del perfil de las impurezas implantadas se utilizó el programa de simulación por el método de Montecarlo TRIM [15]. Algunos de los datos del proceso de implantación se resumen en la tabla I.

El perfil en profundidad de la velocidad de ataque fue determinado a partir de las medidas del grosor remanente después de diferentes etapas de ataque. La solución tampón que se utilizó fue una mezcla de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (40%) y HF (49%), 49:1. Esta disolución tiene una velocidad de ataque muy lenta para un óxido térmico no implantado. Una característica importante de este tipo de disoluciones es que el proceso de ataque es muy repetitivo ya que el pH de la disolución no varía durante todo el proceso. El grosor restante en cada uno de los pasos, así como el grosor inicial de todas las obleas, fue medido mediante interferometría óptica con un Nanospec AFT 200 de Nanometrics.

Para los experimentos de FTIR se atacó el  $\text{SiO}_2$  crecido en la parte posterior de la oblea y que no había sufrido la implantación. Los equipos utilizados fueron los mismos que en el análisis de los óxidos delgados, un BOMEM DA3 y un BOMEM MB120. Se realizaron experimentos en modo de transmisión y reflexión, ambos bajo diferentes ángulos. La resolución con la que se trabajó fue de  $2 \text{ cm}^{-1}$ , la zona de análisis el infrarrojo medio ( $4000\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$ ) y el procedimiento de trabajo similar al expuesto en otros capítulos.

El proceso de análisis y de extracción de información de los espectros de infrarrojo sigue las líneas que hemos establecido a lo largo de toda la tesis. Identificación de los picos, y medición de las frecuencias de absorción, FWHM e intensidades; desconvolución

de bandas solapadas; extracción de parámetros relacionados con la forma de las bandas por el método de los momentos, etc. Por supuesto, estos parámetros se relacionan después con magnitudes como el grado de desorden en las capas, el grado de dañado y número de enlaces rotos, la dispersión angular de las unidades estructurales, el estrés en las capas, etc. En estos óxidos también se ha procedido al ajuste de las constantes dieléctricas con el programa de simulación [40,41].

El equipo utilizado en el análisis XPS fue, al igual que en los óxidos delgados, un Perkin Elmer PHI 5500. El objeto de este análisis es la determinación del estado de oxidación del silicio a diferentes profundidades, determinación del grado de desorden por un método independiente del FTIR, y corroborar los resultados que en cuanto a concentración de diferentes especies se deducirán de la aplicación de una estadística de enlaces rotos al material [40,41].

No sólo ha sido estudiado el proceso de degradación que se produce tras la implantación de diferentes dosis de Ar. Se ha querido también determinar cómo se recupera el material después de un proceso de recocido. Ésto ha permitido determinar si se retorna a la situación inicial del óxido no dañado, y además si el proceso de recuperación sigue exactamente el camino del proceso de dañado [40,41].

Oblea	Dosis (cm <sup>-2</sup> )	Energía (KeV)
1	3.2x10 <sup>12</sup>	130
2	1.0x10 <sup>13</sup>	130
3	3.2x10 <sup>13</sup>	130
4	1.0x10 <sup>14</sup>	130
5	3.2x10 <sup>14</sup>	130
6	0	-
7	3.2x10 <sup>15</sup>	130
8	1.0x10 <sup>16</sup>	130
9	3.2x10 <sup>16</sup>	130

**Tabla I. Dosis y energías de las diferentes muestras implantadas. La número 6 es la muestra no implantada de referencia.**

Los recocidos que han sido efectuados son los siguientes :

- Muestra nº 5 : recocido RTA a 1100 °C en atmósfera de N<sub>2</sub> durante 1, 2, 4, 10 y 60 seg. Con ello, hemos pretendido evaluar el tiempo necesario de recuperación de la estructura en una muestra fuertemente implantada.
  
- Muestra nº 8 : recocido RTA en atmósfera de N<sub>2</sub> durante 10 seg. con temperaturas entre 400 y 1100 °C. Aquí trataremos de determinar el grado de recuperación en función de la temperatura de recocido.

### **V.3 ENERGÍA DEPOSITADA Y DISTRIBUCIÓN DE IONES IMPLANTADOS EN EL ÓXIDO. ESPESORES**

A medida que un ión penetra en la muestra, sufre una serie de colisiones con los núcleos del material, en las que pierde sucesivamente parte de su energía, hasta que finalmente queda parado a una cierta profundidad. Parte de la energía se pierde también por colisiones inelásticas con los electrones. Se define el poder de frenado ("stopping power", S) de un material como la energía (E) perdida por unidad de longitud (x), y es la suma de las dos contribuciones nuclear y electrónica :

$$S = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{nuclear} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{electrónico} \quad (1)$$

Una vez evaluado S (tabla II), se puede integrar a todo el espesor de la capa y calcular cuanto viajará en promedio un ion hasta que haya perdido toda su energía. En el rango de energías en que nos movemos (parte baja de la figura 1), los poderes de frenado nuclear y electrónico son comparables.

Si el material sobre el cual implantamos posee más de un tipo de átomos, el poder de frenado total será la suma :

$$S = \sum_i S_i N_i \quad (2)$$

donde i recorre los diferentes átomos y  $N_i$  es su concentración.

E (KeV)	$S_{elec}$ (eV/Å)	$S_{nucl}$ (eV/Å)	$R_p$ (Å)
100	37.18	53.64	989
130	41.71	49.10	1283
150	44.42	46.52	1480
200	50.42	41.27	1975

**Tabla II. Poderes de frenado electrónico y nuclear en  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> para átomos incidentes de Ar con diferentes energías. Se da también el rango proyectado. Como se observa, el rango de los iones de 130 KeV se sitúa aproximadamente en la mitad de la capa de óxido de 2500 Å. Los datos se han obtenido de las tablas del programa de simulación TRIM.**

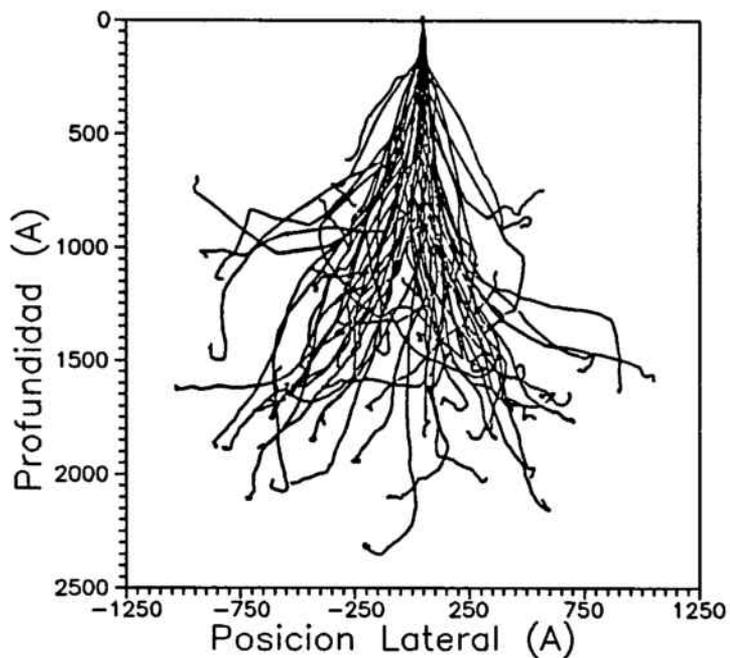
Como el número de iones implantados es muy grande, se puede tratar el problema de su distribución estadísticamente, y precedir con precisión el comportamiento promedio de un átomo. La longitud total recorrida se llama rango (R), y la profundidad promedio recorrida se denomina rango proyectado ( $R_p$ , tabla II). La distribución de los iones alrededor de  $R_p$  se puede aproximar por una Gaussiana con desviación estándar  $\sigma_p$ . El movimiento lateral de los iones da lugar a una distribución Gaussiana lateral con desviación estándar  $\sigma_L$ . Si consideramos la distribución lejos de los efectos de borde de la máscara, podemos despreciar el movimiento lateral, y el número de átomos implantados seguirá una ley con respecto a la profundidad del tipo :

$$n(x) = n_0 \exp \left[ \frac{-(x - R_p)^2}{2 \sigma_p^2} \right] \quad (3)$$

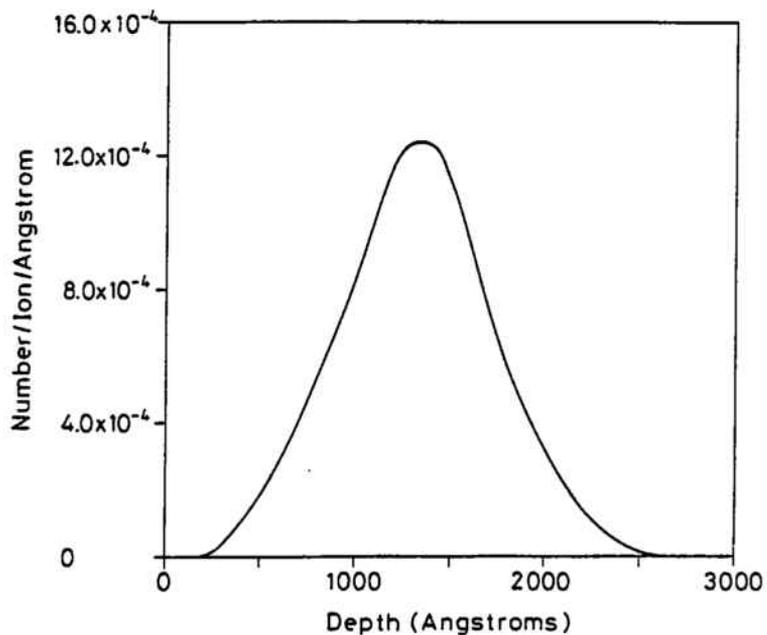
Los resultados de las simulaciones TRIM con las condiciones de implantación de las capas de 2500 Å se muestran en las figuras 3 y 4. En la figura 3a se dibujan las trayectorias calculadas por el método de Montecarlo para algunos iones de Ar en la capa de óxido de silicio. Se observa que ninguna de las trayectorias llega a la interficie con el silicio. En la figura 3b.- aparece la distribución de átomos de Ar implantados en función de la profundidad. El máximo se sitúa a unos 1280 Å de profundidad, y el número de átomos presentes en los primeros y últimos 500 Å de la capa es pequeño. En la figura 4a.- se dibuja la distribución de átomos desplazados en función de la profundidad, y en 4b.- la pérdida energética de los iones y los secundarios. Resulta interesante señalar que en los últimos 500 Å de material su presencia es muy pequeña, y por tanto también la presencia de vacantes.

En la bibliografía acerca del tema es corriente la presentación de resultados en función de la energía depositada [11,12]. Se encuentra que los resultados del dañado en las capas amorfas de SiO<sub>2</sub> depende principalmente de la energía depositada, y no de los detalles de la implantación (energía de los iones, dosis, corrientes, etc.). En el régimen de bajas energías, se admite generalmente que el dañado estructural proviene preferencialmente de los desplazamientos por colisiones nucleares. Sin embargo, aunque con menor efectividad, también se produce dañado estructural a causa de las excitaciones electrónicas, como demuestran ciertos autores a partir de medidas con de iones de alta energía (MeV, GeV) [12,13]. Es todavía motivo de controversia el mecanismo por el cual las excitaciones electrónicas provocan desplazamientos atómicos y dañado estructural en general [12,13]. Para hacer más sencilla la comparación con otros resultados, damos en

la tabla III la energía nuclear depositada en cada una de las implantaciones, calculada a partir de los valores de  $S_{nuclear}$ .

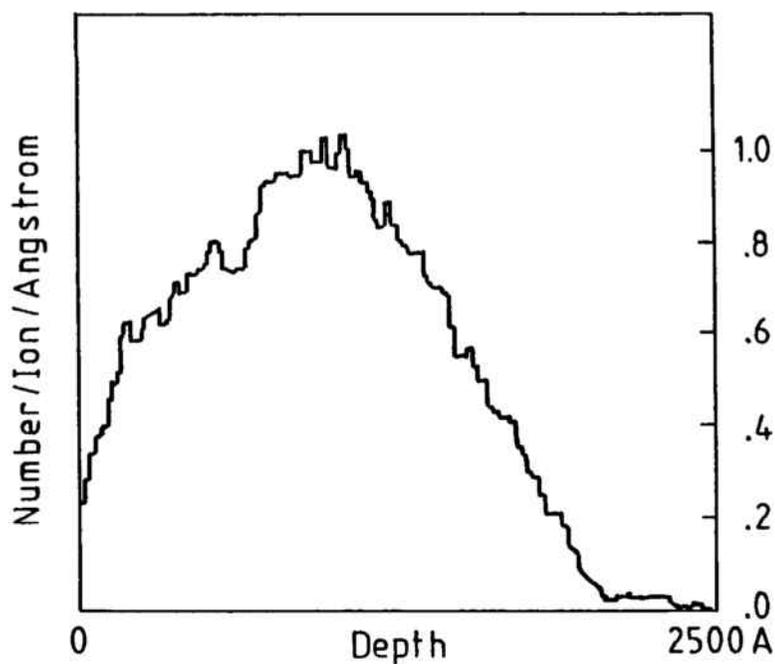


a.-

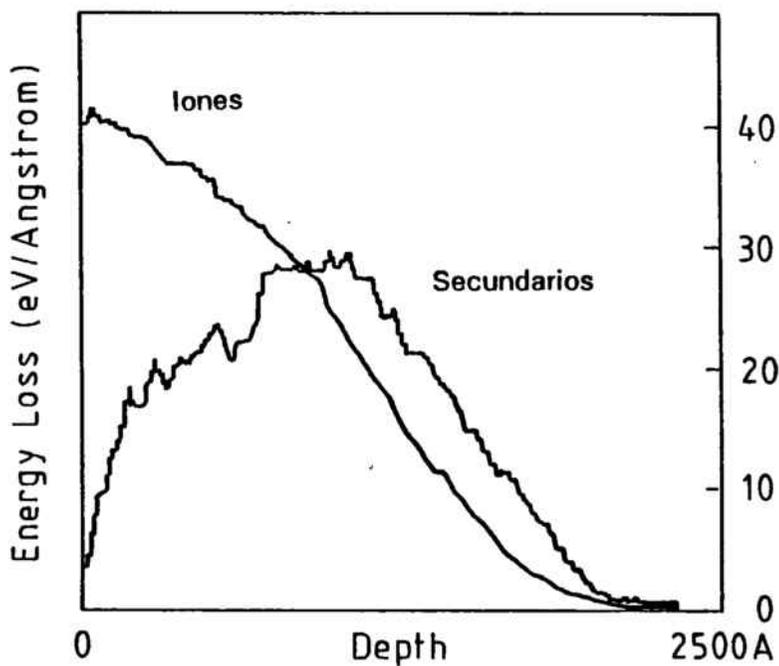


b.-

Figura 3. a.- Trayectorias según el método de Montecarlo de iones de Ar en una capa de  $a\text{-SiO}_2$  de 2500 Å. b.- Distribución de átomos de Ar en función de la profundidad.



a.-



b.-

Figura 4. a.- Distribución de átomos desplazados en función de la profundidad. b.- Pérdida energética de los iones y los secundarios en función de la profundidad.

Con el propósito de detectar diferencias en el grosor de las capas amorfas antes y después de la implantación, se hizo un cuidadoso seguimiento en algunas de las muestras. En las medidas con el Nanospec se tomaron promedios sobre 5 puntos diferentes de la oblea. En la tabla III se presentan los resultados obtenidos antes y después de la implantación en las muestras 1 a 5.

Las diferencias de grosor que se observan son mínimas, pero existen y son apreciables, estando ligeramente por encima del error experimental (8-9 Å). Se observa consistentemente que las muestras más implantadas son entre 16 y 20 Å más delgadas que antes de la implantación, lo que supone una variación máxima del 0.8 %. Los resultados que a este respecto se encuentran en la bibliografía son contradictorios. Busch y colaboradores [12] no encuentran cambios significativos después de la implantación ni en el espesor de las capas, ni en el índice de refracción<sup>1</sup>, ambos resultados obtenidos a partir de elipsometría. Sin embargo, estos mismos autores constatan que existe una compactación a nivel local que se traduce en variaciones locales de la densidad de entre un 4 y un 10 %, según deducen del análisis de infrarrojo de la vibración Si-O-Si. Si no se admite que el volumen ocupado por los iones implantados da cuenta exactamente de la densificación local, o que aparecen huecos vacíos en la estructura, su interpretación a partir de resultados de infrarrojo ha de ser revisada<sup>2</sup>. Tendremos ocasión de volver sobre este punto más adelante. Con otro tipo de radiaciones, neutrones o rayos X por ejemplo, parece que está bien establecido [14] que sí se produce una compactación, con un límite aparente de un 6 %. Otros trabajos dedicados al análisis de la implantación de P y As [16] reportan por el contrario un aumento importante del espesor, que se sitúa entre un 6 y un 8 %, junto con una disminución en el índice de refracción.

Los resultados de las medidas de espesor que presentamos adolecen de los mismos defectos que las medidas elipsométricas. Se trata de un método interferométrico, en el que se da por conocido el índice de refracción de la muestra. En el caso de las muestras implantadas se ha supuesto que poseen el índice de refracción del óxido térmico inicial, lo

---

<sup>1</sup> *Se trata de capas de  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> irradiadas con iones de Xe y Ni.*

<sup>2</sup> *Estos autores intentan explicar la contradicción admitiendo que el sustrato de silicio resulta muy dañado como consecuencia de la implantación, y que por lo tanto su índice de refracción cambia, afectando entonces a la medida del espesor e índice de la capa. Sin embargo, resulta difícil pensar que esta modificación tiene una magnitud que deja invariable los resultados de elipsometría de la capa. Más bien, el error podría ser consecuencia de suponer que el gran corrimiento observado en la banda TO<sub>3</sub> del SiO<sub>2</sub> tiene origen únicamente en la disminución del ángulo de la unidad Si-O-Si.*

cual indica que las variaciones que se observan pueden estar afectadas de importantes errores, y no son concluyentes. Más adelante compararemos estos resultados con los obtenidos mediante infrarrojo.

Oblea	$E_n$ dep.(eV/cm <sup>3</sup> )	Esp. in.(Å)	Esp. pos.(Å)
1	$1.49 \times 10^{22}$	2515	2507
2	$4.65 \times 10^{22}$	2516	2507
3	$1.49 \times 10^{23}$	2520	2500
4	$4.65 \times 10^{23}$	2518	2497
5	$1.49 \times 10^{24}$	2517	2503
6	-	2505	-

**Tabla III. Energía nuclear depositada, y espesores antes y después de la implantación.**

#### **V.4 RESULTADOS DE LOS ATAQUES DE LAS MUESTRAS IMPLANTADAS**

La disolución que ha sido utilizada en la determinación de la velocidad de ataque es una mezcla de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (40%) y  $\text{HF}$  (49%) en proporción 49:1. En el caso del óxido no implantado esta solución tiene una velocidad de ataque muy lenta, estimada en unos 130  $\text{Å}/\text{min}$ .

En la figura 5 se representa la velocidad de ataque en función de la profundidad para las diferentes dosis de implantación. Las curvas son ajustes realizados sobre los valores experimentales. En las dosis bajas (hasta  $3.2 \times 10^{13}$ ) cada una de las curvas presenta un máximo. Sin embargo, para dosis más altas, las curvas presentan dos máximos bien definidos, y precisamente situados antes y después del punto donde esperamos un máximo en el número de iones implantados, es decir a unos 1480  $\text{Å}$  de profundidad (tabla II).

En la figura 6 se representan los valores de los dos máximos de velocidad de ataque para cada una de las dosis de implantación. En la representación hemos supuesto que existen dos máximos en cada una de las curvas, y que para las dosis más bajas, estos dos máximos coinciden. La línea continua representa al máximo más superficial, y en ella podemos distinguir 3 regiones : i.- en la región de pequeñas dosis se encuentra un incremento progresivo de la velocidad de ataque, ii.- en las dosis intermedias, que corresponderían a unos  $10^{14}$  át./ $\text{cm}^2$ , se observa una saturación, iii.- y en dosis mucho más altas se vuelve a encontrar un nuevo incremento. En la curva discontinua, que representa la evolución con las dosis del máximo más profundo, sólo se observa un incremento monótono de la velocidad de ataque con la dosis.

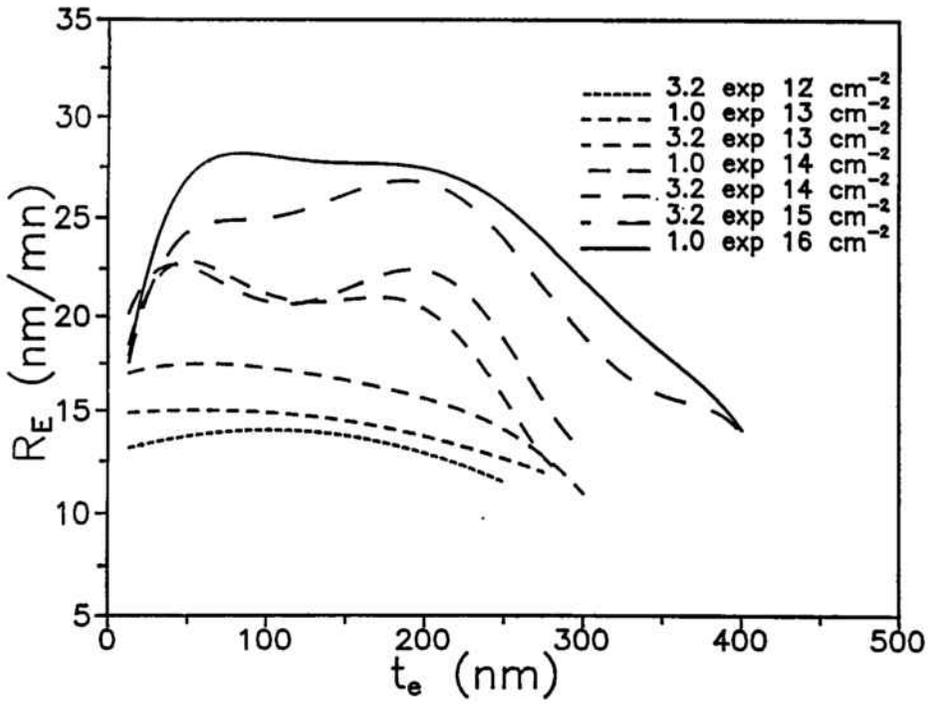


Figura 5. Perfil de la velocidad de ataque en función de la profundidad parametrizado para las diferentes dosis de implantación.

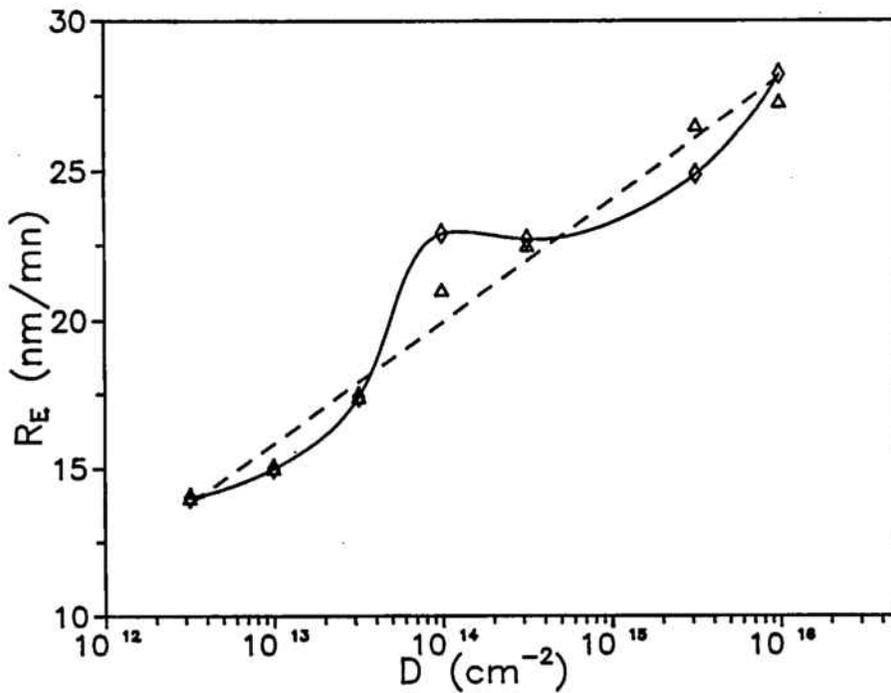


Figura 6. Velocidad de ataque en función de la dosis para los dos máximos. La línea continua representa el máximo superficial, y la discontinua el máximo profundo.

## **V.5 RESULTADOS DE INFRARROJO DE LAS MUESTRAS IMPLANTADAS**

### **V.5.1. Descripción de los espectros de infrarrojo**

Se han medido con diferentes ángulos de incidencia los espectros de transmitancia y reflectancia de las capas implantadas de 2500 Å de espesor. Los ángulos escogidos han sido 0, 30 y 60° en el caso de transmisión, y 30, 40, 50 y 60° en el modo de reflexión. Como se observará en las figuras que siguen, el espectro depende fuertemente del ángulo y del modo de transmisión o reflexión. La interpretación se ha realizado con ayuda del programa de simulación y ajuste de estructuras multicapa, después de obtener la constante dieléctrica de los óxidos. En el capítulo III se estableció teóricamente cómo evolucionaban los modos longitudinales y transversales con el ángulo de incidencia y la polarización de la onda (figura III.15). En la figura 16 de ese mismo capítulo se demuestra, a partir de los espectros experimentales de reflexión de la muestra 6 no implantada, cómo se invierte el modo LO a unos 60° de incidencia, corroborando los resultados simulados de la figura III.13.b.

En la figura 7 se dibujan los espectros de absorbancia de las muestras 1 a 9, obtenidos con ángulo de incidencia 0° en el rango 900-1300 cm<sup>-1</sup>. Se aprecia una evolución gradual de las bandas de absorción, y una saturación a altas dosis, de forma que los espectros no resultan modificados con dosis superiores a 10<sup>14</sup> át./cm<sup>2</sup>. Las características más importantes que se deducen de un análisis cualitativo son : i.- la posición del máximo de la banda TO<sub>3</sub> evoluciona hacia bajas frecuencias, ii.- los picos se ensanchan, iii.- disminuyen en intensidad, y iv.- la altura relativa de los modos TO<sub>4</sub>/TO<sub>3</sub> aumenta.

Cuando el ángulo de incidencia es diferente de 0°, se detectan simultáneamente los modos longitudinales y transversales de la estructura. En la figura 8 se dibujan los espectros de transmisión de las muestras 1 a 6, obtenidos con ángulo de incidencia de 30° en un rango espectral situado entre 400 y 1500 cm<sup>-1</sup>. En la figura se aprecian conjuntamente los modos TO<sub>1</sub>-LO<sub>1</sub>, TO<sub>2</sub>-LO<sub>2</sub>, TO<sub>3</sub>-LO<sub>3</sub> y TO<sub>4</sub>-LO<sub>4</sub> y su evolución con la dosis de implantación. Coincidiendo con la evolución del modo TO<sub>3</sub>, el modo longitudinal LO<sub>3</sub> también disminuye en intensidad y se mueve hacia bajas frecuencias conforme la dosis de implantación aumenta. En los modos TO<sub>1</sub>-LO<sub>1</sub> y TO<sub>2</sub>-LO<sub>2</sub> apenas se aprecia ningún corrimiento, razón por la cual sólo se estudiarán en profundidad los modos 3 y 4. Dado que la intensidad del modo LO<sub>3</sub> es pequeña en esta configuración experimental de análisis (ángulo = 30°), no se puede determinar con precisión la posición del pico en todos los

casos. Sin embargo, utilizando las técnicas de substracción espectral es posible aislar los modos longitudinales de los transversales. Ésto es lo que hemos hecho con los espectros de la figura 8, y en la figuras 9a y 9b se presenta el resultado de aplicar el procedimiento a las muestras 5 y 6.

En la figura 10 se representan los espectros de transmisión a  $60^\circ$  de las muestras 5 (dosis =  $3.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) y 6 (no implantada). Tal y como se predecía en las simulaciones del capítulo III, la intensidad del modo  $LO_3$  aumenta mucho con el ángulo, efecto que se puede apreciar si se compara esta figura con las anteriores 8 y 9. La evolución de los modos  $TO_3$  y  $LO_3$  con la dosis de implantación es similar a la de los casos anteriores, aunque aquí se observa con mayor claridad como la zona entre los dos, los modos  $TO_4$ - $LO_4$  aumenta en relación al modo 3. Como ya hemos apuntado en otras ocasiones (capítulo IV y [17]), este resultado está relacionado con el aumento del desorden estructural de la capa.

En la figura 11a presentamos los espectros de reflexión a  $30^\circ$  de las muestras 1-6. Es de observar que en este caso, y tal y como sucedía con los óxidos delgados en condiciones muy parecidas, los modos TO y LO aparecen en direcciones diferentes con respecto a la línea de base. Los dos picos evolucionan de la misma manera con la dosis de implantación, pero como siempre, son más acentuadas en el modo transversal. Por último, y a modo ilustrativo, presentamos en la figura 11b los espectros de reflexión de las mismas muestras con un ángulo de incidencia de  $60^\circ$ , donde se aprecia que el modo longitudinal ha cambiado de sentido.

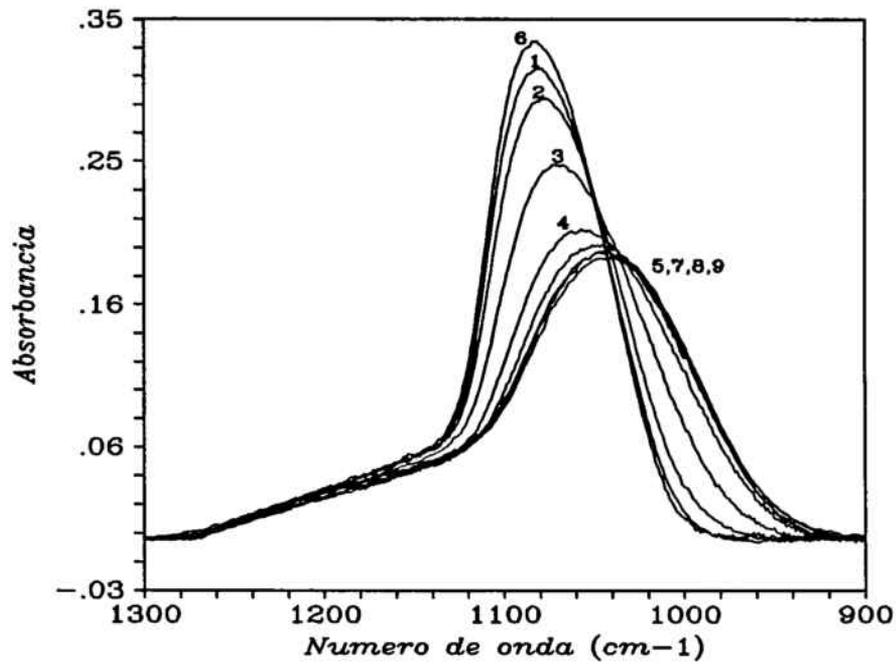


Figura 7. Espectros de absorción a 0° en la zona del  $TO_3$ - $TO_4$ . Los espectros corresponden a las muestras 1-9, cuyas dosis se dan en la tabla I. Los espectros de las muestras 7,8,9, corresponden a las dosis más altas y son prácticamente coincidentes.

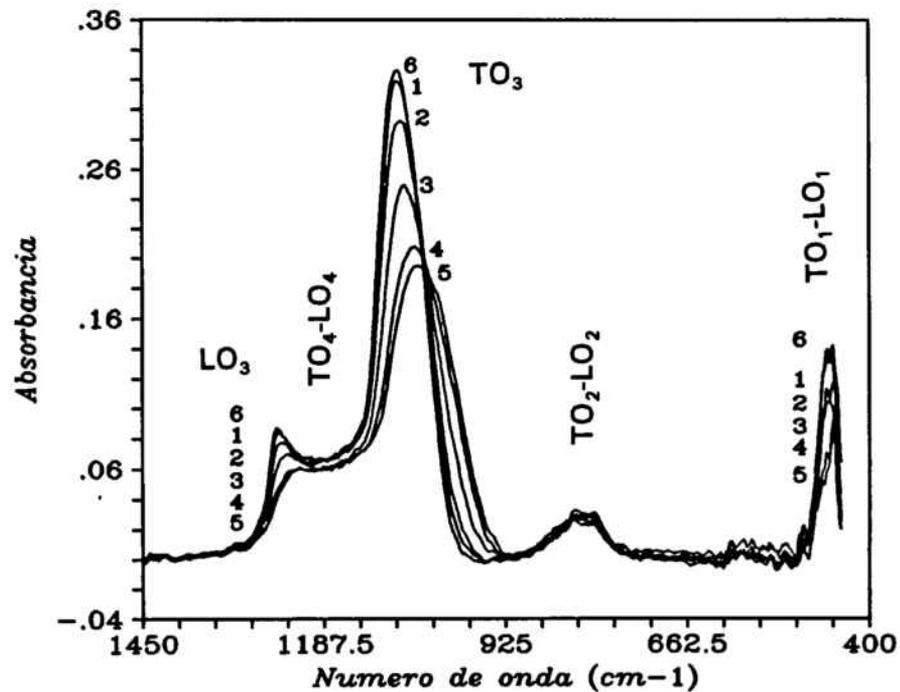


Figura 8. Espectros de absorbancia a 30° en el rango 400-1500  $cm^{-1}$ , donde se pueden apreciar los modos longitudinales y transversales del  $SiO_2$ , 1, 2, 3 y 4. Muestra 1-6.

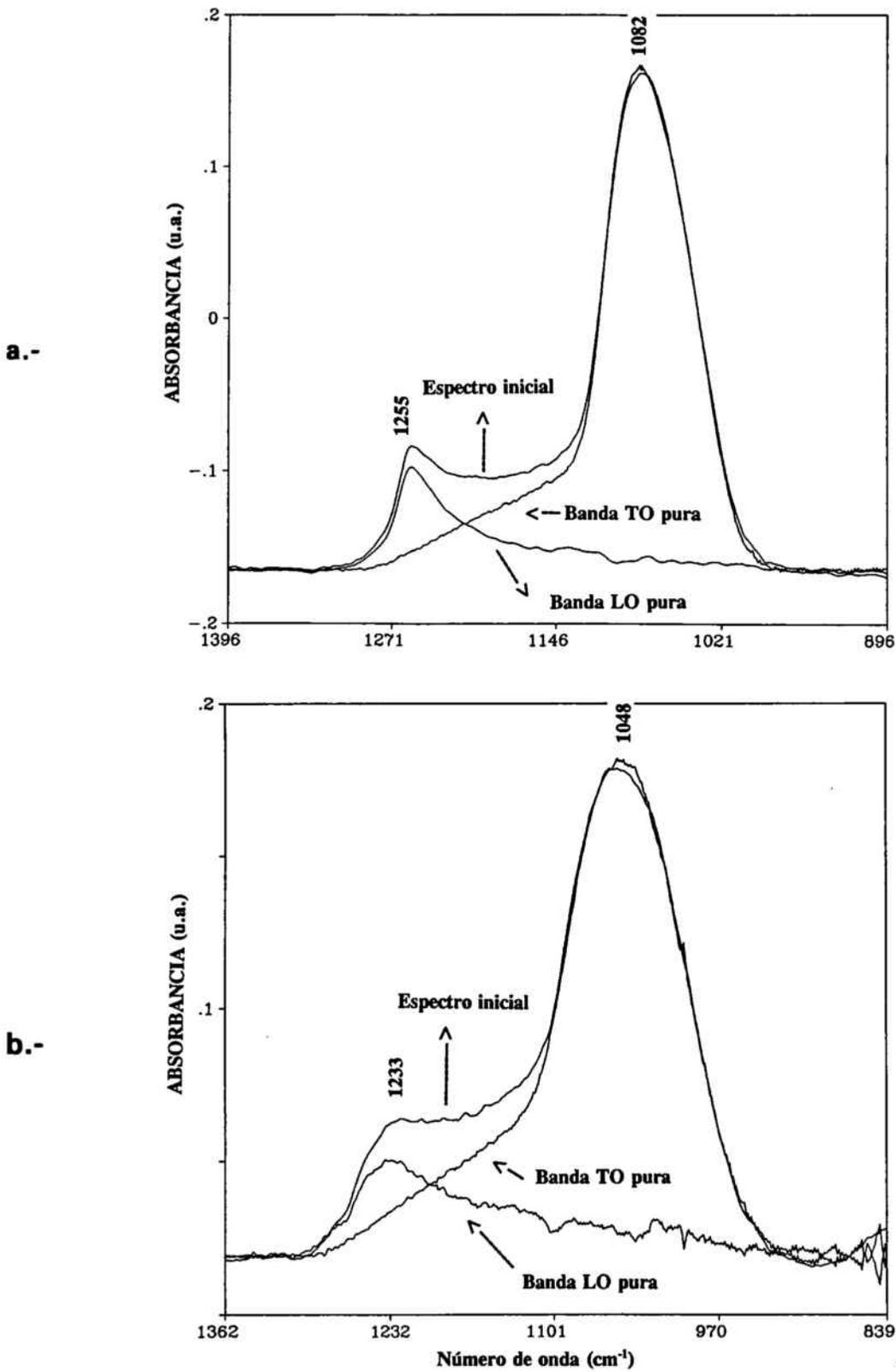
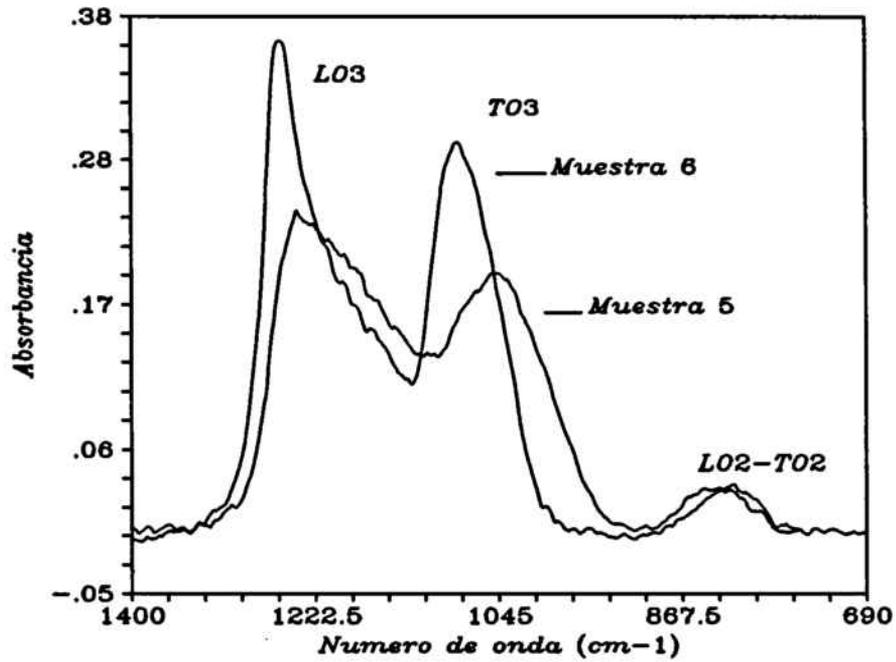
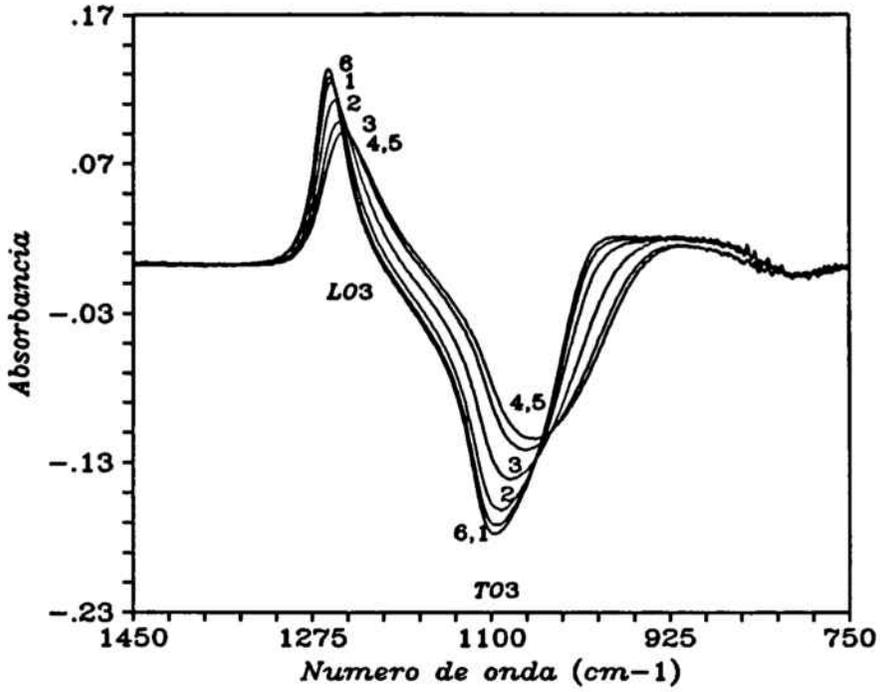


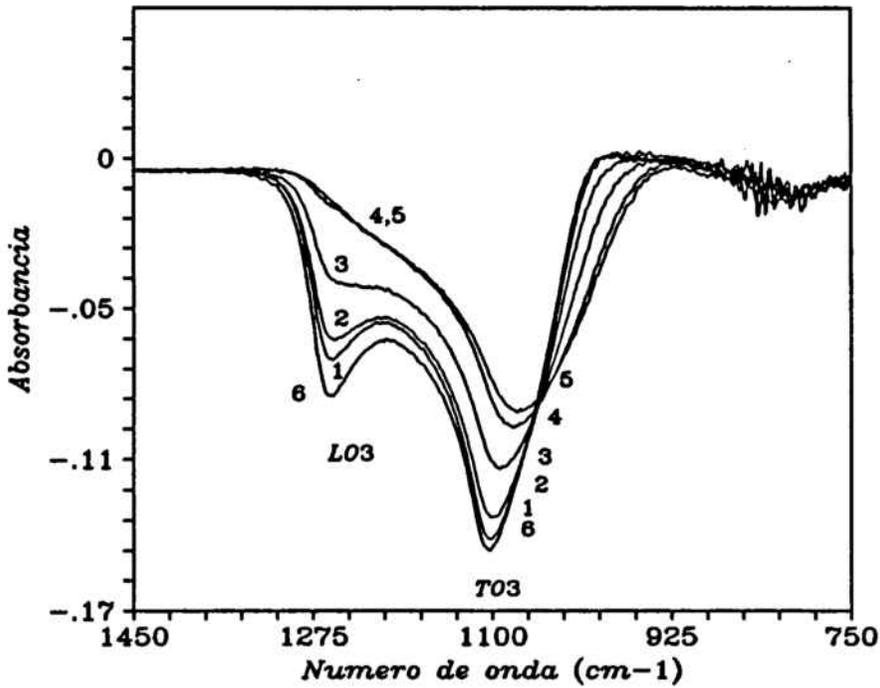
Figura 9. Aplicando un procedimiento de sustracción espectral se han separado las contribuciones longitudinal y transversal del espectro de absorbancia. En a.- se ha sobre la muestra no implantada 6, y en b.- sobre la muestra 5.



**Figura 10.** Espectros de transmisión a 60° de las muestras 6 y 5. La intensidad del modo  $LO_3$  aumenta mucho con el ángulo de incidencia, circunstancia que se puede apreciar si se compara esta gráfica con la número 8. Se observa un paralelismo entre la evolución del modo  $LO_3$  y la del  $TO_3$ . El modo  $TO_3$ , situado entre los dos, aumenta con la dosis de implantación.



(a)



(b)

Figura 11. a.- Espectros de reflexión a 30° de las muestras 1 a 6. b.- Ídem a 60°. En este último caso se aprecia como el modo longitudinal ha cambiado de sentido, tal y como se predecía en las simulaciones.

**V.5.2. Cálculo de los parámetros de la banda TO<sub>3</sub> y de su evolución con la dosis**

Hemos medido la posición, anchura a media altura (FWHM), intensidad y área de la banda TO<sub>3</sub> a partir de los espectros de transmisión (tabla IV). La evolución de estos parámetros con la dosis de implantación (figuras 12 y 13) demuestra cuantitativamente la observación que hacíamos acerca de la saturación. Efectivamente, a partir de los valores obtenidos deducimos que el umbral de saturación se produce a una dosis de 10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup>, la cual corresponde a una energía nuclear depositada de 4.65x10<sup>23</sup> eV/cm<sup>3</sup>. Este valor es similar al obtenido por A. Hiraiwa [11] en implantaciones B, P y As con baja energía. Otros autores, [12,23-24], que han trabajado con implantación a altas energías, dan unas energías depositadas (electrónicas) que exceden estos valores y se sitúan sobre 4x10<sup>24</sup> eV/cm<sup>3</sup>. Resulta interesante señalar que todas estas energías de saturación del dañado son sólo un poco superiores a la energía de enlace Si-O, que es de unos 3.8 eV por enlace ó 3.4x10<sup>23</sup> eV/cm<sup>3</sup>. La dosis umbral de 10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup> corresponde a un átomo de Ar implantado por cada 5600 átomos de Si (densidad de Si en una capa de 2500 Å = 5.607x10<sup>17</sup> cm<sup>2</sup>).

En la tabla IV se dan los valores de posición, FWHM, área e intensidad del modo TO<sub>3</sub> para las diferentes dosis de implantación. Las diferencias observadas entre muestras son grandes; por ejemplo, la posición varía entre 1082 y 1042 cm<sup>-1</sup>, y la anchura entre 76 y 110 cm<sup>-1</sup>. Resulta claro observar en las figuras 12 y 13 que existe una saturación de todos los parámetros de la banda por encima de dosis de 10<sup>14</sup> át./cm<sup>3</sup>.

Muestra	$\alpha$ TO <sub>3</sub> (cm <sup>-1</sup> )	FWHM TO <sub>3</sub> (cm <sup>-1</sup> )	I TO <sub>3</sub> (u.a.)	AREA TO <sub>3</sub>
6	1082.0	76.0	0.333	23.35
1	1080.0	77.5	0.319	22.55
2	1077.5	82.5	0.299	22.43
3	1069.5	92.5	0.254	21.91
4	1056.0	107.0	0.207	20.67
5	1047.0	109.0	0.195	20.04
7	1044.0	108.5	0.192	20.23
8	1043.0	109.5	0.191	20.42
9	1042.5	110.5	0.188	19.90

Tabla IV. Posición, anchura intensidad y área del modo TO<sub>3</sub>.

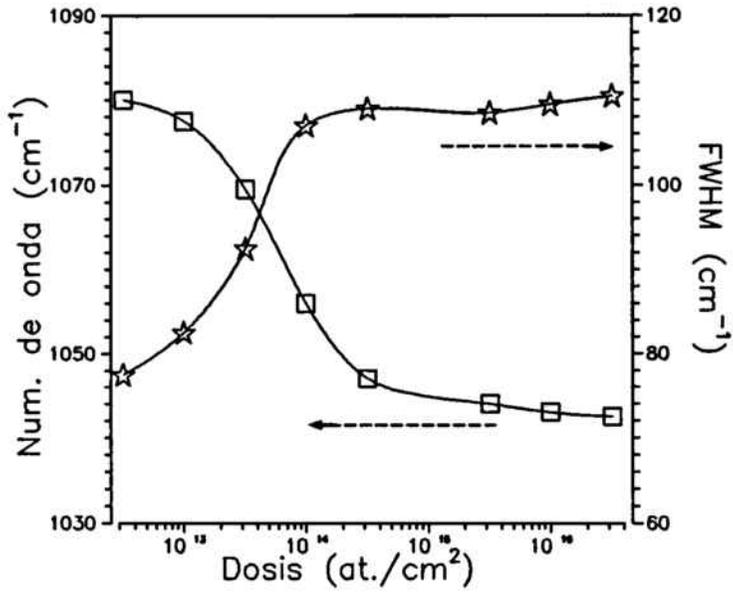


Figura 12. Posición y anchura de la banda  $TO_3$  en transmisión en función de la dosis.

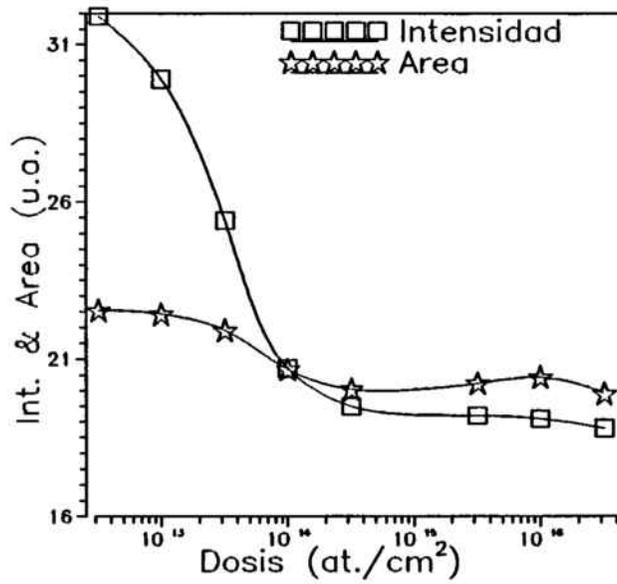


Figura 13. Intensidad y área de la banda  $TO_3$  en transmisión en función de la dosis.

**V.5.3. Cálculo de los momentos de la banda TO<sub>3</sub>**

El cálculo de los momentos centrales de la banda TO<sub>3</sub> es un método de análisis que permite cuantificar no sólo la posición y anchura del pico (1<sup>er</sup> y 2<sup>o</sup> momentos, esperanza y desviación típica) sino también la de otros parámetros relacionados con la forma del pico (sección IV.10.6). El coeficiente de asimetría, relacionado con el tercer momento central, toma valores positivos (respectivamente negativos) cuando la rama larga se sitúa a frecuencias bajas (respectivamente altas). El coeficiente de exceso o kurtosis, relacionado con el cuarto momento, da cuenta de la esbeltez (>0) o achatamiento (<0) de la curva con respecto a una Gaussiana con la misma esperanza y desviación típica.

Los valores calculados se detallan en la tabla V, y la evolución con la dosis de implantación en la figura 14. Se reproducen las mismas tendencias a la saturación que hemos observado con las magnitudes que caracterizan a la banda de absorción. Los valores de asimetría y kurtosis evolucionan en el sentido de aproximarse cada vez más al valor de la Gaussiana (asimetría y kurtosis 0). Valores positivos remanentes siempre quedan ya que para el cálculo se tuvo en consideración la banda completa TO<sub>3</sub>+TO<sub>4</sub>. La forma casi Gaussiana de la banda TO<sub>3</sub> como consecuencia de grandes dosis de implantación es un claro indicativo de la "randomización" de la distribución de enlaces.

Muestra	Media (cm <sup>-1</sup> )	$\sigma$ (cm <sup>-1</sup> )	Asimetría	Kurtosis
6	1089.8	48.4	0.96	1.36
1	1089.0	48.3	1.02	1.14
2	1084.5	50.2	0.95	0.98
3	1077.1	56.7	0.77	0.70
4	1067.6	61.4	0.75	0.50
5	1063.5	62.1	0.75	0.42
7	1065.0	66.5	0.78	0.31
8	1065.2	66.4	0.78	0.31
9	1064.1	65.6	0.77	0.28
Gaussiana	media	$\sigma$	0	0

**Tabla V. Momentos centrales de las bandas TO<sub>3</sub> de los óxidos implantados. Se observa una clara evolución hacia los valores de asimetría y kurtosis de una Gaussiana.**

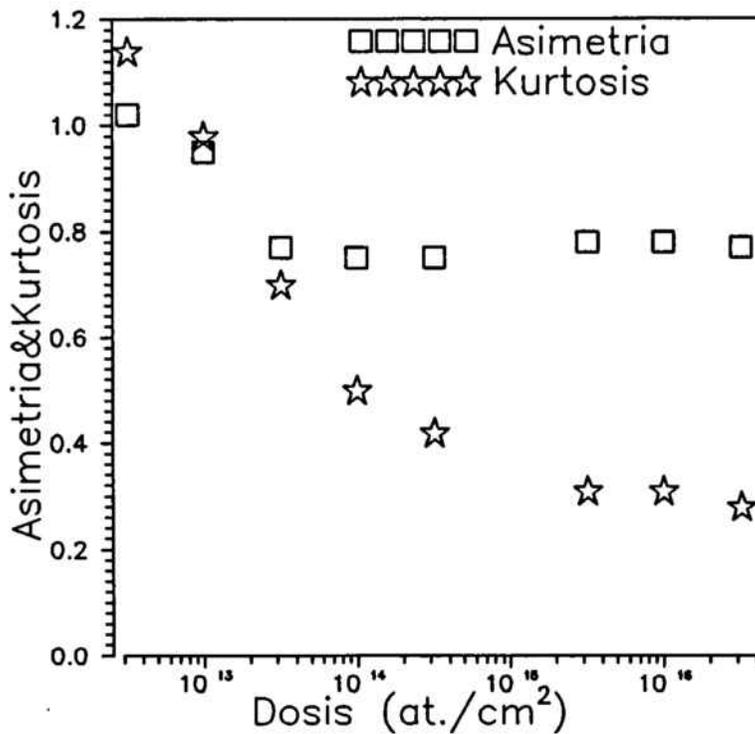


Fig. 14. Asimetría y Kurtosis de la banda TO<sub>2</sub>. La asimetría se satura a dosis más bajas, producto de la "randomización" del ángulo de enlace.

#### V.5.4. Presencia de impurezas

El corrimiento y ensanchamiento de la banda TO<sub>3</sub> del SiO<sub>2</sub> tiene origen en muchas ocasiones [19,20] en la porosidad de las capas y por tanto en su capacidad de adsorción de impurezas y de agua. El examen del rango de frecuencias altas (3000-3500 cm<sup>-1</sup>) en las muestras implantadas revela la no existencia, dentro de los límites de detección, de grupos Si-OH o moléculas de H<sub>2</sub>O adsorbida. Esto apunta a que la implantación no produce un aumento de la porosidad de las capas, en cuyo caso se habrían detectado aumentos de espesor.

Tampoco se detecta ningún otro tipo de impurezas. Además, el ion incidente es inerte, no se enlaza con los átomos de la muestra, y tampoco provoca la aparición de nuevos modos de vibración. Con otro tipo de átomos incidentes, como P o N, sí se produce este efecto.

## **V.6 ANÁLISIS DE DISPERSIÓN DE LA FUNCIÓN DIELECTRICA Y CÁLCULO DEL DAÑADO A PARTIR DE LOS RESULTADOS DE IR**

### **V.6.1. Ajustes de dispersión de la función dieléctrica**

Hemos efectuado los ajustes de dispersión de la función dieléctrica y hemos calculado los parámetros que la caracterizan a partir de los espectros de transmisión. El procedimiento ya ha sido expuesto en el capítulo III de esta memoria. Con ayuda de la función dieléctrica y de sus parámetros, calcularemos la proporción de enlaces rotos que se produce en el material como consecuencia de cada una de las dosis de implantación (con una ecuación similar a la número 8 del apéndice 3, que relaciona la densidad de osciladores que contribuyen a la absorción con uno de los parámetros de la función dieléctrica).

En la tabla VI damos los resultados de análisis de dispersión de las muestras 1-6. El ajuste se realizó con dos distribuciones Gaussianas del modelo de sólidos amorfos (ecuaciones 12 y 13 del capítulo III) para cada una de las bandas de absorción ( $TO_3$  y  $TO_4$ ). Con un solo pico por banda no era posible realizar un buen ajuste y obtener una constante dieléctrica con un error pequeño. En dicha tabla VI se dan, para cada una de las muestras, la posición del modo  $TO_3$  de la parte imaginaria de la constante dieléctrica, su FWHM y su valor máximo. En la figura 15 se representa la evolución de la posición del máximo de  $\epsilon''$  y de su intensidad con la dosis de implantación. En la tabla VII se muestran comparativamente los parámetros del ajuste de dispersión de la muestra no implantada (núm. 6), de una muestra con una dosis en el umbral de saturación (núm. 5), los parámetros de ajuste obtenidos por Naiman et al. en óxidos gruesos [18], y los parámetros obtenidos en el ajuste de dispersión de un óxido delgado de 200 Å. Los parámetros obtenidos por nosotros en la muestra no implantada coinciden bastante bien con los de Naiman, aunque son de destacar pequeñas correcciones tanto en el modo  $TO_3$  como en el  $TO_4$ . Con nuestros parámetros se reproducen mejor los picos longitudinales de los espectros experimentales tomados bajo incidencia no normal, como se puede apreciar en la figura 16. El comportamiento de saturación también se reproduce en la función dieléctrica, como se observa en la parte real e imaginaria dibujadas en la figura 17.

Es importante señalar que el óxido de 200 Å (recocido) presenta unos parámetros, y por tanto una constante dieléctrica, que son prácticamente iguales a los del óxido grueso no implantado. Esto indica que después del recocido el óxido delgado no presenta corrimientos promedio debido a estrés, y su estructura es similar a la del óxido grueso.

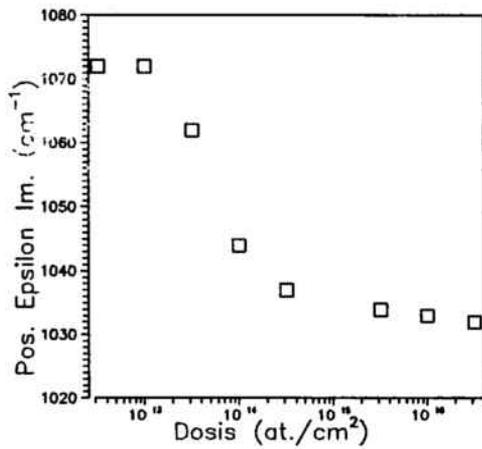
Además, este resultado es también una comprobación experimental del corrimiento y aumento de la anchura por efecto de la diferencia de espesor ("efecto de geometría"). En efecto, aunque las funciones dieléctricas determinadas son casi iguales, el modo  $TO_3$  del espectro de transmisión del óxido delgado está desplazado unos  $3-4 \text{ cm}^{-1}$  a frecuencias más bajas y es unos  $5-6 \text{ cm}^{-1}$  más estrecho.

Muestra	Posición ( $\text{cm}^{-1}$ )	Int.	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )
6	1074	11.38	68
1	1072	10.66	70
2	1072	10.02	74
3	1062	8.25	86
4	1046	7.13	102
5	1036	6.80	107

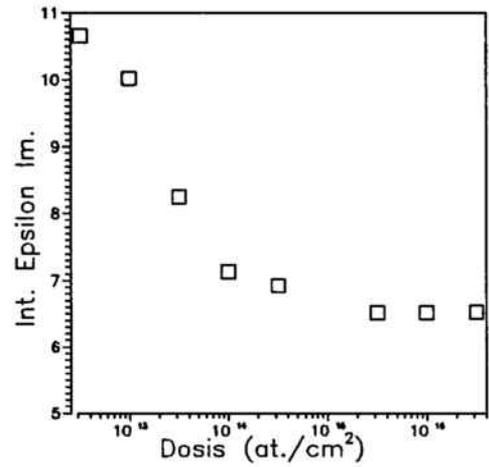
Tabla VI. Posición, intensidad y anchura a media altura de la banda  $TO_3$  de la parte imaginaria de la constante dieléctrica  $\epsilon''$ .

	n° pico	Muestra 6	Muestra 5	Ox. delgado	Naiman[18]
$TO_4$	Pico 1	1217.9 2091.3 8 35.1	1218.8 1903.6 8 43.8	1274.9 2090.4 8 37.2	1218 2200 8 35
		Pico 2	1163.2 3118.9 8 30.3	1156.3 3191.5 8 39.4	1190.4 3116.9 8 37.5
$TO_3$	Pico 3	1092.1 4700.0 8 11.0	1061.5 5581.5 8 38.5	1091.8 4700.0 8 11.0	1092 3900 8 10.8
		Pico 4	1068.5 42010.7 8 29.6	1034.8 35741.4 8 50.2	1068.3 42010.7 8 29.6

Tabla VII. Parámetros de la constante dieléctrica según el modelo de sólidos amorfos, obtenidos por ajuste de los espectros experimentales. Los parámetros son, de arriba a abajo : frecuencia, intensidad, y anchura de la Lorentziana y Gaussiana. Se encontró, al igual que en [18], que los ajustes dependían poco del parámetro 3, y se le dio el valor promedio de 8. Se presentan los resultados de la muestra 6 no implantada, de la 5, de un óxido delgado de  $200 \text{ \AA}$  de espesor, y los de Naiman et al. [18].



(a)



(b)

Figura 15. a.- Evolución de la posición del máximo de  $\epsilon''$  con la dosis de implantación. b.- Lo mismo para la intensidad.

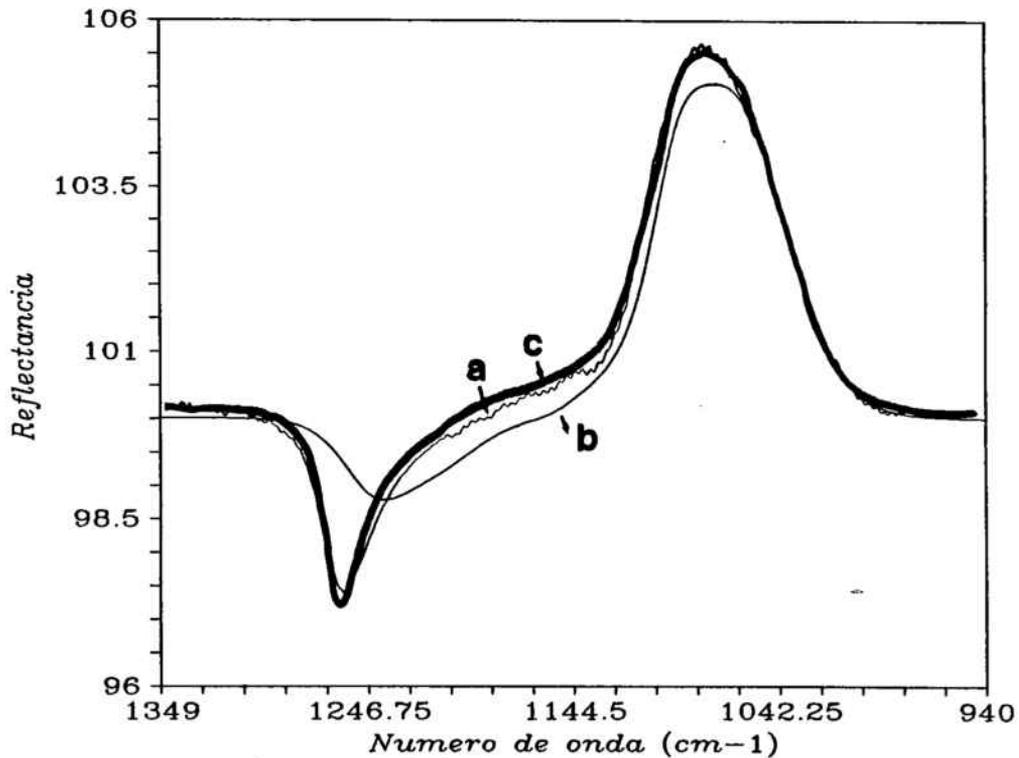
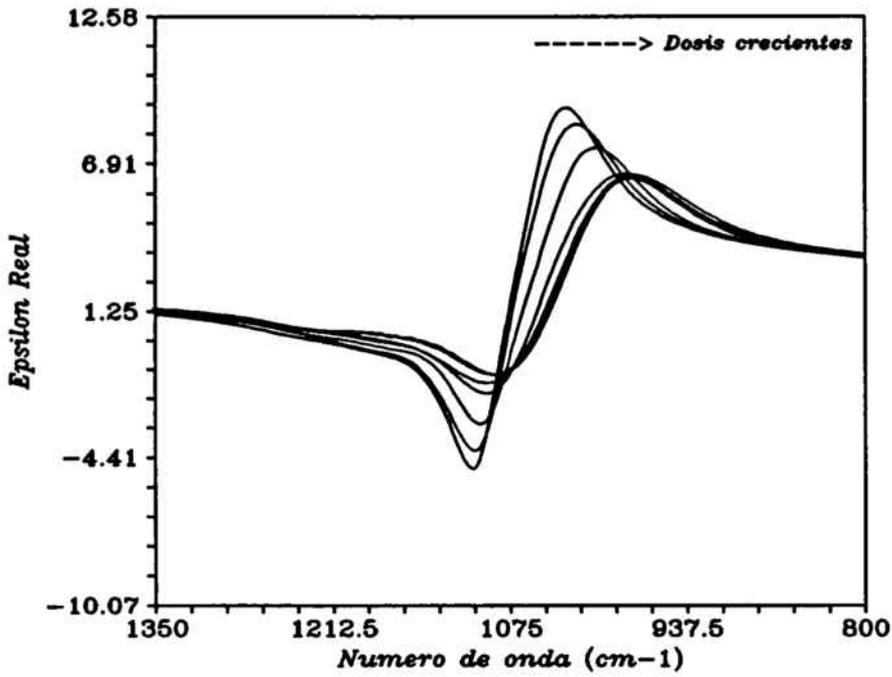
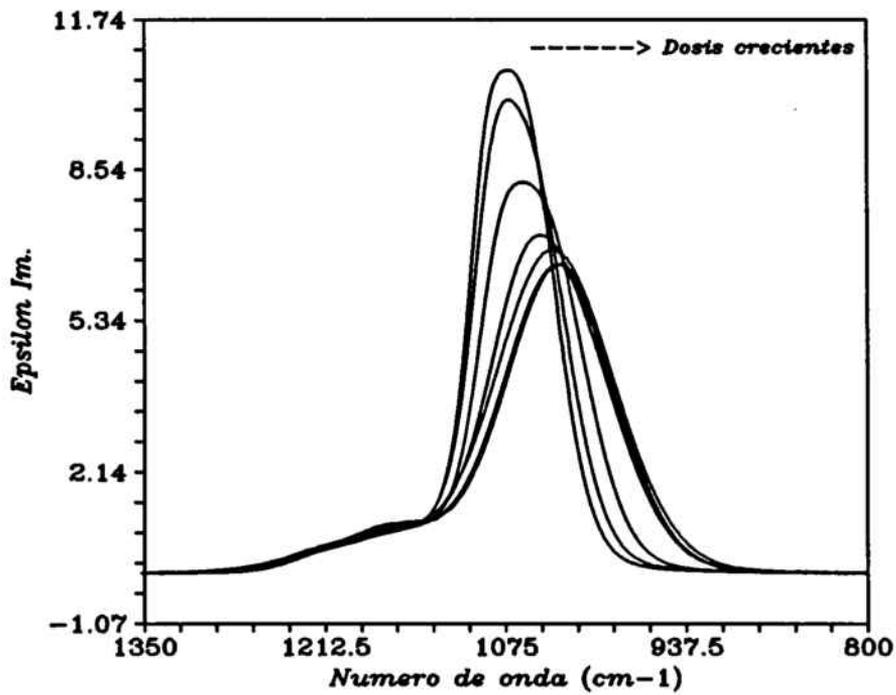


Figura 16. a.- Espectro de reflexión de una capa de 200 Å de  $\text{SiO}_2$  con un ángulo de incidencia de  $28^\circ$  b.- Idem. espectro simulado con los parámetros de Naiman [18] y c.- Espectro simulado con los parámetros de la 5ª columna de la tabla VI.



(a)



(b)

Figura 17. a.- Parte real de la constante dieléctrica y b.- parte imaginaria de las diferentes muestras, obtenidas de los ajustes de dispersión.

### V.6.2. Correlación entre el dañado y la banda $TO_3$

Según hemos hallado en los apartados anteriores, el efecto principal de la implantación en el espectro de infrarrojo es un corrimiento de la banda espectral más intensa,  $TO_3$ , junto con su ensanchamiento, y una disminución acusada de la intensidad del máximo y del área. Las causas posibles que conducen a una modificación de este tipo en el espectro de absorción y en la función dieléctrica son varias y las analizaremos a continuación.

R.M. Almeida y W.A. Pliskin, [19,20], encuentran un comportamiento similar en los espectros de óxidos porosos. Estos óxidos tienen una densidad bastante inferior a la del óxido térmico estándar, y la porosidad podría ser también la responsable de una menor resistencia al ataque con HF. Sin embargo, una capa porosa conduce automáticamente a la adsorción de  $H_2O$  y a la presencia de enlaces silanol Si-OH. Como ni observamos absorciones de este tipo en los espectros ni detectamos un aumento del espesor como consecuencia de una disminución de la densidad (la tendencia es al contrario), hemos de descartar este mecanismo en nuestras capas.

Un fenómeno que hemos estudiado en profundidad en el capítulo anterior dedicado a los óxidos delgados, es la relación entre el estrés intrínseco promedio en la capa y el desplazamiento del pico  $TO_3$ . También hemos relacionado desorden, o una distribución más ancha de ángulos intertetrahedrales, con la anchura de los picos y con la relación entre la intensidades de los modos  $TO_4$  y  $TO_3$ . El estrés intrínseco promediado de una capa de 2500 Å de espesor es bastante pequeño ya que los efectos de adaptación de la interficie no se dejan sentir tan lejos. Sin embargo, es indudable que el proceso de implantación iónica produce deformaciones de los enlaces, y por tanto induce un estrés importante en la unidad Si-O-Si. El pequeño efecto de densificación detectado indica que los esfuerzos inducidos son de tipo compresivo, y esto producirá un desplazamiento de los picos hacia bajas frecuencias.

Ya hemos comentado que en [12] se atribuye el corrimiento de la banda  $TO_3$  únicamente a una disminución del ángulo Si-O-Si, y por tanto a una compactación local con la presencia de un estrés compresivo enorme que se traduce en desplazamientos de la banda  $TO_3$  de hasta  $40\text{ cm}^{-1}$ . Nosotros creemos que sólo una pequeña parte del corrimiento del pico es debida a efectos de compactación local, ya que la densificación medida es mínima, y la observada en otros trabajos es pequeña. A pesar del error experimental de las

medidas de espesor, podemos dar un límite superior de compactación, que a partir de una estimación del error cometido y de resultados promedio de la literatura, podemos cifrar en un 5 % como máximo, o lo que es lo mismo, una variación del ángulo Si-O-Si de unos  $6^\circ$ . A partir de las ecuaciones 7, 8 del capítulo IV se puede estimar que el corrimiento del pico  $\text{TO}_3$  a causa de la deformación se situaría en un límite de unos  $18 \text{ cm}^{-1}$ , valor que no explica los corrimientos de hasta  $40 \text{ cm}^{-1}$  que se observan en las muestras más implantadas. Concluimos por tanto que el estrés compresivo inducido es sólo un efecto parcial del proceso de implantación.

Un efecto importante de la implantación creemos que es el de provocar modificaciones de tipo aleatorio en la distribución de ángulos intertetraedrales. Es decir, además de una mera compresión o corrimiento de la distribución a ángulos más pequeños, la distribución experimentaría un ensanchamiento importante como ocurre con la banda de absorción  $\text{TO}_3$ . El daño producido por los iones implantados se traduciría en un desorden importante, y los ángulos Si-O-Si se abrirían y cerrarían indiferentemente al ser golpeados. Podemos cuantificar este efecto a partir del modelo de fuerzas centrales. Según la ecuación IV.5, que repetimos aquí, la relación entre la anchura del pico y de la distribución de ángulos  $\theta$  es :

$$\frac{\Delta\kappa}{\kappa} = \frac{\theta}{2} \cot(\theta/2) \frac{\Delta\theta}{\theta} \quad (4)$$

Los resultados del cálculo muestran que pasamos de una anchura de la distribución angular de  $26^\circ$  en la muestra 6 no implantada, a  $30.9^\circ$  en la muestra más implantada (número 9). Este incremento angular probablemente está sobreestimado puesto que parte del corrimiento e incremento de anchura de la banda se debe a otros mecanismos diferentes de la deformación.

Según los resultados de la tabla VII, las intensidades de los osciladores  $\text{TO}_4$  se ven poco afectadas por la implantación, en contraposición a las del modo  $\text{TO}_3$ . Por lo tanto, el cociente entre la densidad de unos y otros se ve modificado. Este hecho ha sido apuntado de forma cualitativa por Lange [42] en óxidos implantados con Arsénico. Del análisis de las funciones dieléctricas correspondientes, la relación entre las intensidades de oscilador

---

<sup>1</sup> En [11] se hace referencia a medidas directas de la variación del ángulo intertetraedral Si-O-Si a partir de EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Spectroscopy) e incluso NMR (Nuclear Magnetic Resonance). Las mayores variaciones que se observan se sitúan entre  $6$  y  $7^\circ$ .

(son proporcionales a la densidad),  $TO_3/TO_4$ , resulta ser de 9.0 para la muestra 6, no implantada, y 8.1 para la muestra 5, cerca de la dosis de saturación. Este dato confirmaría el incremento del desorden estructural, ya que tal y como fue establecido por Kirk [17], el desorden conlleva a un mayor acoplamiento entre los modos  $TO_3$  simétrico y asimétrico, y por tanto a una mayor presencia relativa de osciladores  $TO_4$  (ver apartado I.5).

Uno de los procesos más característicos que se producen en un material como consecuencia de una implantación es la rotura de enlaces y la formación de vacantes e intersticiales. Esto tiene un gran influjo en las frecuencias de vibración resultantes. En efecto, la modificación del entorno de un enlace -como ejemplo podemos imaginar un tetraedro básico de Si con uno o varios enlaces sin saturar- y la presencia de vacantes y oxígenos no enlazantes (NBO, Non Bridging Oxygen) da lugar a corrimientos hacia bajas frecuencias. Estos corrimientos no tienen nada que ver con una densificación local ni con un aumento del estrés, sino que son consecuencia de la disminución de la electronegatividad del entorno de un enlace<sup>1</sup>. En las referencias [21,22], dedicadas al estudio de la influencia de los O no enlazantes en los modos de vibración de unidades estructurales presentes en silicatos, se demuestra que el corrimiento hacia bajas frecuencias de toda la banda  $TO_3$  es causado por la presencia de la vibración Si-O (no puente), que se sitúa a unos  $1012\text{ cm}^{-1}$ . Otro resultado importante es que la presencia de NBO's en el entorno de un O enlazante (Si-O-Si) conduce a una disminución sistemática de las frecuencias de vibración de esta unidad enlazante. Volveremos más adelante sobre este tema y entraremos en detalle acerca de los modos vibracionales de unidades estructurales dañadas.

La implantación provoca vacantes en el material por eyección de los átomos de sus posiciones de equilibrio. Se producen más vacantes de O ya que es una especie atómica más ligera que el Si. Estas vacantes y los átomos intersticiales correspondientes se redistribuyen en el volumen del material, con tendencia a producir exceso de O (óxido superestequiométrico) más allá del máximo de implantación, y un defecto superficial de O (óxido subestequiométrico). Se ha demostrado, [25,26], que en óxidos no estequiométricos ( $SiO_x$ ) un defecto en la cantidad de oxígeno conduce a un desplazamiento de la banda  $TO_3$  hacia bajas frecuencias. Sin embargo, como en nuestro caso el efecto es local y depende de la profundidad, un análisis promedio de toda la capa como es el que se realiza con IR

---

<sup>1</sup> Lucovsky [39] ha demostrado que existe un corrimiento sistemático de las frecuencias de absorción "stretching" en función de las electronegatividades de los vecinos más próximos.

no detecta estas variaciones. No obstante, un análisis local como es el perfil de la velocidad de ataque sí que debería detectarlas. En efecto, en la figura 6 se detectaba una tendencia a la saturación de la velocidad de ataque a una dosis de  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$  y después un aumento en el máximo superficial. Este aumento posterior de la velocidad de ataque después de la fase de saturación podría estar relacionado con efectos de subestequiometría local.

### V.6.3. El cálculo del número de enlaces rotos

Una vez determinados el origen del ensanchamiento y del corrimiento de la banda de absorción, interesa evaluar el número de enlaces rotos de la estructura para cada una de las dosis, y en particular el umbral para el cual se produce la saturación. Para ello hemos utilizado una fórmula similar a la de Smakula [12], pero haciendo uso de la función dieléctrica. En efecto, según se establece en el modelo del oscilador armónico para sólidos amorfos (ver apéndice 3 y capítulo III), el número de enlaces absorbentes por unidad de superficie es proporcional a la intensidad de oscilador integrada a toda la banda, o lo que es lo mismo :

$$N = B d_{ox} \int_{banda} \kappa \epsilon''(\kappa) d\kappa = B d_{ox} \kappa_0 \int_{banda} \epsilon''(\kappa) d\kappa \quad (5)$$

donde  $d_{ox}$  es el espesor de la capa,  $\kappa_0$  es la frecuencia del máximo de la banda y B es una constante que está relacionada con la probabilidad de transición del estado fundamental al estado excitado, con la masa reducida del oscilador y con la carga efectiva de los átomos. B se evalúa a partir de la  $\epsilon''$  del óxido no implantado, que posee  $8.96 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  enlaces absorbentes, y resulta ser  $B = 9.89 \times 10^{16} \text{ cm}^{-1}$ . En nuestras capas de  $2500 \text{ \AA}$  el número de enlaces por unidad de superficie es de  $2.25 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ . Este factor de proporcionalidad B puede verse modificado conforme cambia el entorno del enlace Si-O, aunque la variación es de segundo orden<sup>1</sup>. La diferencia entre el número de enlaces presentes inicialmente en el óxido térmico, y los que contribuyen a la absorción después de la implantación será el número de enlaces rotos, el cual se da en la tabla VIII y se dibuja en la figura 18 en función de la dosis de implantación.

---

<sup>1</sup> El suponer B constante introduce una sobreestimación en el número de enlaces rotos, extremo que se ha constatado a partir de la medida de la densidad de defectos paramagnéticos [12].

La saturación se produce para dosis entre  $10^{14}$  y  $10^{15}$   $\text{cm}^{-2}$ , y se corresponde con un número de enlaces rotos de aproximadamente  $3.5 \times 10^{17}$   $\text{cm}^{-2}$ , que resulta ser cerca de un 15.6% del número de enlaces totales. La saturación del dañado con dosis grandes de implantación es un proceso dinámico. Es decir, los pares intersticial-vacante formados se recombinan, y los enlaces rotos adicionales se recuperan al mismo ritmo que se producen, dando un incremento neto de daño nulo.

Muestra	$N_{\text{ROTOS}}(10^{17})$
6	0
1	0.654
2	0.677
3	1.509
4	2.461
5	3.070
7	3.482
8	3.338
9	3.503

Tabla VIII. Número de enlaces Si-O rotos para cada una de las dosis de implantación.

Para hacernos una idea de lo que significa un 15.6 % de enlaces rotos en la estructura del  $\text{SiO}_2$ , podemos hacer algunos números. Si asumimos probabilidades binomiales, la probabilidad de que un tetraedro escogido al azar no esté dañado es de  $0.844^4$ , es decir, algo más de un 50 %. La probabilidad de que un tetraedro no dañado tenga un entorno inmediato no dañado, es decir, que los 4 tetraedros con los que comparte vértices no tengan enlaces rotos es de algo más de un 3 %. Es poco probable, por tanto, encontrar una estructura tridimensional no dañada incluso en el entorno inmediato de un tetraedro, y las frecuencias de vibración de toda la capa se verán desplazadas a bajas frecuencias por una mayor presencia de estructuras de baja dimensionalidad (O no puente). Si se quiere determinar la proporción de cada una de las posibles estructuras que

contribuyen a la vibración y así predecir la posición de la banda  $\text{TO}_3$ , se ha de desarrollar un cálculo estadístico, que presentaremos en la siguiente sección.

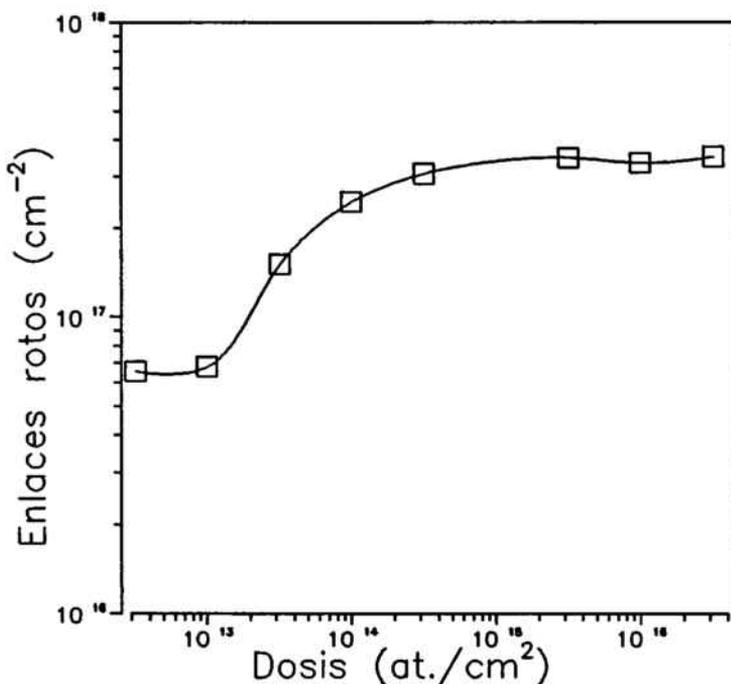


Figura 18. Número de enlaces Si-O rotos en función de la dosis de implantación.

El proceso que da lugar a la saturación del daño se puede comprender dentro del modelo de excitaciones o desplazamientos térmicos o "thermal or displacements spikes" [27-29]. Se considera que cada ion incidente provoca una cascada de secundarios, que se toma como una excitación localizada que se propaga por la estructura hasta que desaparece. Esta excitación se puede concebir como una forma de conducción de calor, concepto que permite una cuantificación simple -a partir de las ecuaciones que gobiernan la conducción del calor- de un problema extremadamente complejo, y la obtención de tendencias cualitativas.

Cada átomo incidente y sus secundarios provocan desplazamientos violentos en una pequeña región cilíndrica de la muestra, a consecuencia de los cuales el material se considera fundido y en estado de flujo turbulento. Inmediatamente después, la zona fundida se colapsa y resolidifica. Muchos de los intersticiales y las vacantes vuelven a sus posiciones, pero un cierto número de ellos permanece. La saturación del daño se producirá cuando se superpongan los volúmenes afectados por la irradiación y ocupen toda

la capa. Este modelo conduce a una ley del número de enlaces rotos o dañado con la dosis del tipo :

$$N_R = N_{SAT} \left( 1 - e^{-\frac{D}{D_c}} \right) \quad (6)$$

donde  $N_{SAT}$  es el número de enlaces rotos en saturación, y  $D_c$  es una dosis crítica. El ajuste de nuestros resultados a una ley de ese tipo conduce a  $N_{SAT} = 3.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  y  $D_c = 4.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ .

A partir de una ley de saturación de este tipo, podemos inferir que la cantidad de  $\text{SiO}_2$  afectada por el daño crece linealmente con la dosis, para densidades bajas de iones incidentes, y sigue una ley exponencial de saturación para flujos altos. También podemos deducir de esta ley la sección eficaz de dañado, es decir, el área media efectiva dañada después del impacto de un ion (en el régimen inicial). Este es precisamente el significado de la dosis crítica  $D_c$  :  $S_{\text{eficaz}} = D_c^{-1} = 2.22 \times 10^{-14} \text{ cm}^{-2}$ . Este valor es inferior al que se da en la literatura para iones más energéticos (por ejemplo, para una implantación con Ni a 551 MeV, la sección eficaz de dañado es  $6.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^{-2}$  [12]).

## **V.7 ESTADÍSTICA DE UNIDADES ESTRUCTURALES EN EL ÓXIDO DAÑADO**

### **V.7.1 Introducción**

En diferentes apartados de esta memoria hemos señalado la dificultad de acceder a un conocimiento preciso de la estructura microscópica de materiales amorfos como el  $\text{SiO}_2$ ; ello es debido a la inexistencia de métodos experimentales que den información directa y completa de la estructura local del entorno tetraédrico; también a la dificultad de separar las diferentes contribuciones que afectan a las técnicas de análisis disponibles. Dentro de este segundo aspecto, y para el análisis de materiales que presentan más de un tipo de enlace químico, diversos autores han propuesto métodos estadísticos basados en distribuciones aleatorias de las diferentes configuraciones de entornos posibles de un átomo dado. Estos métodos permiten analizar la contribución de los diferentes entornos microscópicos a propiedades tales como la función dieléctrica, el índice de refracción, la composición química o la concentración de impurezas. Un tratamiento de este tipo fue establecido por primera vez por Philipp [30,31], quien utilizó la sencilla estadística binomial de 5 unidades tetraedrales diferentes centradas con un átomo de silicio, para describir cuantitativamente el carácter aleatorio de las estructuras  $\alpha\text{-SiO}_x$  y  $\alpha\text{-SiN}_x$ . Estudios posteriores, [32,33], han demostrado que combinaciones de las funciones dieléctricas de estos tetraedros describen adecuadamente las propiedades dieléctricas del conjunto.

Algunos autores han intentado corroborar experimentalmente estas estadísticas a partir de análisis de XPS [34,35], con bastante éxito en el caso del  $\alpha\text{-SiO}_x$  [34]. Otros estudios, [36,37], han estado dedicados al análisis de estructuras amorfas del tipo  $\alpha\text{-Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$ , y han conseguido establecer un análisis configuracional dentro de la filosofía del RBM ("Random Bonding Model"). Sin embargo, estos estudios se han referido siempre a materiales con una saturación de enlaces completa, es decir, no se contempla la posibilidad de que alguna de las unidades centradas en el silicio tengan enlaces sin saturar ni tampoco de que se pierda la continuidad de la red a segundos vecinos.

Partiendo de la filosofía presente en estos modelos que hemos citado, hemos desarrollado una estadística configuracional aplicada al óxido dañado, que es fácilmente ampliable a otros materiales donde se hayan producido desórdenes estructurales graves a consecuencia de la irradiación. Además, el modelo que presentamos no sólo establece cuáles son los entornos inmediatos de cada átomo de Si, sino que se tiene en cuenta las diferentes configuraciones a segundos vecinos, aspecto no estudiado en los casos citados.

Esto supone que el número de unidades estructurales básicas centradas en el silicio sea de 15. A pesar de la dificultad de un tratamiento con un número tan elevado de unidades, es necesario puesto que las vibraciones presentes en el infrarrojo dependen también de la configuración a distancias intermedias. Por ejemplo, es importante especificar si el O enlazado en Si dado forma parte de una unidad Si-O-Si (BO, "Bridging Oxygen") ó Si-O (NBO, "Non Bridging Oxygen").

La parte estadística del modelo consiste básicamente en predecir las poblaciones de todas las unidades configuracionales posibles en función de un parámetro de dañado (número de enlaces rotos), que se puede determinar experimentalmente a partir de los resultados de infrarrojo. El promedio de las frecuencias de vibración de cada una de las configuraciones, pesado con sus respectivas poblaciones, nos permitirá obtener una aproximación teórica a la respuesta vibracional del material. El análisis con XPS del estado de oxidación del Si establecerá si el entorno microscópico del Si realmente se corresponde con el predicho por la estadística.

El modelo de dañado se completa con la predicción teórica de la evolución del número de enlaces rotos con la dosis incidente. Sólo pretendemos reproducir cualitativamente las tendencias observadas con la dosis, pues no entraremos en detalle a estudiar qué ocurre con las colisiones a nivel microscópico. La ecuación que planteamos para la evolución del número de enlaces rotos ( $N_R$ ) con la dosis incidente (D), tiene una primera parte que da cuenta de los desplazamientos atómicos producidos por los iones (tanto incidentes como secundarios), y una segunda parte en la que se toma en consideración la recuperación de enlaces de los átomos de Si y de O desplazados.

### **V.7.2. Estadística de 15 unidades en el óxido dañado**

Consideremos una unidad básica centrada en un átomo de silicio. En un  $\text{SiO}_2$  estructuralmente ordenado, este silicio estaría enlazado tetraédricamente (hibridación  $sp^3$ ) con 4 oxígenos que harían de puente a otras unidades adyacentes (BO). En un óxido dañado, además de los BO, tenemos la posibilidad de que uno o varios enlaces no estén saturados (no enlace), o que el enlace se produzca con un oxígeno no puente (NBO). Es decir, tenemos 3 unidades fundamentales a segundos vecinos, que son :

\* (BO), Oxígeno puente,                      - O - Si

- \* (NBO), Oxígeno no puente, - O - □
- \* Enlace no saturado, - □

El número de unidades tetraédricas diferentes que se pueden construir con combinaciones de las unidades básicas anteriores conectadas a un átomo de silicio vienen dadas por  $(4 + 3 - 1)! / 4! (3 - 1)! = 15$ .

Es importante señalar que la hipótesis en que se basa todo el cálculo estadístico que desarrollaremos a continuación estriba en que los enlaces no saturados se reparten aleatoriamente entre las diferentes unidades. Esto es falso para pequeñas dosis de implantación, pues si consideramos que la rotura se debe al desplazamiento de los átomos del material, entonces estos enlaces no saturados deberían estar agrupados de 2 en dos o de 4 en cuatro, dependiendo de si se ha desplazado un átomo de O ó de Si. Por el contrario, las dosis altas de implantación provocan un "rearrreglo" de toda la estructura del material, ya que casi todos los átomos habrán sido desplazados. Lo que nosotros consideramos aleatorio es la distribución final de enlaces rotos después de un daño tan considerable de la estructura. En cualquier caso, la justificación última de las hipótesis de este sencillo modelo consistirán en la predicción de resultados que se puedan comparar con la experiencia, circunstancia que veremos más adelante.

Si consideramos una "fórmula química" para el óxido dañado que tenga en cuenta la presencia de las diferentes unidades enlazables a los átomos de silicio y oxígeno, será:



Podemos establecer las siguientes ligaduras entre los coeficientes x, y, z, t, s :

- Como la fórmula anterior ha de ser "estequiométrica", es decir, todos los enlaces del Si están saturados por alguna de las unidades anteriores,  $4x = 2y + z + t$ .
- Como se consideran todos los átomos, existe una relación de 1 a 2 entre el número de Si y de O, es decir,  $y + t + s = 2x$ .
- Cada enlace roto introduce dos enlaces no saturados, □, uno para el silicio y otro para el oxígeno, y por tanto la cantidad total ha de ser la misma para los dos; es decir,  $z = t + 2s$ .

Del conjunto anterior de 3 ecuaciones sólo dos son linealmente independientes. Si escribimos  $t$  y  $z$  en función de  $s$ , resulta  $t = (2x-y) - s$ ;  $z = (2x-y) + s$ . Consideremos que  $N_R$  es el número de enlaces rotos y que  $4N_T$  es el número de enlaces totales, donde  $N_T$  es la cantidad de átomos de Si presentes en el material. Si el reparto de enlaces no saturados se realiza de forma aleatoria entre todos los oxígenos, la probabilidad de que un enlace de un O cualquiera sea no saturado es  $N_R/4N_T$ . Por tanto,

$$\begin{aligned} P(\text{Si-O-Si}) &= \left(1 - \frac{N_R}{4N_T}\right)^2 \\ P(\text{Si-O-}\square) &= 2 \left(\frac{N_R}{4N_T}\right) \left(1 - \frac{N_R}{4N_T}\right) \\ P(\square\text{-O-}\square) &= \left(\frac{N_R}{4N_T}\right)^2 \end{aligned} \quad (8)$$

Y como el número total de oxígenos es  $2N_T$ , resulta que :

$$\frac{s}{x} = \frac{2N_T \left(\frac{N_R}{4N_T}\right)^2}{N_T} = 2 \left(\frac{N_R}{4N_T}\right)^2 \equiv a \quad (9)$$

Pasemos ahora a centrarnos en la estadística a segundos vecinos del Si. Sea  $f$  la fracción promedio de unidades básicas que se enlazan con un átomo de silicio. De acuerdo con el modelo CNR ("Continuous Random Network"), existirá una dispersión homogénea de todas las unidades posibles en la muestra y cada una de las 15 configuraciones tendrá una probabilidad de presentarse. Para cada una de las unidades, la fracción es :

$$\begin{aligned} f(\square) &= \frac{2x-y+ax}{4x} \\ f(O\square) &= \frac{2x-y-ax}{4x} \\ f(O) &= \frac{y}{2x} \end{aligned} \quad (10)$$

El cálculo de las poblaciones relativas sólo necesita del uso de las fracciones anteriores, lo que significa que tenemos un grado de libertad. El cociente  $y/x$  se puede relacionar fácilmente con el número de enlaces totales presentes antes de la implantación  $4N_T$  y con el número de enlaces rotos  $N_R$ . En efecto, a partir de la fracción de enlaces no saturados de silicio,

$$\left(\frac{2x-y+ax}{4x}\right)4N_T = N_R \quad (11)$$

Con esta relación, las fracciones anteriores se pueden poner ahora en función del cociente  $N_R/N_T$ , que se ha determinado experimentalmente. Resultan las siguientes expresiones :

$$f(\square) = \frac{N_R}{4N_T}$$

$$f(O\square) = \frac{N_R}{4N_T} - \frac{a}{2} = \left(\frac{N_R}{4N_T}\right) - \left(\frac{N_R}{4N_T}\right)^2 \quad (12)$$

$$f(O) = 1 + \frac{a}{2} - \frac{N_R}{2N_T} = \left(1 - \frac{N_R}{4N_T}\right)^2$$

Haciendo uso de los coeficientes binomiales (entre paréntesis) en el caso de 1 ó 2 unidades diferentes enlazadas a un átomo de silicio dado, y de los multinomiales en el caso de 3 unidades, la probabilidad de que un átomo de silicio escogido al azar esté en cada una de las 15 configuraciones posibles es :

$P_1:$	$Si-O_4$	(4;0)	$f(O)^4$		
$P_2:$	$Si-O_3 (O \square)$	(4;1)	$f(O)^3$	$f(O \square)$	
$P_3:$	$Si-O_2 (O \square)_2$	(4;2)	$f(O)^2$	$f(O \square)^2$	
$P_4:$	$Si-O (O \square)_3$	(4;3)	$f(O)$	$f(O \square)^3$	
$P_5:$	$Si-(O\square)_4$	(4;4)		$f(O \square)^4$	
$P_6:$	$Si-O_3 \square$	(4;1)	$f(O)^3$		$f(\square)$
$P_7:$	$Si-O_2 \square_2$	(4;2)	$f(O)^2$		$f(\square)^2$
$P_8:$	$Si-O \square_3$	(4;3)	$f(O)$		$f(\square)^3$
$P_9:$	$Si-\square_4$	(4;4)			$f(\square)^4$
$P_{10}:$	$Si-\square_3 (O\square)$	(4;1)		$f(O \square)$	$f(\square)^3$
$P_{11}:$	$Si-\square_2 (O\square)_2$	(4;2)		$f(O \square)^2$	$f(\square)^2$
$P_{12}:$	$Si-\square (O\square)_3$	(4;3)		$f(O \square)^3$	$f(\square)$
$P_{13}:$	$Si-O_2 \square (O\square)$	(4;2,1,1)	$f(O)^2$	$f(O \square)$	$f(\square)$
$P_{14}:$	$Si-O \square (O\square)_2$	(4;2,1,1)	$f(O)$	$f(O \square)^2$	$f(\square)$
$P_{15}:$	$Si-O \square_2 (O\square)$	(4;2,1,1)	$f(O)$	$f(O \square)$	$f(\square)^2$

Evidentemente, se cumple que :

$$\sum_1^{15} P_i = 1 \quad (13)$$

En la figura 19 se dibujan estas probabilidades en función del cociente  $N_R/4N_T$ . En particular, se señala en la gráfica el lugar en el cual ese cociente vale 0.16, que es el valor aproximado de saturación del número de enlaces rotos observado experimentalmente (15.6%).

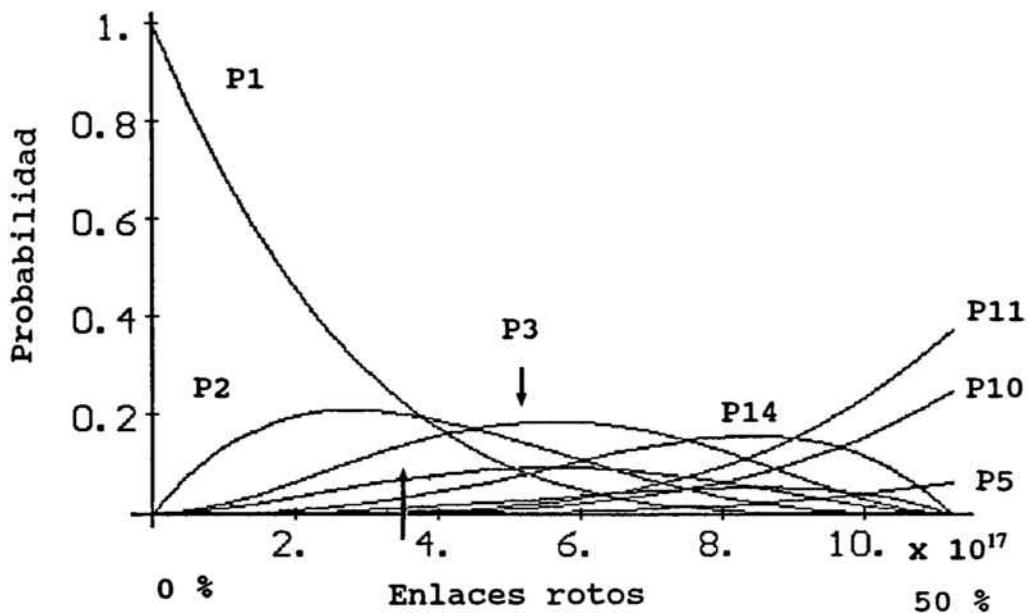


Figura 19. Probabilidades de las diferentes unidades estructurales a segundos vecinos en función del número de enlaces rotos.

### V.7.3. Evolución del dañado con la dosis

Consideremos que  $\alpha$  y  $\beta$  son el número promedio de átomos de silicio y de oxígeno desplazados por cada ion incidente (independientemente de si han sido desplazados por el propio ion incidente o por un secundario), y que  $N_{Si}$  y  $N_O$  son el número de enlaces rotos promedio que origina cada átomo desplazado, cantidades que obviamente dependen del dañado de la red. Como la energía del ion incidente es mucho mayor que la de ligadura de los átomos, podemos suponer que la energía transmitida por el ion es independiente de la configuración de enlaces del átomo desplazado, y que sólo depende de su masa. Con esta aproximación, resulta que el número de átomos desplazados es independiente del dañado,

y por tanto, de la dosis de implantación. Este hecho está además justificado por la saturación del número de enlaces rotos a un valor pequeño en comparación con el número total (15.6 %). Los valores que utilizaremos para estos parámetros son los obtenidos mediante simulación con el programa TRIM y son :  $\alpha=425$  y  $\beta=734$  por ion de Ar incidente (130 keV). Si no tenemos en consideración ningún término de recuperación de enlaces, la ecuación de evolución de los enlaces rotos ( $N_R$ ) con la dosis (D) es la siguiente:

$$\frac{dN_R}{dD} = \alpha N_{Si} + \beta N_O \quad (14)$$

Los factores  $N_{Si}$  y  $N_O$  dependen de la población de las diferentes configuraciones tetraedrales (por tanto de  $N_R/4N_T$ ), y son fáciles de calcular. Si P es la probabilidad de tener un átomo de Si cualquiera en una configuración en la que hacemos indistinguibles un BO de un NBO (estadística de 5 unidades, cuyas expresiones explícitas damos en V.8), tenemos que el número de enlaces rotos promedio viene determinado por :

$$N_{Si} = \sum_{i=0}^4 (4-i) P(SiO_{4-i}\square_i) = 4 \left(1 - \frac{N_R}{4N_T}\right) \quad (15)$$

Y centrándonos en el oxígeno :

$$N_O = \sum_{i=0}^2 i P(OSi_i\square_{2-i}) = 2 \left(1 - \frac{N_R}{4N_T}\right) \quad (16)$$

La ecuación (14) se transforma ahora en :

$$\frac{dN_R}{dD} = 2(2\alpha + \beta) \left(1 - \frac{N_R}{4N_T}\right) \quad (17)$$

Si expresamos las dos magnitudes  $N_R$  y D como fracciones del número total de enlaces según el cambio de variables  $y=N_R/4N_T$  y  $x=D/4N_T$ , se obtiene una ecuación con la siguiente forma :

$$\frac{dy}{dx} = A - By \quad (18)$$

con  $A = B = 2(2\alpha + \beta)$ .

La solución de la ecuación es :

$$y = \frac{A}{B} (1 - e^{-Bx}) \quad (19)$$

donde el límite de saturación viene dado por el cociente A/B, que en este caso es 1, y significa que la saturación corresponde al 100 % de enlaces rotos puesto que no hemos considerado ningún término de recuperación.

El siguiente paso consiste en añadir un término a la ecuación (14) que de cuenta de los enlaces que se recuperan por cada átomo desplazado. Intuitivamente resulta claro que la probabilidad de recuperación del Si y del O desplazados debe ser aproximadamente proporcional a la fracción de O y de Si, respectivamente, con enlaces ya rotos ( $N_R/2N_T$  y  $N_R/N_T$ ). Con estas consideraciones se llega a,

$$\frac{dN_R}{dD} = (\alpha N_{Si} + \beta N_O) - k \left( \alpha \frac{N_R}{2N_T} + \beta \frac{N_R}{N_T} \right) \quad (20)$$

donde k es la constante de proporcionalidad.

Si hacemos las mismas transformaciones que en el caso anterior, la solución es (19) con  $A = 2(2\alpha + \beta)$  y  $B = A + 2k(\alpha + 2\beta)$ . Para determinar k, nos situaremos en las condiciones de saturación; si hacemos  $dN_R/dD = 0$ , se llega a la sencilla relación :

$$k = \frac{2\alpha + \beta}{\alpha + 2\beta} \left( \frac{1 - \frac{N_R}{4N_T}}{\frac{N_R}{4N_T}} \right)_{SAT} \quad (21)$$

Con los valores de saturación obtenidos experimentalmente, el valor que resulta es  $k \approx 4.5$ . El significado físico de la constante k está relacionado con el "radio de interacción" de un átomo desplazado. En efecto, si consideramos que el átomo desplazado recupera en promedio sólo los enlaces rotos del entorno inmediato a donde queda parado (sólo se enlaza con el átomo más próximo si este tiene algún enlace roto), entonces k sería 1. El hecho de el valor de k sea mayor introduce que existe una cierta probabilidad de que el átomo recupere enlaces rotos presentes en tetraedros adyacentes; es decir, el costo energético de la difusión queda compensado con el rearreglo estructural que provoca la recuperación de un enlace. Y el valor próximo a 5 de k nos indica que son 5 tetraedros los

que hay que tener en consideración, que serán el mismo en el que queda parado el átomo más los 4 adyacentes con los que comparte vértices.

La ley exponencial que hemos deducido es similar a la que presentábamos en el modelo de "thermal spikes" del apartado V.6 (ecuación (6)). Es interesante comprobar si el modelo puede predecir la evolución experimental de dañado. En efecto, en la figura 20a se puede comprobar como las curvas experimental y teórica presentan un comportamiento similar. Hemos dibujado también la curva que corresponde a una evolución lineal del número de enlaces rotos con la dosis según los datos del TRIM. En la región de bajas dosis de implantación son mayores los valores experimentales que los teóricos. Este hecho puede ser debido a que el número de átomos desplazados por ion incidente sea superior al estimado mediante el programa TRIM, así como al suponer que  $\alpha$  y  $\beta$  no dependen de la dosis de implantación, es decir, que la sección eficaz de dañado es constante.

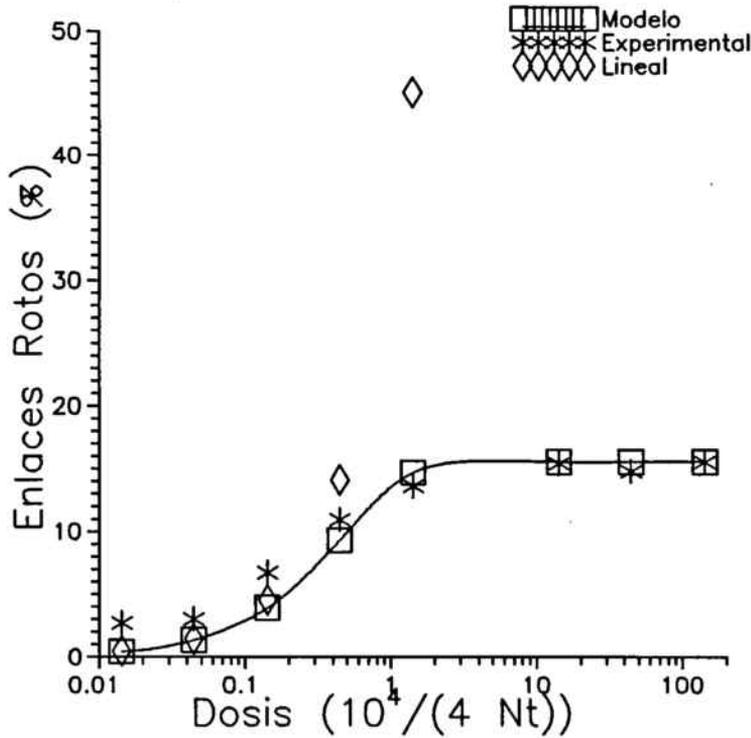


Figura 20. Evolución del número de enlaces rotos con la dosis de implantación según los resultados experimentales, el modelo presentado en el texto y una evolución lineal según los resultados del TRIM.

#### V.7.4. Asignación de frecuencias a las unidades estructurales

Existen en la bibliografía algunos estudios acerca de las frecuencias de vibración de unidades estructurales presentes en silicatos. Algunos de ellos tan antiguos como el de F. Matossi [21], quien realizó únicamente cálculos analíticos con diferentes aproximaciones. Menos aproximaciones realizaron T. Furukawa y colaboradores [22] en sus cálculos de los modos normales de vibración a partir de estructuras simuladas por ordenador. En la gráfica 21 se presentan las estructuras que se estudian en [22] : el dímero  $\text{Si}_2\text{O}_7$  (unidad aislada), la cadena  $\text{Si}_2\text{O}_6$  (conexión unidimensional con oxígenos enlazantes), la hoja  $\text{Si}_2\text{O}_5$  (conexión bidimensional), y la estructura tridimensional  $\text{Si}_2\text{O}_4$ . Cada una de ellas contiene un número diferente de NBO's. Se aplicaron condiciones de contorno cíclicas para los cálculos de los modos normales de vibración. La conclusión más importante que se deduce de estos trabajos es que a medida que aumenta el número de NBO's (i.e. enlaces rotos) las frecuencias de vibración de las unidades Si-O-Si disminuyen (ver gráfica 22). Algunos de los valores (en  $\text{cm}^{-1}$ ) relativos a los modos activos en el infrarrojo son :

- Dímero  $\text{Si}_2\text{O}_7$ ,      BO = 1054 (1054),    NBO = 1014, 1011, 1005 (1012).
- Cadena  $\text{Si}_2\text{O}_6$ ,      BO = 1068, 1044 (1056),    NBO = 1013 (1013).
- Hoja  $\text{Si}_2\text{O}_5$ ,        BO = 1095, 1077, 1040 (1071),    NBO = 968 (968).
- Estructura 3-D,     BO = 1096, 1081, 1071 (1083).

Entre paréntesis se dan los valores que corresponden a promediar las frecuencias de vibración con sus pesos respectivos. Como vemos, el valor de la vibración Si-O de un O no puente resultante de un enlace roto o de una vacante de Si, se desplaza a frecuencias bajas hasta una posición situada alrededor de  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . El aumento de NBO's en tetraedros adyacentes produce desplazamientos de la banda hasta a  $1054 \text{ cm}^{-1}$  en el caso del dímero (figura 22).

De acuerdo con esos cálculos, podemos asignar cuáles serán las frecuencias de vibración de las unidades de nuestras estructuras. Sin embargo, en esas configuraciones no están contempladas todas las posibilidades que a nosotros se nos presentan. Por ejemplo, no se contempla la posibilidad de que el silicio tenga enlaces no saturados. Los cálculos en unidades de este tipo no se corresponderían exactamente con los establecidos en [22]. No obstante, podemos solventar el problema si en las unidades de silicio con enlaces no saturados asignamos a éstos frecuencia 0 y sólo tenemos en cuenta las vibraciones de los enlaces saturados.

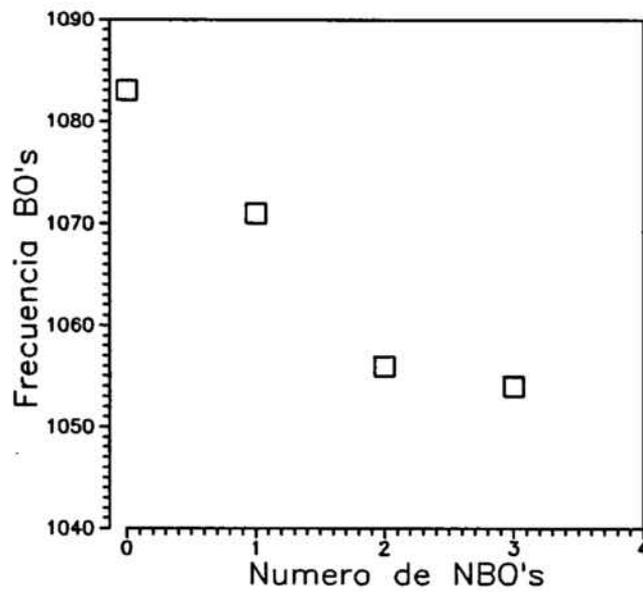
Veámoslo con un ejemplo. La estructura  $P_2$  ( $\text{Si-O}_3(\text{O}\square)$ ) se corresponde exactamente con la hoja, en la que tenemos 3 vibraciones BO combinadas en una banda situada a  $1071 \text{ cm}^{-1}$ . Por otro lado, también posee una vibración NBO situada a  $968 \text{ cm}^{-1}$ . La estructura  $P_6$  ( $\text{SiO}_3\square$ ) también es bidimensional, pero no se corresponde con la hoja porque en lugar de un NBO posee un enlace de Si no saturado. La solución aproximada consiste en tomar para  $P_6$  las contribuciones de las 3 vibraciones BO y simplemente ignorar la NBO.

Existen una serie de configuraciones muy poco probables que rompen la continuidad de la estructura incluso a primeros vecinos, y de las cuales tampoco conocemos sus frecuencias de vibración (Furukawa exige al menos un BO). Estas estructuras son las  $P_5$ ,  $P_9$ ,  $P_{10}$ ,  $P_{11}$  y  $P_{12}$ , que consisten básicamente en un Si con gran número de enlaces no saturados y NBO's. La suma de estas 5 probabilidades es de 0.0068 para un 15.6 % de enlaces rotos presentes en saturación, y por tanto despreciaremos la existencia de estas estructuras. En la tabla IX hemos asignado las frecuencias BO's y NBO's a las diferentes configuraciones, junto con la probabilidad calculada considerando que tenemos un número de enlaces rotos igual al de saturación.

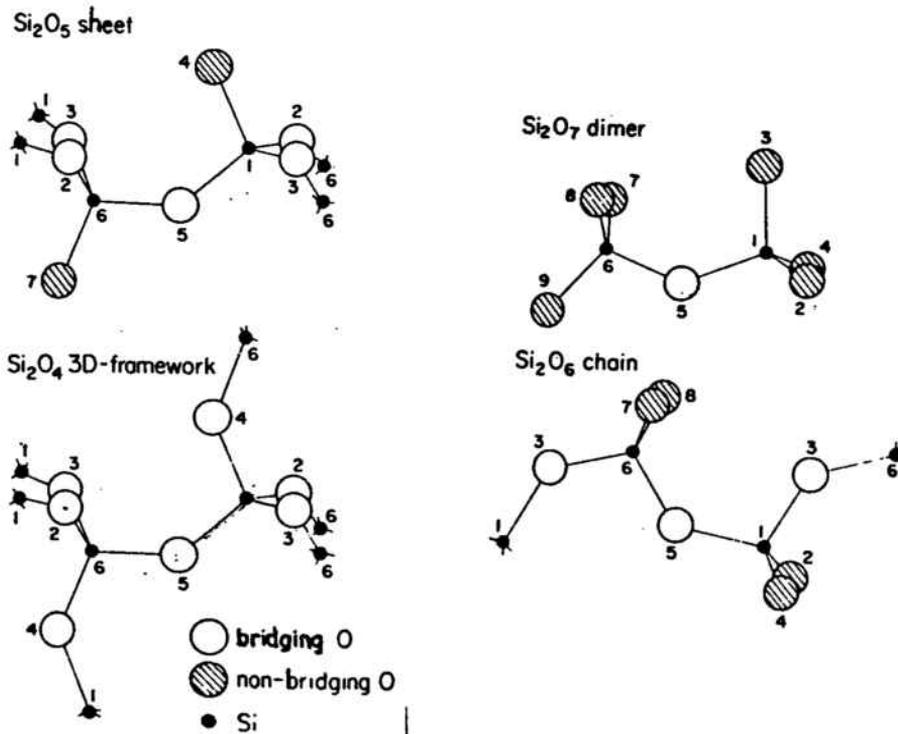
Hemos agrupado las contribuciones de cada unidad estructural en dos picos promedio BO y NBO. La combinación de todas las bandas BO (resp. NBO) dará lugar a una banda resultante que según la estadística estará situada a una frecuencia dada por,

$$\overline{\kappa_{BO}} = \frac{\sum_i \kappa_{BO_i} P_i}{\sum_i P_i} \quad (22)$$

La única salvedad a señalar es que la intensidad del modo NBO de la estructura bidimensional ("sheet") es unas 4.5 veces menos intenso que los demás e irá afectado en esta fórmula de un factor correctivo [22].



**Figura 22.** Evolución de la frecuencia de las unidades con O enlazantes respecto al número de O no enlazantes de la unidad básica[22].



**Figura 21.** Unidades estructurales de silicatos que han sido utilizadas para el cálculo de los modos normales de vibración en [22].

Conf.	$\kappa_{BO}(\text{cm}^{-1})$	$\kappa_{NBO}(\text{cm}^{-1})$	Probab.
P <sub>1</sub>	1083	—	0.2575
P <sub>2</sub>	1071	968	0.1904
P <sub>3</sub>	1056	1013	0.0528
P <sub>4</sub>	1054	1012	0.0065
P <sub>6</sub>	1071	—	0.2255
P <sub>7</sub>	1056	—	0.0741
P <sub>8</sub>	1054	—	0.0108
P <sub>13</sub>	1056	1013	0.1251
P <sub>14</sub>	1054	1012	0.0231
P <sub>15</sub>	1054	1012	0.0274

**Tabla IX.** Frecuencias de vibración de los oxígenos puente (BO) y no puente (NBO) en las diferentes configuraciones presentes en el óxido dañado. Se da también la probabilidad de que un tetraedro dado de silicio tenga dicha configuración cuando el número de enlaces rotos es igual al valor de saturación (15.6 %).

#### V.7.4. Correlación con los resultados experimentales

El resultado de aplicar la ecuación (22) al valor límite de enlaces rotos (obtenido de un promedio de las muestras 5, 7, 8, 9) da como resultado las siguientes frecuencias medias :

$$\kappa_{BO} = 1068 \text{ cm}^{-1}$$

$$\kappa_{NBO} = 1006 \text{ cm}^{-1}$$

Las bandas TO<sub>3</sub> correspondientes a estas muestras desconvolucionan con un pequeño residuo en dos Gaussianas centradas a las frecuencias anteriores. Si consideramos que la magnitud de la respuesta infrarroja ha de ser proporcional a la suma de probabilidades de las unidades involucradas en las frecuencias anteriores, el cociente teórico que se obtiene es  $I_{BO}/I_{NBO} \approx 3.0$ . El cociente de áreas experimental a que se llega después de la desconvolución de las dos bandas es de  $\approx 2.7$ , en un buen acuerdo con el resultado teórico si tenemos en cuenta las fuentes de error. Resultados similares, aunque

algo peores se obtienen de las desconvoluciones en muestras con dosis inferiores, cosa esperada, pues lógicamente la estadística es tanto más correcta cuanto mayor es la dosis de implantación y más nos acercamos a la saturación.

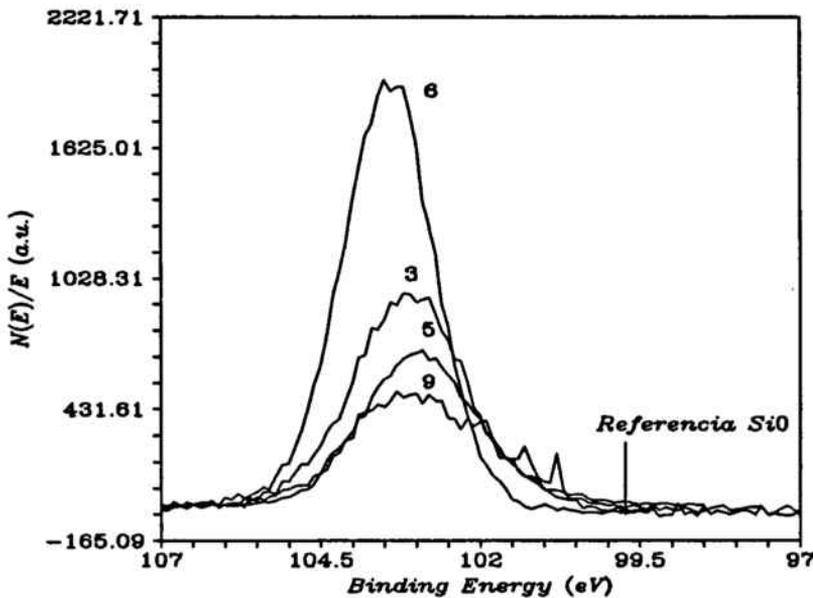
Por último, también se ha de tener en cuenta que la frecuencia de las vibraciones no depende sólo de la configuración de vecinos a primer o segundo orden, sino también de la estructura a más largo alcance. En la siguiente sección compararemos los resultados de la estadística con los espectros experimentales de XPS, en los que el desplazamiento energético del nivel 2p del silicio viene determinado mayoritariamente por el tipo de enlace químico, y por consiguiente con la configuración de primeros vecinos.

## V.8 RESULTADOS DE XPS Y CORRELACIÓN CON EL MODELO ESTADÍSTICO

Hemos estudiado los espectros XPS de las muestras 3, 4, 7 y 9, que cubren un rango de dosis de implantación amplio -entre  $3.2 \times 10^{13}$  y  $3.2 \times 10^{16}$  át/cm<sup>3</sup>-. También el de la muestra no implantada de referencia (núm. 6). Anteriormente al análisis, se atacó la capa de óxido en una disolución de HF (10 %) con el fin de disminuir el espesor unos 600-800 Å. La razón de ello es que un análisis superficial no sería representativo del estado del óxido a mayor profundidad.

En la figura 23 se dibujan los espectros de la banda 2p del silicio. Es de señalar que conforme la dosis de implantación aumenta, se produce un ensanchamiento del pico siempre en la zona de subóxidos (bajas energías), un corrimiento del máximo hacia esta misma zona y una disminución de la intensidad.

La señal fotoelectrónica del nivel 2p del Si depende mayoritariamente del entorno inmediato del átomo. Si este entorno tetraedral se mantiene inalterado (i.e. con el silicio en estado de oxidación +4), la señal de XPS será poco sensible al desorden provocado por el estrés y la variación del ángulo intertetraedral. En consecuencia, una variación acusada de la posición y de la anchura del pico será debida a la presencia de vacantes de O y por tanto a la presencia de átomos de Si en estados de oxidación inferiores (Si<sup>+1</sup>, Si<sup>+2</sup> y Si<sup>+3</sup>).



**Figura 23. Espectros XPS de las muestras 6, 3, 5 y 9.**

En el apartado IV.6 hemos dado valores de referencia de las posiciones y anchuras de los diferentes subóxidos presentes en la zona cercana a la interficie en el caso de un óxido delgado. Sin embargo, es arriesgado utilizar estos valores en óxidos gruesos puesto que un subóxido no se identifica plenamente con una estructura con vacantes, y además no se observa la señal Si<sup>0</sup> del substrato y por tanto no existe referencia que tomar en los corrimientos ("Chemical Shift"). Por ello, hemos realizado la elección de posiciones y anchuras de los diferentes estados según el siguiente procedimiento :

a.- Hemos tomado los valores de IV.6 como primera aproximación.

b.- A continuación hemos seleccionado dos muestras -la 6 no implantada y la 7 en saturación- para los ajustes iniciales.

c.- La estadística de 15 unidades se reduce en este caso a 6 unidades tetraédricas diferentes, pues sólo se tiene en cuenta el entorno inmediato del átomo de Si. Por consiguiente, dos de las unidades enlazables al Si, -O-Si y -O-□, se consideran equivalentes. Resultan las siguientes expresiones (la notación se explica en V.7.2):

$$\begin{array}{ll}
 Si-O_4 & (1-\frac{Nr}{4Nt}) \\
 Si-O_3-\square & 4 (1-\frac{Nr}{4Nt})^3 (\frac{Nr}{4Nt}) \\
 Si-O_2-\square_2 & 6 (1-\frac{Nr}{4Nt})^2 (\frac{Nr}{4Nt})^2 \\
 Si-O-\square_3 & 4 (1-\frac{Nr}{4Nt}) (\frac{Nr}{4Nt})^3 \\
 Si-\square_4 & (\frac{Nr}{4Nt})^4
 \end{array}$$

Las áreas de los picos de subóxidos se consideran proporcionales a las poblaciones que predice la estadística, y se fijan en los ajustes iniciales. Al igual que en el apartado anterior, Nr es el número de enlaces rotos y Nt es el número de Si.

d.- Se ajustan los espectros de las muestras 6 y 7 variando únicamente las posiciones y anchuras de los estados Si<sup>+2</sup>, Si<sup>+3</sup> y Si<sup>+4</sup>. Como hemos dicho en c.-, se fijan las áreas relativas de los estados y se les asigna un área proporcional a las poblaciones. El estado Si<sup>+1</sup> no se tiene en cuenta porque la probabilidad de que se presente es prácticamente nula; incluso en las muestras más implantadas. Por ello

hemos fijado para él simplemente los valores obtenidos en IV.6. Los resultados obtenidos de estos ajustes iniciales sirven para fijar el corrimiento y la anchura de las componentes en posteriores ajustes (tabla X).

Estos valores son característicos de las muestras observadas y de las condiciones experimentales (configuración del aparato). No han de variar en análisis de muestras similares en las mismas condiciones. La figura 24 presenta el ajuste de la muestra 6 con un doblete correspondiente al estado  $\text{Si}^{+4}$ , y la gráfica 25 el ajuste de la muestra 7, donde se han reunido los dobletes en un solo pico para una mayor simplicidad de la figura.

	$\text{Si}^{+1}$	$\text{Si}^{+2}$	$\text{Si}^{+3}$	$\text{Si}^{+4}$
"Shift"	1.0	1.95	2.95	3.86
FWHM	0.7	0.95	1.1	1.3

Tabla X. Corrimiento y anchura a media altura del pico 2p del silicio en las diferentes configuraciones.

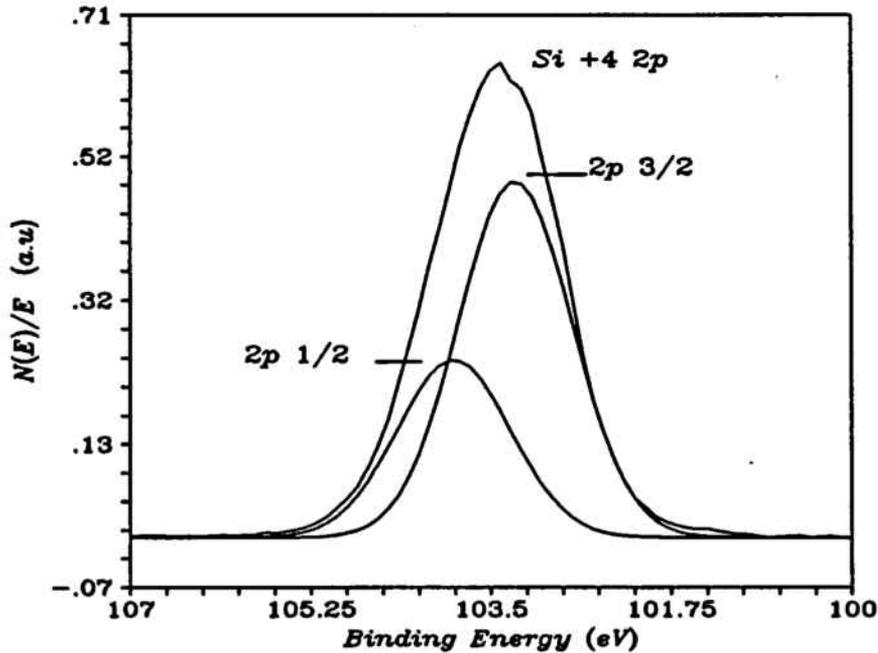


Figura 24. Ajuste de la muestra no implantada (número 6), de donde se obtienen la posición y anchura del estado  $\text{Si}^{+4}$ . Se muestra el doblete  $2p^{3/2} - 2p^{1/2}$ .

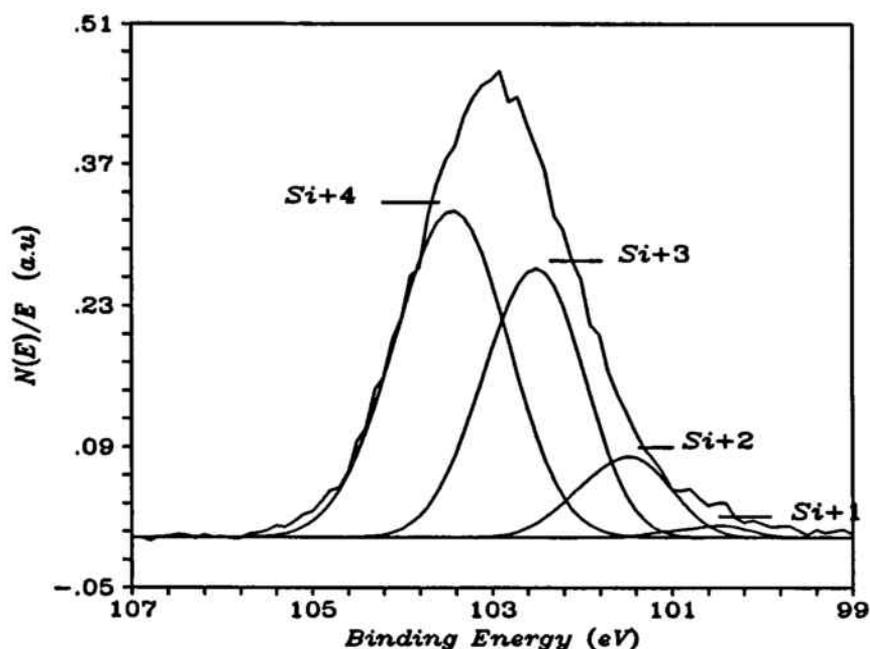


Figura 25. Ajuste de la muestra implantada número 7. Se dibujan el espectro experimental y las diferentes componentes obtenidas.

Con el propósito de evaluar la validez de las predicciones de la estadística se han efectuado simulaciones de los espectros de las muestras 3, 4 y 9 según el siguiente proceso : se fijan posiciones y anchuras según los valores de la tabla X, y también las áreas de las componentes según las poblaciones calculadas a partir de la estadística. Si la simulación y el experimento coinciden, podemos deducir entonces que la evolución predicha por la estadística es consistente con los resultados experimentales. En las figuras 26, 27 y 28 se muestran los resultados. Como resultado ilustrativo, en la gráfica 29 hemos dibujado el espectro experimental de la muestra 7, el ajuste correspondiente considerando un 15 % de enlaces rotos, así como los espectros simulados en las mismas condiciones pero con otra proporción de enlaces rotos. Los espectros experimentales se ajustan con un error siempre menor del 5 %, lo que significa que las cantidades que predice la estadística son esencialmente correctas.

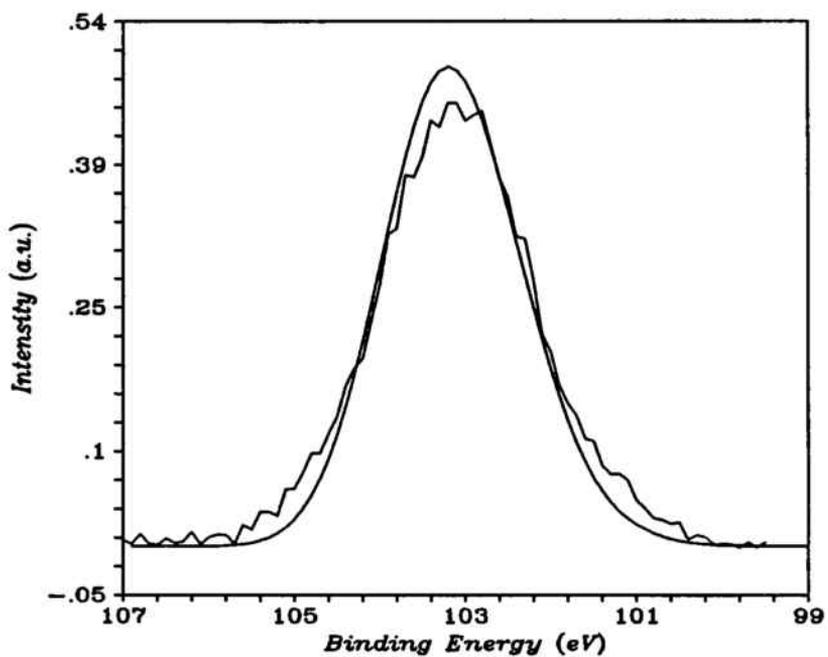


Figura 26. Espectro experimental de la muestra número 3 y simulación que resulta de sumar las componentes con áreas proporcionales a las que predice la estadística.

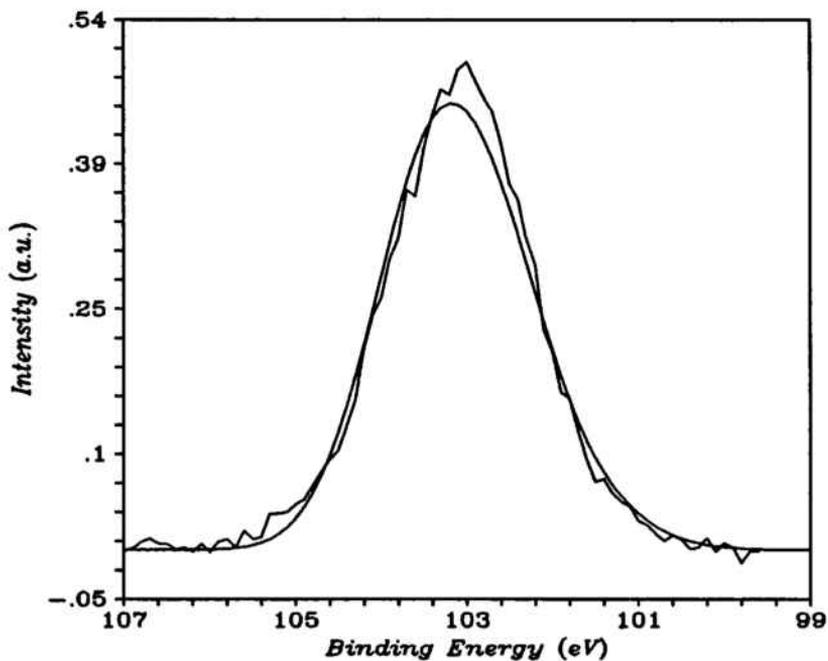
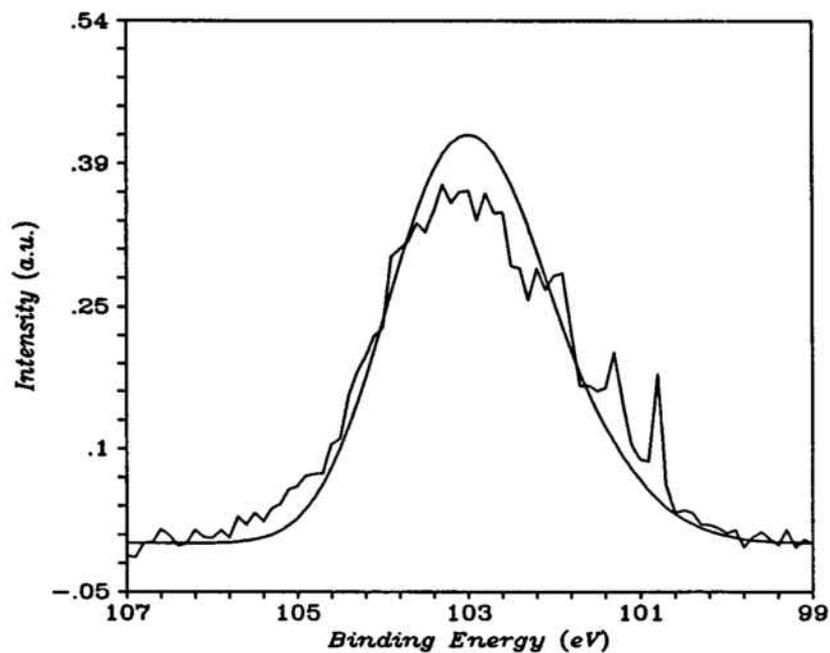
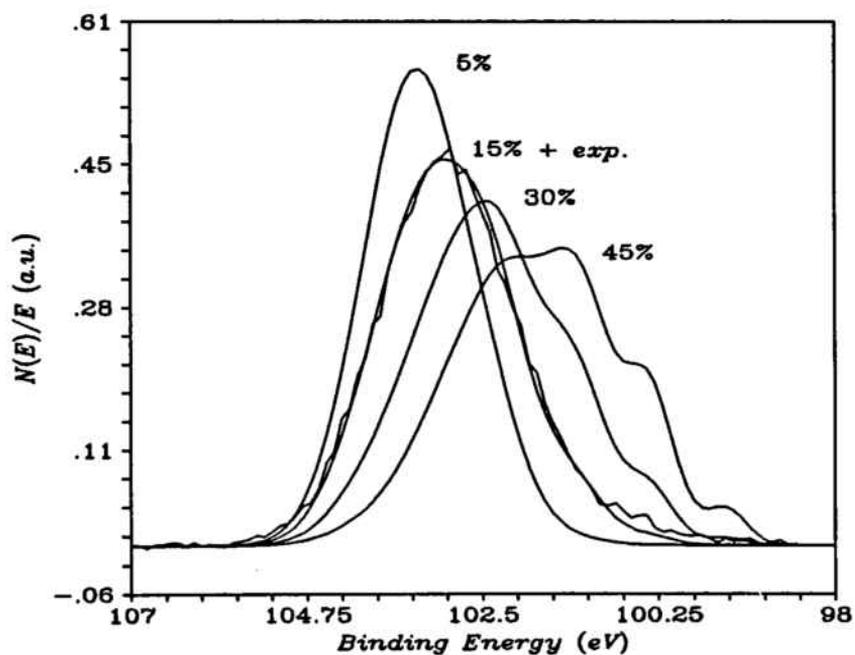


Figura 27. Espectro experimental y simulado de la muestra 4.



**Figura 28.** Lo mismo que en las gráficas anteriores para la muestra número 9.



**Figura 29.** Se dibujan el espectro experimental de la muestra número 7 con el ajuste correspondiente al 15% de enlaces rotos, así como simulaciones con otro % de enlaces rotos.

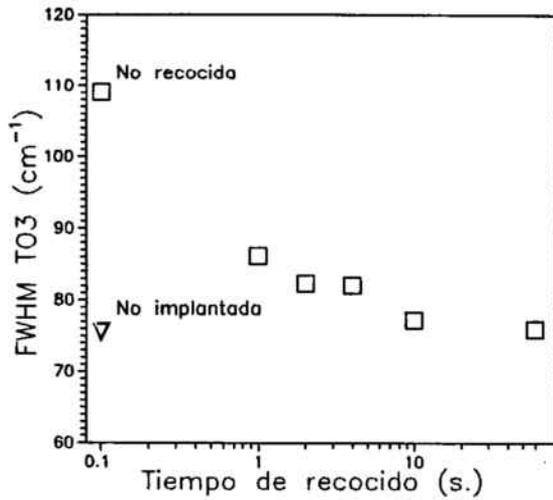
## **V.9 RECUPERACIÓN DE LA ESTRUCTURA CON EL RECOCIDO**

El recocido RTA a alta temperatura se ha mostrado efectivo, con tiempos cortos de proceso, en la recuperación de la estructura dañada de las muestras sometidas a la implantación. Nos centraremos en el estudio de la dependencia de la recuperación con el tiempo y la temperatura de recocido.

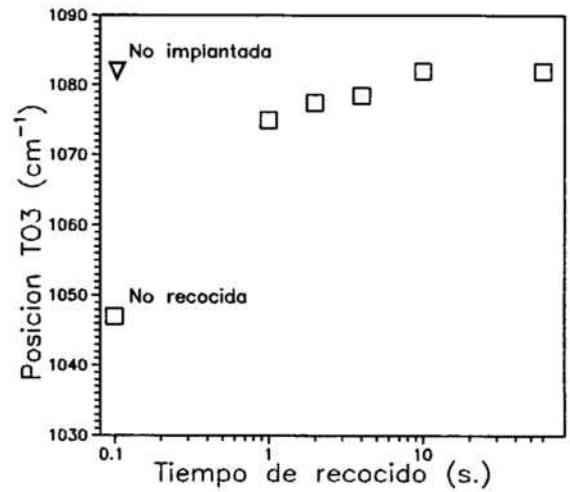
La dependencia temporal de la recuperación de la estructura se ha determinado en la muestra número 5, cuyo daño se sitúa prácticamente en el umbral de saturación (Dosis =  $3.2 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup>). Se efectuaron recocidos RTA a 1100 °C en atmósfera de N<sub>2</sub> durante diferentes tiempos (1, 2, 4, 10 y 60 seg.), y posteriormente se midió el perfil de la velocidad de ataque y se realizaron análisis de espectroscopía infrarroja.

La velocidad media de ataque decrece gradualmente con el tiempo de recocido, hasta un límite de unos 150 Å/min., que viene dado por la mayor recuperación posible de la estructura. No se llega en ningún caso a la velocidad de 130 Å/min. típica de un óxido térmico no implantado. La evolución de los parámetros de la banda TO<sub>3</sub> con el tiempo de recocido se muestra en la figura 30. Como se puede observar en 30a y 30b, la recuperación de la posición y de la FWHM es gradual, y es significativa incluso para tiempos de recocido de 1 seg. Por otro lado, según la figura 30c, la recuperación del área, directamente relacionada con el número de enlaces absorbentes, es total incluso para los tiempos más cortos.

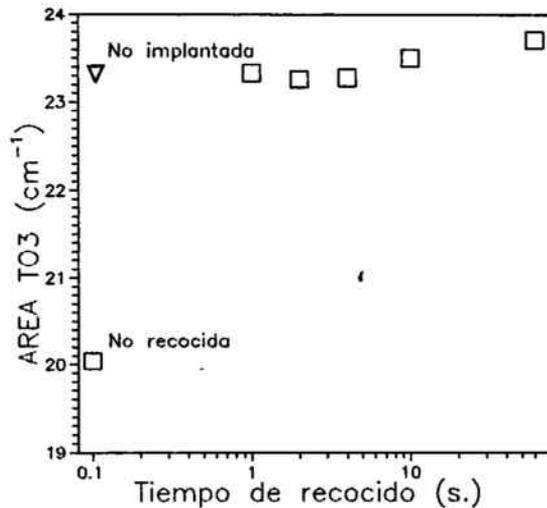
Este comportamiento parece indicar que el tiempo de recocido necesario para que prácticamente se recuperen todos los enlaces rotos es sensiblemente inferior (< 1 seg.) que el tiempo de relajación viscoelástico a esa temperatura (10 seg.). Esta formación de enlaces viene determinada por la movilidad de los intersticiales, que es considerable incluso a temperaturas mucho más bajas. La posición y la anchura a media altura no retornan a valores del óxido no implantado inicial tan rápidamente, y es debido a que existe un estrés compresivo y una dispersión de los ángulos Si-O-Si debida a la implantación, cuya recuperación viene determinada por el flujo viscoso del material. Como era de esperar, todos los parámetros toman los valores iniciales después de un recocido de 10 seg. Esta circunstancia permite evaluar, a partir del recocido de 1 seg. de duración, el corrimiento del pico y el aumento de la dispersión angular por efectos de deformación de la red, es decir, se consigue separar este mecanismo del causado por la creación de vacantes y rotura de enlaces.



(a)



(b)



(c)

Figura 30. Evolución con el tiempo de recocido (RTA N<sub>2</sub> a 1100 °C) de a.- FWHM, b.- posición y c.- área de la banda TO<sub>3</sub>. Se indican también los valores de la muestra no recocida y de la no implantada.

El corrimiento del pico de la muestra recocida 1 seg. respecto del óxido no implantado, se cifra en 7 cm<sup>-1</sup>, valor que corresponde a un estrés de -2.0x10<sup>9</sup> dyn/cm<sup>2</sup>. Este corrimiento es relativamente pequeño si lo comparamos con los 40 cm<sup>-1</sup> de toda la banda después de la implantación, lo que corrobora lo que establecíamos en V.6.2 acerca de la mayor influencia del dañado por rotura de enlaces. El decremento del ángulo Si-O-Si

resulta ser de tan sólo  $2.2^\circ$  (densificación local = 1.8 %), muy por debajo de los  $6^\circ$  que indicábamos en V.6.2 para un valor límite de compactación del 5 %. Recordemos que mediante las medidas de espesor observábamos una densificación de un 0.8 % aproximadamente. Las discrepancias son seguramente debidas a que la compactación local medida por FTIR no tiene en cuenta el efecto de huecos vacíos ("voids") que una medida global sí que tiene. El incremento en anchura tomando como referencia el óxido no implantado es de  $10\text{ cm}^{-1}$  sobre los  $34\text{ cm}^{-1}$  que se producían después de la implantación. Esto corresponde a una dispersión angular de  $29^\circ$ , bastante menor que los casi  $31^\circ$  que calculábamos antes de separar los dos mecanismos de dañado (óxido no implantado =  $26^\circ$ ).

En los párrafos anteriores hemos justificado que la muestra recocida durante 1 seg. sólo posee deformación por A = ESTRÉS inducido, y la muestra sin recocer ha sido dañada debido a los efectos de B = ESTRÉS + ROTURA. Resulta claro entonces que una substracción de los espectros  $S = B - A$  aportaría información acerca de la vibración del Si-O no puente. En efecto, en la figura 31 se ilustra este hecho, obteniéndose como resultado una banda situada ¡ a unos  $1003\text{ cm}^{-1}$  !, muy cerca de la posición que habíamos asignado para esta vibración. La parte negativa de la banda resultado da cuenta de la componente BO de altas frecuencias que disminuye de una a otra gráfica.

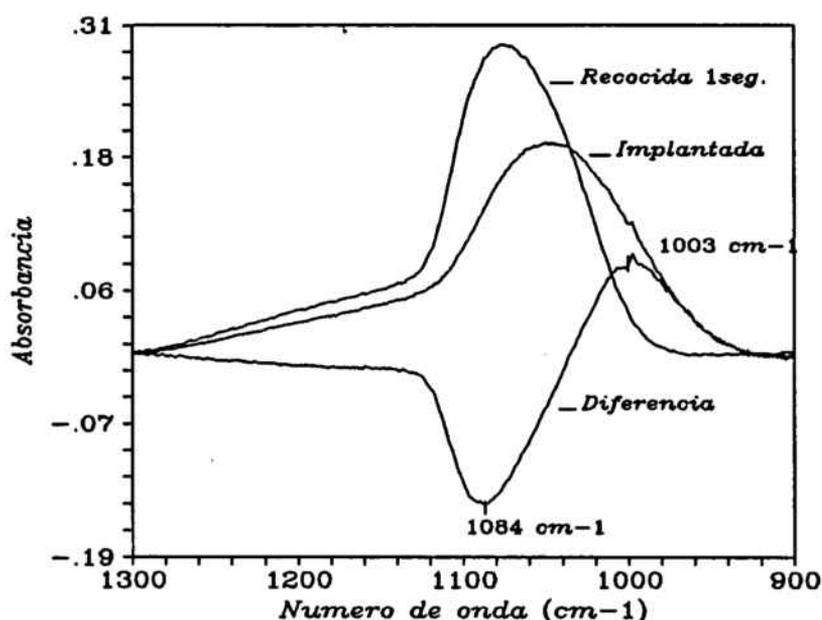
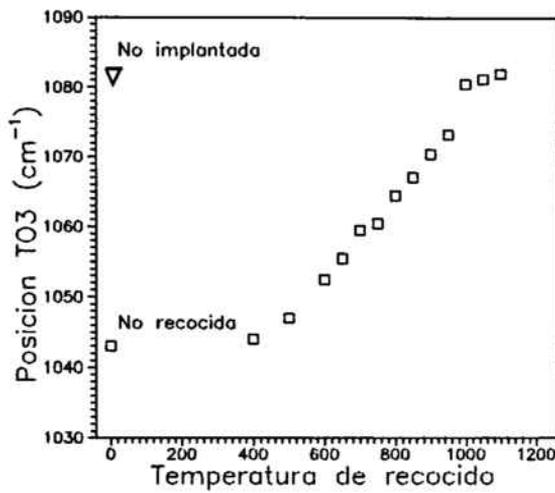
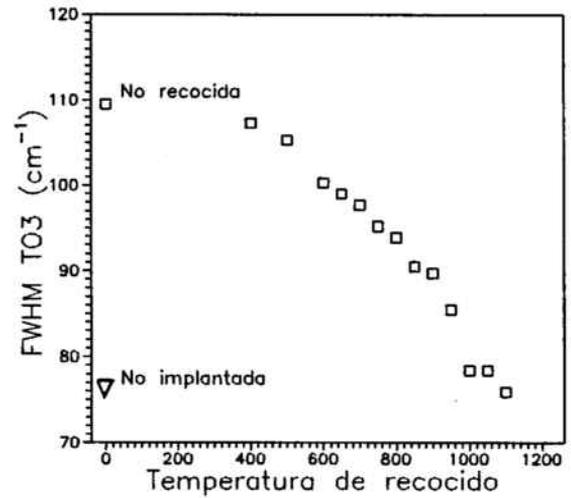


Figura 31. Muestra recocida durante 1 seg. a  $1100^\circ\text{C}$ , muestra no recocida (implantada) y espectro diferencia.

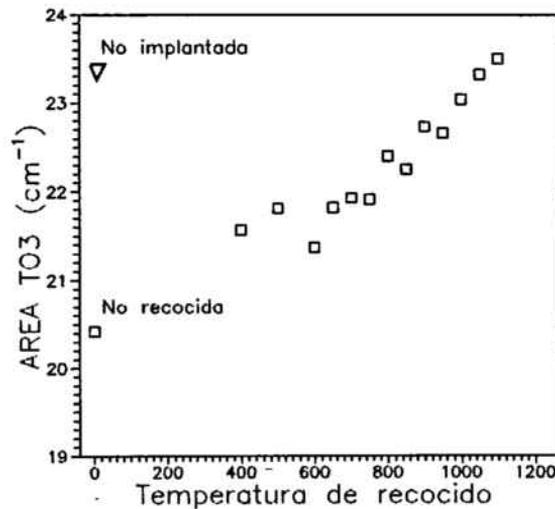
Por lo que respecta a la evolución con la temperatura de recocido, hemos evaluado la dependencia de la recuperación del dañado con la temperatura a partir del análisis de FTIR de la muestra número 8 (Dosis =  $1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ), sometida a recocidos RTA con atmósfera de  $\text{N}_2$  durante 10 seg., con temperaturas comprendidas entre 400 y 1100 °C. El comportamiento de los parámetros de la banda  $\text{TO}_3$  se presenta en la figura 32. El recocido de 400 °C demuestra que incluso a esta temperatura existe un cierto grado de recuperación, importante en cuanto al área de la banda (40.3 % de mejora) y menos importante para la posición (5.1 %) y anchura (9.9 %).



(a)



(b)



(c)

Figura 32. Evolución con la temperatura de recocido (RTA  $\text{N}_2$  10 seg.) de a.- posición, b.- FWHM y c.- área de la banda  $\text{TO}_3$ . Se indican también los valores de la muestra no recocida y de la no implantada.

En la figura 33 se da la representación de la posición en función de la FWHM para todas las muestras que se han analizado. Se observa que el dañado de las muestras implantadas sigue una trayectoria en el plano diferente del seguido por las muestras recocidas. Como hemos asociado el aumento de FWHM y el corrimiento de la posición a dos mecanismos diferentes (que interactúan, por supuesto), deducimos que el dañado produce un corrimiento importante del pico, que se satura después de la FWHM. Por esa razón se produce una caída grande en dicho plano de las posiciones para las últimas dosis de implantación. Por el contrario, en las muestras recocidas la recuperación de la anchura y de la posición se efectúa de manera similar.

La gráfica número 33 sugiere otro modo de recuperar la absorción Si-O de bajas frecuencias. Si seleccionamos dos muestras con el mismo valor de posición pero con diferente anchura (muestras nº 4 y recocida a 650 °C) y comparamos el espectro de infrarrojo (gráfica 34) observamos que las dos curvas son prácticamente coincidentes en la zona de altas frecuencias, y que la diferencia de anchura se debe a una contribución añadida que la muestra nº 4 posee en la zona de bajas frecuencias. Si substraemos los dos espectros (salvo una constante de ajuste), la componente adicional resulta ser un pico situado a unos  $1000\text{ cm}^{-1}$ , como sucedía en el caso anterior.

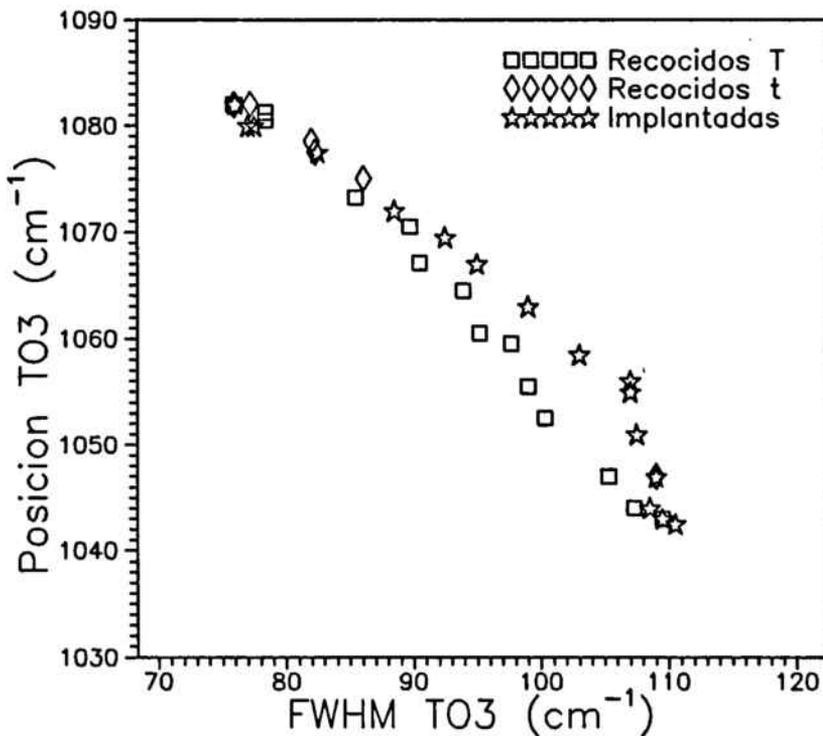


Figura 33. Evolución de la implantación y el recocido en el plano posición-FWHM. Las dos trayectorias no coinciden, recordando la figura a un ciclo de histéresis.

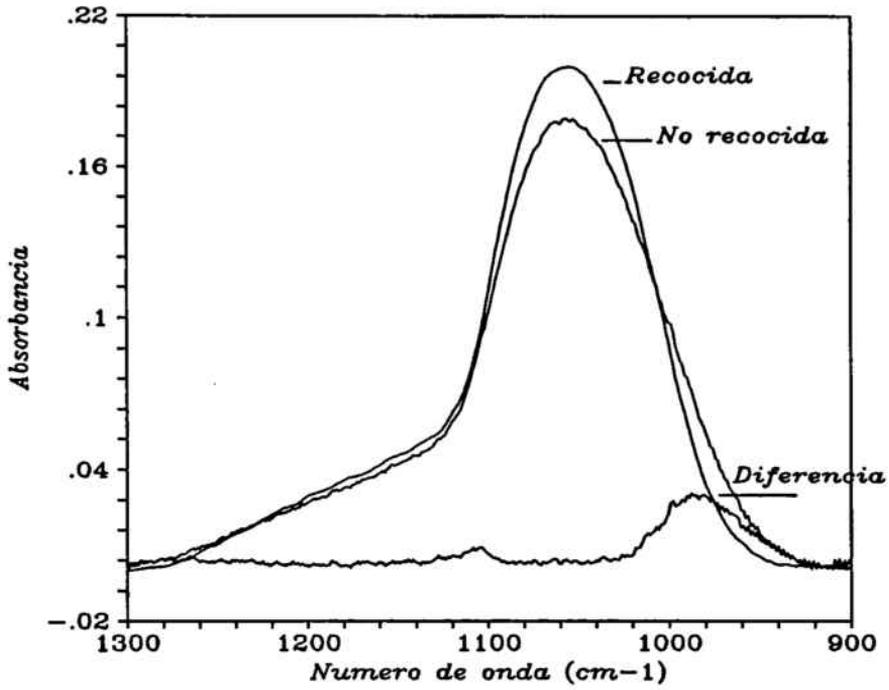


Figura 34. Substracción de dos espectros con un mismo valor de posición en el plano de la figura anterior. El espectro resultante es una banda situada en la zona de bajas frecuencias, que corresponde a la vibración Si-O no puente (NBO).

## V.10 REFERENCIAS

- [1] T.P. Ma, P.V. Dressendorfer, *"Ionizing Radiation Effects in MOS Devices and Circuits"*, Wiley Interscience, Nueva York, 1989.
- [2] D.J. Di Maria, en *"The Physics of SiO<sub>2</sub> and its interfaces"*, editado por S.T. Pantelides, Pergamon Press, Nueva York, 1978.
- [3] R.J. Powell, J. Appl. Phys., **46**, 4557 (1975).
- [4] F.B. Mclean, IEEE Trans. Nucl. Sci., NS-27, 1651 (1980).
- [5] R.L. Pfeffer, J. Appl. Phys., **57**, 5176 (1985).
- [6] S. Chengru, T. Mangi, T.A. Tombrello, J. Non Cryst. Solids, **104**, 85 (1988).
- [7] Y.Y. Kim, P.M. Lenahan, J. Appl Phys., **64**, 3551 (1988).
- [8] A. Monfret, J. Bernard, en *"Ion Implantation in Semiconductors"*, editado por I. Ruge y J. Graul, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-Nueva York, 1971.
- [9] K.A. Pikar, en *"Ion Implantation in Silicon - Physics, Processing and Microelectronic Devices"*, editado por R. Wolfe, Academic Solid State Science, Academic, Nueva York, Vol. 5, 1975.
- [10] J.C. North, T.E. McGahan, D.W. Rice, A.C. Adams, IEEE Trans. on Electr. Dev., ED-25, 809 (1978).
- [11] A. Hiraiwa, H. Usui, K. Yagi, Appl. Phys. Lett., **54**, 1106 (1989).
- [12] M.C. Busch, A. Slaoui, P. Siffert, E. Dooryhee, M. Toulemonde, J. Appl. Phys., **71**, 2596 (1992).
- [13] J.P. Duraud, F. Jollet, Y. Langevin, E. Dooryhee, Nuclear Instr. Methods, **B32**, 248 (1988).
- [14] F. Liebau, en *"The Physics and Technology of amorphous SiO<sub>2</sub>"*, editado por R.A.B. Devine, John Wiley & Sons, New York, 1988.
- [15] J.P. Biersack, L.G. Haggmark, Nuclear Instr. Methods, **174**, 275 (1980).
- [16] C.R. Fritzsche, W. Rothmund, J. Electrochem. Soc., **119**, 1243 (1972).
- [17] C.T. Kirk, Phys. Rev. B, **38**, 1255 (1988).
- [18] M.L. Naiman, C.T. Kirk, B.L. Emerson, J.B. Taitel, J. Appl. Phys., **58**, 779 (1985).
- [19] R.M. Almeida, C.G. Pantano, J. Appl. Phys., **68**, 4225 (1990).
- [20] W.A. Pliskin, H.S. Lehman, J. Electrochem. Soc., **112**, 1013 (1965).
- [21] F. Matossi, J. of Chem. Phys., **17**, 679 (1949).
- [22] T. Furukawa, K.E. Fox, W.B. White, J. of Chem Phys., **75**, 3226 (1981).
- [23] S. Chengru, T. Mangi, T.A. Tombrello, J. Non Cryst. Solids, **104**, 85 (1988).
- [24] M. Antonini, P. Camagni, P.N. Gibson, A. Manea, Radiat. Eff., **30**, 177 (1976).
- [25] L. Schuman, A. Lehmann, H. Sobotta, V. Riede, U. Teschner, K. Hubner, Phys. Stat. Sol. B, **110**, k69 (1982).

- [26] M. Nakamura, Y. Mochizuki, K. Usami, Sol. State Comm., **50**, 1079 (1984).
- [27] F. Seitz, J.S. Koehler, "*Displacements of Atoms during Irradiation*", en Solid State Physics, editores F. Seitz, D. Turnbull, Academic Press, Nueva York, 1956, Vol. 2.
- [28] G.J. Dienes, G.H. Vineyard, "*Radiation Effects in Solids*", Interscience Monographs in Physics and Astronomy, Interscience Publishers, INC., Nueva York, 1957.
- [29] A. Polman, D.C. Jacobson, J.M. Poate, en "*Phase Formation and Modification by Beam-Solid Interactions*", editores G.S. Was, L.E. Rehn, D.M. Follstaedt, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 235, 1992.
- [30] H.R. Philipp, J. Phys. Chem. Solids, **32**, 1935 (1971).
- [31] H.R. Philipp, J. Electrochem. Soc., **120**, 295 (1973).
- [32] D.E. Aspnes, J.B. Theeten, J. Appl. Phys., **50**, 4928 (1979).
- [33] T.S. Eriksson, C.G. Granqvist, J. Appl. Phys., **60**, 2081 (1986).
- [34] F.G. Bell, L. Ley, J. Non-Cryst. Solids, **97**, 1007 (1987).
- [35] R. Karcher, L. Ley, R.L. Johnson, Phys. Rev. B, **33**, 1896 (1984).
- [36] E. Bustarret, M. Bensouda, M.C. Habrard, J.C. Bruyère, S. Poulin, S.C. Gujrathi, Phys. Rev. B, **38**, 8171 (1988).
- [37] Z. Yin, F.W. Smith, Phys. Rev. B, **42**, 3658 (1990).
- [38] G.M. Ingo, N. Zacchetti, D. della Sala, C. Coluzza, J. Vac. Sci. Technol., **A7**, 3049 (1989).
- [39] G. Lucovsky, Solid State Comm., **29**, 571 (1979).
- [40] C. Domínguez, B. Garrido, J. Montserrat, J.R. Morante, J. Samitier, Nucl. Instr.& Meth. in Phys. Research. En imprenta.
- [41] C. Domínguez, B. Garrido, J. Montserrat, J.R. Morante, J. Samitier, IBMM 92, Heidelberg, Septiembre 1992.
- [42] P. Lange, J. Appl. Phys., **66**, 201 (1989).

## **CONCLUSIONES**

A lo largo de este trabajo se han estudiado la estructura y propiedades del  $\text{SiO}_2$  y de su interficie con el silicio. Se ha constatado que la estructura del sistema depende de la tecnología empleada en el crecimiento del óxido y de los tratamientos anteriores y posteriores al proceso de oxidación.

Son muchas las técnicas de análisis que se han utilizado en la caracterización de los materiales. Sin embargo, nuestro trabajo ha estado en gran parte dedicado al desarrollo y aplicación de nuevas técnicas experimentales y técnicas de manipulación y de análisis relacionadas con la Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier. En este apartado podemos enumerar las siguientes conclusiones y logros :

- \* Se han identificado varias fuentes de error en la adquisición de espectros de FTIR de multicapas sobre substrato de silicio, y en cada caso se han propuesto y puesto a punto técnicas experimentales para optimizar los resultados. Entre ellas podemos citar la absorción de agua por el beamsplitter, que conducía a la sobreestimación sistemática de la concentración de enlaces -OH y N-H, la caracterización de las absorciones del substrato de silicio, a partir de la cual ha sido posible determinar la concentración de oxígeno intersticial y de carbono sustitucional de las obleas, y la utilización de rutinas para la substracción espectral, que han permitido aislar completamente la respuesta de la capa y del substrato, así como separar bandas espectrales que aparecían convolucionadas.

- \* Se ha desarrollado un programa para la simulación de la reflectancia y transmitancia de estructuras multicapa, basado en el formalismo matricial de las ecuaciones de Fresnel. Los materiales se modelizan con una función dieléctrica que depende de la frecuencia, y que viene determinada por una serie de parámetros que dependen del modelo físico del material.

- \* Con ayuda del programa de simulación, se ha estudiado con detalle la influencia, tanto de la geometría de los sistemas de multicapa como de la configuración experimental, en la caracterización de las absorciones. En particular, se demuestra que tanto la frecuencia de absorción como la anchura a media altura y la intensidad, dependen del espesor de las capas, del modo de adquisición (reflexión o transmisión), de la posición de la capa dentro de la multicapa, de la polarización y del ángulo de

### **Conclusiones...**

incidencia. Por tanto, no son magnitudes intrínsecas y únicamente son comparables cuando el espesor de todas las capas que se analizan es similar. Se han determinado también las condiciones y geometrías óptimas para la detección de los modos longitudinales y transversales. El ángulo óptimo para observar los dos modos simultáneamente es de unos  $60^\circ$  para el  $\text{SiO}_2$ .

\* Se han obtenido aproximaciones analíticas para los coeficientes complejos de reflexión y de transmisión de sistemas sencillos que consisten en una capa absorbente sobre sustrato. A partir de estas aproximaciones se ha determinado el origen del efecto Berreman, se ha obtenido la dependencia aproximada de magnitudes medibles experimentalmente con respecto a las constantes ópticas, y se ha explicado también la influencia de los efectos geométricos sobre los espectros de absorción.

\* La caracterización del sustrato de silicio se ha completado con un análisis en detalle de la dispersión de la luz en la superficie posterior dispersora de obleas de silicio comerciales. Para ello se ha caracterizado la reflexión y absorción de esta superficie y se ha propuesto un nuevo método de determinación de la concentración de impurezas en obleas de este tipo. La diferencia de concentraciones obtenidas por este método y el método estándar de doble cara pulida es de menos de un 2%.

\* Se ha desarrollado un programa de ajuste que permite obtener la constante dieléctrica a partir de medidas fotométricas de reflexión y/o transmisión.

En el estudio de los óxidos delgados y de su interficie con el silicio, nuestros principales propósitos y logros alcanzados han sido los siguientes :

\* Se ha realizado un análisis comparativo entre los óxidos crecidos en horno convencional y los crecidos por técnicas de oxidación rápidas. También se ha estudiado el influjo de los tratamientos térmicos de recocido.

\* En este contexto, podemos decir que la oxidación RTO realizada a alta temperatura, permite obtener óxidos con unas características estructurales similares a los crecidos en horno convencional, con tiempos de proceso muy cortos y sin la necesidad de efectuar recocidos posteriores.

### **Conclusiones...**

\* Del análisis de la intensidad de la señal en FTIR, se observa de la muestras RTO presentan cambios de intensidad pequeños e irregulares cuando se efectúan medidas en puntos diferentes de la oblea. Esto, en buen acuerdo con los resultados de microscopía electrónica, se asocia a inhomogeneidades de espesor.

\* El campo de tensiones en el óxido, estrés, no depende del proceso de oxidación (para un mismo tratamiento de limpieza), sino únicamente de la temperatura a la que se ha llevado a cabo. No obstante, a partir de las medidas de espectroscopía infrarroja sólo se puede determinar el estrés promedio de la capa, y por tanto, Óxidos con diferentes espesores crecidos en las mismas condiciones presentan valores de estrés promedio diferentes. Los gradientes presentes en la interficie hacen que los valores medios de estrés decrezcan con el espesor.

\* Se ha verificado que la ley de evolución del estrés en el óxido con respecto al tiempo de recocido sigue una ley exponencial con un tiempo de relajación característico. Este tiempo es función de la viscosidad del material, que depende de la temperatura de proceso a través de una ley de tipo Arrhenius con una energía de activación. Los procesos posteriores de recocido llevan a la estructura a una configuración relajada si el tiempo de procesado es mayor que el tiempo de relajación viscoelástico. Recocidos durante periodos muy superiores no provocan variaciones en la estructura del óxido ni en su interficie con el silicio.

\* A partir de los resultados de absorción infrarroja, hemos probado que la dispersión angular de la unidad Si-O-Si y por tanto el desorden, disminuyen después del proceso de recocido.

\* Se ha analizado con detalle la influencia que, en la estructura del sistema SiO<sub>2</sub>-Si, tienen las limpiezas de la superficie del silicio anteriores al proceso de oxidación. Respecto a ello, podemos decir que según los resultados de microscopía electrónica, los espesores de todas las capas de óxido son similares. Sin embargo, el análisis de la rugosidad de la interficie ha mostrado que muestras con un último paso a base de HF presentan una rugosidad más elevada. Un recocido posterior de estas muestras conlleva una disminución de la rugosidad, como consecuencia de los procesos de relajación viscoelástica.

\* Del análisis de infrarrojo se deduce que las muestras que han sido tratadas con un

### **Conclusiones...**

último paso de HF (limpiezas CL1 y CL4) presentan unos valores de estrés superiores al resto. Esto se asocia con la no existencia de una capa de óxido nativo que acomode la diferente estructura que existe entre el óxido y el silicio. No obstante, esta capa nativa posee gran cantidad de defectos e inhomogeneidades estructurales, y da lugar a una distribución angular más irregular. Esta hipótesis se ha visto corroborado por un perfil Gaussiano más homogéneo que presenta la banda  $TO_3$  de las muestras tratadas con HF.

\* De los análisis XPS se confirma que la región interfacial de los óxidos sin etapa de HF presentan una concentración total de subóxidos mayor. La cota de espesor de esta región en las muestras tratadas con HF es más pequeña. Se ha determinado también la concentración absoluta de las diferentes especies.

\* Se ha realizado un análisis comparativo del estado de la superficie del silicio después de un tratamiento de la superficie con limpiezas RCA que incluyen una última etapa de HF diluido en agua y HF diluido en etanol. Los análisis de elipsometría y de espectroscopías Auger y XPS confluyen en la presencia de una capa de óxido nativo de mayor espesor en el primer caso. La microscopía de fuerzas atómicas revela una rugosidad mucho más acusada de la superficie tratada con HF diluido en agua. La presencia de impurezas de carbono, como consecuencia de la contaminación de la superficie por hidrocarburos, es también mayor en este caso. Por el contrario, la presencia de Flúor es mayor en el caso de HF diluido en etanol. Esto nos permite interpretar la gran resistencia a la oxidación de estas superficies como debida a la pasivación por parte del Flúor de los lugares reactivos de la superficie, por ejemplo escalones y defectos, por los cuales, y según la teoría de Hirose, empezaría la oxidación. En consecuencia, para conseguir una superficie mejor pasivada es necesario utilizar disoluciones que no provoquen un aumento de la rugosidad microscópica y evitar un excesivo contacto con el agua, el cual eliminaría los enlaces pasivantes de Flúor.

\* La caracterización eléctrica de los óxidos delgados crecidos después de estos tratamientos muestra que existe una drástica disminución de la dispersión de las curvas I-V después de un tratamiento con HF/Etanol. Esta mejora de la reproducibilidad es claramente una consecuencia de la reducción de la rugosidad de la superficie del silicio. Otro efecto del tratamiento HF/Etanol es el de aumentar la tensión de ruptura de las capas. El análisis de los resultados de XPS de estas capas conduce a una región

### **Conclusiones...**

de subóxidos mayor en el caso HF/H<sub>2</sub>O, en consonancia con una interficie rugosa y menos abrupta.

En el estudio del dañado estructural de los óxidos implantados con Argón, podemos detallar las siguientes conclusiones :

\* Se han estudiado los efectos de degradación, modificación estructural y dañado de capas gruesas de óxido de silicio amorfo irradiadas con iones pesados de baja energía. Se han crecido capas de óxido térmico y después se ha procedido a su implantación con diferentes dosis de iones de argón con energías comprendidas entre 130 y 150 KeV. Se ha estudiado también la recuperación de las estructuras después de un proceso de recocido.

\* Las medidas de espesor antes y después del proceso de implantación así como el análisis local de la vibración "stretching" del óxido son consistentes con una densificación del material que se cifra entre un 0.8 y un 1.8 %. Estudios de elipsometría posteriores han demostrado que existe realmente una disminución del espesor de la capa y un aumento del índice de refracción.

\* Se ha realizado un estudio de la velocidad de ataque de una disolución tamponada de HF en función de la profundidad, a partir de la medida del grosor remanente después de diferentes etapas de ataque. Para las dosis más altas las curvas presentan dos máximos bien definidos, situados antes y después de donde se espera un máximo en el número de iones implantados. El máximo superficial se satura con una dosis de  $10^{14}$  átomos/cm<sup>-2</sup>, y posteriormente se vuelve a encontrar un nuevo incremento. Este aumento posterior de la velocidad de ataque después de la fase de saturación podría estar relacionado con efectos de subestequiometría local no detectables con las medidas de FTIR.

\* El análisis estructural mediante FTIR muestra una evolución gradual de las bandas de absorción con la dosis, y una saturación para altos valores de la misma, de forma que los espectros no resultan modificados con dosis superiores a  $10^{14}$  átomos/cm<sup>-2</sup>. Las bandas longitudinales y transversales del óxido presentan un corrimiento a bajas frecuencias, un ensanchamiento y una disminución de la intensidad. Todos estos parámetros evolucionan hasta una saturación a la dosis antes indicada.

### **Conclusiones...**

\* La dosis umbral de saturación de  $10^{14}$  átomos/cm<sup>2</sup> es equivalente a una energía nuclear depositada de  $4.65 \times 10^{23}$  eV/cm<sup>3</sup>, resultado que es algo superior a la energía total de los enlaces Si-O, que se cifra en  $3.4 \times 10^{23}$  eV/cm<sup>3</sup>. Este resultado coincide con los valores reportados en la bibliografía para la implantación de otros iones en el óxido.

\* No se detectan bandas de absorción de infrarrojo de grupos -OH, ni de agua, ni de otro tipo de impurezas, lo cual significa que las capas no son porosas.

\* Se ha realizado un análisis de dispersión de la función dieléctrica de los óxidos con ayuda del programa de simulación de multicapas. Los ajustes se han realizado en base al modelo del oscilador armónico para sólidos amorfos. Algunos parámetros obtenidos difieren de los que se dan en la bibliografía para otros óxidos, ajustándose mejor los obtenidos por nosotros a los espectros de reflexión.

\* Tanto la parte real, como la parte imaginaria de la constante dieléctrica, presentan una evolución con la dosis que es similar a la antes apuntada. De la integración de la intensidad de oscilador a toda la banda TO<sub>3</sub> hemos obtenido la proporción de enlaces rotos en el material en función de la dosis de implantación. La saturación se produce con un 15.6 % de enlaces rotos aproximadamente. La sección eficaz de dañado de los iones de Ar de 130 KeV se estima en  $2.22 \times 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>.

\* A partir de la comparación entre las muestras recocidas y las implantadas, hemos separado las contribuciones debidas a la deformación de los enlaces y el desorden estructural, del dañado por rotura de enlaces y creación de vacantes. Este último mecanismo es mayoritariamente responsable de la modificación de las propiedades vibracionales del material. El cálculo de la deformación conduce a un estrés intrínseco máximo de  $-2.0 \times 10^9$  dyn/cm<sup>2</sup> y a una dispersión angular de 29°, valores compatibles con un desorden considerable de la estructura y una densificación del 1.8 %. Aun con las mayores dosis de implantación el material retiene un cierto orden a corto alcance, con una ancha distribución Gaussiana de los ángulos de la unidad Si-O-Si que tiene origen en la "randomización" de la estructura como consecuencia de la implantación.

\* La elucidación de la microestructura del material y la interpretación de sus propiedades vibracionales se ha realizado en base a un modelo estadístico que permite calcular las poblaciones de las diferentes configuraciones tetraédricas básicas. La

### ***Conclusiones...***

evolución del dañado con la dosis de implantación se deduce de la aplicación de la estadística. Mediante análisis con XPS se ha determinado experimentalmente que las poblaciones que predice el modelo estadístico son esencialmente correctas.

\* La alta presencia de oxígenos no puente en las estructuras dañadas, como se deduce estadísticamente, es responsable del gran corrimiento de la vibración  $\text{TO}_3$  hacia bajas frecuencias. Se ha determinado que esta vibración tiene lugar a unos  $1000 \text{ cm}^{-1}$ .

## APÉNDICE 1 : Propiedades del Si y del SiO<sub>2</sub>

### 1.- Propiedades del Silicio a 300 K.

Átomos/cm<sup>3</sup> = 5.0 × 10<sup>22</sup>

Peso atómico = 28.09

Estructura cristalina : Diamante

Densidad = 2.328 g/cm<sup>3</sup>

Constante dieléctrica = 11.9

Índice de refracción ( $\lambda = 5460 \text{ \AA}$ ) = 3.42

Energía del gap = 1.12 eV

Constante de red = 5.43095 Å

Coefficiente lineal de expansión térmico  $\Delta L/\Delta T = 2.6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$

Punto de fusión = 1415 °C

Calor específico = 0.7 J/g°C

Conductividad térmica = 1.5 W/cm°C

Densidad de estados efectiva en la banda de conducción  $N_c = 2.80 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

Densidad efectiva de estados en la banda de valencia,  $N_v = 1.04 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

Afinidad electrónica = 4.05 V

Concentración intrínseca de portadores = 1.45 × 10<sup>10</sup> cm<sup>-3</sup>

Resistividad intrínseca = 2.3 × 10<sup>5</sup> Ωcm

Masa efectiva electrones  $m^*/m_0 = 0.19$  y 0.98

Masa efectiva huecos  $m^*/m_0 = 0.16$  y 0.49

### 2.- Propiedades del $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> y del SiO<sub>2</sub> cristalino

Forma	Sim.	Áng.Si-O-Si(°)	$d_{\text{Si-O}}(\text{Å})$	$d_{\text{O-O}}(\text{Å})$	Anillos
$\alpha$ -cuarzo	trigonal	144	1.61	2.60-2.67	6
$\beta$ -cuarzo	hexagonal	146	1.62	2.60	6
$\alpha$ -cristobalita	tetragonal	148			
$\beta$ -cristobalita	cúbica	142-180	1.58-1.69	2.53	6
$\beta$ -tridimita	hexagonal	140-173	1.58-1.62	2.63	6
Coesita	monoclínica	120	1.60-1.63	2.60-2.67	4
$\alpha$ -SiO <sub>2</sub>		120-180	1.60-1.62	2.62-2.65	4-6

**Densidad =**             $\alpha$ -cuarzo = 2.65 g/cm<sup>3</sup>  
                              a-SiO<sub>2</sub> = 2.2-2.3 g/cm<sup>3</sup>

Los datos que se dan a continuación son referentes al SiO<sub>2</sub> amorfo a 300 K de temperatura :

**Punto de fusión = 1600 °C**

**Índice de refracción ( $\lambda = 5460 \text{ \AA}$ ) = 1.46**

**Constante dieléctrica = 3.9**

**Energía del gap = 9 eV**

**Coefficiente de expansión térmica =  $5 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$**

**Conductividad térmica = 0.014 W/cmK**

**Resistividad =  $10^{14}$ - $10^{16} \text{ } \Omega\text{cm}$**

## APÉNDICE 2 : Análisis multicomponente

El objetivo del análisis multicomponente es el de identificar componentes en una mezcla (o una multicapa), determinar su concentración y reproducir el espectro de cada componente puro. En el método que exponemos a continuación se supone válida la ley de Beer-Lambert. La ley de Beer-Lambert de la absorbancia en un sistema multicomponente se escribe :

$$A(\kappa) = \sum_{i=1}^N a_i(\kappa) d c_i \quad (1)$$

Las muestras de calibración han de ser seleccionadas de forma que las concentraciones de los componentes sean linealmente independientes, y al menos el mismo numero de muestras de calibración que de componentes. Si designamos por  $A_j$  el espectro de absorbancia de la muestra  $j$ , e incluimos el factor constante  $d$  en las  $a_i$ , tenemos :

$$A_j = \sum_{i=1}^N a_i c_{ji} \quad (2)$$

O en forma de ecuación matricial, donde  $E$  es el vector  $a_i$  :

$$A = E C \quad (3)$$

Como estas son las muestras de calibración, la matriz  $C$  es conocida y la solución  $E$  en función de la frecuencia permite reconstruir el espectro  $a_i$  de cada una de las componentes puras. Si hay más muestras de calibración que componentes, el sistema sobredeterminado se resuelve por mínimos cuadrados.

Una vez conocido el espectro de los componentes puros<sup>1</sup>, podemos construir una matriz  $K$  de absorbancias a las diversas frecuencias donde se va a realizar el análisis (al menos tantas frecuencias como componentes). Si designamos por  $a$  al vector de absorbancias de la mezcla incógnita a esas frecuencias y por  $c$  al vector de concentraciones solución, la Ley de Beer-Lambert se escribe :

---

<sup>1</sup> Aunque conservamos en parte el lenguaje tradicional del análisis químico, se ha de tener en cuenta que en espectrometría de sistemas de capas, diferentes componentes significa diferentes tipos de enlaces absorbentes en una misma capa, o en capas diferentes.

$$\vec{a} = \mathbf{K} \vec{c} \quad (4)$$

Y la solución o vector de concentraciones es :

$$\vec{c} = \mathbf{K}^{-1} \vec{a} \quad (5)$$

Existen otros métodos de análisis matricial más sofisticados que no necesitan de la obtención del espectro del componente puro, sino simplemente de la combinación lineal de los componentes presentes en las muestras de calibración. También se han desarrollado métodos que utilizan el espectro en su conjunto en lugar de los valores a unas frecuencias determinadas, lo cual aumenta la precisión de los resultados al promediarse sobre muchos puntos el ruido aleatorio del espectro.

### APÉNDICE 3 : Modelo del oscilador amortiguado

Supongamos que tenemos en el sólido  $n$  tipos diferentes de osciladores (modos normales de vibración), con densidades  $N_i$ , frecuencias naturales de oscilación  $\omega_{oi}$ , constantes de amortiguamiento  $\gamma_i$ , masas reducidas  $\mu_i$  y cargas efectivas  $Q_i$ . El vector polarización total viene dado por :

$$\vec{P}(t) = \sum_i N_i Q_i \vec{x}_i(t) \quad (1)$$

donde  $x_i$  es el desplazamiento de la posición de equilibrio. Si los osciladores son independientes (los modos normales lo son), las ecuaciones del movimiento estarán desacopladas, y se pueden escribir de la siguiente manera, donde  $E_{LOC}(t)$  representa el campo eléctrico local que actúa en cada instante sobre el átomo :

$$\frac{d^2 \vec{x}}{dt^2}(t) - \gamma_i \frac{d\vec{x}}{dt}(t) + \omega_{oi}^2 \vec{x}(t) = \frac{Q_i}{\mu_i} \vec{E}_{LOC}(t) \quad i=1, \dots, n \quad (2)$$

En campos eléctricos alternos de frecuencias altas, cualquiera que sea la naturaleza del dieléctrico, éste puede ser considerado esencialmente no polar. Se puede aplicar, por tanto, el modelo de Lorentz para el campo local, con  $E_{LOC}(t)$  dado por :

$$\vec{E}_{LOC}(t) = \vec{E}(t) + \frac{\vec{P}(t)}{3\epsilon_0}$$

siendo  $E(t)$  el campo macroscópico en el interior del dieléctrico. Incluyendo el valor de  $E_{LOC}$  en la ecuación (2) resulta :

$$\frac{d^2 \vec{x}}{dt^2}(t) - \gamma_i \frac{d\vec{x}}{dt}(t) + \omega_{oi}'^2 \vec{x}(t) = \frac{Q_i}{\mu_i} \vec{E}(t) \quad i=1, \dots, n \quad (4)$$

con :

$$\omega_{oi}'^2 = \omega_{oi}^2 - \frac{N_i Q_i^2}{3\mu_i \epsilon_0} \quad (5)$$

Para campos sinusoidales la ecuación diferencial admite las siguientes soluciones estacionarias:

$$\vec{x}_{oi}(\omega) = \frac{\frac{Q_i}{\mu_i}}{\omega_{oi}^2 - \omega^2 - i\gamma_i\omega} \vec{E}_o(\omega) \quad (6)$$

Y finalmente, la constante dieléctrica viene dada por:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{\Omega_j^2}{\omega_{oj}^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega} \quad (7)$$

con :

$$\vec{P} = [\epsilon(\omega) - \epsilon_\infty] \vec{E} \quad \Omega_i^2 = \frac{N_i Q_i^2}{\mu_i} \quad (8)$$

A pesar de su simplicidad esta ecuación reproduce muy bien el comportamiento de los dieléctricos en el IR, y se utiliza a menudo en ajustes de dispersión de espectros experimentales. Los valores de los parámetros involucrados se hallan tabulados para muchos materiales, y se pueden utilizar en la simulación de los espectros. En materiales amorfos se considera que existe una distribución de las frecuencias de oscilación.

## **APÉNDICE 4 : Otros métodos de obtención de las constantes ópticas**

### **1.- Técnica de la variación de fase.**

Fue propuesta por McPhedran et al. [1]. Este método consiste en la utilización de una tercera medida -se propone la reflectancia posterior del sistema multicapa-, con lo que el sistema de ecuaciones (III.53) queda sobredeterminado. Un poderoso algoritmo de obtención de ceros complejos de funciones analíticas es utilizado para obtener el índice de refracción complejo [2]. La multivaluación queda resuelta en casi todos los casos con la utilización de la medida adicional. La dispersión de resultados es grande, pero la precisión en la  $k$  es razonable. El método tiene éxito en capas poco absorbentes en el infrarrojo, como es el silicio amorfo hidrogenado.

### **2.- La técnica ( $T$ , $R_m$ ).**

Esta técnica [3] utiliza también 3 medidas experimentales :  $R$ ,  $T$  y  $R_m$ , donde  $R_m$  es la reflectancia de la capa depositada sobre un substrato metálico altamente reflector. El efecto del substrato metálico es el de aumentar las interferencias en la capa (o reflexiones múltiples), y de hecho lo que se consigue es hacer  $R_m$  fuertemente dependiente de  $n$ . El método ha funcionado bien incluso con capas fuertemente absorbentes de  $\text{SiO}_x$  depositado por plasma. Sin embargo, el método tiene una gran limitación, pues sólo es posible hacerlo servir en capas depositadas, y no en capas crecidas térmicamente. Por otro lado, es probable que la estructura del material sea diferente por el hecho de depositarse sobre un substrato metálico o sobre silicio, y esto conduce inevitablemente a variaciones en el índice de refracción.

### **3.- Análisis de Kramers y Krönig.**

Las relaciones de Kramers y Krönig [4,5] son una ligadura entre  $n$  y  $k$  (o la parte real e imaginaria de la constante dieléctrica). Esto significa que en principio se pueden determinar las dos constantes  $n$  y  $k$  a partir de una medida experimental únicamente, por ejemplo transmisión o reflexión. No obstante, para calcular una de ellas, por ejemplo  $n$ , necesitamos conocer la otra,  $k$ , en un rango de frecuencias infinito; ello es debido a que las relaciones son temporalmente no locales. Las medidas que se realizan en el IR normalmente tienen un rango espectral bastante reducido, y el error introducido será importante si nos limitamos a calcular las integrales en los intervalos de medida. La forma en que se suelen presentar las relaciones con la parte real e imaginaria de la función dieléctrica es la siguiente :

$$e'(\omega) = e_{\infty} + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' e''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (1)$$

$$e''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{e'(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

Aun con estas limitaciones, se han desarrollado diferentes métodos basados en una única medida. Uno muy extendido en materiales masivos hace uso de Kramers y Krönig (K-K) para relacionar la reflectancia experimental con la fase del coeficiente de reflexión complejo. Es decir,

$$r = R^{\frac{1}{2}} e^{i\phi} \quad (2)$$

La fase se calcula con la siguiente expresión derivada de K-K [11]

$$\phi(\omega_0) = \frac{2\omega_0}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\ln[R(\omega_1)]^{1/2}}{\omega_1^2 - \omega_0^2} d\omega_1 \quad (3)$$

Y la obtención de  $n$  y  $k$  es inmediata a partir de las fórmulas de Fresnel

$$n = \frac{1-R}{1+R-2R^{1/2}\cos\phi} \quad (4)$$

$$k = \frac{-2R^{1/2}}{1+R-2R^{1/2}\cos\phi}$$

Grosse et al., Young y Hansen [6-8] han estudiado la validez de las relaciones K-K cuando se aplican a sistemas multicapa. En su forma habitual (1) no se pueden aplicar a sistemas fuertemente absorbentes, o a sistemas donde se producen interferencias por reflexiones múltiples. En estos casos se desarrollan correcciones a las ecuaciones, dependientes de la geometría, haciendo muy difícil su generalización y aplicación a un amplio número de sistemas.

Con el objeto de minimizar los errores de terminación (por intervalo finito de medida), se han propuesto muchos métodos. Erikson [9,10] y Grosse [6] extrapolan linealmente la  $k$  hasta 0 en las regiones de bajas y altas frecuencias. Bortz et al., [11], utilizando espectros simulados, realizan un extensivo análisis con diferentes funciones de terminación que son potencias de la frecuencia  $\omega^x$ , y encuentran que el exponente que minimiza el error se halla entre 5.6 y 6.1. En [3,12-14] se desarrollan métodos de

aplicación de K-K en intervalos finitos, pero se requiere el conocimiento exacto del índice de refracción en 1 o 2 puntos a partir de un método independiente. King [15] ha desarrollado un método muy interesante que utiliza los desarrollos en serie de Fourier de las constantes ópticas como aproximaciones a las mismas, y demuestra que las series de  $n$  y  $k$  son series conjugadas; la aplicación de la transformación K-K es entonces inmediata, y evita los problemas de terminación. Cuanta más precisión deseemos en la determinación de  $n$ , más términos hemos de tomar del desarrollo en serie de  $k$ .

En el mismo cálculo numérico de las relaciones de causalidad o K-K también se han realizado importantes avances. La forma habitual (1) implica el cálculo de las integrales por métodos numéricos, por ejemplo Simpson. Peterson [16] y Johnson [17] propusieron casi simultáneamente una nueva versión de las relaciones en las que hacían intervenir transformadas de Fourier, y a las cuales se podían aplicar los eficientes métodos de cálculo derivados de la FFT. Para la constante dieléctrica las relaciones quedan así,

$$\epsilon''(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} dt \sin \omega t \int_0^{\infty} [\epsilon'(\omega') - 1] \cos \omega't \, d\omega' \quad (5)$$

$$\epsilon'(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} dt \cos \omega t \int_0^{\infty} \epsilon''(\omega') \sin \omega't \, d\omega' \quad (6)$$

Y la ecuación (3) se convierte en la siguiente :

$$\phi(\omega) = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} dt \sin \omega t \int_0^{\infty} \ln[R(\omega')]^{1/2} \cos \omega't \, d\omega' \quad (7)$$

Nosotros hemos implementado en una subrutina del programa de simulación la transformación de Kramers y Krönig siguiendo el método FFT. La principal aplicación en nuestro caso es la de mejorar por transformación del espectro de  $k$  el resultado de  $n$ , comprobar la validez de ciertos modelos de constante dieléctrica, y servir de base para futuros planteamientos que puedan surgir en este campo.

### **Referencias**

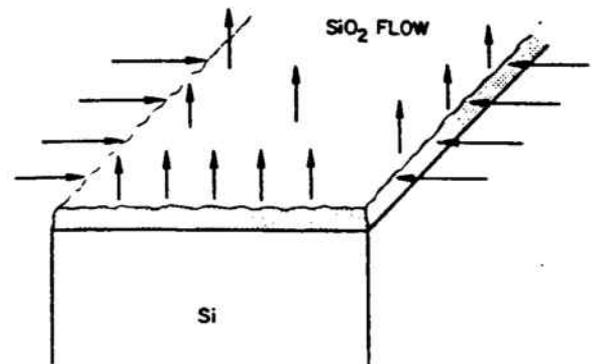
- [1] R.C. McPhedran, L.C. Botten, D.R. McKenzie, R.P. Netterfield, *Appl. Opt.*, **23**, 1197 (1984).

- [2] R.E. Denton, R.D. Campbell, S.G. Tomlin, *J. Phys. D*, **5**, 852 (1972).
- [3] A. Hjortsberg, *Appl. Opt.*, **20**, 1254 (1981).
- [4] K.F. Palmer, M.Z. Willians, *Appl Opt.*, **24**, 1788 (1985).
- [5] L. Landau, E. Lifchitz, "*Electrodynamique des milieux continus*", Ed Mir, Moscú, 1969.
- [6] Grosse, V. Offermann, *Appl. Phys. A*, **52**, 138 (1991).
- [7] R.H. Young, *J. Opt. Soc. Am.*, **67**, 520 (1977).
- [8] W.N. Hansen, W.A. Abdou, *J. Opt. Soc. Am.*, **67**, 1537 (1977).
- [9] T.S. Eriksson, C.G. Granqvist, *Appl. Opt.*, **22**, 3204 (1983).
- [10] T.S. Eriksson, S. Jiang, C.G. Granqvist, *Appl. Opt.*, **24**, 745 (1985).
- [11] M.L. Bortz, R.H. French, *Appl. Spectrosc.*, **43**, 1498 (1989).
- [12] T. Buffeteau, B. Desbat, *Appl. Spectrosc.*, **43**, 1027 (1989).
- [13] P.O. Nilsson, *Appl. Optics*, **7**, 435 (1968).
- [14] K.F. Palmer, M.Z. Willians, **24**, 1788 (1985).
- [15] F.W. King, *J. Mat. Phys.*, **17**, 1509 (1976).
- [16] C.W. Peterson, B.W. Knight, *J. Opt. Soc. Am.*, **63**, 1238 (1973).
- [17] D.W. Johnson, *J. Phys. A*, **8**, 490 (1975).

## **APÉNDICE 5 : El modelo de relajación viscoelástico**

Tanto la frecuencia de vibración como el estrés intrínseco del óxido térmico muestran variaciones marcadas dependientes de la historia térmica de la capa. Se ha determinado que existe una evolución desde un óxido fuertemente tensionado en la interficie hasta un óxido relajado a grandes distancias de ella. Los esfuerzos del óxido cerca de la interficie tienen lugar principalmente en el plano x-y y son fuertemente compresivos. De esta forma, el esfuerzo efectivo en la dirección z, o dirección de crecimiento del óxido debe ser relativamente extensivo. Esto se sigue de la tendencia del material a retener un volumen constante, y es el concepto de definición del coeficiente de Poisson. Es decir, la compresión en una dirección o en un plano viene acompañada de una tendencia a la extensión en la otra, dependiendo de la fluidez del material, tal y como se dibuja en la figura 1.

La evidencia de mecanismos de relajación por flujo viscoso se halla en el hecho de que incrementos en la temperatura de oxidación o recocidos posteriores a alta temperatura eliminan gran parte del estrés de la estructura, siempre que los tiempos durante los cuales se llevan a cabo sean suficientemente grandes. Por ejemplo, si el óxido es crecido a una temperatura relativamente baja, sea 700 °C, el tiempo de oxidación será probablemente mucho menor que el tiempo necesario para una relajación por



*Figura 15. La presencia de tensiones en el plano x-y provoca un flujo según el plano z, cuya velocidad depende de la viscosidad.*

flujo viscoso a esa temperatura. De esto se sigue un gran estrés compresivo, ángulos menores de la unidad Si-O-Si y por tanto una densificación de la estructura. Bajo estas condiciones los gradientes de estrés serán pequeños entre la interficie y la superficie del óxido, es decir, entre las regiones "antiguas" y "nuevas" del óxido. Sin embargo, a una temperatura pongamos de 1100 °C, la fluencia del material es más grande y los tiempos de relajación muy cortos, lo que hace que buena parte del óxido a la vez que crece tenga tiempo suficiente para reorganizar su estructura. En este caso, únicamente la última región crecida de óxido, cercana a la interficie, es la que no ha tenido suficiente tiempo desde su formación, y permanece con unos valores de estrés importantes.

La forma más sencilla de modelizar los fenómenos de viscosidad en un sólido es a través del modelo de Maxwell [1,2]. El equivalente plástico del SiO<sub>2</sub> se representaría como la asociación en serie de un elemento elástico y de un elemento viscoso amortiguador. Si consideramos que  $\epsilon$  es la elongación unitaria, su variación con el tiempo o ritmo de flujo viscoelástico con un esfuerzo constante aplicado en el plano x-y viene dado por :

$$\frac{de}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (1)$$

donde  $\eta$  es la viscosidad del SiO<sub>2</sub> y G la constante elástica. Cuanto menor es la viscosidad, mayor es el ritmo de relajación de la deformación ("strain") y del estrés. La viscosidad es una función exponencial de la temperatura T según una ley :

$$\eta = \eta_0 \exp(E_\eta / R_g T) \quad (2)$$

donde  $\eta_0$  es una constante que representa la viscosidad mínima,  $E_\eta$  es una energía de activación determinada empíricamente, y  $R_g$  es la constante de los gases. Si asumimos que cualquier variación de la deformación elástica es compensada por la componente viscosa entonces,

$$\frac{d\sigma}{dt} = -\frac{1}{\tau} \sigma \quad (3)$$

donde  $\tau = \eta/G$  es un tiempo de relajación característico que se define como el tiempo necesario para que tensión de la capa disminuya a 1/e de su valor inicial. Si integramos esta última ecuación, la dependencia temporal del estrés intrínseco resulta ser :

$$\sigma_i(t) = \sigma_i(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (4)$$

Aquí  $\sigma(0)$  es el estrés máximo en la interficie, y t es el tiempo de oxidación o de recocido. Los tiempos de relajación para diferentes temperaturas han sido predichos a partir de medidas de viscosidad.

Es necesario tener en cuenta que los valores de estrés medidos por infrarrojo representan un promedio integrado sobre todo el espesor del óxido. Por consiguiente, para calcular el tiempo efectivo de relajación a partir del tiempo conocido de oxidación se ha de integrar la ecuación de la cinética de crecimiento (Deal y Grove por ejemplo) y normalizar esta integral por el espesor total del óxido. Los tiempos de relajación estimados a diferentes temperaturas se dan en la tabla I.

Existe cierta evidencia experimental de que el mecanismo de relajación es más complicado. No obstante, este modelo sencillo permite una explicación cualitativa, y aún cuantitativa en la mayoría de los casos, de propiedades del óxido relacionadas con su historia térmica.

Temperatura(°C)	$\tau$ (s) (Ref. 2)	$\tau$ (s) (Ref. 3)
800	1.9 10 <sup>7</sup>	
900	7600	
950		3200
1000	720	400
1050		64
1100	10	12
1150		< 10

*Tabla 1. Tiempos de relajación para diferentes temperaturas de las referencias [2,3]*

De resultados de este modelo, el grado de estrés promedio de un óxido depende fundamentalmente de la relación entre el tiempo de oxidación y/o recocido y el de relajación viscoelástica a la temperatura de proceso.

### **Referencias**

- [1] E. Kobeda, E.A. Irene, J. Vac. Sci. Technol. B, 4, 720 (1986).
- [2] E.A. Irene, E. Tierney, J. Angilello, J. Electrochem. Soc., 129, 2594 (1982).
- [3] G. Charitat, A. Martínez, J. Appl. Phys., 55, 909 (1984).