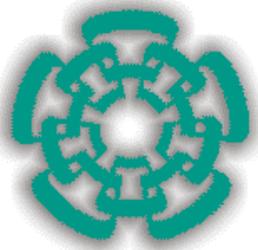


Caracterización de Materiales Utilizando Espectroscopias Ópticas

Arturo Mendoza Galván

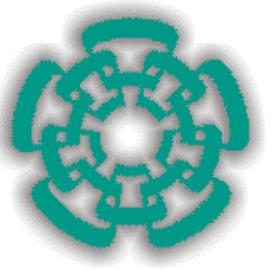
CINVESTAV-IPN, Unidad Querétaro

**I Taller Internacional de Ciencia de Materiales
Universidad Autónoma de Puebla
Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas”
Enero de 2005**



Contenido:

- 1. Fundamentos.**
- 2. Constantes Ópticas y Coeficientes de Fresnel.**
- 3. Espectroscopias ópticas.**
- 4. Análisis de datos.**
- 5. Ejemplos.**

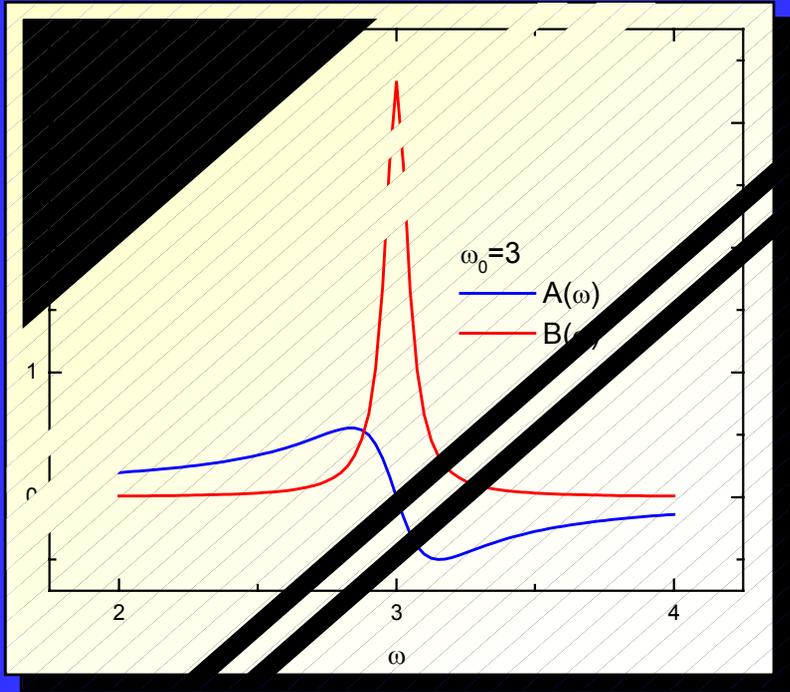


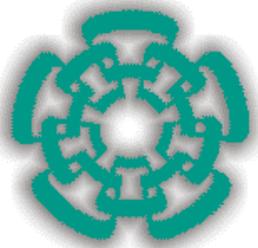
El Oscilador Armónico Forzado

Un oscilador amortiguado bajo una fuerza oscilatoria oscila a la misma frecuencia de la fuerza ω .

$$x(t) = A \cos \omega t + B \sin \omega t,$$

$$A = \frac{(\omega_0^2 - \omega^2) F_0 / m}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}, \quad B = \frac{\gamma \omega F_0 / m}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}.$$

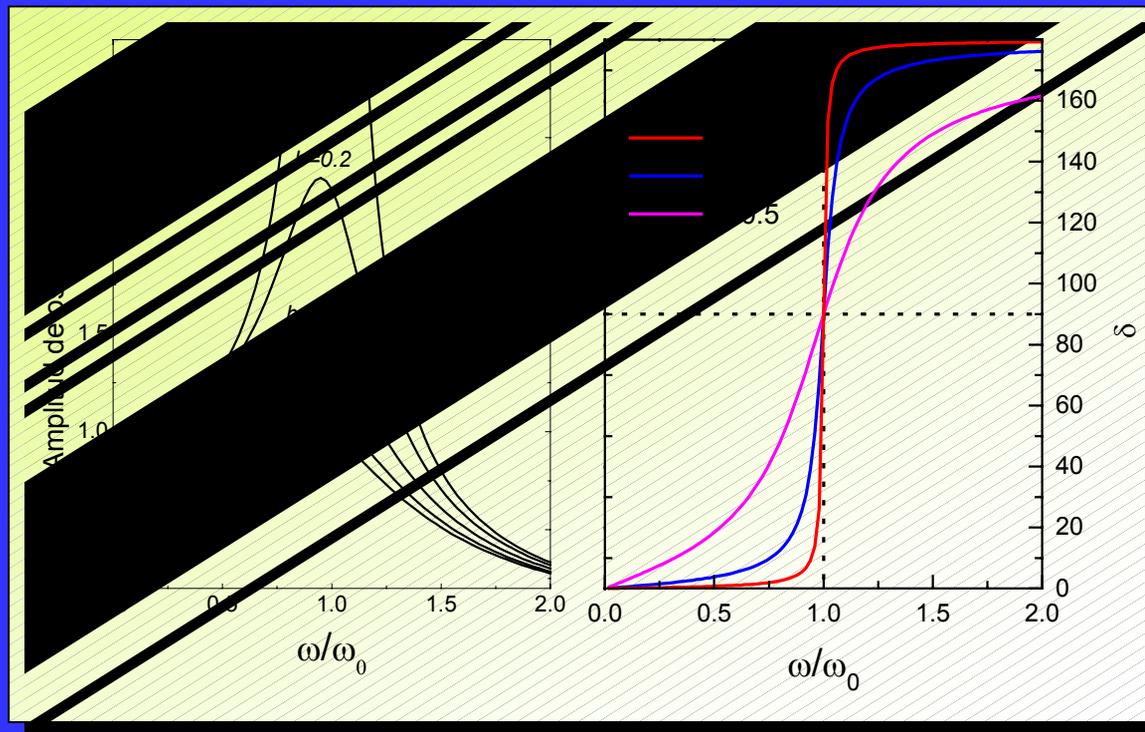


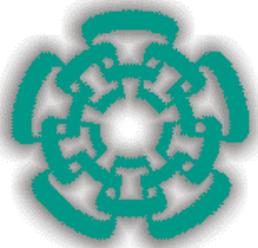


El Oscilador Armónico Forzado

Amplitud y fase de la oscilación como función de ω .

$$x(t) = \frac{F_0/m}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}} \cos(\omega t + \delta), \quad \delta = 90^\circ \arctan\left(\frac{\omega_0^2 - \omega^2}{\gamma \omega}\right)$$



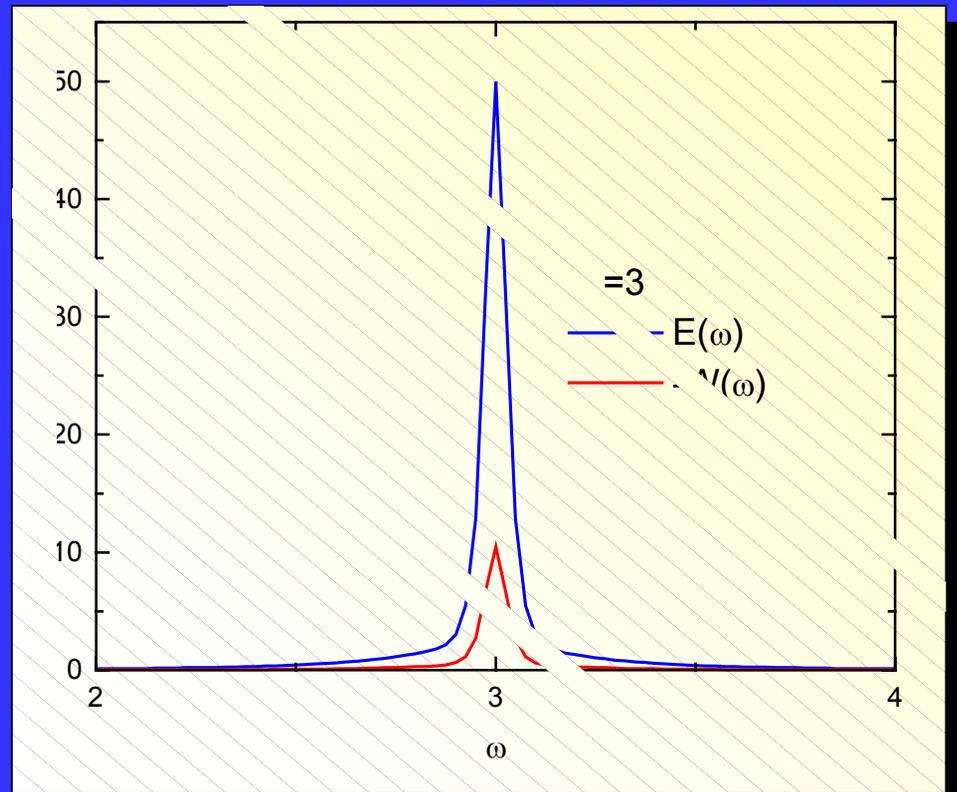


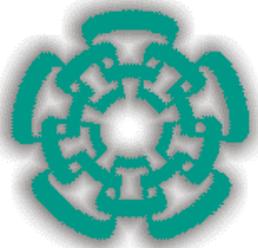
El Oscilador Armónico Forzado

La energía del oscilador y la energía disipada por ciclo son máximas en la resonancia, $\omega = \omega_0$.

$$\langle E(t) \rangle = \frac{1}{4} m \omega_0^2 \left(1 + \frac{\omega^2}{\omega_0^2} \right) (A^2 + B^2)$$

$$W = \oint (-bv) dx = -\pi m \gamma \omega (A^2 + B^2)$$





El Oscilador Armónico de Lorentz

El movimiento de cargas ligadas impulsadas por un campo eléctrico oscilatorio conduce a resonancia tipo oscilador:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = -\frac{eE}{m}$$

$$x = \frac{eE}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$$

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \vec{E} + xeN\vec{E}.$$

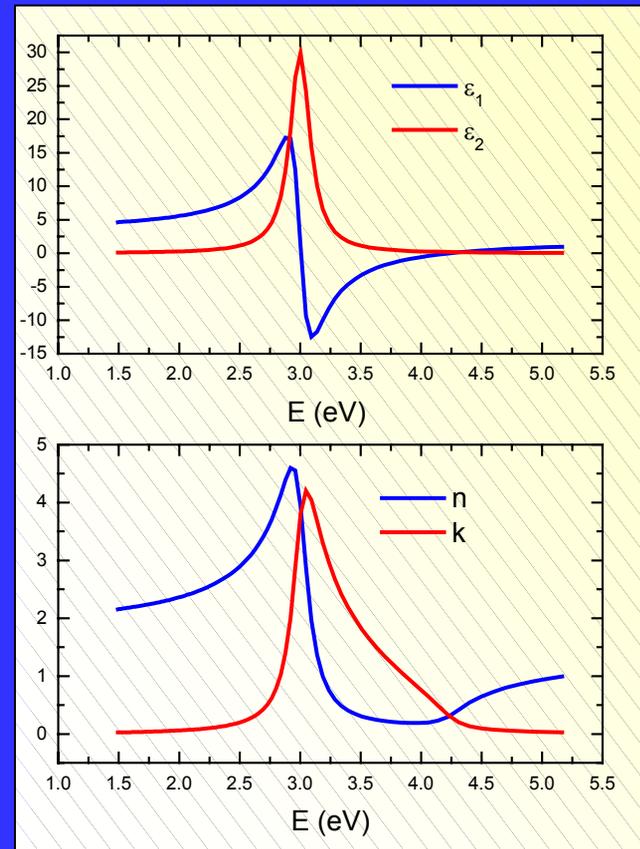
$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$$

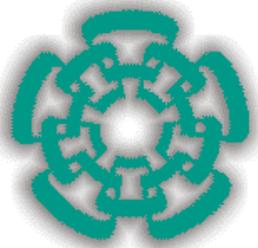
Relaciones de Kramers-Kronig

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega); \tilde{N}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$$

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

$$n(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' k(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$





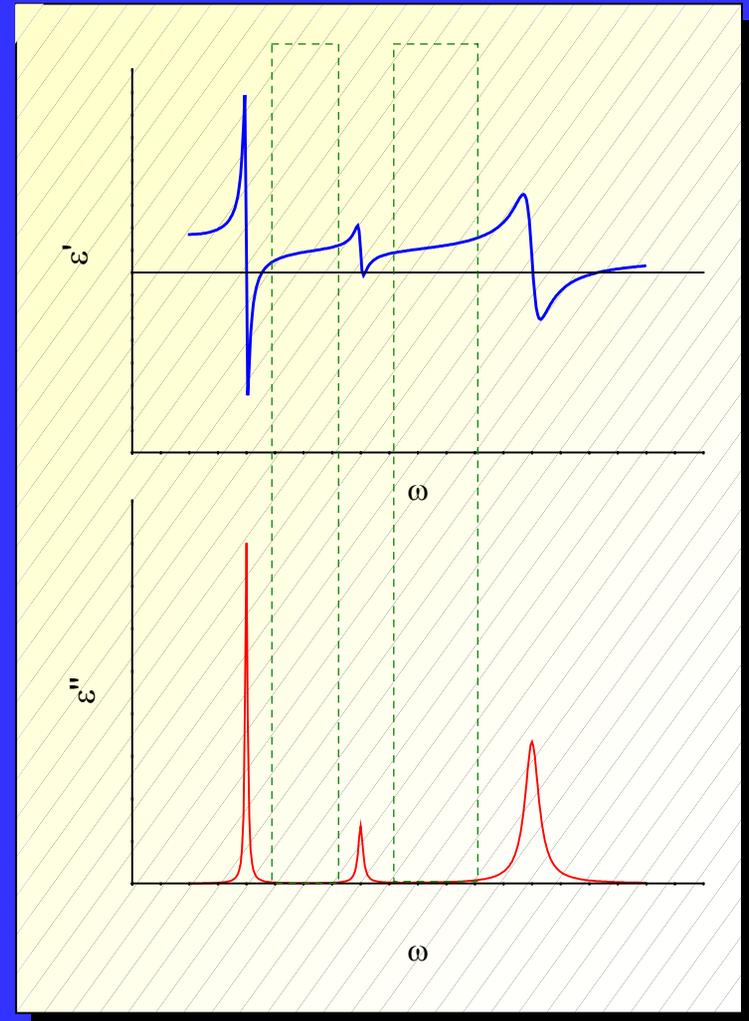
El Oscilador Armónico de Lorentz

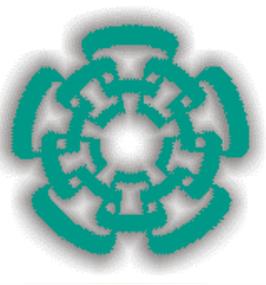
La generalización a un sistema con varias frecuencias características es directa. Las resonancias pueden corresponder a vibraciones atómicas (infrarrojo) o a electrones (visible-UV).

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \sum_j \frac{\omega_{pj}^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega}$$

Las resonancias de alta frecuencia incrementan a $\varepsilon_1(n)$.

Las resonancias de baja frecuencia disminuyen los valores de $\varepsilon_1(n)$.





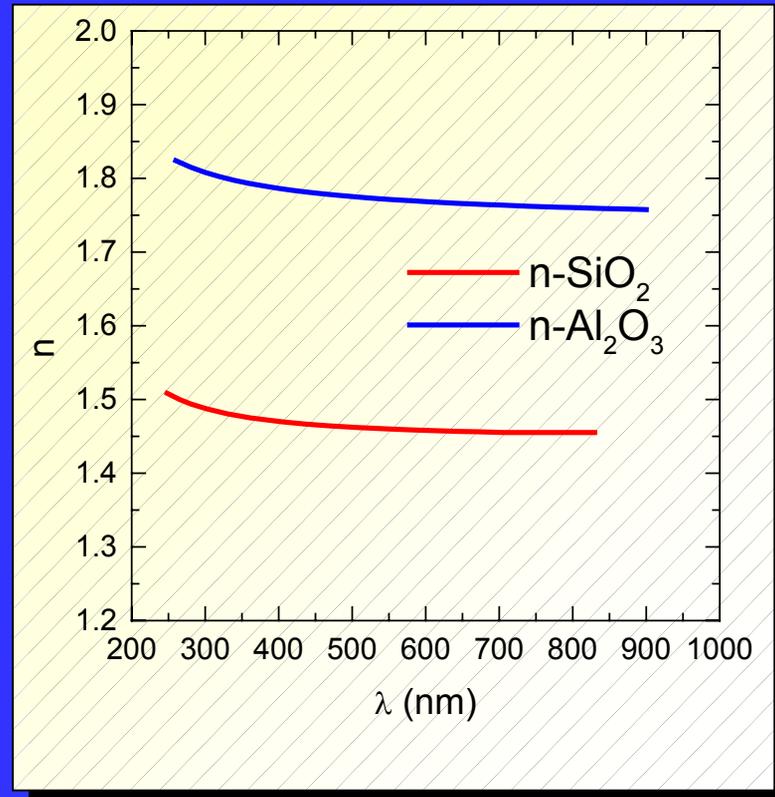
Constantes Ópticas

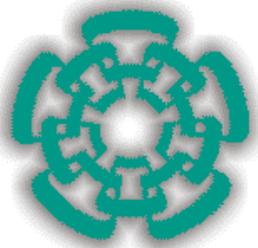
En todo material el coeficiente de extinción k toma valores muy pequeños en alguna región espectral, en cuyo caso se dice que el material es transparente. En la región UV-visible, el SiO_2 y el Al_2O_3 son transparentes.

$$n^2(\omega) = 1 + \sum_j \frac{A_j}{\omega_{0j}^2 - \omega^2}$$

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

Materiales transparentes



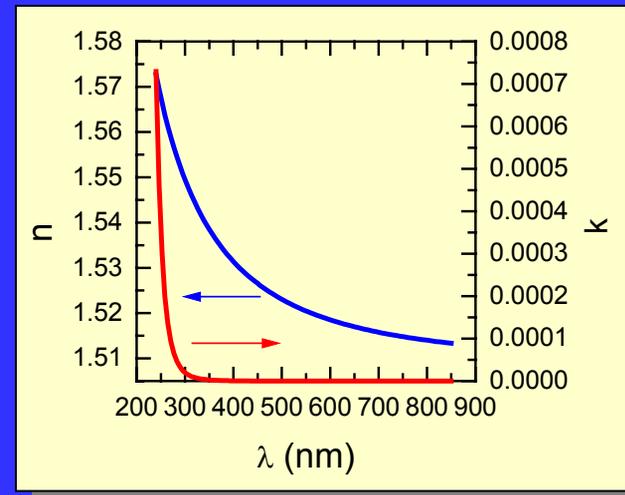
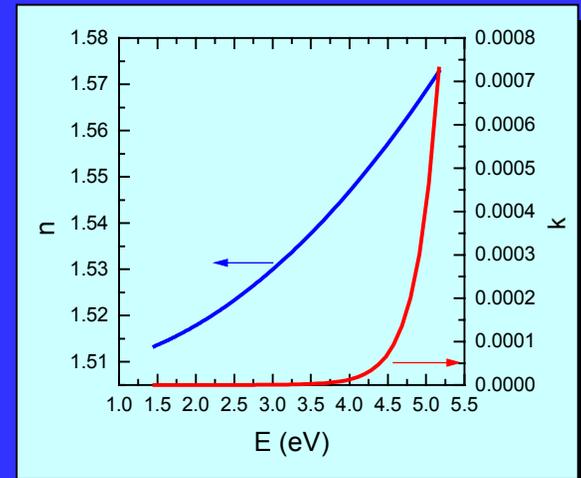


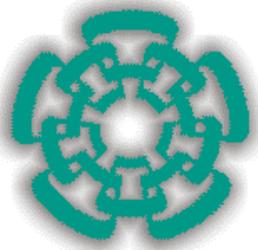
Materiales Transparentes

El vidrio portaobjetos presenta absorción para longitudes de onda menores a los 300 nm. Las constantes ópticas pueden representarse con el modelo de Cauchy con una absorción de tipo exponencial:

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

$$k(E) = Ae^{C(E-E_0)} = Ae^{C\left(\frac{1240}{\lambda} - E_0\right)}$$



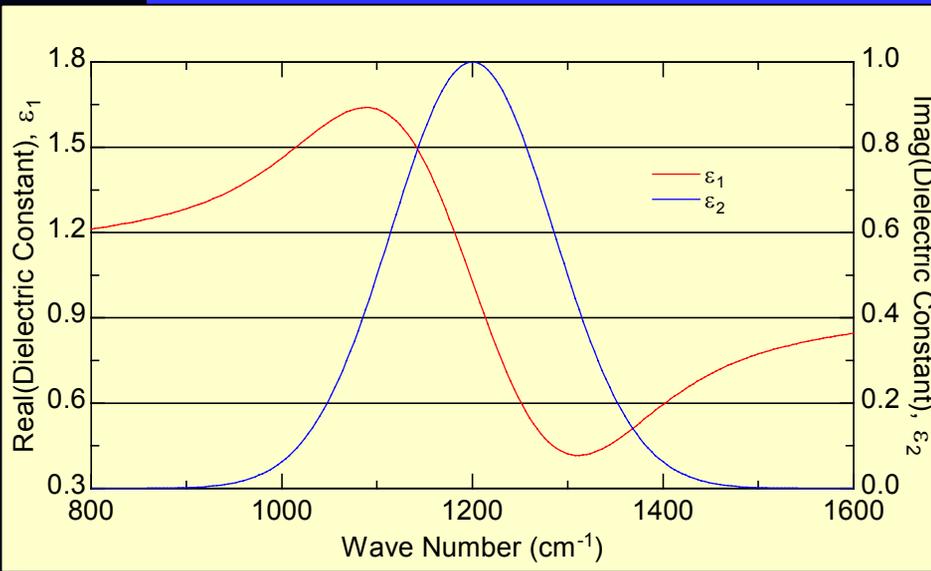


Materiales Amorfos

Oscilador Gaussiano y Modelo de Tauc-Lorentz

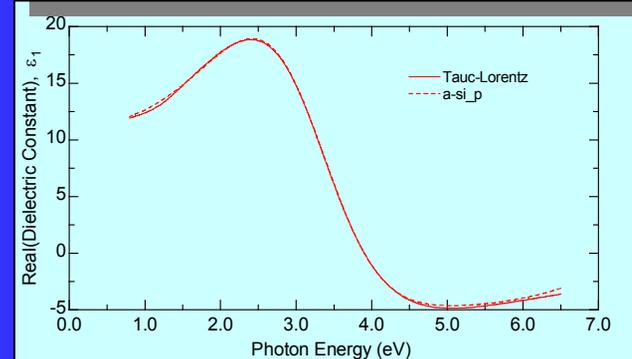
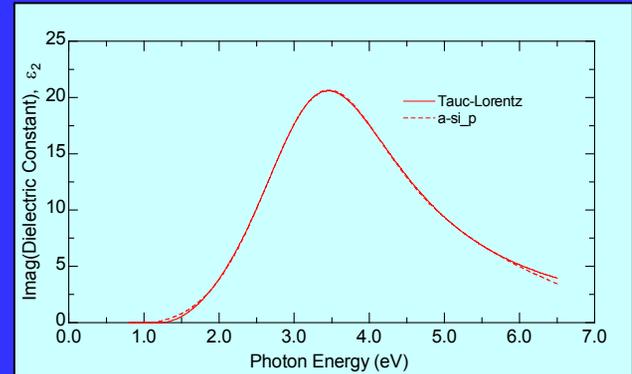
$$\epsilon_{n2} = A_n e^{-\left(\frac{E-E_n}{Br_n}\right)} + A_n e^{-\left(\frac{E+E_n}{Br_n}\right)}$$

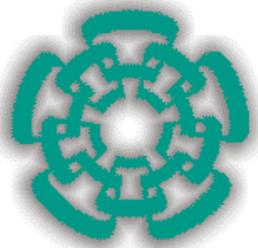
$$\epsilon_{n1} = \frac{2}{\pi} P \int_{R_g}^{\infty} \frac{\xi \epsilon_{n2}(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi$$



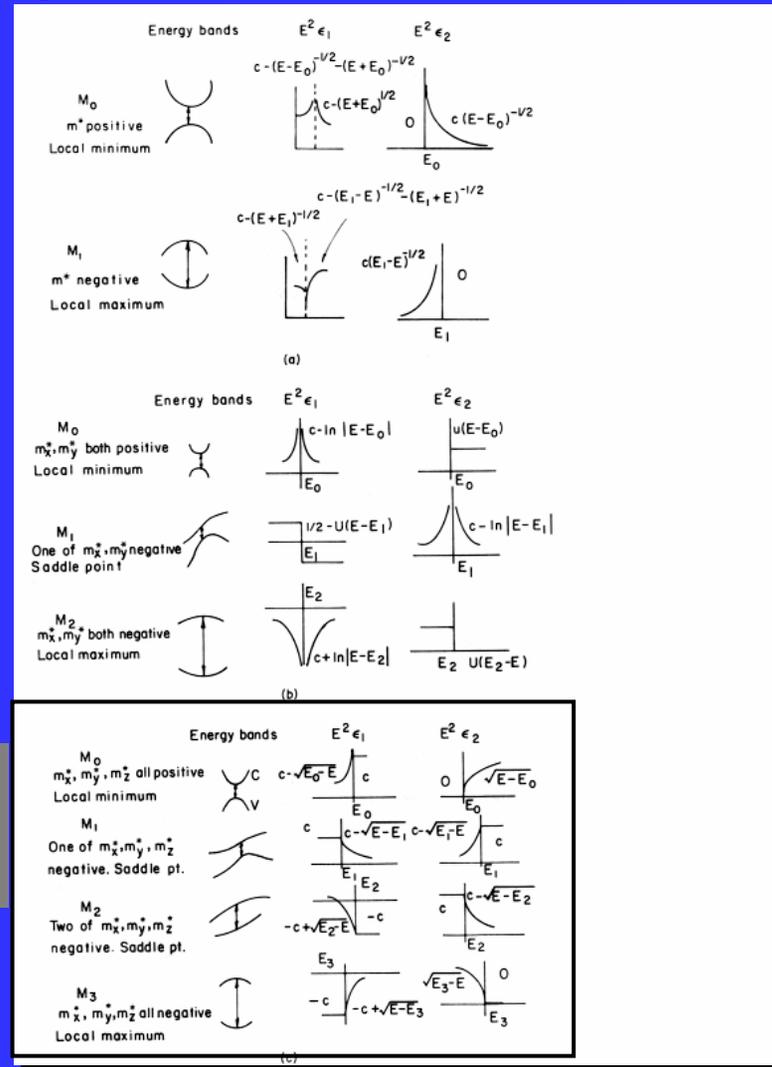
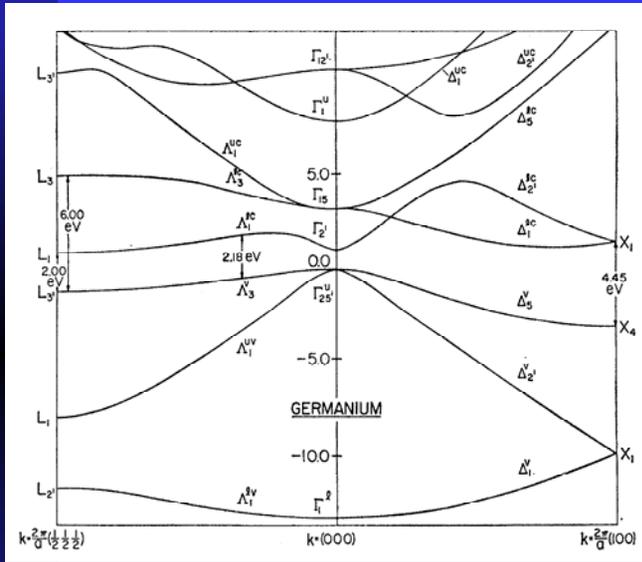
$$\epsilon_2(E) = \sum_{j=1}^m \frac{A_j^2(E_0)_j \nu(E-E_g)^2}{[E^2 - (E_0)_j]^2 + \nu^2 E^2} \cdot \frac{1}{E}, \quad E > E_g$$

$$= 0, \quad E < E_g.$$



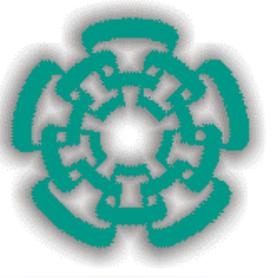


El Salto Cuántico: Transiciones Electrónicas y Propiedades Ópticas



$$\alpha(\omega) = \frac{\hbar \omega W(\omega)}{u \frac{c}{n}}$$

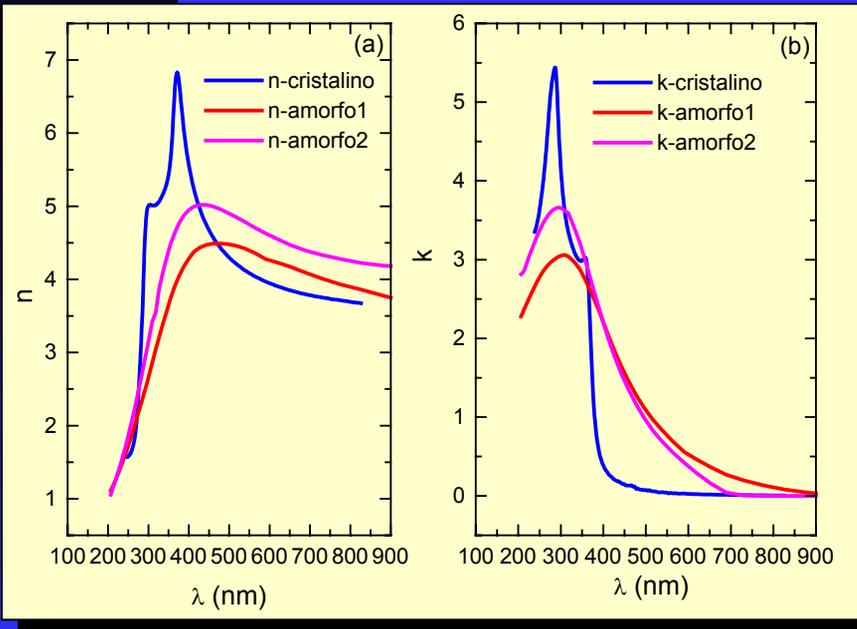
$$\epsilon_2(\omega) = \frac{2\pi\hbar c^2}{A_0^2 \omega^2} W(\omega)$$



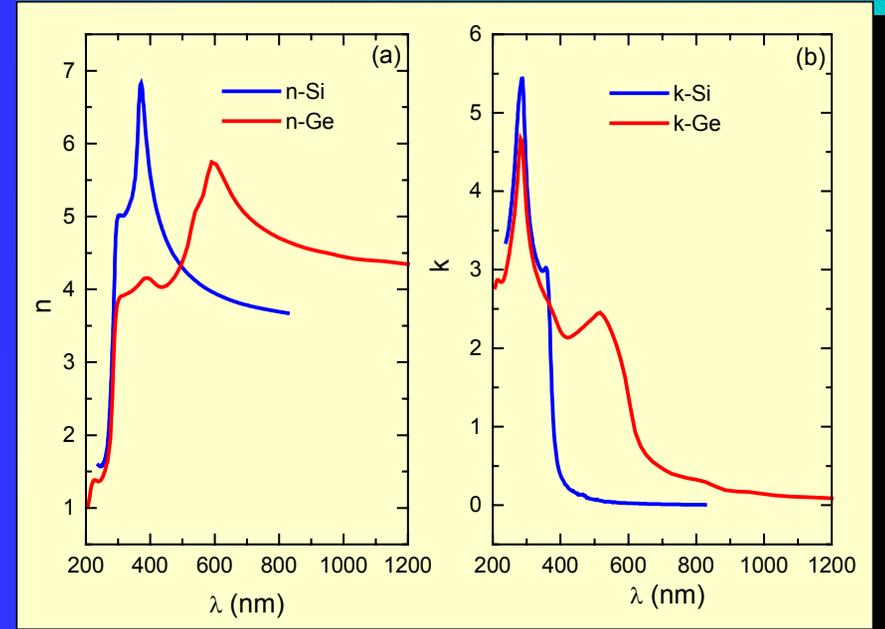
Constantes Ópticas

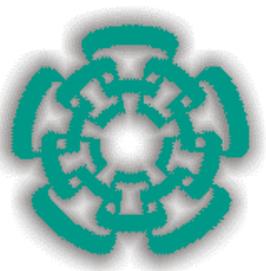
La función dieléctrica compleja o equivalentemente el índice de refracción complejo, $N(\lambda)=n(\lambda)+ik(\lambda)$, son cantidades que dependen ampliamente tanto de la composición como de la estructura cristalina o amorfa.

Silicio Amorfo y Cristalino



Silicio y Germanio

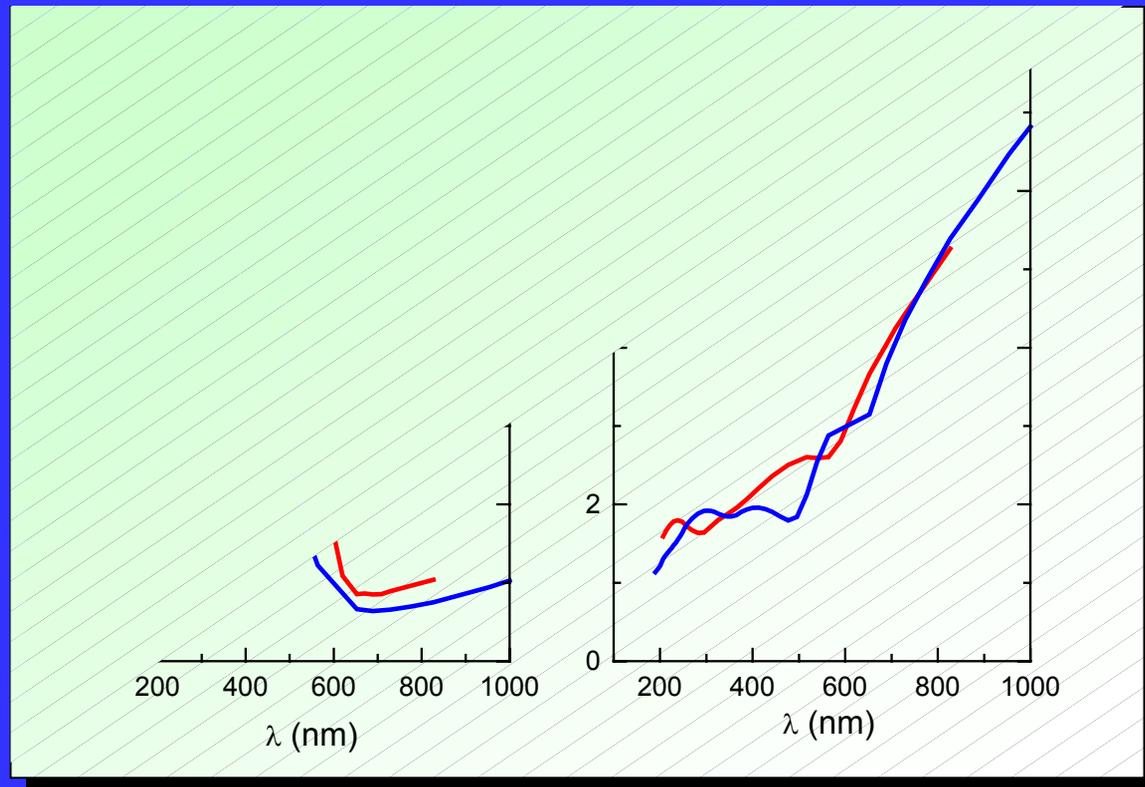


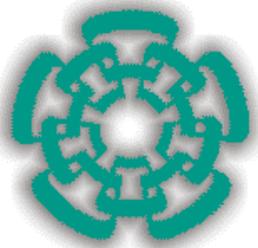


Constantes Ópticas

Metales

En los metales los valores grandes de k provocan que la luz pueda propagarse dentro del material, por lo cual son altamente reflejantes.

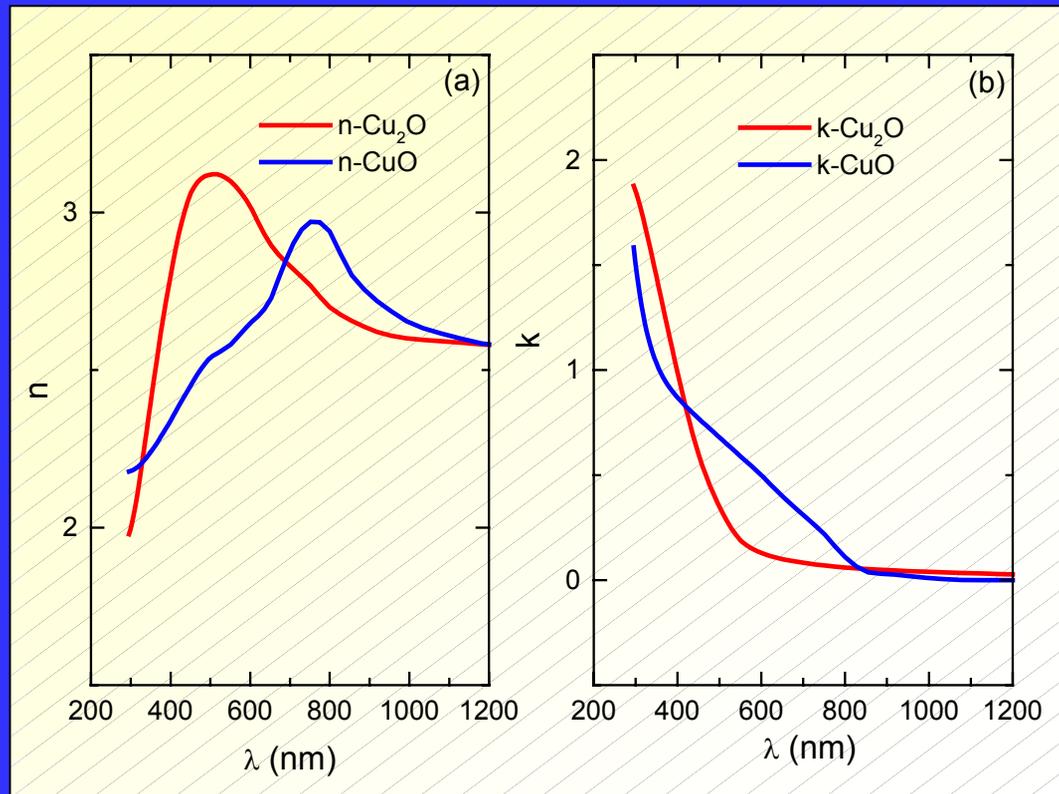


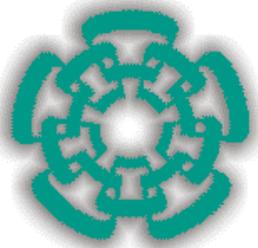


Constantes Ópticas

Óxidos de cobre

El Cu_2O comienza a absorber en $\lambda=500$ nm, mientras que el CuO lo hace desde los 800 nm, por ello, este último material es de color oscuro.





Constantes Ópticas

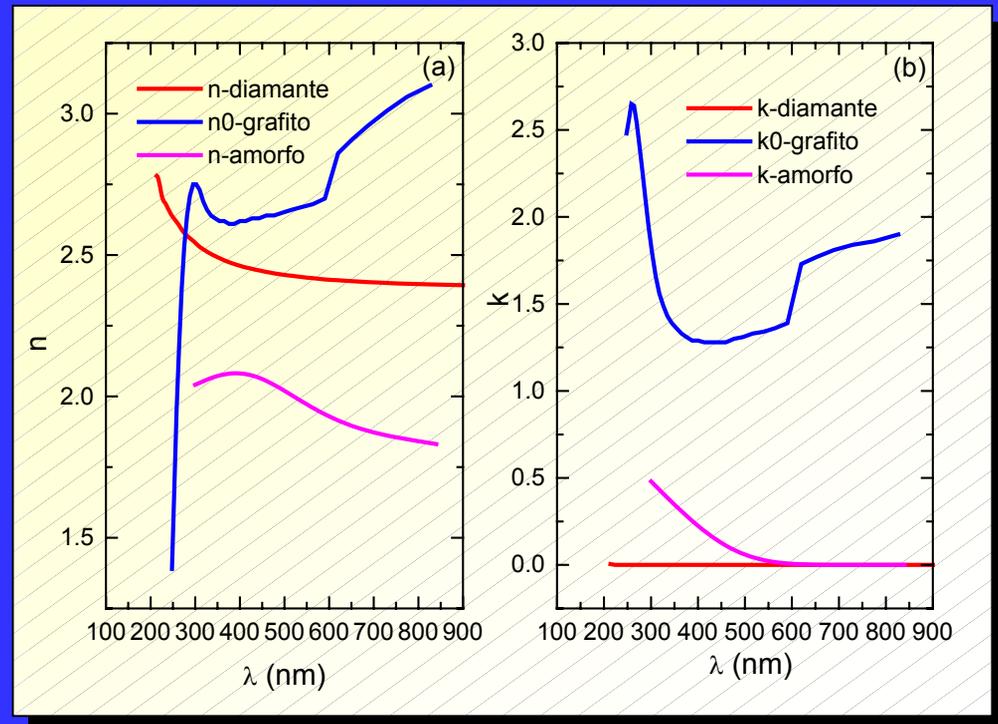
El mejor ejemplo del efecto que la estructura de un material tiene sobre sus propiedades físicas, lo es el carbono:

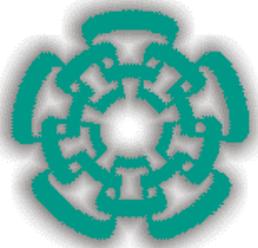
Amorfo. Semitransparente

Diamante. Cúbico y transparente.

Grafito. Material anisotrópico con dos índices de refracción complejo: extraordinario N_e y ordinario N_o (figura)

Carbono





Coeficientes de Fresnel

Índice de refracción complejo: $\tilde{N}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$.

Función dieléctrica compleja: $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$; $\tilde{N}^2 = \epsilon$.

Coeficientes de Fresnel: $r_{p,s} = r_{p,s}(N, \phi)$.

Coeficiente de absorción: $\alpha(\omega)$.

Haz incidente

I_0

Reflexión

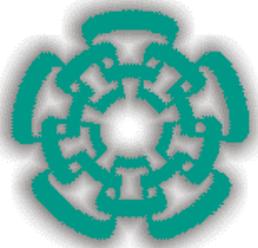


$$R_{p,s} = \frac{I_{(p,s)R}}{I_{(p,s)0}} = |r_{p,s}|^2$$

$$I(d) = I(0)e^{-\alpha d}; \quad \alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

$$T_{(p,s)} = \frac{I_{(p,s)T}}{I_{(p,s)0}}$$

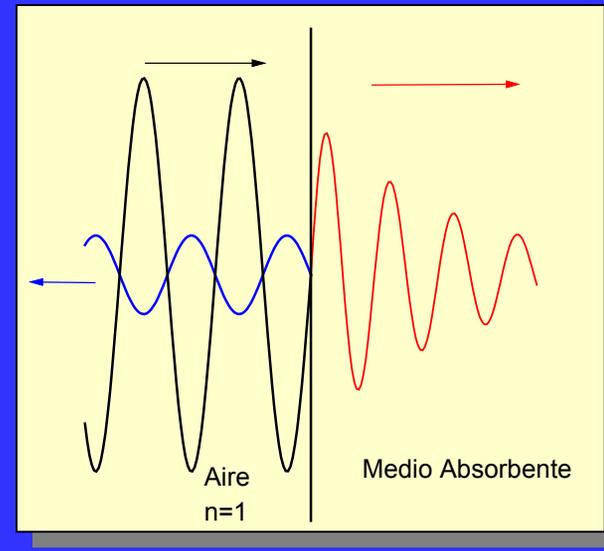
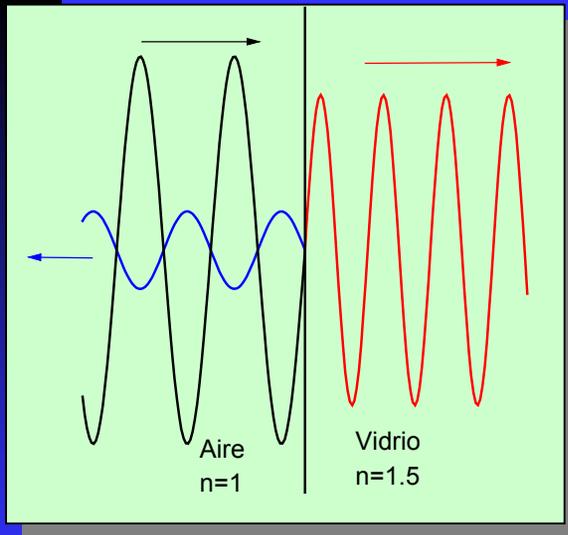
Transmisión

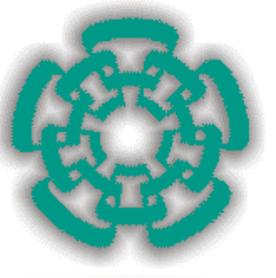


Propagación de ondas EM

La descripción de la propagación de una onda electromagnética en un medio material puede realizarse en términos de su campo eléctrico:

$$\vec{E}(x, t) = \vec{E}_0 e^{-k\omega x/c} e^{-i\omega(t - nx/c)}$$

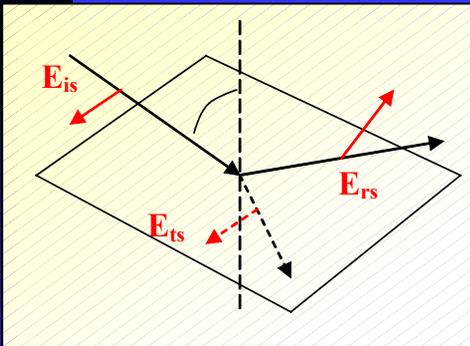




Coeficientes de Fresnel

Aplicando las condiciones de frontera se obtienen relaciones entre las *amplitudes* de los campos incidente, reflejado y transmitido, conocidas como *coeficientes complejos de Fresnel*:

Caso 1. Campo eléctrico *perpendicular* al plano de incidencia (*polarización s*):

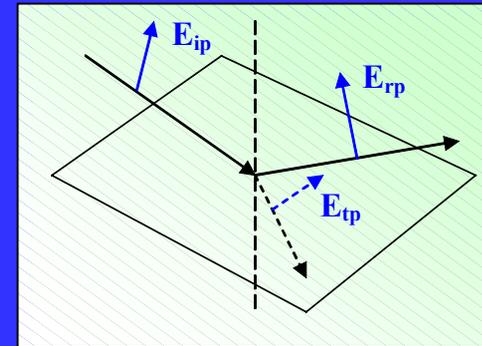


$$r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{n_1 \cos \theta_i - N_2 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_i + N_2 \cos \theta_t}$$

$$t_s = \frac{E_{ts}}{E_{is}} = \frac{2n_1 \cos \theta_i}{n_1 \cos \theta_i + N_2 \cos \theta_t}$$

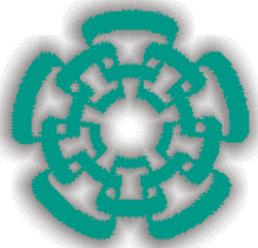
$$n_1 \sin \theta_i = \tilde{N}_2 \sin \theta_t$$

Caso 2. Campo eléctrico *paralelo* al plano de incidencia (*polarización p*):



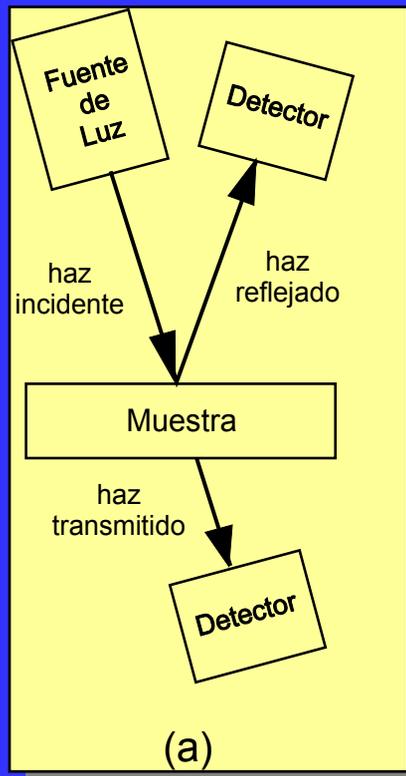
$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{N_2 \cos \theta_i - n_1 \cos \theta_t}{N_2 \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_t}$$

$$t_p = \frac{E_{tp}}{E_{ip}} = \frac{2n_1 \cos \theta_i}{N_2 \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_t}$$



Espectroscopias de Reflexión y Transmisión

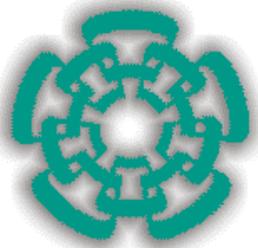
Estas técnicas se basan en la medición del cambio en la intensidad de las ondas reflejada y transmitida respecto a la intensidad de la onda incidente.



$$R_{muestra} = \frac{I_{R-muestra}}{I_0}$$

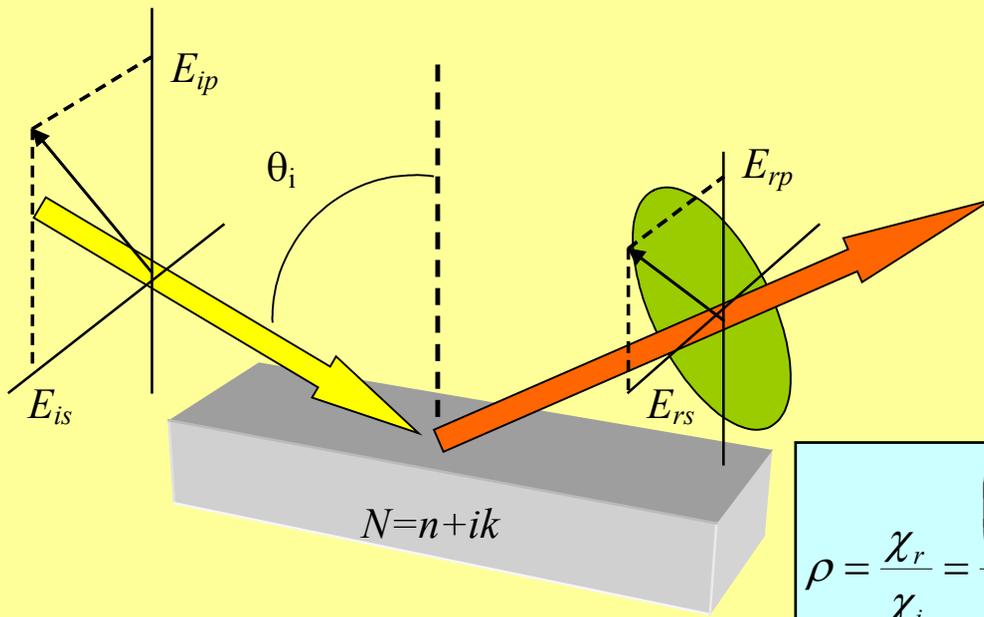
$$T_{muestra} = \frac{I_{T-muestra}}{I_0}$$



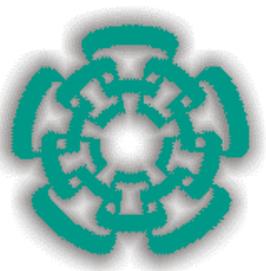


Espectroscopia Elipsométrica

Esta técnica se basa en la medición del cambio en el estado de polarización que la luz experimenta al ser reflejada por la muestra. Un haz de luz linealmente polarizada emergerá, en forma general, con polarización elíptica .

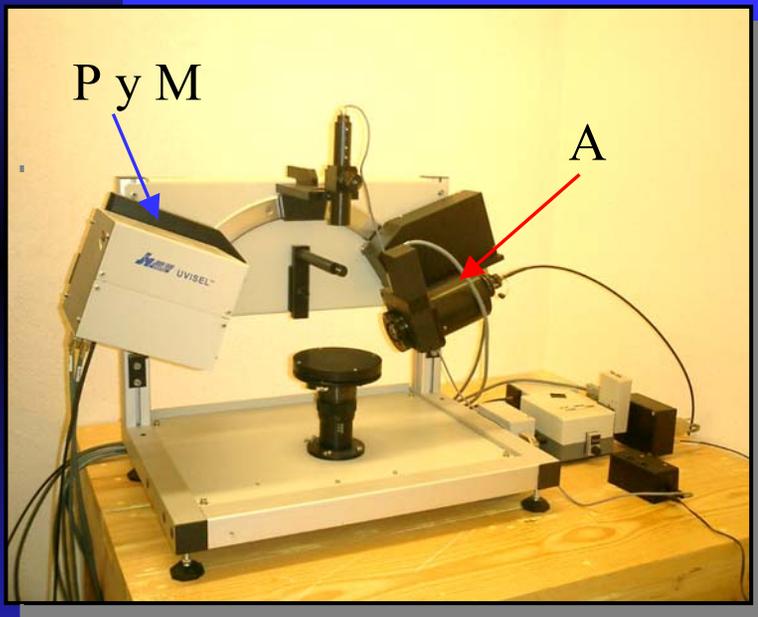


$$\rho = \frac{\chi_r}{\chi_i} = \frac{\left(\frac{E_{rp}}{E_{rs}} \right)}{\left(\frac{E_{ip}}{E_{is}} \right)} = \frac{\left(\frac{E_{rp}}{E_{ip}} \right)}{\left(\frac{E_{rs}}{E_{is}} \right)} = \frac{r_p}{r_s} = \tan \psi \exp(i\Delta).$$

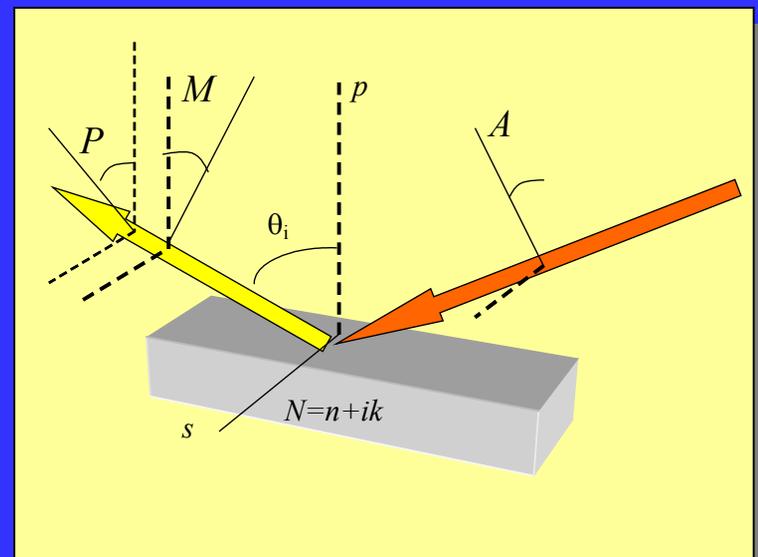


Espectroscopia Elipsométrica

Ajustando los ángulos del Polarizador (P), Modulador (M) y Analizador (A), se determinan los parámetros elipsométricos.



Elipsómetro: Jobin Yvon
UVISEL-DH10



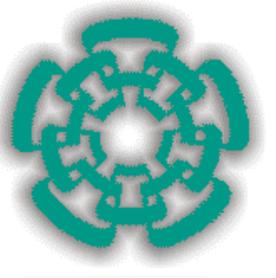
En el UVISEL-DH10: $P-M = 45^\circ$.

Con $M=0^\circ$; $A=45^\circ$

$\text{Sen}2\psi$; $\text{Cos}\Delta$; $\text{Sen}\Delta$.

Con $M=45^\circ$; $A=45^\circ$

$\text{Sen}2\psi$; $\text{Cos}2\psi$; $\text{Sen}\Delta$.



Caso 1: Substrato Ideal

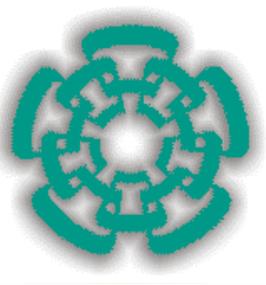
Considerando un substrato con índice de refracción complejo $N(\lambda)=n(\lambda)+ik(\lambda)$, **sin rugosidad y libre de cualquier capa superficial** (óxido), realizando mediciones elipsométricas a un cierto ángulo de incidencia y en la región espectral de interés, se determina la cantidad:

$$\rho(\lambda) = \frac{r_p}{r_s} = \frac{(\tilde{N} \cos \theta_i - n_1 \cos \theta_t)(n_1 \cos \theta_i - \tilde{N} \cos \theta_t)}{(\tilde{N} \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_t)(n_1 \cos \theta_i + \tilde{N} \cos \theta_t)}$$

Utilizando la ley de Snell, la relación anterior puede invertirse para obtener:

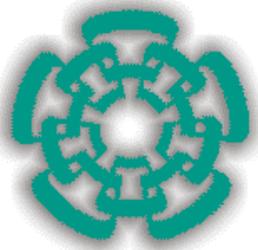
$$\varepsilon(\lambda) = n_1^2 \operatorname{sen}^2 \theta_i \left[1 + \tan^2 \theta_i \left(\frac{1 - \rho(\lambda)}{1 + \rho(\lambda)} \right)^2 \right]$$

Con ello se obtiene la función dieléctrica compleja del substrato.

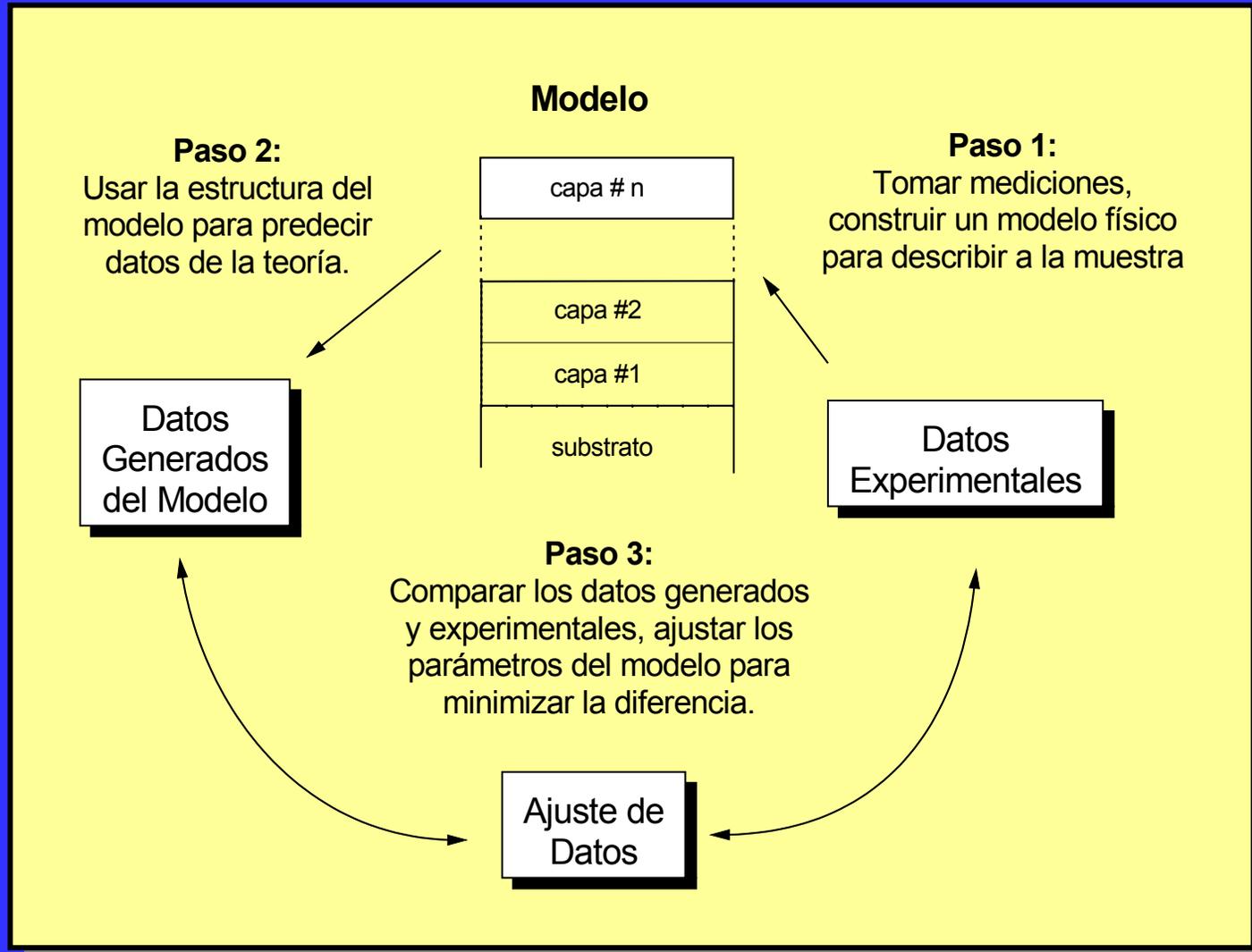


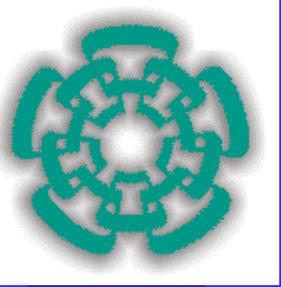
Necesidad de Análisis de Datos

- Elipsometría mide dos parámetros Ψ y Δ .
- Reflectancia y Transmitancia miden R y T .
- No miden espesores ni constantes ópticas.
- R , T , Ψ y Δ son funciones de los espesores y constantes ópticas de los materiales bajo estudio.
- La información deseada debe extraerse a través de un análisis basado en un modelo usando las leyes de la física (ecuaciones de Maxwell, ley de Snell, coeficientes de Fresnel, etc.).



Análisis de Datos

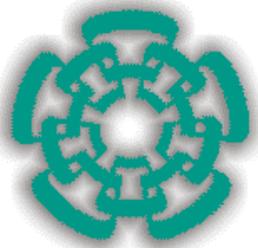




Construcción del Modelo

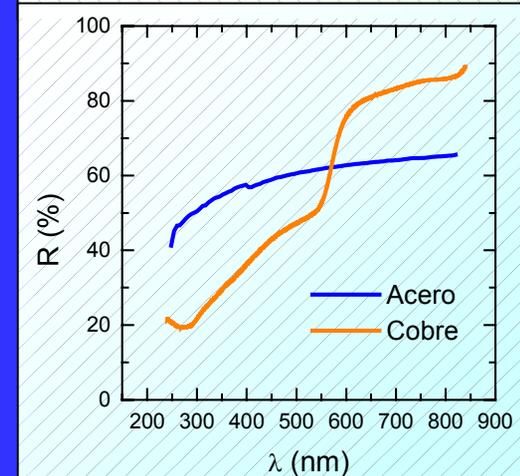
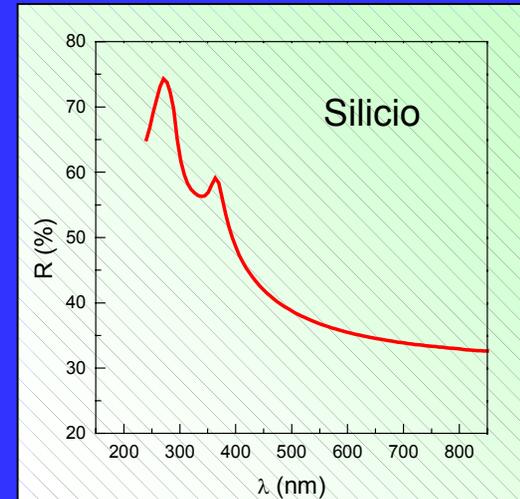
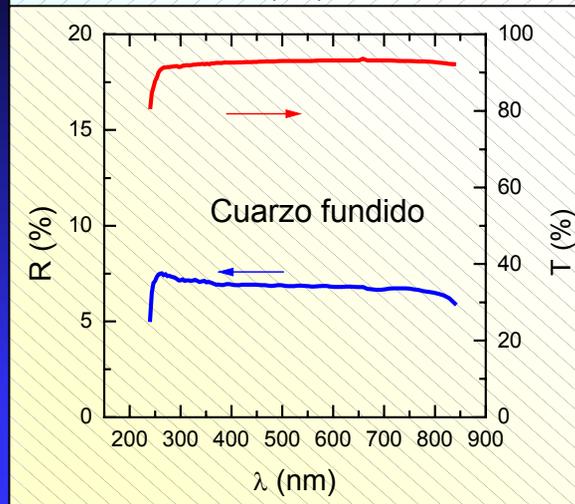
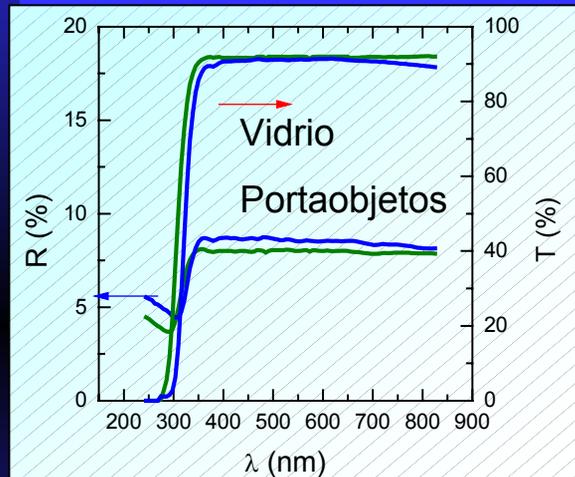
Consideraciones:

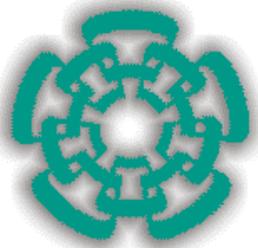
- **Tipo de substrato:** Limpieza y procesamiento previo, óxido nativo, rugosidad.
- **Número de capas depositadas sobre el substrato:** Tipo de materiales, procesamiento (térmico, irradiado, etc.).
- **Interfaces:** abruptas o mezcla de materiales entre capas.
- Homogeneidad de las capas.
- **Cantidades a determinar:** espesores, constantes ópticas, fracciones de volumen, etc.



Construcción del Modelo

- Tipo de sustrato: transparentes o reflejantes.

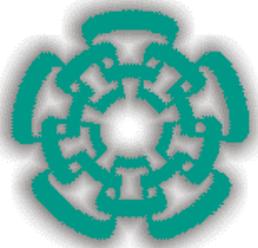




Datos Generados

El análisis de datos ópticos incluye la construcción de un modelo que represente a la muestra bajo estudio. Considerando un sistema *aire/película/substrato*, primero se calculan los coeficientes de Fresnel donde las constantes ópticas de los materiales involucrados, se toman de referencias o se representan con expresiones analíticas apropiadas, y se da un valor al espesor de la película. Con ello se generan espectros de las cantidades de interés R , T , ψ o Δ .

Aún cuando este problema directo no es el que se debe resolver, es de utilidad cuando los datos generados al compararlos con los datos experimentales, o bien para seleccionar los parámetros de medición, ángulo de incidencia e intervalo espectral donde R , T , ψ o Δ muestren mayor sensibilidad.



Película sobre un substrato

El sistema de mayor interés es el formado por: *aire/película/substrato*. En este caso, los coeficientes complejos de Fresnel para reflexión p y s son:

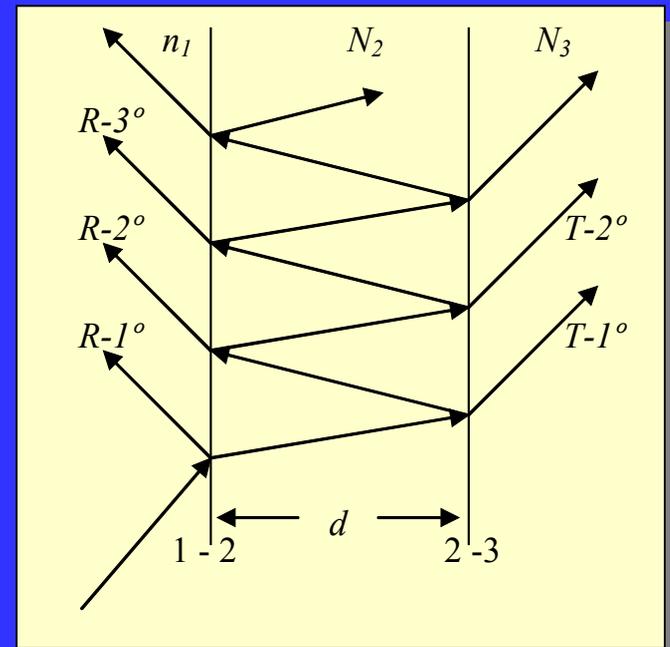
$$r = \frac{r_{12(p,s)} + r_{23(p,s)} e^{i\beta}}{1 + r_{12(p,s)} r_{23(p,s)} e^{i\beta}}, \quad \beta = \frac{4\pi d}{\lambda} \sqrt{N_2^2 - n_1^2 \sin^2 \theta_i}$$

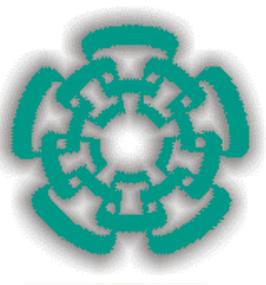
Donde β es el cambio de fase que da lugar a interferencia, $r_{12(p,s)}$ y $r_{23(p,s)}$ son los coeficientes de Fresnel:

$$r_{ab(p)} = \frac{N_b \cos \theta_a - N_a \cos \theta_b}{N_b \cos \theta_a + N_a \cos \theta_b},$$

$$r_{ab(s)} = \frac{N_a \cos \theta_a - N_b \cos \theta_b}{N_a \cos \theta_a + N_b \cos \theta_b}$$

Reflexiones múltiples en una película delgada

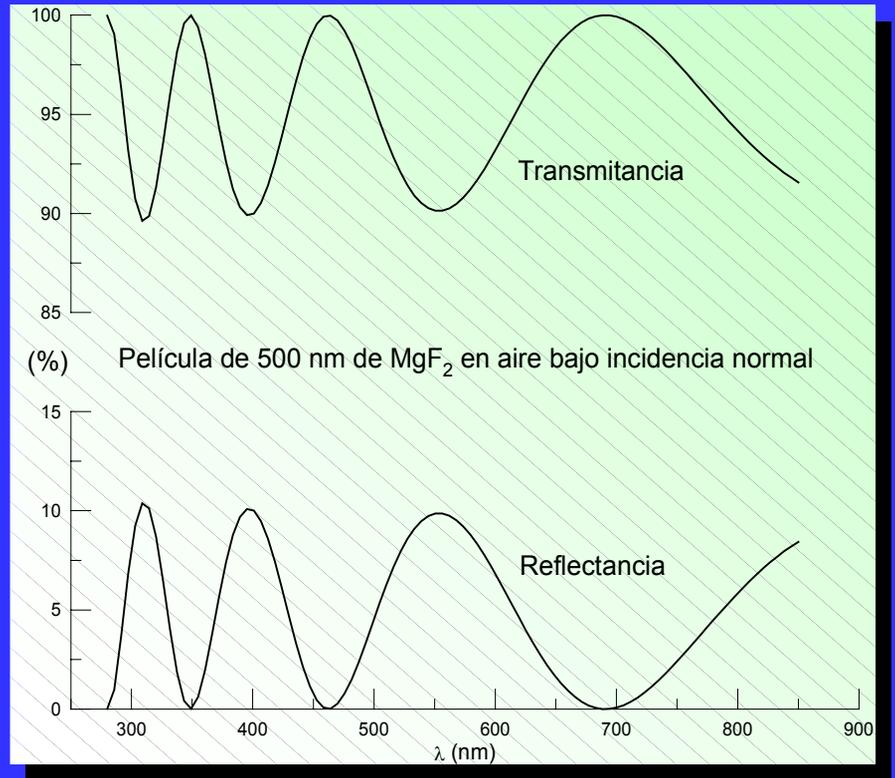
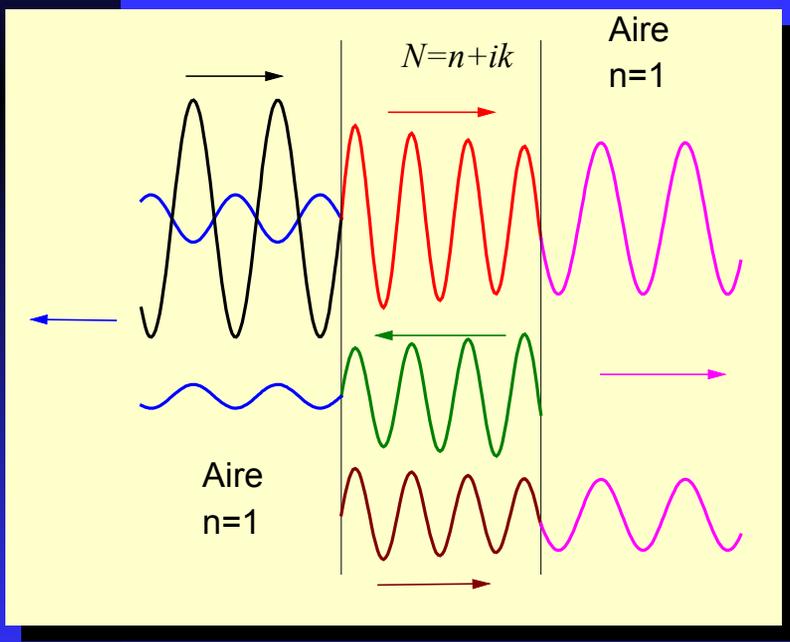


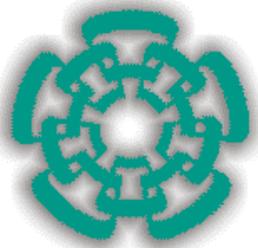


Película libre

Reflexiones múltiples en una película delgada

Dependiendo del espesor de la capa y de su índice de refracción, las ondas transmitida y reflejada interferirán constructiva o destructivamente en ciertas longitudes de onda y de forma complementaria.





Reflexiones múltiples en la cara posterior del sustrato

Si el sustrato es transparente en la región espectral de medición (vidrio en el visible, silicio en el infrarrojo), deben considerarse las reflexiones en la cara posterior. Tales reflexiones pueden ser coherentes o incoherentes dependiendo del espesor, uniformidad y rugosidad del sustrato.

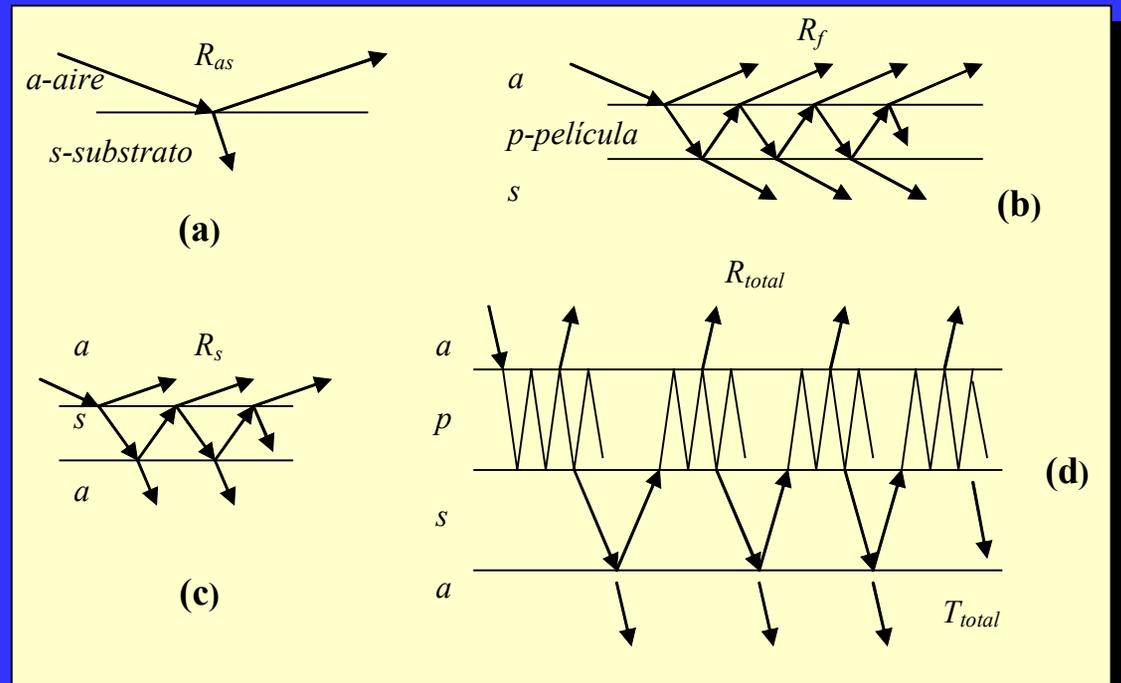
$$R_{as} = \left(\frac{n_s - 1}{n_s + 1} \right)^2,$$

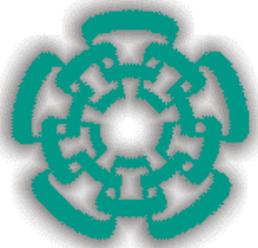
$$R_f = \left| \frac{r_{af} + r_{fs} e^{i\beta}}{1 + r_{af} r_{fs} e^{i\beta}} \right|^2$$

$$R_s = \frac{2R_{as}}{1 + R_{as}},$$

$$R_{total} = R_f + \frac{R_{as}(1 - R_f)^2}{1 - R_{as}R_f},$$

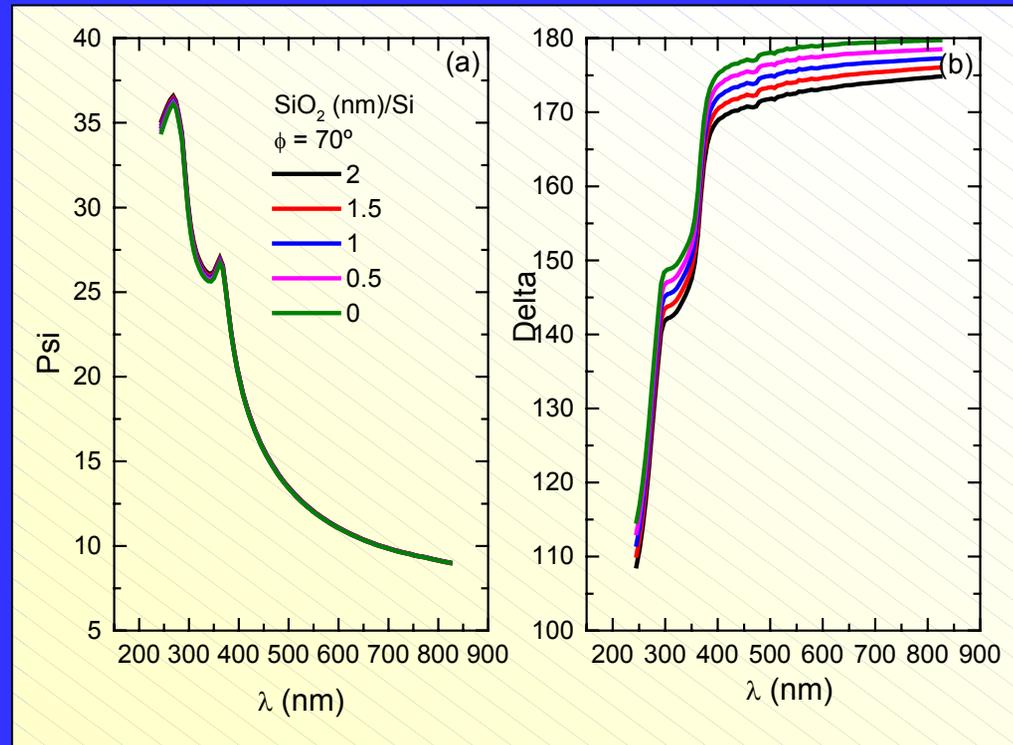
$$T_{total} = \frac{(1 - R_f)(1 - R_{as})}{1 - R_{as}R_f}.$$

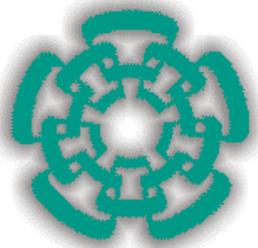




Espectros generados SiO₂ sobre Si

En el sistema *aire/SiO₂/Si*, los espectros generados muestran la sensibilidad de ψ y Δ para diferentes espesores del óxido.

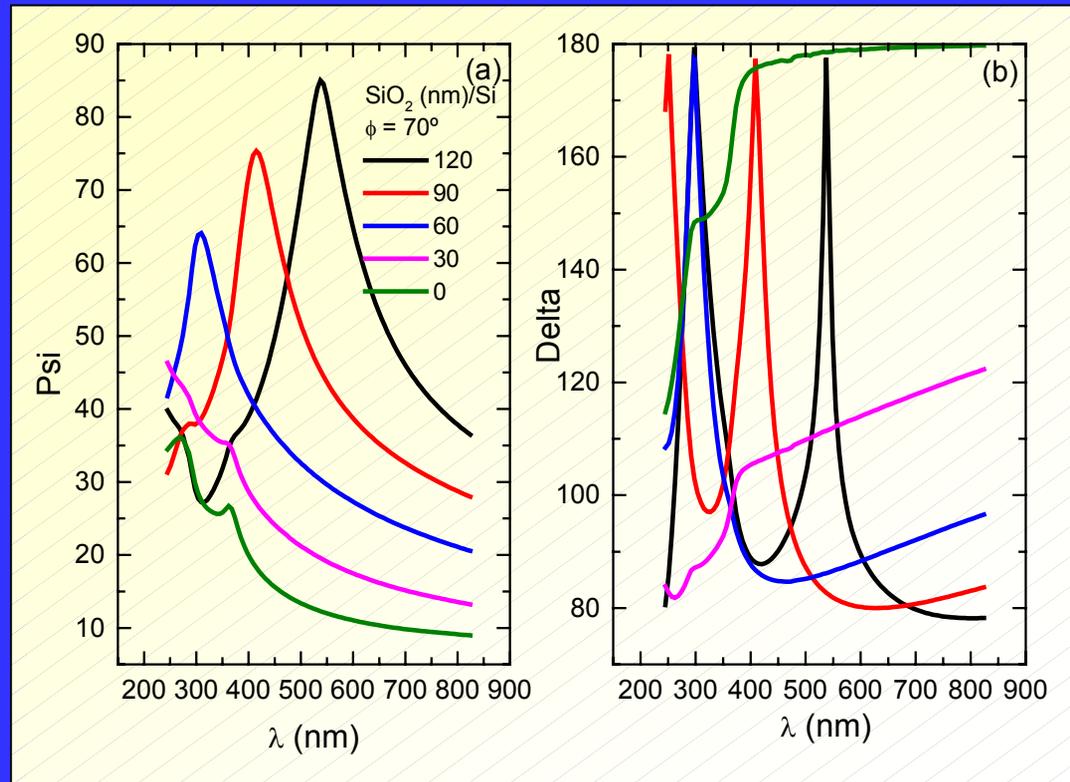


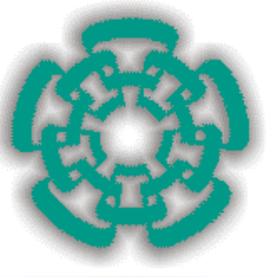


Espectros generados

SiO₂ sobre Si

Las reflexiones múltiples en la capa de óxido que dan lugar a efectos de interferencia en los espectros generados de ψ y Δ .

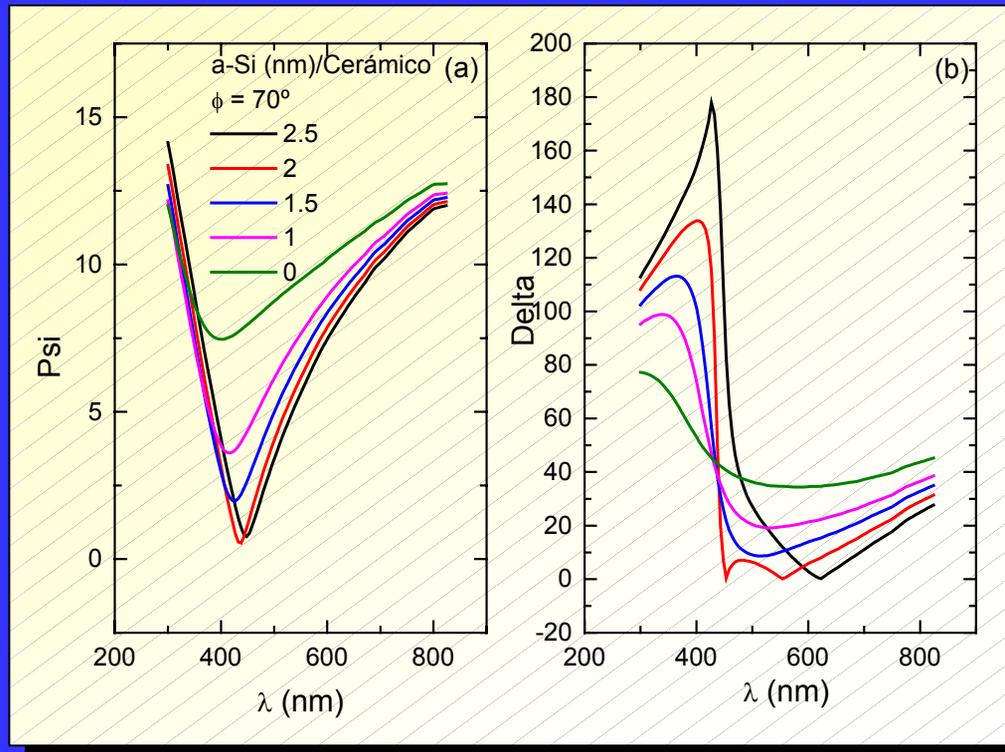


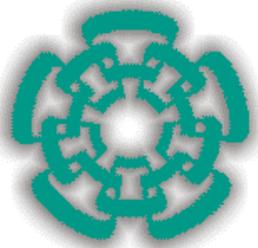


Espectros generados

Si amorfo sobre un Cerámico

Una buena elección del substrato (cerámico), permite determinar de manera precisa espesores pequeños de capas de Si amorfo, debido a la alta sensibilidad de ψ y Δ .





Construcción del Modelo

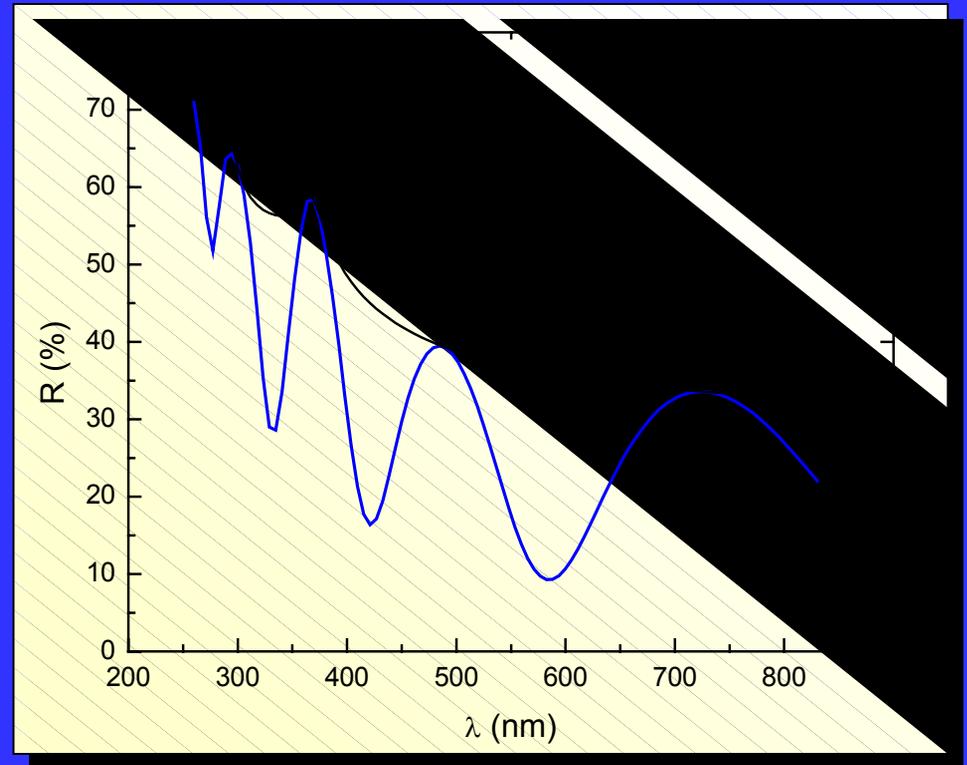
- 1 capa transparente sobre Si: Datos generados.

$$\lambda_{\min} = \frac{4n_f d}{2m}; \quad m = 1, 2, \dots;$$

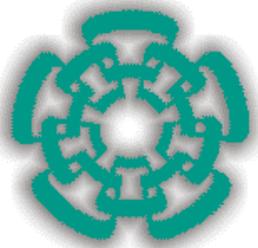
$$R_{\min} = \left(\frac{n_f^2 - n_a \tilde{N}_s}{n_f^2 + n_a \tilde{N}_s} \right)^2.$$

$$\lambda_{\max} = \frac{4n_f d}{2m+1}; \quad m = 0, 1, 2, \dots;$$

$$R_{\max} = \left(\frac{n_a - \tilde{N}_s}{n_a + \tilde{N}_s} \right)^2.$$

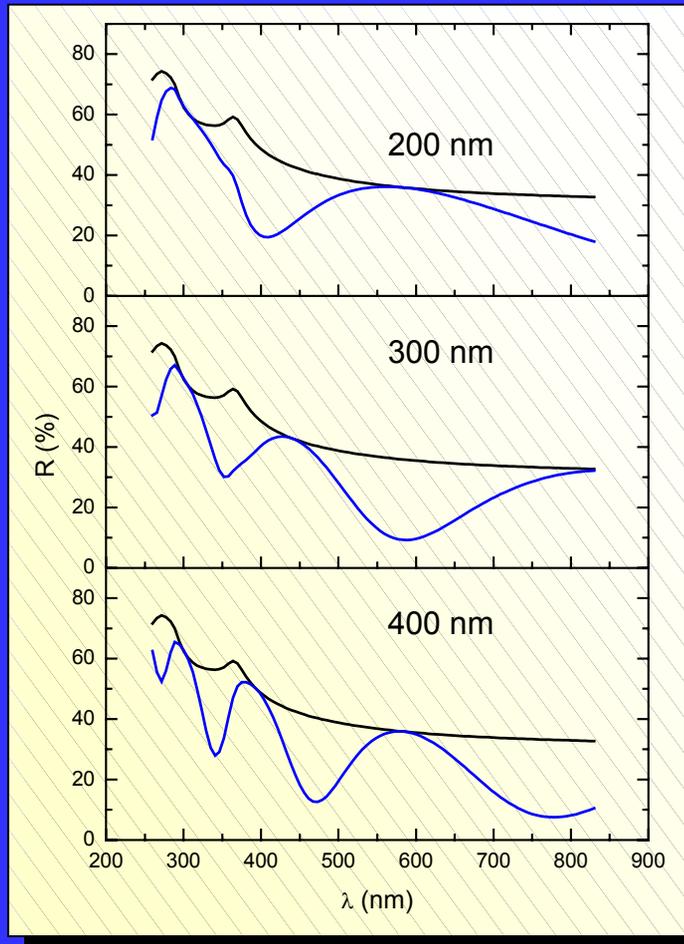


Máximos y mínimos en R debidos a interferencia.

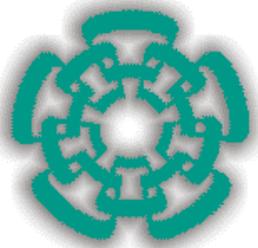


Datos generados

- **1 capa:** Efecto del espesor.

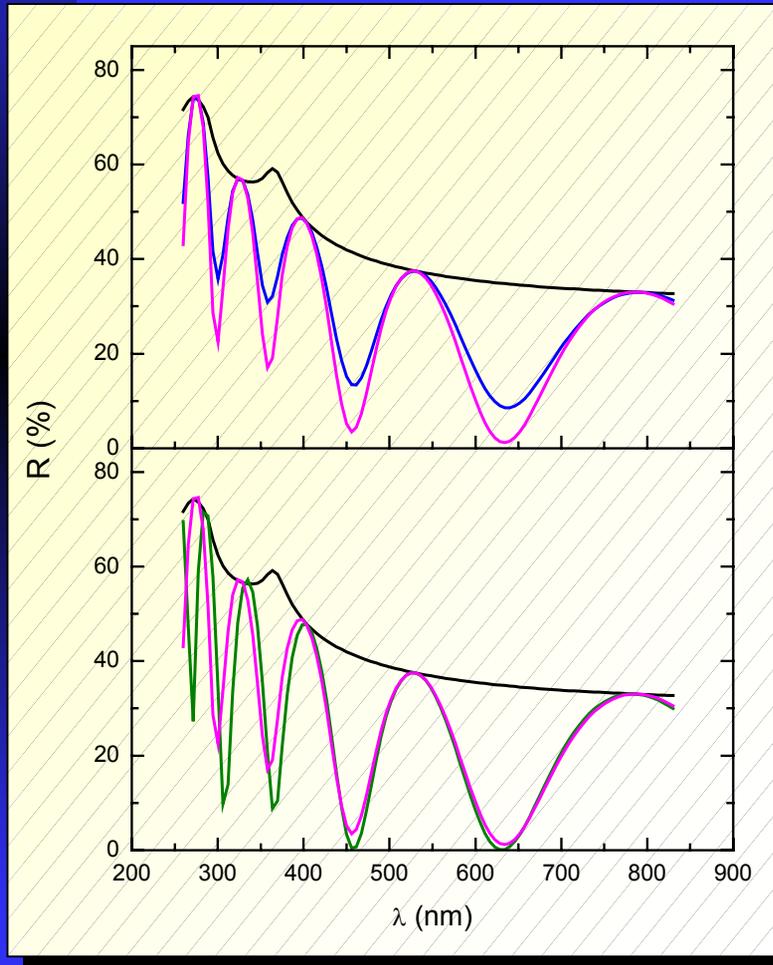


Un aumento en el espesor produce la aparición de un mayor número de oscilaciones de interferencia, con un menor espaciamiento en longitudes de onda cortas.

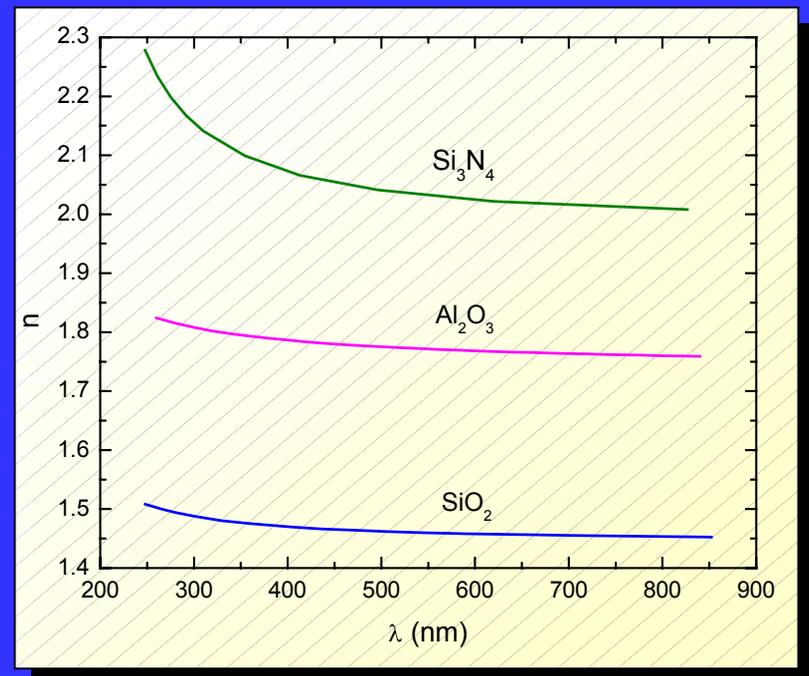


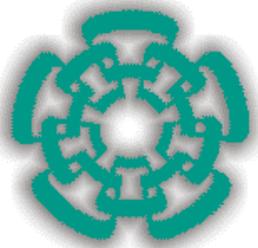
Construcción del Modelo

- 1 capa: Influencia del índice de refracción.



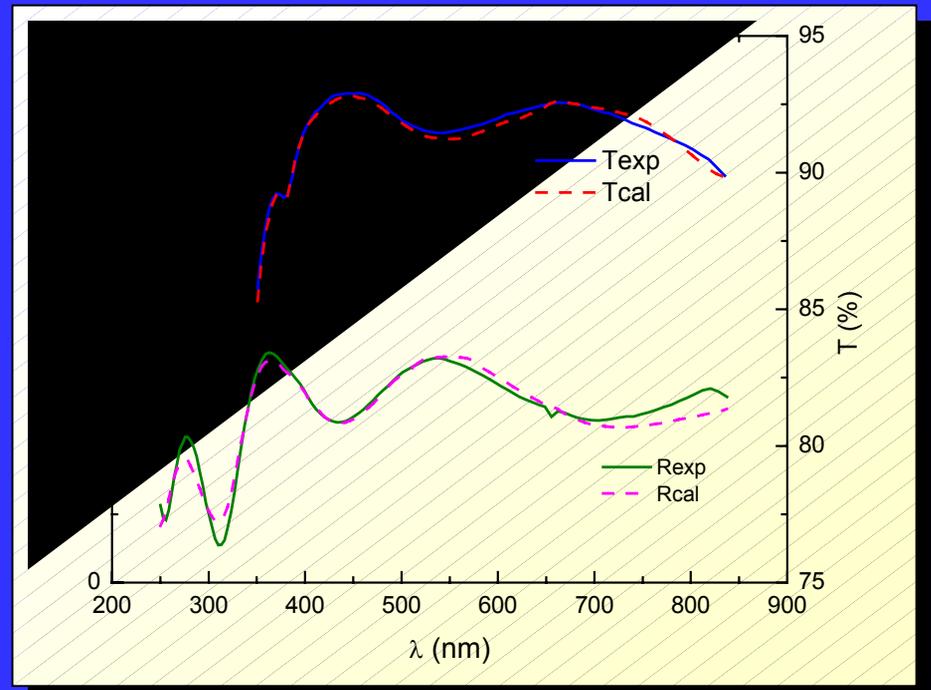
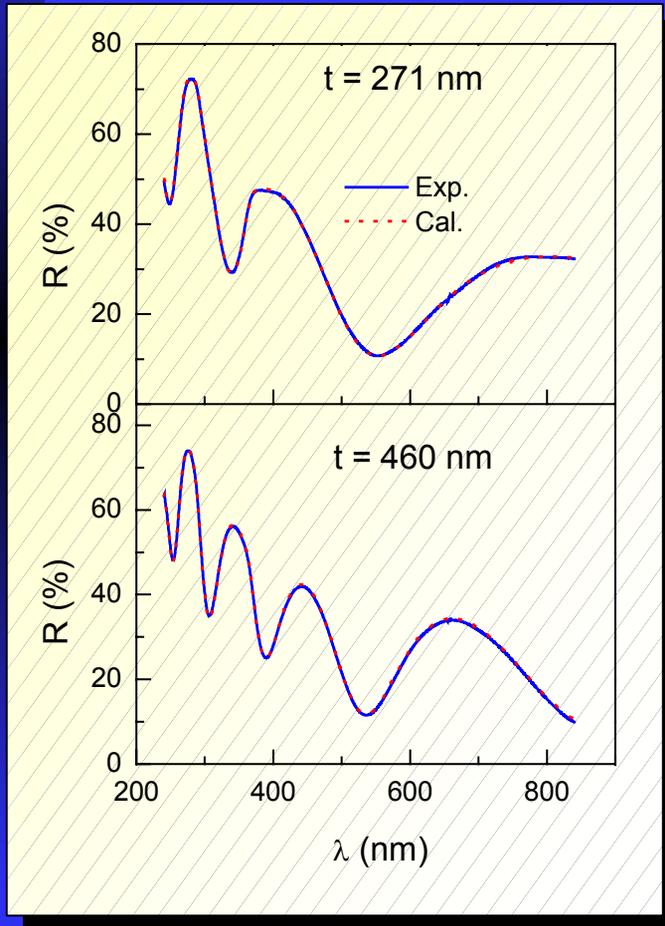
$$\lambda_{\min} = \frac{4n_f d}{2m}; \quad m = 1, 2, \dots;$$
$$R_{\min} = \left(\frac{n_f^2 - n_a \tilde{N}_s}{n_f^2 + n_a \tilde{N}_s} \right)^2.$$

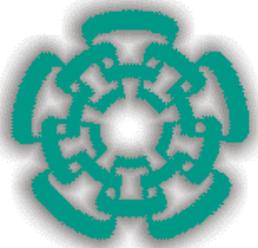




Ejemplos

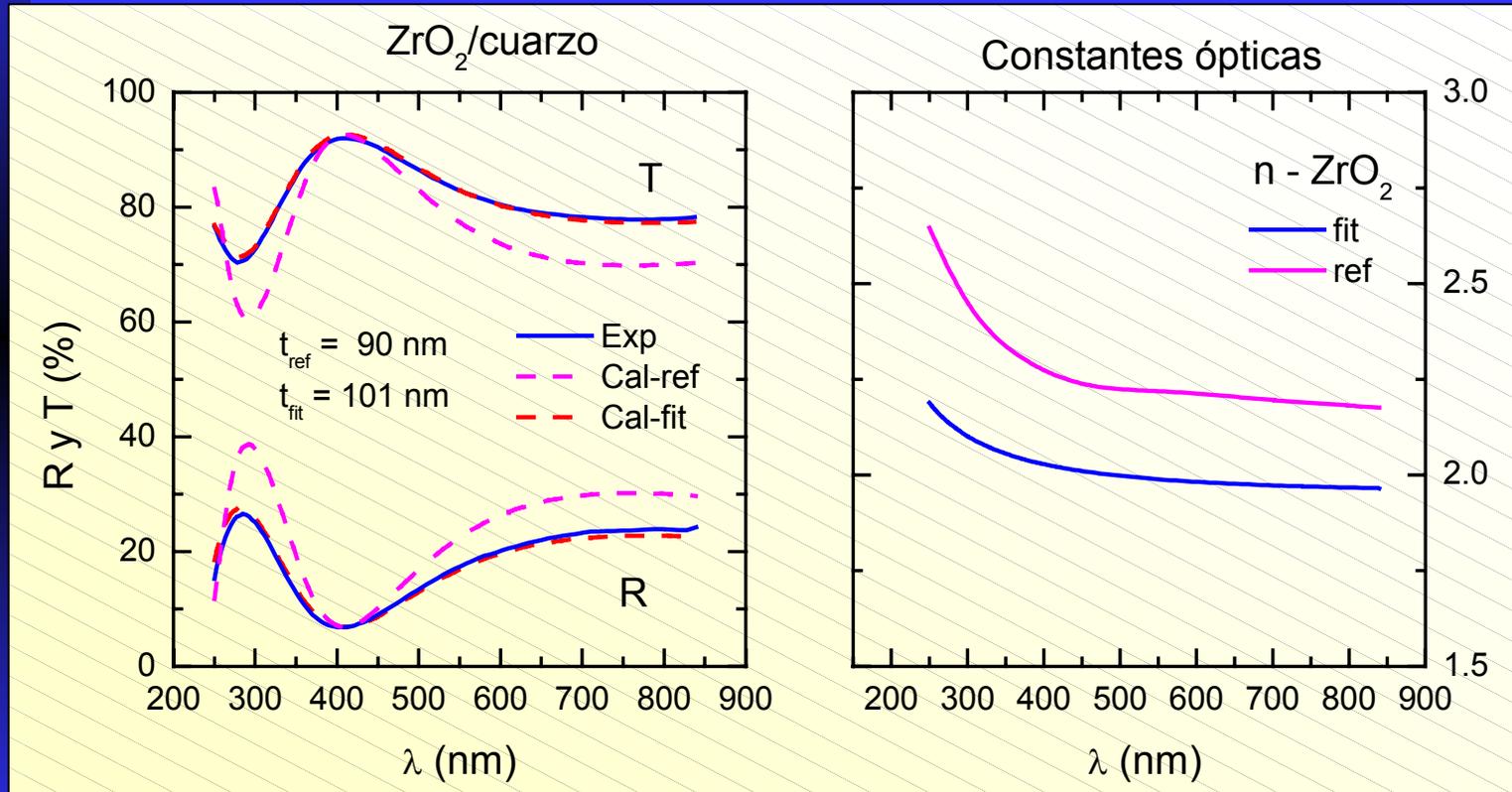
- 1 capa: substrato transparente o reflejante.



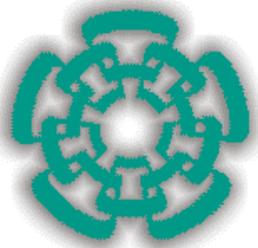


Ejemplos

- **1 capa:** substrato con índice de refracción mayor al del substrato.

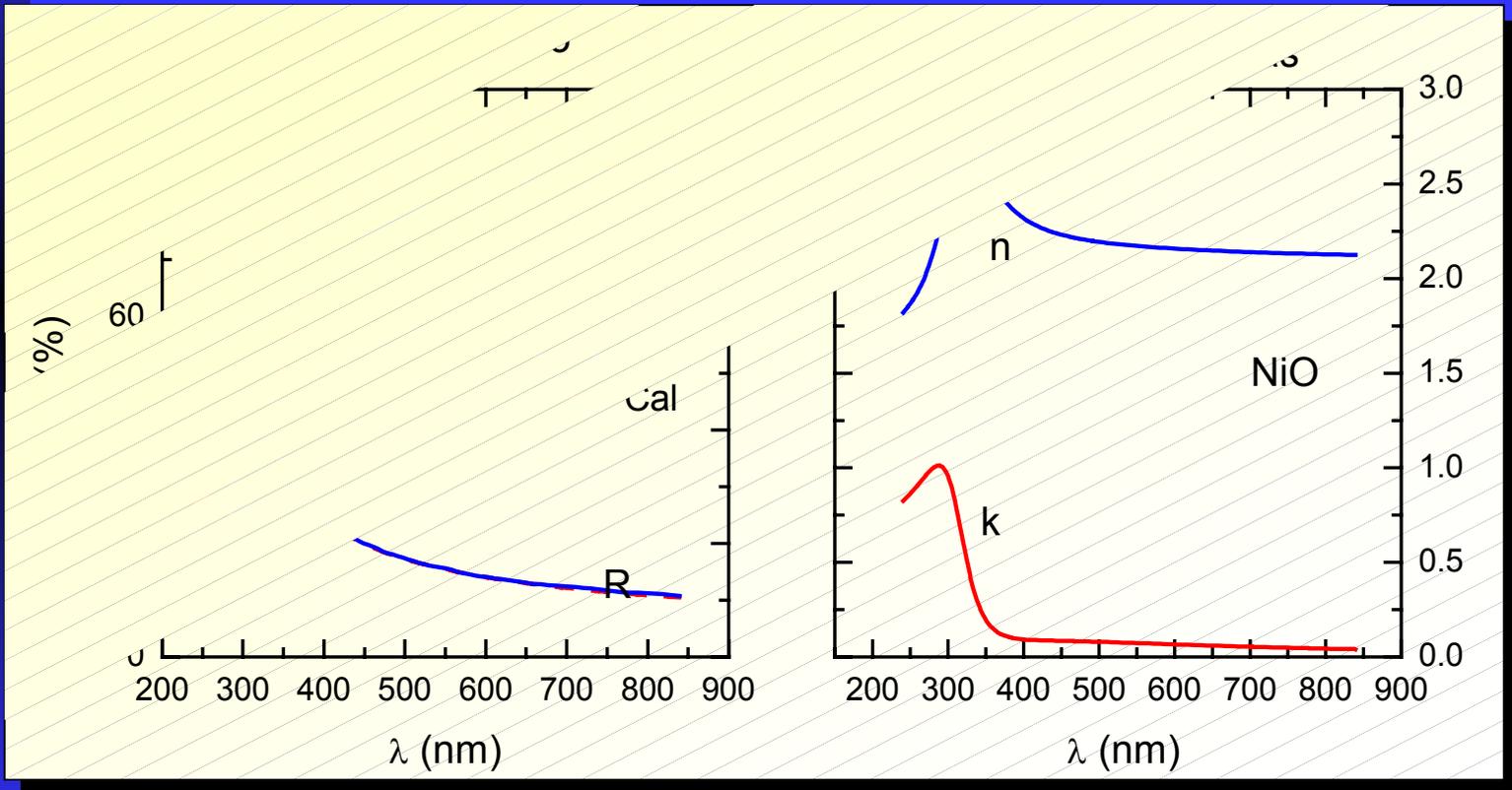


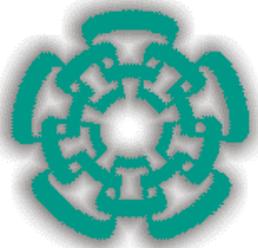
$$\lambda_{\text{máx}} = \frac{4n_f d}{2m}; \quad m = 1, 2, \dots; \quad R_{\text{máx}} = \left(\frac{n_f^2 - n_a \tilde{N}_s}{n_f^2 + n_a \tilde{N}_s} \right)^2 \cdot \quad \lambda_{\text{mín}} = \frac{4n_f d}{2m+1}; \quad m = 0, 1, 2, \dots; \quad R_{\text{mín}} = \left(\frac{n_a - \tilde{N}_s}{n_a + \tilde{N}_s} \right)^2$$



Ejemplos

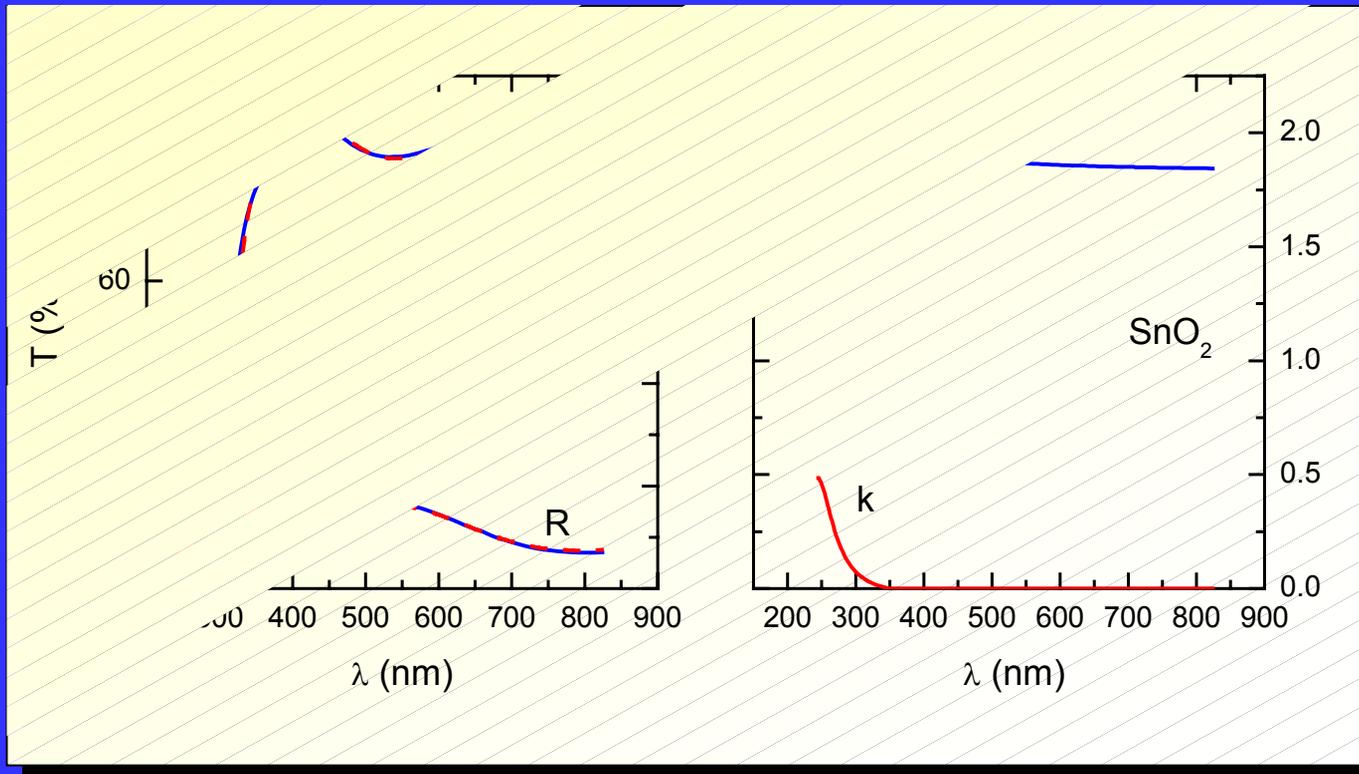
- NiO obtenido por oxidación térmica de Ni.

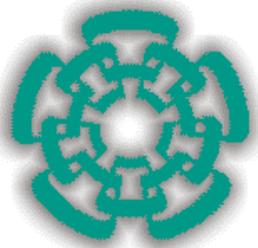




Ejemplos

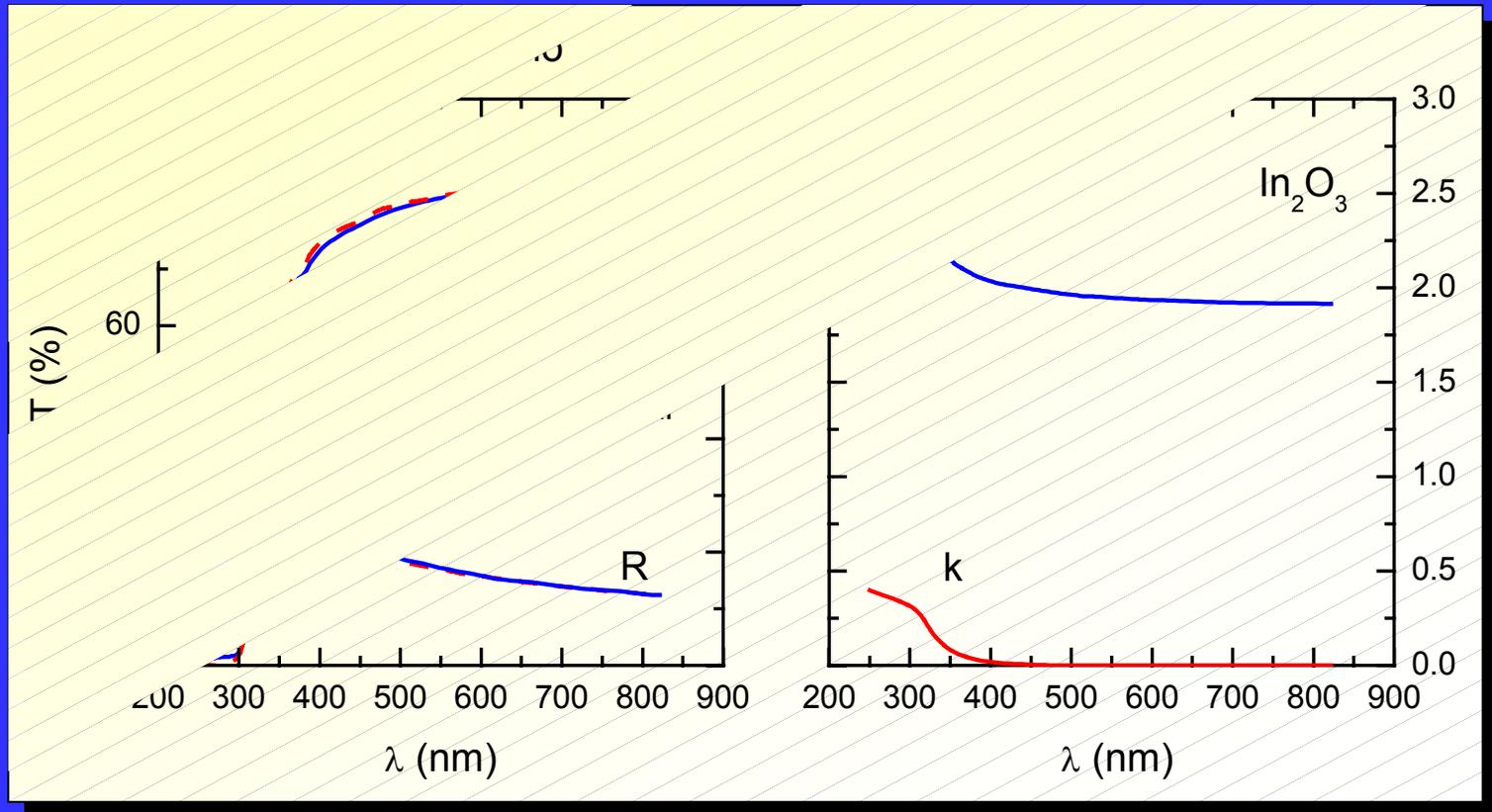
- SnO_2 obtenido por sol gel.

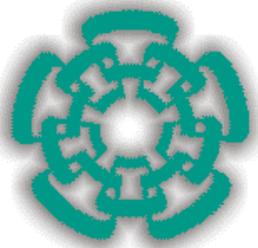




Ejemplos

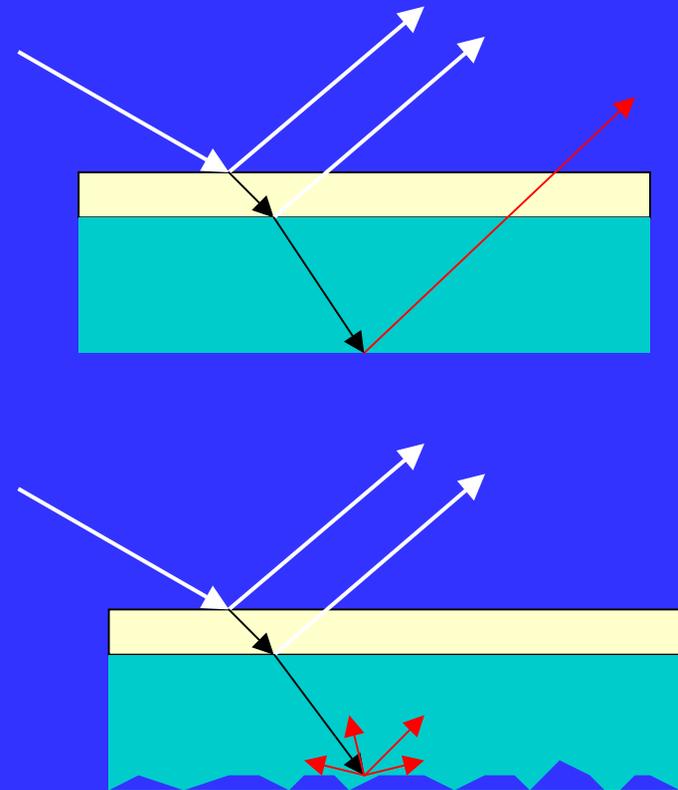
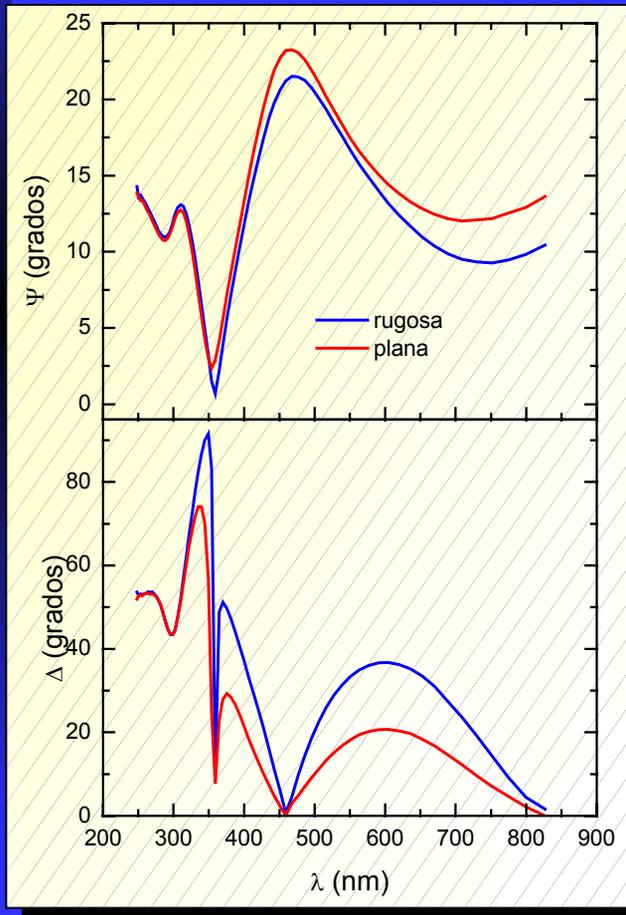
- In_2O_3 obtenido por sol-gel.

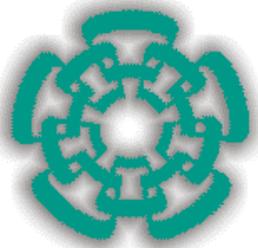




Ejemplos: Efecto de reflexiones en la cara posterior del sustrato sobre las mediciones elipsométricas.

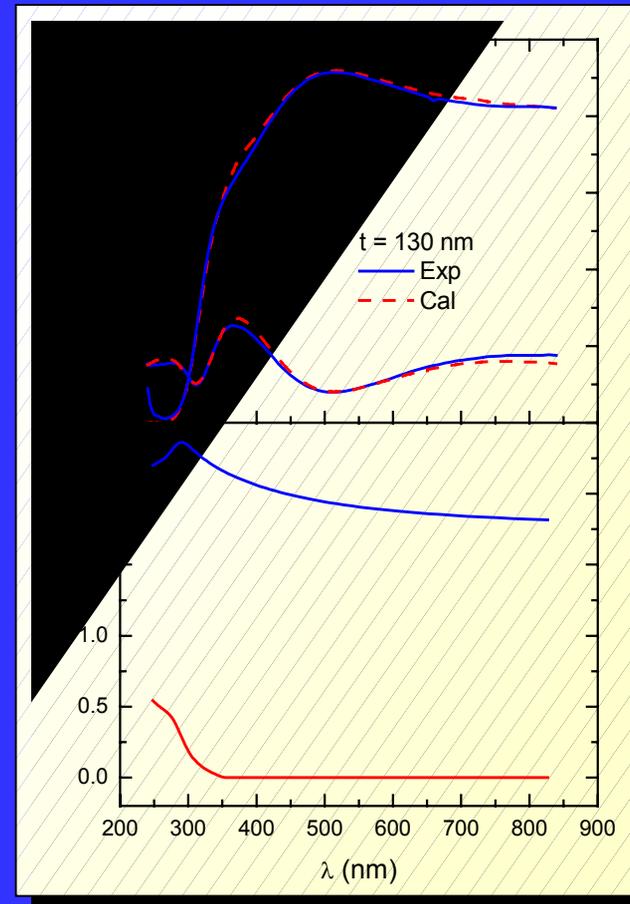
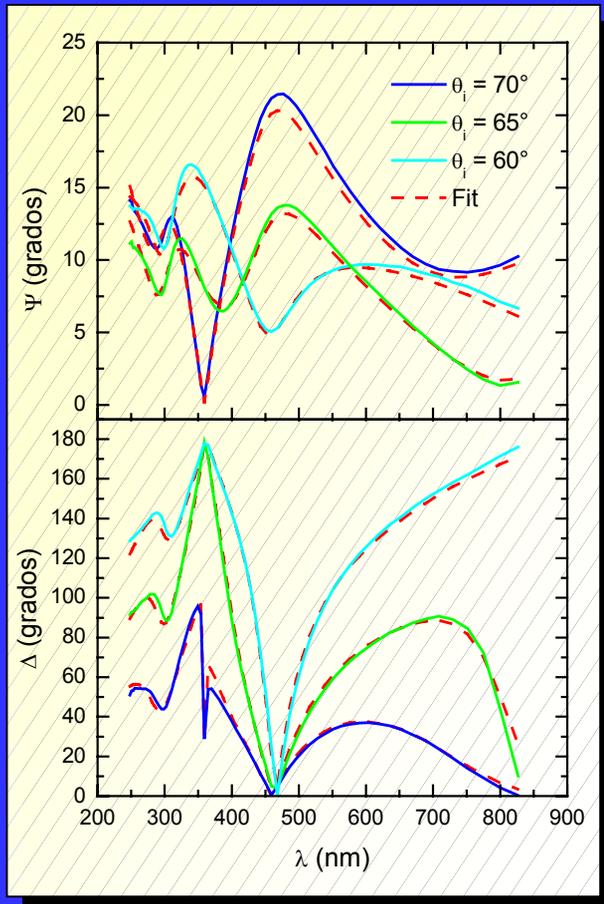
- Óxido de indio estaño (ITO) sobre vidrio

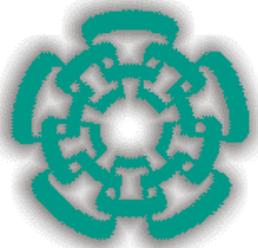




Ejemplos

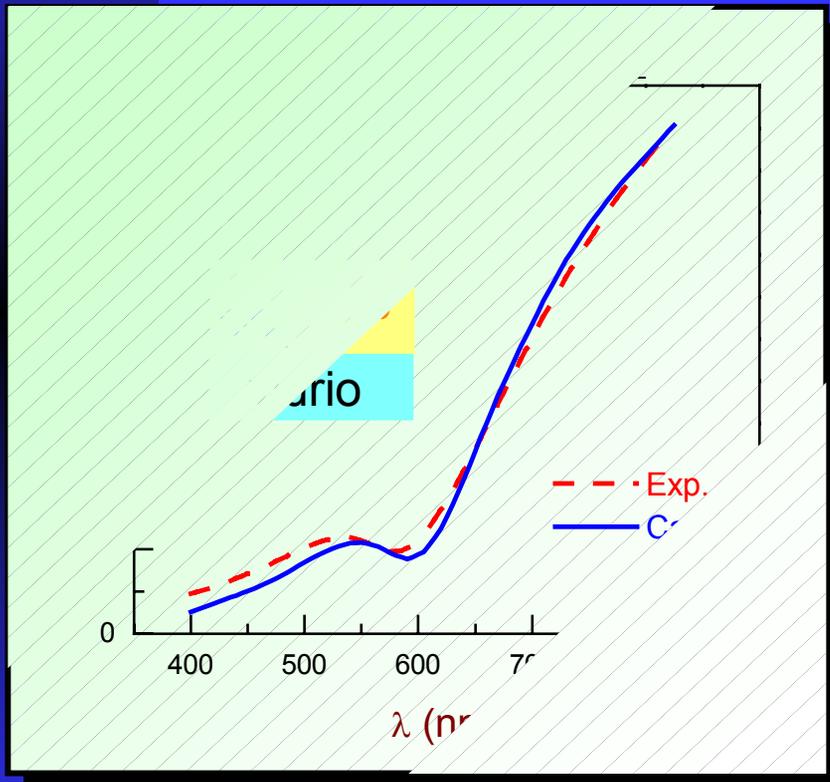
- Tomando mediciones elipsométricas a diferentes ángulos de incidencia permite romper la correlación entre espesor e índice de refracción.



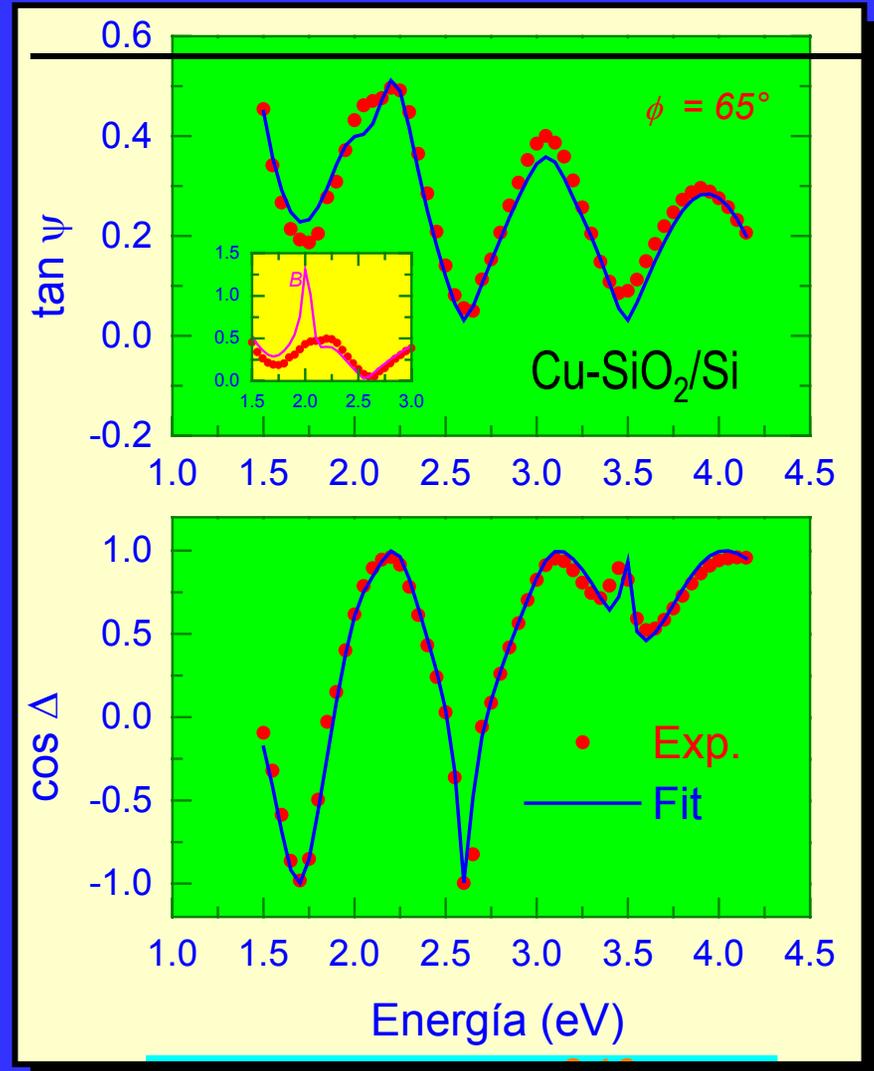


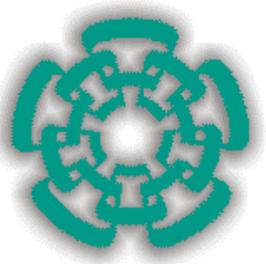
Ejemplos

Partículas de Cu en SiO₂



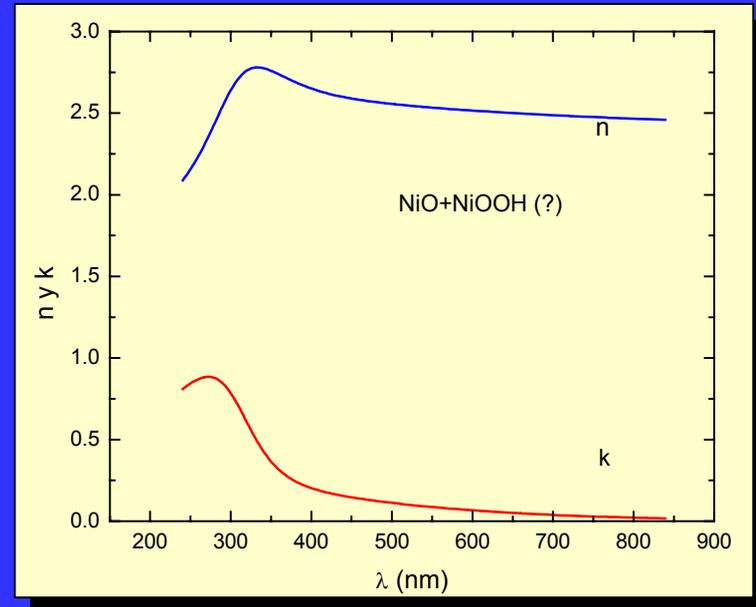
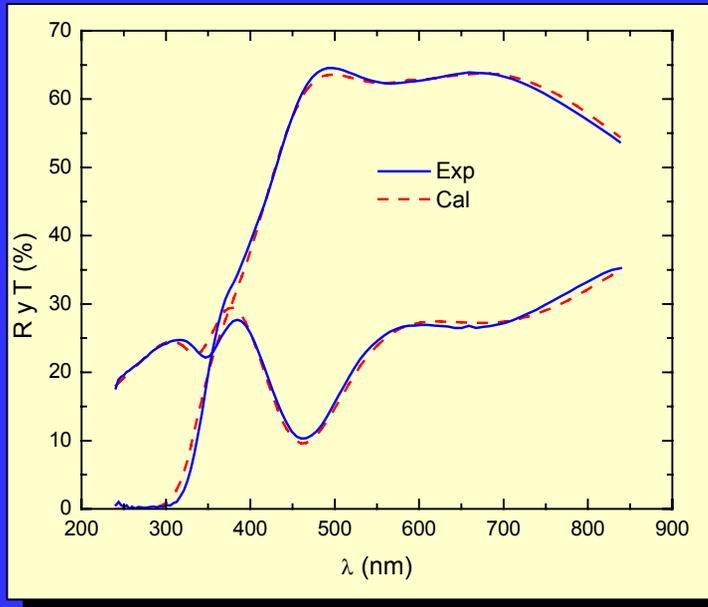
$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_{SiO_2}}{\varepsilon + 2\varepsilon_{SiO_2}} = f_{Cu} \frac{\varepsilon_{Cu} - \varepsilon_{SiO_2}}{\varepsilon_{Cu} + 2\varepsilon_{SiO_2}}$$





Ejemplos

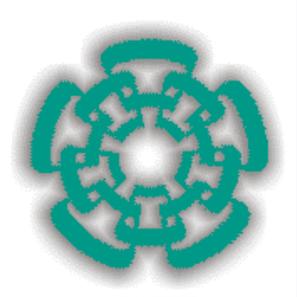
- Sistema de dos capas.



90nm NiO+NiOOH (?)

115 nm ITO

vidrio



Sumario

La generación de espectros ópticos es sólo uno de los pasos a seguir para el análisis de muestras reales. En esta etapa, es de suma importancia que las constantes ópticas consideradas sean las apropiadas para cada uno de los materiales involucrados en el modelo.

Para representar muestras reales, en muchas ocasiones es necesario incluir rugosidad superficial o interfacial, u otras complejidades en el modelo que represente a la muestra.

Sin duda que también se requiere conocer en detalle el proceso seguido para la obtención de la muestra.

Por otro lado, la información obtenida por otras técnicas (AFM, FTIR, Raman, DRX, XRF, etc.) es valiosa.