

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA

ESCUELA SUPERIOR DE CIENCIAS BIOLOGICAS

010859



CARACTERIZACION DE PELICULAS DELGADAS A PARTIR
DE MEDIDAS DE TRANSMITANCIA ESPECTRAL

TESIS PROFESIONAL
QUE COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OBTENER EL TITULO DE

F I S I C O

PRESENTA

DAVID SALAZAR MIRANDA

ENSENADA, B. C.

JUNIO DE 1985

BIBLIOTECA CENTRAL ENSENADA

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA
ESCUELA SUPERIOR DE CIENCIAS BIOLOGICAS

CARACTERIZACION DE PELICULAS DELGADAS A
PARTIR DE MEDIDAS DE TRANSMITANCIA
ESPECTRAL

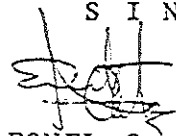
TESIS PROFESIONAL QUE COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OBTENER EL TITULO DE:

F I S I C O

PRESENTA: DAVID SALAZAR MIRANDA

S I N O D A L E S

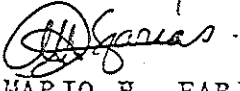
PRESIDENTE:


DR. LEONEL S. COTA ARAIZA

SECRETARIO:


DR. ALBERTO RUBIO MENDEZ

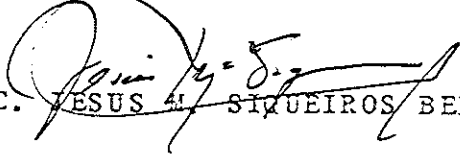
1er. VOCAL:


DR. MARIO H. FARIAS SANCHEZ

2do. VOCAL:

DR. JUAN M. ECHEVARRIA ROMAN

3er. VOCAL:


M.C. JESUS SIQUEIROS BELTRONES

ENSENADA, B.C.

JUNIO, 1985.

BIBLIOTECA CENTRAL ENSENADA

A JOSE Y CARMEN, MIS PADRES.

A DOLORES, MI ESPOSA.

A RAFAEL, MI HERMANO.

AGRADECIMIENTOS

AL M.C. ROBERTO MACHORRO,

AL M.C. JESUS SIQUEIROS,

AL DR. LEONEL COTA,

AL DR. MARIO FARIAS,

POR LAS INDICACIONES QUE RECIBI DURANTE EL DESARROLLO DE LA TESIS

AL CICESE , POR LAS FACILIDADES OTORGADAS PARA LA REALIZACION DE
ESTE TRABAJO.

A MIS AMIGOS, DE QUIENES RECIBI AYUDA Y ESTIMULO.

CONTENIDO

	CAPITULO PRIMERO.....	5
1.1	DEFINICIONES.....	5
1.2	TRANSMITANCIA Y REFLECTANCIA EN PELICULAS DELGADAS.....	8
1.3	MATRIZ E E.....	12
1.4	MATRIZ CARACTERISTICA.....	14
1.5	COEFICIENTES DE FRESNEL PARA SISTEMAS DE MULTICAPAS.....	15
	CAPITULO SEGUNDO.....	17
2.1	EVAPORACION TERMICA AL VACIO.....	17
2.2	OTROS METODOS DE ELABORACION DE PELICULAS_ DELGADAS.....	21
2.3	SISTEMA MONITOR.....	24
	CAPITULO TERCERO.....	26
3.1	METODO MECANICO.....	27
3.2	METODOS INTERFEROMETRICOS.....	28
3.2.1	METODO DE INTERFEROMETRIA DE BARRIDO FOTOELECTRICO.-.....	28
3.2.2	METODO DE FRANJAS DE IGUAL ESPESOR.....	30
3.2.3	METODO DE FRANJAS DE IGUAL ORDEN CROMATICO.....	34
3.3	METODO ELIPSOMETRICO.....	37
3.4	MEDICION DE TRANSMITANCIA Y REFLECTANCIA.....	40
	CAPITULO CUARTO.....	43
4.1	PROPIEDADES OPTICAS DE LOS SOLIDOS.....	43
4.2	RELACION ENTRE LA FUNCION DIELECTRICA Y LA REFLECTANCIA.....	51
4.3	UTILIZACION DEL MODELO DE OSCILADORES.....	54
4.4	PROGRAMA DE COMPUTO UTILIZADO.....	56
	CAPITULO QUINTO.....	60
5.1	RESULTADOS OBTENIDOS.....	60
5.1.1	ELABORACION DE MUESTRAS.....	60
5.1.2	CARACTERIZACION DE LAS MUESTRAS.....	61
5.1.3	RESULTADOS DEL MODELO DE OSCILADORES.....	64
5.2	ANALISIS DE LOS RESULTADOS Y CONCLUSIONES.....	71
	BIBLIOGRAFIA:.....	77

INTRODUCCION

La óptica de películas delgadas trata la propagación de ondas luminosas a través de ellas, ya sea en forma muy delgada (monocapas) o en arreglos de varias películas superpuestas (multicapas).

Para caracterizar películas delgadas existen dos caminos diferentes: análisis y síntesis. El primero consiste en encontrar las características espectrales de la capa (ó multicapa) conociendo las constantes ópticas y el espesor y el segundo en determinar esas constantes y el espesor si conocemos las características espectrales de la película. En este trabajo se trata el segundo caso, esto es, conocer los parámetros físicos del material con base en propiedades determinadas experimentalmente.

Los materiales con que elaboramos nuestras películas son sulfuro de zinc (ZnS) y fluoruro de magnesio (MgF_2).

Escogimos estos materiales por ser de uso común en la fabricación de filtros ópticos (sistemas de multicapas).

Para caracterizar las películas delgadas existen diversos métodos [1], uno de ellos es la medición de la transmitancia (T), el cual utilizamos para conocer el índice de refracción complejo en función de la longitud de onda y el espesor de la capa. Las mediciones de T las realizamos en un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 330. Estas mediciones cubren longitudes de onda desde 200 hasta 2000 nm del espectro electromagnético.

El objetivo principal de este trabajo es reproducir las características espectrales de un material utilizando un modelo de osciladores clásicos para obtener la función dieléctrica del mismo en términos de la frecuencia ω , y a partir de ahí encontrar las constantes ópticas del material.

El trabajo está dividido en cinco partes:

El primer capítulo está dedicado a las definiciones de los términos más utilizados a lo largo de esta tesis y a la aplicación de la teoría electromagnética al caso de películas delgadas.

En el segundo capítulo se presentan brevemente los diferentes métodos de preparación de películas delgadas poniendo mayor énfasis en el método de evaporación al vacío, por ser el método utilizado para la elaboración de nuestras películas.

En el capítulo tercero se describen algunos de los métodos (método mecánico, métodos interferométricos, método elipsométrico) más utilizados para la determinación directa de algunas constantes ópticas. También se hace una descripción del instrumento utilizado para medir la transmitancia de nuestras películas.

En el capítulo cuarto se fundamenta el modelo de osciladores. Se hace una descripción de la función dieléctrica de un sólido y se presenta la relación que existe entre dicha función dieléctrica y la transmitancia. Se describe en detalle el modelo de osciladores.

En el capítulo quinto se presentan los resultados obtenidos al aplicar el modelo de osciladores y la interpretación a las mediciones realizadas en nuestras muestras. Al final, se presenta una discusión de las conclusiones obtenidas.

1 CAPITULO PRIMERO

TRANSMITANCIA Y REFLECTANCIA EN PELICULAS DELGADAS

1.1 DEFINICIONES

En el campo de la óptica, generalmente se considera que una película es delgada si su espesor tiene dimensiones comparables con la longitud de onda de la radiación electromagnética con la que se trabaja [2].

Las películas gruesas y delgadas pueden ser homogéneas o inhomogéneas. Películas homogéneas son aquellas en las que el índice de refracción es constante a lo largo de toda la película.

También una película puede ser isotrópica o anisotrópica. Es isotrópica cuando sus propiedades no varían con la dirección.

Otras definiciones importantes en este trabajo son las siguientes:

Coeficiente de reflexión: cociente entre las amplitudes de los campos eléctricos reflejado e incidente. Se describe matemáticamente de la siguiente manera:

$$r(\omega) = \frac{E_o^-}{E_o^+} \quad \text{EC. 1.1}$$

[En este trabajo mantendremos la siguiente convención en la notación de los vectores E y E : en la parte superior derecha el signo $+$ indica que la onda viaja en la dirección incidente y el signo $-$ indica que la onda viaja en dirección opuesta a la onda incidente.]

Coeficiente de transmisión: cociente entre las amplitudes de los campos eléctricos transmitido e incidente

$$t(\omega) = \frac{E_i^+}{E_o^+} \quad \text{EC. 1.2}$$

Definimos la transmitancia (T) como la relación que existe entre el flujo luminoso transmitido y el flujo luminoso incidente

$$T(\omega) = \frac{n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i} |t(\omega)|^2 \quad \text{EC. 1.3}$$

Igualmente, definimos la reflectancia (R) como la relación que existe entre el flujo luminoso reflejado y el flujo

luminoso incidente

$$R(\omega) = |r(\omega)|^2$$

EC. 1.4

La fracción $n_t \cos \theta_t / n_i \cos \theta_i$ que aparece en la definición de la transmitancia se debe a la diferencia que existe entre las áreas proyectadas de uno y otro lado de la interfase (ver figura 1.1).

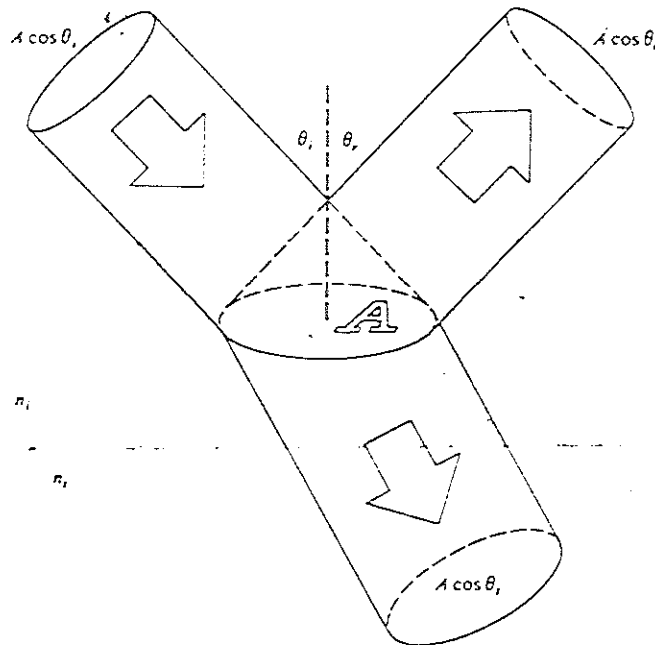


FIGURA 1.1 AREAS PROYECTADAS DE LOS FLUJOS LUMINOSOS

Polarización 'S': Cuando el vector eléctrico de la onda luminosa es perpendicular al plano de incidencia.

Polarización 'P': cuando el vector eléctrico de la onda luminosa es paralelo al plano de incidencia.

1.2 TRANSMITANCIA Y REFLECTANCIA EN PELICULAS DELGADAS

La reflexión y refracción de la luz en una superficie plana entre dos medios con propiedades dieléctricas diferentes es un fenómeno familiar. Para analizar este fenómeno se utiliza la teoría electromagnética clásica [3]

Una onda luminosa, en su estructura más simple, está constituida por un campo eléctrico E y un campo magnético B mutuamente perpendiculares (ver figura 1.2). Los

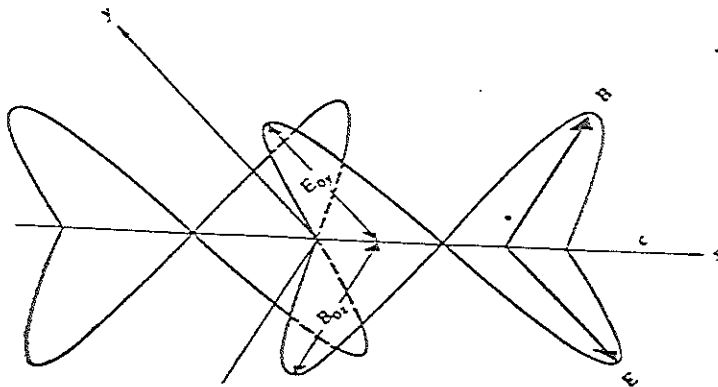


FIGURA 1.2 PROPAGACION DE UNA ONDA ELECTROMAGNETICA

coeficientes de transmisión y reflexión en una interfase pueden ser determinados aplicando las ecuaciones de Maxwell para medios isotrópicos y homogéneos con condiciones a la frontera adecuadas:

$$\nabla \cdot \bar{D} = \rho_v$$

$$\nabla \times \bar{H} = \bar{J} + \partial \bar{D} / \partial t$$

$$\nabla \cdot \bar{B} = 0$$

$$\nabla \times \bar{E} = -\frac{\partial \bar{B}}{\partial t}$$

EC. 1.5

Las condiciones que deben cumplirse en la frontera son que las componentes tangenciales de los campos E y H sean continuas.

En nuestro tratamiento consideraremos los siguientes dos casos, un sistema con luz polarizada p y un sistema con luz polarizada s (Ver figura 1.3.).

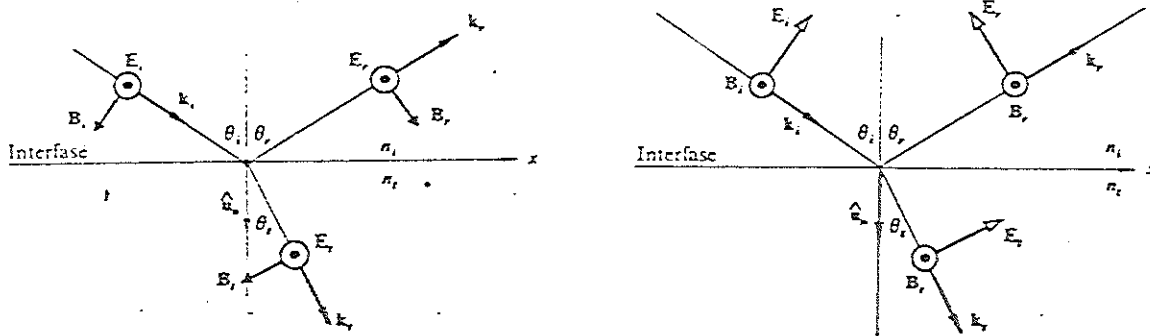


FIGURA 1.3 TIPOS DE POLRIZACION

En cada caso tenemos dos medios: medio 1 y medio 2, los cuales se encuentran separados por una interfase y caracterizados por los índices de refracción n_1 y n_2 , dados por:

$$n_1 = (\mu_1 \epsilon_1)^{1/2} \quad n_2 = (\mu_2 \epsilon_2)^{1/2}$$

EC. 1.6

donde μ es la permeabilidad magnética y ϵ es la constante dieléctrica del material.

Para el primer sistema, donde el campo magnético es perpendicular al plano de incidencia, las condiciones para la continuidad de los campos tangenciales (condiciones en la frontera) son:

$$\begin{aligned} \cos \theta_1 (E_1^+ + E_1^-) &= \cos \theta_2 E_2^+ \\ -H_1^+ - H_1^- &= -H_2^+ \end{aligned} \quad \text{EC. 1.7}$$

las cuales nos permiten encontrar los coeficientes de reflexión y transmisión al utilizar las definiciones dadas en las ec. 1.1 y 1.2 y la relación $E=nE$.

$$\begin{aligned} r_p &= \frac{n_1 / \cos \theta_1 - n_2 / \cos \theta_2}{n_1 / \cos \theta_1 + n_2 / \cos \theta_2} \\ t_p &= \frac{2 n_1 / \cos \theta_1}{n_1 / \cos \theta_1 + n_2 / \cos \theta_2} \end{aligned} \quad \text{EC. 1.8}$$

Para el segundo caso, donde el campo eléctrico es perpendicular al plano de incidencia, las condiciones en la frontera que deben cumplirse son:

$$\begin{aligned} \cos \theta_1 (H_1^+ - H_1^-) &= \cos \theta_2 H_2^+ \\ n_1 \cos \theta_1 (E_1^+ - E_1^-) &= n_2 \cos \theta_2 E_2^+ \end{aligned} \quad \text{EC. 1.9}$$

las cuales, al igual que el caso anterior, nos permiten encontrar los coeficientes de reflexión y transmisión.

$$\begin{aligned} r_s &= \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \\ t_s &= \frac{2 n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \end{aligned} \quad \text{EC. 1.10}$$

Un caso particular importante es aquel en que la incidencia es normal. Para tal caso las condiciones a la

frontera conduce a :

$$\begin{aligned} E_1^+ + E_1^- &= E_2^+ \\ n_1(E_1^+ - E_1^-) &= n_2 E_2^+ \end{aligned} \quad \text{EC. 1.11}$$

de donde obtenemos:

$$\begin{aligned} r_n &= \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \\ t_n &= \frac{2n_1}{n_1 + n_2} \end{aligned} \quad \text{EC. 1.12}$$

En general los coeficientes de reflexión y transmisión para una interfase dada n_1, n_2 a cualquier ángulo de incidencia están dados por:

$$\begin{aligned} r_e &= \frac{n_{e1} - n_{e2}}{n_{e1} + n_{e2}} & t_e &= \frac{2n_{e1}}{n_{e1} + n_{e2}} \end{aligned} \quad \text{EC. 1.13}$$

donde n_e es el índice de refracción efectivo y está dado por:

$$n_e = \begin{cases} n_i / \cos \theta_i & n_p \\ n_i \cos \theta_i & n_s \end{cases} \quad \text{EC. 1.14}$$

Un método mucho más práctico para la obtención de los coeficientes de Fresnel, sobre todo para sistemas de multicapas, es el método matricial que se describirá a continuación.

El balance es el siguiente:

$$\begin{aligned} E_i^- &= r_i E_i^+ + t_i' E_{i-1}^- \\ E_{i-1}^+ &= t_i E_i^+ + r_i' E_i^- \end{aligned}$$

EC. 1.15

el cual puede escribirse en forma matricial de la siguiente manera:

$$\begin{bmatrix} E_i^+ \\ E_i^- \end{bmatrix} = \frac{1}{t_i} \begin{bmatrix} 1 & r_i \\ r_i' & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{i+1}^+ \\ E_{i+1}^- \end{bmatrix}$$

EC. 1.16

Esta matriz se conoce como MATRIZ DE REFRACCION.

Después tenemos que ver como se propaga la onda electromagnética en un medio de espesor ' h_i '. Al viajar la onda una distancia ' h_i ', los campos eléctricos están dados por:

$$\begin{aligned} E_i^+(z) &= E_i^+(0) e^{i\beta_i z} \\ E_i^-(z) &= E_i^-(0) e^{-i\beta_i z} \end{aligned} \quad \beta_i = \frac{2\pi n_i h_i \cos \theta_i}{\lambda}$$

EC. 1.17

donde $e^{\pm i\beta_i z}$ son los factores de fase. Lo anterior lo podemos también expresar en forma matricial

$$\begin{bmatrix} E_i^+(z) \\ E_i^-(z) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{i\beta_i z} & 0 \\ 0 & e^{-i\beta_i z} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_i^+(0) \\ E_i^-(0) \end{bmatrix}$$

EC. 1.18

esta matriz se conoce como MATRIZ DE FASE. Si ahora

tomamos en cuenta los dos efectos combinados, refracción más propagación, obtenemos la matriz $E^+ E^-$

$$\begin{vmatrix} E_{i-1}^+ \\ E_{i-1}^- \end{vmatrix} = \frac{1}{t_{i-1}} \begin{vmatrix} e^{i\beta_i} & r_{i-1} e^{-i\beta_i} \\ r_{i-1} e^{i\beta_i} & e^{-i\beta_i} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} E_i^+(0) \\ E_i^-(0) \end{vmatrix}$$

EC. 1.19

1.4 MATRIZ CARACTERISTICA

La matriz característica relaciona el campo total (E, H) entre dos puntos del espacio, conocidas las características del medio en que se propaga la luz. El campo E total y el campo H total, en función de sus componentes $+/-$, serán :

$$\begin{aligned} \bar{E}_i &= E_i^+ + E_i^- \\ H_i &= n_i (E_i^+ - E_i^-) \end{aligned}$$

EC. 1.20

que en forma matricial se puede escribir como:

$$\begin{vmatrix} E_i \\ H_i \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ n_i & -n_i \end{vmatrix} \begin{vmatrix} E_i^+ \\ E_i^- \end{vmatrix}$$

EC. 1.21

que se le conoce como MATRIZ DE ADMITANCIA. Si

sustituimos lo anterior en la ecuación para E^+E^- :

$$\begin{bmatrix} E_{i-1}^+ \\ E_{i-1}^- \end{bmatrix} = \frac{1}{2t_i} \begin{bmatrix} e^{i\beta_i} & r_{i-1} e^{-i\beta_i} \\ r_{i-1} e^{i\beta_i} & e^{-i\beta_i} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & n_i^{-1} \\ 1 & -n_i^{-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_i \\ H_i \end{bmatrix}$$

EC. 1.22

realizando la multiplicación de matrices obtenemos la MATRIZ CARACTERISTICA.

$$\begin{bmatrix} E_{i-1} \\ H_{i-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \beta_i & i n_i^{-1} \sin \beta_i \\ i n_i \sin \beta_i & \cos \beta_i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_i \\ H_i \end{bmatrix}$$

EC. 1.23

que a diferencia de la ec. 19, nos relaciona los campos totales.

1.5 COEFICIENTES DE FRESNEL PARA SISTEMAS DE MULTICAPAS

La derivación de las expresiones de los coeficientes de Fresnel para un sistema de multicapas es directa. Las condiciones a la frontera para los campos E y H son aplicables a cada interfase entre dos películas de tal manera que la amplitud de las ondas (en ambas direcciones) en cualquier capa puede ser escrita en términos de las capas adyacentes. Así, tenemos que la amplitud de la onda

que emerge de un lado del sistema puede ser expresada en términos de la onda incidente.

Supongamos que tenemos N capas numeradas 1,2,3,...N, con índices de refracción $n_1, n_2, \dots, n_N$ y con espesores $h_1, \dots, h_N$. De la misma manera en que se derivó la ec.21 se puede demostrar que los coeficientes de reflexión y transmisión de un sistema de multicapas pueden obtenerse en términos de una ecuación matricial

$$\frac{1}{n_0} + \frac{1}{-n_0} r = M_1 M_2 \dots M_N \frac{1}{n_N} = M \frac{1}{n_N} t \quad \text{EC. 1.24}$$

donde las matrices de transferencia están dadas por $M_1, M_2, \dots, M_N$ y cada matriz tiene la forma de la ec.23 con sus respectivos n_i y β_i . El producto de tales matrices será :

$$M_1 M_2 \dots M_N = \begin{matrix} A & B \\ C \end{matrix} \quad \text{EC. 1.25}$$

y podemos entonces escribir r y t en términos de estos elementos,

$$r = \frac{A n_0 + B n_N n_0 - C - D n_N}{A n_0 + B n_N n_0 + C + D n_N}$$

$$t = \frac{2 n_0}{A n_0 + B n_N n_0 + C + D n_N} \quad \text{EC. 1.26}$$

2 CAPITULO SEGUNDO

PREPARACION DE PELICULAS DELGADAS

En la actualidad existe una gran variedad de tecnologías que permiten la fabricación de películas delgadas cuyas propiedades pueden variar ampliamente y de un modo controlado. La elección del método depende de la composición del material requerido, las aplicaciones de la película y las propiedades del sustrato.

En este capítulo, haremos una descripción del método de evaporación térmica, el cual fue utilizado para la elaboración de nuestras películas. Para complementar el tema, se hará una breve descripción de otros métodos existentes.

2.1 EVAPORACION TERMICA AL VACIO

El proceso de evaporación térmica al vacío consta de tres etapas fundamentales:

- 1.- Transición de una fase condensada, la cual puede

ser sólida o líquida, a un estado gaseoso.

2.- Desplazamiento del vapor desde su fuente hasta el sustrato donde se ha de depositar.

3.- Condensación del vapor sobre el sustrato.

En la primera etapa, el material a depositar se calienta hasta lograr la evaporación. Cada material tiene una temperatura particular a la cual se evapora, y un recipiente de acuerdo a su forma física (el material puede estar en polvo, en pastillas, en alambre o líquido).

Para lograr el desplazamiento del vapor hasta el sustrato, tenemos que hablar del camino libre medio de las moléculas del vapor, esto es, la distancia que puede recorrer la molécula sin sufrir colisiones. La fracción N de las moléculas emitidas, las cuales recorren una distancia x sin sufrir colisiones está dada por:

$$N = N_0 \exp[-x/L]$$

EC. 2.1

donde L es el camino libre medio y N_0 el número inicial de moléculas.

Para aumentar el camino libre medio es necesario que la presión a la que se realiza la evaporación sea muy baja. Para lograr lo anterior es necesario contar con sistema de vacío como el que se muestra en la figura 2.1.

Los átomos que dejan una superficie libre desde un punto (fuente puntual), considerando un régimen de flujo lento de átomos, lo hacen con una distribución cosenoidal. La masa por unidad de área, dM/dA , del material depositado, está dado por [6]:

$$dM/dA = E^2 \cos \theta / r^2$$

EC. 2.2

donde E es la masa total evaporada, r la distancia fuente-sustrato y θ es el ángulo medido desde la normal.

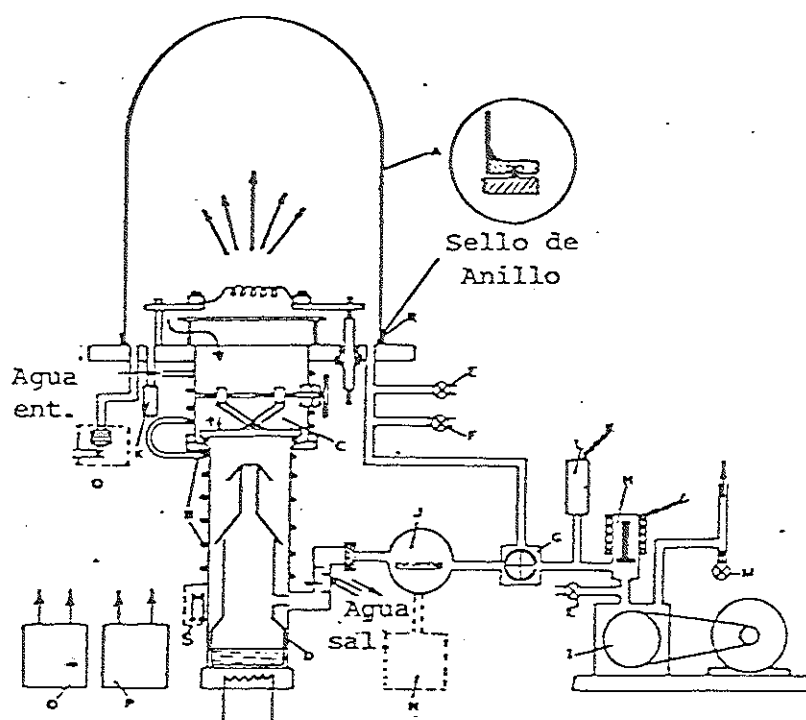
Si el flujo de átomos de la fuente es muy rápido, la distribución cosenoidal deja de serlo, debido a que puede establecerse una presión en sentido contrario debido a colisiones.

PROCESO DE EVAPORACION

Antes de empezar la evaporación es necesario realizar un proceso de limpieza del sistema y del sustrato donde se va depositar la película. Se debe evitar la presencia de

FIGURA 2.1 SISTEMA DE VACIO

- A Campana de vidrio
- B Entrada de agua
- D Bomba de difusión
- E Entrada de aire
- G Valvula de control de presión
- I Bomba mecánica
- Q Interruptor de seguridad
- C Transformador fuente de evaporación
- P Transformador de la bomba de difusión
- S Termostato
- L Medidor de vacio primario
- K Medidor de vacio en la campana



polvos, grasas, y basuras en general, para poder lograr un buen vacío que proporcione el camino libre medio suficiente al material evaporado. Los sustratos, igualmente, no deben contener en su superficie materiales que impidan una buena adherencia y uniformidad a la película.

Existen diversos tipos de detergentes y químicos para realizar la tarea de limpieza, los cuales se usan de acuerdo al tipo de sustrato utilizado.

Una vez realizada la limpieza, los sustratos se colocan dentro de la campana de la evaporadora. Con una bomba mecánica se hace el vacío primario (10^{-2} torr.). Después con ayuda de una bomba de difusión se logra un vacío de 10^{-9} torr., en este punto se realiza una descarga por arco de alto voltaje. Esto último se hace para completar el tratamiento de limpieza y mejorar la adherencia de la capa. Una vez logrado un vacío del orden de 10^{-6} torr., el cual proporciona un camino libre medio para las moléculas de varios metros, se inicia la evaporación. El material evaporado logra condensarse en los sustratos con una dispersión mínima [7 y 8].

Para alcanzar la temperatura de fusión del material a

evaporar, en algunos casos es necesario hacerlo de manera súbita, como con el Aluminio.

2.2 OTROS METODOS DE ELABORACION DE PELICULAS DELGADAS

DEPOSITO ELECTROLITICO

Aunque se pueden formar películas de muchos metales de una manera fácil por el método de electrólisis [4], es necesario tener cuidado en el estudio de las mismas. Este método tiene la desventaja de que el número de factores que influyen en las propiedades de las películas es grande, y muchos de estos factores no son fáciles de controlar. El hecho de que las películas sean producidas en presencia de un electrolito, hace que las mismas contengan moléculas extrañas. La estructura del depósito depende de la pureza del electrolito utilizado, la intensidad de la corriente, la temperatura, etc. Asimismo, por este método no se obtiene uniformidad en las películas y la reproducibilidad es mala. Una ventaja de este método es la simplicidad del dispositivo donde se realiza el depósito y la rapidez con que se forma la película.

BOMBARDEO IONICO.

Antes del desarrollo de las técnicas de evaporación térmica al vacío, el método de bombardeo iónico fue ampliamente utilizado para la preparación de películas. Para ciertos metales, como el Platino y el Molibdeno, para los cuales el método de evaporación térmica ofrece un alto grado de dificultad debido a su alto punto de fusión, el método de bombardeo iónico ofrece una manera conveniente para la obtención de películas. El proceso [4] requiere mantener una descarga eléctrica en un gas, preferentemente inerte, a una presión de 10 Torr. El cátodo está hecho del metal con que se quiere hacer la película. El mecanismo consiste en una ebullición local de la superficie del cátodo, resultado de un calentamiento local intenso debido al bombardeo de iones positivos de la descarga. Los metales que normalmente están cubiertos por una capa de óxido refractario, por ejemplo el Aluminio, exhiben una tasa muy baja de deposición por bombardeo iónico como es de esperarse.

DEPOSITO MEDIANTE VAPORES QUIMICOS (TRANSPORTE QUIMICO)

La elaboración de películas por el método de transporte de vapores químicos (CVD, CHEMICAL VAPOR DEPOSITION)) es uno de los más importantes y constituye un pilar para las tecnologías modernas, entre ellas la microelectrónica. La razón del éxito de la técnica CVD se

encuentra en que se pueden depositar una gran variedad de elementos a temperaturas relativamente bajas obteniéndose capas de alto grado de pureza y uniformidad.

El método CVD [4], consiste en una síntesis de material en la cual los constituyentes del vapor reaccionan para formar una película sólida sobre una superficie. La naturaleza y duración de las reacciones químicas pueden ser deducidas si se conoce la composición química de las fases sólida y del vapor. La composición del sólido puede ser analizada después del experimento, pero la composición del vapor se debe determinar in situ.

Las reacciones más comunes que se llevan a cabo durante este proceso son: oxidación, reducción y transporte químico.

2.3 SISTEMA MONITOR

En la mayoría de las aplicaciones de las películas delgadas, se requiere que éstas tengan un espesor bien definido. Las capas (o multicapas) reflectoras, los filtros de interferencia, los divisores de haz, las cubiertas protectoras sobre superficies de espejos, entre otras, caen en esta categoría.

Para controlar el espesor durante el proceso de evaporación existen varias alternativas, las cuales dependen de los materiales utilizados. Para el caso de un dieléctrico, uno de los métodos más precisos es el basado en los valores de la reflectancia [6]. Si se observa la reflectancia de la película de un índice de refracción mayor que la del sustrato, para una longitud de onda dada, veremos que para un espesor $\lambda/4$ obtendremos un mínimo y que para un espesor de $\lambda/2$ obtendremos un máximo.

En la mayor parte de las aplicaciones, el espesor óptico de una capa es de $\lambda/4$ o un múltiplo de este valor. Si al estar evaporando monitoreamos la reflectancia, podremos darnos cuenta en que momento la película tiene el espesor requerido y así suspender la

evaporación en el momento preciso.

Para lograr lo anterior es necesario contar con una fuente de luz monocromática y de un sistema de detección. El arreglo utilizado se muestra en la figura 2.2 . Se envía luz desde la fuente S la cual es colimada por la lente L_μ por medio de un ducto J se introduce la luz a la cámara de vacío, el cual tiene en su interior un espejo G que manda la luz a una muestra de referencia situada en la parte central del anillo donde se colocan los sustratos. La luz es reflejada por esta muestra y enviada a través de otro ducto J, idéntico al de entrada, hacia un filtro F y posteriormente llega a un fotomultiplicador P.

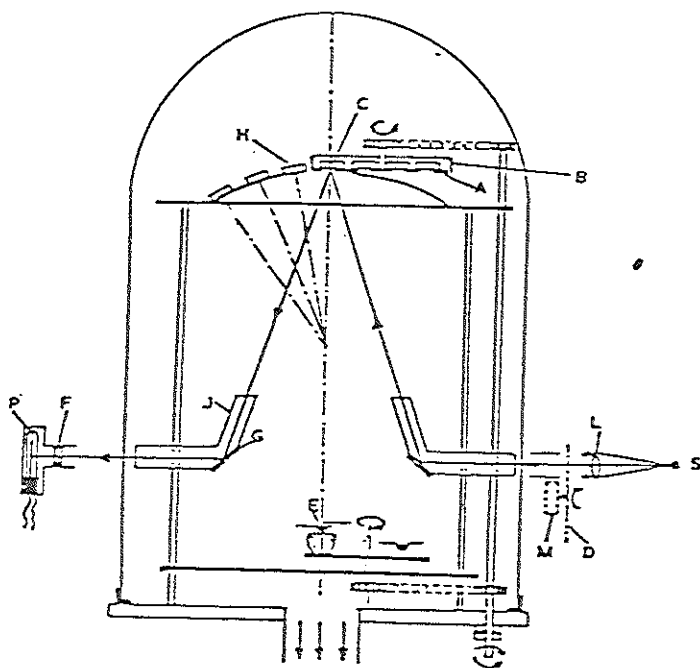


FIGURA 2.2 SISTEMA MONITOR

CAPITULO TERCERO

DETERMINACION DE CONSTANTES OPTICAS

Para hacer un análisis de las propiedades ópticas de películas delgadas es necesario conocer el espesor de las mismas. En algunos casos ,como en la preparación de multicapas, el espesor puede ser monitoreado durante el proceso de evaporación, mientras que en otros el espesor sólo puede ser medido hasta después de que la película ha sido preparada.

Existen diversos métodos para evaluar una capa o un apilamiento de películas delgadas. Los más comunmente utilizados son :

- 1.- METODO MECANICO
- 2.- METODOS INTERFEROMETRICOS
- 3.- METODO ELIPSOMETRICO.

En este capítulo se hablará de los métodos anteriores y sobre lo referente a la medición de transmitancia y la reflectancia.

3.1 METODO MECANICO

Para medir el espesor de una película delgada se puede utilizar un estilógrafo.

El estilógrafo [9] posee una punta de diamante cuyo radio de curvatura es 0.0125 mm y con la cual se barre la superficie de la capa. Cualquier movimiento vertical del estilógrafo se detecta con un transductor de inductancias. La señal eléctrica resultante es amplificada y después graficada. El instrumento posee 8 escalas en las cuales se pueden medir espesores entre 500 Å y 10 nm. En la figura 3.1 se muestra el perfil de una película obtenido por medio de un estilógrafo.

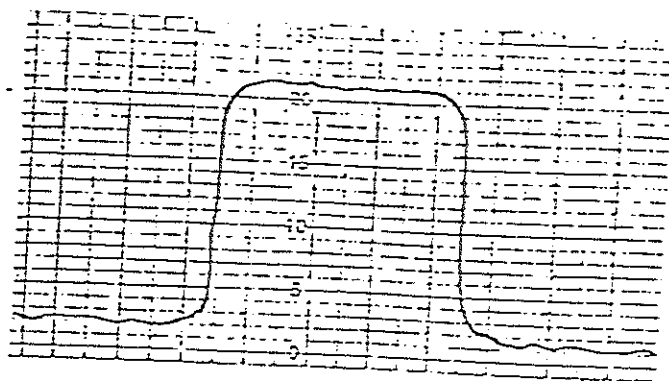


FIGURA 3.1 PERFIL DE UNA PELICULA DELGADA

Debido a su alta sensibilidad, se deben tener condiciones de muy alta estabilidad mecánica, pues

cualquier vibración produce grandes alteraciones en los resultados. Por tal motivo, no es recomendable utilizar un estilógrafo si desea realizar mediciones muy precisas.

3.2 METODOS INTERFEROMETRICOS

3.2.1 METODO DE INTERFEROMETRIA DE BARRIDO FOTOELECTRICO.-

Este método [9] fue desarrollado por Dyson (1963,1970). Consiste esencialmente en un microscopio de interferencia tipo Nomarsky, el cual se muestra esquemáticamente en la figura 3.2.

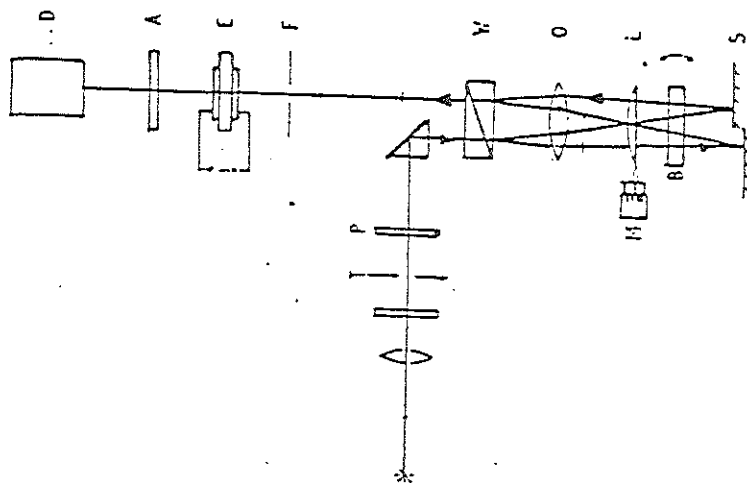


FIGURA 3.2 INTERFEROMETRO DE BARRIDO FOTOELECTRICO

La rendija T se ilumina con luz monocromática que proviene de una fuente de tungsteno y pasa por un filtro de interferencia. Posteriormente, se polariza la luz mediante el polarizador P y se forma una imagen de la rendija en la muestra S con el objetivo del microscopio. Un prisma Wollaston W colocado en el plano focal anterior produce dos imágenes de la rendija, separadas por aproximadamente 0.2 mm, y éstas son dirigidas de tal forma que una cae sobre la película, y la otra, sobre la parte del sustrato sin película. Después de la reflexión sobre la muestra, los dos haces pasan a través del objetivo y del prisma produciendo una imagen sencilla de la rendija en F. La imagen está formada por dos haces polarizados ortogonalmente, los cuales poseen una diferencia de fase dependiente de la altura del escalón de la película.

La diferencia de fase entre los dos haces puede ser modificada por la lente L que está sobre el plano de los haces. La posición de la lente se puede medir por el micrómetro M. De esta manera, se puede compensar la diferencia de fase que introduce el escalón. El campo del haz linealmente polarizado se puede medir con un sistema de detección fotoeléctrico,

ópticos, uno de los cuales está cubierto por una película altamente reflectora y se usa como referencia. El otro plano está parcialmente cubierto con la película que se quiere examinar, dejando un canal que atraviesa la superficie sin cubrir. Los dos planos se ponen en contacto formando un ángulo pequeño entre ellos. Es importante que la separación entre ellos sea la mas pequeña posible, preferentemente sólo unas cuantas longitudes de onda para obtener franjas finas, pero bien definidas. Cuando el interferómetro se ilumina con luz monocromática desde una fuente puntual, las franjas de Fizeu se observan como líneas oscuras sobre un fondo brillante y se encuentran separadas por múltiplos enteros de medias longitudes de onda de la luz monocromática.

Para obtener medidas de máxima exactitud y eliminar efectos de fase se incrementa la reflectancia depositando sobre la superficie una capa de aluminio. La determinación del espesor a partir del interferograma obtenido es directa. Los órdenes de interferencia de las franjas (número de medias longitudes de onda que separan las dos superficies) están dadas por las N_s , mientras que la posición de las franjas está dada por las X_s (ver figura 3.4).

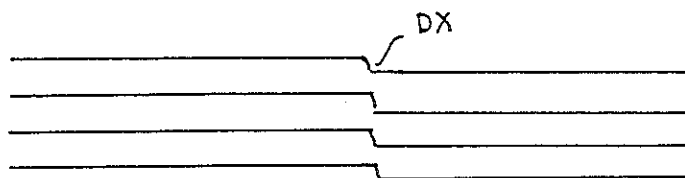


FIGURA 3.4 FRANJAS DE IGUAL ESPESOR

El sistema de franjas en el canal donde no hay película está desplazado un DX del sistema de franjas donde si hay película. Si el espesor de la película es menor que media longitud de onda, éste se determina de la siguiente manera:

$$N = 2nd - (\beta_1 - \beta_2) \frac{\lambda}{2\pi}$$

EC. 3.1

donde N , el orden de interferencia, es un entero por cada franja, λ es la longitud de onda de la luz monocromática utilizada, d es el espesor de la película, n es el índice de refracción del aire (1), y β_1 y β_2 son los cambios de fase de la reflexión que ocurre en las dos superficies. β_1 y β_2 son constantes del interferómetro. Entonces, el espesor se puede determinar de la siguiente relación

$$t = k \frac{\lambda}{2} = \frac{Dx_1}{x_1 - x_0} \frac{\lambda}{2} \quad \text{EC. 3.2}$$

en donde k es la fracción del orden de interferencia debido al desplazamiento de las franjas de la región con película con respecto a las de la región sin película.

Si la película es mayor que media longitud de onda, el orden de interferencia en el canal será el de la película por un entero y una fracción. Entonces, en general el espesor está dado por

$$t = (k + p) \frac{\lambda}{2} \quad \text{EC. 3.3}$$

La precisión de este método depende de la resolución de las franjas. Por medio de este método se obtiene una incertidumbre de $8 \text{ \AA}$, que depende de la rugosidad de la superficie analizada.

El espesor mínimo que se puede medir con este interferómetro es aproximadamente de $\lambda/500$. Una longitud de onda típica usada es de $5500 \text{ \AA}$, para la cual el espesor mínimo que se puede medir es de $10 \text{ \AA}$.

3.2.3 METODO DE FRANJAS DE IGUAL ORDEN CROMATICO

Las ventajas de medir espesores usando franjas de igual orden cromático [10] en lugar de franjas de Fizeu son:

(a) los órdenes de interferencia pueden ser determinados en ambas regiones (con y sin película), y
(b) este método es mucho menos sensible a la rugosidad de la superficie. El espesor puede determinarse con una incertidumbre de 1 a 2 Å.

La determinación del espesor por este método se hace de la siguiente manera : primero, la longitud de onda de la luz utilizada debe ser determinada. Esto se puede hacer visualmente usando un espectrógrafo de lectura directa, o fotoeléctricamente midiendo el interferograma con un comparador fotoeléctrico convirtiendo las distancias medidas en longitudes de onda con la fórmula de Hartmann en una computadora. Este método nos proporciona una precisión, en el mejor de los casos, de 0.1 Å.

Un diagrama esquemático de la instrumentación utilizada para observar franjas de igual orden cromático se muestra en la figura 3.5.

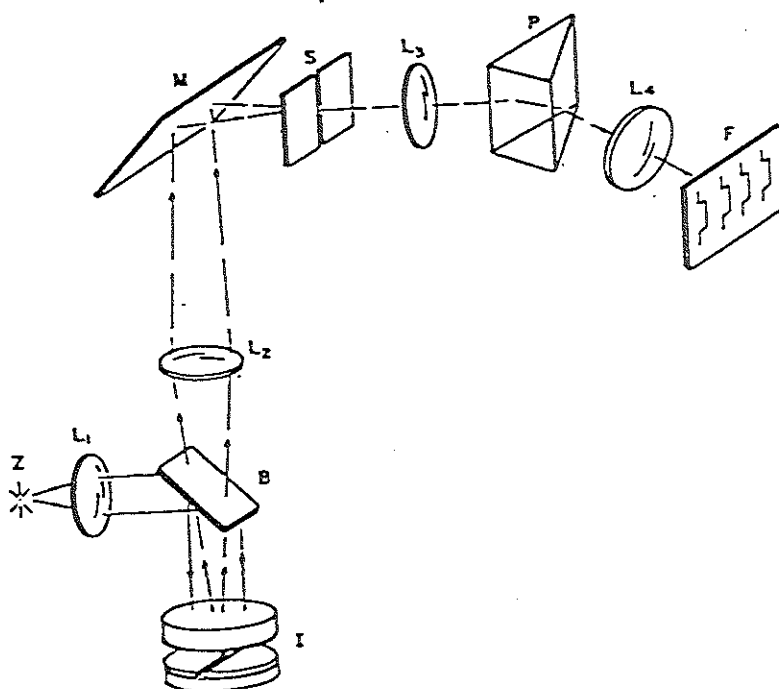


FIGURA 3.5 OBTENCION DE FRANJAS DE IGUAL ORDEN CROMATICO

El dispositivo funciona de la siguiente manera: el interferómetro se ilumina con una fuente puntual de luz blanca Z la cual es colimada por la lente L_1 . Parte de la luz colimada es desviada por el divisor de haz B hacia el interferómetro I . La luz es reflejada por el interferómetro y pasa de nuevo por el divisor de haz. De ahí, la luz sigue hasta el espejo M , donde la luz es desviada hacia el espectrógrafo (el cual consiste de la rendija S , las lentes L_3 y L_4 , y el prisma P). En el plano focal F se forma un espectro que contiene las franjas de interferencia de los dos haces de luz.

El patrón de franjas que se forma (que se muestra esquemáticamente en la figura 3.6) posee un canal en la parte media donde no se depositó película.

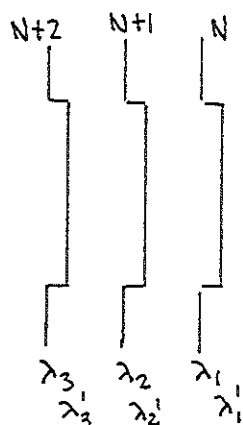


FIGURA 3.6 FRANJAS DE IGUAL ORDEN CROMATICO

Los órdenes de interferencia pueden ser obtenidos de la relación

$$M = N + 1 = \frac{\lambda_j D N}{\lambda_i - \lambda_j} \quad \text{EC. 3.4}$$

donde N es el orden de interferencia (un entero) para la franja que ocurre a la longitud de onda λ_i , y λ_j es la longitud de onda de la franja de menor longitud de onda que difiere por DN órdenes de interferencia de la franja de longitud de onda λ_i .

El espesor puede ser calculado utilizando la siguiente relación

$$t = \frac{m}{2} (\lambda_i' - \lambda_j) \quad \text{EC. 3.5}$$

para espesores menores que media longitud de onda. Si el espesor es mayor que $\lambda/2$ el valor de M para la franja en el canal será diferente al de las franjas de la región con película. Para este caso el espesor está dado por

$$t = \frac{1}{2} (M_j' \lambda_j' - M_j \lambda_j)$$

EC. 3.6

donde M_j' es el valor para la franja de longitud de onda λ_j' en el canal.

3.3 METODO ELIPSOMETRICO

El método consiste en realizar mediciones de ángulos, diferencias de fase y relaciones de amplitud. Las técnicas elipsométricas constituyen el método más sensible que se conoce para la medición de películas delgadas [10]. Se pueden observar cambios de espesor de 0.01 Å. Además, se pueden medir índices de refracción ($n-iK$) en muestras opacas.

En este método se examina el grado de polarización de la luz reflejada o transmitida por una película con un

ángulo de incidencia no normal.

Si consideramos la reflexión de una onda de luz con polarización en un plano, vemos que las amplitudes de las componentes reflejadas difieren en magnitud de las incidentes, y que existe una diferencia de fase entre ellas (ver figura 3.7). Los parámetros que se miden por este método son la diferencia de fase Δ y ángulo azimutal Ψ [23], los cuales son función del índice y espesor de la película, la longitud de onda de la luz utilizada y el ángulo de incidencia.

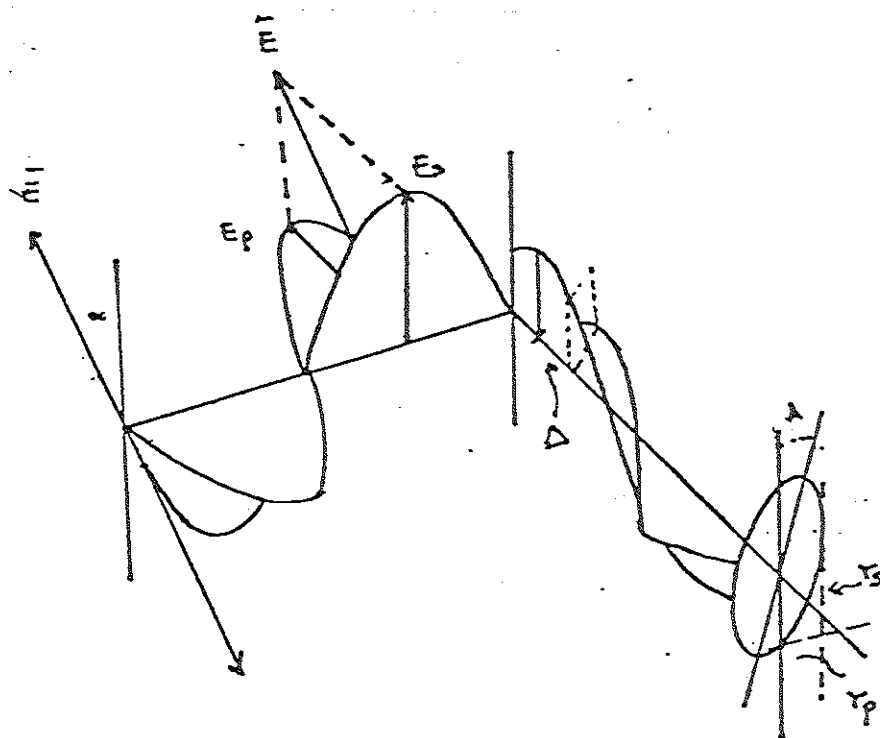


FIGURA 3.7 ONDA INCIDENTE Y ONDA REFLEJADA

Los parámetros Δ y Ψ se relacionan con las

reflexiones en la direcci3n 'p' y 's' por medio de las ecuaciones

$$\operatorname{tg} \psi = r_p / r_s \quad \Delta = \delta_s - \delta_p$$

EC. 3.7

donde (r_p, δ_p) y (r_s, δ_s) son (amplitud, fase) de la onda reflejada por la muestra.

Estos parámetros se miden utilizando el arreglo experimental que se muestra en la figura 3.8 .

El sistema utiliza una fuente de luz monocromática (lámpara de mercurio y un filtro), un polarizador que produce una onda linealmente polarizada (polarizada a 45 grados respecto al plano de incidencia una placa retardadora ($\lambda/4$), y un analizador.

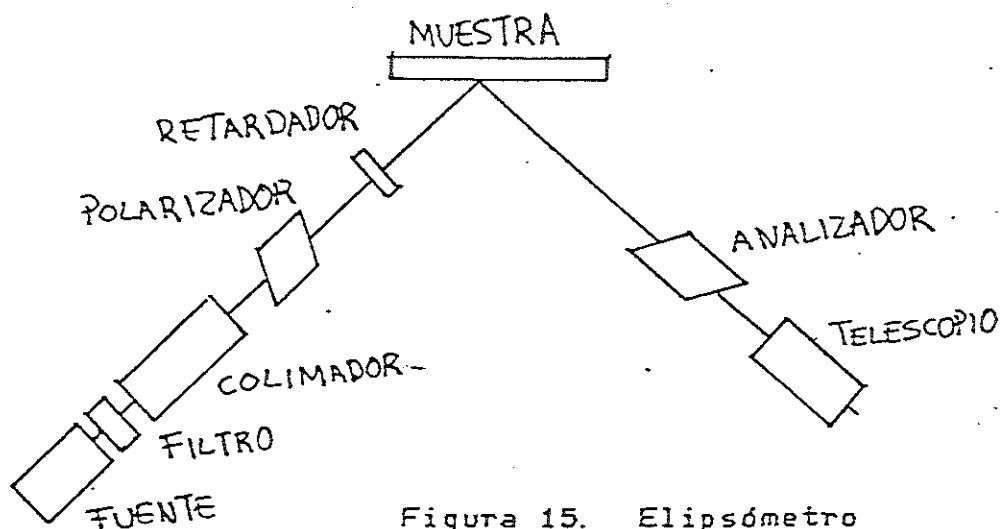


Figura 15. Elipsómetro

FIGURA 3.8 ELIPSOMETRO

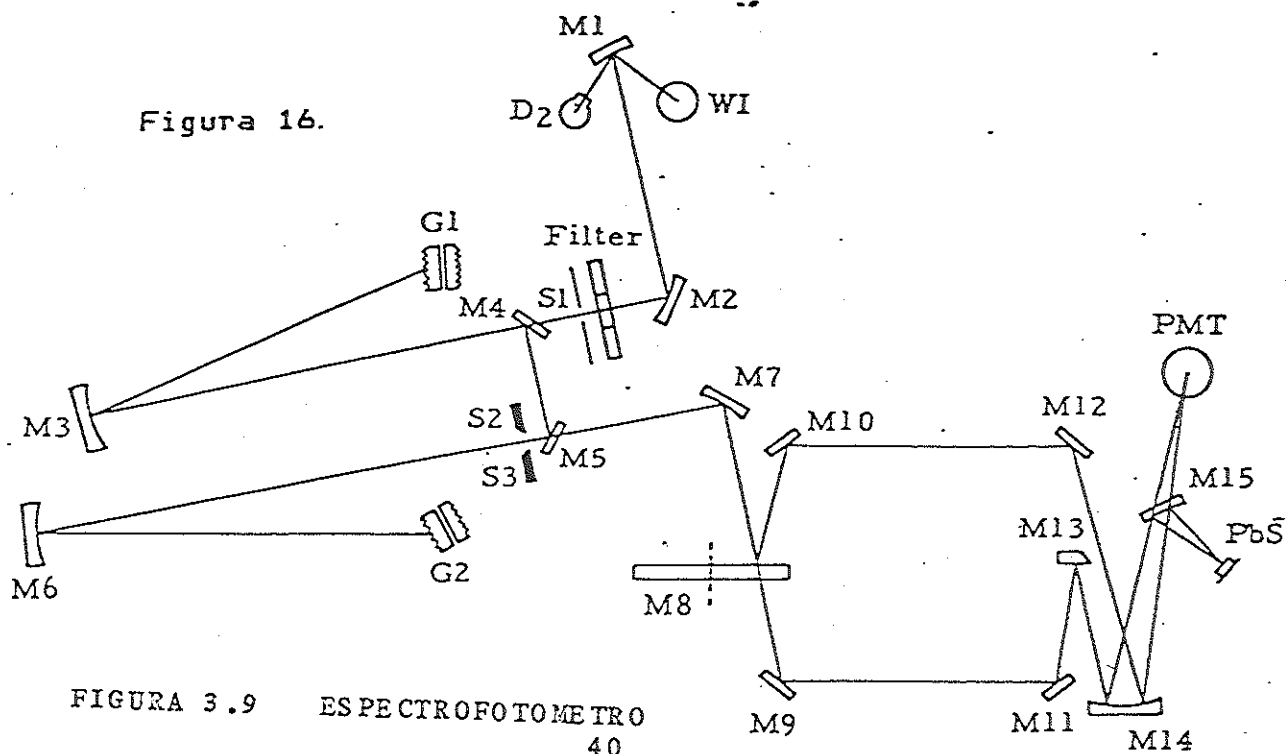
3.4 MEDICION DE TRANSMITANCIA Y REFLECTANCIA

Las mediciones de la transmitancia y la reflectancia son parte indispensable para nuestro trabajo, pues en base a ellas trataremos de conocer el valor de la función dieléctrica y el índice de refracción.

Para realizar las mediciones de transmitancia y reflectancia se utilizó un espectrofotometro Perkin-Elmer modelo 330.

Por medio de la espectrofotometría es posible conocer T y R sobre todo el espectro visible.

Existen diversos tipos de espectrofotómetros. A continuación se muestra el arreglo óptico del instrumento utilizado (figura 3.9).



El espectrofotómetro consiste de tres partes principales: una fuente luminosa, un monocromador y un sistema de detección.

Fuente de luz. Una fuente ideal de energía radiante para usarse en un espectrofotómetro debe tener una intensidad uniforme a lo largo del intervalo de longitudes de onda útiles (D), y con intensidad suplementaria en aquellas longitudes de onda donde la sensibilidad del detector sea reducida (WI).

El monocromador está formado de los siguientes elementos:

Una abertura de entrada (S1). Consiste en una rendija larga y angosta en un monocromador convencional. La forma y el tamaño dependen del elemento dispersor que se utilice.

Un elemento colimador. Este se utiliza para hacer paralelos todos los rayos que pasan a través de un punto de la rendija de entrada. Puede ser una lente o un espejo, o puede ser también parte integral del elemento dispersor como en el monocromador de rejilla cóncava de difracción.

Un elemento dispersor. Este es cualquier instrumento que desvía la luz incidente en diferentes direcciones dependiendo de la longitud de onda. Los elementos mas comunes que se utilizan para dispersar la luz son los prismas, las rejillas de difracción y los etalones Fabry-Perot.

Una abertura de salida (S2). Una vez dispersada la luz, por medio de la abertura de salida se escoge la longitud de onda deseada. Es una rendija angosta que constituye la salida del monocromador.

Como detectores se utilizan arreglos de materiales fotosensibles que de alguna manera cuantifican la cantidad de luz que reciben.

El instrumento cuenta también con una graficadora donde se registran las mediciones realizadas. Las gráficas obtenidas abarcan una región del espectro seleccionada previamente.

CAPITULO CUARTO

MODELO DE OSCILADORES

Un modelo útil , por medio del cual es posible entender la interacción de la luz y la materia, es el modelo de osciladores clásicos.

Es posible encontrar una expresión analítica para $\epsilon(\omega)$ en función de lo que existe dentro del medio a nivel atómico. Aún cuando esto es del dominio de la mecánica cuántica, el tratamiento clásico lleva a resultados muy similares y al hacerlo así provee de un modelo sumamente útil. En este capítulo analizaremos este modelo, el cual se puede utilizar para determinar constantes ópticas de películas delgadas partiendo de medidas experimentales de la transmitancia.

4.1 PROPIEDADES OPTICAS DE LOS SOLIDOS

Todos los fenómenos macroscópicos de la propagación de la luz, tales como la reflexión, refracción, absorción y polarización, son derivables de las ecuaciones de Maxwell. En particular, en la óptica de dieléctricos y

metales es posible relacionar los índices ópticos n y k con la función dieléctrica $\epsilon(\omega, k)$. La función dieléctrica describe la respuesta de un material ante un campo electromagnético.

Para derivar la expresión $\epsilon(\omega, k)$ se utilizan las ecuaciones clásicas de movimiento. En las regiones infrarroja, visible y ultravioleta, regiones de nuestro interés, el vector de onda de la radiación es muy pequeño comparado con el vector de onda más pequeño de la red recíproca y podemos escribir $\epsilon(\omega, k) \approx \epsilon(\omega)$ [12] .

La función dieléctrica a una frecuencia ω está definida por:

$$\epsilon(\omega) = D(\omega)/E(\omega) = 1 + 4\pi P(\omega)/D(\omega)$$

EC. 4.1

donde $D(\omega)$ y $P(\omega)$ son los vectores de desplazamiento eléctrico y de polarización, respectivamente.

Suponiendo que los electrones exteriores de un sólido se comportan como un gas de electrones libres, tenemos que para longitudes de onda grandes, $\epsilon(\omega)$ se puede obtener a partir de la ecuación de movimiento de un electrón libre en un campo eléctrico, esto es :

$$m d^2x/dt^2 = -eE$$

EC. 4.2

si asumimos que E varía armónicamente de acuerdo con $\exp(-i\omega t)$ y que el movimiento de electrones tiene la misma dependencia, obtenemos

$$x = eE/m\omega^2$$

EC. 4.3

El momento dipolar de un electrón es $-ex$, y la polarización (momento dipolar por unidad de volumen) es

$$P = -n ex = ne^2 E/m\omega^2$$

EC. 4.4

donde n es la concentración de electrones (número de electrones por centímetro cúbico). Utilizando la ecuación 4.1 que define $\epsilon(\omega)$ se puede llegar a la siguiente relación:

EC. 4.5

A la frecuencia donde $\epsilon(\omega)$ se anula la llamamos frecuencia de plasma ω_p , la cual tiene el siguiente valor:

$$\omega_p = \sqrt{4\pi n e^2 / m}$$

EC. 4.6

Podemos escribir la función dieléctrica como:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \omega_p^2 / \omega^2$$

EC. 4.7

A frecuencias mayores que la frecuencia de plasma, el fondo positivo contribuye a la función dieléctrica. Esta contribución es esencialmente constante y diferente para cada material. Tomando en cuenta esta aportación ϵ_∞ , la función dieléctrica queda de la siguiente manera

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{4\pi n e^2}{m \omega^2} = \epsilon_\infty (1 - \tilde{\omega}_p^2 / \omega^2)$$

EC. 4.8

donde ahora redefinimos la frecuencia de plasma como:

$$\tilde{\omega}_p^2 = 4\pi n e^2 / \epsilon_\infty m$$

EC. 4.9

La frecuencia de plasma ω_p es la frecuencia de las oscilaciones colectivas longitudinales uniformes del gas de electrones contra el fondo compuesto de iones positivos. También representa la frecuencia de corte para la propagación de ondas electromagnéticas transversales en el plasma. Las ondas electromagnéticas que inciden sobre un sólido a frecuencias menores que la frecuencia del plasma serán totalmente reflejadas (ver figura 4.1). Para ondas incidentes con frecuencias iguales a la frecuencia de plasma se obtendrán oscilaciones del plasma. Las oscilaciones del plasma se componen de oscilaciones longitudinales colectivas (plasmones) y no pueden, en

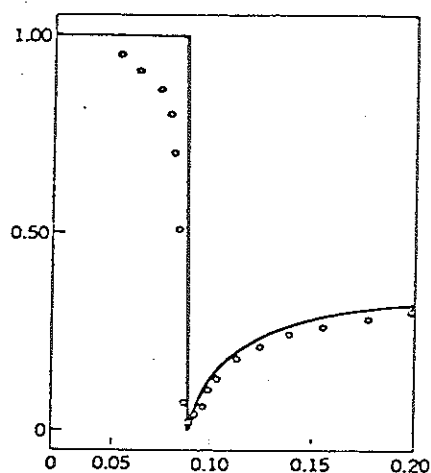


FIGURA 4.1 TRANSMITANCIA EN LAS CERCANIAS DE LA
FRECUENCIA DE CORTE.

general, acoplarse con el campo electromagnético. Sin embargo, a incidencia oblicua y para luz polarizada P, existen componentes longitudinales del campo eléctrico de la onda electromagnética que pueden excitar las oscilaciones del plasma. La condición para tener tales oscilaciones longitudinales es simplemente que $\omega = \omega_p$ lo cual hace que $\epsilon(\omega) = 0$.

Para ondas electromagnéticas con frecuencias mayores a la frecuencia de plasma, el gas de electrones es transparente, es decir, existe transmisión de la onda a través del sólido.

Consideremos ahora la polarización total [14], esto es, las contribuciones debidas a la polarización electrónica producida por los desplazamientos de los electrones que tienen carga negativa y los núcleos que tienen carga positiva en el mismo átomo, la polarización iónica producida por los desplazamientos de los iones negativos y positivos en el material, y la contribución de los momentos dipolares permanentes de iones o moléculas.

De esta manera, la polarización total se puede escribir como:

$$P = [N e X + (\epsilon_{\infty} - 1) E / 4\pi]$$

EC. 4.10

donde N es número de pares de iones de carga efectiva e , y $(\epsilon_{\infty} - 1) E / 4\pi$, es la contribución electrónica. El término debido a los momentos dipolares permanentes se omite debido a que es, en general, muy pequeño.

La ecuación de movimiento tiene ahora la siguiente forma:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m \omega_0^2 x = e E$$

EC. 4.11

que también puede escribirse :

$$x (\omega_0^2 - \omega^2) = e E / m$$

EC. 4.12

donde ω_0 es la frecuencia natural del oscilador

$$\omega_0^2 = \omega^2 - 4\pi N e^2 / 3m \quad \text{EC. 4.13}$$

De las ecuaciones 4.11 y 4.12 se llega a

$$x = \frac{e/m}{\omega_0^2 - \omega^2} E \quad \text{EC. 4.14}$$

entonces, sustituyendo en la expresión de la polarización, tenemos

$$P = \left[\frac{Ne/m}{\omega_0^2 - \omega^2} + \frac{\epsilon_\infty - 1}{4\pi} \right] E \quad \text{EC. 4.15}$$

y la función dieléctrica queda como

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{4\pi N e^2}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad \text{EC. 4.16}$$

Hasta aquí hemos supuesto que los fonones son independientes entre sí. En realidad los fonones están acoplados a través de términos armónicos del potencial. Parte de la energía proporcionada al modo transversal óptico por la radiación electromagnética es transferida a otros fonones. En una primera aproximación, esto puede ser expresado introduciendo términos de amortiguamiento proporcionales a la velocidad en la ecuación de movimiento. La ecuación de movimiento queda:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m \gamma \frac{dx}{dt} + m \omega_0^2 x = eE \quad \text{EC. 4.17}$$

cuya solución es de la forma

$$x = \frac{e}{m} \frac{E}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \quad \text{EC. 4.18}$$

lo cual nos permite encontrar una expresión para la polarización y la función dieléctrica. La función dieléctrica queda de la forma :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{4\pi N e^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \quad \text{EC. 4.19}$$

donde ω_0 es la frecuencia natural de la partícula, $\omega = (f/m)^{1/2}$ (f es la fuerza restauradora y m la masa). γ es el término de amortiguamiento y ϵ_∞ es la constante dieléctrica a altas frecuencias.

La expresión encontrada para la función dieléctrica es muy similar a la expresión cuántica, con la excepción de que algunos términos deben ser reinterpretados.

La expresión puede utilizarse en dieléctricos, si sustituimos la masa electrónica por la masa iónica.

En general, los materiales transparentes tienen su frecuencia natural fuera de la región visible del espectro, esto es, no presentan absorción en el visible. Por tal motivo, este modelo se puede utilizar para el ZnS y el MgF_2 . Estos materiales permiten el paso de una

cantidad considerable de luz a través de ellos.

En la región ultravioleta, cerca de la frecuencia natural, los osciladores comienzan a resonar, aumentan su amplitud y hay absorción de la energía de la onda incidente. Por tal motivo este modelo no es eficiente en esa región.

4.2 RELACION ENTRE LA FUNCION DIELECTRICA Y LA REFLECTANCIA

En la sección anterior vimos que la función dieléctrica puede escribirse como:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{4\pi Nq^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \quad \text{EC. 4.19}$$

De las ecuaciones de Maxwell tenemos la siguiente relación:

$$\tilde{N} = (n + ik) = (\epsilon(\omega) \mu_r)^{1/2} \quad \text{EC. 4.20}$$

donde $\tilde{N}$ es el índice de refracción complejo del

material. Se pueden separar la parte real e imaginaria obteniendo las siguientes expresiones [15]

$$n^2 - k^2 = 1 + Ne^2/m\epsilon_0 \cdot \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2}$$

$$2nk = Ne^2/m\epsilon_0 \cdot \frac{\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2} \quad \text{EC. 4.21}$$

A la parte imaginaria del índice de refracción complejo se le conoce como coeficiente de extinción o de absorción, debido a que si los ponemos en los coeficientes de reflexión y transmisión para una interfase nos da una exponencial decreciente atenuando la onda incidente.

La variación de n y k en las proximidades de la frecuencia de resonancia se muestran en la gráfica 4.2 [16].

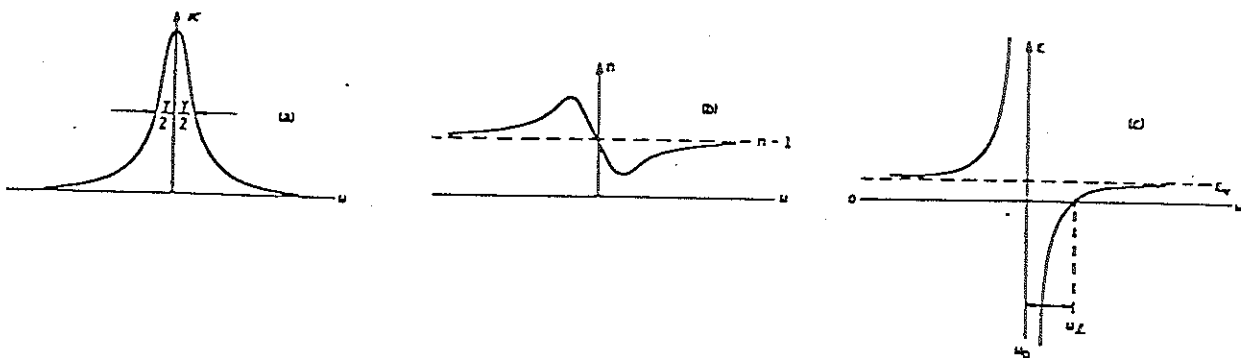


FIGURA 4.2 VARIACION DE n Y k EN LAS CERCANIAS DE LA FRECUENCIA DE RESONANCIA

Los coeficientes n y k se pueden encontrar a partir de las mediciones de la reflectancia ($R=r(w)r(w)^*$) utilizando las siguientes relaciones [17].

$$n = \frac{1-r^2}{1-2r\cos\theta+r^2} \quad k = \frac{-2r\sin\theta}{1-2r\cos\theta+r^2} \quad \text{EC. 4.22}$$

donde $r(w)$ es el coeficiente de reflexión, el cual es una cantidad compleja que físicamente relaciona las amplitudes de los campos eléctricos reflejado e incidente. La relación matemática es la siguiente.

$$r(w) = \rho(w) \exp(i\theta(w)) \quad \text{EC. 4.23}$$

donde $\rho(w)$ es el módulo del coeficiente de reflexión, $\theta(w)$ es la diferencia de fase entre los campos eléctricos incidente y reflejado.

Conociendo la función dieléctrica podemos calcular el índice de refracción complejo a partir de las siguientes relaciones.

$$n = \left\{ \frac{1}{2} \left((\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} + \epsilon_1 \right) \right\}^{1/2} \quad \text{EC. 4.24}$$

donde ϵ_1 es la parte real de la función dieléctrica y ϵ_2 es la parte imaginaria de la función dieléctrica. La reflectancia y la función dieléctrica se encuentran relacionadas con el índice de refracción y existe una relación directa entre ellas.

4.3 UTILIZACION DEL MODELO DE OSCILADORES

En este modelo, la función dieléctrica compleja de un sistema se encuentra representada por un conjunto de osciladores armónicos clásicos amortiguados [16], esto es

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \sum_{i=1}^N \frac{S_i}{1 - (\omega/\omega_i)^2 - i\gamma_i \frac{\omega}{\omega_i}} \quad \text{EC. 4.25}$$

donde S_i , ω_i y γ_i son la intensidad, la frecuencia y la anchura de línea del i -ésimo oscilador. El término ϵ_{∞} representa la constante dieléctrica a frecuencias altas, debido generalmente a transiciones electrónicas.

Los parámetros de los osciladores tienen significado físico en la región espectral que contiene las vibraciones de la red [17]. En particular, en ausencia de amortiguamiento, la frecuencia de resonancia es exactamente igual a la frecuencia de un fonón óptico transversal.

A continuación se describe la forma en que se utiliza este modelo para encontrar el índice de refracción complejo .

Tenemos una película delgada de cierto material de la

cual obtenemos su respuesta espectral (mediciones de transmitancia) $T(\omega)$.

Con los valores obtenidos experimentalmente construimos una gráfica que nos servirá de referencia para el modelo.

Se proponen valores iniciales de los parámetros del oscilador S , ω , H y ϵ_{00} , de una manera casi arbitraria. Se obtiene una primera aproximación de la función dieléctrica con estos valores, la cual utilizamos para calcular el índice de refracción complejo (n, k) y de ahí determinar los valores de $R(\omega)$ o $T(\omega)$ a partir de las relaciones mostradas en la sección 1.2. La $T(\omega)$ así obtenida constituye la curva calculada. Los parámetros se ajustan hasta que las dos curvas (calculada y experimental) coincidan satisfactoriamente.

4.4 PROGRAMA DE COMPUTO UTILIZADO

El programa que se utilizó para realizar el cálculo de la dispersión de los índices de refracción por medio del modelo de osciladores fué escrito en Fortran y el cálculo se realizó en una computadora Prime 750.

La operación del programa puede ser explicada con ayuda del diagrama de bloques que se muestra en la figura 4.2.

El programa recibe primero el índice de refracción del medio incidente. Si existe dispersión en el medio, pide los parámetros de los osciladores con los cuales se calcula tal dispersión.

Después, el programa recibe el espesor y el índice de cada capa (el programa puede trabajar con multicapas). Si existe dispersión en alguna capa, pide los parámetros de los osciladores.

El programa lee, por último, el índice del sustrato donde se encuentra depositada la película. Si existe dispersión del índice, se reciben los parámetros de los

osciladores.

Una vez introducida toda la información se procede a calcular la dispersión en la región espectral deseada. Después de obtener $n(w)$, se calcula el espesor óptico de la capa (espesor multiplicado por el índice de refracción), el cual es necesario para el cálculo de la transmitancia. El siguiente paso es calcular los coeficientes de Fresnel ($t(w)$ y $r(w)$), los cuales se sustituyen en las ecuaciones de recurrencia (o Matriz de transferencia) para obtener finalmente $R(w)$ y $T(w)$ a partir de los índices calculados anteriormente.

Los resultados son almacenados en un archivo de datos, los cuales por medio de un programa de graficado, se compara visualmente con los datos experimentales.

DIAGRAMA A BLOQUES DEL PROGRAMA

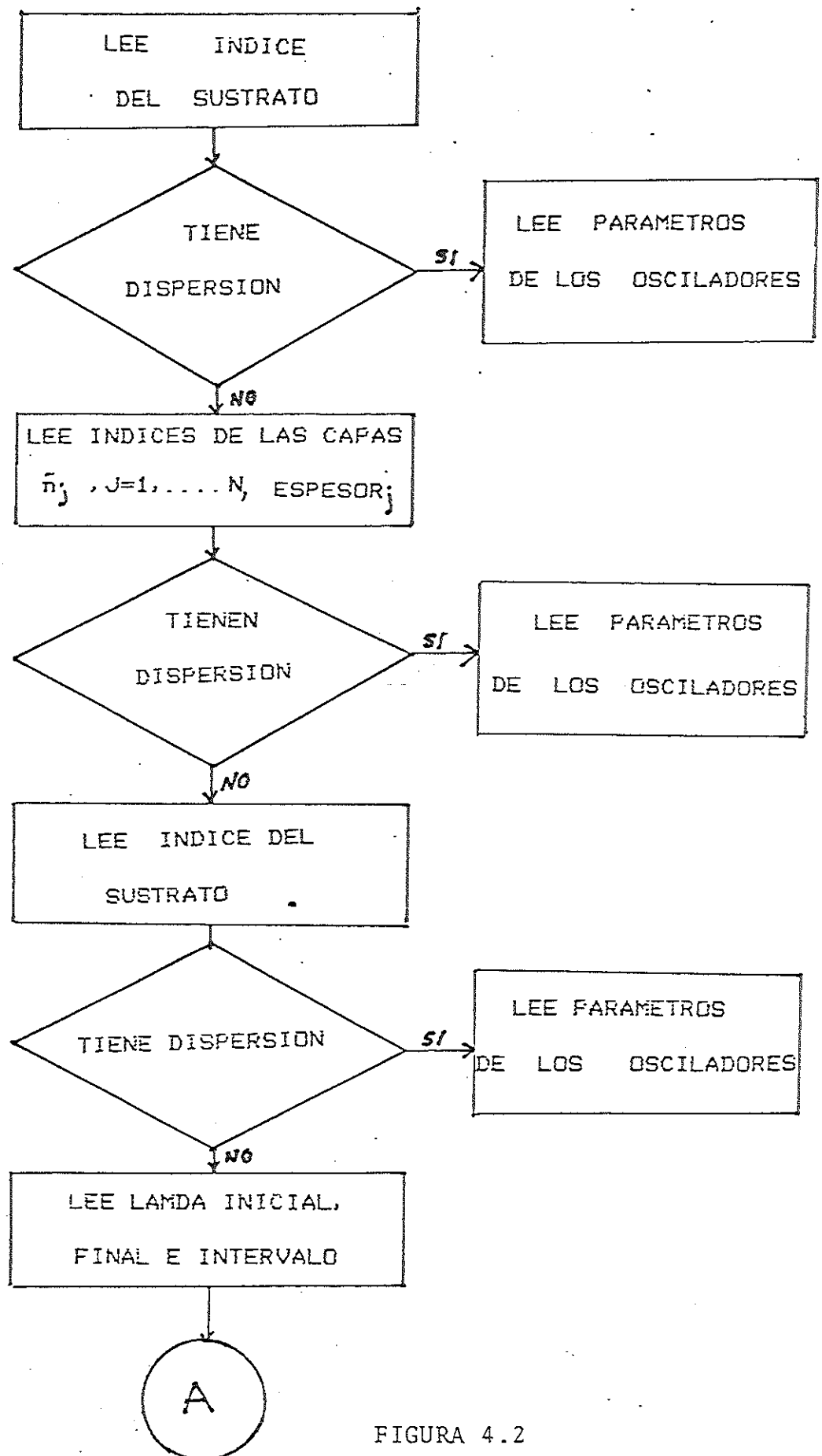


FIGURA 4.2

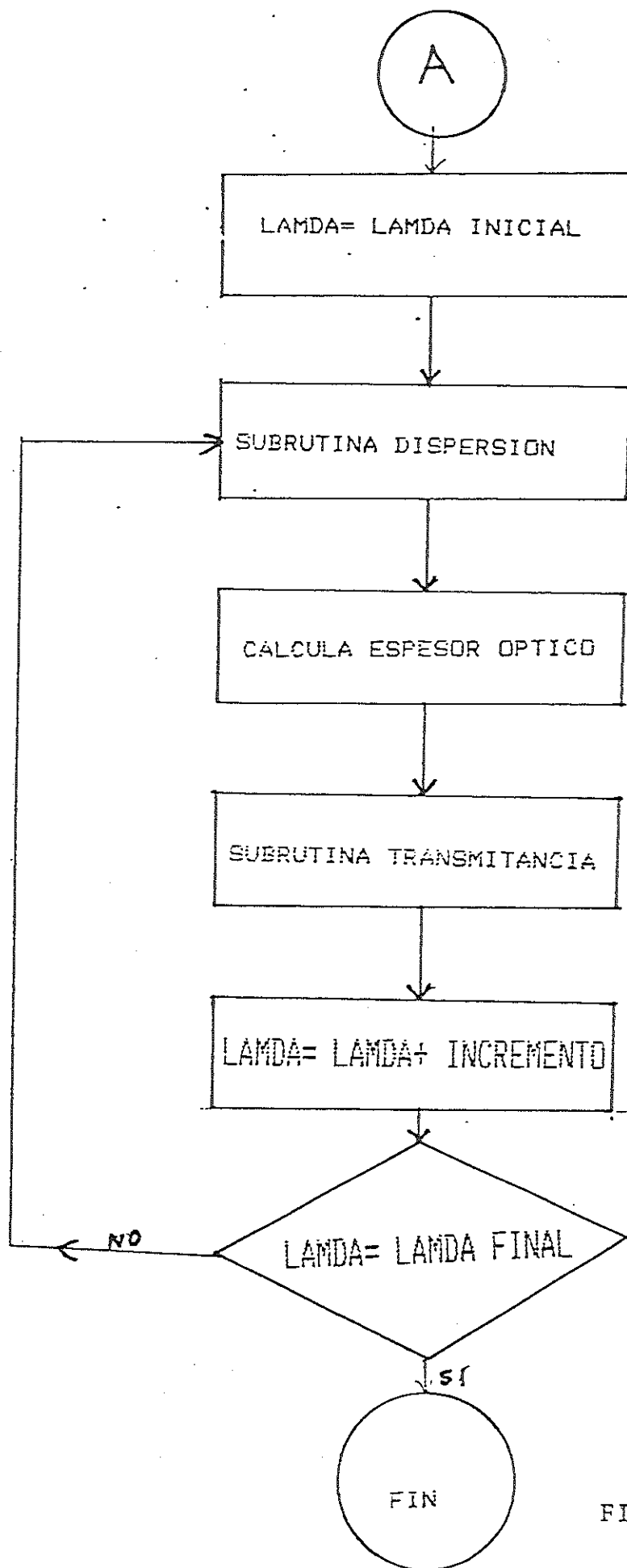
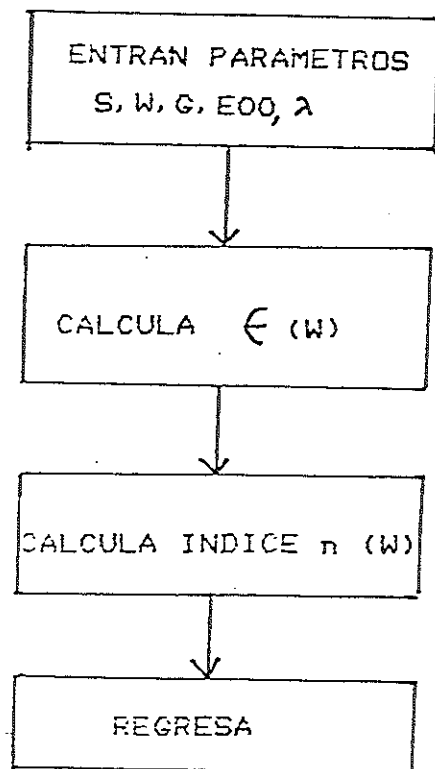


FIGURA 4.2 (CONT.)

SUBROUTINA DISPERSION



SUBROUTINA TRANSMITANCIA

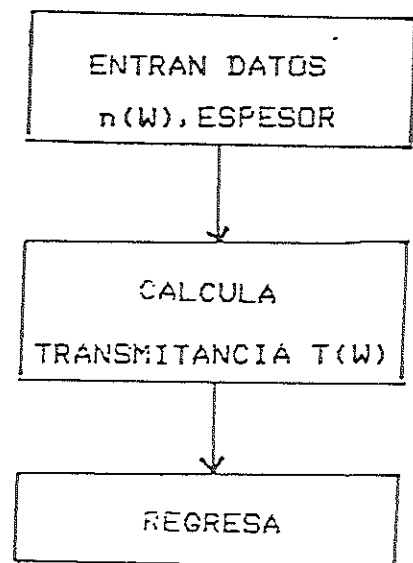


FIGURA 4.2 (FINAL)

5 CAPITULO QUINTO

5.1 RESULTADOS OBTENIDOS

5.1.1 ELABORACION DE MUESTRAS

Para este trabajo se prepararon películas de MgF_2 y ZnS sobre sustratos de vidrio BK7. Se escogieron estos materiales por ser de los más frecuentemente utilizados para la elaboración de filtros (sistemas de multicapas), capas antirreflectoras, divisores de haz, etc.. El método utilizado para su elaboración fue el de evaporación al vacío por ser el más indicado debido a las características del material y la calidad de la película que se logra obtener.

Las películas fueron crecidas con espesor óptico de $3/4 \lambda$ para resaltar la transmitancia del material (ver ecuación 1.17). Para lograr dicho espesor se utilizó el sistema monitor descrito en el capítulo dos.

Se monitoreó a una longitud de onda de 449 nm para el MgF , y de 356 nm para el ZnS.

5.1.2 CARACTERIZACION DE LAS MUESTRAS

Para caracterizar las muestras se realizaron mediciones de transmitancia, y de espesores. Un espectrofotómetro Perkin-Elmer 330 y un interferómetro de haces múltiples. En las figuras 5.1 y 5.2 se muestran las curvas de transmitancia, y en la tabla 5.1, los espesores.

Para la película de ZnS, se realizó un estudio de espectroscopia Auger, el cual nos ofrece información sobre la composición química de la película. En la figura 5.6 se muestran los resultados. De la interpretación de la gráfica se deduce que el Zinc y el Azufre se encuentran en proporciones aproximadamente iguales, lo cual sugiere una buena estequiometría del ZnS.

A continuación se muestra una tabla de los espesores medidos en nuestras muestras.

ESPESORES

	SISTEMA MONITOR	MEDIDO GOODMAN	MEDIDO TOLANSKY	PROGRAMA
MATERIAL				
MgF2	243	247	245	240
ZnS	114	117	125	118

TABLA 5.1 ESPESORES

El espesor físico esperado es aquel que debería tener la película de acuerdo con las mediciones del sistema monitor.

El espesor se calculó también a partir de la posición de los máximos y mínimos de la transmitancia, de acuerdo con un método utilizado por Goodman [18]. Los resultados se muestran en la segunda columna.

Para poder medir el espesor de las películas por el método interferométrico de haces múltiples (Tolansky) que se describió en el capítulo tres, fue necesario depositar, por el mismo método de evaporación, un escalón de aluminio sobre la película. Los resultados obtenidos por este método se encuentran en la tercera columna.

En la cuarta columna se muestran los espesores proporcionados por el programa donde se utilizó el modelo de osciladores.

Los errores en las mediciones descritas anteriormente son los siguientes: para el sistema monitor, considerando el error como la mitad de la mínima división del tornillo micrométrico del monocromador, el error sería de 2 nm y para el sistema interferométrico, la dispersión al promediar las mediciones fué de 4 nm.

Las diferencias entre los espesores del sistema monitor y los encontrados por los diferentes métodos utilizados se presentan en la Tabla 5.2.

MATERIAL	GOODMAN	TOLANSKY	OSCILADORES
MgF ₂	4 nm (1.6%)	2 nm (0.7%)	3 nm (1.3%)
ZnS	3 nm (2.6%)	11 nm (9.4%)	4 nm (3.5%)

TABLA 5.2 DIFERENCIAS DE LOS ESPESORES RESPECTO AL SISTEMA MONITOR.

Cualquier retraso o precipitación al suspender la evaporación, lo cual se hace manualmente, se traduce en un valor diferente del espesor de la película. Para

corregir esta fuente de error ya se trabaja en la automatización del proceso.

5.1.3 RESULTADOS DEL MODELO DE OSCILADORES

Utilizando el modelo de osciladores clásicos, se trató de reproducir las curvas experimentales $T(\omega)$. Los resultados obtenidos se muestran en las mismas figuras 5.1 y 5.2 .

Para lograr reproducir las curvas experimentales primero se utilizó un solo oscilador, con el cual ajustábamos una región de la curva. Después, con otro oscilador, se ajustó la región adyacente a la primera . Cuando se ajustó la segunda región , la primera quedaba desajustada teniendo que regresar a ajustarla nuevamente. El proceso se repitió con cada una de las regiones de la curva hasta lograr un ajuste general.

En la figura 5.5 se muestra como varía la curva teórica si se modifica un parámetro del modelo. Se toma como ejemplo un oscilador utilizado en el ajuste de la transmitancia del ZnS. Se mantienen fijos el

resto de los parámetros .

Para el MgF_2 fue necesario utilizar dos osciladores con las siguientes características:

$$\begin{aligned} S_1 &= 45 & W_1(\text{eV}) &= 11.5 & G_1 &= .001 \\ S_2 &= .13 & W_2(\text{eV}) &= .45 & G_2 &= .4 \\ \epsilon_\infty &= 1.35 \end{aligned}$$

Para el ZnS se utilizaron dos osciladores:

$$\begin{aligned} S_1 &= .9 & W_1(\text{eV}) &= 3.74 & G_1 &= .001 \\ S_2 &= .5 & W_2(\text{eV}) &= .535 & G_2 &= .5 \\ \epsilon_\infty &= 3.7 \end{aligned}$$

También se consideró el efecto producido por el sustrato. Para esto, fue necesario hacer primero un ajuste de la respuesta del sustrato ante la luz. Se utilizaron 2 osciladores para reproducir la dispersión del sustrato, cuyas características se muestran a continuación.

$$\begin{aligned} S_1 &= 0.3 & W_1(\text{eV}) &= 7.4 & G_1 &= 0.3 \\ S_2 &= 0.96 & W_2(\text{eV}) &= 0.55 & G_2 &= .5 \\ \epsilon_\infty &= 2.06 \end{aligned}$$

En las figuras 5.3 y 5.4 se muestra la dispersión de los índices de refracción obtenidos por medio del modelo de osciladores. Se obtuvieron muy buenos resultados en este aspecto también. Por ejemplo, en 600 nm. , los índices de refracción para el Zns y MgF2 fueron de 2.33 y 1.35 respectivamente, que son muy parecidos con los reportados por otros autores [19] (2.34 y 1.36 respectivamente) .

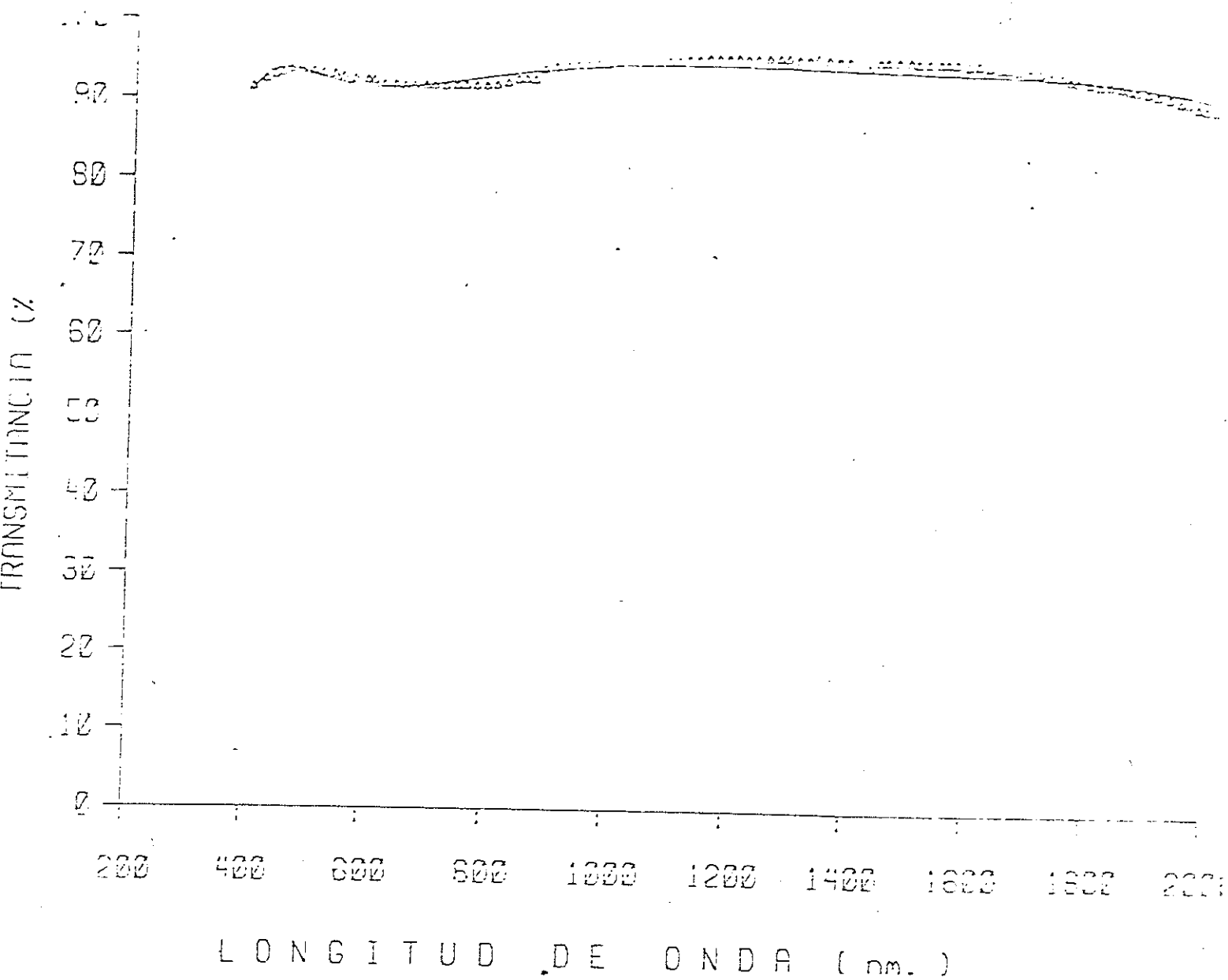


Figura 5.1 Transmitancia de MgF2

Curva continua: Datos calculados

Curva de triángulos: Datos experimentales

TRANSMITANCIA (%)

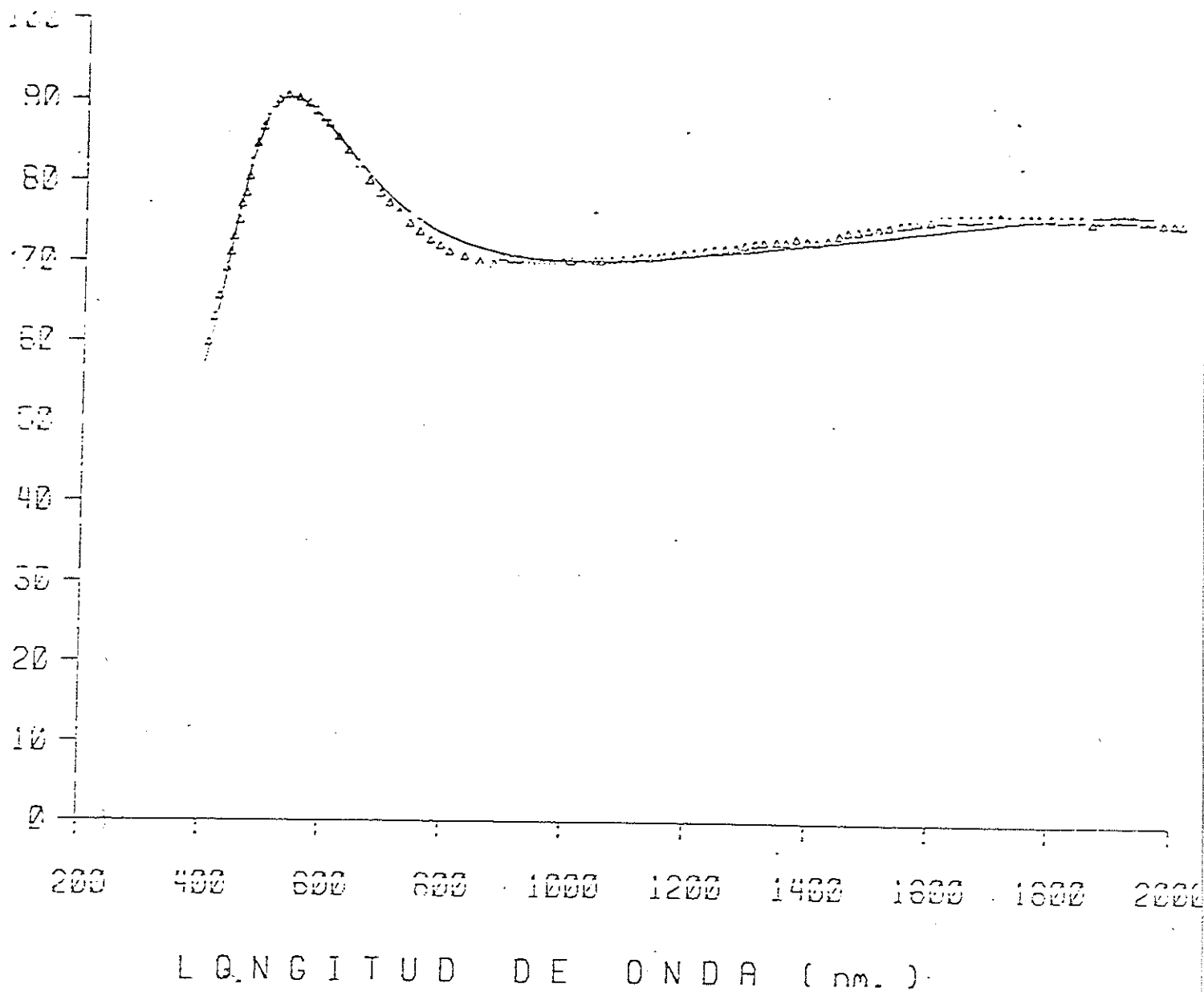


Figura 5.2 Transmitancia de ZnS
Curva continua: Datos calculados
Curva de triángulos: Datos experimentales

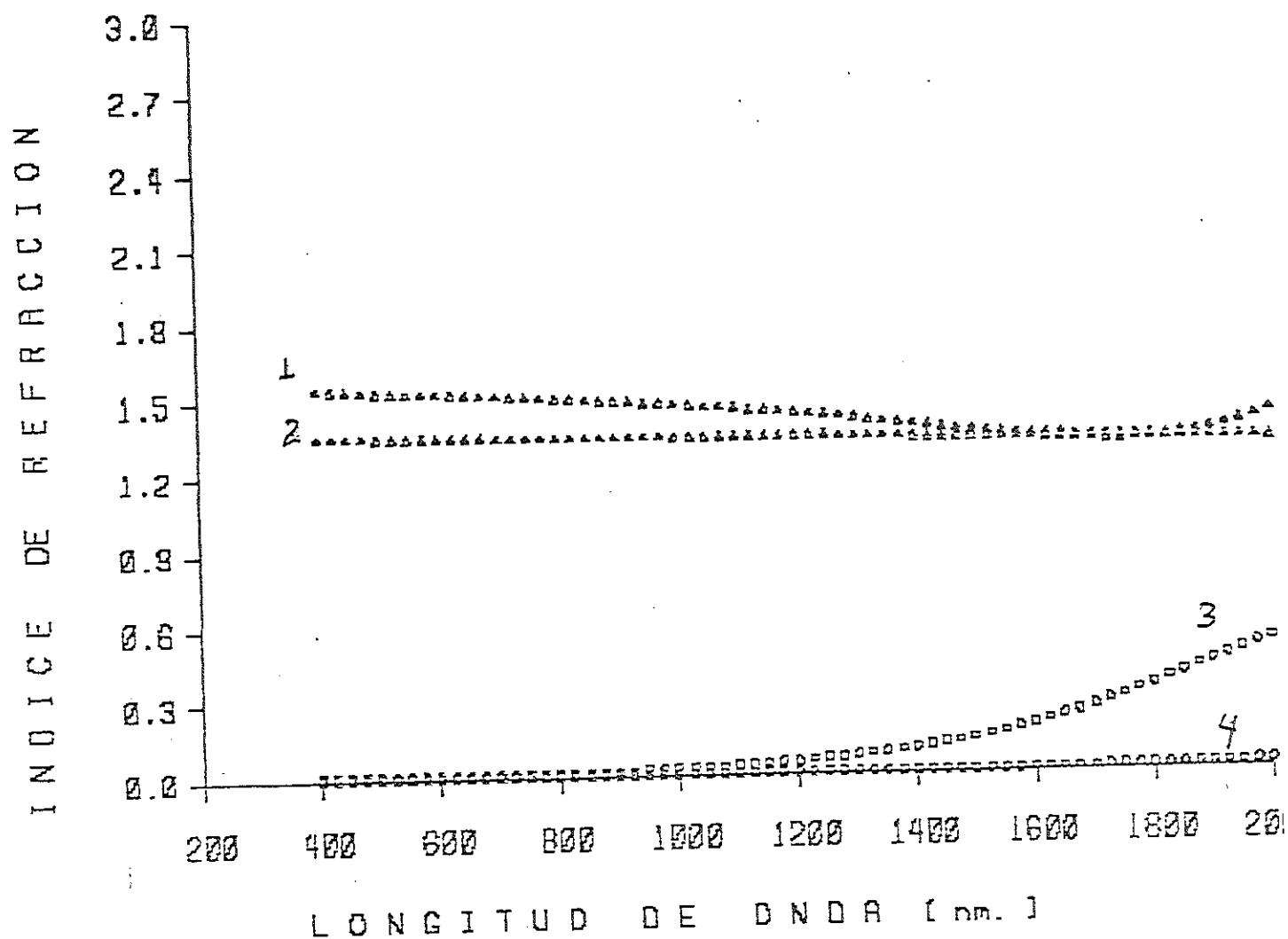


Figura 5.3 Dispersión del índice de refracción MgF₂

1. Parte Real sustrato
2. Parte real MgF₂
3. Parte imaginaria sustrato
4. Parte imaginaria MgF₂.

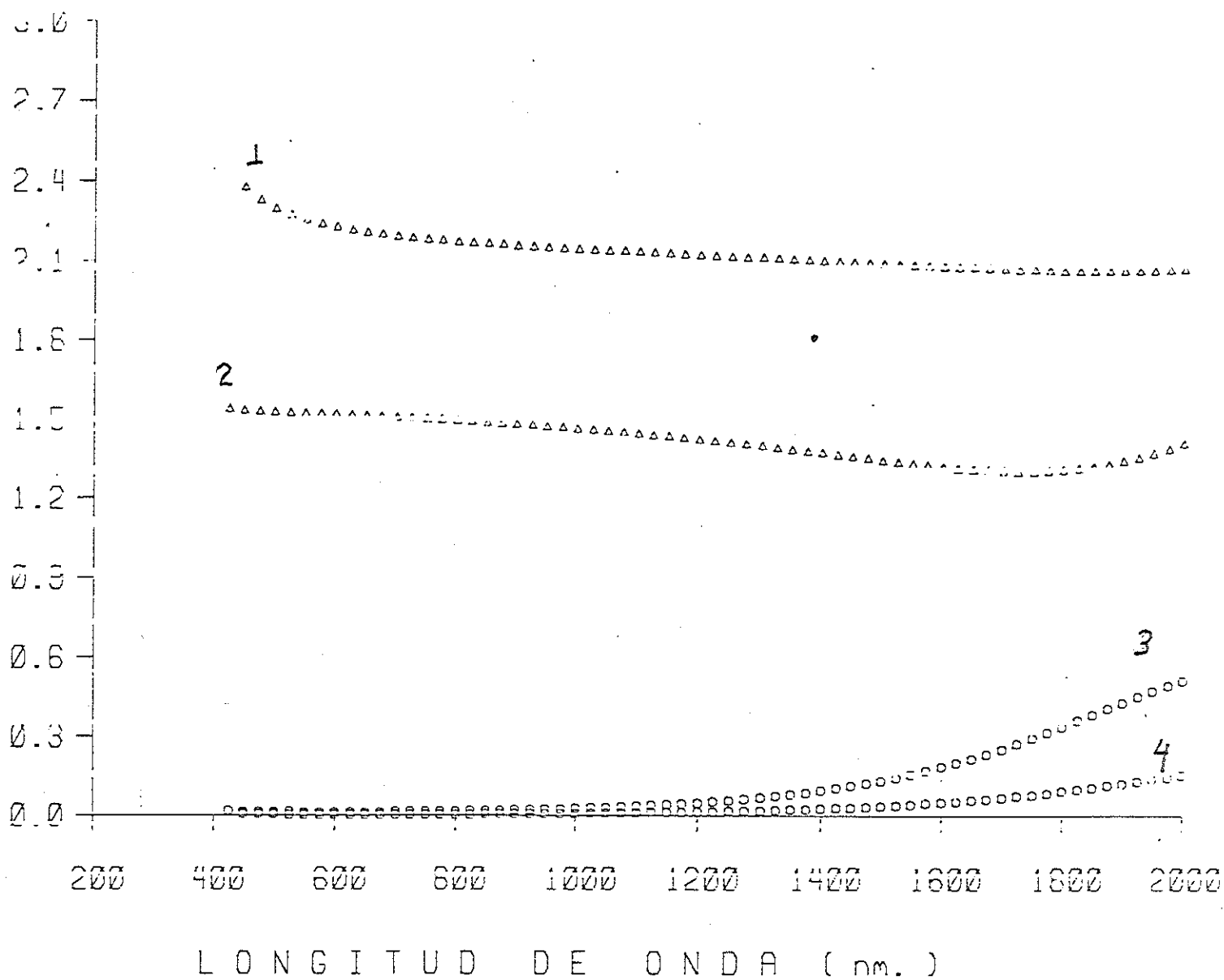


Figura 5.4 Dispersión del índice de refracción de ZnS

1. Parte real ZnS
2. Parte real sustrato
3. Parte imaginaria sustrato
4. Parte imaginaria ZnS

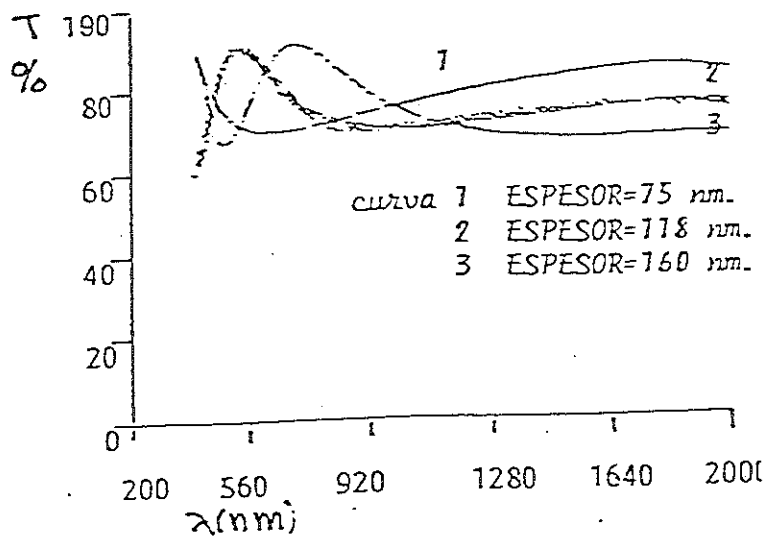
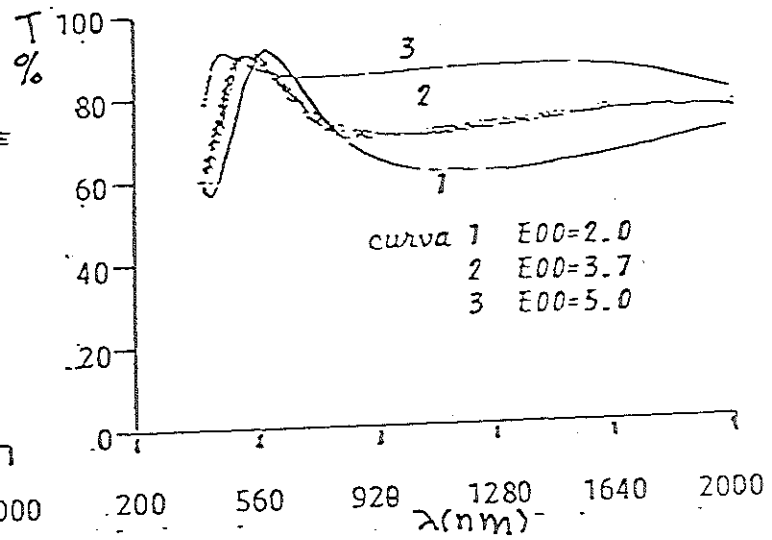
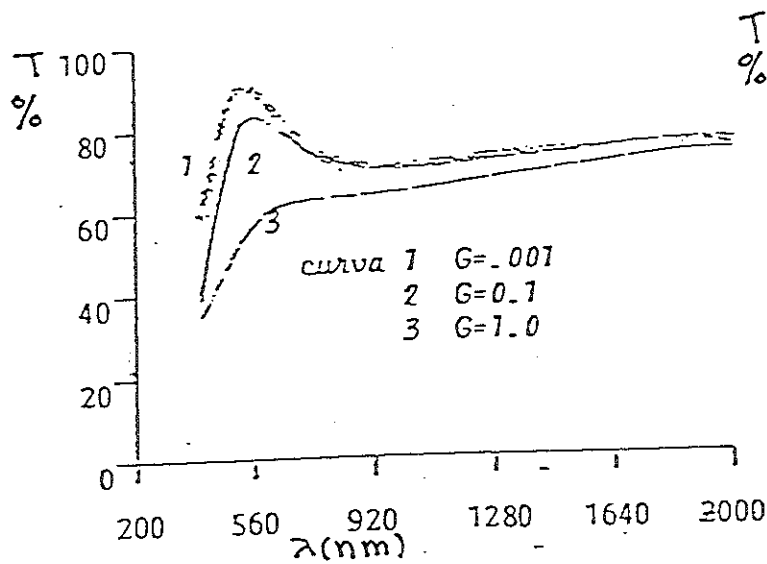
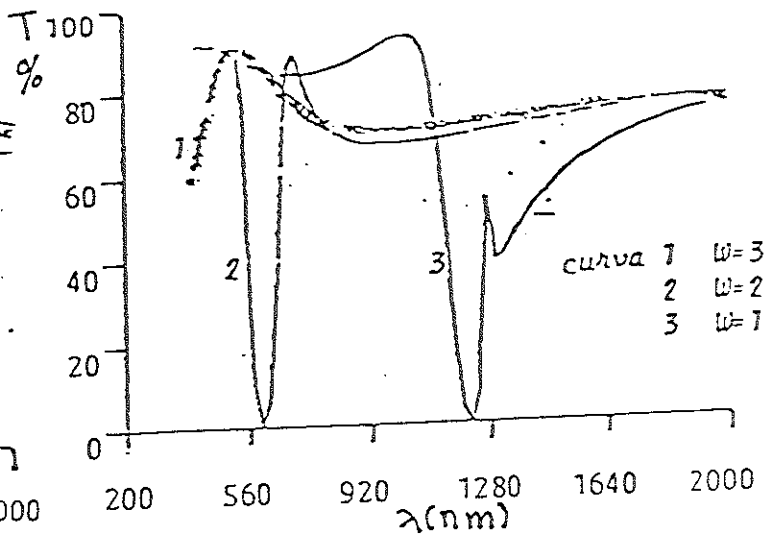
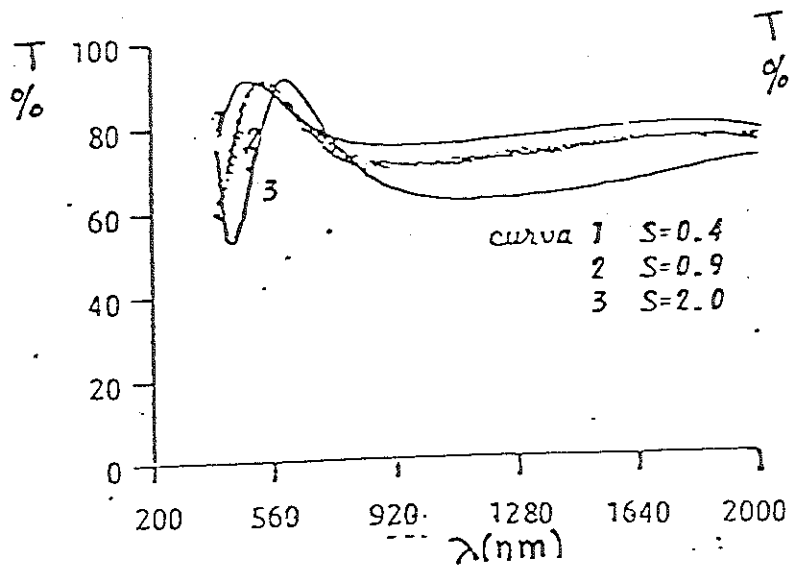


Figura 5.5
 VARIACION DE LOS PARAMETROS
 DE UN OSCILADOR

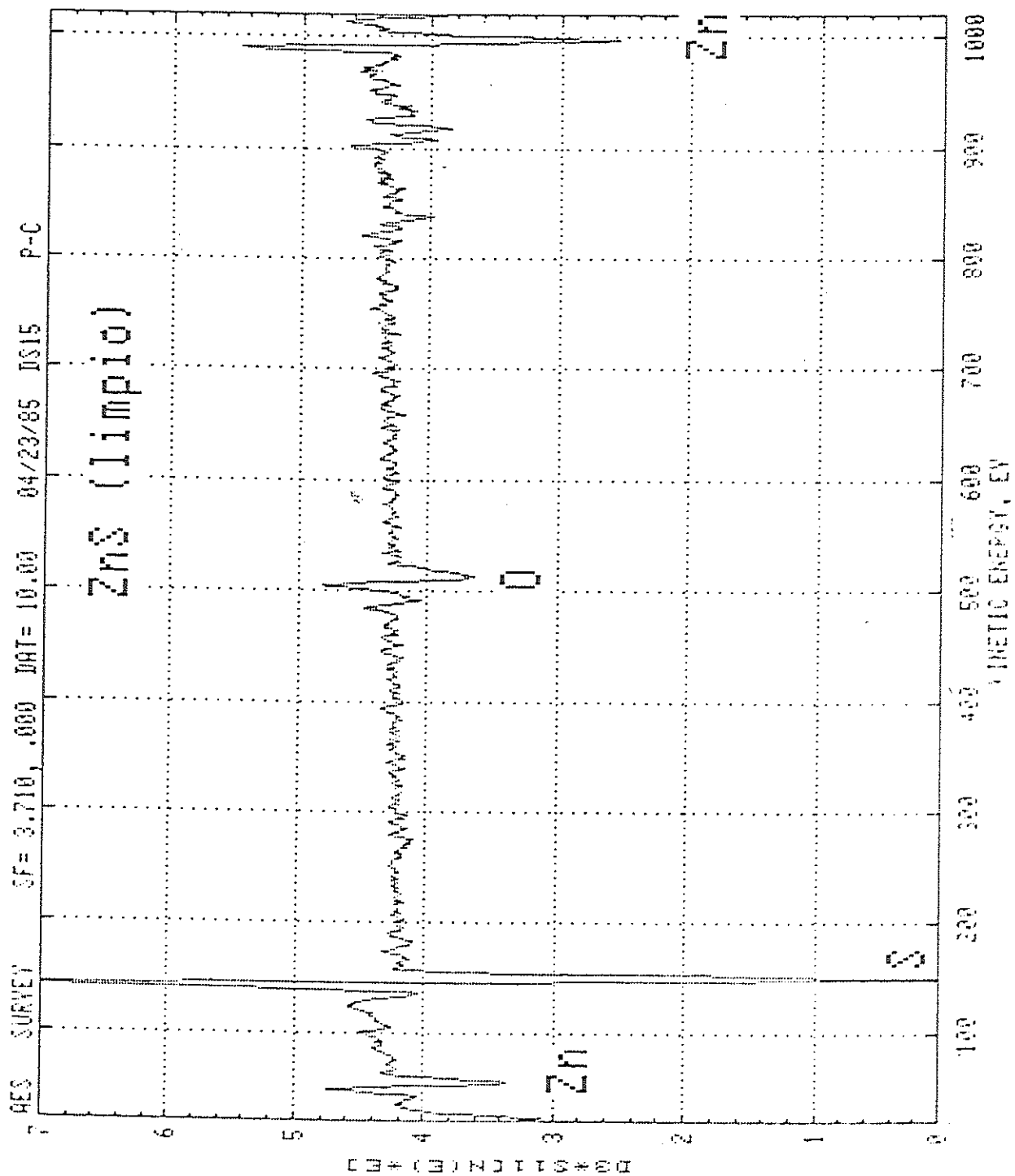


FIGURA 5.6 ESTEQUIOMETRIA DEL ZnS

5.2 ANALISIS DE LOS RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En las figuras 5.1 y 5.2 una comparación directa de las curvas teóricas y las experimentales. Tanto para el MgF, como para el ZnS, las curvas son muy semejantes en su mayor parte y en algunas partes, indistinguibles.

Por lo menos en la región espectral en que se trabajó (400-2000 nm), el modelo de osciladores, ofrece buenos resultados.

Se tenía información de la transmitancia de las películas desde los 200 nm, pero en ese intervalo se presentaron grandes dificultades, ya que los sustratos de vidrio absorben casi toda la luz y no es posible distinguir el efecto de la película, por lo que se optó por trabajar de los 400 nm en adelante.

En las figuras 5.3 y 5.4 se muestran las curvas de dispersión de las partes real e imaginaria del índice de refracción obtenidas por medio del modelo de osciladores. Las curvas que describen el comportamiento de los índices son razonablemente buenas; otros autores [19], han obtenido curvas de dispersión semejantes a las nuestras.

De la figura 5.5 se puede observar que al modificar un sólo parámetro, la curva teórica modifica su altura, su posición de máximos ó mínimos, o como en el caso del parámetro w , la estructura completa, esto es, los parámetros son dependientes entre sí.

Si se quiere utilizar el modelo de una manera rutinaria se tiene que desarrollar un programa que realice el ajuste por sí solo, a partir de parámetros iniciales. Se intentó utilizar un programa que realizara lo anterior en base a un ajuste de mínimos cuadrados [20], pero debido a la dependencia que existe entre los distintos parámetros no se obtuvieron buenos resultados.

El espesor proporcionado al programa debe ser cercano al real, este puede ser el obtenido en el sistema monitor de la evaporadora, o bien, el medido por interferometría o elipsometría. Este puede ser modificado ligeramente, dentro del error experimental, para que las curvas se ajusten. En la Tabla 5.2 se aprecia que el espesor proporcionado por el modelo es bastante bueno (1.3 % de error para MgF_2 y 3.5 % de error para ZnS), respecto al medido por el sistema monitor.

De la figura 5.5 se deducen las siguientes

relaciones, las cuales pueden ser útiles para cuando se necesite utilizar nuevamente el programa.

El valor del parámetro w debe corresponder a la localización de un mínimo de la curva de transmitancia experimental. El valor de w es el valor de una frecuencia de resonancia, por lo tanto, se espera una absorción de energía. No es necesario que el mínimo se encuentre en la región espectral en que se tienen datos experimentales, uno puede extrapolar la posición del mínimo siguiendo la trayectoria de la curva.

El valor del parámetro γ se determina por la anchura del mínimo de la región. Si existe un mínimo muy ancho, el valor de γ será grande, y en el caso opuesto, cuando el mínimo tenga una anchura media pequeño el valor de γ será muy pequeño, esto es, que el oscilador está menos amortiguado.

El valor de s , la intensidad del oscilador, depende entre otras cosas, del valor que tome la transmitancia en ese mínimo. Si el valor tomado es pequeño, el valor de s será grande. Esto se puede explicar si entendemos que una s pequeña significa un oscilador requiere de menos energía

para oscilar, por lo tanto absorbe poca energía y la transmitancia es alta.

El valor de ϵ determina la altura de la curva teórica. No interviene en la estructura de la curva de transmitancia, por lo cual, puede verse solamente como una constante de proporcionalidad.

Existen otros efectos secundarios al modificar un parámetro. Estos efectos se deben a la dependencia que existe entre todos los parámetros de los osciladores.

La interpretación física del modelo está aún en proceso de ser entendida, varios autores proponen diferentes aproximaciones en sus análisis, por ejemplo, Barker et al [21], quienes trabajaron con el modelo de osciladores en cristales de $\text{KMgF}_3\text{-KNiF}_3$ toman la frecuencia del oscilador como la frecuencia de un fonón óptico transversal. En otra publicación, Piriou et al [22], afirman que es necesario introducir más de un oscilador, ya que debido a la falta de armonía, existe acoplamientos entre los modos TO y TA.

En nuestro caso, tenemos que el valor de la energía del primer oscilador utilizado en el ajuste de la

transmitancia del ZnS (3.74 eV) es muy semejante al valor de la banda prohibida de dicho material (3.54 eV).

El valor de la energía del primer oscilador utilizado en el ajuste de la transmitancia del MgF (11.5 eV.), coincide razonablemente con los valores reportados para las frecuencias a las cuales el material deja de ser transparente, indicando la presencia de la banda prohibida, la cual, por tratarse de un dieléctrico, es de esperarse que sea grande.

Se realizó una investigación bibliográfica para encontrar la estructura de bandas del MgF, pero sin resultados positivos. Se encontró que la frecuencia de corte de dicho material se encuentra en 113 nm del espectro, punto muy cercano a la energía del oscilador de 11.5 eV (108 nm.).

De los resultados anteriores, se está suponiendo que la energía del oscilador que proporciona el mejor ajuste a las curvas experimentales corresponde con el umbral energético para las transiciones inter-banda del material estudiado.

Para poder apoyar la suposición anterior sería

deseable trabajar con materiales cuya estructura de bandas se encuentre bien definida, lo cual nos permitiría verificar nuestros resultados.

6 BIBLIOGRAFIA:

1.- Heavens O.S./Thin Films, London: Methuen and Science Paperbacks 1970

2.- Hetch and Zajac/ Optics, Mass.:Addison Wesley 1974

3.- Fowles G.R./Introduction to Modern Optics, N.Y.:Holt, Rinehart and Winston Inc. 1975

4.- Vossen J.L./Thin Film Process, N.Y.:Academic Press 1978

5.- Heavens O.S./Optical Propierties of Thin Solid Films, N.Y.: Dover Pub. Inc. 1965

6.- Tolansky S./Vaccum Deposition of Thin Films, N.Y.: Chapman and Hall LTD. 1970

7.- Hass G./Physics of Thin Films II, N.Y. Academic Press 1963

8.- Notas del Curso: Técnicas de Deposición de Películas Delgadas. Toluca, Oct. 1984

9.- King R.J., Downs M.J., Clapham P.B., Raine K.W. and Talim S.P./ A Comparison of Methods for Accurate Film Thickness Measurement: Division of Optical Metrology, National Physics.

10.- Hass G./Physics of Thin Film IV, N.Y.: Academic Press 1964

11.- James J.F./The Design of Optical Spectrometer, London:Chapman and Hall 1969

12.- Kittell C./Solid State Physics, N.Y.:Wiley and Sons 1974

13.- Abeles F./Optical Properties of Solids, Amsterdam:North Holland Publishing Co. 1975

14.- Dekker A./Solid State Physics, London:Mac Millan Press LTD 1975

15.- Garbony M./Optical Physics, N.Y.:Academic Press 1967

16.- Rivory J./Determination of the Optical Constants of Thin Films From Reflectance and Transmittance Measurements by

Curve-Fitting Procedure: Optics Communications. Vol 1, No. 7,
Feb. 1974

17.- Verleur H.W./Determination of Optical Constants
From Reflectance or Transmittance Measurements on Bulk
Crystals of Thin Films: Journal of the Optical Society of
America. Vol 58, No. 10 Oct. 1968

18.- Goodman A.M./Optical Interference Method for the
Approximate determination of Refractive Index and Thickness
of a Transparent Layer. Applied Optics. Vol 17, No. 17,
Sept. 1978

19.- Pelletier E., Roche P. et Vidal B./Determination
Automatique des Constantes Optiques et de L'epaisseur de
Couches Minces: Application aux Couches Dielectriques. Rev.
Optique, No. 6 1976

20.- Bevington P. R./ Data Reduction and Analysis for
the Physical Science: Mc Graw Hill Book Co. 1969

21.- Barker A. S., Ditzemberger J. A. , Guggenheim/
Long-Wavelength Optical Lattice Vibrations in Mixed
EMgF₃-KNiF₃ Crystals : Physical Rev. Vol. 175 , No. 3 ,
Nov. 1968

22.- Pirion B. and Cabannes F./ Validité de la méthode de Kramers-Kronig et application à la dispersion infrarouge de la magnésie: Optica Acta, Vol. 15, No. 3 1968

23.- Azzam and Bashara/ Ellipsometry and polarized light: North Holland Pub. Co. Amsterdam. 1977