

# L'el·lipsometria, una eina de caracterització òptica dels materials

Adolf Canillas,\* Josep Campmany,† Esther Pascual‡ i Enric Bertran§

## Introducció

El nom *el·lipsometria* va ser introduït l'any 1945 per Alexandre Rothen en un article publicat a *Review of Scientific Instruments*, titulat *The Ellipsometer, an Apparatus to Measure Thicknesses of Thin Films*. L'el·lipsometria, en el sentit més general, fa referència a la mesura del canvi de l'estat de polarització de la llum en reflectir-se en una superfície. Del resultat de la mesura el·lipsomètrica es poden obtenir les constants òptiques del material que origina la reflexió.

Les primeres experiències el·lipsomètriques daten del final del segle XIX; bàsicament, en aquestes experiències s'utilitzaven dos polaritzadors. Un, per tal de polaritzar la llum que es feia incidir sobre el material, i un altre, el qual s'anomena analitzador, que servia per determinar l'estat de polarització de la llum reflectida (Casas, 1980).

Tradicionalment, l'el·lipsometria ha estat utilitzada per determinar, per a una longitud d'ona fixa, el gruix i l'índex de refracció de capes primes en general. Els aparells que s'utilitzaven per fer aquesta mesura eren els anomenats *el·lipsòmetres d'anul·lació*, dels quals, més endavant, en descriurem els principis. Posteriorment, amb l'aplicació de sistemes informatitzats, es varen desenvolupar els el·lipsòmetres fotomètrics automàtics, que realitzaven la mesura el·lipsomètrica a la zona de l'espectre visible entre 1,4 eV i 0,6 eV. L'el·lipsometria es va aplicar aleshores a la caracterització de materials electrònics: control d'homogeneïtat d'òblies, exploració d'inhomogeneïtats en el camp de la implantació iònica, estudi de sistemes de multicapes i de capes no homogènies, etc.

Ja a l'inici de la dècada dels 80 van aparèixer els primers el·lipsòmetres que, acoblats a reactors de dipòsit de materials especialment provistos de finestres, permetien de seguir *in situ* el creixement de materials de capa fina: el·lipsòmetres de polaritzador rotatiu, d'analitzador rotatiu, i de fase modulada.

Els avantatges que presenta l'el·lipsometria respecte

d'altres tècniques de caracterització i anàlisi són, de primer, el caràcter no destructiu del mètode (quan la longitud d'ona i la intensitat de la llum s'escullen adequadament); de segon, la possibilitat d'acoblament a reactors de dipòsit per tal de caracteritzar materials *in situ* en les condicions reals de dipòsit (altes temperatures, baixes pressions, atmosferes reactives...); i, finalment, la possibilitat d'automatització completa del procediment d'adquisició de dades que permet de realitzar una anàlisi en temps real i, per tant, un control dels processos de dipòsit.

Tot això fa que l'el·lipsometria ofereixi, avui, un ampli ventall d'aplicacions que cobreix aspectes tan diferents com el control de processos en temps real, la caracterització fisicoquímica de superfícies i la caracterització òptica i microestructural de materials.

## El principi de l'el·lipsometria

La propagació d'ones planes en medis isòtrops absorbents es descriu mitjançant l'índex complex de refracció (Casas, 1980):

$$\bar{n} = n - jk,$$

sent  $j$  la unitat imaginària,  $n$  l'índex de refracció i  $k$  el coeficient d'extinció.

Si considerem la reflexió especular d'una ona plana lluminosa en incidència obliqua, podrem caracteritzar la radiació incident per un vector de camp elèctric que té un component paral·lel al pla d'incidència,

$$\vec{E}_p^i \cdot e^{j\omega t}$$

i un altre que és perpendicular a aquest pla,

$$\vec{E}_s^i \cdot e^{j\omega t},$$

(el pla d'incidència conté la normal a la superfície i els feixos incident, reflectit i refractat).

Per la seva banda, l'ona reflectida vindrà caracteritzada per un vector camp elèctric de components

$$\vec{E}_p^r \cdot e^{j\omega t}$$

i un altre que és perpendicular a aquest pla,

$$\vec{E}_s^r \cdot e^{j\omega t}.$$

Els components de l'ona reflectida estan relacionats amb els de l'ona incident mitjançant les expressions:

$$\vec{E}_p^r \cdot e^{j\omega t} = \bar{r}_p \cdot \vec{E}_p^i \cdot e^{j\omega t}$$

\*Adolf Canillas (Lleida, 1961) és professor titular del Departament de Física Aplicada i Electrònica de la UB.

†Josep Campmany (Gavà, 1966) és doctor en Ciències Físiques per la Universitat de Barcelona (1994) i actualment treballa al Laboratori del Síncrotró de Barcelona.

‡Esther Pascual (Barcelona, 1964) és professora titular del Departament de Física Aplicada i Electrònica de la UB.

§Enric Bertran (Reus, 1954) és catedràtic del Departament de Física Aplicada i Electrònica de la UB.

$$\overline{E}_s^r \cdot e^{j\omega t} = \overline{r}_s \cdot \overline{E}_s^i \cdot e^{j\omega t}$$

on  $\overline{r}_s$  i  $\overline{r}_p$  són, respectivament, els coeficients complexos de Fresnel perpendicular i paral·lel al pla d'incidència.

Aquests coeficients depenen de  $\omega$ , i per tant de la longitud d'ona de la llum incident i reflectida. Per a una longitud d'ona fixa, es poden expressar en funció dels angles d'incidència  $\overline{\Phi}_0$  i de refracció  $\overline{\Phi}_1$ , i dels índexs de refracció complexos dels medis on es propaguen les ones incidents i reflectides,  $\overline{n}_0$ , i refractada,  $\overline{n}_1$ :

$$\overline{r}_p = \frac{\overline{n}_1 \cos \overline{\Phi}_0 - \overline{n}_0 \cos \overline{\Phi}_1}{\overline{n}_0 \cos \overline{\Phi}_1 + \overline{n}_1 \cos \overline{\Phi}_0}, \quad (1)$$

$$\overline{r}_p = \frac{\overline{n}_0 \cos \overline{\Phi}_0 - \overline{n}_1 \cos \overline{\Phi}_1}{\overline{n}_0 \cos \overline{\Phi}_1 + \overline{n}_1 \cos \overline{\Phi}_0}. \quad (2)$$

Els coeficients de Fresnel són, doncs, el punt de relació entre les característiques dels materials que fan de medis en el fenomen de la reflexió, i les característiques de la llum que incideix i es reflecteix. Per caracteritzar els materials caldrà mesurar d'alguna manera la llum que incideix, la que es reflecteix i, a partir d'aquestes, els coeficients de Fresnel. Cal remarcar que tant els angles d'incidència i refracció com els índexs de refracció que apareixen en les anteriors relacions són, en general, quantitats complexes.

Per entendre què significa això, partim de la coneguda llei de refracció de Snell, que és un cas particular de les lleis de Fresnel. Segons aquesta llei, els angles d'incidència (i) i refracció (r) en medis no absorbents estan relacionats pels índexs de refracció,  $n_i$  i  $n_r$ :

$$n_i \sin \Theta_i = n_r \sin \Theta_r. \quad (3)$$

Aquesta relació també és empíricament vàlida quan algun dels dos medis, per exemple el segon, és absorbent. En aquest cas, en comptes de l'índex de refracció  $n_r$  cal emprar l'índex de refracció complex,  $\overline{n}_r = n_r - jk_r$ , on  $k_r$  és el coeficient d'extinció del segon medi. El coeficient d'extinció caracteritza quantitativament el medi absorbent: una intensitat de llum incident  $I_0$  de longitud d'ona  $\lambda$  disminueix a mesura que el travessa segons la llei exponencial  $I = I_0 e^{-4\pi k_r d/\lambda}$ , on  $d$  és la distància recorreguda. Segons la llei de Snell, doncs, per a incidència en medis absorbents des de medis no absorbents, el primer terme de l'equació (3) és real. Per tant, el segon terme també ho ha de ser. Ara bé, com que l'índex de refracció és complex, caldrà que el sinus de l'angle de refracció també sigui complex, i que en multiplicar-se anul·lin les seves parts imaginàries. La manera d'obtenir un valor complex de  $\sin \overline{\Theta}_r$  és considerant un angle  $\overline{\Theta}_r$  complex. Si considerem  $\overline{\Theta}_r = \alpha + j\beta$ , i aplicant les relacions entre les funcions trigonomètriques i les hiperbòliques, obtenim:

$$\begin{aligned} \sin \overline{\Theta}_r &= \sin(\alpha + j\beta) = \sin \alpha \cos(j\beta) + \\ &+ \cos \alpha \sin(j\beta) = \\ &= \sin \alpha \cosh \beta + j \cos \alpha \sinh \beta \end{aligned}$$

i, per tant, la llei de Snell per al cas en què el segon medi és absorbent resulta:

$$n_i \sin \Theta_i = n_r \sin \alpha \cosh \beta + k_r \cos \alpha \sinh \beta,$$

on  $\alpha$  i  $\beta$  estan relacionats mitjançant l'expressió:

$$k_r \sin \alpha \cosh \beta = n_r \cos \alpha \sinh \beta.$$

S'interpreta que  $\alpha$  és equivalent a l'angle de refracció en medis transparents, mentre que  $\beta$  està relacionat amb l'energia lluminosa que s'absorbeix. Les funcions trigonomètriques dels angles complexos en la llei de Snell i en les fórmules de Fresnel representen de forma compacta aquesta equivalència.

Tornant, després d'aquest aclariment, als coeficients de Fresnel, s'anomena *mesura el·lipsomètrica* la determinació del mòdul i la fase de la relació  $\overline{\rho}$  entre els coeficients:

$$\overline{\rho} = \frac{\overline{r}_p}{\overline{r}_s}. \quad (4)$$

Aquesta relació és un nombre complex, que generalment s'expressa en funció de dues quantitats angulars,  $\Psi$  i  $\Delta$ , que es defineixen a partir de la igualtat següent:

$$\overline{\rho} = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta}. \quad (5)$$

Així, l'objectiu de les mesures el·lipsomètriques és la determinació dels angles  $\Psi$  i  $\Delta$ . El primer angle,  $\Psi$ , és l'arctangent de la relació entre els mòduls dels coeficients de Fresnel, i el segon,  $\Delta$ , és el canvi de la diferència de fase de l'ona a la reflexió. El camp d'existència dels angles el·lipsomètrics és  $0 < \Psi < \pi/2$ , i  $0 < \Delta < 2\pi$ .

A partir de les relacions (2), (4) i (5), i suposant que els dos medis siguin semiinfnits, homogenis i de permeabilitat magnètica  $\mu = 1$ , i que la interfície entre aquests sigui abrupta, podem expressar la funció dielèctrica complexa del segon, per a cada longitud d'ona:

$$\overline{\epsilon} = \overline{n}_0^2 \sin^2 \overline{\Theta}_0 \left[ 1 + \tan^2 \overline{\Theta}_0 \left( \frac{1 - \overline{\rho}}{1 + \overline{\rho}} \right)^2 \right]. \quad (6)$$

Aquesta expressió permet, doncs, per al cas més senzill, de conèixer la funció dielèctrica del medi reflector a partir de la simple mesura dels angles el·lipsomètrics.

## Tipus d'el·lipsòmetres

### El·lipsòmetres d'anul·lació

La configuració instrumental el·lipsomètrica més senzilla correspon a la de l'el·lipsòmetre d'anul·lació manual. Aquest el·lipsòmetre està format, en la direcció del feix incident, per una font de llum monocromàtica, un polaritzador, una làmina de quart d'ona (anomenada compensador, l'efecte del qual és polaritzar el·lípticament la llum polaritzada linealment que li arriba) i la superfície reflectora. En la direcció del feix reflectit, hi ha un

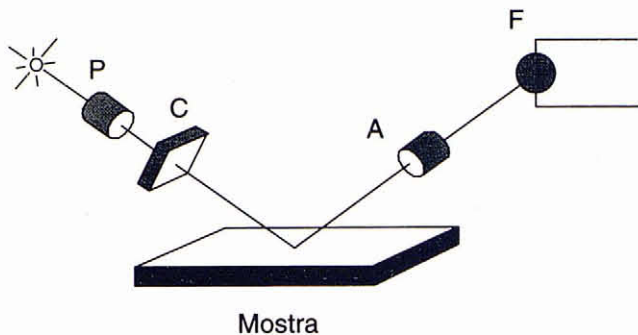


Figura 1: Disposició esquemàtica dels elements d'un el·lipsòmetre d'anul·lació. P: polaritzador, C: compensador, A: analitzador, F: fotodetector

altre polaritzador lineal (l'anàlitzador) i un fotodetector (usualment, un tub fotomultiplicador). L'esquema d'aquest el·lipsòmetre es pot veure a la figura 1.

Els angles el·lipsomètrics es determinen mitjançant l'ajust de l'angle azimutal del polaritzador i de l'anàlitzador, de manera que s'obtingui l'extinció de la llum que arriba al fotodetector. La combinació del conjunt polaritzador-compensador permet que el feix de llum que els travessa presenti una polarització el·líptica tal que després de la reflexió sobre la superfície de la mostra la polarització sigui lineal, i que per tant pugui ser extingida amb l'ajut de l'anàlitzador.

Matemàticament, a partir del formalisme de Jones (Azzam, 1989), per al qual cada element òptic del sistema de mesura s'expressa mitjançant una matriu  $2 \times 2$ , en què cada eix correspon als dos plans perpendicular i paral·lel al pla d'incidència, es troba una relació entre les orientacions del polaritzador i l'anàlitzador i els angles el·lipsomètrics.

El principal problema que presenten aquest tipus d'el·lipsòmetres és la seva lentitud: per obtenir manualment les orientacions del polaritzador i l'anàlitzador que anul·len la llum que arriba al fotodetector cal, com a mínim, un minut. No obstant aquest desavantatge, els el·lipsòmetres d'anul·lació manual presenten una gran acceptació en l'àmbit industrial, a causa de la seva senzillesa d'equipament, simplicitat de càlcul i baix preu.

L'aparició dels sistemes informàtics va permetre d'automatitzar els el·lipsòmetres d'anul·lació. Així, es van incorporar motors controlats per ordinador i accionats per un senyal de control derivat de la sortida del detector per tal de girar el polaritzador i l'anàlitzador. D'aquesta manera es va poder reduir el temps de mesura en un factor de cent, fins a arribar a un temps de l'ordre del segon.

Avui en dia, els el·lipsòmetres més sofisticats d'aquest tipus utilitzen cèl·lules de Faraday o cèl·lules de Pockels. La funció d'aquests dispositius òptics, situats després del polaritzador i abans de l'anàlitzador (en el sentit

de la llum), és permetre el gir de l'eix de polarització del sistema polaritzador+cèl·lula amb només l'aplicació d'un camp magnètic (Faraday) o elèctric (Pockels). La relació entre les intensitats d'aquests camps necessàries per girar la polarització depèn dels angles el·lipsomètrics de la mostra. El temps de mesura d'aquests instruments és de l'ordre del mil·lisegon.

Paral·lelament al desenvolupament dels el·lipsòmetres d'anul·lació, s'han desenvolupat els de tipus fotomètric que determinen l'estat de polarització mitjançant la mesura directa de la intensitat de llum que arriba al fotodetector. La major part d'aquests el·lipsòmetres són espectroscòpics i utilitzen xarxes de difracció com a element dispersiu, tot cobrint el rang de l'ultraviolat visible. Dins d'aquest grup, cal citar els dos més populars: els d'anàlitzador rotatiu (RAE, de *rotating analyzer ellipsometer*) i els de fase modulada (PME, de *phase-modulated ellipsometer*).

### El·lipsòmetres d'anàlitzador rotatiu

L'el·lipsòmetre d'anàlitzador rotatiu utilitza la variació de la intensitat de la llum que travessa el sistema òptic d'acord amb l'angle azimutal  $\Theta$  de l'anàlitzador per determinar els angles el·lipsomètrics  $\Psi$  i  $\Delta$ .

La disposició dels elements òptics és similar a la dels el·lipsòmetres d'anul·lació, és a dir, polaritzador-compensador-mostra-anàlitzador; atès que per a aquest tipus d'el·lipsòmetres el compensador no és essencial, alguns fan servir la configuració més simplificada polaritzador-mostra-anàlitzador (vegeu la figura 2). La característica principal d'aquests el·lipsòmetres ve donada per la rotació de l'anàlitzador, que gira al voltant de l'eix òptic amb una velocitat angular  $\omega$ , constant. Els altres elements òptics tenen una orientació fixa.

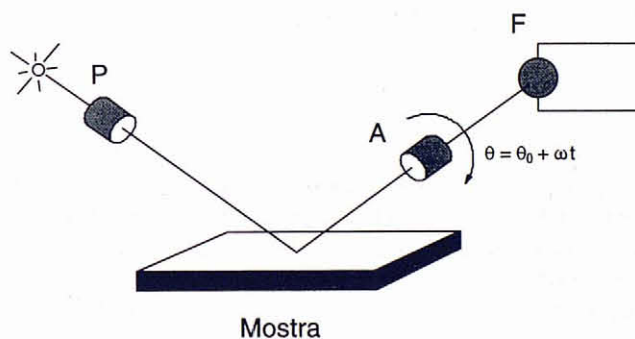


Figura 2: Disposició esquemàtica dels elements d'un el·lipsòmetre d'anàlitzador rotatiu. P: polaritzador, A: analitzador, F: fotodetector

En aquest cas, mitjançant el formalisme de Jones, es pot relacionar la intensitat de llum recollida pel fotodetector amb els angles el·lipsomètrics de la mostra, l'angle azimutal del polaritzador, l'angle  $\Theta_0$  de l'anàlitzador i la freqüència angular de gir  $\omega$ . Tenint en compte que

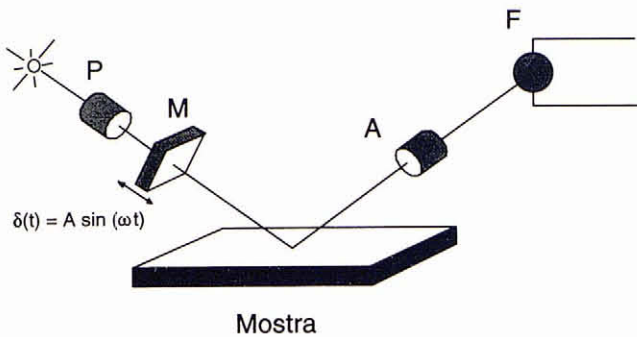


Figura 3: Disposició esquemàtica dels elements de l'el·lipsòmetre de modulació de fase. P: polaritzador, M: modulador, A: analitzador, F: fotodetector

l'evolució d'aquesta intensitat lluminosa amb el temps és una funció periòdica, amb un període  $T = 2\pi/\omega$ , es conclou que els coeficients de l'expansió de Fourier d'aquesta funció estan relacionats amb els angles el·lipsomètrics.

### El·lipsòmetres de fase modulada

El principi de funcionament d'aquests el·lipsòmetres consisteix a modular l'estat de polarització de la llum incident mitjançant un element birefringent (l'anomenat *modulador fotoelàstic*) que produeix un desfasament entre els components paral·lel i perpendicular del camp incident  $\delta(t) = A \sin(\omega t)$ . La configuració usual es mostra a la figura 3: polaritzador-modulador-mostra-analitzador. Tots els elements tenen una orientació fixa durant la mesura. No hi ha moviments mecànics del sistema.

En aquest cas, també podem relacionar, mitjançant el formalisme de Jones, les orientacions del polaritzador i analitzador, la freqüència angular  $\omega$ , l'amplitud  $A$  i els angles el·lipsomètrics amb els coeficients de l'expansió de Fourier de la intensitat de sortida en funció del temps. Amb només els tres primers components podem determinar  $\Psi$  i  $\Delta$  si coneixem tota la resta de paràmetres.

Com a principals avantatges dels el·lipsòmetres de fase modulada en destaquen dos: l'absència de moviment dels elements òptics, ja que tots són fixos, i la gran velocitat d'adquisició de dades, que els fa especialment adients per a l'estudi *in situ* i en temps real dels processos de creixement de materials de capa fina.

### El·lipsòmetres d'infraroig

En els darrers anys s'ha aconseguit estendre el domini espectral cap a l'infraroig (IR). Els primers models desenvolupats incorporaven xarxes de difracció com a element dispersiu i, com a conseqüència, la intensitat lluminosa que incidia en el detector era feble. Per augmentar la sensibilitat de la mesura es van proposar dues alternatives: o bé utilitzar fonts més intenses, com ara un arc de plasma, o bé substituir la xarxa de difracció per un

interferòmetre de Michelson, i així aprofitar els avantatges de l'espectroscòpia de la transformada de Fourier (FT), àmpliament aplicada als espectròmetres infrarojos FT-IR. Sobre la base de la segona alternativa s'han dissenyat el·lipsòmetres FT-IR basats en la configuració PME.

En aquest tipus d'el·lipsòmetres, el feix lluminós incident prové d'un espectròmetre IR comercial que inclou una font IR i un interferòmetre de Michelson. L'espectròmetre proporciona un feix paral·lel de llum IR que es focalitza sobre la superfície de la mostra. Abans d'incidir sobre la mostra, el feix travessa un polaritzador i el modulador fotoelàstic. El feix reflectit travessa un segon polaritzador i és focalitzat sobre el detector IR. Tots els elements òptics i la mostra estan ubicats en compartiments estancs per evitar les absorcions de l'aigua i del  $\text{CO}_2$ . En aquesta configuració el rang espectral de l'el·lipsòmetre va des de 900 fins a  $4.000 \text{ cm}^{-1}$ .

A partir de l'interferograma mesurat s'obtenen, amb el mateix formalisme que els el·lipsòmetres PME en el rang visible ultraviolat, els interferogrames corresponents als tres primers coeficients de l'expansió de Fourier, dels quals s'extreu el valor dels angles el·lipsomètrics a l'infraroig.

Usualment, en el·lipsometria d'infraroigs no es treballa amb  $\bar{\rho}$ , sinó amb la densitat òptica del material,  $D$ , definida com:

$$D = \log \left( \frac{\bar{\rho}_s}{\bar{\rho}} \right) \quad (7)$$

on  $\bar{\rho}_s$  és la relació de coeficients de reflexió per al substrat

### Caracterització dels materials. Modelització de la funció dielèctrica

Hem vist per l'expressió (6) que la mesura dels angles el·lipsomètrics d'un material permetia d'obtenir-ne la resposta dielèctrica. La resposta dielèctrica macroscòpica,  $\bar{\epsilon}$ , d'un material està íntimament lligada a la seva microestructura. Per a un material homogeni, la principal contribució al valor de  $\bar{\epsilon}$  en el rang espectral comprès entre el visible i l'ultraviolat proper prové de la polaritzabilitat electrònica, mentre que en el rang espectral infraroig la contribució prové de la polarització iònica (Albella, 1989). Totes dues depenen de la natura dels àtoms constituents del material, del tipus d'enllaç (ordre local), de la densitat, i de l'existència o no d'ordre a llarg abast.

Per a un medi heterogeni, la resposta dielèctrica dependrà, a més de les respostes particulars dels medis constituents, de la forma en què aquests medis s'entremesclen per formar el medi compost. També dependrà de l'estructura macroscòpica en què se'ns presenti la mostra, com per exemple si els medis constituents estan apilats formant diverses capes o

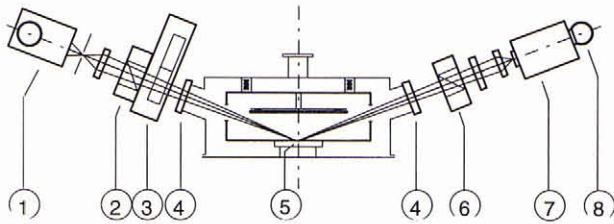


Figura 4: El·lipsòmetre de llum modulada acoblat a un reactor de dipòsit: 1) làmpada, 2) polaritzador, 3) modulador, 4) finestres, 5) mostra, 6) analitzador, 7) monocromador, 8) fotomultiplicador

bé formen una única capa que es pot considerar macroscòpicament uniforme.

Per tal de modelitzar la resposta dielèctrica dels medis heterogenis s'han proposat una sèrie de teories basades en el fet de considerar el medi compost com un medi efectiu homogeni, de forma que es puguin deduir les propietats dielèctriques fent una mena de mitjana de les propietats dels diferents constituents. La principal condició que exigeixen aquestes teories és que el medi sigui una barreja física, és a dir, que les propietats dels diversos materials o capes que formen la barreja siguin iguals a les propietats dels mateixos materials en estat pur. Aquesta condició implica que els grànuls o inclusions que formen el medi heterogeni han de ser prou grans perquè conceptes mesoscòpics com "constant dielèctrica", "conductivitat" o "permeabilitat" tinguin sentit, la qual cosa imposa uns certs límits per a la seva grandària. La utilització de l'aproximació quasiestàtica en les teories del medi efectiu (la longitud d'ona  $\lambda$  de la llum es considera infinita) ens limita la dimensió màxima de les inclusions a valors inferiors a  $0,1\lambda$ ; més enllà d'aquest límit, les inclusions difondran la llum, per la qual cosa no podem considerar el medi com a homogeni. El límit inferior per a la dimensió de les inclusions està determinat per la quantitat mínima de material necessari perquè la inclusió tingui la funció dielèctrica corresponent al material volúmic. Aquesta dimensió, que depèn de la natura del material, encara no ha estat ben determinada. Els valors estimats per als límits inferiors són de prop d'alguns nanòmetres.

Generalment, el material a caracteritzar no es presenta en forma massiva, sinó formant una pel·lícula o capa adherida a un substrat, o bé en forma de multicapes. L'expressió (6) permet d'obtenir el valor del quocient  $\bar{\rho}$  de tota l'estructura, que anomenem quocient *equivalent*,  $\langle \bar{\rho} \rangle$ . La teoria de multicapes permet de relacionar els gruixos i constants dielèctriques de cada capa amb  $\langle \bar{\rho} \rangle$ . Les condicions principals que requereix l'aplicació d'un model de multicapes són l'homogeneïtat interna de cada capa i l'existència d'interfícies planoparalelles entre aquestes. La modelit-

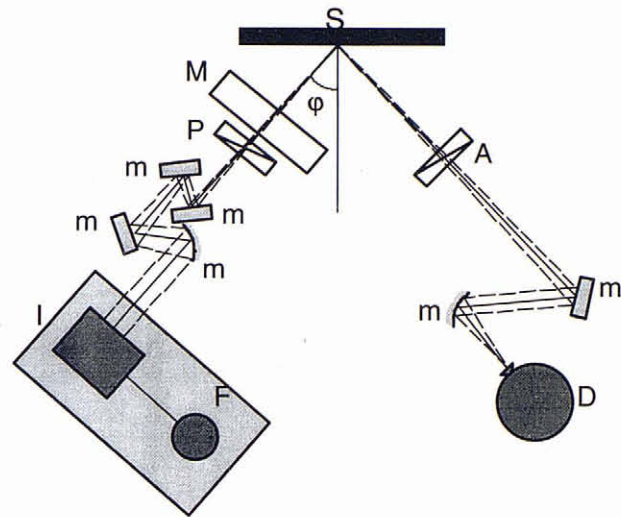


Figura 5: Sistema òptic de l'el·lipsòmetre FT-IR de fase modulada. F: font, I: interferòmetre de Michelson, P: polaritzador, M: modulador, S: mostra, A: analitzador, D: detector, m: miralls

zació dels fenòmens dinàmics, com el creixement d'un material o el seu gravat, es pot realitzar en utilitzar la teoria de multicapes amb capes de gruix variable amb el temps. D'aquesta manera el paràmetre a ajustar no és el gruix de la capa sinó la seva velocitat de creixement o decreixement. L'aplicació d'aquesta teoria permet de caracteritzar estructuralment apilaments de diverses capes primes.

La combinació de les teories de multicapes i de medis efectius permet de caracteritzar la morfologia dels materials (rugositat, estructures columnars o granulars, porositat, interfícies abruptes o esteses, etc.). Per exemple, per determinar la constant dielèctrica equivalent de medis superficialment rugosos, el material es modelitza en dues capes, una inferior que representa el material massiu i una superior composta del propi material i una fracció de buit determinada.

Una altra interpretació de les dades el·lipsomètriques, per a materials opacs, ve a partir de diverses teories que relacionen l'estructura de bandes d'un material i el seu paràmetre més característic, l'energia de la banda prohibida, amb la forma del front d'absorció lluminosa, que es pot mesurar el·lipsomètricament. En materials amorfs, la teoria més utilitzada és la de Tauc, que permet de modelitzar la constant dielèctrica dels materials en la zona de forta absorció. Per als materials cristal·lins, s'utilitzen diferents models de densitat de defectes i forma de les bandes. L'aplicació de la teoria proporciona informació sobre les propietats electròniques dels materials.

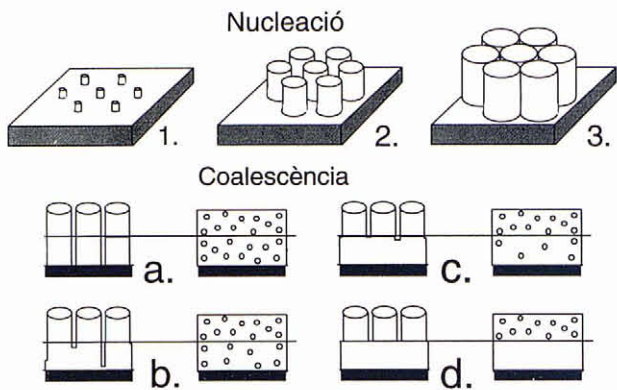


Figura 6: Model de nucleació del a-Si:H sobre un substrat pla, i model de coalescència de les estructures cilíndriques que donaran lloc a la capa massiva

## Exemples d'aplicació

A les figures 4 i 5 presentem esquemàticament dos dels el·lipsòmetres que hi ha al Laboratori de Física de Capes Fines de la Universitat de Barcelona, amb els quals s'han realitzat els exemples que a continuació descriurem.

### Creixement del silici amorf hidrogenat

El silici amorf hidrogenat és un material semiconductor que ha adquirit especial rellevància dintre dels dispositius de capa prima. Entre les tècniques utilitzades per obtenir aquest material destaquen els dipòsits assistits per plasma; en aquests, els ions i components reactius del plasma, produïts en descompondre's el gas silà i els gasos dopadors, es dipositen sobre substrats a temperatures entre 200°C i 400°C. L'el·lipsometria *in situ* en temps real ha permès de realitzar importants estudis del creixement del a-Si:H, tant des del punt de vista fonamental com des del punt de vista de les aplicacions.

Un dels estudis realitzats amb el·lipsometria en temps real ha permès d'elaborar un model de nucleació i coalescència que evidencia els mecanismes de formació de la interfície substrat/capa i el creixement posterior de la capa sobre substrats amb poca rugositat superficial. Les figures 6 i 7 mostren, respectivament, aquest model i un exemple de trajectòria el·lipsomètrica en temps real amb l'ajust obtingut.

Bàsicament, el model de la figura 6 combina la teoria de medi efectiu (que dona compte de la barreja en volum de cilindres de a-Si:H i buit), amb la teoria de multicapes (que dona compte de la superposició de capes diferents de silici amorf), i modelitza les etapes inicials del creixement. Assajant, per exemple, les fraccions volumètriques determinades per barreges de cilindres, esferes, piràmides, etc. amb buit, es pot concloure que el model de nucleació cilíndrica és el més senzill que dona compte dels resultats experimentals, en forma de pa-

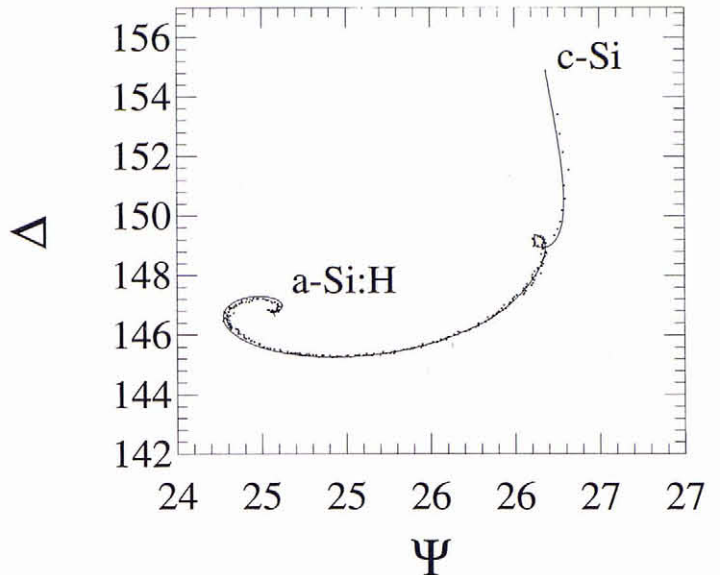


Figura 7: Exemple de trajectòria el·lipsomètrica en temps real (punts) mesurada amb fotons de 3,4 eV i ajust efectuat (línia contínua) amb el model mostrat a la figura 6

rells d'angles el·lipsomètrics, representats a la figura 7. Pel que fa a l'etapa de coalescència, aquesta modelitza la velocitat de decreixement de la fracció volumètrica de buit, que passa, de la determinada per a la geometria cilíndrica, al valor del material massiu.

La trajectòria dels angles el·lipsomètrics mostrada a la figura 7 és el resultat de realitzar 1.000 mesures de la magnitud  $\langle \bar{\rho} \rangle$  fetes una cada 1,5 segons. La trajectòria representada en el pla ( $\Psi$ ,  $\Delta$ ) parteix del punt corresponent al substrat de silici cristallí (c-Si) i evoluciona fins a un punt final anomenat "de convergència", que correspon als angles el·lipsomètrics de la capa (a-Si:H) quan aquesta esdevé un medi semiinfinit per a la longitud d'ona utilitzada.

### Estructura del carboni amorf hidrogenat

El carboni és un altre dels elements semiconductors de la taula periòdica. En la seva forma natural, es pot presentar, en estat pur, bé en forma de diamant (àtoms de carboni enllaçats covalentment amb hibridació  $sp^3$ ), bé en forma de grafit (àtoms enllaçats covalentment amb hibridació  $sp^2$ ). Cadascuna d'aquestes formes presenta propietats molt diferents. Per a aplicacions industrials, és molt interessant obtenir capes de carboni enllaçat en forma de diamant, especialment per aprofitar-ne la duresa en forma de recobriment d'eines de tall, però l'obtenció d'aquestes capes presenta un alt cost i problemes tecnològics encara avui no superats. Una opció més factible i barata són els recobriments de carboni amorf. Aquest material, obtingut per dipòsit assistit per plasma a partir d'una mescla de metà i hidrogen, es pot descriure, en general, com una mescla de fases gràfítica

(hibridació  $sp^2$ ) i de diamant (hibridació  $sp^3$ ). Les seves propietats òptiques, elèctriques, mecàniques i químiques depenen fortament de la proporció entre les dues fases. A més, els carbonis de la fase grafitica es presenten en forma d'agrupaments d'anells tancats. La concentració d'aquests anells per unitat de volum ens informará de la proporció de cadascuna de les dues fases.

L'el·lipsometria es pot utilitzar per optimitzar els paràmetres tecnològics d'obtenció del material (pressió, potència, temperatura de substrat, composició de la mescla gasosa, flux), minimitzant la presència de la fase grafitica. Com a exemple, presentem els resultats d'un estudi el·lipsomètric del a-C:H realitzat a partir de models electrònics. Mitjançant l'el·lipsometria s'ha determinat l'energia de la banda prohibida dels materials, i després, s'ha relacionat el valor d'aquesta amb les propietats químiques del material. Així, es va poder determinar la contribució de la fase grafitica a cada mostra (més exactament, el nombre d'anells grafitics) a partir d'una simple mesura òptica. A les figures 8 i 9 presentem l'evolució del nombre d'anells d'aquests agrupaments en funció de dos paràmetres tecnològics: la temperatura de substrat i la composició de la mescla gasosa precursora. Està clar que el carboni amorf més adient per a recobriments d'eines de tall s'obté a baixes temperatures i a altes concentracions d'hidrogen a la mescla precursora.

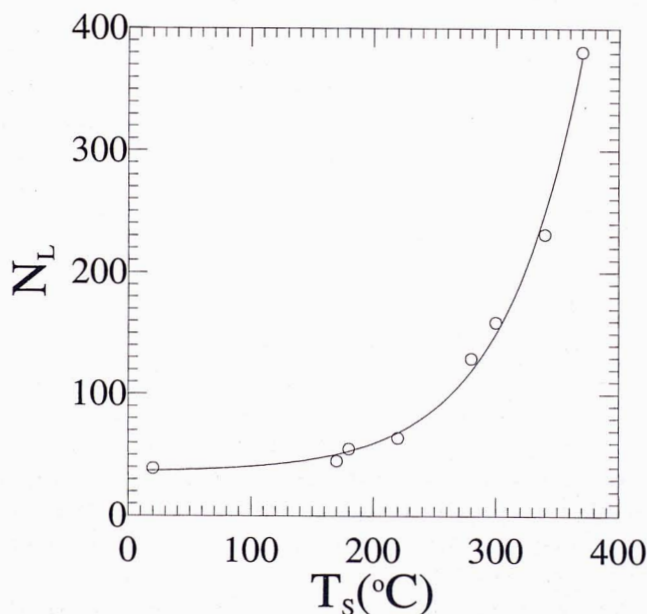


Figura 8: Variació del nombre d'anells ( $N_L$ ) en els agrupaments grafitics respecte a la temperatura del substrat en el procés de dipòsit de la capa de a-C:H

### L'hidrogen en l'oxinitrur de silici transparent

Els materials dielèctrics transparents tenen molt d'interès en aplicacions òptiques i electròniques. En les

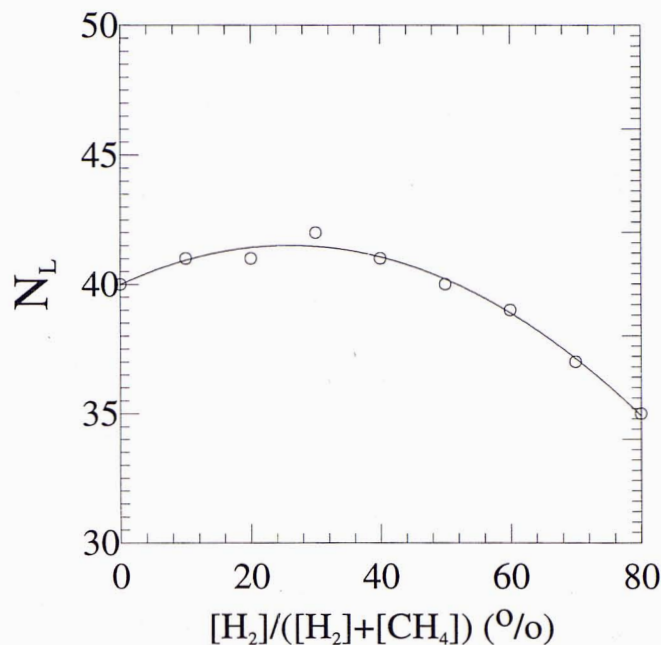


Figura 9: Variació del nombre d'anells ( $N_L$ ) en els agrupaments grafitics amb la composició de la mescla gasosa a partir de la qual es diposita el a-C:H

primeres, la superposició de capes de diferent índex de refracció s'utilitza com a recobriments antireflector en vidres. En les segones, els dielèctrics se solen utilitzar com a recobriments passivants de dispositius electrònics i com a capes aïllants en transistors d'efecte de camp. Els oxinitrurs de silici amorfs són una gamma de materials de composicions diverses ( $a-SiO_xN_y:H$ ), les quals estan entre el silici amorf ( $x = y = 0$ ), el diòxid de silici ( $x = 2, y = 0$ ) i el nitrur de silici ( $x = 0, y = 4/3$ ). Especial interès tenen els oxinitrurs situats entre el  $SiO_2$  i el  $Si_3N_4$ , amb composicions sobre la línia  $2x + 3y = 4$ , que són transparents i tenen propietats elèctriques i òptiques entre el diòxid de silici i el nitrur de silici.

Una de les maneres d'obtenir aquests materials és mitjançant el dipòsit assistit per plasma, a partir de barreges de gasos  $NH_3$ ,  $N_2O$  i  $SiH_4$ . Tot i això, els oxinitrurs dipositats presenten una certa porositat i un contingut d'hidrogen elevat. Mitjançant mesures d'el·lipsometria s'ha pogut relacionar la porositat de les mostres amb la presència d'àtoms d'hidrogen enllaçats, que es determinen mitjançant tècniques d'absorció infraroja. L'existència d'aquesta relació demostra que, en aquests materials, l'hidrogen s'ubica preferentment en les microcavitats del material. Per a la determinació de la porositat del material s'ha utilitzat un model de medis efectius, en què l'oxinitrur es considera una mescla de diòxid de silici, nitrur de silici i buit. La fracció volúmica d'aquest darrer component és la que ens indica la porositat del material. Paral·lelament, aquest model ha permès

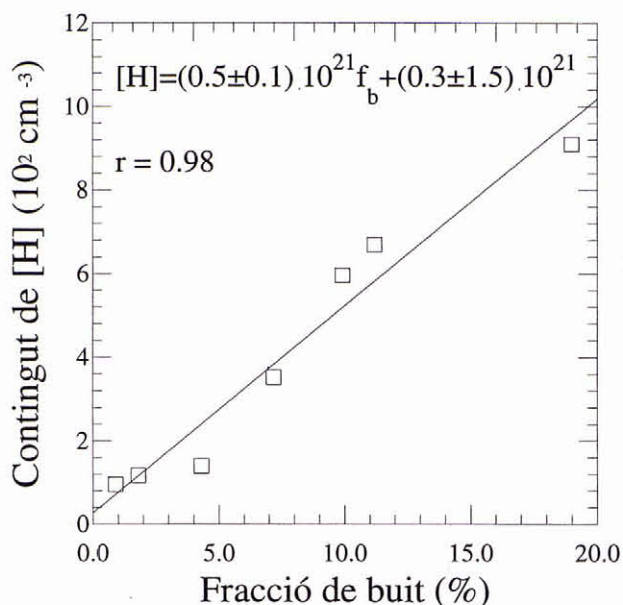


Figura 10: Correlació entre fracció volúmica de buit (porositat) i concentració d'hidrogen en mostres d'oxinitrur de silici amorf ( $a\text{-SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ ) amb composicions sobre la línia  $x + 3y/2 = 2$

de calcular la composició  $x, y$  de les mostres d'oxinitrur. D'aquesta manera, per a materials transparents, l'el·lipsometria és una tècnica de caracterització no destructiva que permet de trobar-ne la composició.

A la figura 10 mostrem la correlació entre porositat, determinada per l'el·lipsometria, i concentració d'hidrogen, determinada per absorció infraroja.

### Òxid nadiu del silici cristallí

En presència d'oxigen, les capes superficials de qualsevol cristall de silici s'oxiden amb molta facilitat, i donen lloc a una petita capa prima superficial d'òxid de silici. La identificació de la presència d'aquesta capa d'òxid nadiu sobre el silici cristallí (c-Si), d'uns 2 nm de gruix aproximadament, ens pot donar una idea de la sensibilitat d'un el·lipsòmetre. En el cas de l'el·lipsòmetre FR-IR de fase modulada es poden realitzar una sèrie de mesures encaminades a identificar les absorcions de l'enllaç Si-O en el rang  $1.000 - 1.400 \text{ cm}^{-1}$  corresponents a la capa d'òxid nadiu.

Així, si s'enregistra l'espectre corresponent a una oblia de silici amb el seu òxid nadiu i el de la mateixa

### Referències

- CASAS, J., *Óptica*, cap. 13, 15 i 18, (Saragossa, 1980).  
 AZZAM, R. M. A., BASHARA, N. M., *Ellipsometry and Polarized light*, North-Holland, (Amsterdam, 1989).  
 ALBELLA, J. M., MARTÍNEZ, J. M., *Física de Dieléctrics*, Marcombo, SA ed., (Barcelona, 1989).  
 TOMPKINS, H. G., *A Users Guide to Ellipsometry*, Academic Press, (London, 1993).

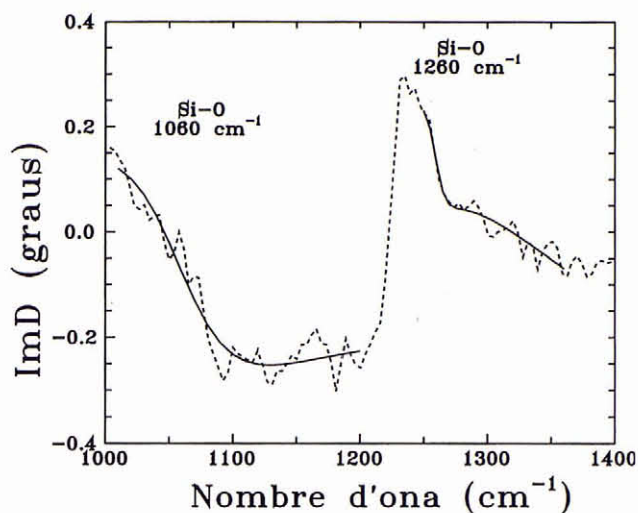


Figura 11: Part imaginària de la densitat òptica  $D$  corresponent a una mostra de c-Si amb òxid nadiu

oblia després d'eliminar la capa d'òxid nadiu mitjançant un gravat amb una solució diluïda de HF al 10 %, podem procedir al càlcul de la densitat òptica  $D$  considerant el c-Si sense òxid com a substrat.

A la figura 11 es presenta el resultat d'aquesta experiència. La figura mostra la part imaginària de  $D$  en el rang espectral des de  $1.000$  fins a  $1.400 \text{ cm}^{-1}$  (línia discontinua). Es poden observar dos comportaments dispersius que corresponen a les absorcions dels modes de vibració d'elongació longitudinal i transversal de l'enllaç Si-O. Les dispersions s'han modelitzat mitjançant un comportament en forma de lorentziana. L'ajust obtingut es mostra a la figura amb línies contínues, i correspon a unes lorentzianes centrades en  $\omega_{01} = 1.060 \text{ cm}^{-1}$  i  $\omega_{02} = 1.260 \text{ cm}^{-1}$ .

### Conclusió

El desenvolupament de la instrumentació aplicada a l'el·lipsometria, com també l'increment dels camps de coneixement en què s'utilitza, fan patent l'actual implantació de l'el·lipsometria com a tècnica de caracterització estàndard. L'extensió de les aplicacions cap a tècniques de control *on line* i *in situ* en processos industrials constitueix avui en dia el gran repte de l'el·lipsometria. Tot plegat fa que aquesta tècnica pugui ser considerada com una de les tècniques físiques de caracterització més versàtils.