



UNIVERSITAT DE BARCELONA



DEPARTAMENT D ELECTRÒNICA  
Facultat de Física

ANÁLISIS DE ÓXIDOS DE SILICIO  
Y  
ESTRUCTURAS MULTICAPA  
PARA  
APLICACIONES MICROELECTRÓNICAS

***José Antonio Moreno Pastor***

---

Barcelona, Septiembre de 2000

CAPÍTULO I

*MODELOS*  
*ESTRUCTURALES*  
*DEL*  
*ÓXIDO DE SILICIO*



## **I.1 INTRODUCCIÓN**

En primer lugar cabe remarcar que por óxido de silicio entendemos un material compuesto básicamente de silicio y oxígeno en proporciones variables. Según la técnica de obtención del óxido y su aplicación, se tienen diferencias en la razón estequiométrica  $x=[O]/[Si]$  del material  $SiO_x$ , a lo cual hay que añadir la presencia de impurezas como H, N, B, P, etc. en cantidades considerables en algunos casos. Asimismo, se pueden tener materiales compuestos  $SiO_2:Si$ , etc. formando regiones separadas; ello es lo que ocurre, por ejemplo, al someter a tratamiento térmico capas de SIPOS<sup>1</sup>.

Por otra parte, el carácter amorfo del óxido de silicio ocasiona que resulte muy complicada la descripción de su estructura. Los conceptos asociados a la descripción de los sólidos cristalinos son extrapolados en ocasiones de manera imprecisa. Vamos a dedicar este capítulo a la definición de los conceptos relativos a la estructura de los sólidos no cristalinos, particularizando para el caso de nuestro interés: el óxido de silicio.

Dedicamos la sección I.2 a introducir las técnicas de síntesis del óxido de silicio que son relevantes para este trabajo.

En la sección I.3 se definen los conceptos básicos sobre estructura de sólidos: modelos y clases de modelos, tipos de orden, clasificación de los sólidos no cristalinos. La adecuada comprensión de estos conceptos es imprescindible para la interpretación de los resultados experimentales.

En la sección I.4 se describe el modelo específico de Zachariasen-Warren para el óxido de silicio amorfo, en el cual se apoyan la mayor parte de los trabajos que relacionan medidas experimentales con parámetros estructurales.

La sección I.5 contiene las modelizaciones que permiten el cálculo de la densidad de estados vibracionales del óxido de silicio.

El espectro vibracional del óxido de silicio se presenta en la sección I.6.

---

<sup>1</sup> SIPOS: *Semilnsulating PoliSilicon*.

El cálculo de la función dieléctrica de sólidos cristalinos y amorfos a partir de parámetros físicos se describe en la sección I.7.

## **I.2 TÉCNICAS DE SÍNTESIS DEL ÓXIDO DE SILICIO AMORFO**

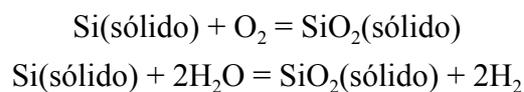
### **I.2.1 INTRODUCCIÓN**

Con el objetivo de formar las capas de óxido de silicio han sido desarrolladas diversas técnicas de síntesis, como la oxidación térmica, el depósito químico en fase vapor o la pulverización catódica (*sputtering*) entre otras. Los óxidos de puerta en tecnología MOS deben tener una baja densidad de estados interfaciales y escasa carga atrapada en el óxido. En este caso, una técnica de síntesis muy conveniente es la oxidación térmica. Las técnicas de deposición en fase vapor son más versátiles, permitiendo por ejemplo la deposición sobre capas metálicas. Los materiales dieléctricos se pueden depositar a presión atmosférica o a baja presión utilizando múltiples geometrías de reactor disponiendo las obleas sobre soportes calentados mediante lámparas de alta intensidad, resistencias eléctricas o inducción por radiofrecuencia. Los reactores de presión atmosférica requieren una mayor manipulación de las obleas y la uniformidad de los espesores no es mejor del 10%. Mejores características ofrecen los reactores de baja presión y paredes calientes. La deposición asistida por plasma en reactores de paredes calientes es utilizada para aplicaciones que requieren temperaturas bajas (100 a 350EC).

En las siguientes secciones haremos un breve repaso de algunas de las principales técnicas de síntesis del óxido de silicio.

### **I.2.2 OXIDACIÓN TÉRMICA DEL SILICIO**

Las reacciones químicas que describen la oxidación térmica del silicio en oxígeno o vapor de agua son, respectivamente, las siguientes:



Durante la oxidación, la superficie Si-SiO<sub>2</sub> se desplaza hacia el interior del silicio. Las especies oxidantes se difunden a través del óxido hasta alcanzar la superficie de separación Si-SiO<sub>2</sub>, lugar donde se produce la reacción.

El modelo más comúnmente utilizado para describir el proceso de oxidación del silicio es el de Deal y Grove [DEAL65], el cual explica la oxidación como dos procesos en serie: la difusión de las especies oxidantes a través de la capa previamente formada y la reacción química en la superficie silicio-óxido. En estado estacionario, la velocidad de oxidación se puede hallar igualando el flujo en el óxido y en la superficie óxido-silicio:

$$\frac{1}{\Omega} \frac{dX}{dt} = kC_0 = \frac{D(C-C_0)}{X} \quad (1)$$

donde  $\Omega$  es el volumen de óxido formado,  $k$  es la constante de reacción en la superficie,  $C_0$  la concentración de oxidante en la superficie Si/óxido,  $C$  la concentración de oxidante en la superficie externa del óxido,  $D$  la constante de difusión de las especies oxidantes en el óxido,  $X$  el espesor de óxido y  $t$  el tiempo.

Integrando la ecuación (1) se obtiene la **ley de Deal-Grove**:

$$\frac{X^2}{k_p} + \frac{X}{k_l} = t/\alpha \quad (2)$$

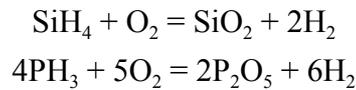
donde  $k_p = 2\Omega DC$  es la constante parabólica,  $k_l = \Omega kC$  es la constante lineal y  $\tau$  un desplazamiento inicial en tiempo.

Para pequeños espesores,  $X \ll k_l(t+\tau)$  y se tiene el régimen lineal limitado por la reacción superficial. Para espesores grandes,  $X \gg k_p t$  y se tiene el régimen parabólico limitado por el proceso de difusión.

En el caso de espesores menores que  $300 D$ , el modelo de Deal-Grove no describe adecuadamente el proceso de oxidación. Para explicar estas desviaciones se han propuesto diversos modelos. Una interesante descripción de estos modelos puede encontrarse en [MOTT89].

### I.2.3 DEPÓSITO QUÍMICO EN FASE VAPOR

Las reacciones típicas para el depósito de óxido de silicio, así como las temperaturas requeridas, son las que aparecen en la tabla I. Los óxidos dopados se depositan añadiendo un dopante a la reacción de depósito, generalmente arsina, fosfina y diborano. Las reacciones químicas para los óxidos dopados con fósforo (PSG) son:



La principal ventaja de los reactivos silano-oxígeno, tanto en reactores de APCVD como en LPCVD es la baja temperatura de depósito (menor de 500EC) que permite depositar sobre metalizaciones de aluminio. El principal inconveniente es la pobre calidad de recubrimiento.

La descomposición del tetraetoxisilano  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (TEOS) entre 650 y 750EC en un reactor LPCVD es útil para depositar sobre puertas de polisilicio, pero la alta temperatura requerida impide su uso para depositar sobre aluminio. Sus ventajas son excelente uniformidad, buen recubrimiento y buenas propiedades de capa.

**Tabla I. Reacciones típicas para el depósito del óxido de silicio y temperaturas para cada una de ellas.**

Técnica	Reactivos	Temperatura (EC)
APCVD	$\text{SiH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2$	850-950
	$\text{SiCl}_2\text{H}_2 + \text{N}_2\text{O}$	850-900
y	$\text{SiH}_4 + \text{N}_2\text{O}$	750-850
LPCVD	$\text{SiH}_4 + \text{NO}$	650-750
	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	650-750
	$\text{SiH}_4 + \text{O}_2$	400-450
PECVD	$\text{SiH}_4 + \text{N}_2\text{O}$	200-350

### APCVD

El proceso de depósito a presión atmosférica fue el primero utilizado y continúa en uso actualmente gracias a las bajas temperaturas que requiere, lo cual lo habilita para pasivación final sobre aluminio y para óxido de aislamiento entre capas. Los reactivos utilizados son silano  $\text{SiH}_4$  y oxígeno  $\text{O}_2$  diluidos con un gas inerte, generalmente  $\text{N}_2$ .

Para muchas aplicaciones, se añade fosfina  $\text{PH}_3$  para obtener fosfosilicato o  $\text{B}_2\text{H}_6$  para obtener borosilicatos. Utilizando ambos gases simultáneamente se obtienen borofosfosilicatos.

Los gases reaccionantes deben estar suficientemente diluidos para evitar que se incorporen a la capa partículas formadas por nucleación en fase gaseosa.

### LPCVD

El depósito a baja presión presenta ventajas significativas sobre el realizado a presión atmosférica. La baja presión facilita la difusión de los reactivos permitiendo procesar simultáneamente en el reactor un número mayor de obleas. Evitando los gradientes de temperatura se consiguen uniformidades excelentes en las obleas. El diseño del reactor debe maximizar la uniformidad dentro de cada oblea y de unas obleas a otras.

Utilizando  $\text{SiH}_4/\text{O}_2$  a unos 450EC y 1 Torr se consigue una buena uniformidad, pero la velocidad de depósito no supera los 30 D/min. Si se intenta incrementar el flujo de alguno de los reactivos se producen depósitos indeseados por nucleación en fase vapor.

Es posible conseguir velocidades de depósito de hasta 50 D/min. a temperaturas de unos 850EC mediante la siguiente reacción:



Velocidades de depósito de hasta 120 D/min. se pueden conseguir a 900EC y presiones menores que 1 Torr mediante la siguiente reacción:



El inconveniente es que las capas contienen restos de Cl, los cuales pueden atacar a la superficie del silicio al someter las capas a tratamiento térmicos posteriores.

### PECVD

La necesidad de integrar cada vez más dispositivos en un menor espacio obliga a una reducción de dimensiones que convierte en un grave inconveniente el procesado a alta temperatura, debido a las difusiones que se producen. Sin embargo, para que las reacciones de depósito descritas se produzcan en la superficie de la oblea es necesaria una cierta temperatura mínima. Una alternativa al problema consiste en realizar una descarga para disociar los gases reaccionantes. Los radicales formados reaccionan en la superficie de la oblea a temperaturas mucho menores. De cualquier modo, la temperatura no puede reducirse mucho si se desea mantener la densidad y otras características de la capa.

Los principales gases utilizados son  $\text{SiH}_4$  y  $\text{N}_2\text{O}$ , obteniéndose capas de  $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ , siendo las características de las mismas dependientes de su estequiometría. Los óxidos PECVD tienen una constante dieléctrica baja y una tensión de ruptura dieléctrica alta.

## **I.3 CONCEPTOS SOBRE MODELOS Y ORDEN EN SÓLIDOS NO CRISTALINOS**

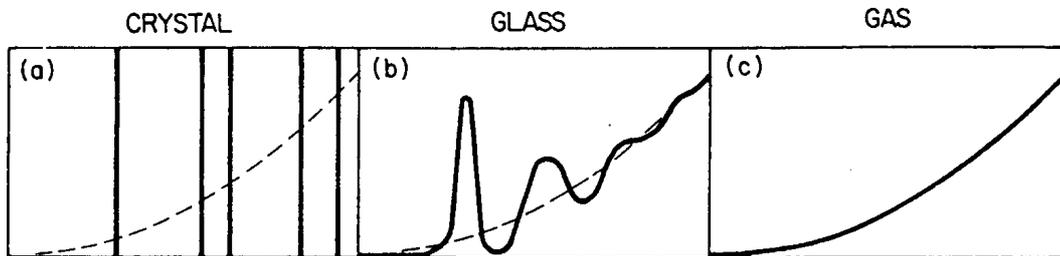
### **I.3.1 INTRODUCCIÓN**

Al contrario que los sólidos cristalinos, los sólidos no cristalinos se caracterizan por la falta de orden posicional de los distintos átomos que componen la red. Es evidente que los sólidos no cristalinos contienen suficiente desorden como para permitir solamente una descripción estadística de su estructura. Por otra parte, para muchos materiales puede no haber un único estado amorfo. Por su misma naturaleza, el estado no es de equilibrio termodinámico y puede transformarse con el tiempo o mediante ciclos térmicos. Además, diferentes técnicas de preparación pueden conducir a diferentes formas del mismo sólido.

Mientras que la difracción de rayos X, neutrones o electrones suele ofrecer información detallada acerca de la estructura de los sólidos cristalinos, esas medidas dan mucha menos información respecto de la estructura de los sólidos no cristalinos. El patrón de difracción de un sólido no cristalino consta de anillos difusos cuya variación radial de intensidad provee una representación unidimensional de la estructura tridimensional amorfa, con lo cual la información sobre la estructura resulta promediada. En la figura 1 tenemos una representación esquemática de la función de distribución radial <sup>2</sup> (*RDF: Radial Distribution Function*) de un cristal, de un sólido amorfo y de un gas. Para un cristal, la RDF consta de una serie de deltas de Dirac. Para un gas diluido,  $RDF(r) = 4\pi nr^2$  siendo  $n$  la densidad de partículas. Para un amorfo, el orden a corto alcance se manifiesta en los bien definidos picos de las celdas de primeros y segundos vecinos más cercanos (éstos últimos en menor medida); pero la ausencia de orden de mayor alcance provoca que el pico de terceros vecinos sea prácticamente indiscernible, al igual que ocurre para líquidos. Asimismo, podemos observar que la RDF de un amorfo converge con algunas oscilaciones, pero de manera rápida, a la de un gas poseyendo la misma densidad de partículas.

---

<sup>2</sup> La función de distribución radial  $RDF(r)$  da el número de parejas de átomos de la red que se hayan a distancia  $r$  uno de otro.



*Figura 1. Diagrama esquemático de la función de distribución radial para diferentes tipos de material.*

Así pues, es necesario elaborar modelos estructurales, prever su comportamiento ante las técnicas de análisis y comprobarlo con la observación experimental. Si la comparación es pobre, el modelo es rechazado; si es buena, el modelo se mantiene como un buen candidato, dejando abierta la posibilidad de que otro aún no considerado pueda ser mejor, o que los resultados de otras técnicas de medida obliguen a modificarlo o rechazarlo. Cada técnica de medida provee una visión alternativa de la estructura y generalmente promedia la estructura de manera diferente, revelando aspectos nuevos. Es en este área de comprobación de modelos donde la espectroscopía infrarroja juega un papel muy importante. Si pueden desarrollarse modelos para espectroscopía que dependan de los parámetros a segundos vecinos, entonces la comparación de la teoría con el experimento podrá llevar al progreso en la comprensión del estado amorfo.

### **I.3.2 CLASES DE MODELOS Y DE ORDEN**

Siguiendo a Galeener [GALEE88], vamos a clasificar los modelos en tres niveles: conceptual, específico y aproximado.

Un modelo conceptual consta solamente de sentencias conceptuales y generales. Fija la topología, la conectividad de la red y el orden de manera cualitativa. Es, por consiguiente, insuficientemente especificado para compararlo con resultados experimentales.

Un modelo específico consta de las sentencias del modelo conceptual y de especificaciones cuantitativas suficientes para realizar la comparación con los resultados experimentales. Si la comparación es mala, el modelo podría ser incorrecto sólo en los aspectos cuantitativos y no en los conceptuales.

Un modelo aproximado es un modelo específico que ha sido simplificado para permitir su construcción física o matemática o para facilitar el cálculo de propiedades que puedan ser verificadas experimentalmente. Nuevamente, si la comparación con los resultados experimentales no es buena, el fallo puede estar en las aproximaciones efectuadas y no en el modelo específico del cual procede.

El proceso lógico de eliminación de posibles modelos requiere definir de una manera precisa los rangos de orden en los sólidos no cristalinos:

### **Orden de corto alcance**

El orden de corto alcance (**SRO**: *Short Range Order*) describe el entorno de enlaces con los primeros vecinos de cada especie atómica. Especifica tipos de enlaces, distancias y ángulos. En el caso del SiO<sub>2</sub> amorfo se extiende sobre un volumen de unos 3 D de radio. El orden de corto alcance se puede determinar bastante bien mediante la función de distribución radial obtenida por difracción de rayos X o neutrones. Recordemos que la función de distribución radial nos da la densidad de átomos en función de la distancia al átomo considerado.

El SRO del SiO<sub>2</sub> amorfo (en adelante a-SiO<sub>2</sub>) se especifica de la siguiente manera:

- Cada átomo de silicio está rodeado casi tetraédricamente por 4 átomos de oxígeno a una distancia de enlace de 1.6 D.
- Cada átomo de oxígeno ejerce de puente entre dos átomos de silicio prácticamente equidistantes del mismo.
- Se permiten ligeras variaciones en la distancia de enlace Si-O y en el ángulo  $\phi$  de los enlaces O-Si-O (unos 109.5E).
- El ángulo  $\theta$  de los enlaces Si-O-Si puede variar en un rango bastante grande (entre 120 y 180E).

### Orden de alcance intermedio

El orden intermedio (**IRO**: *Intermediate range order*) especifica las posiciones atómicas relativas sobre varias veces la distancia a primeros vecinos. Reconoce la falta de simetría esférica en los siguientes vecinos. Puede consistir en la especificación de los ángulos diedrales  $\delta$ ,  $\Delta$  que indican la orientación angular de los tetraedros vecinos respecto del plano del puente Si-O-Si que los une. Puede también consistir en la especificación de las longitudes de anillos de enlaces [RINO93, FRANZ91] o propiedades de conectividad de la red.

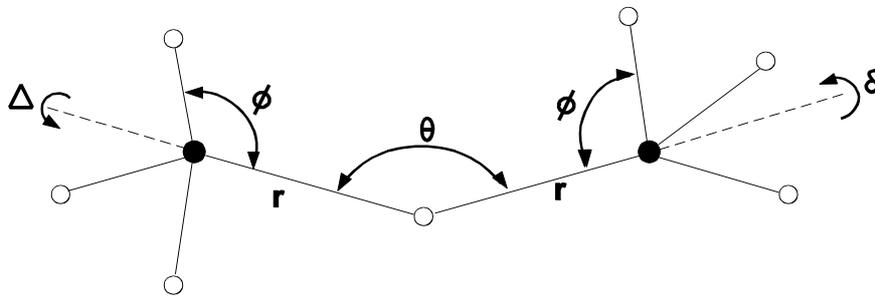


Figura 2. Definición del SRO y del IRO del  $\text{SiO}_2$ .

Los ángulos diedrales pueden tener distribuciones estrechas y fuertes correlaciones si existen regularidades estructurales como anillos o microcristales en el sólido amorfo, o por el contrario pueden tener distribuciones muy anchas como consecuencia de la aleatoriedad de las orientaciones relativas entre tetraedros vecinos.

El SRO y el IRO especifican la estructura de la red hasta una distancia de varias veces la distancia de los primeros vecinos, esto es, en el rango de 5 a 10 D o incluso más. En la figura 2 puede observarse la estructura del  $\text{SiO}_2$  a corto y medio alcance. Los puntos negros simbolizan átomos de Si y los blancos átomos de O.

### Orden de largo alcance

A mayores distancias que las correspondientes al SRO y al IRO consideramos dos tipos de orden de largo alcance (**LRO**: *Long Range Order*):

### LRO cristalino

Define la posible repetición de un IRO en el caso de la existencia de microcristales en la estructura [PHILL87]. En caso de existir microcristales de diámetro mayor que  $10 D$ , los patrones de difracción mostrarán picos delgados en posiciones cercanas a las de los cristales macroscópicos. En este caso definimos una distancia  $d_{LRO}$ , que es la dimensión de un microcristal que podría ser indentificado por la estrechez de las líneas de difracción<sup>3</sup>. Esta distancia es el límite superior del IRO, y en este mismo sentido se puede utilizar también para el caso de no existir microcristales.

### LRO no cristalino

En este caso no existe repetición de la estructura IRO, pero es todavía posible definir un cierto orden sobre la misma escala dimensional, es decir, a distancias mayores que  $d_{LRO}$ . Principalmente consideramos dos clases:

a) LRO de microcristales deformados: El material está compuesto de microcristales fuertemente deformados de tal manera que no revelan su presencia mediante líneas de difracción estrechas. Dichos microcristales estarían conectados en sus superficies por material aún más deformado. A pesar de la ausencia de periodicidad, se conserva la topología y la estadística de anillos de alguna de las formas cristalinas.

b) LRO morfológico: Incluye elementos de estructura extendidos pero de carácter microscópico inducidos por el crecimiento de la estructura: huecos extendidos, islas, microfases amorfas, etc.

### **Orden de alcance global**

El orden global (**GRO**: *Global Range Order*) define el orden estructural que se extiende sobre distancias macroscópicas, incluso toda la muestra. Ejemplos de GRO son cristalinidad perfecta, isotropía macroscópica, orden químico y homogeneidad o heterogeneidad estructural o química.

---

<sup>3</sup> *La anchura de un pico de difracción es inversamente proporcional al tamaño del microcristal.*

### **I.3.3 TIPOS DE SÓLIDOS NO CRISTALINOS**

Los sólidos carentes de orden posicional de largo alcance son llamados genéricamente sólidos no cristalinos. De entre éstos, aquéllos producidos mediante enfriamiento de una fase fundida son llamados corrientemente **vidrios**. El resto son referidos en ocasiones como vidrios y otras veces como **sólidos amorfos**. Revisando las definiciones de estos términos recientemente publicadas observamos que algunos autores distinguen entre ambos términos, mientras que otros los utilizan de forma intercambiable. Por ejemplo:

- En [ELLIO90] se define material amorfo como aquél que no posee el orden translacional de largo alcance (periodicidad) característico de un cristal. Sólido no cristalino y amorfo son, por tanto, sinónimos. Un vidrio es un sólido amorfo que presenta una transición vítrea.
- [ZARZY91] define un vidrio como un sólido no cristalino que exhibe el fenómeno de la transición vítrea. El resto de sólidos no cristalinos son amorfos.
- [VARSH94] define un vidrio como un sólido con estructura similar a un líquido. No distingue entre sólidos vítreos y amorfos.
- [DOREM94] : vidrio es un sólido amorfo. Un material es amorfo cuando carece de orden de largo alcance.

Sin embargo, ambos tipos de sólidos no cristalinos difieren a nivel termodinámico y se comportan de diferente manera al calentarlos (recocido). Así pues, es necesario clarificar los significados y usos de estos términos.

Las bases estructurales de la formación de vidrios mediante enfriamiento de fases líquidas fueron primeramente propuestas por Zachariasen en 1932 [ZACHA32] de la siguiente manera: la sustancia ha de ser capaz de formar redes tridimensionales extendidas sin periodicidad y con energía comparable a la del correspondiente cristal, lo cual exige que los poliedros de coordinación han de ser esencialmente los mismos. Estas condiciones son extensibles a cualquier sólido no cristalino (en adelante SNC) de la siguiente manera [GUPTA96]:

- $SRO(SNC) = SRO(\text{Cristal})$ .
- SNC es topológicamente desordenado.

Si alguna de estas condiciones no se cumple, entonces el material es un mal formador de SNC y tiende a cristalizar fácilmente. Malos formadores de SNC son el KCl y los metales puros debido al diferente número de coordinación en estado líquido y en estado cristalino. También es mal formador de SNC la alúmina  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , debido al LRO topológico que posee.

Atendiendo al SRO, podemos clasificar los sólidos no cristalinos en:

### Vidrios

Satisfacen la condición  $\text{SRO}(\text{vidrio}) = \text{SRO}(\text{líquido})$ . Esta definición incluye materiales que no han sido necesariamente fabricados mediante enfriamiento rápido de un líquido. Por ejemplo, el óxido de silicio ( $\text{g-SiO}_2$ ) puede sintetizarse mediante enfriamiento rápido o por muchas otras técnicas (depósito en fase vapor, oxidación térmica del silicio, etc.) cumpliéndose en todos los casos la condición arriba establecida.

### Sólidos amorfos no vítreos

Los SRO en el sólido amorfo y en el líquido son diferentes. Ejemplos bien conocidos son el a-Si y el a-Ge. Son buenos formadores de sólidos no cristalinos porque los números de coordinación en el estado amorfo y en el cristalino son iguales, pero menores que el número de coordinación en el estado líquido.

Recordemos aquí que un líquido puede solidificarse de dos maneras:

- discontinuamente, a un sólido cristalino: la curva volumen-temperatura  $V(T)$  es discontinua en el punto de fusión  $T_f$ . Además la pendiente de  $V(T)$  cambia, esto es, el coeficiente de expansión térmica  $\alpha = (1/V)(dV/dT)$  es menor en la fase sólida que en la fase líquida.

- continuamente, a un sólido amorfo (vidrio): si la temperatura desciende con la suficiente rapidez, la temperatura de fusión es traspasada sin que se produzca transición. La fase líquida persiste hasta que se alcanza la temperatura de transición vítrea  $T_g$ , también llamada temperatura efectiva (*fictive temperature*). La transición se produce en un intervalo de temperaturas estrecho alrededor de  $T_g$  cambiando el coeficiente de expansión térmica como

en el caso anterior <sup>4</sup>. La  $T_g$  depende ligeramente de la velocidad de enfriamiento de forma aproximadamente logarítmica. A lo largo de este trabajo, no tendremos en cuenta el efecto de la velocidad de enfriamiento y supondremos  $T_g$  constante y solamente dependiente de la historia térmica del material.

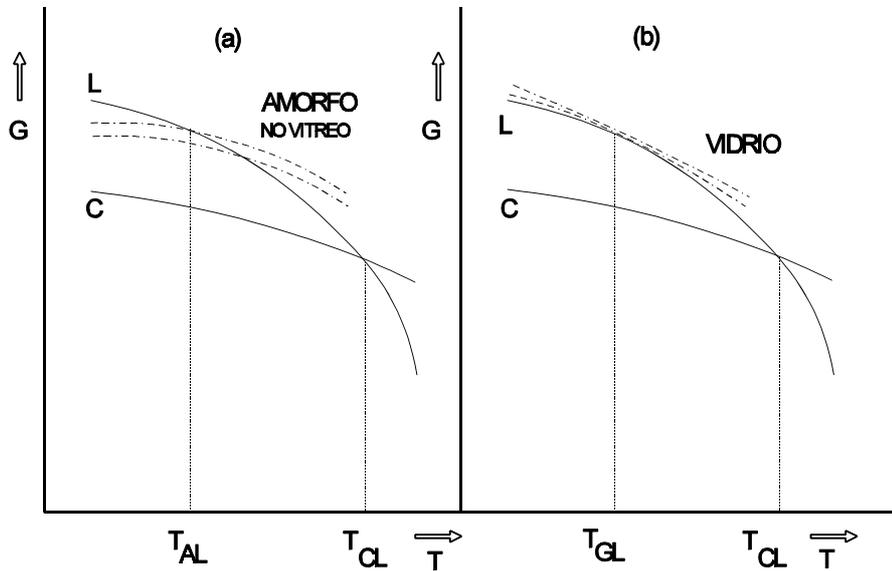
El comportamiento termodinámico de los sólidos amorfos no vítreos y de los vidrios está representado cualitativamente en la figura 3. Hay que remarcar que las curvas de entalpía libre de Gibbs  $G$  en función de la temperatura para un sólido amorfo dependen del método de formación, mientras que en los cristales son únicas; ello está representado en la gráfica mediante dos curvas discontinuas. La superficie de  $G$  de un vidrio es tangente a la del líquido a la temperatura y presión de transición vítrea. En otros puntos, la energía del vidrio es mayor que la del líquido. A temperaturas suficientemente bajas, la energía del amorfo no vítreo es comparable a la del sólido cristalino; como consecuencia, las curvas de  $G$  del amorfo cortan a las del líquido, la energía del amorfo es menor que la del líquido a bajas temperaturas, y en consecuencia también menor que la del vidrio. Los sólidos amorfos no vítreos no muestran relajación estructural hacia el estado líquido ni transición vítrea cuando son calentados por debajo de su temperatura de fusión; en lugar de ello, al calentarlos, relajan hacia otro estado sólido amorfo o cristalizan.

El óxido de silicio amorfo es un sólido no cristalino vítreo independientemente del método de síntesis utilizado. En la sección siguiente concretaremos la estructura que posee el óxido de silicio basándonos en el modelo conceptual de red continua aleatoria. Para ello, nos centraremos en el caso del óxido de silicio estequiométrico  $\text{SiO}_2$ .

---

<sup>4</sup> Existe una temperatura  $T_0$  por debajo de la cual no puede existir fase líquida debido a que la entropía sería menor que en el cristal a la misma temperatura. Sin embargo, se produce la solidificación a  $T_g > T_0$  por la mediación de efectos cinéticos. Esta temperatura  $T_0$  es la que controla la viscosidad del material en la ecuación de Vogel-Fulcher:

$$\eta = A \exp(B/(T-T_0))$$



**Figura 3. Energía libre de Gibbs: (C) cristal, (L) líquido, (a) amorfo no vítreo (v) vidrio.  $T_{CL}$ ,  $T_{AL}$ : puntos de fusión en el cristal y en el amorfo.  $T_{GL}$  = temp. de transición vítrea.**

A lo largo de este trabajo nos referiremos al óxido de silicio como un material amorfo, puesto que esta es la nomenclatura habitual, si bien hay que tener en cuenta, como ya hemos comentado, que sus propiedades corresponden a un material no cristalino vítreo.

## **I.4 MODELO ESTRUCTURAL ESPECÍFICO PARA EL ÓXIDO DE SILICIO AMORFO**

Los modelos estructurales más utilizados para el  $\text{a-SiO}_2$  son el modelo de microcristales de Lebedev y Valenkov [VALEN85], el modelo de red continua aleatoria (*crn*: *continuous random network*) de Zachariasen y Warren [ZACHA32, WARRE36] y el de paracristales de Phillips [PHILL82].

Si bien algunos autores prefieren los modelos de microcristales, el modelo más comúnmente aceptado es el *crn* de Zachariasen-Warren. Vamos a describir, por consiguiente, este modelo especificando su definición para los diversos rangos de orden para el óxido de silicio amorfo:

### **SRO**

- La red sólo contiene átomos de Si y O, es decir, no contiene impurezas.
- Existe orden químico: sólo hay enlaces Si-O.
- La distribución de  $r$  (longitud del enlace Si-O) es estrecha y tiene un único máximo en 1.61 D.
- Cada Si está enlazado de forma prácticamente tetraédrica con 4 oxígenos.
- La distribución de  $\varphi$  (ángulo O-Si-O) es estrecha con un único máximo en 109.5°.
- Cada átomo de oxígeno hace de puente entre dos átomos de Si.
- La distribución de  $\theta$  (ángulo Si-O-Si) es ancha y tiene un único máximo en 144°.
- No existe correlación entre los parámetros  $r$ ,  $\theta$  y  $\varphi$ .

### **IRO**

- Los tetraedros comparten vértices, pero no aristas. Ello significa que no existen anillos de longitud 2.
- La distribución de ángulos diedrales es aleatoria y plana.
- No existe correlación entre los ángulos diedrales ni entre éstos y los parámetros del SRO.

### **LRO**

- No existe LRO morfológico.
- No hay LRO cristalino, es decir, no hay microcristales.

### **GRO**

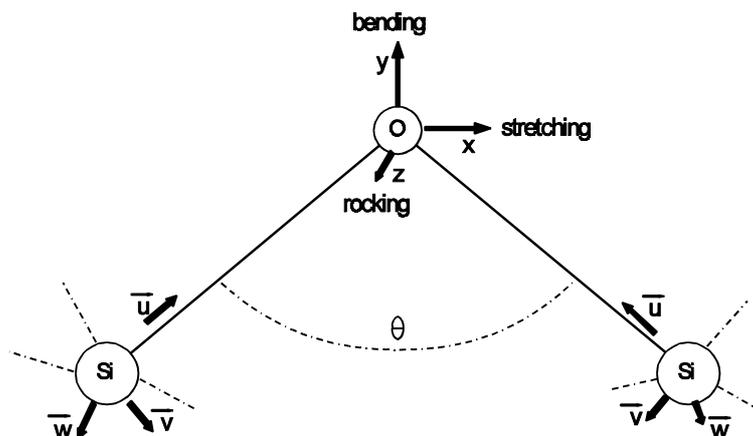
- Existe orden químico en todo el material.
- La red es continua en el sentido de que no existen enlaces rotos.
- El factor de coordinación del Si es 4 en todo el material.
- Los parámetros estructurales son estadísticamente homogéneos en todos los rangos de orden.
- La densidad macroscópica del modelo es la de la muestra amorfa real.

El modelo de Zachariasen-Warren acuerda razonablemente bien con las medidas de difracción, si bien no tiene en cuenta la eventual pérdida de orden químico y la existencia de defectos puntuales. Por otra parte,  $r$  y  $\theta$  están correlacionados y, además, la existencia de una distribución de anillos de diferentes longitudes [GALEE84] implica que la distribución del ángulo  $\delta$  no es aleatoria y sus valores están correlacionados con  $r$ ,  $\theta$ ,  $\varphi$  y ángulos  $\delta$  de tetraedros vecinos, pues hay que imponer la restricción de que los anillos se cierren. A pesar de ello, el modelo demuestra ser muy útil, como veremos en la siguiente apartado. En cualquier caso, futuras mejoras habrían de concentrarse en la determinación más precisa del IRO y del LRO del  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>, los cuales dependen del método de obtención del material.

## I.5 MODELOS ESTRUCTURALES APROXIMADOS PARA EL ÓXIDO DE SILICIO AMORFO

El modelo de Zachariasen-Warren es un modelo específico basado en el modelo conceptual del *crn*. Con el objetivo de facilitar la construcción del modelo o el cálculo matemático de parámetros medibles experimentalmente se han desarrollado diversos modelos aproximados. Las principales magnitudes que se calculan con estos modelos son la **función de distribución radial** y la **densidad de estados vibracionales** (VDOS: *vibrational density of states*). La densidad de estados vibracionales nos indica la distribución de estados vibracionales del sólido en función de la frecuencia. Bell, Bird y Dean [BELL68] sugirieron que las principales características de la VDOS del SiO<sub>2</sub> se podían describir atendiendo al movimiento del átomo de oxígeno en la unidad Si-O-Si:

- **balanceo** (*rocking*): movimiento del O en la dirección perpendicular al plano de los dos átomos de Si.
- **flexión** (*bending*): movimiento del O sobre la bisectriz del ángulo Si-O-Si.
- **elongación** (*stretching*): movimiento del O paralelamente a la línea que une los dos átomos de Si.



*Figura 4. Ejes cartesianos de los despl. atómicos, junto con el tipo de movimiento del átomo de oxígeno. (x, y, u, v están en el plano de los dos enlaces Si-O; z, w son perpendiculares a dicho plano).*

En la figura 4 puede observarse la definición de cada uno de dichos modos de vibración de la unidad Si-O-Si.

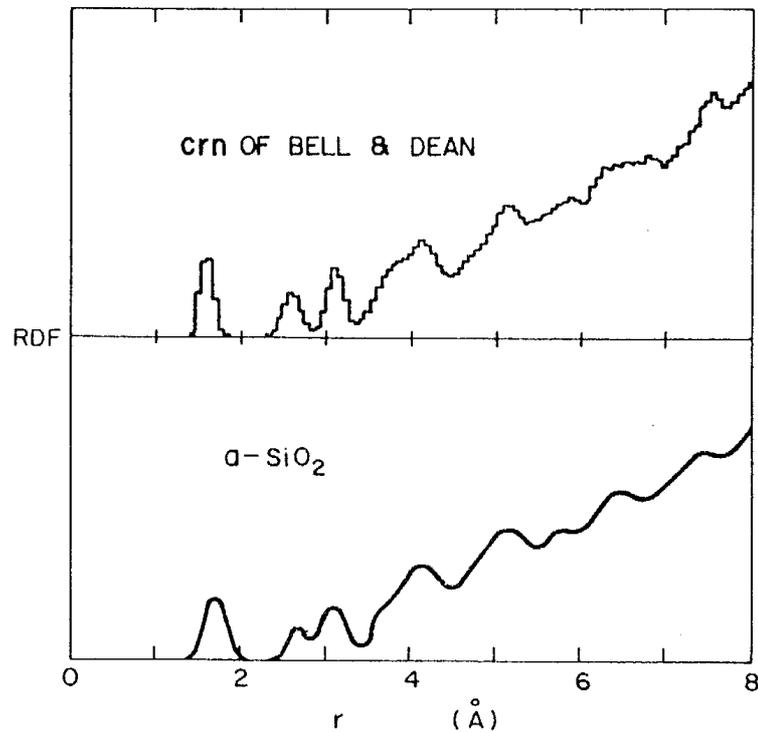
Los primeros métodos intentaban simplemente comparar características espectrales con las frecuencias de vibración calculadas para una "molécula" tetraédrica aislada de SiO<sub>4</sub>. Para tener en cuenta el hecho de que dichas "moléculas" no están realmente aisladas en el sólido, sino que comparten átomos de oxígeno, fueron consideradas unidades moleculares de mayor tamaño. En el modelo de tetraedro anclado [WADIA68], los átomos de oxígeno de la unidad SiO<sub>4</sub> se conectan a un átomo A de masa infinita con un ángulo Si-O-A de 180°. Lucovsky y Martin [LUCOV72] consideraban las vibraciones de dos unidades moleculares desacopladas entre sí: el tetraedro SiO<sub>4</sub> y la unidad Si-O-Si. Todos estos modelos son inadecuados porque no representan correctamente el acoplamiento entre tetraedros.

El acoplamiento intertetraedral viene modelizado de una manera más adecuada en otros desarrollos más recientes:

### **Modelo de Bell y Dean**

Consiste en una construcción física del a-SiO<sub>2</sub> mediante bolas y barras realizada manualmente y conteniendo del orden de 10<sup>3</sup> átomos [BELL68, BELL72]. La estructura resultante contenía anillos, y por consiguiente correlaciones entre los diversos parámetros del orden intermedio (incluye desorden cuantitativo). Se encuentran a faltar anillos de longitud 3 (anillos conteniendo 3 átomos de silicio) y tiene el problema de la gran cantidad de átomos que quedan en la superficie incorrectamente enlazados respecto de lo especificado en el modelo de Zachariasen-Warren. Los cálculos incluían constantes de fuerza central (alargamiento de enlace) y no central (flexión de enlace). El modelo ha tenido bastante éxito en la interpretación de los resultados de difracción y de espectroscopía vibracional, y se utiliza frecuentemente como modelo de comprobación de los resultados procedentes de otros modelos aproximados. Sin embargo, es tedioso de emplear ante la falta de un conjunto de coordenadas para un fragmento grande del sólido que pueda ser tratado mediante métodos de computación de gran capacidad.

La figura 5 muestra la comparación entre la función de distribución radial para el SiO<sub>2</sub> obtenida mediante medidas de difracción de rayos X y la calculada con el modelo de *crn* con



*Figura 5. Comparación de la RDF calculada y la obtenida mediante XRD por Bell y Dean.*

números de coordinación (4,2) construido por Bell y Dean. Los tres primeros picos en la distribución corresponden a las menores distancias interatómicas (primeros vecinos) Si-O, O-O y Si-Si respectivamente. Es de destacar el excelente acuerdo teórico-experimental.

### **Modelo de grandes celdas unitarias amorfas**

Se consideran estructuras amorfas conteniendo del orden de 3000 átomos, las cuales son repetidas periódicamente en las tres dimensiones [THORP86]. El resultado es un cristal isótropo con celdas unitarias amorfas de gran tamaño. El modelo contiene elementos de IRO (anillos, ángulos diedrales, correlaciones) que dependen fuertemente de los métodos utilizados para construir la celda unidad.

### **Modelo de Sen y Thorpe**

El modelo de Sen y Thorpe [SEN77] es un modelo de extensión infinita, lo cual evita el problema de los átomos de la superficie. Asume el SRO usual, pero fijando los valores de r,

$\theta$  y  $\varphi$  de forma única, y no especifica valores para los ángulos diedrales ni para la estadística de anillos. Para el estudio vibracional se utilizan sólo fuerzas centrales entre primeros vecinos. Las fuerzas no centrales, no consideradas en este modelo, son importantes especialmente a frecuencias bajas, o en el caso del orden intermedio.

Para el  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>, el modelo de Sen-Thorpe provee los valores de las frecuencias centrales de las bandas de alta frecuencia con un 5% de error respecto de los valores de Bell-Dean [GALEE79]. El modelo ha sido generalizado a otros SRO [THORP80], y a estructuras conteniendo anillos [GALEE83-2]. Además, ha sido aumentado para incluir fuerzas no centrales [GALEE83-1].

Sen y Thorpe suponen que todas las constantes de fuerza en la estructura definida en su modelo son cero excepto la constante  $\alpha$  de la vibración *stretching* (elongación) del enlace Si-O. El modelo permite el cálculo de los límites de las bandas de alta frecuencia en la densidad de estados vibracionales<sup>5</sup> (VDOS). Las expresiones de estos límites en el modelo que incluye las fuerzas no centrales son las siguientes [GALEE79]:

$$\begin{aligned}\omega_0^2 &= 2\beta/m_O \\ \omega_1^2 &= \alpha (1+\cos\theta)/m_O \\ \omega_2^2 &= \alpha (1-\cos\theta)/m_O \\ \omega_3^2 &= \alpha [(1+\cos\theta)/m_O+4/(3m_{Si})] \\ \omega_4^2 &= \alpha [(1-\cos\theta)/m_O+4/(3m_{Si})]\end{aligned}$$

donde  $\alpha$ ,  $\beta$  son las constantes de fuerza central y no central.

La figura 6 es una representación esquemática de los límites de estas bandas según Sen y Thorpe. En el caso de que el ángulo Si-O-Si promedio sea  $\theta=90^\circ$ , las unidades tetraedrales están desacopladas, y las bandas degeneran en las frecuencias de vibración correspondientes a la molécula aislada SiO<sub>4</sub>:  $\omega_1$  es la frecuencia del modo A<sub>1</sub> no degenerado *breathing*, y  $\omega_3$  es el modo triplemente degenerado de celda rígida F<sub>2</sub>. El movimiento del Si y del O correspondiente a estos modos de vibración está representado en la figura 7, donde M

---

<sup>5</sup> La densidad de estados vibracionales  $\rho(\omega)$  se define de manera que  $\rho(\omega)d\omega$  es el número de osciladores con frecuencia de oscilación comprendida entre  $\omega$  y  $\omega+d\omega$ .

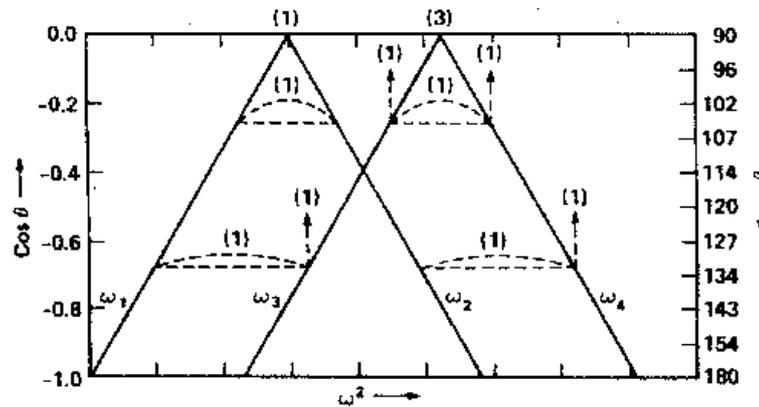


Figura 6. Límites de las bandas de alta frecuencia en el modelo de fuerzas centrales de Sen y Thorpe [SEN77].

representa al Si y m al O.

Para ángulos algo mayores que 90E, el modo  $A_1$  se convierte en una banda de área 1 y el modo  $F_2$  se separa en tres modos: un modo localizado en  $\omega_3$ , otro en  $\omega_4$  y una banda de área unidad entre ellos. La intersección entre  $\omega_2$  y  $\omega_3$  se produce para  $\theta = \arccos(-2m_O/3m_{Si})$ . 112.4°. Para ángulos mayores que este valor, la situación cambia radicalmente, apareciendo dos bandas limitadas superiormente por sendos modos localizados. Esta es la descripción adecuada para el a-SiO<sub>2</sub>, cuyo ángulo Si-O-Si promedio es de 144E. De las ecuaciones de los límites de las bandas y la verificación con medidas de Raman, infrarrojo y difracción de neutrones, Galeener et al. [GALEE83-1] obtienen para el a-SiO<sub>2</sub> la densidad de estados vibracionales esquematizada en la figura 8.

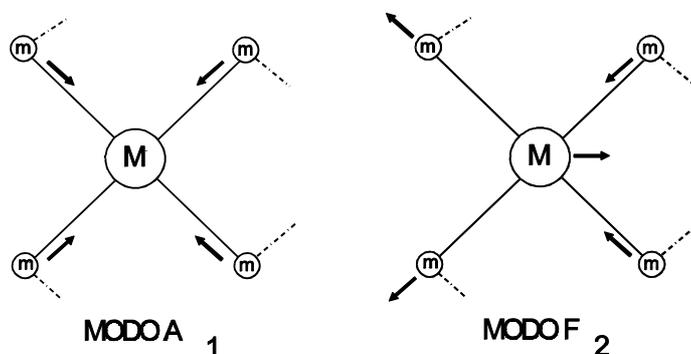
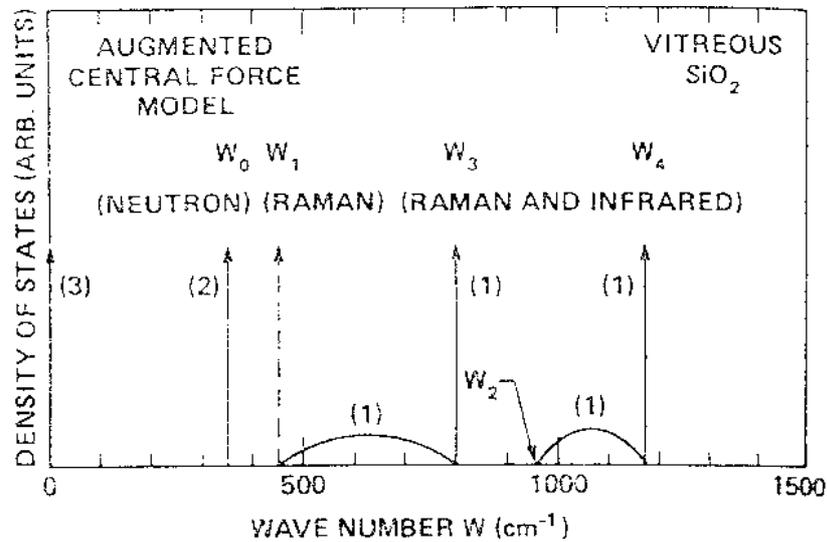


Figura 7. Modos de vibración de la molécula SiO<sub>4</sub>.



**Figura 8. Diagrama esquemático de la VDOS para el  $\alpha$ - $\text{SiO}_2$  según [GALEE83-1].**

Tres modos acústicos se sitúan a bajas frecuencias (superpuestos en el modelo a frecuencia cero). A frecuencias más altas hay dos modos *rocking* (movimiento del oxígeno perpendicular al plano de los dos silicios) en  $\omega_0$ , así como dos bandas de área unidad (cada una) limitadas superiormente por sendos modos localizados.

### Modelo de red de Bethe

Una red de Bethe es una red de enlaces de átomos que tiene una topología de árbol. La geometría a primeros vecinos y el entorno local de cada átomo son los mismos que en el sólido real, pero se eliminan los anillos de enlaces en la estructura y la fluctuación en los parámetros debida al desorden y tiene una superficie infinita. Por sí misma, la red de Bethe es un modelo pobre de la estructura de un sólido amorfo real. Su mayor virtud radica en su simplicidad. A pesar de ello, el modelo permite el cálculo de las excitaciones vibracionales del óxido de silicio amorfo con bastante precisión.

Se trata, pues, de un modelo aproximado para facilitar cálculos matemáticos, pero la validez de sus resultados no implica que el sólido real sea una red de Bethe, puesto que carece de anillos de enlaces y no especifica el IRO correctamente.

Diversos autores han basado sus cálculos en la aproximación de red de Bethe, incluyendo fuerzas centrales y no centrales. Yndurain y Sen [YNDUR76] tratan el sólido como una red infinita. Centrándose en un átomo, se trata de manera exacta un grupo local de átomos cercanos y el resto se trata mediante la aproximación de Bethe. La VDOS resultante depende del tamaño y de la topología del grupo local. Mucha más información útil proveen los métodos de cálculo mediante las matrices de funciones de Green de Laughlin y Joannopoulos [LAUGH77, LAUGH78] y de Barrio et al. [BARRI85]. El acuerdo con los resultados de Bell-Dean es muy bueno. El cálculo con fuerzas no centrales en una red de Bethe no es fácil puesto que no son conocidas las posiciones de los segundos vecinos. Por ello, Laughlin et al. suponen unas configuraciones particulares de átomos. En cambio, Barrio et al. resuelven la red de Bethe de un sistema  $AX_2$  sin necesidad de especificar las posiciones relativas de los segundos vecinos; para ello hacen las suposiciones de que el ángulo intertetraedral  $\theta$  es siempre el mismo <sup>6</sup> y que los ángulos diedrales  $\phi$  tienen una distribución completamente aleatoria en el amorfo <sup>7</sup>. En el apartado siguiente se explica la VDOS obtenida con este modelo.

---

<sup>6</sup> *Esta suposición evidentemente inaceptable se realiza sólo por conveniencia del cálculo. Posteriormente, obtienen la VDOS en función del ángulo  $\theta$  y calculan una VDOS promedio supuesta una cierta distribución del ángulo.*

<sup>7</sup> *Esto quiere decir que no hay IRO en la red y que los ángulos diedrales cercanos no están correlacionados. Ello no es cierto, sin embargo la distribución de estos ángulos es razonablemente plana.*

## **I.6 EL ESPECTRO VIBRACIONAL DEL ÓXIDO DE SILICIO AMORFO**

### **I.6.1 LA DENSIDAD DE ESTADOS VIBRACIONALES (VDOS)**

En contraste con la teoría de Bell, Bird y Dean [BELL68] de que el espectro vibracional del óxido de silicio se podía describir considerando solamente tres tipos de movimiento del oxígeno en la unidad Si-O-Si, Galeener y Lucovsky [GALEE76] sugirieron que las bandas de VDOS del óxido de silicio amorfo podían describirse mediante modos de moléculas SiO<sub>4</sub>. Estas dos posibilidades están estudiadas en [LAUGH77] mediante la proyección de la VDOS calculada por ellos sobre los modos de cada una de las unidades propuestas, llegando a la conclusión que la que más se ajusta al a-SiO<sub>2</sub> es la unidad Si-O-Si. Así pues, como primera aproximación, el a-SiO<sub>2</sub> se puede imaginar como una colección de moléculas Si<sub>2</sub>O con acoplamiento "débil" entre ellas. En lo sucesivo, pues, utilizaremos los modos de balanceo, flexión y elongación para la descripción de las vibraciones de la red del SiO<sub>2</sub>.

En la figura 9 tenemos la densidad de estados vibracionales calculada teóricamente por Barrio et al. [BARRI85] así como las densidades parciales correspondientes a cada uno de los modos de vibración considerados. Es remarcable que, a partir de 500 cm<sup>-1</sup> hacia frecuencias altas, la VDOS consta de bandas limitadas superiormente por modos más localizados, tal y como se deducía del modelo de Sen-Thorpe.

Los principales picos que se observan se encuentran en 450, 800 y 1075 cm<sup>-1</sup>. El modo de balanceo se manifiesta principalmente en la zona de 400 a 500 cm<sup>-1</sup>. El modo de flexión aparece en esa misma zona y además en 800 cm<sup>-1</sup>. El pico en 800 cm<sup>-1</sup> corresponde a una vibración compleja que contiene movimiento del oxígeno de tipo flexión además de substancial movimiento de los átomos de silicio. La coincidencia de los modos de flexión y de balanceo en la zona alrededor de 450 cm<sup>-1</sup> se explica teniendo en cuenta que dichos modos sólo se diferencian por el hecho de ser  $\theta$  distinto de 180°. La flexión del enlace Si-O-Si causa el desdoblamiento de parte de los estados de balanceo hacia la zona de 500 a 600 cm<sup>-1</sup>, a la

vez que mezcla el movimiento del Si en  $800\text{ cm}^{-1}$  con el movimiento de flexión del oxígeno<sup>8</sup>. Por último, el pico más prominente en la densidad de estados vibracionales se halla situado en  $1075\text{ cm}^{-1}$  y corresponde al modo elongación (*antisymmetric stretching*) involucrando también considerable movimiento de los átomos de silicio. En realidad, este pico se desdobra en dos: el pico principal situado en  $1075\text{ cm}^{-1}$  y un hombro alrededor de  $1200\text{ cm}^{-1}$ , según que el movimiento del átomo de oxígeno se produzca en fase o en oposición de fase respecto de la unidad Si-O-Si vecina.

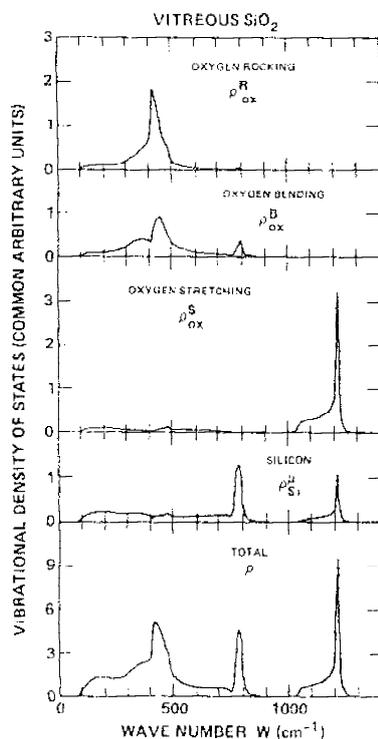


Figura 9. VDOS para el  $\text{SiO}_2$  según [BARRI85] proyectada para los diferentes modos de vibración: rocking, bending y stretching del oxígeno y para el movimiento del átomo de silicio.

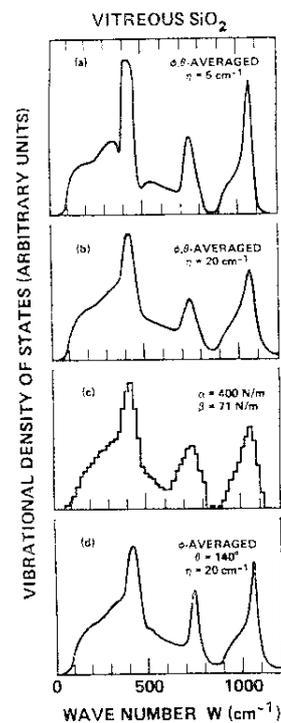


Figura 10. VDOS calculada en [BARRI85]. (a) distr. de  $\delta$  aleat. y de  $\theta$  triangular, (b) añadiendo una componente imag. a la frecuencia, (c) histograma de Bell-Dean, (d) con  $\theta=152^\circ$  fijo.

En lo sucesivo adoptaremos la notación convencional siguiente respecto de los diversos modos de vibración del a- $\text{SiO}_2$ :

<sup>8</sup> El movimiento de los dos átomos de Si es simétrico respecto de la bisectriz del ángulo Si-O-Si, motivo por el cual este pico es llamado también **symmetric bending** y **symmetric stretching**. Los átomos de Si se alejan entre sí cuando el átomo de oxígeno se acerca a la línea que los une.

- modo de balanceo (*rocking*) :  $TO_1$
- modo de flexión (*bending*) :  $TO_2$
- modo de elongación antisimétrica (*asymmetric stretching*) :  $TO_3$  (movimiento en fase de los oxígenos vecinos) y  $TO_4$  (movimiento de los oxígenos vecinos en oposición de fase)

La figura 10 muestra la comparación entre la densidad de estados vibracionales del a-SiO<sub>2</sub> obtenida de [BARRI85] y la calculada por Bell y Dean. La figura 10a es el resultado de promediar la VDOS obtenida con una distribución aleatoria (plana) de ángulos diedrales  $\delta$  para una distribución de ángulos intertetraedrales  $\theta$  triangular centrada en 140°. La figura 10b es la misma VDOS que la 10a pero añadiendo una parte imaginaria a la frecuencia con el objeto de ensanchar las bandas. Es remarcable el acuerdo entre esta gráfica y la 10c que representa el histograma obtenido por Bell y Dean. Este ensanchamiento añadido se justifica, según los autores, por el hecho de que el modelo no tiene en cuenta distorsiones en los tetraedros (esto es, variaciones en el ángulo intratetraedral O-Si-O  $\phi$  y en la longitud  $r$  de los enlaces Si-O), las cuales son necesarias en el sólido real para disminuir la tensión en los enlaces.

## **I.6.2 OBTENCIÓN EXPERIMENTAL DE LA VDOS**

Las técnicas de medida experimental que resultan de mayor utilidad para el estudio de la densidad de estados vibracionales son la dispersión inelástica de neutrones y las espectroscopías de infrarrojo (en adelante IR) y Raman. La densidad de estados vibracionales está relacionada con las respuestas de los experimentos de dispersión y absorción. Sin embargo, hay diferencias substanciales entre los espectros experimentales y la VDOS.

Galeener y Sen [GALEE78] derivaron expresiones generales que relacionan los espectros de Raman e infrarrojo de un sólido amorfo con las bandas  $\rho_b(\omega)$  (relativas a diferentes modos de vibración) que componen la densidad de estados vibracionales  $\rho(\omega) = \sum_b \rho_b(\omega)$ . De dichas relaciones se deduce que las respuestas Raman (en configuración de dispersión con un ángulo de 90°) e infrarrojo pueden ser comparadas directamente contrastando el espectro Raman reducido  $I_{red}^p$  con la magnitud  $\omega \text{Im}(\epsilon)$  derivada de las medidas de IR, siendo  $\epsilon(\omega)$  la función dieléctrica del material y

$$I_{\text{red}}^p = I^p(\omega_L, \omega_L + \Omega) (\omega_L + \Omega)^{-4} (n(\Omega)/\Omega)^{-1}$$

donde  $p$  especifica si se trata de polarización HH o HV <sup>9</sup>,  $\omega_L$  es la frecuencia del laser incidente,  $\Omega$  es el desplazamiento Raman y  $n(\Omega)$  es el factor de ocupación de Bose-Einstein para los fonones del sólido <sup>10</sup>. Galeener y Sen encontraron que tanto  $I_{\text{red}}^p$  como  $\omega \text{Im}(\epsilon)$  se comportan como  $\sum_b S_b \rho_b$  con  $S_b$  coeficientes dependientes de la frecuencia y distintos para cada tipo de medida. No hay ningún método para medir directamente las bandas  $\rho_b$ . Ello significa que los espectros de IR y Raman tienen el mismo perfil que la VDOS en aquellas zonas en que no se solapan de manera importante bandas intensas correspondientes a modos de vibración diferentes. La densidad de estados vibracionales completa  $\rho$  puede obtenerse mediante medidas de dispersión inelástica de neutrones, puesto que dichos espectros son iguales a la VDOS multiplicada por un factor que varía lentamente con la frecuencia.

La figura 11 nos permite comparar los resultados de las diferentes técnicas de medida comentadas. El espectro de dispersión de neutrones imita el perfil de la VDOS y presenta claramente el desdoblamiento TO-LO en las bandas de alta frecuencia. Las respuestas Raman e IR imitan la VDOS bastante bien para frecuencias mayores de 500  $\text{cm}^{-1}$ . De hecho el espectro Raman HV tiene un perfil parecido al de la VDOS en todo el rango de frecuencias. Estas correspondencias nos indican que las espectroscopías de infrarrojo y Raman son muy adecuadas para el estudio vibracional de los óxidos amorfos, resultando además mucho más sencillas y accesibles que la dispersión de neutrones. Debido a la gran actividad IR que presentan los picos de alta frecuencia y al espesor de nuestras capas (menores de 1  $\mu\text{m}$ ) nuestra técnica de medida preferida a lo largo de este trabajo es la espectroscopía infrarroja, los espectros de la cual, como acabamos de ver, siguen el perfil de la densidad de estados vibracionales para frecuencias mayores que 500  $\text{cm}^{-1}$ . Además, es en los picos de alta

---

<sup>9</sup> HH indica que el vector eléctrico dispersado es paralelo al incidente; HV indica que son perpendiculares. Un material isótropo no produciría efecto Raman en configuración HV. La presencia de espectro HV revela la contribución de elementos no diagonales del tensor de dispersión Raman.

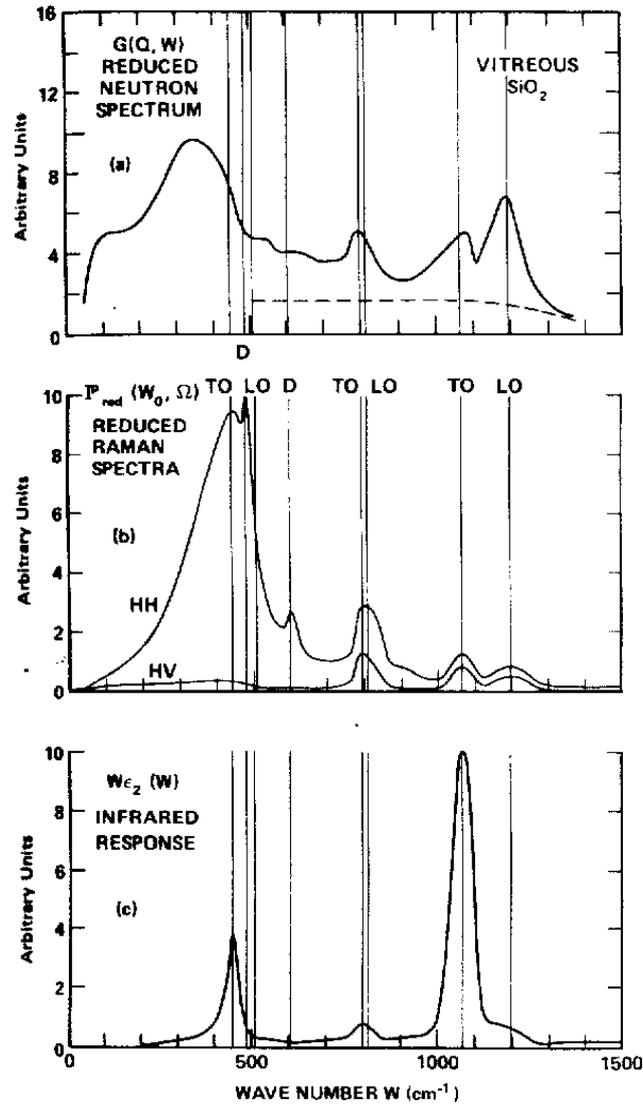
<sup>10</sup>  $\Omega < 0$  corresponde al espectro de Stokes (creación de un fonón) y  $\Omega > 0$  corresponde al espectro de anti-Stokes (destrucción de un fonón) y  $\omega = |\Omega|$  es la frecuencia del fonón creado o destruido. La distribución de Bose-Einstein es  $n(\Omega) = [\exp(\hbar\Omega/k_B T) - 1]^{-1}$ .

Para el espectro de Stokes

$$n(\Omega)/\Omega = \omega^{-1} [n(\omega) + 1]$$

mientras que para el de anti-Stokes

$$n(\Omega)/\Omega = \omega^{-1} n(\omega)$$



**Figura 11. Comparación de las diferentes técnicas de medida: dispersión inelástica de neutrones, Raman e Infrarrojo según [GALEE83-1].**

frecuencia (entre 700 y 1400  $\text{cm}^{-1}$ ) donde se detectan fácilmente las variaciones estructurales del material mediante el análisis de los parámetros de las bandas de absorción infrarroja.

## **I.7 MODELOS DE LA FUNCIÓN DIELECTRICA: APLICACIÓN A SÓLIDOS AMORFOS**

### **I.7.1 ABSORCIÓN EN SÓLIDOS CRISTALINOS**

La respuesta dieléctrica de un material obedece a fenómenos de polarización inducida de naturaleza elástica. Dicha polarización se origina como consecuencia del desplazamiento de las cargas eléctricas a causa de la presencia de un campo eléctrico externo. Un campo eléctrico alterno provoca que el sistema pase a oscilar con su misma frecuencia (vibración armónica forzada). Si incide en el material una onda cuya frecuencia coincide con la frecuencia natural de oscilación del sistema ocurre un fenómeno de resonancia caracterizado por una amplitud de oscilación máxima que se produce en fase con el campo aplicado. La absorción de energía por el sistema alcanza su valor máximo en la frecuencia de resonancia. En el caso de sólidos cristalinos resulta conveniente considerar el sólido formado por osciladores con carga eléctrica transversal efectiva  $q$  y masa efectiva  $m$  distribuidos con unas densidades volúmicas  $N$  y amortiguados de forma proporcional a la velocidad con una constante  $\beta$ . Al aplicar un campo eléctrico alterno, la polarización para cada tipo de oscilador vendrá dada por la ecuación diferencial:

$$m (d^2P(t)/dt^2) + \beta (dP(t)/dt) + k P(t) = N q^2 E_{Loc}(t)$$

con  $k$  la constante de recuperación del oscilador y  $E_{Loc}(t)$  el campo eléctrico local, el cual podemos relacionar con el campo macroscópico en el material  $E$  mediante el modelo de Lorentz:  $E_{Loc}(t) = E(t) + P(t)/(3\epsilon_0)$ . Para el caso de campos sinusoidales  $E(t)=E_0e^{-i\omega t}$ <sup>11</sup>, si  $\omega_0' = (k/m)^{1/2}$  es la frecuencia natural de oscilación y  $\gamma = \beta/m$  es la constante de amortiguamiento, se obtienen soluciones del tipo  $P(t)=P_0(\omega)e^{-i\omega t}$ , donde  $P(\omega)=(Nq^2/m)/(\omega_0'^2-\omega^2-i\gamma\omega)$  con  $\omega_0'^2=\omega_0'^2-Nq^2/(3\epsilon_0m)$ .

---

<sup>11</sup> El signo - del exponente corresponde a la definición de la función dieléctrica  $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$ , la cual mantendremos a lo largo de esta memoria. Si se elige como definición el conjugado de la expresión anterior, el signo del exponente ha de cambiar.

Teniendo en cuenta que  $P=(\epsilon-\epsilon_4)E$  resulta finalmente <sup>12</sup>

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_4 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (3)$$

siendo

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Nq^2}{\epsilon_0 m}} \quad (4)$$

un parámetro que da cuenta de la intensidad del modo de vibración y juega el mismo papel que la **frecuencia de plasma** del material en el caso de medios con portadores libres.

En el caso general de cristales con múltiples modos de absorción se efectúa una suma sobre todos ellos en la forma siguiente <sup>13</sup> :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_4 + \sum_r \frac{\omega_{pr}^2}{\omega_{0r}^2 - \omega^2 - i\gamma_r\omega} \quad (5)$$

Cada modo de vibración queda descrito en la parte imaginaria de la función dieléctrica mediante un pico lorentziano centrado en  $\omega_0$ , con anchura a media altura  $\gamma$  y altura  $\omega_p^2/(\gamma\omega_0)$ . Por otro lado, la parte real de la función dieléctrica presenta para  $\omega^2 = \omega_0^2 \pm \gamma\omega_0$  un máximo (signo -) y un mínimo (signo +) relativos con valores  $\epsilon_4 + \omega_p^2/\gamma(\pm 2\omega_0 - \gamma)$  y para  $\omega = \omega_0$  la contribución del pico de absorción es nula, esto es, en ausencia de otros picos  $\text{Re}[\epsilon(\omega_0)] = \epsilon_4$ . Sin embargo, el máximo del módulo de la función dieléctrica no se alcanza en  $\omega = \omega_0$  sino cuando  $\omega^2 = \omega_0^2 - \gamma^2$ .

Haciendo los límites de altas y bajas frecuencias en la ecuación (5) se obtiene una relación entre los valores de la función dieléctrica a frecuencias bajas  $\epsilon_s$  y a frecuencias altas  $\epsilon_4$ :

---

<sup>12</sup>  $\epsilon_4$  es la constante dieléctrica a frecuencias altas en comparación con las correspondientes a las vibraciones en estudio, pero inferiores a las correspondientes a los fenómenos de polarización electrónica.

<sup>13</sup> Supuestos los modos independientes entre sí, es decir, que no existe acoplamiento entre ellos.

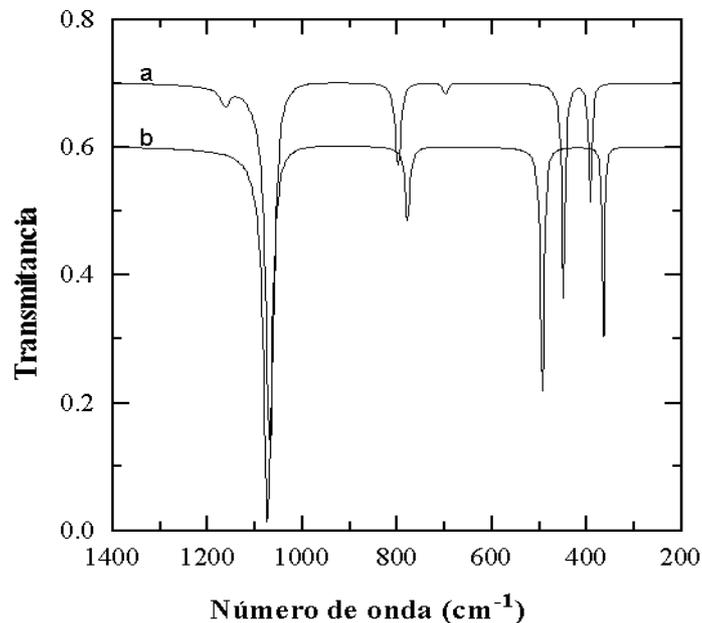
**Tabla II. Parámetros del modelo de función dieléctrica de 3 parámetros (modelo OA).**

Modo núm.		-	1	-	2	3	4		
	$\epsilon_s$	Parámetros (cm <sup>-1</sup> )							$\epsilon_4$
Cuarzo E perp. c	4.62	$\omega_0$	393	449	698	798	1068	1162	2.36
		$\omega_p$	278	421	99	299	894	164	
		$\gamma$	6	6	11	12	9	20	
Cuarzo E paral. c	4.73	$\omega_0$	365	494	-	778	1073	-	2.38
		$\omega_p$	301	450	-	270	911	-	
		$\gamma$	3	6	-	11	8	-	
Cuarzo amorfo	3.52	$\omega_0$	-	460	-	795	1090	1195	2.2
		$\omega_p$	-	374	-	308	808	293	
		$\gamma$	-	18	-	70	22	95	
SiO <sub>2</sub> oxid. térmica	4.1	$\omega_0$	-	445	-	800	1075	1190	2.4
		$\omega_p$	-	422	-	240	867	266	
		$\gamma$	-	30	-	70	20	70	
SiO <sub>2</sub> plasma	2.8	$\omega_0$	-	-	-	-	1000	-	2.2
		$\omega_p$	-	-	-	-	775	-	
		$\gamma$	-	-	-	-	80	-	

$$\epsilon_s = \epsilon_4 + j \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad (6)$$

En la tabla II presentamos los parámetros del modelo del oscilador armónico (OA) obtenidos por [GROSS86] mediante ajuste de espectros de cuarzo cristalino y amorfo y óxidos de silicio sintetizados térmicamente y mediante depósito asistido por plasma (PECVD).

Este modelo no es capaz de reproducir correctamente los espectros de los sólidos amorfos para los cuales los parámetros presentados son solamente una primera aproximación al espectro experimental.

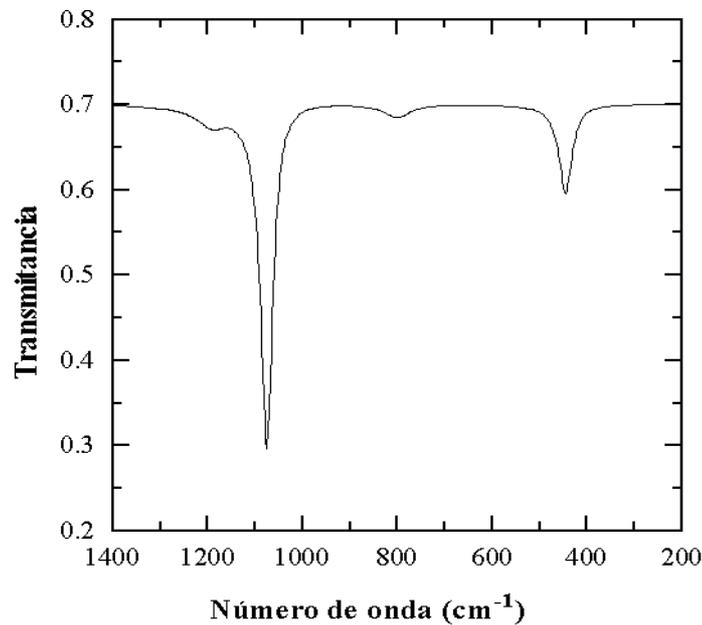


**Figura 12.** *Transmitancia del cuarzo cristalino calculado con los parámetros de la tabla II. a) E perpendicular a c, b) E paralelo a c (desplazada 0.1 unidades hacia abajo para una mejor visualización)*

En la figura 12 presentamos las transmitancias calculadas mediante nuestro programa de simulación utilizando los parámetros de la tabla II para una capa de cuarzo cristalino en las direcciones paralela y perpendicular al eje óptico c. Podemos compararlos con el espectro de la figura 13 obtenido con los parámetros de dicha tabla para el SiO<sub>2</sub> térmico.

### **I.7.2 ABSORCIÓN EN SÓLIDOS AMORFOS**

La descripción de las vibraciones en los sólidos cristalinos se realiza en el marco de la teoría del estado sólido en función de **fonones** con vectores de onda **q** gracias a la periodicidad de largo alcance en las posiciones de los átomos que los componen. En el caso de los sólidos amorfos, la falta de periodicidad hace que los métodos clásicos del estado cristalino sean poco adecuados. Sin embargo, la existencia de un orden a corto alcance similar al del cristal y de una cierta estructura a medio alcance, unida al hecho de que las propiedades medibles



**Figura 13.** *Transmitancia en incidencia normal de una capa de SiO<sub>2</sub> térmico de 1000 Å de espesor calculada utilizando los parámetros de la tabla II.*

(dispersión, absorción) no son tan diferentes a las de las variedades cristalinas, hace que podamos mantener, si bien algo modificado, un lenguaje parecido para describir las propiedades vibracionales del amorfo. Así, podemos considerar que los modos de vibración en el amorfo están localizados y, en consecuencia, cada modo se podría describir como una superposición de fonones (paquete de ondas) con frecuencias parecidas. Ello unido al mayor desorden estructural, provocará que cada pico de absorción se ensanche notablemente, pero conservando una posición cercana al modo correspondiente del cristal. La introducción de este ensanchamiento por desorden en el modelo cristalino se puede realizar de muy diversas maneras. Algunos autores [BERRE63] añaden una dependencia con la frecuencia en la constante de amortiguamiento. Otros [NAIMA84, KIRK88] introducen una distribución de constantes recuperadoras equivalente a considerar una distribución de modos lorentzianos del tipo de los descritos en el apartado anterior. El modelo para amorfos que utilizamos a lo largo de todo este trabajo consiste en una distribución de modos lorentzianos caracterizados por su posición  $\omega'$  y su amortiguamiento o anchura  $\gamma$ , las intensidades de los cuales tienen un perfil gaussiano centrado en  $\omega_0$ , con semianchura a media altura  $\delta$ . Si  $\omega_p$  es la frecuencia de plasma

asociada al modo de vibración considerado, podemos escribir la función dieléctrica en este modelo en la forma definida por las ecuaciones (7):

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_4 + j \sum_r \frac{\omega_{pr}^2 g(\omega, \delta)}{\omega^2 - \omega_{0r}^2 + i\gamma_r \omega} \quad (7)$$

$$g(\omega, \delta) = \frac{1}{a_\delta \delta \sqrt{\pi}} \exp \left[ -\left( \frac{\omega}{a_\delta \delta} \right)^2 \right]$$

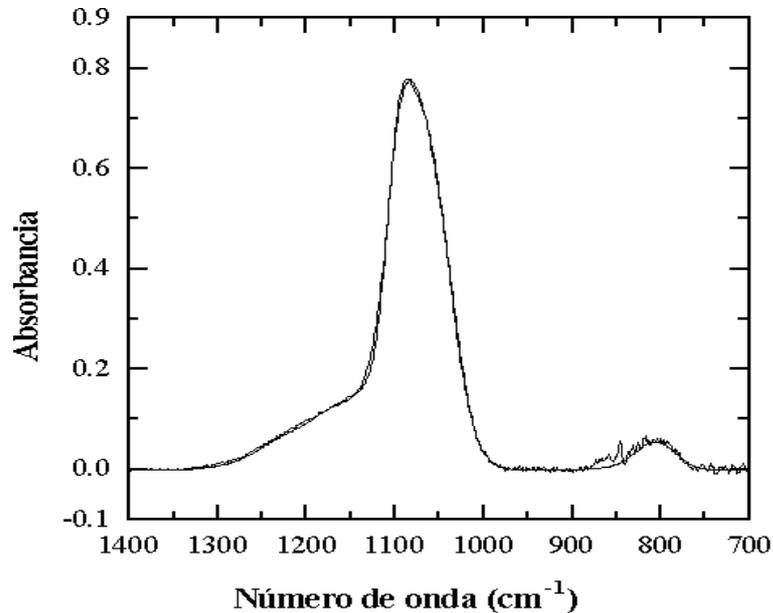
Los parámetros que utilizamos en nuestros cálculos son  $\omega_p$ ,  $\omega_0$ ,  $\gamma (= \gamma' \omega_0)$ ,  $\delta$ . La constante  $a_\delta$  es el factor que relaciona la semianchura a media altura  $\delta$  con la desviación típica  $\sigma$  de la gaussiana:  $(a_\delta \delta)^2 = 2\sigma^2$ ,  $a_\delta = 1.2011$ . La distribución gaussiana está normalizada a 1 de forma que se cumple la regla de suma

$$\sum_0^4 \omega \operatorname{Im}[\Delta\epsilon_r(\omega)] d\omega = \frac{\pi}{2} \omega_{pr}^2 \quad (8)$$

La tabla III contiene los valores de los parámetros de nuestro modelo de distribución gaussiana de osciladores armónicos (DOA) obtenidos ajustando espectros de transmitancia de capas de 2500 Å de SiO<sub>2</sub> crecido térmicamente. Asimismo, presentamos también los

**Tabla III. Parámetros (en cm<sup>-1</sup>) para el modelo de sólidos amorfos obtenidos de la bibliografía y ajustados por nosotros.  $\gamma = 8 \text{ cm}^{-1}$  en todos los casos.**

Modos		TO <sub>2</sub>	TO <sub>3</sub>		TO <sub>4</sub>		$\epsilon_4$
[NAIMA-85]	$\omega_0$		1067	1092	1164	1218	2.1433
	$\omega_p$		710	221	201	166	
	$\delta$		30.4	10.8	30	35	
ESTE TRABAJO	$\omega_0$	805	1069	1092	1163	1218	2.1433
	$\omega_p$	177	727	243	198	162	
	$\delta$	25	30	11	30	35	



*Figura 14. Absorbancias de una capa de SiO<sub>2</sub> térmico de 2500 Å de espesor obtenidas experimentalmente y mediante cálculo con nuestro programa de simulación y ajuste.*

obtenidos por [NAIMA85] en sus análisis de dispersión con óxido de silicio, una vez convertidos a nuestro modelo y a unidades racionalizadas. En ambos casos los modos TO<sub>3</sub> y TO<sub>4</sub> se modelizan mediante dos picos debido a la falta de simetría de las bandas correspondientes a los mismos.

El modelo DOA ajusta muy bien los espectros del óxido de silicio, como puede comprobarse en la figura 14, en la cual comparamos una absorbancia experimental con el espectro teórico obtenido con nuestros parámetros de la tabla III. La medida experimental corresponde a una transmitancia en incidencia normal.

### **1.7.3 LA FUNCIÓN DE RESPUESTA DIELECTRICA Y LOS DESDOBLAMIENTOS COULOMBIANOS TO-LO**

El carácter parcialmente iónico del enlace Si-O hace esperar que las propiedades vibracionales del SiO<sub>2</sub> se vean afectadas por los efectos coulombianos de largo alcance. Las interacciones

de Coulomb provocan en los sólidos amorfos un desdoblamiento entre modos longitudinales (LO) y modos transversales (TO) similar al que padecen los sólidos cristalinos<sup>14</sup>. Este hecho puede observarse en los espectros de infrarrojo y Raman en la forma de picos separados. Los picos LO no aparecían en los modelos anteriormente mencionados porque no tenían en consideración el alcance infinito de la fuerza de Coulomb, y sólo tenían en cuenta fuerzas centrales y no centrales entre vecinos. En principio, dado el carácter transversal de las ondas electromagnéticas, éstas no podrían interactuar con los fonones longitudinales en materiales cristalinos indefinidos. Sin embargo, el alcance infinito de las fuerzas coulombianas hace entrar en juego el perfil macroscópico de la muestra (en nuestro caso, una geometría de capa) debido a las condiciones de contorno que se han de cumplir en las superficies límite.

En ausencia de distribuciones de carga, debe satisfacerse la ecuación de Gauss  $\text{div } \mathbf{D} = 0$ , con  $\mathbf{D}$  el vector desplazamiento eléctrico o, equivalentemente,  $\varepsilon(\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}) = 0$ . Consideremos dos casos de manera separada:

- Campo transversal:  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = 0$

Si  $\mathbf{E} = 0$  se obtiene la solución trivial: no hay desplazamiento de carga ni polarización. Si el campo no es nulo, entonces ha de ser perpendicular a la dirección de propagación, esto es, se trata de un campo transversal.

- Campo longitudinal:  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{k}$  y  $\varepsilon = 0$

Cuando existe una componente de campo eléctrico longitudinal, la función dieléctrica debe anularse para cumplir con la ecuación de Gauss.

La componente del campo eléctrico paralela a la superficie es continua al atravesar la misma y, en ausencia de distribuciones de carga superficial, la componente del desplazamiento eléctrico normal a la superficie también lo es. En ausencia de amortiguamiento, las

---

<sup>14</sup> En un sólido cristalino, sólo se ve afectada por los efectos del tamaño finito  $L$  de la muestra y el alcance infinito de la fuerza de Coulomb una parte del espectro muy pequeña (la de  $k < 1/L$ ). Si  $L$  es lo suficientemente grande, la VDOS es independiente de la forma de la muestra. Para los sólidos amorfos, si el volumen es grande sucede lo mismo con la VDOS. A pesar de ello, la función dieléctrica sí que depende de la geometría.

vibraciones transversales no producen campo eléctrico, pues el movimiento de los átomos no produce ninguna distribución de carga. En cambio, las vibraciones longitudinales producen distribuciones de carga de polarización superficial, cuyo campo eléctrico es opuesto a la polarización y contribuye a la fuerza restauradora de la oscilación longitudinal. Ello explica el hecho de que la frecuencia de resonancia longitudinal sea mayor que la de la resonancia transversal.

Para simplificar, tomemos como modelo de función dieléctrica la expuesta más arriba para los sólidos cristalinos con un sólo modo de vibración (ecuación (3)), la cual puede reescribirse de la siguiente forma:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_4 \frac{\omega_L^2 - \omega^2 + i\gamma\omega}{\omega_T^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \quad (9)$$

donde  $\omega_T$  es la frecuencia de la vibración transversal, mientras que la frecuencia de la vibración longitudinal viene dada por la expresión

$$\omega_L^2 = \omega_T^2 \frac{\omega_p^2}{\epsilon_4} \quad (10)$$

Las frecuencias de resonancia de las vibraciones transversales son las que anulan la parte real del denominador de la función dieléctrica, mientras que las frecuencias de resonancia de las vibraciones longitudinales son las que anulan la parte real del numerador. Se dice que los modos transversales ocurren en los polos de la función dieléctrica y los modos longitudinales en los ceros.

Consideremos, para simplificar, una capa de material con un sólo modo TO a la frecuencia  $\omega_T$  y un sólo modo LO a la frecuencia  $\omega_L$ , tales que las longitudes de onda sean mucho mayores que el espesor de la capa. Si incide sobre la capa una radiación infrarroja de frecuencia cercana a  $\omega_T$  teniendo una componente del campo eléctrico paralelo a la superficie, las vibraciones paralelas a la superficie tendrán una gran amplitud. Se trata de un fenómeno de resonancia debido al elevado valor de la función dieléctrica, puesto que las componentes del campo eléctrico paralelas a la superficie a ambos lados de la misma deben coincidir.

Igualmente, si incide sobre la capa una radiación de frecuencia cercana a  $\omega_L$  teniendo una componente del campo eléctrico perpendicular a la superficie, se producirán grandes amplitudes de vibración normal a la superficie. Esta resonancia es consecuencia del pequeño valor de la función dieléctrica y del hecho de que las componentes del desplazamiento eléctrico normales a la superficie a ambos lados de la misma deben coincidir.

La respuesta dieléctrica transversal del material viene dada por la función dieléctrica  $\epsilon(\omega)$  del mismo. Para la respuesta dieléctrica longitudinal se puede definir una función dieléctrica longitudinal  $\epsilon_L(\omega)$  de la siguiente manera [THORP86]:

$$\frac{\epsilon_L(\omega)}{\epsilon_4} = 2 \frac{\epsilon_4}{\epsilon_T(\omega)} \quad (11)$$

donde  $\epsilon_4$  es el valor de la función dieléctrica a altas frecuencias. Para el análisis cuantitativo de los espectros de IR es fundamental la regla de suma siguiente:

$$\frac{1}{\pi m_0^4} \int_0^\infty \text{Im}[\epsilon_T(\omega)] d\omega^2 = \frac{1}{\pi m_0^4} \int_0^\infty \text{Im}[\epsilon_L(\omega)] d\omega^2 = \omega_p^2 \quad (12)$$

donde  $\omega_p$  es la frecuencia de plasma de la banda, que viene dada por

$$\omega_p^2 = \sum_i \frac{N_i q_i^2}{\epsilon_0 m_i} \quad (13)$$

siendo  $N$  la densidad volúmica de osciladores,  $q^*$  la carga eléctrica transversal de cada oscilador,  $m$  su masa efectiva y  $\epsilon_0$  la permitividad dieléctrica del vacío<sup>15</sup>. La frecuencia de plasma es un parámetro importante, pues nos permite relacionar la respuesta dieléctrica del material con la densidad de estados vibracionales, así como cuantificar la variación de  $\epsilon(\omega)$  al atravesar las bandas de absorción: la función dieléctrica a frecuencias bajas es

$$\epsilon_s = \epsilon_4 \left( \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right)_{(T,L)} \quad (14)$$

---

<sup>15</sup> En el sistema internacional de unidades aparece aquí  $\epsilon_0$  pues todas las funciones dieléctricas se entienden siempre relativas al vacío, esto es, adimensionales.

donde  $\langle \rangle$  significa valor medio <sup>16</sup>. Obsérvese que el resultado es diferente para la respuesta longitudinal que para la transversal, puesto que se promedia sobre funciones diferentes.

Mediante los métodos de tratamiento de los espectros de IR que desarrollamos en el capítulo II hemos calculado la función dieléctrica de un óxido de silicio amorfo estequiométrico crecido mediante oxidación térmica. Aplicando la fórmula (11) calculamos la función de respuesta dieléctrica longitudinal. Los resultados pueden observarse en la figura 15.

Las posiciones de los modos longitudinales y transversales en un cristal están relacionadas mediante la ecuación de Lyddane-Sachs-Teller [BARKE64]

$$\frac{\epsilon_s}{\epsilon_4} = \prod_i \frac{\omega_{Li}^2}{\omega_{Ti}^2} \quad (15)$$

La generalización de esta ley para un sólido amorfo es

$$\frac{\epsilon_s}{\epsilon_4} = \frac{\langle 1/\omega^2 \rangle_T}{\langle 1/\omega^2 \rangle_L} \quad (16)$$

Partiendo de las relaciones de Kramers-Kronig varios autores han deducido útiles reglas de suma y de momentos para la función dieléctrica y el índice de refracción [ALTAR73, KING76, CHEN93]. Algunas relaciones entre momentos de  $\text{Im}[\epsilon(\omega)]$  que resultan de mayor utilidad para sólidos amorfos son [BARKE64]:

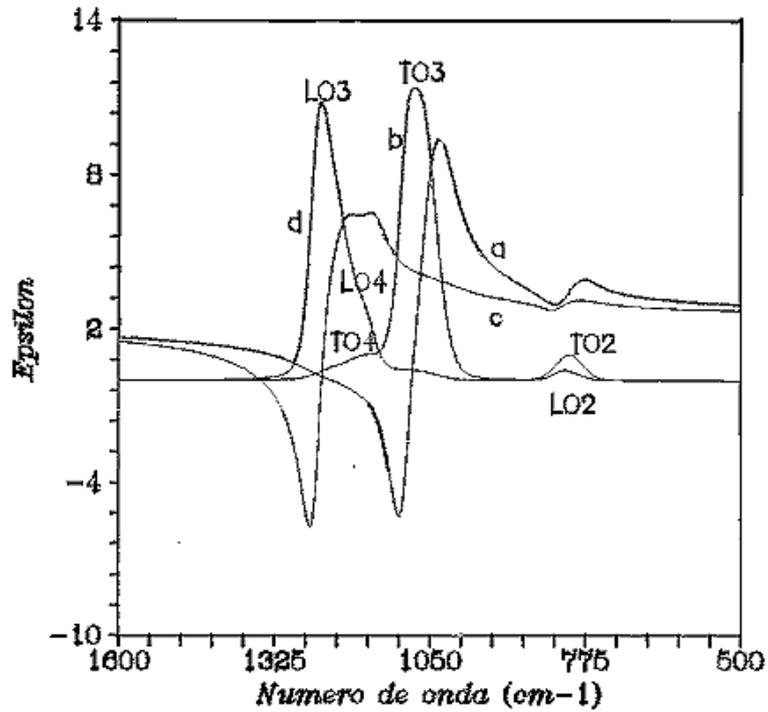
$$\langle \omega^2 \rangle_L \langle \omega^2 \rangle_T = \frac{\omega_p^2}{\epsilon_4} \quad (17)$$

---

<sup>16</sup> El promedio se calcula como la esperanza matemática de la magnitud  $x$  respecto de la distribución  $\text{Im}[\epsilon]$ , siendo la variable de integración  $\omega^2$ :

$$\langle x \rangle = \left( \int_0^\infty x \text{Im}[\epsilon(\omega)] d\omega^2 \right) / \omega_p^2$$

$$\langle \omega^4 \rangle_L \langle \omega^2 \rangle_L^2, \langle \omega^4 \rangle_T \langle \omega^2 \rangle_T^2 \quad (18)$$



*Figura 15. Funciones dieléctricas transversal y longitudinal del SiO<sub>2</sub> térmico. (a) parte real y (b) parte imaginaria de la ε transversal. (c) parte real y (d) parte imaginaria de la ε longitudinal.*

La ecuación (17) nos permite calcular la posición del modo longitudinal a partir de la del transversal y del valor de la frecuencia de plasma. Por otra parte, la ecuación (18) nos muestra que la varianza de la parte imaginaria de la función dieléctrica es la misma para la respuesta transversal que para la longitudinal.

## I.8 REFERENCIAS

- [BARKE64] A. S. Barker,  
Phys. Rev., **136**, 1290, (1964)
- [BARRI85] R. A. Barrio, F. L. Galeener, E. Martínez,  
Phys. Rev. B, **31**, 7779, (1985)
- [BELL68] R. J. Bell, N. F. Bird, P. Dean,  
J. Phys. C, **1**, 299, (1968)
- [BELL72] R. J. Bell, P. Dean,  
Philos. Mag., **25**, 1381, (1972)
- [BERRE63] D. W. Berreman,  
Physical Review, **130**, 2193-2198, (1963)
- [DEAL65] B. E. Deal, A. S. Grove,  
J. Appl. Phys., **36**, 3770, (1965)
- [DOREM94] R. H. Doremus, *Glass Science*,  
(Wiley, New York, 1994)
- [ELLIO90] S. R. Elliott, *Physics of Amorphous Materials*,  
(Longman, London, 1990)
- [FRANZ91] D. S. Franzblau,  
Phys. Rev. B, **44**, 4925, (1991)
- [GALEE76] F. Galeener, G. Lucovsky,  
Phys. Rev. Lett., **37**, 1474, (1976)
- [GALEE78] F. L. Galeener, P. N. Sen,  
Phys. Rev. B, **17**, 1928, (1978)
- [GALEE79] F. L. Galeener,  
Phys. Rev. B, **19**, 4292, (1979)
- [GALEE83-1] F. L. Galeener, A. J. Leadbetter, M. W. Stringfellow,  
Phys. Rev. B, **27**, 1052, (1983)
- [GALEE83-2] F. L. Galeener, M. F. Thorpe  
Phys. Rev. B, **28**, 5802, (1983)
- [GALEE84] F. L. Galeener, R. A. Barrio, E. Martinez, R. J. Elliott,  
Phys. Rev. Lett., **53**, 2429, (1984)
- [GALEE88] F. L. Galeener, *Current models for amorphous SiO<sub>2</sub>*,

- en R. A. B. Devine ed., *The Physics and Technology of Amorphous SiO<sub>2</sub>*  
(Plenum, New York, 1988)
- [GROSS86] P. Grosse, B. Harbecke, B. Heinz, R. Meyer,  
Appl. Phys. A, **39**, 257, (1986)
- [GUPTA96] P. K. Gupta,  
J. Non-Cryst. Solids, **195**, 158, (1996)
- [KIRK88] C. T. Kirk,  
Phys. Rev. B, **38**, 1255, (1988)
- [LAUGH77] R. B. Laughlin, J. D. Joannopoulos,  
Phys. Rev. B, **16**, 2942, (1977)
- [LAUGH78] R. B. Laughlin, J. D. Joannopoulos,  
Phys. Rev. B, **17**, 2790, (1978)
- y  
Phys. Rev. B, **17**, 4922, (1978)
- [LUCOV72] G. Lucovsky, R. M. Martin,  
J. Non-Cryst. Solids, **8-10**, 185, (1972)
- [NAIMA84] M. L. Naiman, C. T. Kirk, R. J. Aucoin, F. L. Terry, P. W. Wyatt, S. D.  
Senturia,  
J. Electrochem. Soc., **131**, 637, (1984)
- [NAIMA85] M. L. Naiman, C. T. Kirk, B. L. Emerson, J. B. Taitel,  
J. Appl. Phys., **58**, 779, (1985)
- [PHILL82] J. C. Phillips,  
Solid State Phys., **37**, 93, (1982)
- [PHILL87] J. C. Phillips,  
Phys. Rev. B, **35**, 6409, (1987)
- [MOTT89] N. F. Mott, S. Rigo, F. Rochet, A. M. Stoneham,  
Philosophical Magazine B, **60**, 189, (1989)
- [RINO93] J. P. Rino, I. Ebbsjö,  
Phys. Rev. B, **47**, 3053, (1993)
- [SEN77] P. N. Sen, M. F. Thorpe,  
Phys. Rev. B, **15**, 4030, (1977)
- [THORP80] M. F. Thorpe, F. L. Galeener  
Phys. Rev. B, **22**, 3078, (1980)
- [THORP86] M. F. Thorpe, S. W. de Leeuw,

- Phys. Rev. B, **33**, 8490, (1986)
- [VALEN85] N. Valenkov, E. A. Porai-Koshits,  
J. Non-Cryst. Solids, **73**, 79, (1985)
- [VARSH94] A. K. Varshneya, *Fundamentals of Inorganic Glasses*,  
(Academic Press, 1994)
- [WADIA68] W. Wadia, L. S. Ballomal,  
Phys. Chem. Glasses, **9**, 115, (1968)
- [WARRE36] B. E. Warren, H. Krutter, O. Morginstar,  
J. Am. Ceram. Soc., **19**, 202, (1936)
- [YNDUR76] F. Yndurain, P. N. Sen,  
Phys. Rev. B, **14**, 531, (1976)
- [ZACHA32] W. H. Zachariasen,  
J. Am. Chem. Soc., **54**, 3841, (1932)
- [ZARZY91] J. Zarzycki, *Glasses and the Vitreous State*,  
(Cambridge University, Cambridge, 1991)