

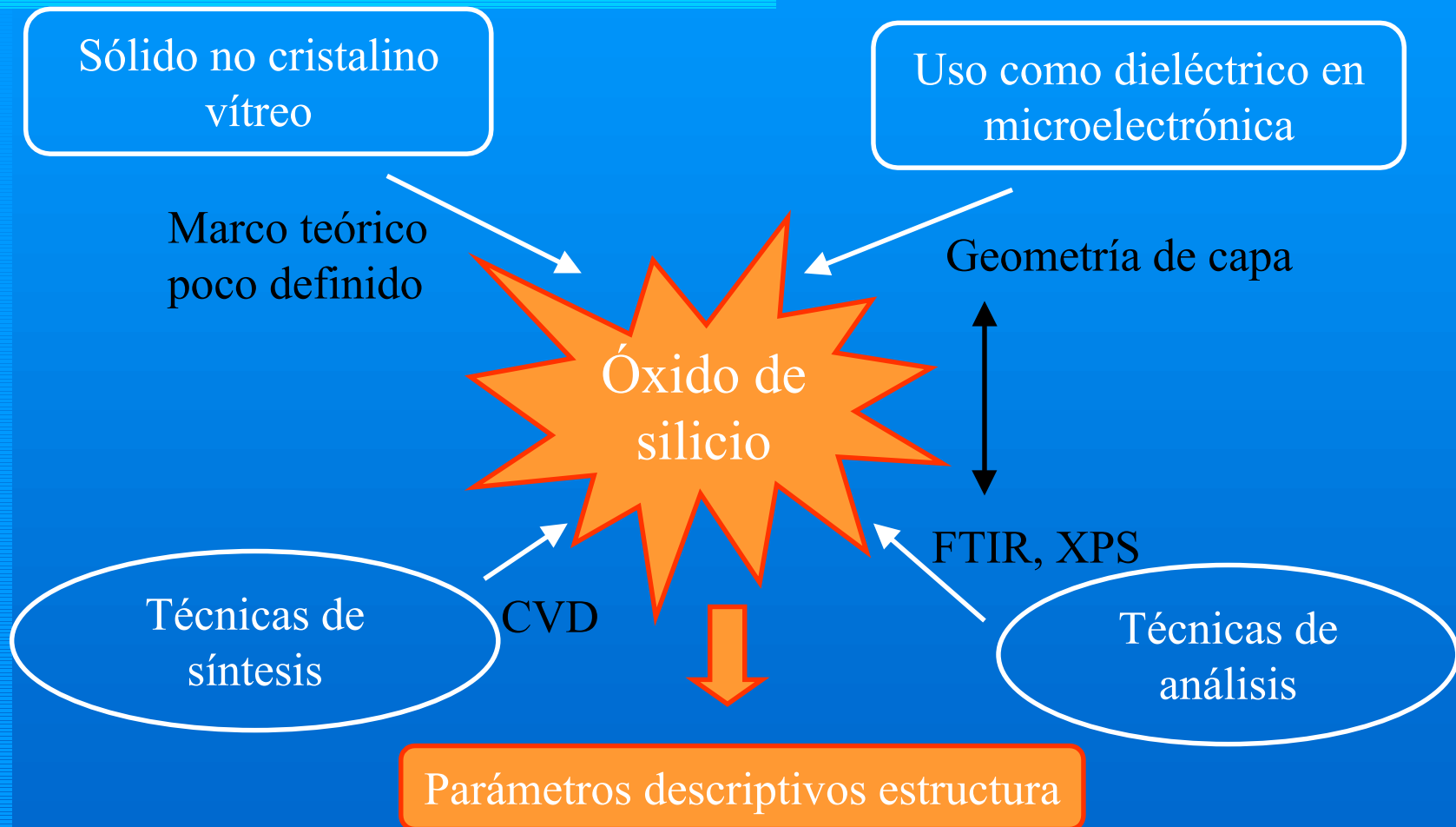
Análisis de óxidos de silicio y estructuras multicapa para aplicaciones microelectrónicas

José A. Moreno Pastor
Dep. Electrònica
Universitat de Barcelona

Guión de la exposición

- Introducción
- Modelos estructurales del óxido de silicio
- Cálculo de ϵ , a partir de espectros IR
- Efectos geométricos en los espectros IR
- Obtención de las probabilidades de enlace en el óxido
- Determinación de las concentraciones de subóxidos
- Conclusiones

Introducción



Síntesis de óxido de silicio

Oxidación térmica

Reacciones:



Depósito químico en fase vapor (CVD)

– APCVD

$T \downarrow, \{\text{SiH}_4, \text{O}_2\}$

– LPCVD

Difusión $\uparrow, \{\text{SiH}_4, \text{O}_2\}$

– PECVD

$T \downarrow, \{\text{SiH}_4, \text{N}_2\text{O}\}$

Guión de la exposición

- Introducción
- ➔ Modelos estructurales del óxido de silicio
- Cálculo de ϵ , a partir de espectros IR
- Efectos geométricos en los espectros IR
- Obtención de las probabilidades de enlace en el óxido
- Determinación de las concentraciones de subóxidos
- Conclusiones

Modelo *crn* de Zachariasen-Warren para el SiO_2

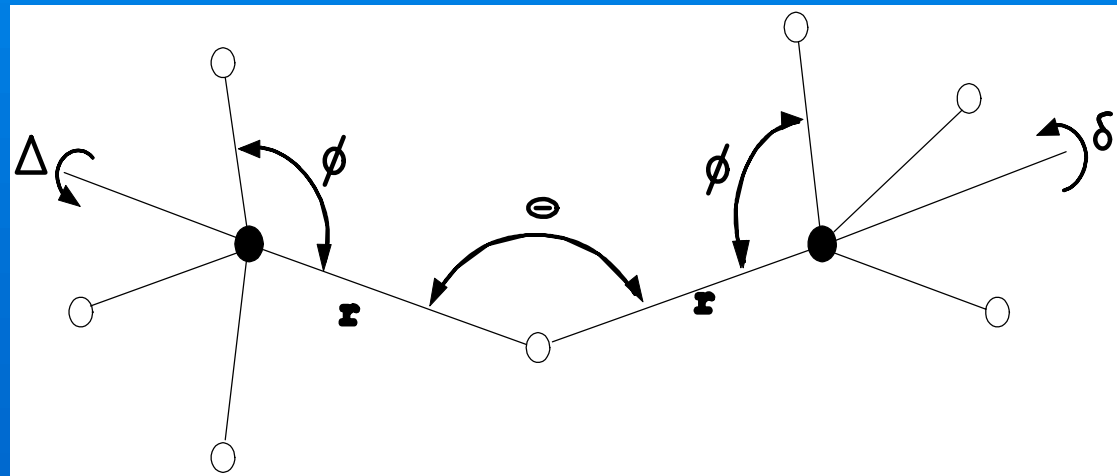
SRO

r . 1.61D

N . 109.5E

Z_m . 144E

(Distr. ancha)



Modelo *crn* de Zachariasen-Warren para el SiO_2

SRO

r . 1.61D

N . 109.5E

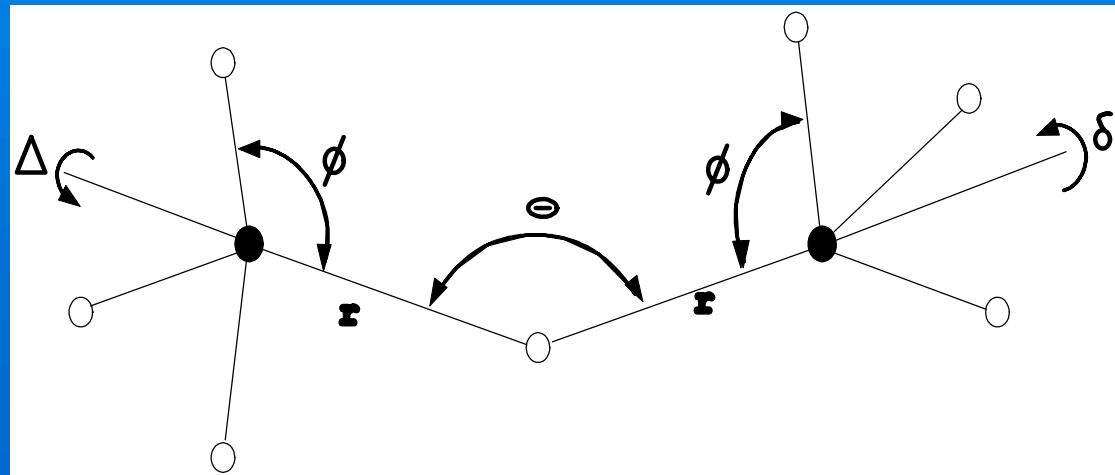
Z_m . 144E

(Distr. ancha)

IRO

Distr. de * aleatoria

No correlación entre parámetros



Modelo *crn* de Zachariasen-Warren para el SiO_2

SRO

r . 1.61D

N . 109.5E

Z_m . 144E

(Distr. ancha)

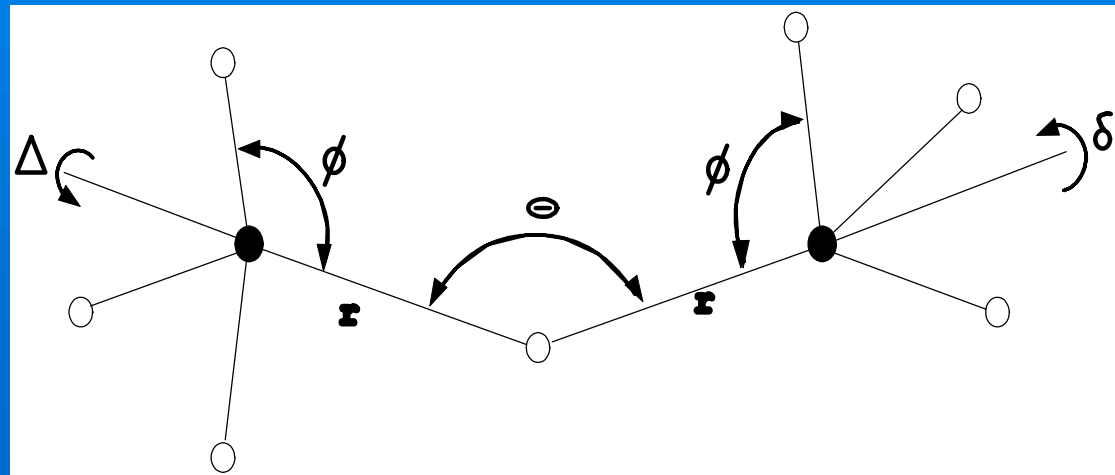
IRO

Distr. de * aleatoria

No correlación entre parámetros

LRO

No orden cristalino ni morfológico



Modelo *crn* de Zachariasen-Warren para el SiO_2

SRO

r . 1.61D

N . 109.5E

Z_m . 144E

(Distr. ancha)

IRO

Distr. de * aleatoria

No correlación entre parámetros

LRO

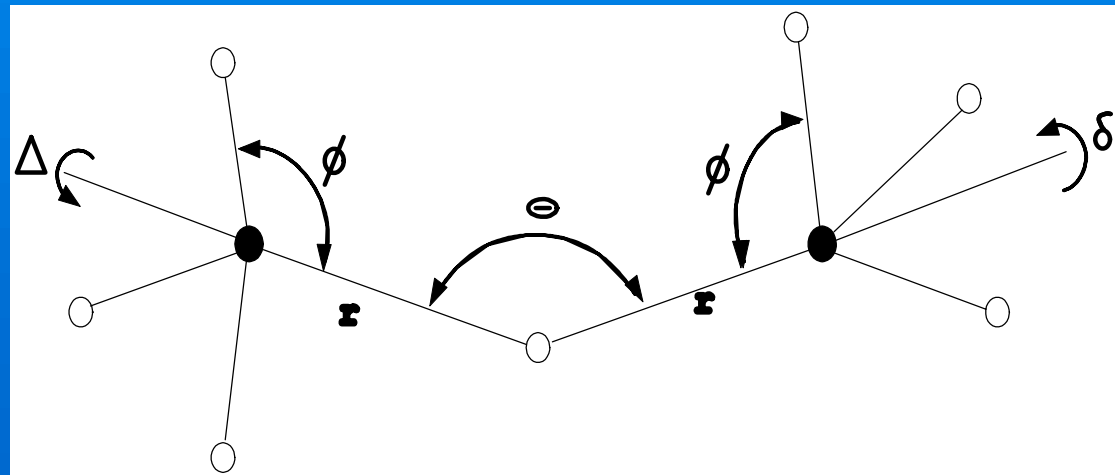
No orden cristalino ni morfológico

GRO

Orden químico

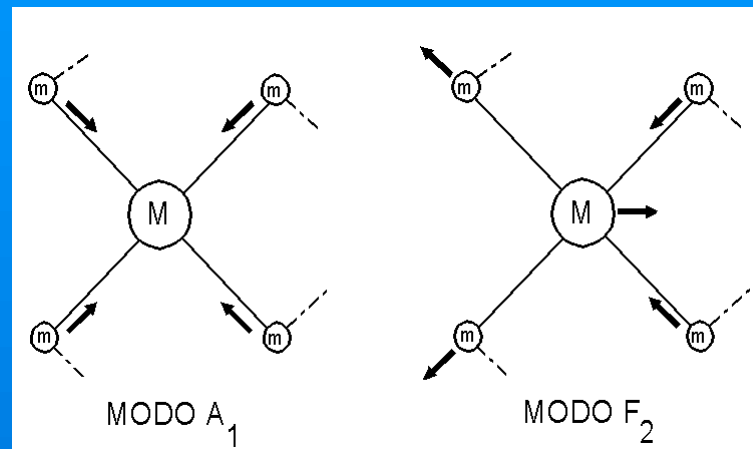
No enlaces rotos

Homogeneidad

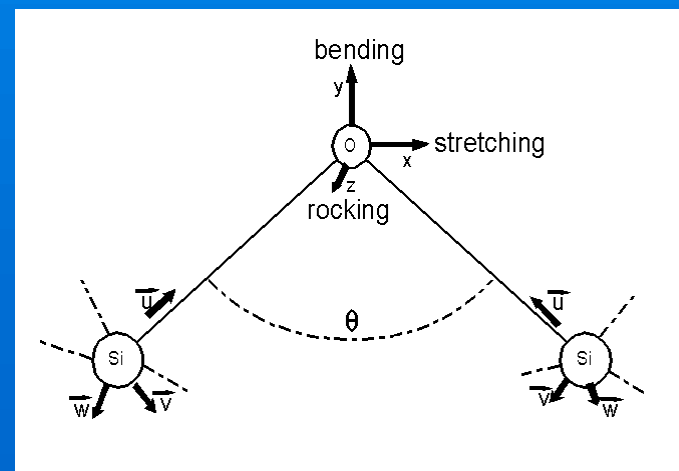


Modelos vibracionales del SiO_2

Modos de vibración
de la unidad SiO_4

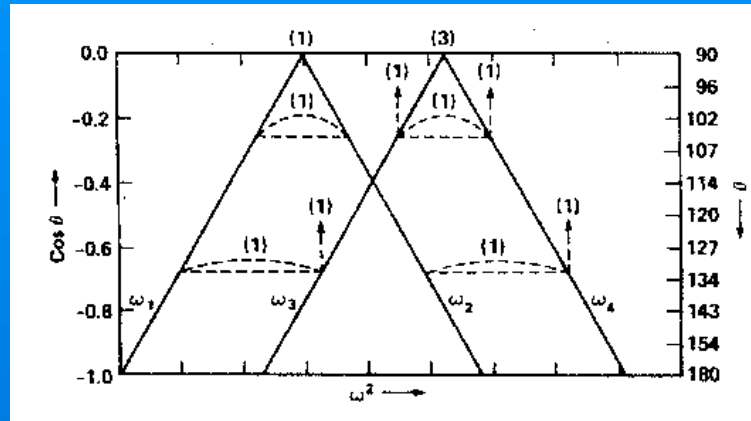


Modos de vibración
de la unidad Si_2O



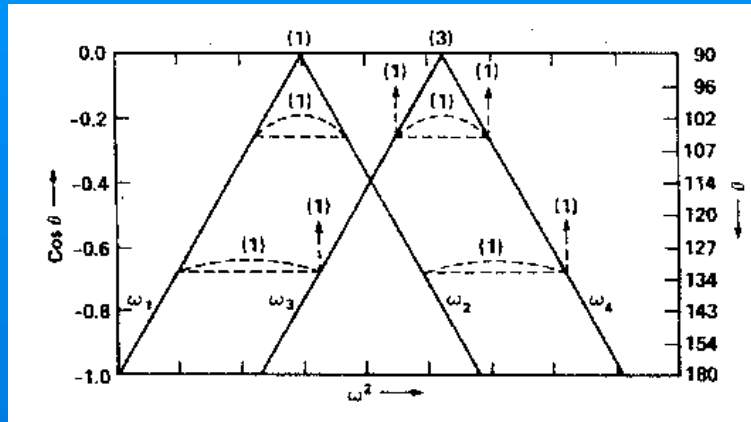
Modelos vibracionales del SiO₂

Límites bandas (Sen & Thorpe)

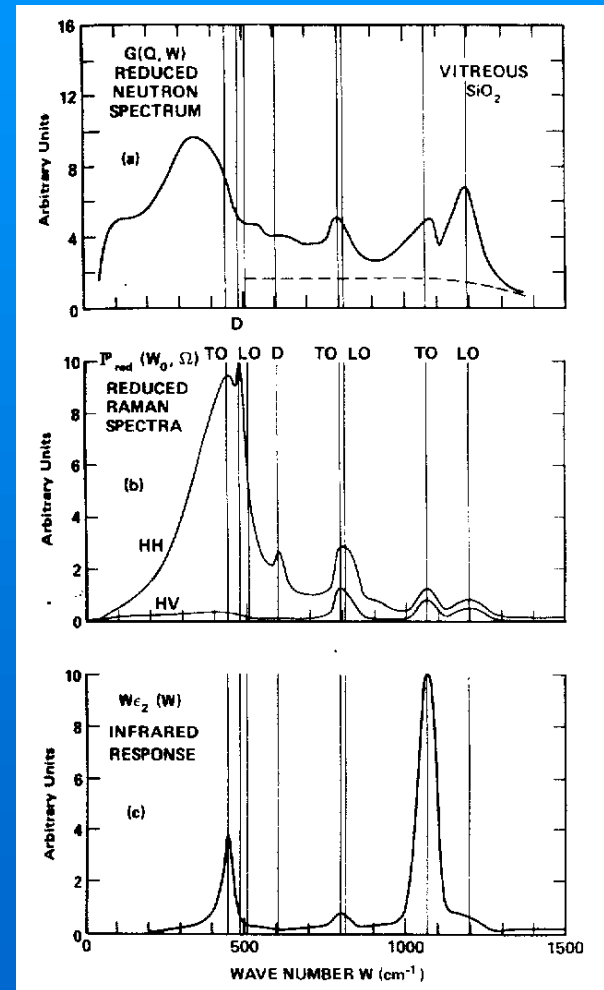


Modelos vibracionales del SiO₂

Límites bandas (Sen & Thorpe)



Espectros de dispersión inelástica de neutrones, Raman e Infrarrojo (Galeener et al.)



Modelos de función dieléctrica

Sólidos cristalinos

N osciladores armónicos, carga q, masa m, amortiguamiento γ

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$$

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Nq^2}{\varepsilon_0 m}}$$

Modelos de función dieléctrica

Sólidos cristalinos

N osciladores armónicos, carga q, masa m, amortiguamiento γ

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \sum \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$$

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Nq^2}{\epsilon_0 m}}$$

Sólidos amorfos

Distribución gaussiana de osciladores armónicos

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon_{\infty} + \sum_r \frac{4\pi N_r q_r^2}{m_0} \frac{g(\tau) \exp(-\tau^2/a_r^{*2})}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma_r \omega}$$

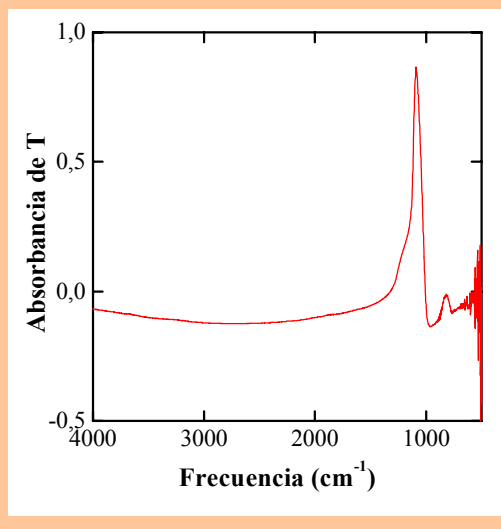
$$g(\tau, *) = \frac{1}{a_*^* \sqrt{B}} \exp \left[-\left(\frac{\tau}{a_*^*} \right)^2 \right]$$

Guión de la exposición

- Introducción
- Modelos estructurales del óxido de silicio
- ➔ Cálculo de ϵ , a partir de espectros IR
- Efectos geométricos en los espectros IR
- Obtención de las probabilidades de enlace en el óxido
- Determinación de las concentraciones de subóxidos
- Conclusiones

Cálculo de un parámetro físico

Espectro experimental



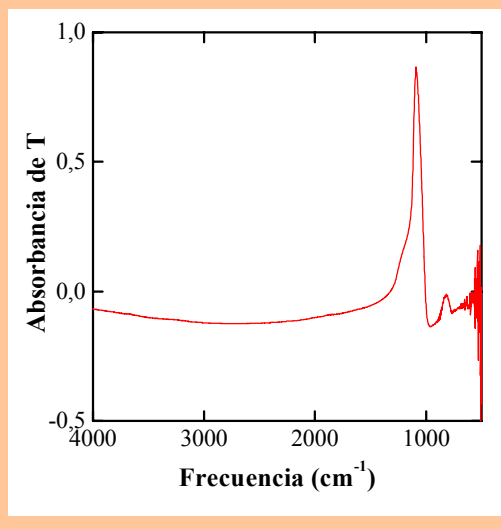
Parámetros del espectro
(área, posición, etc.)



Características del material
(composición, estrés, etc.)

Cálculo de un parámetro físico

Espectro experimental

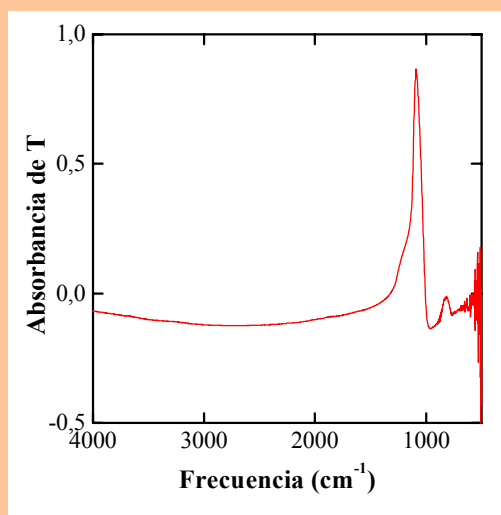


Parámetros del espectro
(área, posición, etc.)

Características del material
(composición, estrés, etc.)

Cálculo de un parámetro físico

Espectro experimental



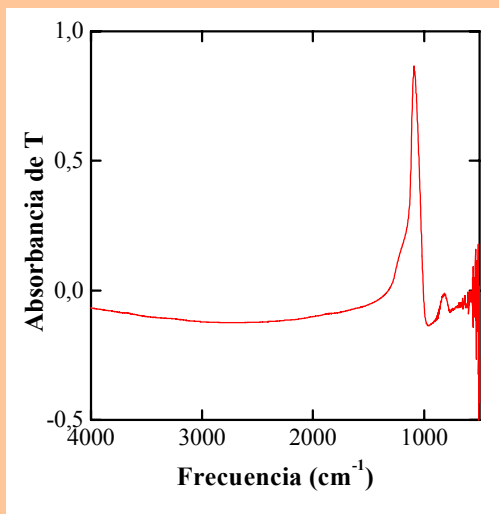
Parámetros del espectro
(área, posición, etc.)

Modelo de cálculo
del espectro

Características del material
(composición, estrés, etc.)

Cálculo de un parámetro físico

Espectro experimental

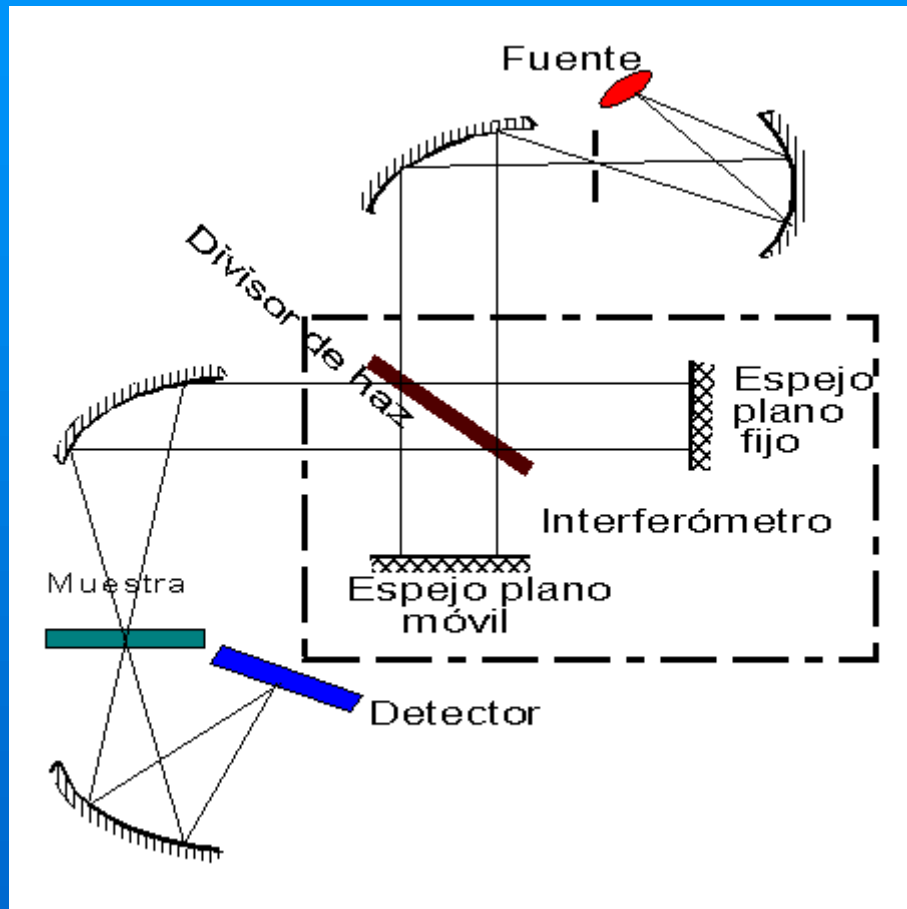


Parámetros del espectro
(área, posición, etc.)

Modelo de cálculo
del espectro

Características del material
(composición, estrés, etc.)

Espectrofotómetro para FTIR



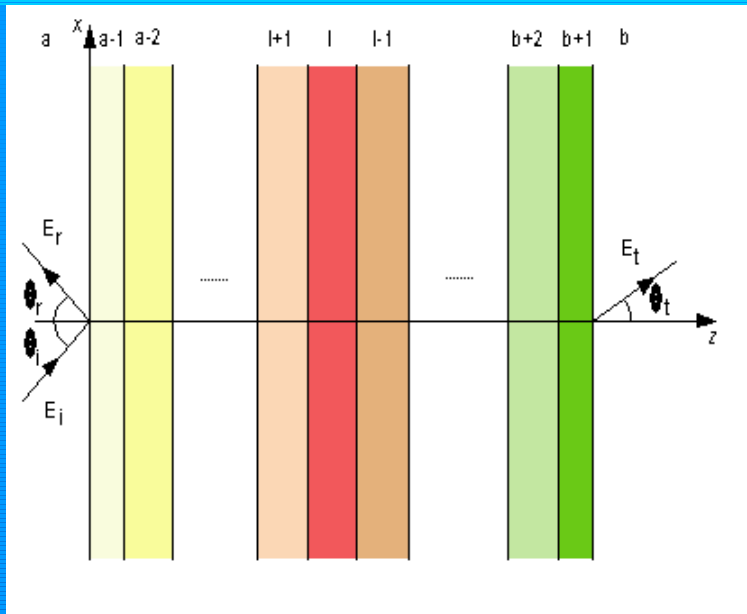
Equipo: BOMEM DA3

Fuente: Globar (SiC)

Divisor de haz: KBr

Detector: MCT

Cálculo de R y T



$$\rho = \frac{\eta_i - \eta_j}{\eta_i + \eta_j}, \quad \tau = \frac{2\eta_i}{\eta_i + \eta_j}$$

$O=N/$: (pol. s)

$O=N/$, (pol. p)

$$N = \sqrt{n^2 - n_a^2 \sin^2 \alpha}$$

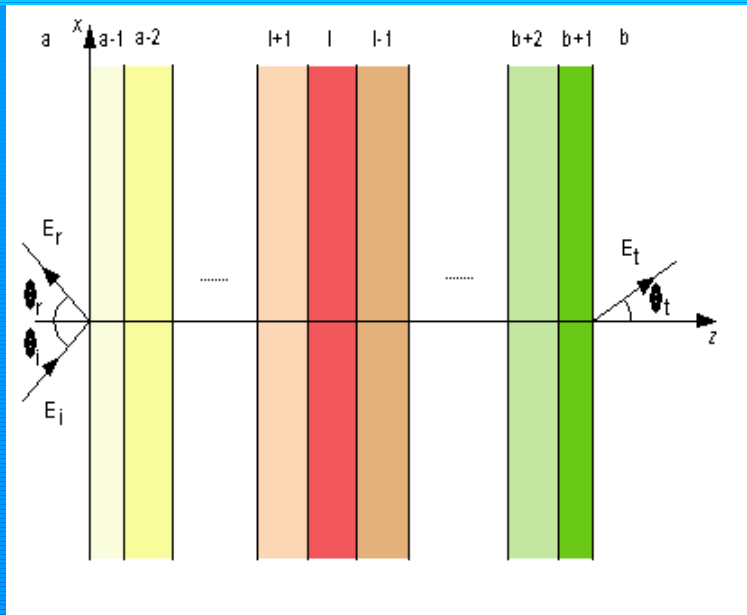
Matriz de transferencia de superficie:

$$\begin{pmatrix} E^{\%} \\ E^{\&} \end{pmatrix}_{S_l^{\&}} = \frac{1}{J_{l,l\&1}} \begin{pmatrix} 1 & D_{l,l\&1} \\ D_{l,l\&1} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E^{\%} \\ E^{\&} \end{pmatrix}_{S_l^{\%}}$$

Matriz de transferencia de capa:

$$\begin{pmatrix} E^{\%} \\ E^{\&} \end{pmatrix}_{S_{l+1}^{\%}} = \begin{pmatrix} M_l^{\&1} & 0 \\ 0 & M_l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E^{\%} \\ E^{\&} \end{pmatrix}_{S_l^{\&}}$$

Cálculo de R y T



$$\rho = \frac{\eta_i - \eta_j}{\eta_i + \eta_j}, \quad \tau = \frac{2\eta_i}{\eta_i + \eta_j}$$

$O = N/$: (pol. s)

$O = N/\prime$: (pol. p)

$$N = \sqrt{n^2 - n_a^2 \sin^2 \alpha}$$

Pila coherente o capa incoherente:

$$\frac{1}{N_j} \begin{pmatrix} 1 & r_{ji} \\ r_{ij} & (t_{ij} t_{ji} + r_{ij} r_{ji}) \end{pmatrix}$$

$$\frac{1}{N_j} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & N_j^2 \end{pmatrix}$$

Matriz de transferencia multicapa:

$$\begin{pmatrix} E_i \\ E_r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_t \\ 0 \end{pmatrix}$$

Transmitancia $T = 1/T_{11}$

Reflectancia $R = T_{21}/T_{11}$

Determinación de ϵ a partir de R,T



Objetivo:

Obtención de la función dieléctrica de la capa en estudio partiendo de una o varias medidas de transmitancia o reflectancia

Procedimientos:

- Aproximaciones de capa delgada
- Resolución numérica de las ecuaciones ópticas
- Ajuste de espectros a modelos de ϵ

Aproximaciones de capa delgada

Formalismo matricial:

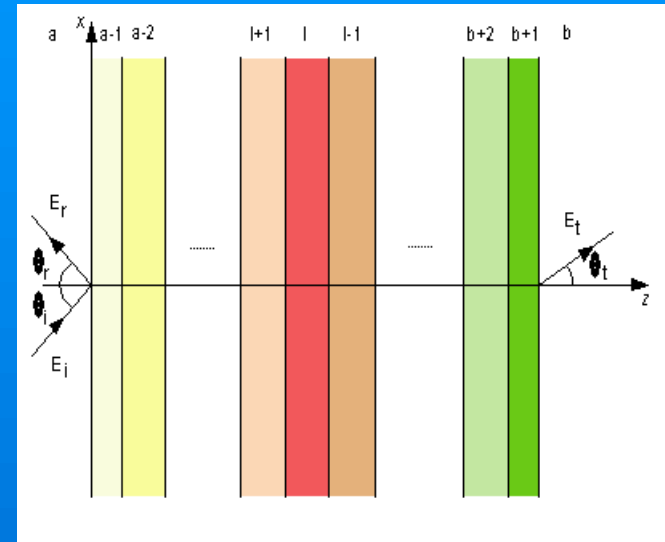
$$t_{as} = \frac{A^1 M_x}{A^2 B M_x^2}, \quad r_{as} = \frac{C^1 D M_x^2}{A^2 B M_x^2}$$



Desarrollo en serie de Taylor:

$$T_{as} = T_0^2 [1 + 2 \operatorname{Im}[T_1 N_x] + (*T_1 N_x)^2 + \operatorname{Re}[T_1 T_2 N_x^2]] + \operatorname{Re} \left[\frac{O_s}{O_a} \right]$$

$$R_{as} = R_0^2 [1 + 2 \operatorname{Im}[R_1 N_x] + (*R_1 N_x)^2 + \operatorname{Re}[R_1 R_2 N_x^2]]$$



Aproximaciones a 1^{er} orden

Polarización s

$$T_{as}^{(s)} = \frac{4N_s \cos 2\theta}{\cos 2\theta N_s} \left(1 + \frac{2 \cos 2\theta}{\cos 2\theta N_s} \right) x$$

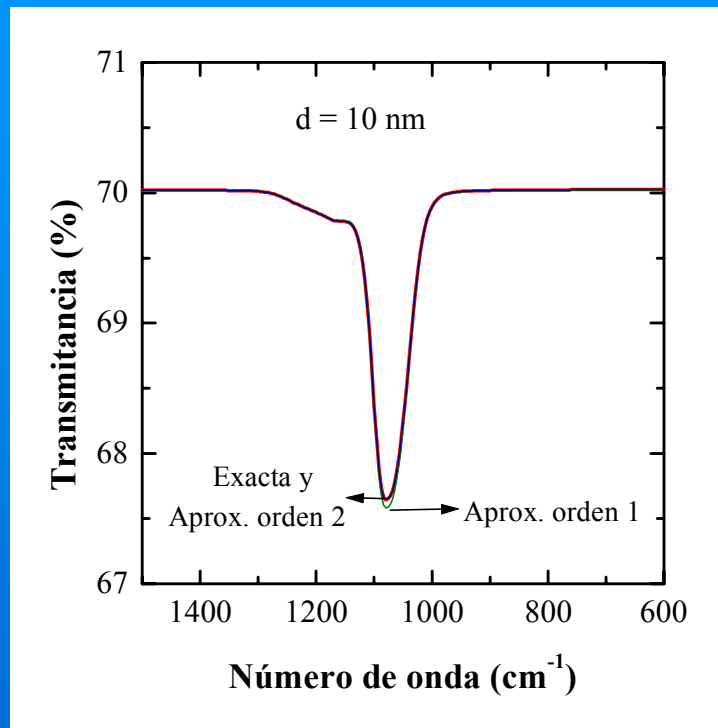
$$R_{as}^{(s)} = \left(\frac{\cos 2\theta N_s}{\cos 2\theta N_s} \right)^2 \left(1 - \frac{4 \cos 2\theta}{N_s + 1} \right) x$$

Polarización p

$$T_{as}^{(p)} = \frac{4N_s \cos 2\theta}{\left(\cos 2\theta \frac{N_s}{s} \right)^2} \left(1 + 2 \frac{\operatorname{Im}[\epsilon_x] \frac{N_s}{s} \cos 2\theta \operatorname{Im} \left[\frac{1}{\epsilon_x} \right] \sin^2 2\theta}{\cos 2\theta \frac{N_s}{s}} \right) x$$

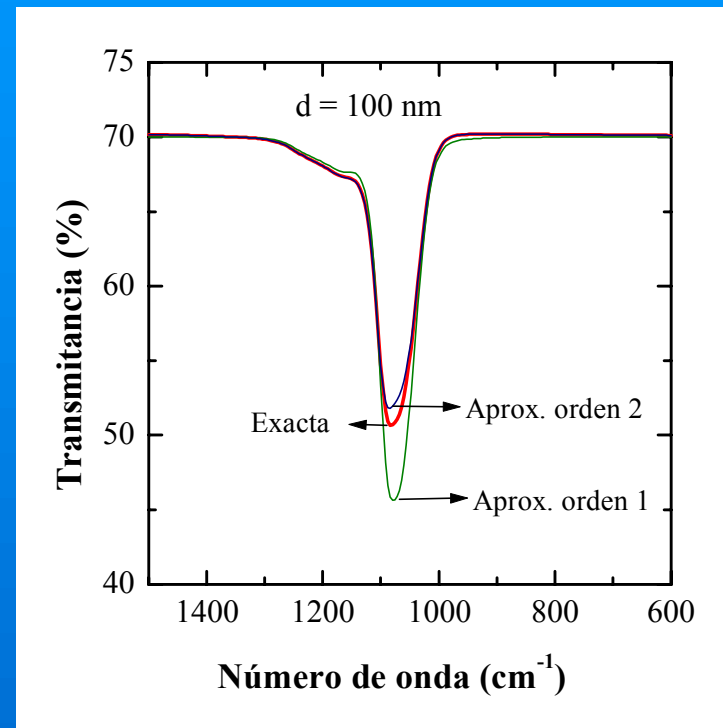
$$R_{as}^{(p)} = \left(\frac{\cos 2\theta \frac{N_s}{s}}{\cos 2\theta \frac{N_s}{s}} \right)^2 \left(1 - 4 \cos 2\theta \frac{\operatorname{Im}[\epsilon_x] \frac{N_s}{s} \operatorname{Im} \left[\frac{1}{\epsilon_x} \right] \sin^2 2\theta}{\cos^2 2\theta \frac{N_s^2}{2}} \right) x$$

Validez de las aproximaciones



Aprox. 1^{er} orden: decenas de nm

Error en área $< 1\%$



Aprox. 2^o orden: 100 nm

Error en área $< 4\%$

Aproximación para $\text{Im}(\epsilon)$

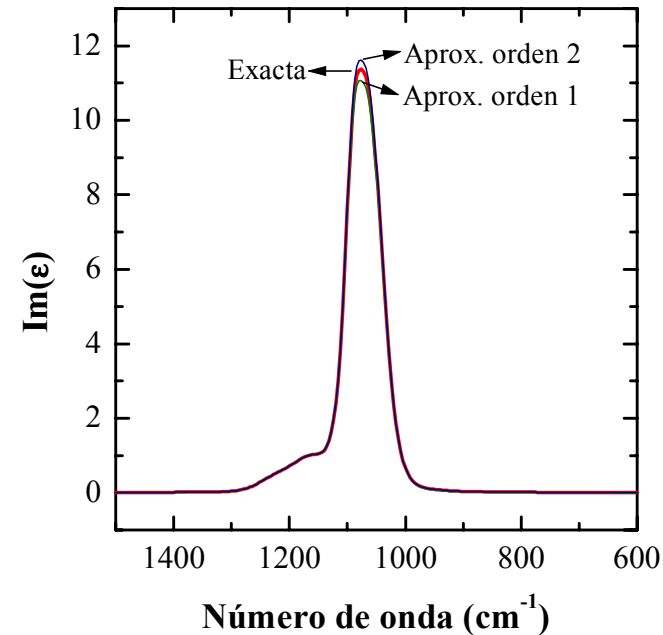
Expresión a 1^{er} orden:

$$\text{Im}(\epsilon) \approx \frac{\cos 2\theta N_s}{2^*} \left(1 + \frac{T}{T_0} \right)$$

Validez para espesores
de decenas de nm.

(Error 2% en área)

Obtención de ϵ'' para una
capa de SiO_2 de 100 D



Inversión de las ecuaciones ópticas

Procedimiento general

- Medida de R, T, ...
- Resolución del sistema
 $\{R, T, \dots\} = f(n, k)$
- Relaciones de Kramers-Krönig

Inversión de las ecuaciones ópticas

Procedimiento general

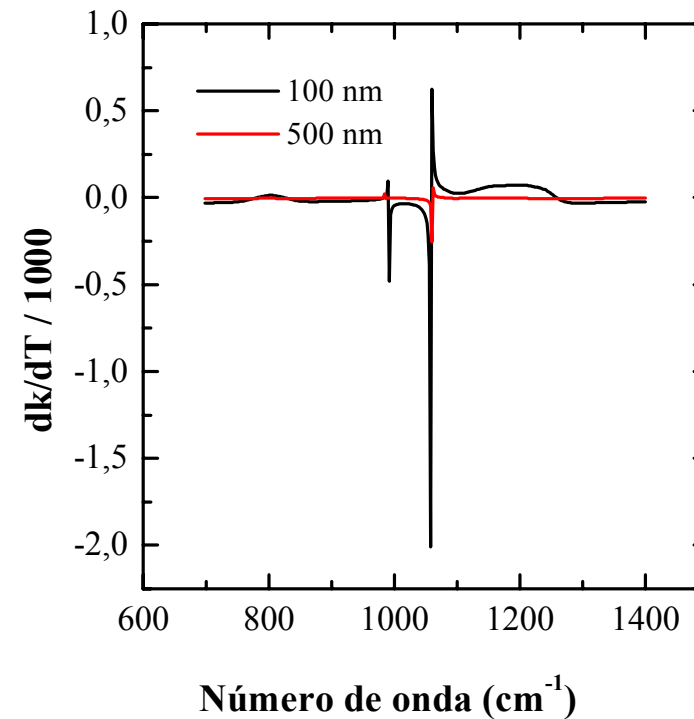
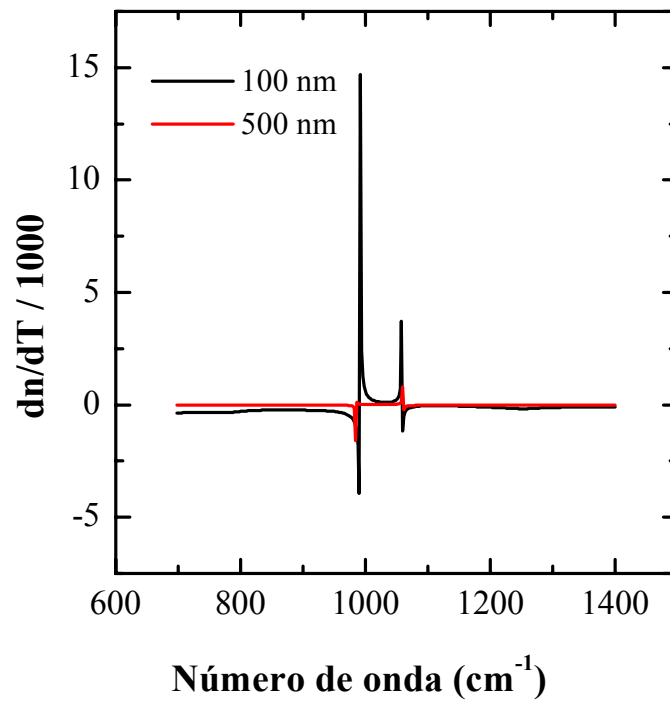
- Medida de R, T, ...
- Resolución del sistema
 $\{R, T, \dots\} = f(n, k)$
- Relaciones de Kramers-Krönig

Inconvenientes

- Multivaluación de las soluciones
- Existencia de soluciones perdidas
- Errores no uniformes

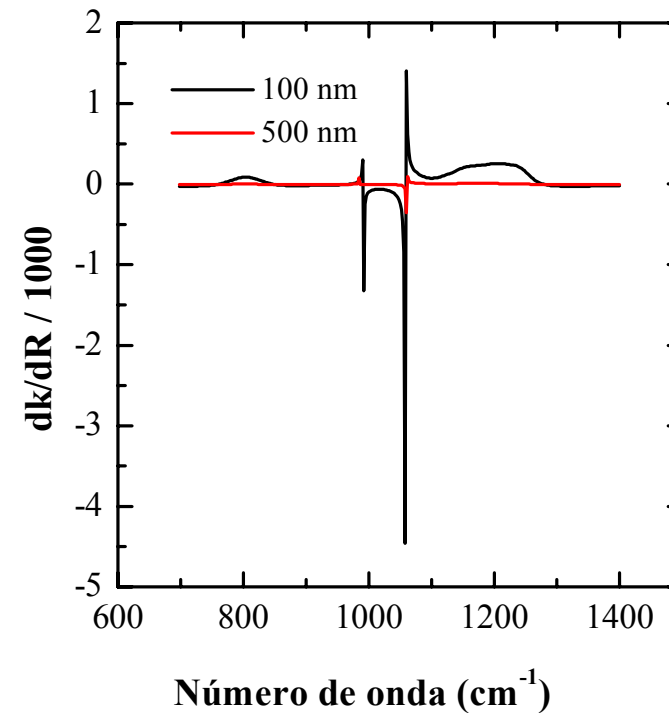
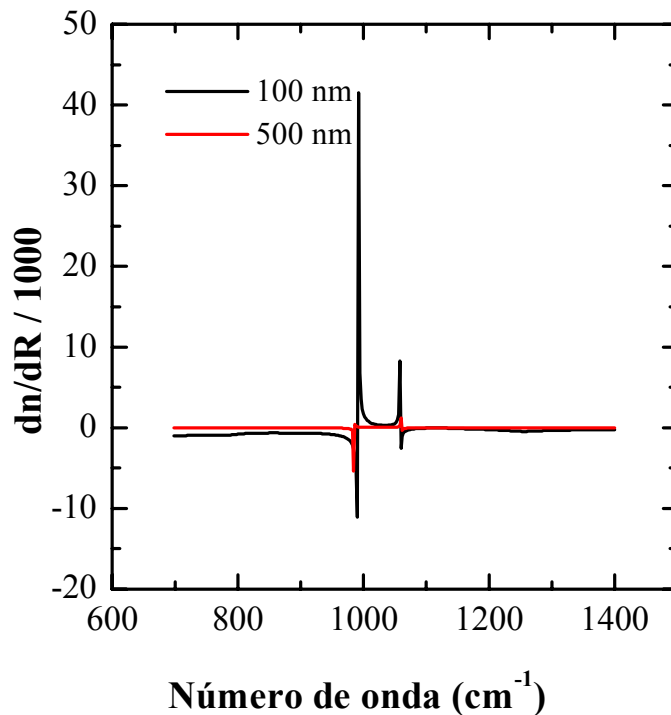
Análisis de los procedimientos de inversión de las ecuaciones ópticas

Derivadas de la inversión de las ec. ópticas



Análisis de los procedimientos de inversión de las ecuaciones ópticas

Derivadas de la inversión de las ec. ópticas



Ajuste de espectros de IR

Características

- Alta automatización de los cálculos
- Incorporación de modelos físicos de ,
- Requiere una única medida experimental

Procedimiento

Minimización del error relativo cuadrático medio del ajuste con respecto a la medida experimental:

$$P^2 = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left(\frac{T_k^{(\text{exp})} - T_k^{(\text{aju})}}{T_k^{(\text{exp})}} \right)^2$$

Algoritmos de minimización



- Descenso simplex (Nelder & Mead)
- Conjunto de direcciones (Powel)
- Gradientes conjugados (Polak-Ribiere)
- Métrica variable (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno)

Algoritmos de minimización

- Descenso simplex (Nelder & Mead)
- Conjunto de direcciones (Powel)
- Gradientes conjugados (Polak-Ribiere)
- Métrica variable (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno)

Aproximaciones iterativas a la matriz inversa del Hessiano.

Actualización del punto mínimo: $x_{i+1} - x_i = H_{i+1}^{-1}(\nabla f_{i+1} - \nabla f_i)$

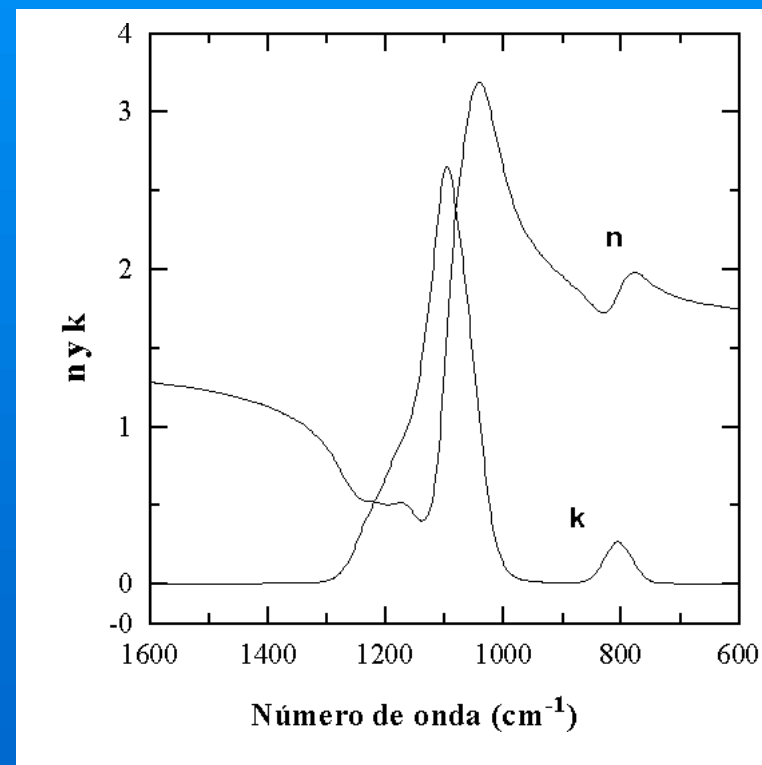
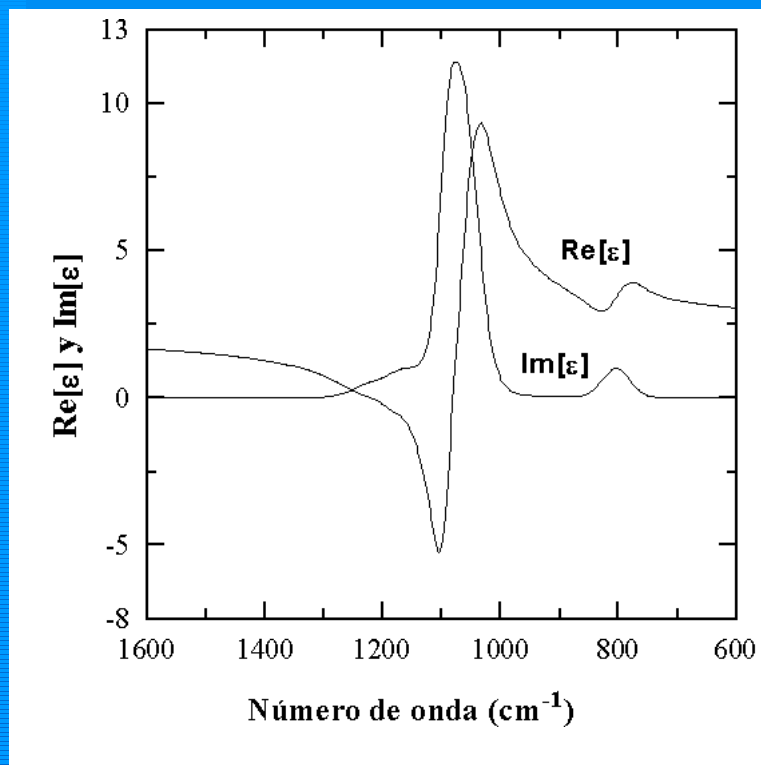
Complejo de implementar.

Buena convergencia.

Si la función es cuadrática, converge en N iteraciones.

Respuesta dieléctrica del SiO₂

Resultados del ajuste de la transmitancia en incidencia normal de una capa de SiO₂ térmico de 250 nm. de espesor



Aplicabilidad de los procedimientos de cálculo de ϵ

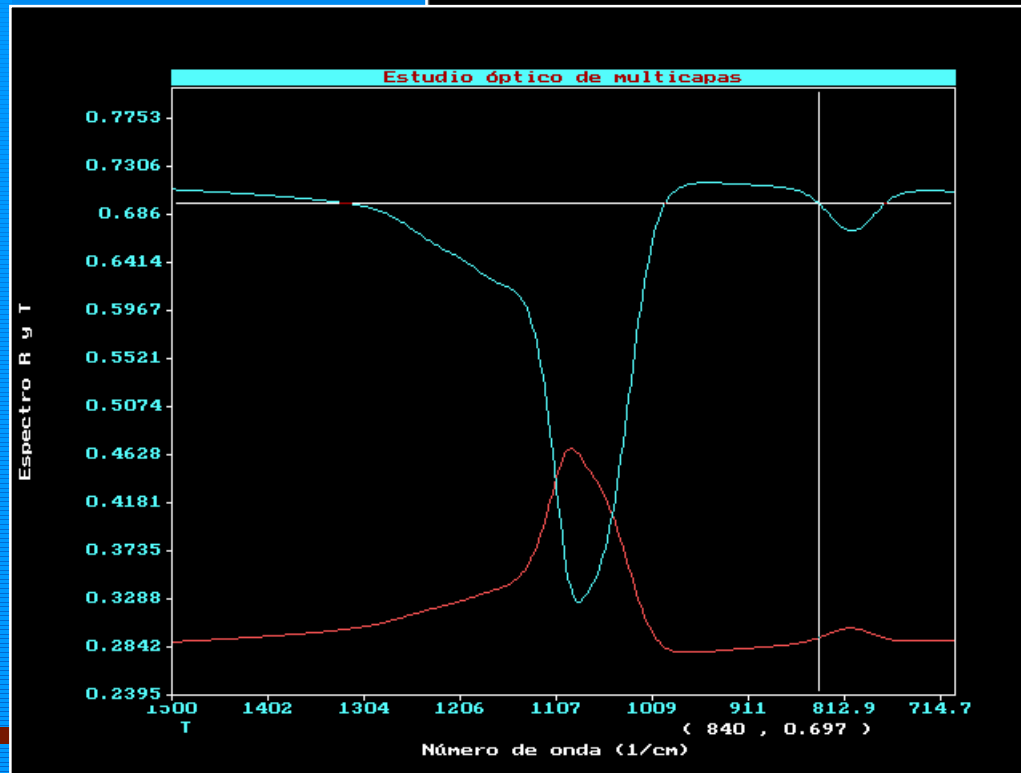


- Aproximaciones de capa delgada
Para capas de decenas de nm
- Inversión de las ecuaciones ópticas
Fuera de las bandas intensas de absorción
- Ajuste de espectros
Procedimiento de aplicación general, gran precisión y versatilidad

Herramienta de análisis CAPAS

- Menú principal**
- Ficheros y Sistema
 - Editar Multicapa
 - Nueva Multicapa
 - Intervalos
 - ▶ **Cálculos**
 - selec. Parametros ajuste
 - cOnfigurar
 - Salir del programa

- Cálculos**
- ▶ **Espectro R y T en func. de la frec.** ◀
 - espectro en func del Angulo
 - simular Indice refracción capa
 - simular funcion Dieléctrica capa
 - aJustar espectro R o T
 - simular espectro con n y k de Fichero
 - Cálculo de eps_real dada eps_imag
 - conUversión



Análisis de óxidos de silicio y estructuras multicapa para aplicaciones microelectrónicas

Herramienta de análisis CAPAS



```

Configuración ajuste espectro
Archivo del espectro experimental : KK.T .....
¿Es archivo de R o de T?          T
Archivo grabar multicapa resultado : KKAJU.CAP .....

Frecuencia 1 para línea de base : 9000 .....
Frecuencia 2 para línea de base : 9000 .....

Núm. de onda inicial : 9500 .....
Núm. de onda final   : 1050 .....
Núm. de puntos       : 10 ..

¿Mostrar gráfico ajuste
¿Realizar ajuste automát

Polarización de la onda incidente: S
Angulo de incidencia: .....

Número de medios: 3
Frecuencia: .....

Medio número 1
Ind_ref real : ..... Ind_ref imaginaria : .....
Epsilon infinito : 2.1433 ..... Dopaje : .....
Espesor (nm) : 250 ..... Masa efectiva : .....
Conductividad : .....

Tratamiento coherente o incoherente (C/I) : C
Modelo de cálculo de epsilon : A
Número de picos : 5 ..

Parámetros del pico 1
Parámetro 1 : 1163 ..... Parámetro 2 : 198 .....
Parámetro 3 : 8 ..... Parámetro 4 : 30 .....

Intensidad

```

Análisis de óxidos de silicio y estructuras multicapa para aplicaciones microelectrónicas

Utilidad de la herramienta CAPAS

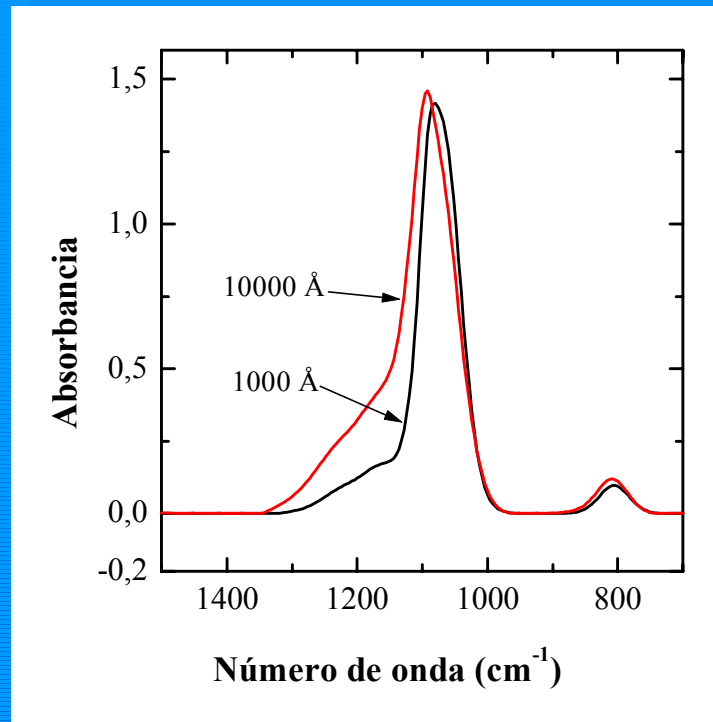


- Estudio de las mejores condiciones de medida: ángulo de incidencia, polarización
- Análisis de capas enterradas: ejemplo SIMOX
- Discriminación de efectos intrínsecos y extrínsecos del material sobre los espectros
- Obtención de propiedades intrínsecas del material: composición, estrés, etc
- Estudio de materiales constituidos por dos fases: medios efectivos de Bruggeman y Maxwell-Garnett

Guión de la exposición

- Introducción
- Modelos estructurales del óxido de silicio
- Cálculo de ϵ , a partir de espectros IR
- ➔ Efectos geométricos en los espectros IR
- Obtención de las probabilidades de enlace en el óxido
- Determinación de las concentraciones de subóxidos
- Conclusiones

Efectos del espesor de la capa



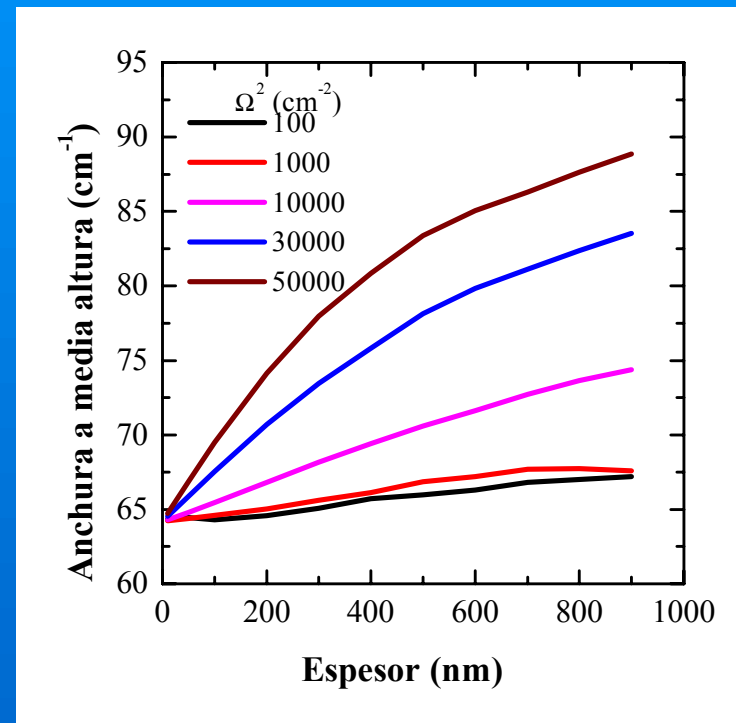
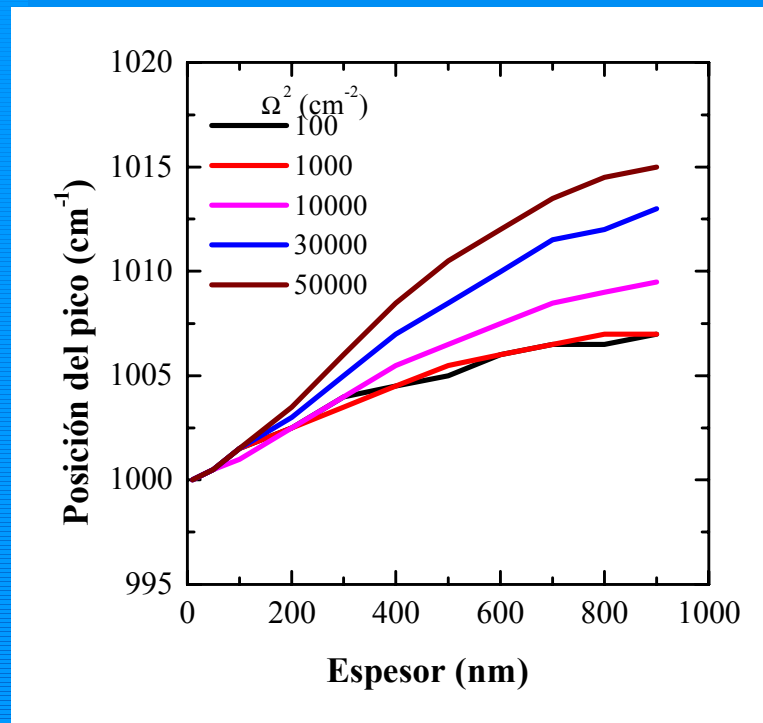
Espectros teóricos de capas de SiO₂ de 1000 y 10000 Å

- Los parámetros de los espectros no escalan correctamente con el espesor
- Los perfiles de los espectros son claramente diferentes

| | Posición | Altura | Anchura | Área |
|-----------------|----------|--------|---------|-------|
| Capa 1000D x 10 | 1080 | 1.415 | 72 | 121.6 |
| Capa 10000D | 1092 | 1.459 | 84 | 163.4 |

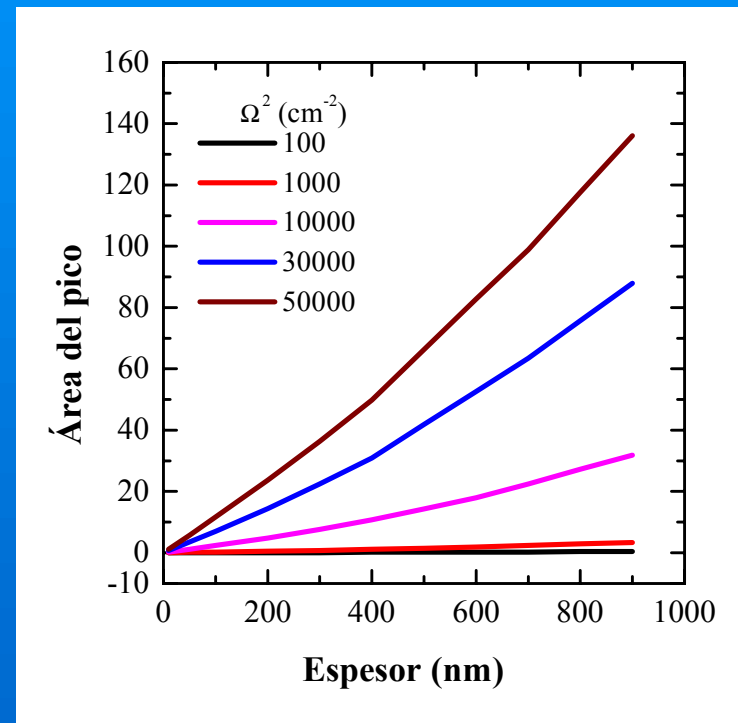
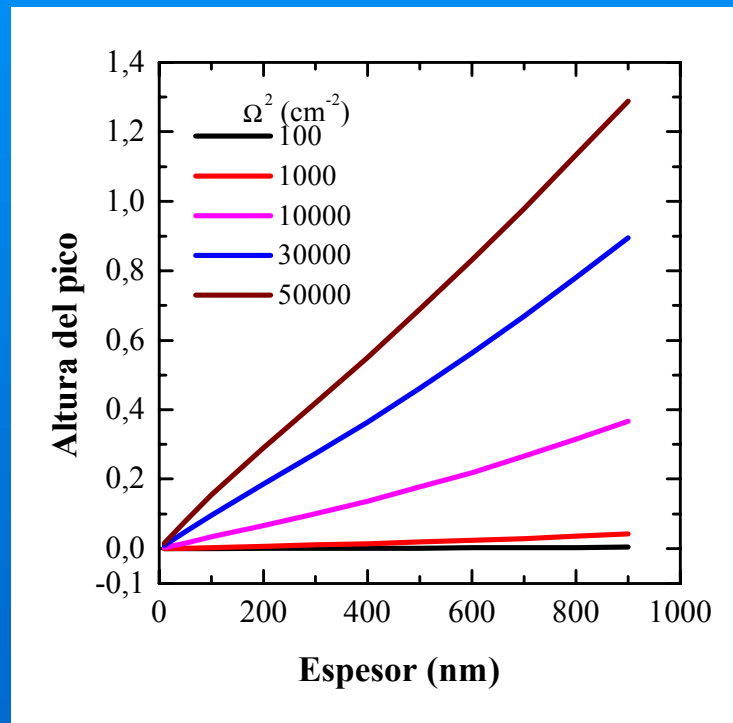
Efectos combinados del espesor de la capa y la intensidad de la banda

Parámetros espectros simulados con pico único centrado en 1000 cm^{-1}



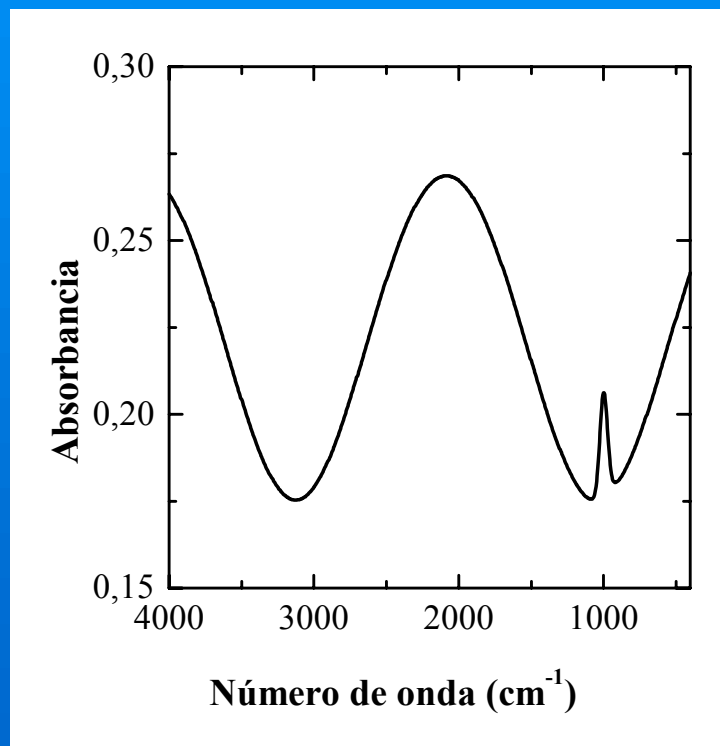
Efectos combinados del espesor de la capa y la intensidad de la banda

Parámetros espectros simulados con pico único centrado en 1000 cm^{-1}

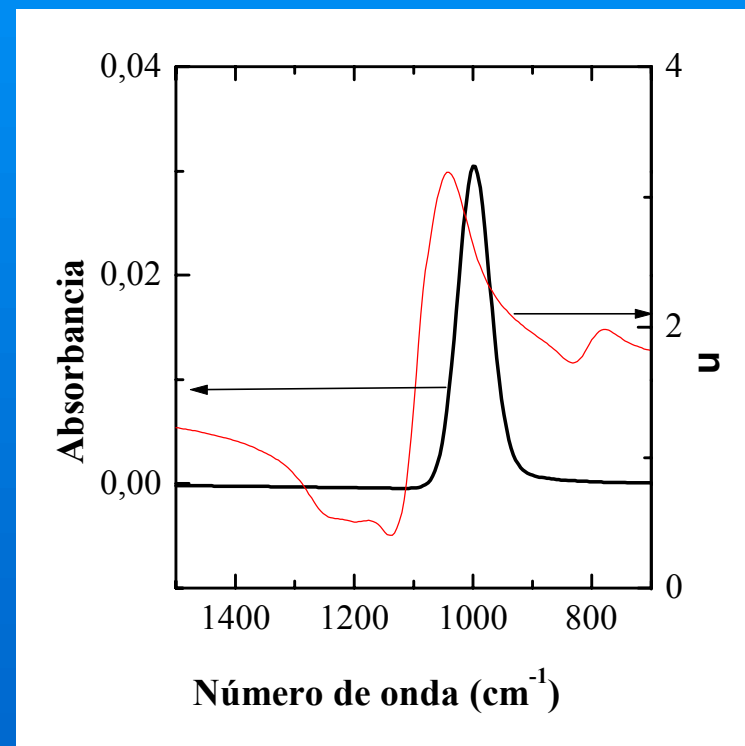


Substracción de la línea de base

Espectro simulado para pico de absorción único ($\epsilon_p=100 \text{ cm}^{-1}$)



Resultado de la substracción de la línea de base sinusoidal



Procedimientos de cálculo de concentraciones de enlaces



La concentración de enlaces es proporcional al área de la banda del coeficiente de absorción $\alpha = 4B\epsilon k$

Procedimientos de cálculo de α

- Beer-Lambert (BL)
- Brodsky-Cardona-Cuomo (BC)

Procedimientos de cálculo de concentraciones de enlaces

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \frac{T}{T_0}$$

Procedimientos de cálculo de "

- Beer-Lambert (BL)
- Brodsky-Cardona-Cuomo (BC)

Procedimientos de cálculo de concentraciones de enlaces

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \frac{T}{T_0}$$

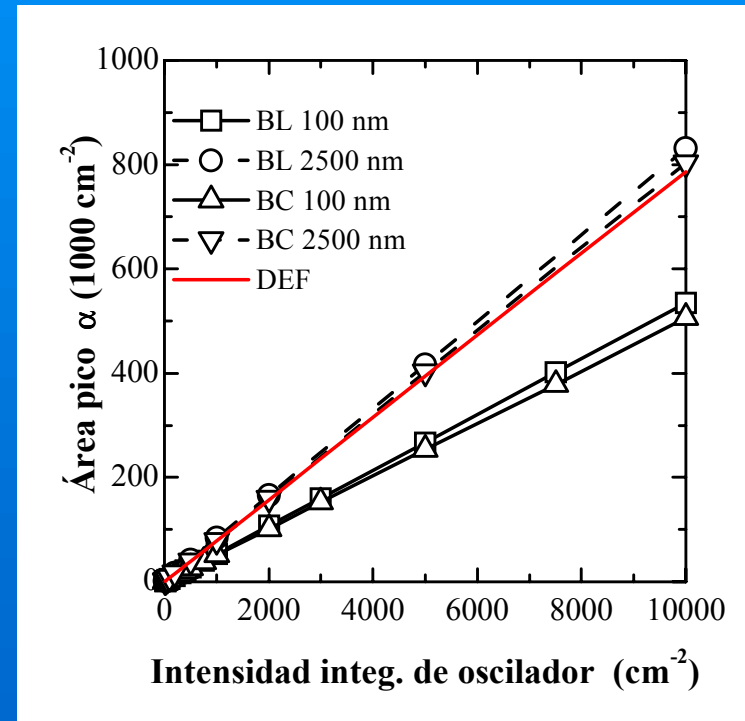
Procedimientos de cálculo de "

- Beer-Lambert (BL)
- Brodsky-Cardona-Cuomo (BC)

Comparación de BL y BC para bandas de impurezas

Bandas calculadas con parámetros similares al Si-H en óxido de silicio

- BL y BC aportan resultados similares
- Área proporcional a intensidad
- Factor de proporcionalidad depende del espesor
- La posición de la banda no afecta significativamente

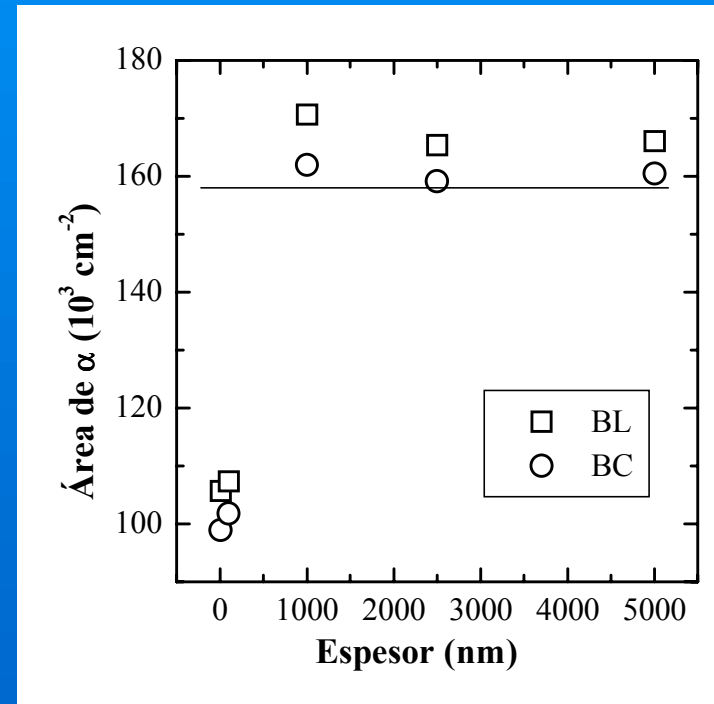


Comparación de BL y BC para bandas de impurezas

Bandas calculadas con parámetros similares al Si-H en óxido de silicio

Dos zonas diferenciadas:

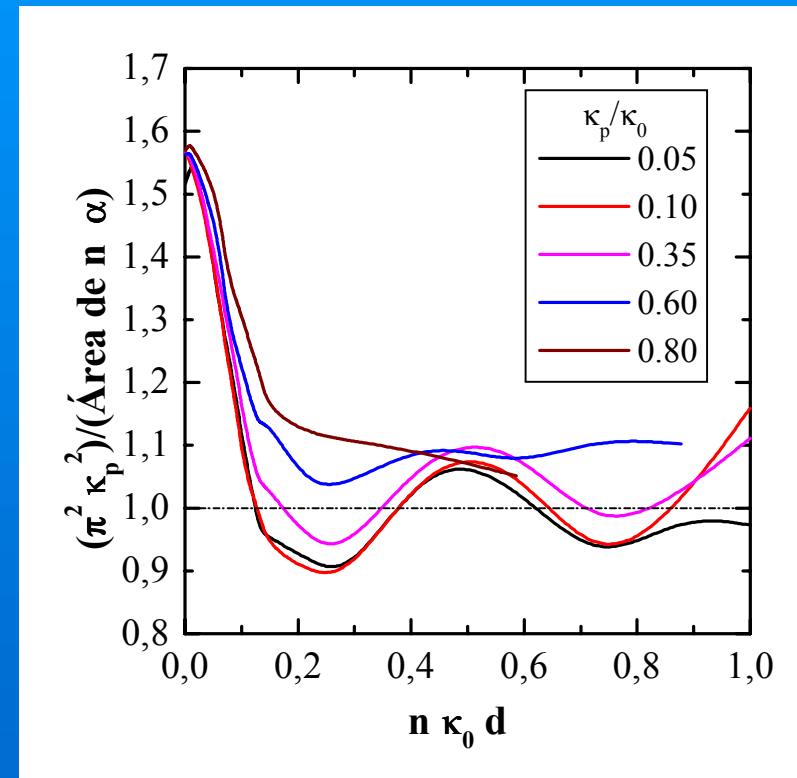
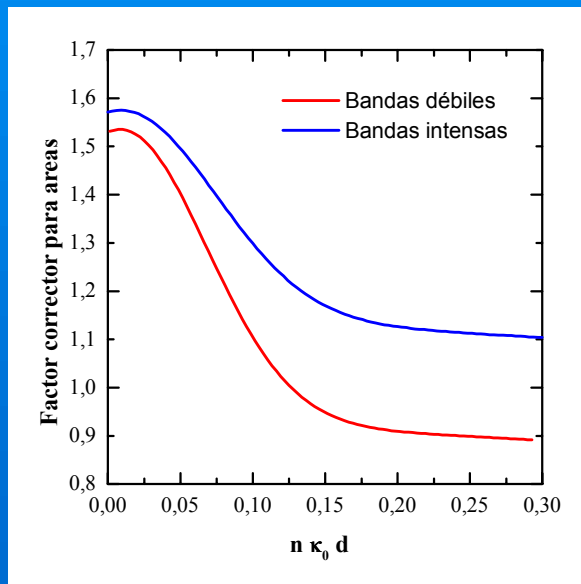
- Régimen lineal a espesores pequeños (menores que 1 : m)
- Régimen estacionario a espesores grandes (mayores que 1 : m)



Factor de corrección de áreas

Regla de suma

$$\pi^2 \kappa_p^2 = \int n \alpha d \kappa$$



Cálculo de las concentraciones N de enlaces



Ecuaciones a aplicar:

$$NL^2 f_0 = 2.0325 \cdot 10^{16} \kappa_p^2 = 1.294 \cdot 10^{16} \int \kappa \operatorname{Im}(\epsilon(\kappa)) d\kappa = 2.0594 \cdot 10^{15} C \int n \alpha(\kappa) d\kappa$$

| Enlace | f ₀ |
|--------|----------------|
| Si-O | 0.077 |
| Si-H | 0.023 |
| Si-OH | 0.153 |

Procedimientos

- ❑ Cálculo de ϵ_p mediante ajuste de un espectro experimental
- ❑ Cálculo de ϵ_p (6)
- ❑ Cálculo de n (6) mediante la fórmula de Beer-Lambert y nuestro factor corrector C

Guión de la exposición

- Introducción
- Modelos estructurales del óxido de silicio
- Cálculo de ϵ , a partir de espectros IR
- Efectos geométricos en los espectros IR
- ➔ Obtención de las probabilidades de enlace en el óxido
- Determinación de las concentraciones de subóxidos
- Conclusiones

Óxidos de silicio analizados

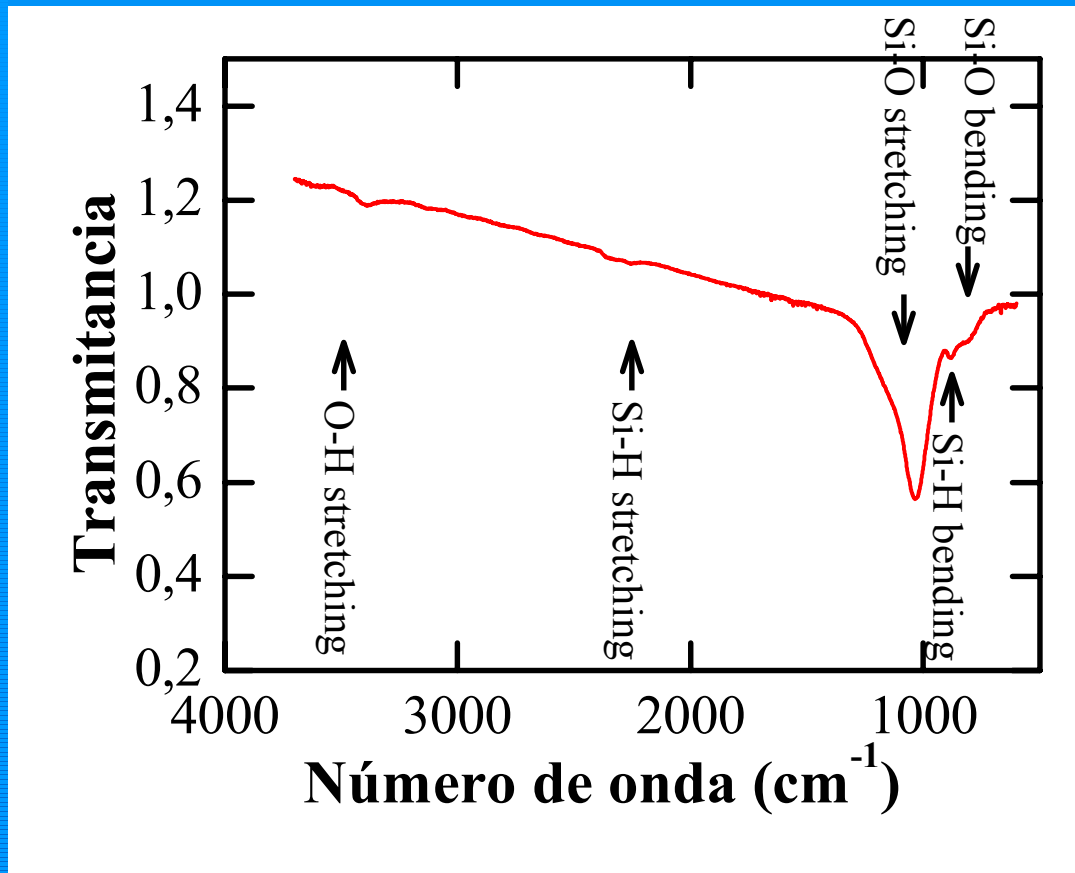


- UN: APCVD T=400°C
- PL: PECVD T=380°C
- PE: PECVD T=300°C
- LTO: LPCVD T=430°C

- Recocido en N₂ a diversas temperaturas
- Recocido en O₂ a diversas temperaturas
- Muestras no recocidas

Todos los óxidos analizados han sido depositados en el CNM (Bellaterra)

Absorción infrarroja en óxido de silicio



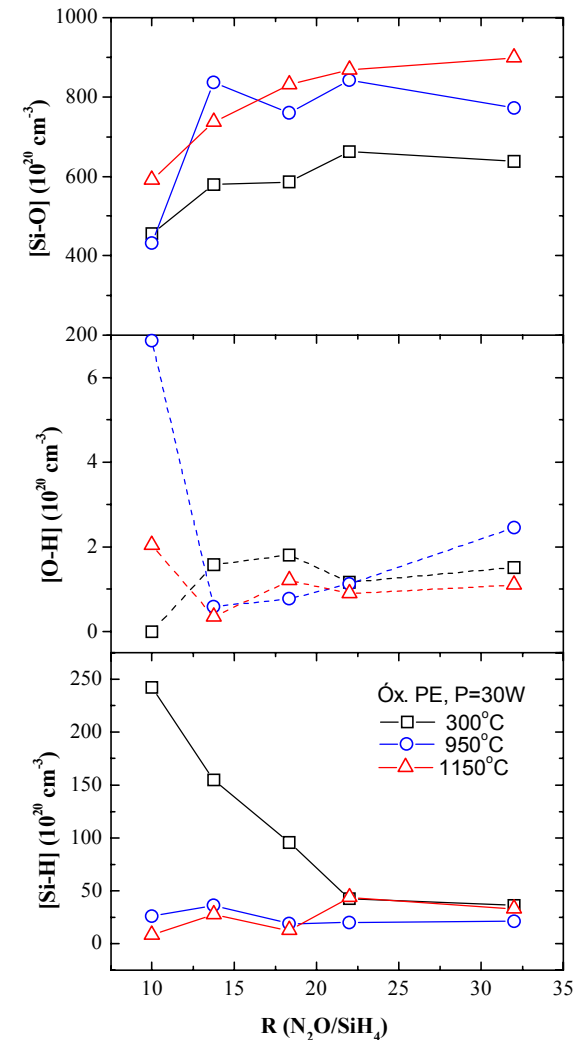
Parámetros bandas

Concentraciones de enlaces

Probabilidades de enlace

Composición de los óxidos PE

- ☞ Si-O ↑ con R
- ☞ Si-O ↑ con T
- ☞ Si-H, Si-OH estacionarios para R altas
- ☞ Contenido de H independiente de R tras el recocido
- ☞ P no afecta sensiblemente al contenido de H



Modelo termodinámico basado en enlaces (MTBE) en SiO_xH_z



Objetivo: Interpretar las probabilidades de enlace de las diversas especies que componen el óxido.

Modelo termodinámico basado en enlaces (MTBE) en SiO_xH_z



Objetivo: Interpretar las probabilidades de enlace de las diversas especies que componen el óxido.

$$n_{\text{Si}} = 1 - (2y_1x+z)/4$$

$$n_{\text{O}} = y_1x/2$$

$$n_{\text{H}} = (z-(1-y_1)x)/4$$

$$n_{\text{OH}} = (1-y_1)x/4$$

$$y_1 = \text{fracción de O que no enlaza con H}$$

Modelo termodinámico basado en enlaces (MTBE) en SiO_xH_z



Objetivo: Interpretar las probabilidades de enlace de las diversas especies que componen el óxido.

$$n_{\text{Si}} = 1 - (2y_1x+z)/4$$

$$n_{\text{O}} = y_1x/2$$

$$n_{\text{H}} = (z-(1-y_1)x)/4$$

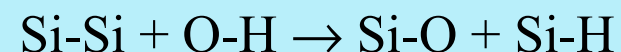
$$n_{\text{OH}} = (1-y_1)x/4$$

y_1 = fracción de O que no enlaza con H

Procedimiento: Minimización de la función de Gibbs del material respecto del parámetro y_1 .

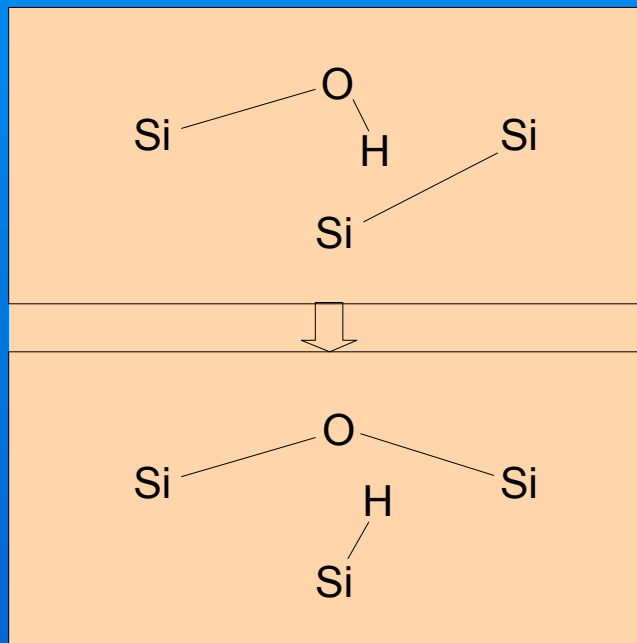
Resultado:
$$\frac{n_{\text{O}}^2 n_{\text{H}}}{n_{\text{Si}}^2 n_{\text{OH}}} = K_n = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$

) E energía de la reacción:



Modelo termodinámico basado en enlaces (MTBE) en SiO_xH_z

Objetivo: Interpretar las probabilidades de enlace de las diversas especies que componen el óxido.



$$n_{\text{Si}} = 1 - (2y_1x+z)/4$$

$$n_{\text{O}} = y_1x/2$$

$$n_{\text{H}} = (z-(1-y_1)x)/4$$

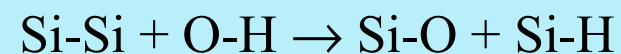
$$n_{\text{OH}} = (1-y_1)x/4$$

y_1 = fracción de O que no enlaza con H

Procedimiento: Minimización de la función de Gibbs del material respecto del parámetro y_1 .

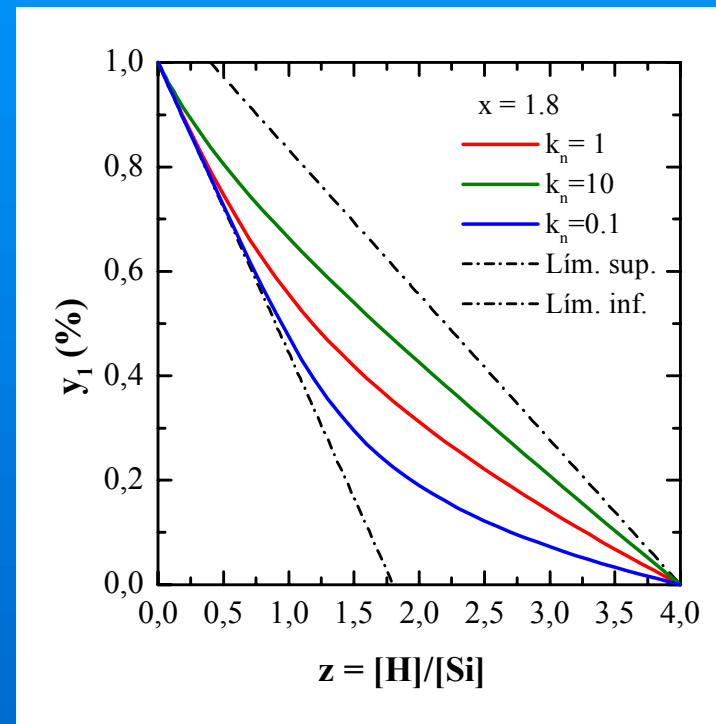
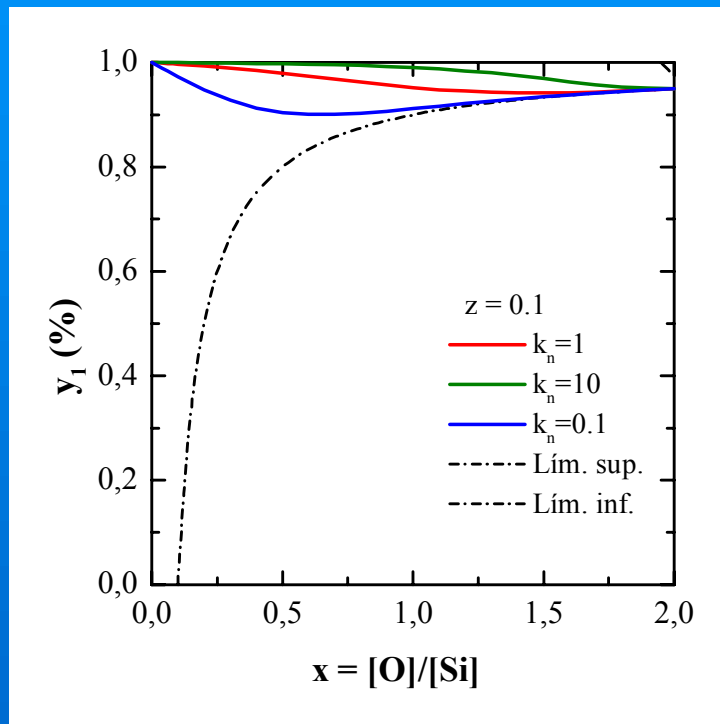
Resultado:
$$\frac{n_{\text{O}}^2 n_{\text{H}}}{n_{\text{Si}}^2 n_{\text{OH}}} = K_n = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$

) E energía de la reacción:



Resultados del MTBE

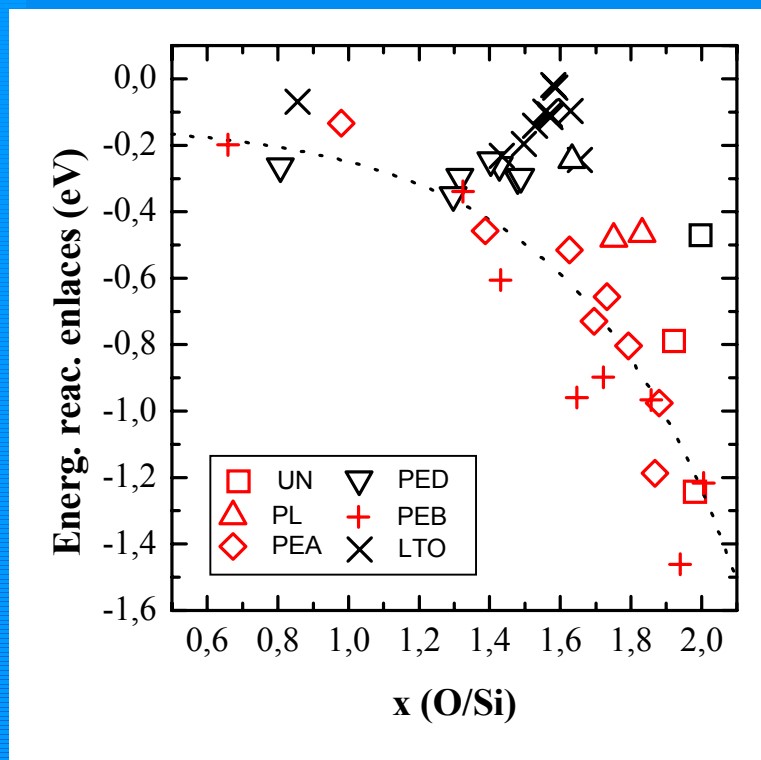
Fracción de oxígeno enlazado sólo a silicio



$k_n = 1$ enlace aleatorio | $k_n > 1$ Reac. favorecida hacia la derecha

Valores experimentales de ΔE

ΔE obtenidos de las probabilidades de enlace mediante la ecuación de equilibrio de la reacción de intercambio de H



ΔE negativo: Si-O y Si-H favorecidos

ΔE depende del contenido de O:

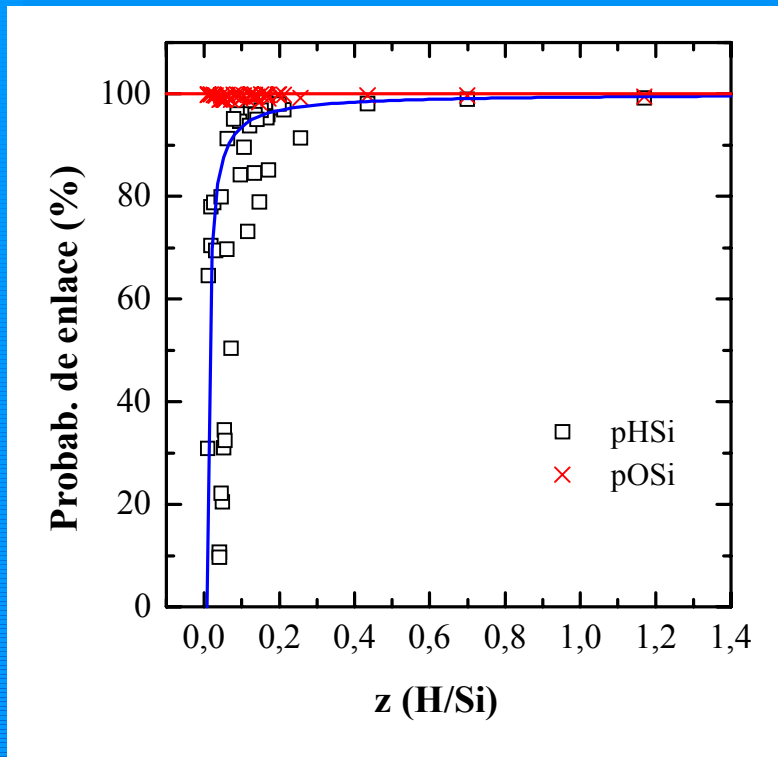
$$\Delta E = -0.125 - 0.014 \exp\left(-\frac{x}{0.457}\right)$$

Proximidad a la línea: estabilidad termodinámica

LTO comportamiento aleatorio.

PE no recocidos: cercanos al equilibrio termodinámico

Probabilidades de enlace del O y del H



👉 O se enlaza con Si

👉 Para $z \downarrow$, la prob. de enlace del H con Si aumenta con z

👉 Para $z > 0,2$, todo el H se enlaza con Si

Guión de la exposición

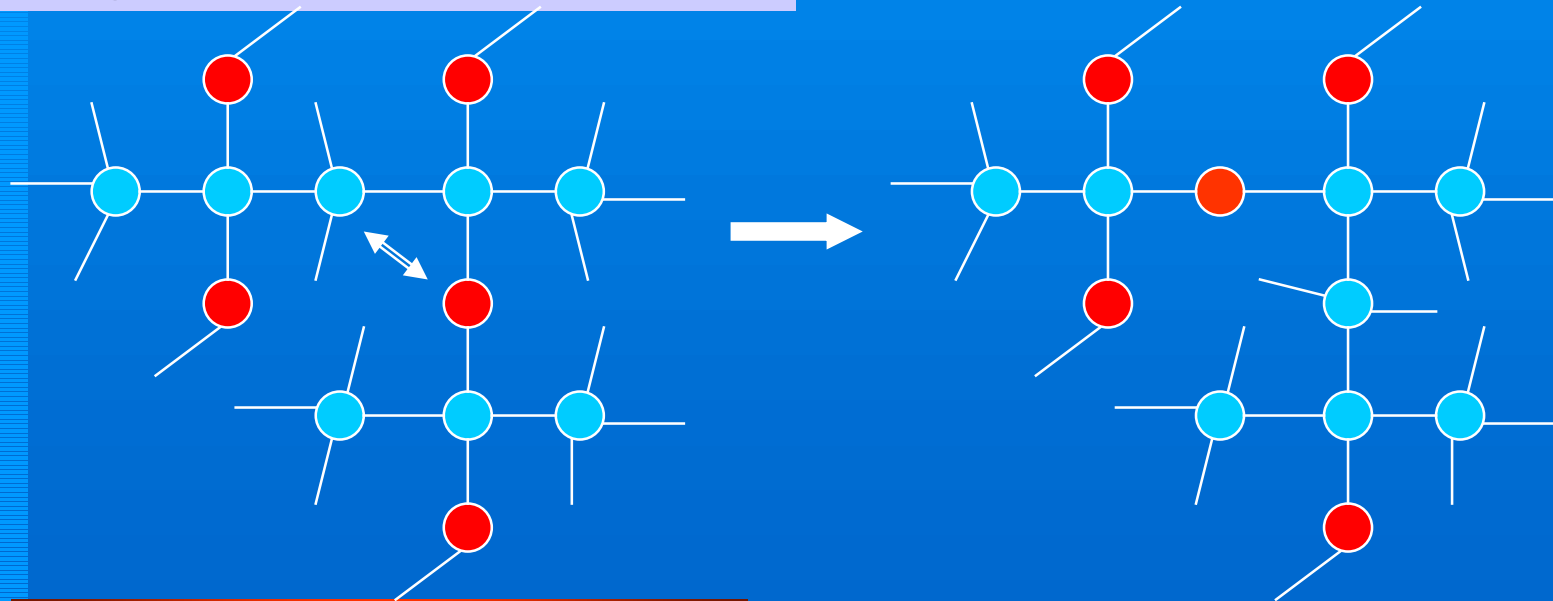
- Introducción
- Modelos estructurales del óxido de silicio
- Cálculo de ϵ , a partir de espectros IR
- Efectos geométricos en los espectros IR
- Obtención de las probabilidades de enlace en el óxido
- ➔ Determinación de las concentraciones de subóxidos
- Conclusiones

Presencia de subóxidos en el óxido de silicio subestequiométrico

Modelo de material

- *crn* de Zachariasen-Warren.
- Tetraedros con 0, 1, 2, 3 y 4 oxígenos
- Homogeneidad?

● Oxígeno
● Silicio



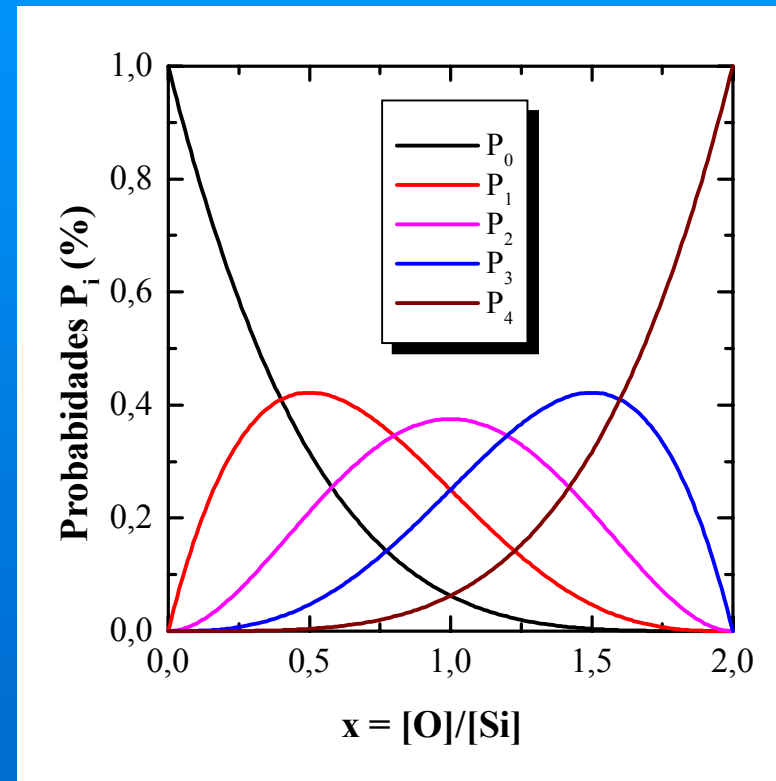
Modelo de enlace aleatorio binomial (RBM binomial)

- Material SiO_x
- Probabilidad de que un cierto enlace de Si se sature con O: $P_{\text{Si-O}} = x/2$

- Probabilidad de tetraedros con i oxígenos:

$$P_i = \binom{4}{i} \left(\frac{x}{2}\right)^i \left(1 - \frac{x}{2}\right)^{4-i}$$

- No explica evoluciones térmicas



Modelo termodinámico basado en tetraedros (MTBT)



Objetivo: Interpretar las probabilidades n_i de aparición de los diversos tipos de tetraedros que componen el óxido.

$$\frac{E}{N_{Si}} = [2(E_{Si-O} + E_{Si-O-Si}) - E_{Si-Si} - E_{O-Si-O} + 8E_{Si-Si-O} - 7E_{Si-Si-Si}]x + 2E_{Si-Si} + 6E_{Si-Si-Si} + \frac{\Delta E}{2} \sum_{i=0}^4 i^2 n_i$$
$$\frac{S}{N_{Si}} = -k_B \sum_{i=0}^4 n_i \ln(n_i)$$

Procedimiento: Minimización de la función de Gibbs del material.

Resultado: $\frac{n_0 n_2}{n_1} = \frac{n_1 n_3}{n_2} = \frac{n_2 n_4}{n_3} = K_n = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$

) E energía de la reacción de intercambio de oxígenos entre tetraedros:



Condiciones:

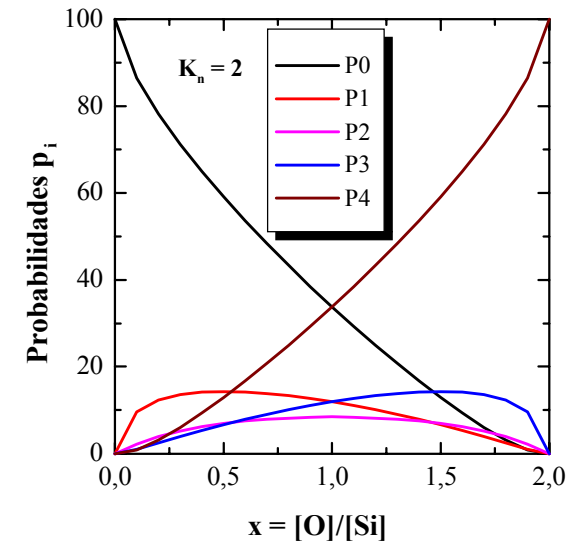
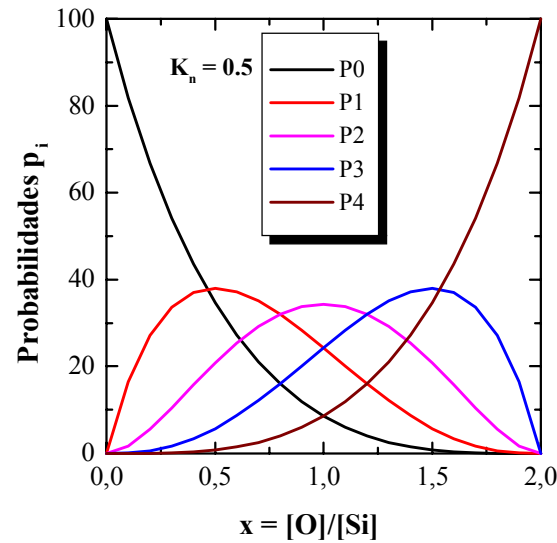
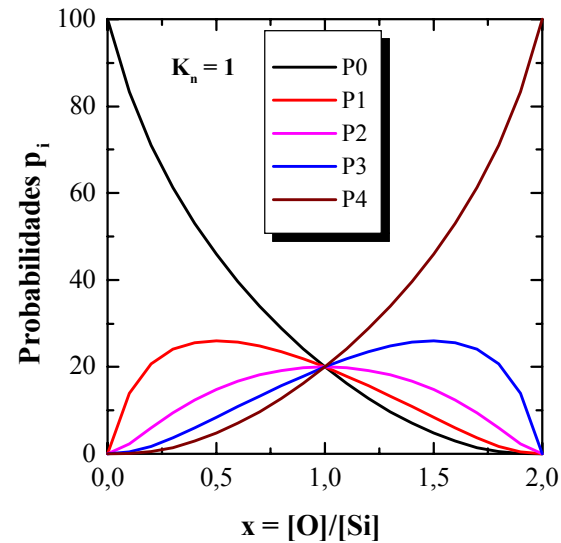
$$\sum_{i=0}^4 n_i = 1$$
$$\sum_{i=0}^4 i n_i = 2x$$

Probabilidades calculadas con el MTBT

Óxido aleatorio

Óxido homogéneo

Separación de fases



Obtención experimental de las proporciones de los subóxidos

Técnica de medida:

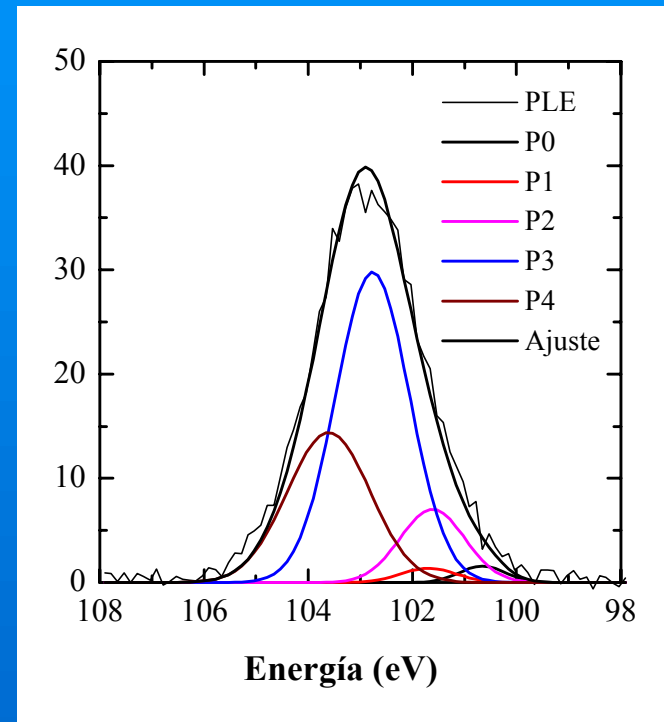
Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS).

Descripción:

- Irradiación de la muestra con rayos X.
- Recolección de fotoelectrones emitidos por efecto fotoeléctrico.

Procedimiento:

Ajuste del espectro XPS con una banda por cada tipo de tetraedro.



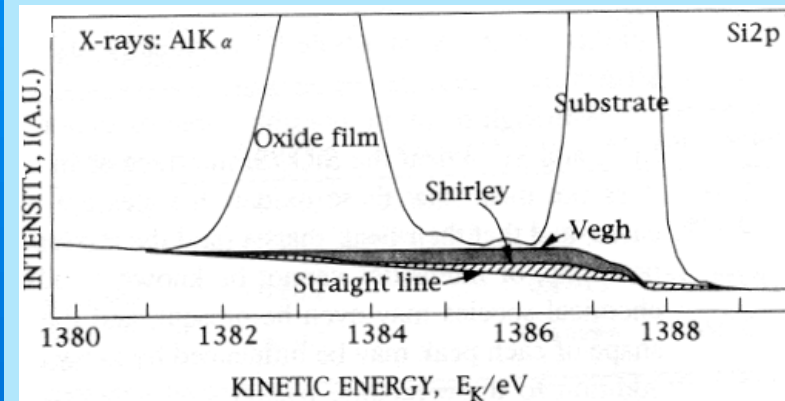
La espectroscopía XPS

- Fuente de rayos X:
línea K" del Mg (1253.6 eV)
- Energía electrones emitidos:
 $E_c = h\nu - E_B - N_s$
- Interacción spin-órbita:
cada línea → un doblete
- Hay que sustraer la señal de fondo
debida a los electrones
provenientes de capas interiores

La espectroscopía XPS

- Fuente de rayos X:
línea K" del Mg (1253.6 eV)
- Energía electrones emitidos:
 $E_c = h\nu - E_B - N_s$
- Interacción spin-órbita:
cada línea → un doblete
- Hay que sustraer la señal de fondo
debida a los electrones
provenientes de capas interiores

Sustracción de la línea de base



Espectro XPS capa 1.7 nm. SiO₂/Si

XPS: Tratamiento de los datos

- La intensidad de una línea es proporcional a la densidad de átomos si el espesor de la capa es mayor que la longitud de escape de los electrones
- La línea de base utilizada es la línea recta
- La x se obtiene de las áreas: $x = \frac{n_O / S_O}{n_{Si} / S_{Si}}$ promediando diversos ciclos de *sputtering*
- La escala de energías se calibró con el modelo de transferencia de carga.

XPS: Tratamiento de los datos

- La intensidad de una línea es proporcional a la densidad de átomos si el espesor de la capa es mayor que la longitud de escape de los electrones
- La línea de base utilizada es la línea recta
- La x se obtiene de las áreas: $x = \frac{n_O / S_O}{n_{Si} / S_{Si}}$ promediando diversos ciclos de *sputtering*
- La escala de energías se calibró con el modelo de transferencia de carga.

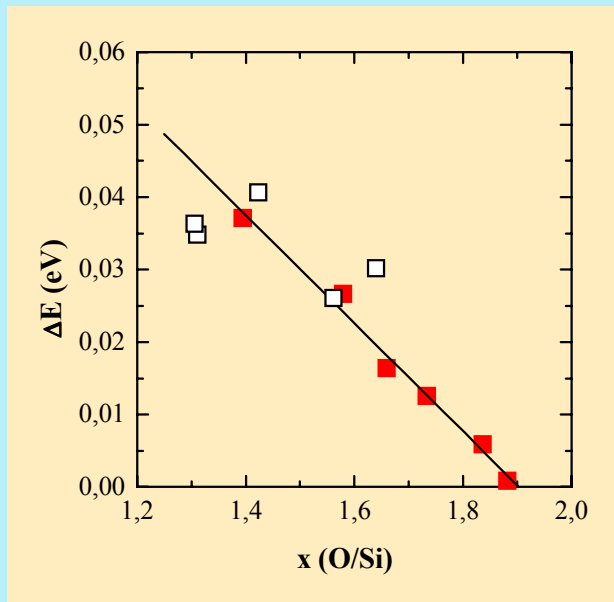
Espectro

- Un Si puede estar en 5 estados de oxidación Si^n ($n=0, \dots, 4$), según el número de oxígenos del tetraedro asociado
- Cada tipo de tetraedro → un doblete de dos picos gaussianos
- Los únicos parámetros libres del ajuste son las intensidades de las bandas
- Se puede obtener la x a partir de las probabilidades: $x = \frac{1}{2} \sum_{n=0}^4 nP_n$

Ajuste

Resultados de los ajustes

Energía de intercambio de O

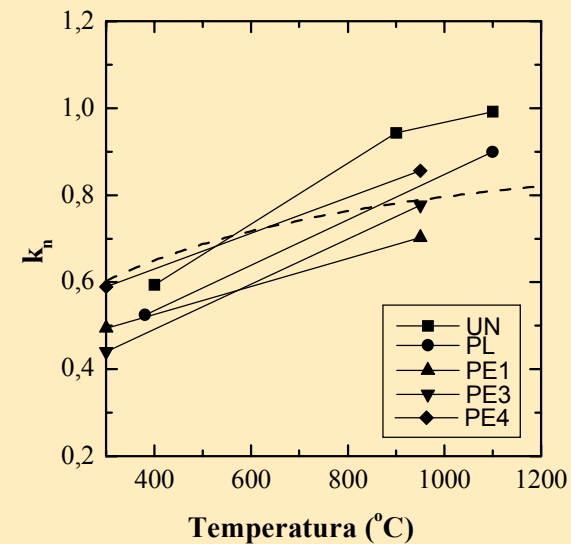


Valor medio de E : 25 meV

) $E > 0 \rightarrow$ Tendencia a la homogeneización

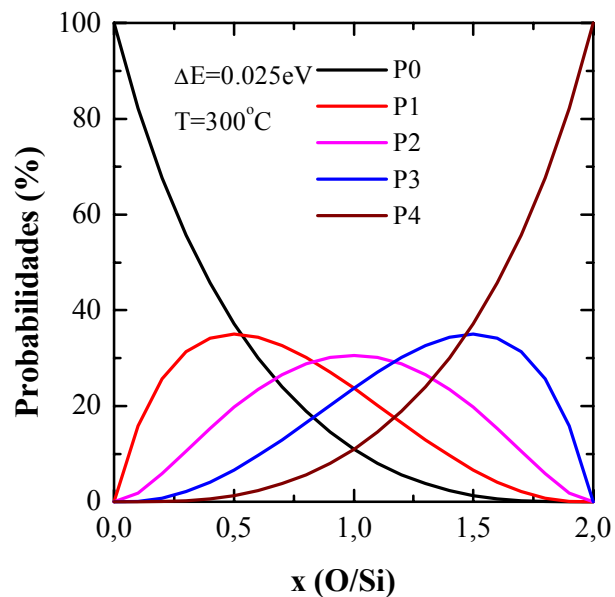
$T \uparrow \rightarrow$ Óxidos más aleatorios y menor tendencia a homogeneización

Constante de reacción

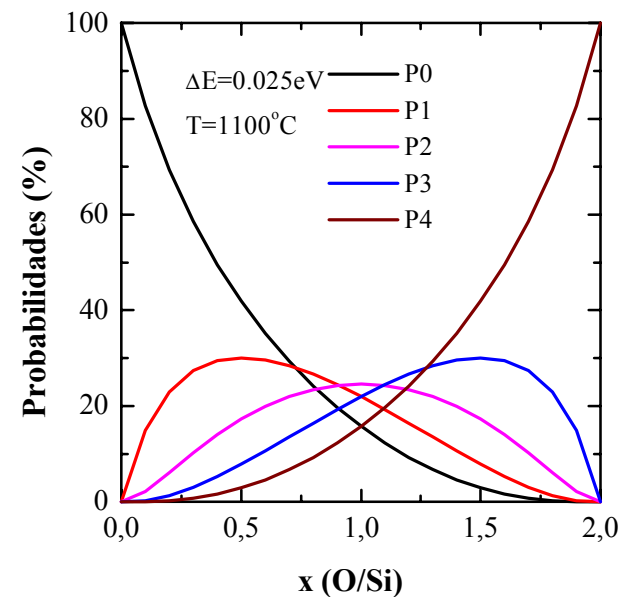


Probabilidades de tetraedros

Probabilidades calculadas para el valor promedio de ΔE (25 meV)



Recocido

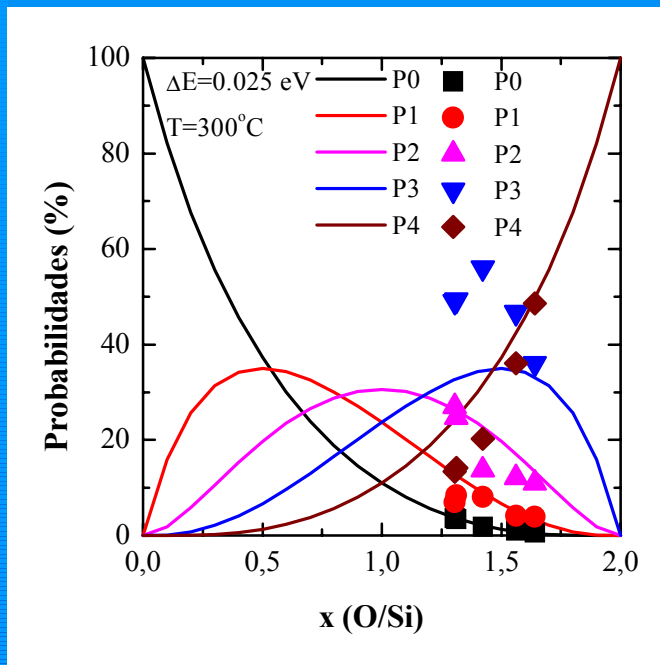


Óxidos no recocidos:
Comportamiento homogéneo
similar al RBM binomial

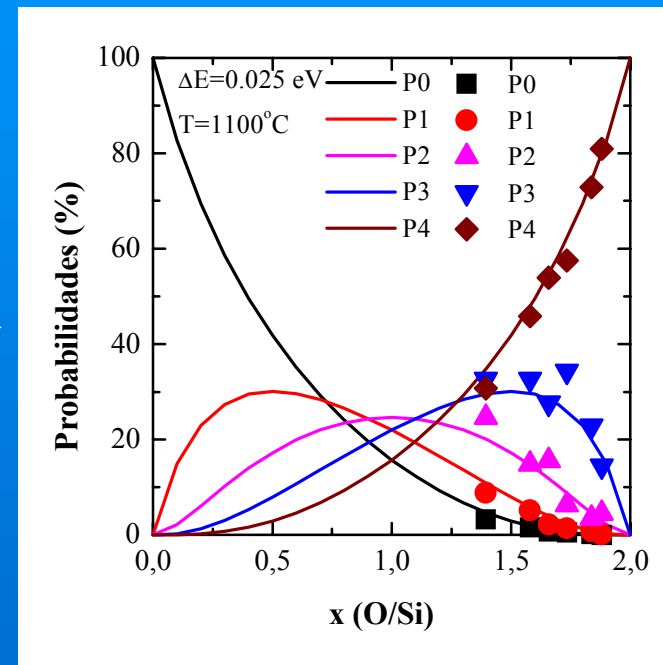
Óxidos recocidos:
Más aleatorios

Probabilidades de tetraedros

Superposición de probabilidades teóricas y experimentales



Recocido



Óxidos no recocidos: No ajustan.

Lejos del equilibrio termodinámico

Óxidos recocidos:

Ajustan bien a prob. calculadas

Guión de la exposición

- Introducción
- Modelos estructurales del óxido de silicio
- Cálculo de ϵ , a partir de espectros IR
- Efectos geométricos en los espectros IR
- Obtención de las probabilidades de enlace en el óxido
- Determinación de las concentraciones de subóxidos
- ➔ Conclusiones

Conclusiones

- Las similitudes y diferencias estructurales entre óxidos de silicio subestequiométricos han sido descritas evitando la compleja especificación de los SRO, IRO y LRO mediante el uso de parámetros sencillos basados en modelos termodinámicos
- Los efectos que causan en los espectros de infrarrojo múltiples circunstancias no intrínsecas del material en estudio, como el espesor de la capa y las condiciones de medida (efectos geométricos) han sido determinados y analizados minuciosamente
- Los factores de proporcionalidad de la altura y el área de las bandas respecto de la concentración de enlaces dependen del espesor
- Para identificar y aislar los efectos geométricos de los intrínsecos del material, es necesario un estudio de simulación mediante la herramienta de análisis CAPAS desarrollada por nosotros

Conclusiones

- Los parámetros de R o T no son los apropiados para obtener propiedades intrínsecas del material. En su lugar deben utilizarse los parámetros de la función de respuesta dieléctrica
- Proponemos tres procedimientos para el cálculo de ϵ , y analizamos y aplicabilidad y precisión
 - Aprox. de capa delgada: espesores de hasta decenas de nm.
 - Inversión de las ec. ópticas: fuera de las bandas intensas
 - Ajuste de espectros: aplicabilidad general y gran precisión
- Las áreas de ϵ'' obtenido mediante los procedimientos de Beer-Lambert y de Brodsky-Cardona son proporcionales a las concentraciones de enlaces, pero los factores de proporcionalidad aumentan hasta espesores de 1 μ m, oscilando alrededor de un valor estacionario para espesores mayores

Conclusiones

- El cálculo de concentraciones puede realizarse mediante tres procedimientos
 - Uso de la intensidad ϵ_p^2 de la función dieléctrica
 - Uso de la función dieléctrica, (6)
 - Uso del coeficiente de absorción α y nuestro factor corrector
- Las probabilidades de enlace de las especies que componen los materiales SiO_xH_z se interpretan de acuerdo con la reacción de intercambio de hidrógenos $\text{Si-Si+O-H} \rightarrow \text{Si-O+Si-H}$ con $E < 0$
- Los óxidos con mayor contenido de O tienen mayor tendencia a enlazar el H y el O con el Si
- Las energías de los óxidos recocidos se ajustan bien a una curva exponencial de variable x, la proximidad a la cual es un criterio de estabilidad termodinámica

Conclusiones

- Los óxidos LPCVD y los PECVD no recocidos muestran una estructura de enlaces cercana a la distribución aleatoria. Los LPCVD poseen una estructura alejada del equilibrio termodinámico. Los PECVD, en cambio, se encuentran más cerca del equilibrio y son más estables frente a tratamientos térmicos
- Las probabilidades de los tetraedros centrados en Si con diferentes cantidades de O se interpretan mediante la reacción de intercambio de oxígenos entre tetraedros $2T_i \rightarrow T_{i+1} + T_{i-1}$ con ΔE positivo
- Los óxidos con mayor contenido de O tienden a distribuirlo de forma más aleatoria entre todos los tipos de tetraedros
- La tendencia a distribuir los O equitativamente entre tetraedros se debilita al aumentar la temperatura. Se observa un incremento en las probab. de los tetraedros con número mayor y menor de O

Análisis de óxidos de silicio y estructuras multicapa para aplicaciones microelectrónicas

José A. Moreno Pastor
Dep. Electrònica
Universitat de Barcelona