

Nuevo método de caracterización geométrica y óptica de láminas delgadas dieléctricas con rugosidad superficial

J.M. GONZÁLEZ-LEAL¹, M. STUCHLIK¹, C. MORANT³, J.M. SANZ³, E. MÁRQUEZ²

¹Department of Chemistry, University of Cambridge, Lensfield Road, CB2 1EW, Cambridge, UK.

²Departamento de Física de la Materia Condensada, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, 11.510 – Puerto Real (Cádiz).

³Departamento de Física Aplicada C-XII, Universidad Autónoma de Madrid, 28.049 – Cantoblanco (Madrid).

Se ha desarrollado un nuevo método para la caracterización geométrica y óptica de láminas dieléctricas isotrópicas con espesor variable, depositadas sobre un sustrato transparente. Este método está basado en el uso de las dos envolventes de los espectros de reflexión, obtenidos en incidencia normal, y permite determinar el espesor medio y el índice de refracción de estas láminas, con precisiones mejores que el 1 %. La formulación contempla la posibilidad de ser aplicable, no sólo en el caso de láminas cuyo espesor varíe linealmente a lo largo del área cubierta por el haz luminoso de medida, sino en aquellas que presenten un rugosidad significativa en su superficie y, en tal caso, permite determinar la amplitud de la rugosidad promedio. Así, se han preparado láminas delgadas amorfas de composición química $As_{40}S_{60}$ mediante el centrifugado de una disolución de este compuesto calcogenuro en n-propilamina. La rugosidad superficial de estas láminas se ha puesto de manifiesto a partir de las medidas de la reflectancia total (especular + difusa), haciendo uso de una esfera integradora, así como a través de medidas mecánicas de espesores, usando un perfilómetro. Esta última técnica proporcionó un valor para la amplitud media de la rugosidad de 20 ± 4 nm. El acuerdo entre este valor y el calculado mediante el presente método de caracterización óptica, 17.4 ± 0.4 nm, es excelente.

Palabras clave: Láminas delgadas, constantes ópticas, rugosidad superficial.

New method for the geometrical and optical characterization of dielectric thin films with surface roughness

A new method for the geometrical and optical characterization of non-uniform thin isotropic dielectric films deposited onto a transparent substrate, has been developed. The algorithm is based on using the two envelopes of the optical reflection spectrum taken at normal incidence. The method allows determining the average thickness and the refractive index of the films with accuracies better than 1 %. The formulation is not only valid in the case of wedge-shaped thin films, but also for films showing a significant surface roughness. In the latter, the amplitude of the surface roughness can be estimated. Amorphous $As_{40}S_{60}$ thin films have been deposited by spin coating onto glass substrates, from a solution of the bulk material in n-propylamine. Indications of the surface roughness in these films were found from total reflectance measurements (specular + diffuse), by using an integrating sphere, and also from mechanical measurements, by using a profilometer. The latter technique provided a value for the average surface roughness of 20 ± 4 nm, which is in excellent agreement with that optically determined value of 17.4 ± 0.4 nm.

Keywords: Thin films, optical constants, surface roughness.

INTRODUCCIÓN

Las propiedades ópticas de láminas delgadas dieléctricas han sido investigadas de forma intensiva durante las última décadas [1-9]. Así, se pueden encontrar trabajos que tratan tanto una posible variación monótona en el espesor de estas láminas, o la presencia de rugosidad en su superficie [3,7,9]. Estos métodos de caracterización, basados bien en la medida de la transmitancia [3] o de la reflectancia óptica [7,9], se han aplicado con éxito en la caracterización geométrica y óptica de láminas dieléctricas reales con una variación lineal en su espesor [9-11], pero, hasta donde llega el conocimiento de los autores, no han sido aplicados todavía al caso de láminas reales con una significativa rugosidad superficial.

La reflectometría en el intervalo espectral comprendido entre el ultravioleta, visible e infrarrojo cercano (UV/Vis/NIR) proporciona una valiosa información acerca de este tipo de heterogeneidades en el espesor de las láminas. En este artículo presentamos un algoritmo para la caracterización geométrica y óptica de láminas dieléctricas isotrópicas, depositadas sobre sustratos transparentes, que presentan ciertos tipos de rugosidad en su superficie, a partir de las envolventes de sus espectros de reflexión óptica especular, obtenidos en incidencia

normal. El procedimiento sugerido en este trabajo se ha aplicado con éxito en la determinación del espesor medio, la amplitud media de la rugosidad, y el índice de refracción de láminas amorfas de composición $As_{40}S_{60}$, preparadas mediante el centrifugado de una disolución de este compuesto calcogenuro en n-propilamina.

1. HIPÓTESIS Y FORMULACIÓN.

El presente método para la caracterización geométrica y óptica de láminas delgadas dieléctricas con espesor variable, se basa principalmente en las siguientes hipótesis:

(i) El sistema óptico bajo estudio está formado por una lámina delgada isotrópica, con índice de refracción, n , depositada sobre un sustrato, con índice de refracción, s , cuyo espesor, d_s , es varios órdenes de magnitud mayor que el espesor de la lámina, d . Este sistema bicapa está rodeado por aire (ver Fig. 1(a)).

(ii) La radiación luminosa empleada para la medida de la reflectancia óptica de este sistema incide normalmente a la superficie de la

lámina, y tiene una longitud de onda media, λ , y un ancho espectral, $\Delta\lambda$.

(iii) Los fenómenos interferenciales debidos a las reflexiones múltiples en las intercaras del sistema se consideran asociados a la lámina dieléctrica ($\Delta\lambda \ll \lambda^2 / (2 n d)$), y se desprecian aquellos debidos a las reflexiones en las intercaras del sustrato ($\Delta\lambda \gg \lambda^2 / (2 s d_s)$).

(iv) El índice de refracción de la lámina problema es mayor que el correspondiente al sustrato, i.e., $n > s$.

(v) La lámina dieléctrica absorbe débilmente en la región espectral cubierta en la medida, i.e., $n^2 > s^2 \gg k^2$, mientras el sustrato se considera transparente en esta región espectral, i.e., $k_s = 0$. Las magnitudes k y k_s son, respectivamente, el coeficiente de extinción de la lámina y del sustrato.

Si se satisfacen las anteriores hipótesis, y además se considera que la lámina dieléctrica bajo estudio es de caras planoparalelas, la transmitancia de tal sistema bicapa, para una longitud de onda λ , vendría expresada como sigue [12]:

$$R(\lambda; n, x, d, s) = \frac{E}{U} - \frac{2(BF + C^2)}{UW} \quad (1)$$

donde

$$\begin{aligned} B &= r_2 r_3 (1 + R_1 x^2) + r_1 r_3 (1 + R_2) x \cos(\varphi), \\ C &= r_1 r_3 (R_2 - 1) x \sin(\varphi), \\ E &= R_1 + R_2 x^2 + R_3 x^2 + R_1 R_2 R_3 + 2 r_1 r_2 (1 + R_3) x \cos(\varphi), \\ F &= r_2 r_3 (x^2 + R_1) + r_1 r_3 (1 + R_2) x \cos(\varphi), \\ U &= 1 + R_1 R_2 x^2 - R_1 R_3 x^2 - R_2 R_3 + 2 r_1 r_2 (1 - R_3) x \cos(\varphi), \\ W &= 1 + R_1 R_2 x^2 + 2 r_1 r_2 x \cos(\varphi), \\ v_1 &= r_1^2, \quad v_2 = r_2^2, \quad v_3 = r_3^2, \\ \varphi &= 4\pi n d / \lambda, \\ x &= \exp(-\alpha d), \\ \alpha &= 4\pi k / \lambda. \end{aligned}$$

Las magnitudes α y x son, respectivamente, el coeficiente de absorción y la absorbancia óptica de la lámina dieléctrica depositada sobre el sustrato transparente.

Puede comprobarse que la expresión correspondiente a la envolvente superior, R_+ , del espectro de reflexión, puede derivarse a partir de la Ec. (1) sin más que hacer $\cos(\varphi) = -1$. Análogamente, haciendo $\cos(\varphi) = +1$ se obtendría la expresión correspondiente a la envolvente inferior, R_- , del espectro de reflexión. Estas expresiones serían pues, las siguientes:

$$R_{\pm}(\lambda; n, x, s) = \frac{E_{\pm}}{U_{\pm}} - \frac{2B_{\pm} F_{\pm}}{U_{\pm} W_{\pm}} \quad (2)$$

donde

$$\begin{aligned} B_{\pm} &= r_2 r_3 (1 + R_1 x^2) \pm r_1 r_3 (1 + R_2) x, \\ E_{\pm} &= R_1 + R_2 x^2 + R_3 x^2 + R_1 R_2 R_3 \pm 2 r_1 r_2 (1 + R_3) x, \\ F_{\pm} &= r_2 r_3 (x^2 + R_1) \pm r_1 r_3 (1 + R_2) x, \\ U_{\pm} &= 1 + R_1 R_2 x^2 - R_1 R_3 x^2 - R_2 R_3 \pm 2 r_1 r_2 (1 - R_3) x, \\ W_{\pm} &= (1 \pm r_1 r_2 x)^2. \end{aligned}$$

Las funciones recogidas en (2) constituyen el punto de partida del procedimiento sugerido por Minkov [5], para la determinación del espesor y las constantes ópticas de láminas de caras planoparalelas, a partir de la resolución del siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{cases} R_+(n, x) - R_+(\lambda) = 0 \\ R_-(n, x) - R_-(\lambda) = 0 \end{cases} \quad (3)$$

Supongamos ahora un sistema óptico como el que aparece representado en la Fig. 1(b). En este caso, la lámina presenta un espesor variable en forma de cuña caracterizado por un espesor medio, \bar{d} , y un parámetro indicando la variación del espesor en los extremos del área iluminada por el espectrofotómetro, Δd . Así, el espesor en esta zona podrá expresarse como: $d = \bar{d} + \eta \Delta d$, con

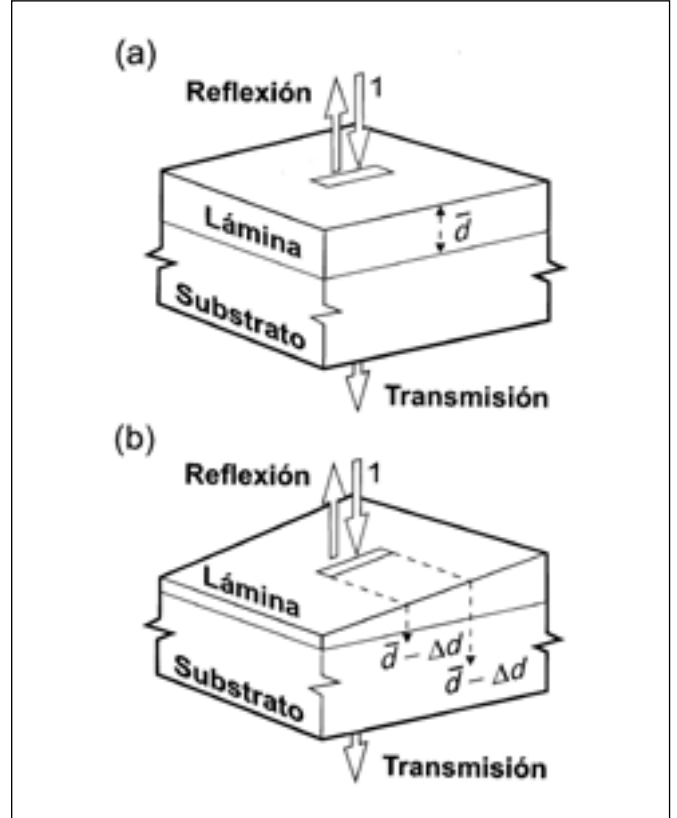


Figura 1. Ilustración de los sistemas ópticos correspondientes a una lámina de espesor uniforme (a), y una lámina de espesor variable (b), depositadas sobre un sustrato transparente.

$-1 \leq \eta \leq 1$. Es importante mencionar que la formulación que se presentará a continuación es también válida para otros perfiles superficiales, que podrían modelar ciertos tipos de rugosidad, tales como los que se presentan en la Fig. 2. En estos casos, la periodicidad espacial debe ser mayor que la longitud de onda empleada, a fin de poder descartar fenómenos difractivos que no se contemplan en la formulación aquí descrita. El perfil en forma de cuña descrito arriba no resta generalidad a tal formulación, y se ha elegido exclusivamente por su simplicidad descriptiva. Salvo en el caso del perfil sinusoidal presentado en esta figura, donde la amplitud de la rugosidad, A_r , se relaciona con el parámetro Δd , a través de la expresión $A_r = \pi \Delta d / 4$, el parámetro Δd modela invariablemente el resto de perfiles presentados en la Fig. 2.

Partiendo de la Ec. (1), podemos obtener la reflectancia óptica correspondiente a la geometría mencionada arriba, $R_{\Delta d}$, sin más que integrar R respecto al espesor, d . Sin embargo, esta operación resulta extremadamente compleja de realizar analíticamente, ya que, aparte de la fase, φ , la absorbancia, x , es también función de d . Se hace pues necesario, considerar algún tipo de aproximación. En particular, suponiendo que la absorbancia no cambia significativamente su valor en el intervalo de espesores cubierto en la medida, i.e., $[\bar{d} - \Delta d, \bar{d} + \Delta d]$, podemos considerar un valor promedio para esta magnitud $\bar{x} = \exp(-\alpha \bar{d})$. Esta aproximación es válida siempre que $\Delta d \ll \bar{d}$. Así,

$$R_{\Delta d} = \frac{1}{\varphi_+ - \varphi_-} \int_{\varphi_-}^{\varphi_+} R d\varphi \quad (4)$$

y los límites de integración son,

$$\varphi_{\pm} = \frac{4\pi n (\bar{d} \pm \Delta d)}{\lambda}$$

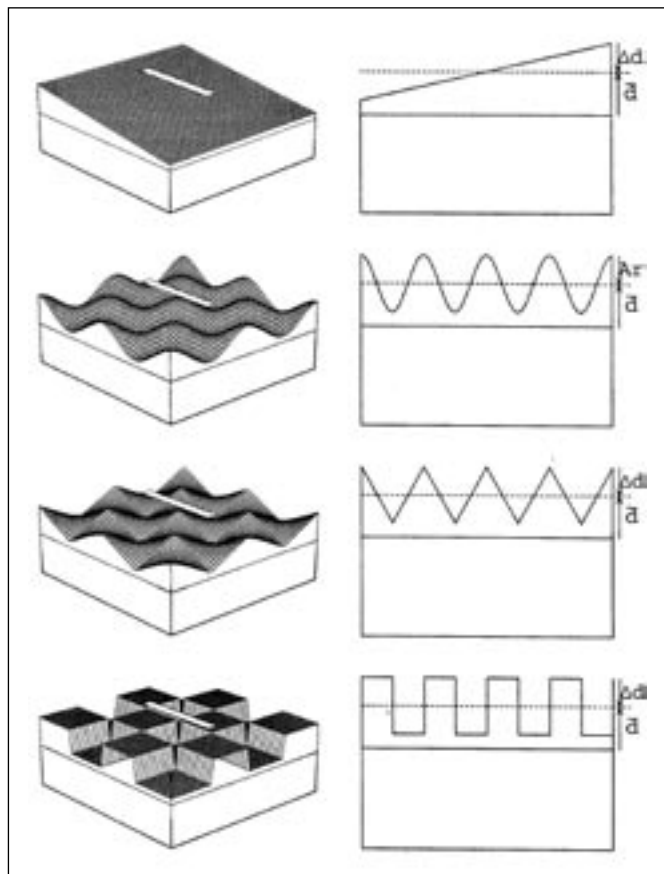


Figura 2. Diferentes tipos de perfiles superficiales contemplados en la formulación presentada en este trabajo.

La expresión completa de $R_{\Delta d}$ que resulta tras la integración, así como una explicación detallada del procedimiento de cálculo, pueden encontrarse en nuestro anterior trabajo [9]. Nos limitaremos, por tanto, a presentar aquí las expresiones analíticas de las envolventes superior, $R_{\Delta d+}$, e inferior, $R_{\Delta d-}$, del espectro de reflexión en incidencia normal, $R_{\Delta d}$ correspondiente a una lámina de espesor variable, con un perfil como los presentados en la Fig. 2. Así, el presente método de caracterización se sustenta en las siguientes funciones:

$$R_{\Delta d}(\lambda; n, x, \Delta d, s) = 1 - \frac{1}{\theta(A-C)} \left\{ \frac{64n^4 s(s-1)^2 x^2}{(C^2 - D^2)^{1/2}} \tan^{-1} \left[\frac{C \mu D}{(C^2 - D^2)^{1/2}} \tan \theta \right] - \frac{(A-B)(A-C)}{(A^2 - D^2)^{1/2}} \tan^{-1} \left[\frac{A \mu D}{(A^2 - D^2)^{1/2}} \tan \theta \right] \right\} \quad (5)$$

donde

$$\begin{aligned} A &= (n+1)^2(n+s)^2 + (n-1)^2(n-s)^2 x^2, \\ B &= (n-1)^2(n+s)^2 + (n+1)^2(n-s)^2 x^2, \\ C &= (n+1)^3(n+s^2) + (n-1)^3(n-s^2) x^2, \\ D &= 2(n^2-1)(n^2-s^2)x, \\ \theta &= 2\pi n \Delta d / \lambda. \end{aligned}$$

Suponiendo conocidos los valores numéricos de las envolventes experimentales, $R_{\Delta d}(\lambda)$, así como el valor del índice de refracción del substrato, s , para cada longitud de onda, λ , en el intervalo espectral de interés, aún necesitaríamos otra ecuación para poder resolver el sistema de dos ecuaciones que definen las expresiones recogidas en (5). Considerando que la lámina dieléctrica presenta alguna región en el intervalo óptico del espectro electromagnético donde pueda considerarse transparente, podemos hacer uso de la ecuación $x = 1$. De esta

forma el número de incógnitas se reduce a dos, n y Δd , y el sistema de ecuaciones puede expresarse de forma analítica como sigue:

$$\begin{cases} R_{\Delta d+}(n, \Delta d) - R_{\Delta d+}(\lambda) = 0 \\ R_{\Delta d-}(n, \Delta d) - R_{\Delta d-}(\lambda) = 0 \end{cases} \quad (6)$$

La resolución del sistema de ecuaciones recogido en (6) proporciona una primera estimación del índice de refracción de la lámina, n^0 , para cada longitud de onda del intervalo espectral cubierto. Asimismo, se obtiene un conjunto de valores del parámetro Δd , cuyo valor medio supone una excelente medida de la falta de paralelismo entre las caras de la lámina. En principio, cabría esperar un conjunto aleatorio de valores con una dispersión relativamente baja que justificara su valor medio como representativo de esta magnitud particular. Sin embargo, hay que precisar que no todos los valores de Δd obtenidos son significativos. Para bajas longitudes de onda, donde la ecuación $x = 1$ deja de ser válida debido a la absorción óptica en esta región espectral, los valores de Δd son, obviamente, erróneos. Por otro lado, a altas longitudes de onda la convergencia del sistema de ecuaciones (6) es muy sensible a los errores experimentales, por lo que generalmente los valores de Δd obtenidos en esta región espectral presentarán una alta dispersión. Se hace necesario, por tanto, un estudio exhaustivo de los resultados para Δd , como ilustraremos más adelante.

Los diferentes métodos de caracterización geométrica y óptica de láminas dieléctricas de espesor uniforme depositadas sobre substratos transparentes, basados en las envolventes de los espectros de reflexión y/o transmisión, tienen en común el procedimiento final para el cálculo de los valores definitivos del índice de refracción, así como el espesor de las láminas. Este procedimiento se basa en la conocida ecuación básica para las interferencias:

$$2 n_i d = m_i \lambda_i, \quad (7)$$

donde n_i y m_i son, respectivamente, el índice de refracción y el orden de interferencia correspondientes a la longitud de onda λ_i . Esta ecuación se verifica también en el caso de láminas de espesor variable, pero considerando el espesor medio de la lámina, \bar{d} . En tal caso, la Ec. (7) se escribiría entonces como sigue [3,7,9]:

$$2 n_i \bar{d} = m_i \lambda_i. \quad (8)$$

Es importante enfatizar que debido a la absorción óptica, en ambos casos, y a la compresión de la amplitud de las franjas interferenciales, en el caso de láminas de espesor variable, las Ecs. (7) y (8) no se verificarán en los máximos y mínimos de interferencia, sino en los puntos de tangencia entre las envolventes y el espectro [4,7,9]. Ésta es una matización que numerosos autores no tienen en cuenta al hacer uso de estos métodos de caracterización [1-3,5,13]. Si bien, es cierto que para láminas de espesor uniforme, y en la zona de transparencia, donde $x = 1$, las envolventes son casi horizontales y, por tanto, los puntos de tangencia coincidirán con los extremos de interferencia. Los números de orden, m_i , que aparecen en las Ecs. (7) y (8) tomarán valores enteros para aquellos puntos de tangencia con la envolvente inferior, y semi-enteros para aquellos con la envolvente superior.

Partiendo de los valores del índice de refracción determinados tras la resolución directa del sistema de ecuaciones (6), n^0 , y tomando aquellos correspondientes a las longitudes de onda donde se presentan puntos de tangencia, λ_i , la Ec. (8) pueden emplearse para obtener una primera estimación del espesor medio de la lámina, \bar{d}^0 , a través de la expresión:

$$\bar{d}_i^0 = \frac{\lambda_i \lambda_{i+1}}{4(\lambda_i n_{i+1}^0 - \lambda_{i+1} n_i^0)} \quad (9)$$

La aplicación de la Ec. (9) a cada par de puntos de tangencia consecutivos proporciona un conjunto de valores cuyo valor medio, $\langle \bar{d}^0 \rangle$, puede establecerse como una primera estimación del espesor medio de la lámina. A partir de los valores estimados $\langle \bar{d}^0 \rangle$ y n^0 , la Ec. (8) puede usarse para determinar los órdenes de interferencia, m_i , correspondientes a las longitudes de onda λ_i . La misma ecuación permite entonces mejorar la exactitud en el cálculo del espesor medio de la lámina, $\langle \bar{d}_i \rangle$, y de los valores del índice de refracción, n_i [7,9]. Generalmente los valores de \bar{d}_i presentan una baja dispersión, condicionada obviamente, por la calidad del espectro y el grado de afinamiento en la construcción de sus envolventes, lo que justifica que tomemos el valor medio de este conjunto de datos, $\langle \bar{d}_i \rangle$, como representativo del espesor medio de la lámina. Normalmente, la desviación típica, $\sigma_{n,i}$, no supera el 1 % de la magnitud. Finalmente, a partir de la Ec. (8) se puede comprobar mediante la teoría de propagación de errores, que el error relativo cometido en la determinación del índice de refracción es el mismo que para el espesor, es decir,

$$\frac{\sigma_{n-1}(\bar{d})}{\bar{d}} = \frac{\sigma_{n-1}(n)}{n} \quad (10)$$

El algoritmo descrito es igualmente aplicable en el caso de partir de los valores de n^0 procedentes de la resolución del sistema de ecuaciones (3), si consideramos que la lámina presenta un espesor uniforme.

2. EXPERIMENTAL.

El material usado para la preparación de las láminas fue previamente sintetizado en forma de lingote vítreo a partir de los elementos constituyentes, con una pureza 5N, mediante la técnica del enfriamiento brusco de la mezcla fundida. La síntesis se llevó a cabo a una temperatura de 900 °C, durante 24 h. Durante la síntesis la ampolla se mantuvo rotando a 50 rpm para facilitar la homogeneización de la mezcla.

Para la deposición de las láminas mediante centrifugado se prepararon disoluciones 0.8 M del material calcogenuro de partida pulverizado en n-propilamina ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_2$). Antes de la deposición la disolución se filtró usando un filtro de 0.5 μm , a fin de retirar el posible material no disuelto. La velocidad en la centrifugadora se mantuvo a 3000 rpm durante 20 s. Para eliminar cualquier resto de disolvente las muestras se sometieron a un recocido durante 30 min, a una temperatura de 90 °C (bien por debajo de la temperatura de transición vítrea, $T_g = 180$ °C [14]), y en una atmósfera de N_2 .

El carácter amorfo de las muestras se comprobó mediante difracción de rayos X. El análisis composicional reveló que la composición química de las láminas fue $\text{As}_{35.7 \pm 1.8}\text{S}_{64.3 \pm 1.7}$. Las muestras se almacenaron en un ambiente seco y en completa oscuridad, a fin de eliminar riesgos de hidrólisis y oxidación superficial de las láminas.

Los espectros de reflexión óptica especular se obtuvieron en el intervalo espectral comprendido entre 400 y 2200 nm, mediante un espectrofotómetro UV/Vis/NIR (Perkin Elmer, modelo Lambda-19). Las medidas de la reflectancia total (especular + difusa) de las muestras se realizaron en el mismo intervalo espectral, usando para ello una esfera integradora alojada en un espectrofotómetro UV/Vis/NIR (Perkin Elmer, modelo Lambda-9). Las medidas directas de la rugosidad superficial se llevaron a cabo, a dos niveles de magnificación, usando un perfilómetro (Sloan, modelo Dektak 3030), con el que medir la rugosidad a menor escala de magnificación, y un microscopio de fuerza atómica (AFM), con el que observar la rugosidad a una mayor escala.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En la Fig. 3 se muestran los espectros de reflexión óptica especular y de reflexión total (especular + difusa), para una de las láminas estudiadas de composición nominal $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$. Se ha optado por una representación de la reflectancia frente a la energía de la radiación incidente en beneficio de la claridad de las gráficas, ya que de esta forma los máximos y mínimos de interferencia aparecen aproximadamente equiespaciados. La diferencia entre los espectros mostrados en la Fig. 3 indica una pérdida de la energía que llega al detector al medir la reflectancia especular, debido a algún fenómeno de esparcimiento (*scattering*). La presencia de partículas dispersoras en el seno de la lámina puede ser descartada atendiendo a su homogeneidad composicional, la cual se comprobó mediante microanálisis por dispersión de energías. Por otro lado, a diferencia de la evaporación térmica en vacío o el depósito químico a partir de la fase de vapor estimulado por plasma (PECVD), la técnica de deposición empleada supone una distribución [10,11] uniforme del material sobre el área del sustrato, de forma que el perfil en forma de cuña, que es característico de las láminas preparadas mediante las técnicas mencionadas, no es de esperar aquí. Por tanto, la reflectancia difusa observada debe provenir de la presencia de cierta rugosidad en la superficie de las láminas.

En efecto, dicha rugosidad superficial se evidenció a través de las medidas mecánicas realizadas mediante el perfilómetro. Es importante mencionar, que las medidas realizadas sobre las superficies de los sustratos, previas a la deposición de las láminas, confirmaron la ausencia de esta característica en sus superficies, de donde se concluye que la rugosidad detectada es una consecuencia de la técnica de depo-

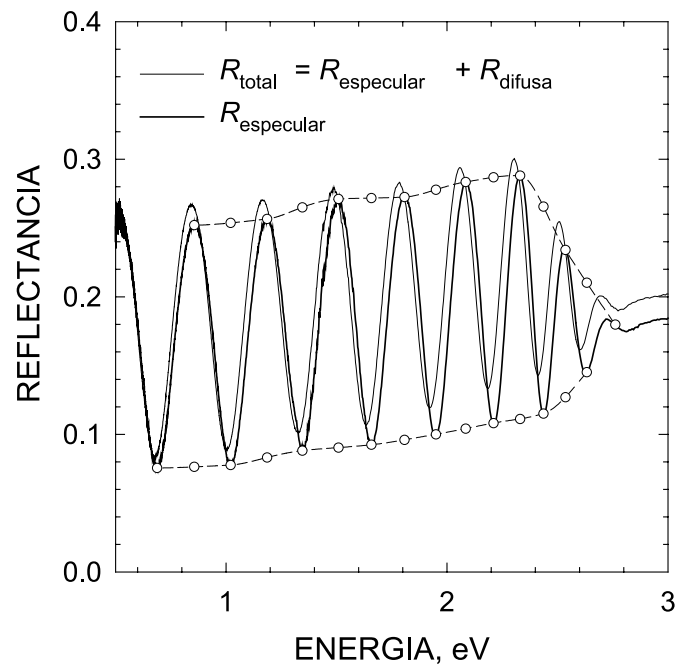


Figura 3. Reflectancia total (trazo fino) medida usando una esfera integradora y reflectancia especular (trazo grueso), para una lámina amorfa representativa de composición $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ depositada mediante centrifugado. En trazo discontinuo se presentan las envolventes superior, $R_{M'}$, e inferior, $R_{M''}$, que han sido determinadas empleando el programa Envelope [16]. Los puntos de tangencia entre las envolventes y el espectro también aparecen marcados en la figura.

sición empleada. En la Fig. 4(a) se muestra un registro representativo obtenido para la lámina amorfa de composición $As_{40}S_{60}$ que se está considerando. Tal registro pone de manifiesto la presencia de una rugosidad superficial significativa. A partir de su análisis cuantitativo se obtuvo un valor para la amplitud de la rugosidad promedio, $A_r = 20 \pm 4$ nm. Por otro lado, el estudio superficial de las láminas mediante AFM nos permitió observar la rugosidad de la lámina a un alto nivel de magnificación, como ilustra la Fig. 4(b). Un tratamiento estadístico de estas medidas, extendido sobre un área de la muestra con dimensiones $1 \times 1 \mu m^2$, proporcionó un valor promedio para la amplitud de esta rugosidad de 1.6 nm. Nos parece importante mencionar que los intentos de evidenciar la rugosidad de mayor amplitud a partir de las imágenes AFM, y de las micrografías obtenidas mediante el microscopio electrónico de barrido con el que se llevó a cabo el análisis composicional, resultaron infructuosos, debido a la reducida ventana de medida disponible ($4 \mu m^2$), en el primer caso, y a que la resolución no alcanzaba las dimensiones de la rugosidad, en el segundo.

La caracterización geométrica y óptica de las láminas amorfas de composición $As_{40}S_{60}$ preparadas mediante centrifugado, se llevó a cabo a partir de sus espectros de reflexión especular. Las envolventes superior e inferior de los espectros, $R_{\Delta+}$ y $R_{\Delta-}$, respectivamente, y los correspondientes puntos de tangencia entre éstas y el espectro se determinaron empleando el programa *Envelope* desarrollado por McClain et al. [15], tal como se muestran en la Fig. 3. La aplicación del método que se presenta en este trabajo, basado en las ecuaciones recogidas en (5), proporcionó un resultado para el espesor medio, $\bar{d} = 878 \pm 6$ nm (0.7 %), así como un valor para la amplitud de la rugosidad promedio, $A_r = \pi \Delta d / 4 = 17.4 \pm 0.4$ nm (2.3 %) ($A_r > \sigma_{n-1}(d) = 6$ nm), para la lámina amor-

fa representativa de composición $As_{40}S_{60}$ cuyo espectro aparece representado en la Fig. 3. En la Tabla 1 se recoge el procedimiento para el cálculo del espesor medio, \bar{d} , y del índice de refracción de la lámina, n , para aquellas longitudes de onda, λ_r , en las que se presentan puntos de tangencia entre las envolventes y el espectro de reflexión. El valor de la amplitud de la rugosidad promedio para esta lámina se determinó a partir de la representación gráfica que aparece en el recuadro de la Fig. 5. Como ya se comentó en la sección anterior, en esta representación se observa la alta dispersión estadística de los valores de A_r (o equivalentemente de Δd), que se obtienen al resolver el sistema de ecuaciones (2) para los puntos de las envolventes correspondientes a altas longitudes de onda. Asimismo, a bajas longitudes de onda se observa también un aumento sistemático en los valores de A_r a medida que la hipótesis de transparencia, $x = 1$, deja de ser válida.

Por otro lado, es importante resaltar que bajo la hipótesis de espesor uniforme, y haciendo uso de un método cuya utilidad ha sido probada en numerosas ocasiones [5], el cual está basado en las ecuaciones recogidas en (2), se obtuvieron en todos los casos valores infravalorados y poco precisos para el espesor de las láminas. En particular, para la lámina cuyo espectro se muestra en la Fig. 3, se obtuvo un valor para el espesor $d = 806 \pm 26$ nm (3.2 %). Asimismo, los valores del índice de refracción calculados resultaron sobrevalorados. Los resultados de la aplicación de este método de caracterización de láminas de espesor uniforme, basado en la Ec. (2), aparece recogida en la Tabla 2.

En la Fig. 5 aparece representada la dependencia espectral del índice de refracción, $n(\lambda)$, para la lámina representativa considerada. Asimismo, en la misma figura se han añadido los valores de n obtenidos a partir de las ecuaciones recogidas en (2), y empleando un

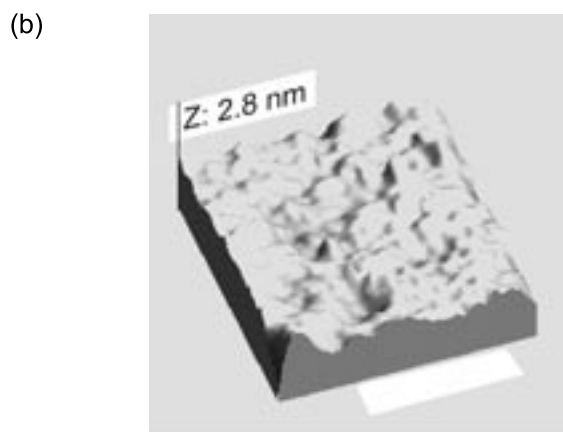
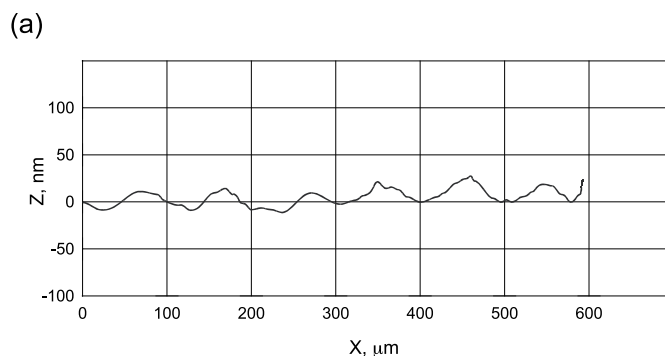


Figura 4. Medidas del perfil superficial de una lámina amorfa de composición $As_{40}S_{60}$ depositada mediante centrifugado, empleando (a) un perfilómetro, y (b) un microscopio AFM.

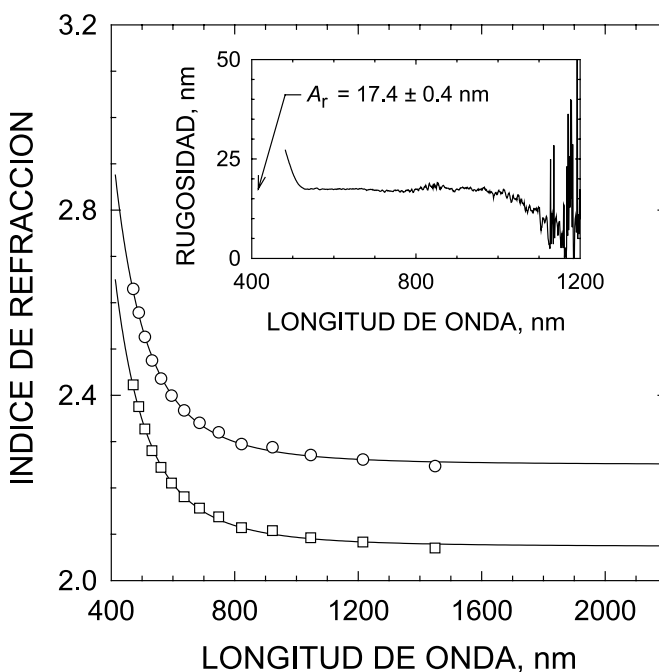


Figura 5. Dependencia espectral de los valores del índice de refracción, $n(\eta\omega)$, obtenidos a partir del espectro mostrado en la Fig. 3, considerando la presencia de la rugosidad superficial (cuadrados), y despreciando esta característica geométrica (círculos). Las curvas se han trazado ajustando los datos experimentales a la relación de dispersión presentada en la Ec. (11).

algoritmo similar al descrito anteriormente, sin considerar el efecto de la rugosidad en la superficie de la lámina. A la vista de estas representaciones se observa la sobrevaloración de estos últimos, debido al error cometido en la determinación del espesor. Finalmente, en ambos casos, los valores de n se han ajustado a la relación de dispersión de Cauchy:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (11)$$

siendo los valores de los ajustes, respectivamente, $A=2.074$, $B=3734 \text{ nm}^2$ y $C=1.62 \times 10^{10} \text{ nm}^4$, y $A = 2.251$, $B = 4052 \text{ nm}^2$ y $C = 1.76 \times 10^{10} \text{ nm}^4$, para los valores de n calculados según las ecuaciones propuestas en este trabajo, y según aquellas que no consideran posibles heterogeneidades en el espesor. Las curvas de mejor ajuste aparecen representadas en la Fig. 5.

4. CONCLUSIONES

Se han preparado con éxito láminas de composición $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ mediante el centrifugado de una disolución de este compuesto calcogenuro en n -propilamina. Una característica de las láminas así preparadas ha sido la presencia de una significativa rugosidad superficial, la cual se ha puesto de manifiesto tanto a través de medidas mecánicas, empleando un perfilómetro, como a partir de medidas de reflectancia total en el intervalo espectral UV/Vis/NIR. La caracterización geométrica y óptica de estas láminas se ha llevado a cabo a partir de sus espectros de reflexión óptica especular, en el intervalo espectral comprendido entre 400 y 2200 nm. Para ello se ha utilizado un método de caracterización basado en las envolventes de estos espectros. Las ecuaciones y el algoritmo presentados en este trabajo han permitido determinar el espesor medio con una precisión mejor que el 1 %, y la amplitud media de la rugosidad con una precisión de aproximadamente un 2 %. El acuerdo entre los valores obtenidos para la amplitud de la rugosidad empleando el perfilómetro, y el determinado a partir de los espectros de reflexión óptica, es excelente. Por último, cabe destacar que la falta de consideración de este tipo de característica geométrica, usando un método para láminas de espesor uniforme, dio lugar a valores erróneos para el espesor y el índice de refracción de la lámina.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a los Drs. J. Carábe y J. Buendía (CIEMAT, Madrid) las medidas de los espectros de reflexión óptica total de las muestras, así como las medidas mecánicas de las rugosidades. Este

trabajo ha sido parcialmente financiado por el MCYT y FEDER, como parte del Proyecto MAT2001-3333, y a través de una beca Marie Curie del Programa de la Comunidad Europea "Improving Human Research Potential and the Socio-Economic Knowledge Base", bajo el contrato HPMF-CT-2000-01031.

BIBLIOGRAFIA

1. J.C. Manificier, J. Gasiot, J. P. Fillard, "A simple method for the determination of the optical constants n , k and the thickness of a weakly absorbing thin film", *J. Phys. E.: Sci. Instrum.* 9 (1976) 1002.
2. R. Swanepoel, "Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon", *J. Phys. E.: Sci. Instrum.* 16 (1983) 1214.
3. R. Swanepoel, "Determination of surface roughness and optical constants of inhomogeneous amorphous silicon films", *J. Phys. E.: Sci. Instrum.* 17 (1984) 896.
4. D.P. Arndt, R.M.A. Azzam, J.M. Bennett, J.P. Borgogno, C.K. Carniglia, W.E. Case, J.A. Dobrowolski, U.J. Gibson, T.T. Hart, F.C. Ho, V.A. Hodgkin, W.P. Klapp, H.A. Macleod, E. Pelletier, M.K. Purvis, D.M. Quinn, D.H. Strome, R. Swenson, P.A. Temple, T.F. Thonn, "Multiple determination of the optical constants of thin-film coating materials", *Appl. Opt.* 23 (1984) 3571.
5. D.A. Minkov, "Calculation of the optical constants of a thin layer upon a transparent substrate from the reflection spectrum", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 22 (1989) 1157.
6. J.M. González-Leal, E. Márquez, A.M. Bernal-Oliva, R. Jiménez-Garay, "Determinación de las constantes ópticas de láminas delgadas calcogenuros amorfas a partir de las envolventes de sus espectros de transmisión y reflexión", *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 36 (1997) 282.
7. J.J. Ruiz-Pérez, E. Márquez, "Nuevos métodos de caracterización óptica de semiconductores basados en medidas espectroscópicas de reflexión" (Ministerio de Defensa, Secretaría General Técnica, Madrid, 1997).
8. V.V. Filippov, "Method of the ratio of envelopes of the reflection spectrum for measuring optical constants and thickness of thin films", *Optics and Spectroscopy* 88 (2000) 581.
9. J.J. Ruiz-Pérez, J.M. González-Leal, D.A. Minkov, E. Márquez, "Method for determining the optical constants of thin dielectric films with variable thickness using only their shrunk reflection spectra", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34 (2001) 1.
10. E. Márquez, J.M. González-Leal, R. Jiménez-Garay, S.R. Lukic, D.M. Petrovic, "Refractive-index dispersion and the optical-absorption edge of wedge-shaped thin films of $\text{Cu}_x\text{As}_{50}\text{Se}_{50-x}$ metal-chalcogenide glasses", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 30 (1997) 690.
11. E. Márquez, P. Nagels, J.M. González-Leal, A.M. Bernal-Oliva, E. Sleafckx, R. Callaerts, "On the optical constants of amorphous $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ thin films of non-uniform thickness prepared by plasma-enhanced chemical vapour deposition", *Vacuum* 52 (1999) 55.
12. O.S. Heavens, "Optical properties of thin solid films" (Butterworths, Londres, 1955).
13. S.C. Chiao, B.G. Bovard, and H.A. Macleod, "Optical-constant calculation over an extended spectral region: application to titanium dioxide film", *Appl. Opt.* 34 (1995) 7355.
14. Z.U. Borisova, *Glassy Semiconductors* (Plenum Press, New York, 1981).
15. M. McClain, A. Feldman, D. Kahaner, X. Ying, "An algorithm and computer program for the calculation of envelope curves", *Comput. Phys.* 5 (1991) 45.

Recibido: 1.2.03

Aceptado: 30.11.03