

Pontificia Universidad Católica del Perú

Escuela de Posgrado

Sección Física



PONTIFICIA  
**UNIVERSIDAD**  
**CATÓLICA**  
DEL PERÚ

Determinación de constantes espectroscópicas por técnicas computacionales a partir de espectros de absorción infrarroja por transformada de Fourier.

Tesis para optar el grado de  
**MAGÍSTER EN FÍSICA**

Johan Llamaza Rafael.

Asesor: Jorgue Andrés Guerra

Febrero 2016

# Agradecimientos

El presente trabajo a sido realizado gracias al financiamiento de CONCYTEC por medio de una beca para realizar la maestría.

Agradezco a mi asesor Andrés Guerra por la confianza brindado en el trabajo del laboratorio, al Dr. Roland Weingärtner por aceptarme para trabajar en el laboratorio de Ciencias de los Materiales - Sección Física. A mis compañeros que me acompañaron que hicieron amenos estos dos años tan cortos que duro la maestría. Finalmente a mis padres, por alentarme a seguir el camino.

## **Resumen**

Se plantea la búsqueda de un algoritmo eficaz que corrija las oscilaciones por encima del 100 % en la transmitancia del sistema sustrato película delgada en la región del infrarojo. Luego de corregir los espectros de transmitancia y encontrar la absorbancia, se probará modelos que ajusten de manera óptima estos picos. Al tener los parámetros de los ajustes se podrá hacer el cálculo de número de enlace, factor de cristalinidad, el ancho de mediana altura, etc. Constantes de interés para la caracterización de las películas amorfas.

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>3</b>
<b>2. Revisión Teórica</b>	<b>5</b>
2.1. FTIR . . . . .	5
2.2. El problema de los fondos en películas delgadas . . . . .	7
2.3. Corrección de Espectros . . . . .	9
2.4. Algoritmo de Hodrick-Prescott . . . . .	10
2.5. Propuesta de Eilers . . . . .	11
2.6. Formas de Línea . . . . .	13
2.6.1. Forma de Línea Gaussiana . . . . .	13
2.6.2. Forma de Línea Lorentziana . . . . .	15
2.6.3. Pseudo Voigt . . . . .	16
2.7. Simulación de Datos . . . . .	19
2.7.1. Método de Monte Carlo y Método del Rechazo . . . . .	20
<b>3. Detalle Experimental</b>	<b>23</b>
3.1. Preparación de Muestra . . . . .	23
3.2. Tratamiento térmico . . . . .	24
<b>4. Resultados</b>	<b>25</b>
4.1. Estimación del Error . . . . .	25
4.2. Estimación de Parámetros . . . . .	34

<b>5. Conclusiones</b>	<b>47</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>49</b>

# Capítulo 1

## Introducción

El interés por las películas delgadas de amplio ancho de banda reside en su potencial aplicación en dispositivos fotovoltaicos, luminiscentes, recubrimientos ópticos, etc. Estudiar este tipo de películas delgadas semiconductoras implica determinar su ancho de banda, la dependencia de la absorción con el número de onda, determinar el número de enlaces, el porcentaje de cristalización al ser sometido a un tratamiento térmico. Determinar estas propiedades implica un estudio cuantitativo y no cualitativo. Un inconveniente que aparece en las películas delgadas al medir el espectro de transmitancia mediante un espectrómetro de transformada rápida de Fourier (FTIR) es la aparición de oscilaciones que sobrepasan el cien por ciento. Esto se debe a el procedimiento de medida y la relación entre los índices de refracción del sustrato y la película delgada. El procedimiento de medida de transmitancia óptica por transformada de Fourier, requiere la medida de un fondo. En este caso el fondo es típicamente el sustrato de silicio. Luego se mide la película sobre el sustrato y el sistema se encarga de hacer la división de ambas intensidades. Sin embargo este procedimiento ignora el efecto de interferencia así como el hecho de que si el índice de refracción del sustrato es mayor al de la película, la transmitancia de la segunda es mayor al del primero ocasionando entonces los valores por encima del 100 por ciento.

Es por esto que es necesario hacer una nueva corrección de fondo después de la

medida. El método elegido es el de mínimos cuadrados asimétricos propuesto por Eilers [12], y usado en diversas aplicaciones de espectroscopía para encontrar la línea base deseada.

El gol del algoritmo es poder tener una medida sistemática de la transmitancia, y con ello poder realizar cálculos cuantitativos de la absorbancia, modelamiento de los picos de absorción en el infrarrojo, el número de enlaces, y la fracción de cristalización de la muestra al ser sometido a tratamientos térmicos post-deposición.

La tesis presenta una revisión del algoritmo de Eilers, su modificación para el uso en el caso del infrarrojo y los parámetros a tener en cuenta para iniciar el algoritmo. Describe la causa de las típicas forma de línea gaussiana, lorentziana y Voigt, los parámetros físicos que se pueden obtener de estas. Luego explica el uso de la simulación de Monte Carlo para estimar el mejor modelo que se ajuste a los datos. Finalmente muestra la obtención de las constantes físicas de interés como la fracción cristalina, número de enlace y el ancho de mediana altura.

# Capítulo 2

## Revisión Teórica

### 2.1. FTIR

La espectroscopía por transformada de Fourier (Fourier transform infrared spectroscopy) es una técnica empleada para medir el espectro de absorción, emisión, transmisión de muestras sólidas, líquidas o gaseosas. El FTIR está basado en un interferómetro de Michelson, el esquema tradicional [1] es mostrado en la figura 2.1. La luz es enfocada mediante una lente  $L1$  y es dividida en dos por un divisor de haz (*beam splitter*). La parte reflejada va a un espejo estacionario  $M1$  y luego de otra división es focalizada por la lente  $L2$  al detector  $D$ . La luz transmitida va a un espejo móvil  $M2$ , y luego de otra división es focalizada hacia el detector  $D$ . El espejo móvil se desliza una distancia  $\Delta x$ , esta diferencia de camino óptico  $2\Delta x$  produce franjas de interferencia que son medidas en el detector.

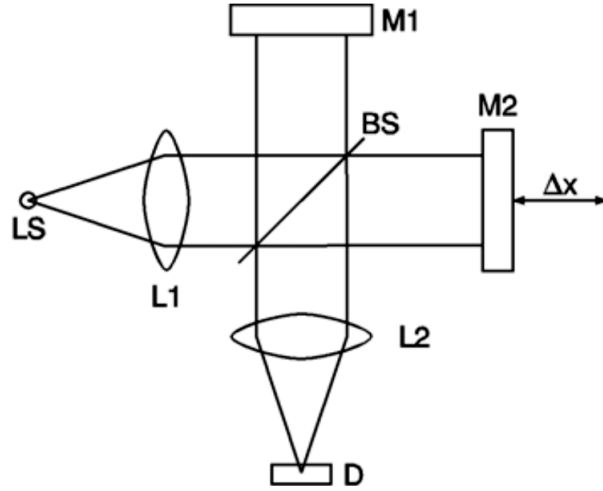


Figura 2.1: Esquema del Interferómetro de Michelson [1]

Si se considera la fuente de luz monocromática, su campo eléctrico es de la forma  $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)$ , entonces el campo que incide en el detector es :

$$\vec{E}_D(\vec{r}, t) = \frac{\vec{E}_0}{2} (\cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) + \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + 2k\Delta x)) \quad (2.1)$$

El detector mide la intensidad como un promedio temporal del campo eléctrico, si se reemplaza  $\Delta x$  por  $x$ , entonces queda de la forma:

$$I(x) = c_0 \epsilon_0 \langle \vec{E}^2 \rangle = \frac{c_0 \epsilon_0}{4} E_0^2 (1 + \cos(4\pi \nu_0 x)) \quad (2.2)$$

donde  $k$  ha sido reemplazado por  $2\pi\nu_0$ , y  $c_0, \epsilon_0$  son la velocidad de la luz en el vacío y la permeabilidad eléctrica en el vacío respectivamente. Se puede reescribir la ecuación anterior en función de la intensidad espectral  $I(\nu) = c_0 \epsilon_0 E_0^2 \delta(\nu - \nu_0)$

$$I(x) = \frac{1}{2} \int_0^\infty I(\nu) (1 + \cos(4\pi \nu x)) d\nu \quad (2.3)$$

Se observa que  $I(x)$  tiene una componente *d.c* igual a  $\frac{1}{2} \int I(\nu) d\nu$  y otra *a.c*. La componente *a.c* es la importante en medidas de espectroscopía, por tanto la intensidad queda de la forma:

$$I(x) = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} I(\nu) \cos(4\pi\nu x) d\nu \quad (2.4)$$

La ecuación 2.4 muestra que  $I(x)$  es proporcional a la componente real de la transformada de Fourier de  $I(\nu)$ , entonces se puede concluir que la transformada de Fourier de  $I(x)$  resulta proporcional a  $I(\nu)$ . Este desarrollo se puede extender a intensidades  $I(\nu)$  de cualquier forma espectral.

En la práctica, muchos factores afectan la magnitud de la señal en el detector [2]. Es imposible que el divisor de haz tenga las características de 50 % de reflexión y 50 % de transmisión. La respuesta del detector es distinta respecto al número de onda  $\nu$ , de tal modo que la amplificación depende de la modulación de la frecuencia. En la práctica se usa una función  $B(\nu)$  en reemplazo de  $I(\nu)$ , la cual contiene las correcciones instrumentales del sistema. Entonces la ecuación 2.4 queda como:

$$I(x) = \int_0^{\infty} B(\nu) \cos(4\pi\nu x) d\nu \quad (2.5)$$

Matemáticamente  $I(x)$  es la transformada de Fourier de  $B(\nu)$  y viceversa.

## 2.2. El problema de los fondos en películas delgadas

La medición de la transmitancia de una película delgada ( $200 - 800[nm]$ ) depositada en un sustrato es obtenida por la división de la transmitancia del sistema sustrato-película  $T_{sp}$  y la transmitancia del sustrato  $T_s$ , el esquema es mostrado en la figura 2.2.

$$T_p = \frac{T_{sp}}{T_s} \quad (2.6)$$

Esta ecuación es una aproximación, ya que experimentalmente es complicado medir solo la película delgada. La transmisión en películas delgadas es causada

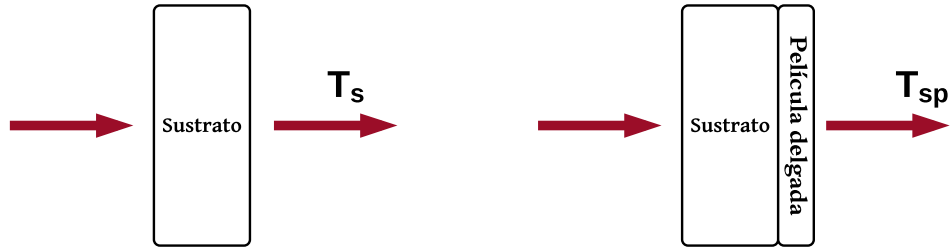


Figura 2.2: Esquema de medición del sistema sustrato película

por la interferencia de múltiples reflexiones internas dentro de la película como se aprecia en la figura 2.3, y estas múltiples reflexiones generan oscilaciones en el espectro de transmitancia. El tratamiento matemático general del sistema sustrato-película es abordado en [3], donde es necesario conocer la reflectancia y transmitancia para resolver el sistema. Otra expresión usada en el rango UV e infrarrojo cercano es la de González-Leal [4], cuyo resultado típico es mostrado en la figura 2.4. La envolvente de esta función es la transmitancia del sustrato sin película, y como se observa siempre es mayor que la del sistema sustrato-película. Esta aproximación es válida para índices de refracción donde el de la película es mayor que el del sustrato [4]  $n_s < n_p$ . En el caso de sustratos de Silicio ( $n_{Si} > 3$ ), la transmitancia del sustrato será menor a la del sistema sustrato película [5] lo cual genera que la ecuación 2.6 de resultados por superiores a 1. Este compartamiento ha sido reportado en diversos trabajos [6, 5, 7], donde se obtiene transmitancias por encima de 1 ó 100% con oscilaciones alrededor del espectro, como se aprecia en la figura 2.5.

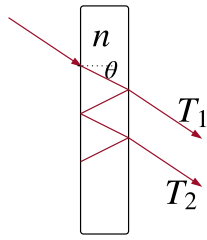


Figura 2.3: Reflexiones interna en una película delgada

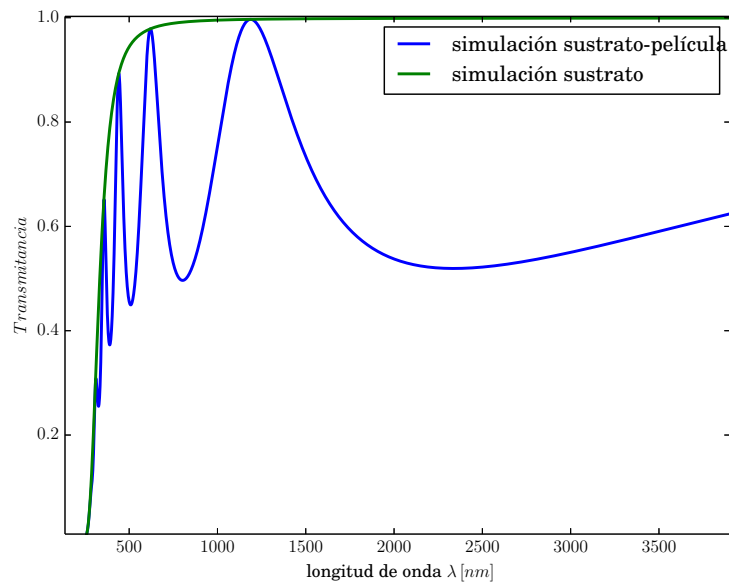


Figura 2.4: Transmancia del sistema sustrato-película

### 2.3. Corrección de Espectros

El comportamiento de las oscilaciones descrito en la sección anterior puede ser tratado como la corrección de una línea base. Existen diversos métodos para el cálculo de la línea base en los cuales unos tiene mayor ventajas que otros.

- **Polinomial**, es uno de los métodos más usados y presentes en la mayoría de software de espectroscopía en general. Una de las formas lineales es sustraer

el espectro por una función rampa. Se estima la línea base con un polinomio de grado  $n$  en la regiones donde no involucren los picos, este método tiene la desventaja de general oscilaciones a medida que el grado del polinomio es mayor. Existen variaciones al método para estimar la línea base de forma polinomial, una de ellas es mediante varias iteraciones [8].

- **Diferenciación y filtro** [12], la línea base generalmente muestra una variación lenta en comparación con el espectro. Aplicar diferenciación a la señal amplifica las componentes de mayor frecuencia y suprime la línea base. Adicionalmente el filtrado es necesario para reducir el ruido.
- **Máxima entropía** [12], separa la señal en dos, una de variación lenta (línea base) y otra de variación rápida (señal corregida).
- **Mínimos cuadrado asimétricos**, reduce la suma de cuadrados de los datos con la función línea base. El algoritmo de Eilers es uno de ellos y es explicado en una sección posterior.

## 2.4. Algoritmo de Hodrick-Prescott

El algoritmo de Hodrick-Prescott es una filtro usado en econometría en sus inicios para remover la parte cíclica de las series de tiempo[10]. El método consiste en separar los datos  $y$  en una componente cíclica  $c$  y otra componente con cierta tendencia  $z$ , tal que  $\mathbf{y} = \mathbf{c} + \mathbf{z}$

Se escoge un  $\lambda$  adecuado para minimizar la función:

$$S(\mathbf{z}) = \sum_i w_i (y_i - z_i)^2 + \lambda \sum_i (\Delta^2 z_i)^2 \quad (2.7)$$

$$\Delta^2 z_i = (z_i - z_{i-1}) - (z_{i-1} - z_{i-2}) \quad (2.8)$$

Donde  $\mathbf{w}$  es un vector de peso, el término  $(y_i - z_i)^2$  representa los mínimos cuadrados y  $(\Delta^2 z_i)^2$  una medida de rugosidad.

Podemos expresar la ecuación anterior en forma matricial de la siguiente manera:

$$S(\mathbf{z}) = (\mathbf{y} - \mathbf{z})^T \mathbf{W}(\mathbf{y} - \mathbf{z}) + \lambda \mathbf{z}^T \mathbf{D}^T \mathbf{D} \mathbf{z} \quad (2.9)$$

Donde  $\mathbf{W}$  es una matriz diagonal formada por los elementos de  $w$ .  $\mathbf{D}$  es una matriz de diferencias finitas a segundo orden.

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} 1 & -2 & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 1 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & \cdots & 1 & -2 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.10)$$

Al minimizar la ecuación (2.7) mediante  $\nabla S(\mathbf{z}) = \mathbf{0}$  se llega a :

$$\nabla S(\mathbf{z}) = -2\mathbf{W}(\mathbf{y} - \mathbf{z}) + 2\lambda \mathbf{D}^T \mathbf{D} \mathbf{z} = \mathbf{0} \quad (2.11)$$

$$(\mathbf{W} + \lambda \mathbf{D}^T \mathbf{D}) \mathbf{z} = \mathbf{W} \mathbf{y} \quad (2.12)$$

Al resolver el sistema lineal (ecuación 2.12) , se encuentran los  $\mathbf{z}$  que minimizan la ecuación (2.9).

## 2.5. Propuesta de Eilers

Eilers propone [11, 12] un método de ajuste de mínimos cuadrados asimétricos (**Asymmetric Least Squares**) para la corrección de la línea base que tiene la ventaja de no requerir los picos de los espectros de FTIR . En el método se introduce un parámetro  $p$  para establecer los pesos asimétricamente.

$$w_i = \begin{cases} p, & y_i > z_i \\ 1 - p, & \text{otro caso} \end{cases} \quad (2.13)$$

El parámetro  $p$  según Eilers [12] se recomienda entre 0,001 y 0,1 El parámetro  $\lambda$  entre  $10^2$  y  $10^9$ .

En el caso de espectros de transmitancia por transformada de fourier los picos son convexos, entonces cambiamos los pesos 2.13 por la inversa:

$$w_i = \begin{cases} p, & y_i < z_i \\ 1 - p, & y_i > z_i \end{cases} \quad (2.14)$$

---

**Algoritmo 1** Algoritmo de Eilers

---

**Entrada:** Medición del espectro  $\mathbf{y}$ , parámetro asimétrico:  $p$  y parámetro:  $\lambda$

**Salida:** Línea base  $\mathbf{z}$ .

$$\mathbf{w} = [1, 1, \dots, 1]$$

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} 1 & -2 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 1 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & 1 & -2 & 1 \end{bmatrix}$$

para  $i = 1, 2, \dots$  hacer

    Construir la matrix diagonal  $\mathbf{W}$  con:  $W_{i,i} = w_i$

$$\mathbf{A} = \mathbf{W} + \lambda \mathbf{D}^T \mathbf{D}$$

$$\mathbf{z} = \mathbf{A}^{-1} \mathbf{W} \mathbf{y}$$

    Redefinir:  $\mathbf{w} =$  Ecuación 2.14

fin para

---

Para testear el algoritmo se ha usado una medida de transmitancia de FTIR de una película de SiCH sometida a un tratamiento térmico a  $1000^\circ\text{C}$ . El algoritmo ha sido implementado en **Python** usando las bibliotecas **numpy**, **scipy**.

El algoritmo es iterativo y de rápida convergencia como se puede apreciar en la figura 2.5, a partir de la quinta iteración los cambios se vuelven más pequeños, que es consecuencia del cambio de los pesos  $w_i$  con cada iteración. La línea base obtenida corrige las oscilaciones presentes en la transmitancia medida por FTIR.

La figura 2.6 muestra el dato original con el espectro corregido por el Algoritmo de Eilers con un  $p = 0,003$ ,  $\lambda = 10^{8,5}$  y un número de iteraciones igual a 8.

En la figura 2.6 se puede apreciar como el algoritmo corrige las oscilaciones y proporciona un espectro de transmitancia por debajo del 100.

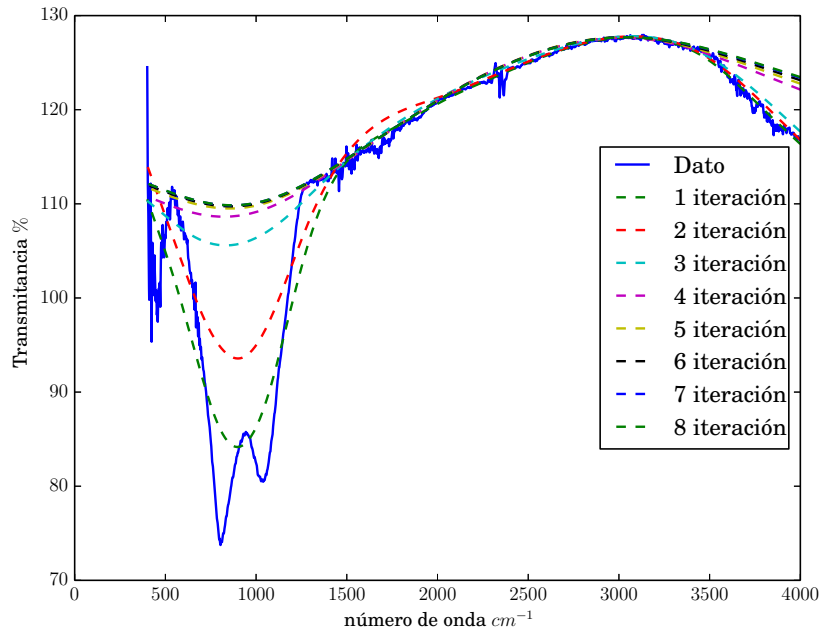


Figura 2.5: Espectro de transmitancia vs número de onda ( $\nu$ )

## 2.6. Formas de Línea

Existen varias factores que contribuyen a la forma de línea (*lineshape*) de los espectros de absorbanza en el infrarrojo [14, 15, 16].

### 2.6.1. Forma de Línea Gaussiana

Una de ellas es en ensanchamiento Doppler (*Doppler broadening*).

El efecto Doppler ocasiona un corrimiento en la emisión o absorción de la radiación con número de onda  $\nu_0$

$$\nu = \nu_0(1 \pm v/c) \quad (2.15)$$

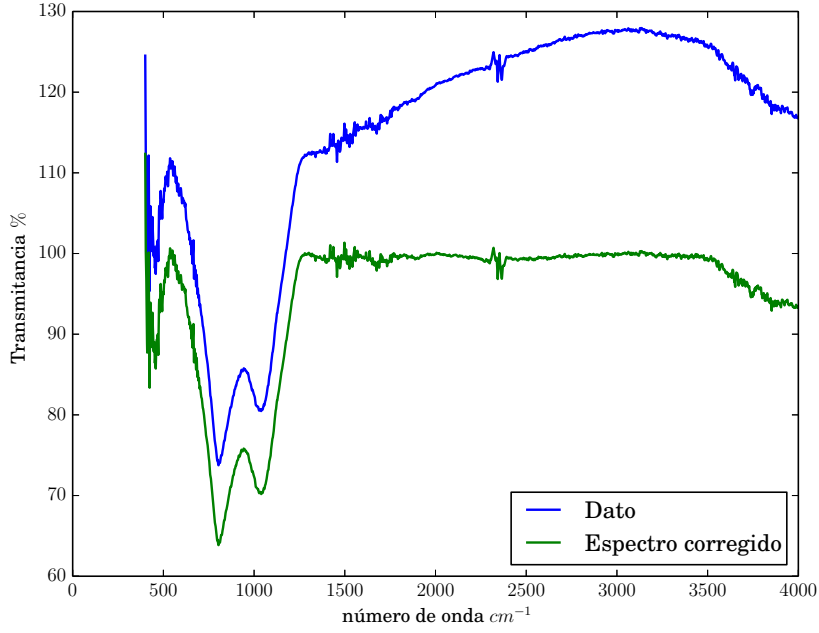


Figura 2.6: Comparación del espectro original con el corregido

donde  $v$  es la velocidad de los átomos o las moléculas y  $c$  es la velocidad de la luz. Las velocidades siguen una distribución de Maxwell–Boltzmann, entonces la fracción de moléculas  $dn/n$  con velocidad  $v$  en un rango  $dv$  es :

$$\frac{dn}{n} = \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{1/2} \exp\left(-\left(\frac{M}{2RT}\right)v^2\right)dv \quad (2.16)$$

donde  $M$  es la masa de la molécula,  $T$  la temperatura,  $R$  la constante universal de los gases. Si se combina las ecuaciones 2.15 y 2.16 y se la expresa en términos de Intensidad se llega a:

$$I_\nu = \left(\frac{Mc^2}{2\pi RT\nu_0^2}\right)^{1/2} \exp\left(-\left(\frac{Mc^2}{2RT\nu_0^2}\right)(\nu - \nu_0)^2\right) \quad (2.17)$$

Ecuación que tiene una forma de línea gaussiana.

### 2.6.2. Forma de Línea Lorentziana

El ensanchamiento natural se puede entender de dos formas. Una de ellas es por medio de la Mecánica Cuántica, que establece mediante el principio de incertidumbre que si un sistema permanece en cierto estado por un  $dt$  de tiempo, este tiene una energía  $dE$ . Esto significa que el tiempo de vida  $\tau$  de un estado como una medida de  $dt$ , emite un rango de frecuencia,  $\delta\nu \sim \frac{1}{2\pi\tau}$ . En un sistema de átomos la estadística dice que que la fracción de electrones que decae de un estado excitado a uno más bajo es de forma exponencial decreciente, entonces el flujo de la radiación emitida por los electrones tendrá la misma forma:

$$L(t) = L_0 \exp(-\gamma t) \quad (2.18)$$

donde,  $\gamma$  es una constante que indica la tasa de decaimiento. Por medio de una transformada de Fourier en la ecuación 2.18 se puede ir al espacio de frecuencias, obteniendo la Intensidad:

$$I_\nu = I_0 \frac{(\gamma/4\pi)^2}{(\nu - \nu_0)^2 + (\gamma/4\pi)^2} \quad (2.19)$$

ecuación cuyo comportamiento es lorentziano. La forma clásica de ver este comportamiento es considerando que la radiación tiene un comportamiento amortiguado  $\gamma$ , cuya ecuación de movimiento es:  $\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \nu_0^2 x = 0$ . La solución de esta ecuación en el espacio de frecuencias está determinada por la ecuación 2.18.

Otro efecto que causa una forma de línea del tipo lorentziano es el ensanchamiento por colisiones (*collision broadening*), la cual tiene una descripción matemática similar a la del ensanchamiento natural.

Por las razones expuestas anteriormente se fundamenta el hecho de usar gaussianas y lorentzianos para ajustar los picos de absorbancia.

Cuando una película es sometida a tratamiento térmico (*annealing*) las bandas en el infrarrojo sufren cambios indicando una transición de una fase amorfa a una fase cristalina [19, 20].

Se puede asumir [17, 18, 19, 20] que la parte amorfa es proporcional al área  $A_G$  de una gaussiana y la parte cristalina al área  $A_L$  de una lorentziana, entonces la fracción cristalina  $f_c$  es una relación de áreas:

$$f_c = \frac{A_L}{A_G + A_L} \quad (2.20)$$

### 2.6.3. Pseudo Voigt

La superposición de las formas de línea del tipo gaussiana y lorentziana dan lugar al uso de una función llamada *Funcion de Voigt*, la cual es la convolucion matemática de una lorentziana y una gaussiana en todo el espectro.

$$V(x; \sigma, \gamma) = \int_{-\infty}^{\infty} G(x'; \sigma) L(x - x'; \gamma) dx' \quad (2.21)$$

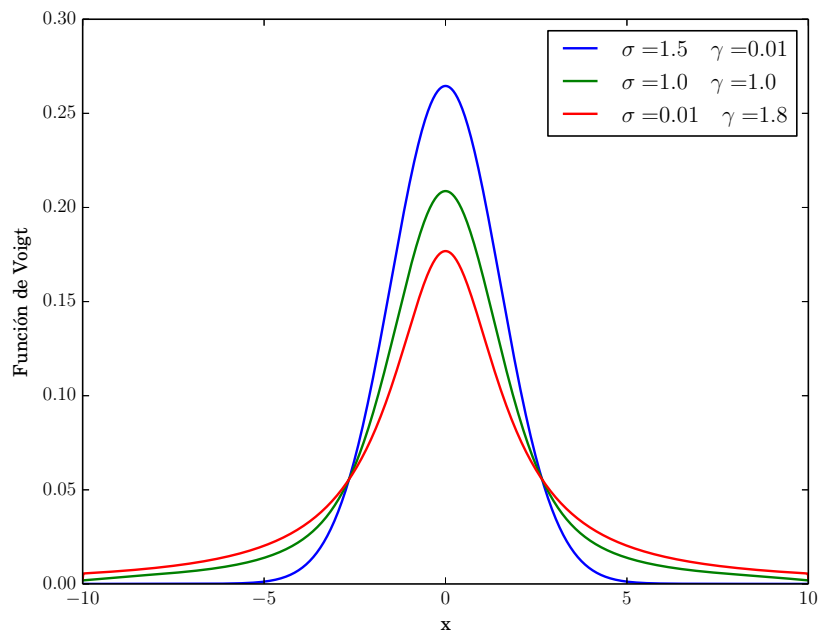


Figura 2.7: Función de Voigt centrada en 0 para distintos valores de  $\sigma$  y  $\gamma$

De la ecuación anterior se desprende que si  $\sigma = 0$  la función de Voigt se convierte en una gaussiana, y del mismo modo si  $\gamma = 0$ , se convierte en una lorentziana,

tal comportamiento se puede observar en la figura 2.7 donde la función de Voigt tiene distintos valores de  $\sigma$  y  $\gamma$ . En tal sentido la función de Voigt comparte propiedades de una función de gaussiana y una función lorentziana.

Esta función tiene la particularidad de que solo se puede evaluar numéricamente, y al no poder encontrar una expresión analítica presenta diversas dificultades para su uso en el ajuste de espectros, aunque diversos artículos [27, 28] presentan alternativas computacionales para evaluar rápidamente la ecuación 2.21.

En el presente trabajo se usará el ajuste de curvas para determinar las formas de línea de los espectros, lo cual hace impráctico el uso de la integral numérica que define la función de Voigt. Una forma de aproximación a dicha función es la función *Pseudo Voigt*, esta función es una combinación lineal de una gaussiana y una lorentziana, y es de uso frecuente en trabajos de espectroscopía:

$$V(x; \sigma, \gamma) = f * L(x; \gamma) + (1 - f) * G(x'; \sigma) \quad (2.22)$$

donde  $f$  representa la fracción de la lorentziana que contribuye a la forma de línea, es decir  $f = 1$  representa una forma de línea completamente lorentziana, y  $f = 0$  una completamente gaussiana. La introducción del parámetro  $f$  resulta conveniente para la determinación a la fracción cristalina que se ha atribuido a la forma de línea del tipo lorentziana (ecuación 2.20).

Se ajustará la ecuación 2.22 en términos de los parámetros expresados en las ecuaciones 4.1 y 4.2:

$$V(\nu | f, k_{SV}, \sigma, \nu_G, \gamma, \nu_L) = f * L(\nu | k_{SV}, \gamma, \nu_L) + (1 - f) * G(\nu | k_{SV}, \sigma, \nu_G) \quad (2.23)$$

Donde  $k_{SV}$  representa el área del perfil de línea,  $\sigma$  y  $\gamma$  determinan el ancho de mediana altura de una gaussiana y lorentziana respectivamente ( ecuación 4.3),  $\nu_L$  y  $\nu_G$  determinan donde se centra la lorentziana y gaussiana respectivamente. La figura 2.8 muestra funciones pseudo Voigt para distintos valores de  $f$ , todas

están centradas en  $\nu_L = \nu_G = 900$ , con  $\gamma = 40$ ,  $\sigma = 90$  y  $k_{SV} = 99$ , al igual que la función de Voigt la pseudo Voigt tiene características de gaussiana y lorentziana.

La función pseudo Voigt representa apenas una diferencia porcentual menor al 1% [28] respecto a los parámetros que se pueden obtener (área, ancho a media altura, etc), por tal motivo es una excelente opción para el ajuste de curvas en espectroscopía infrarroja. Además la función de Voigt 2.21 o pseudo Voigt 2.22 no es exclusiva de la espectroscopía infrarroja, es usada en Astrofísica, difracción de polvo (*powder diffraction*), etc.

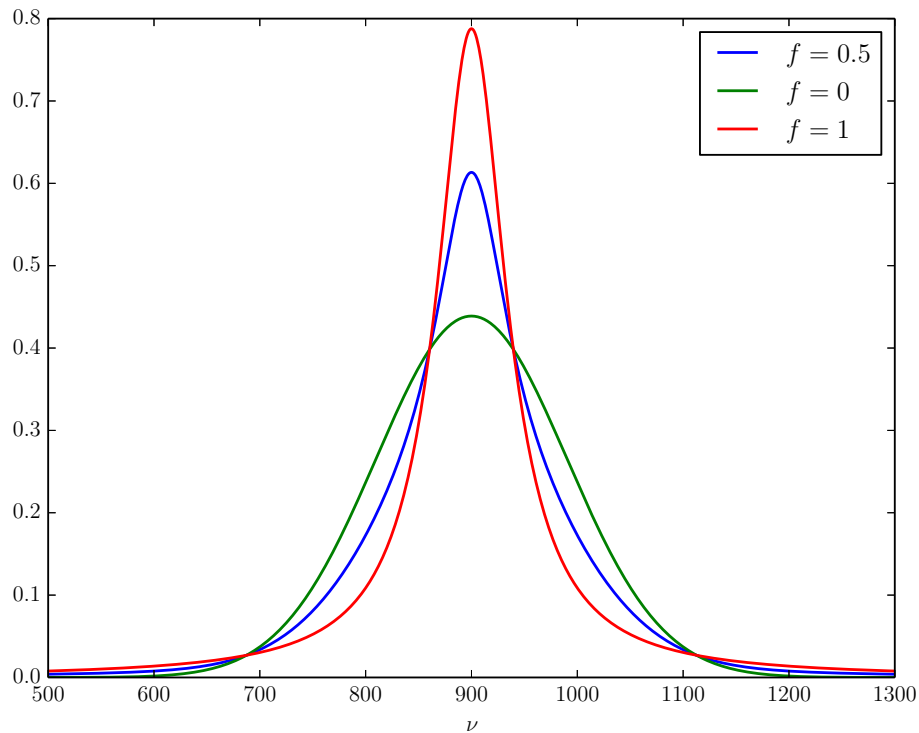


Figura 2.8: Función pseudo Voigt para distintos valores de  $f$

## 2.7. Simulación de Datos

[23] Al tener un conjunto de datos se propone un modelo que se ajusten de mejor manera a estos, una forma de probar el modelo es generar datos sintéticos. Si se tiene un conjunto de datos  $(x, y)$  y mediante un ajuste de mínimos cuadrados se obtiene un conjunto de parámetros  $\mathbf{a}_{true}$ . Mediante algún algoritmo se generan datos sintéticos  $(x, y)_{syn}$  y de ellos por otro ajuste de mínimos cuadrados se obtiene otro conjunto de parámetros  $\mathbf{a}_i$ . Los nuevos parámetros obtenidos por la simulación  $\mathbf{a}_i$  si tienen una dispersión pequeña respecto a  $\mathbf{a}_{true}$  confirma que el modelo propuesto para los ajustes es un buen modelo. Lo expuesto se puede apreciar en forma resumida en la figura 2.9

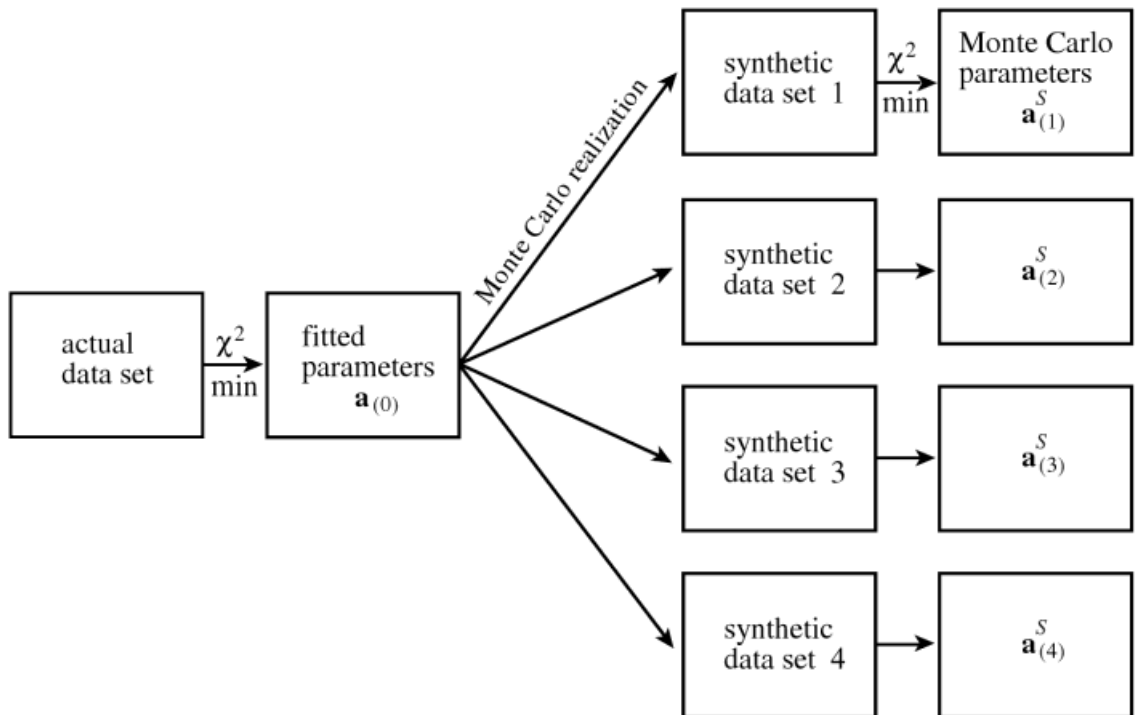


Figura 2.9: Esquema de la simulación de Montecarlo [23]

### 2.7.1. Método de Monte Carlo y Método del Rechazo

El método de Monte Carlo es un método de simulación no determinístico realizado por primera vez por los físicos Stanislaw Ulam y a John von Neumann en 1945 [?] para ser desarrollados en el Proyecto Álamos. Este método nos permite resolver problemas matemáticos mediante la simulación de variables aleatorias. Una de las primeras publicaciones del método al análisis cuantitativo fue el de David B. Hertz en 1964 [?]. En la actualidad el método es usado en diversos campos del conocimiento como la Física, Ingeniería, Ciencias Biológicas, Finanzas, Telecomunicaciones, Estadística Aplicada, etc [?]. Todo esto debido al gran avance actual del poder de cómputo que facilita su aplicación.

El método consiste en la repetición de una gran cantidad de ensayos aleatorios para poder estimar la solución de algún problema matemático. Como ejemplo clásico abordaremos el cálculo de una área plana descrita por los límites  $x_0 < x < x_1$  y  $y_0 < y < y_1$ ; tomamos  $N$  puntos aleatorios que se ubiquen dentro del cuadrado descrito, entonces el área  $S$ , puede ser aproximadamente proporcional a  $N'/N$ , donde  $N'$ , es la cantidad de puntos que caen por debajo de la función. La integral que representa el área puede ser estimado por eventos aleatorios, 
$$S = \int_{x_0}^{x_1} y(x) dx \sim (N'/N)(y_1 - y_0)(x_1 - x_0)$$

El Método del rechazo (*rejection sampling*) es un algoritmo del tipo Monte Carlo el cual genera datos aleatorios de alguna distribución o función determinada. El Algoritmo 2, es una ampliación del algoritmo clásico de Montecarlo para estimar el área de una función. Los puntos  $x_j$  que caen debajo del área acotada por la función  $f(x)$  en un cuadrado tienen la distribución de la función. Para aumentar la cantidad de puntos  $x_j$  que caen debajo de la función se usa una función de prueba  $g(x)$  multiplicada por alguna constante positiva  $M$  que haga cumplir la relación  $y < M * g(x)$ . En la figura 2.10 se muestra en la parte superior los datos  $(x, y)$  en color verde que se quieren simular, la función de prueba de color azul

es una gaussiana centrada en la mitad de los datos y con un  $\sigma$  de un cuarto del intervalo en  $x$ ,  $\sigma = \frac{x_f - x_i}{4}$ . Los puntos  $x_j$  que cumplen la igualdad del algoritmo serán aceptados. Estos puntos tienen una distribución del tipo  $y(x)$ . Si se hace un histograma con estos puntos  $x_j$  y se los normaliza con el área de  $y(x)$ , el histograma y la función  $y(x)$  tendrán el mismo perfil, tal cual se puede apreciar en la inferior de la gráfica 2.10. Una de las ventajas que presenta el algoritmo del rechazo para simular datos en comparación de agregar ruido blanco o gaussiano a los datos  $(x, y)$  es la necesidad de no depender del ancho del ruido que se agrega. El algoritmo se muestra a continuación:

---

**Algoritmo 2** Método del Rechazo

---

**Entrada:** Conjunto de datos  $(x, y)$

**Salida:** Conjunto de datos simulados  $(x, y)_{syn}$

Construir una distribución  $x' \sim g(x)$  (Usualmente gaussiana)

Definir una constante  $M = \max(y/g(x))$

Construir otra distribución  $u = U(0, 1)$  (Distribución uniforme)

**si**  $u < \frac{y(x')}{Mg(x')}$  **entonces**

    Aceptar  $x'$

**si no**

    Rechazar  $x'$

**fin si**

**devolver**  $x'$ , el cual tiene una distribución del tipo  $(y(x))$

---

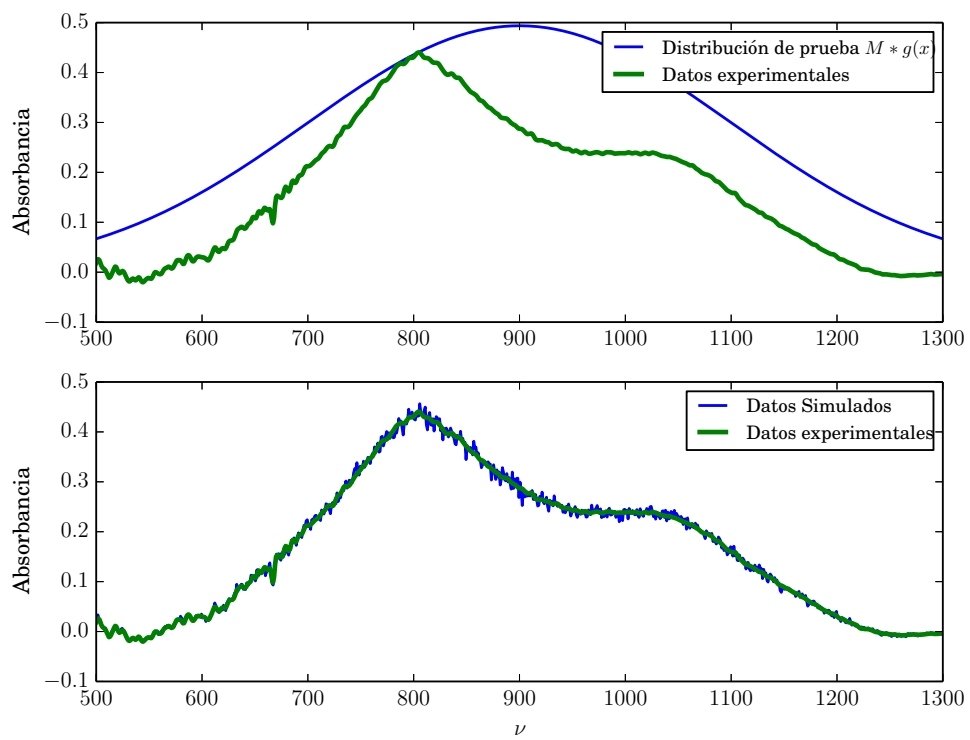


Figura 2.10: Algoritmo del rechazo

# Capítulo 3

## Detalle Experimental

### 3.1. Preparación de Muestra

Las películas de  $a - SiC : H$  han sido crecidas en sustratos de fluoruro de calcio  $CaF_2$  y Silicio cristalino  $c - Si$  mediante la técnica de pulverización catódica de radio frecuencia en una atmósfera de argón-hidrógeno a  $5N$  de pureza usando un target de  $SiC$  de  $51 [mm]$ . El espesor de las películas son de  $652 nm$  (a),  $411 nm$ , y  $652 nm$  (c). Los detalles se aprecian en el cuadro 3.1.

Cuadro 3.1: Condiciones de Deposición de las películas de  $SiC$  crecidas con  $0 sccm$  (a),  $5 sccm$  (b) y  $15 sccm$  (c) de flujo de hidrógeno

Material	Ar (sccm)	H <sub>2</sub> (sccm)	Potencia (W)	Tiempo (min)	Presión (mbar)
<sup>(a)</sup> SiC	50	0	120	143	1.5E-02
<sup>(b)</sup> SiC:H	50	5	120	270	9.0E-03
<sup>(c)</sup> SiC:H	35	15	120	330	1.2E-03

## 3.2. Tratamiento térmico

Las muestras han sido sometidas a recocido (*annealing*) en el rango de 300 – 1000 °C con un paso de 100 °C por 15 minutos. Las medidas de los espesores luego del recocido han sido obtenidas de las medidas de transmitancia en el rango UV-VIS por el método de las envolventes [9].

# Capítulo 4

## Resultados

### 4.1. Estimación del Error

El algoritmo depende de dos parámetros  $p$  y  $\lambda$  que el experimentador debe introducir para la corrección de la línea base.

A continuación se presentará un análisis sobre el error estimado en función de los parámetros desconocidos  $p$  y  $\lambda$ .

Para la simulación de espectros de transmitancia se partirá de la Absorbancia  $A(\nu)$  que depende del número de onda  $\nu$ . La Absorbancia es modelada por una combinación lineal de Gaussinas  $G(\nu \mid k_G, \sigma, \nu_0)$  y Lorentzianas  $L(\nu \mid k_L, \gamma, \nu_0)$ :

$$G(\nu \mid k_G, \sigma, \nu_0) = \frac{k_G}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4.1)$$

$$L(\nu \mid k_L, \gamma, \nu_0) = \frac{k_L}{\pi} \frac{\gamma}{\gamma^2 + (\nu - \nu_0)^2} \quad (4.2)$$

$$FWHM_G = 2\sqrt{2\log(2)}\sigma$$

$$FWHM_L = 2\gamma \quad (4.3)$$

La función que se utilizó para modelar la absorbancia  $A(\nu)$  es :

$$\begin{aligned}
 G_T(\nu) = & G(\nu \mid 90, 900, 100) + G(\nu \mid 50, 1500, 80) + \\
 & +G(\nu \mid 15, 1500, 40) + G(\nu \mid 10, 1650, 30) + \\
 & +G(\nu \mid 2, 2300, 10) + G(\nu \mid 1, 2400, 15) + \\
 & +G(\nu \mid 10, 3100, 20) + G(\nu \mid 6, 3300, 30) + \\
 & +G(\nu \mid 8, 3800, 40) + G(\nu \mid 6, 3900, 20)
 \end{aligned} \tag{4.4}$$

$$A(\nu) = G_T(\nu) + L(\nu \mid 10, 950, 40) \tag{4.5}$$

Los coeficientes de las Gaussinas  $G(k_G, \sigma, \nu_0, \nu)$  y Lorentzianas  $L(k_L, \gamma, \nu_0, \nu)$  se han elegido al azar, sin embargo los picos se han centrado en el rango infrarrojo tal como se muestra en la figura 4.1.

La relación entre la Transmitancia  $T(\nu)$  y la Absorbancia  $A(\nu)$  está dado por la ley de Beer-Lambert:

$$T(\nu) = \exp(-A(\nu)) \tag{4.6}$$

La figura 4.2 muestra el gráfico obtenido por medio de la ecuacion 4.6. Se usará dicho gráfico como una medida ideal de Transmitancia.

Para modelar el efecto de las oscilaciones en el espectro de transmitancia  $T(\nu)$  producias en el sistema sustrato película se ha adicionado una función cíclica que denotaremos  $Tc(\nu)$ :

$$Tc(\nu) = 0,2 \sin(1,05 \times 10^{-3} \times (4550 - \nu)) \tag{4.7}$$

La elección de  $Tc(\nu)$  dada por ecuación 4.7 ha sido de forma arbitraria, se eligió una función senoidal por su caracter cíclico, sin embargo es posible elegir una

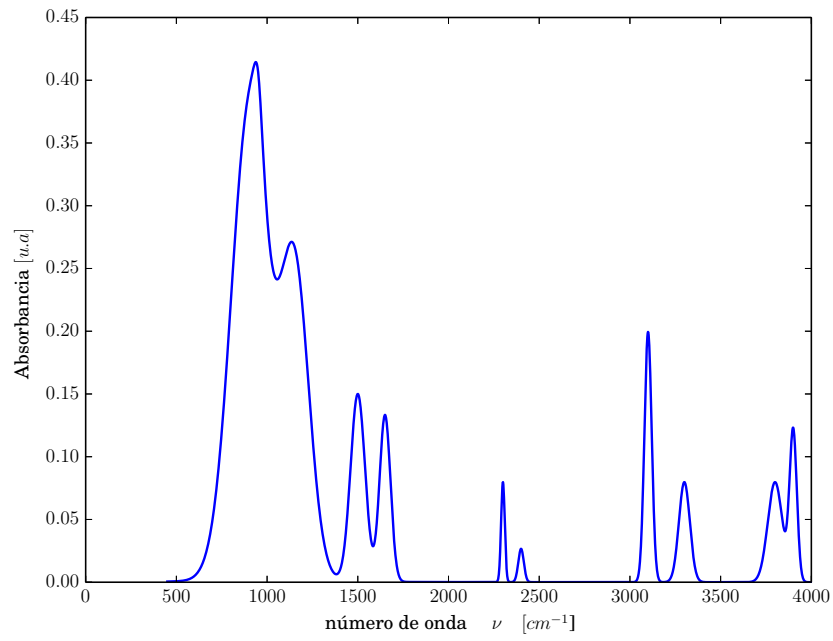


Figura 4.1: Espectro de Absorbancia simulado

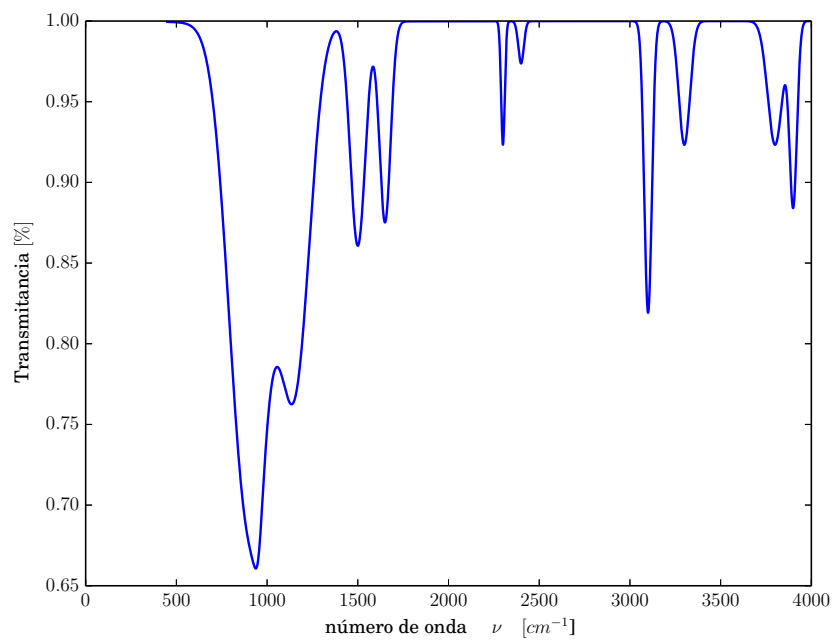


Figura 4.2: Espectro de Transmitancia simulado

función polinómica u otra función que simule una línea base en la región infrarroja.

La figura 4.3 muestra  $T_{exp}^s(\nu) = T(\nu) + Tc(\nu)$ , que es obtenida por las ecuaciones 4.6 y 4.7.  $T_{exp}^s(\nu)$  simulará una transmitancia experimental de un sistema sustrato película delgada. Al estar compuesta por una componente cíclica y otra con cierta tendencia es posible aplicar el algoritmo de Hodrick-Prescott.

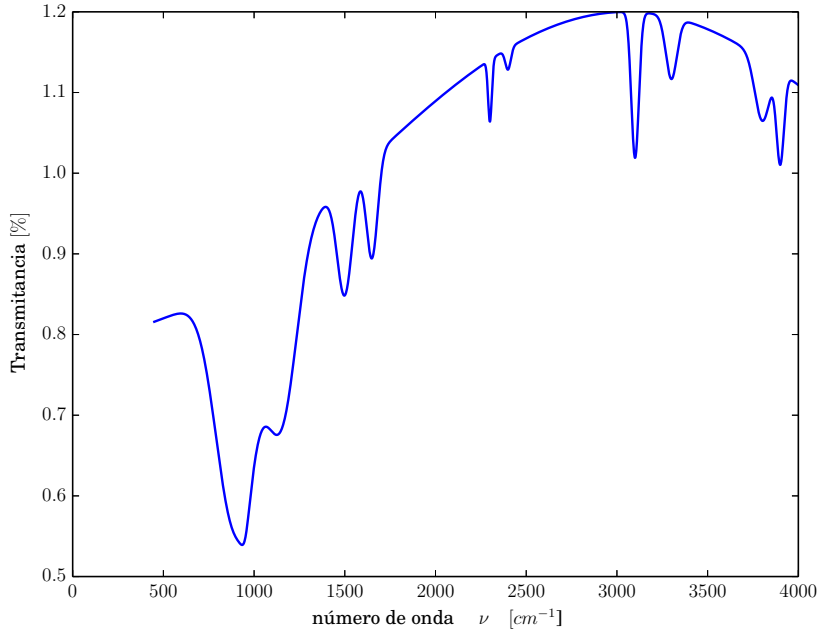


Figura 4.3: Transmitancia simulada de un sustrato-película delgada  $T_{exp}^s(\nu)$

Para estimar el error de la línea base obtenida, se usará la definición de **raíz del error cuadrático medio, RMSE** por sus siglas en inglés (root mean square error). Se tomará como línea base referencial a  $Tc(\nu)$ . Para un  $p$  y  $\lambda$  determinado se obtendrá un línea base nueva  $z$ . La raíz cuadrada del promedio de las diferencias al cuadrado de  $Tc$  y  $z$  es el RMSE:

$$RMSE(p, \lambda) = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Tc_i - z_i)^2} \quad (4.8)$$

Donde  $N$  es la cantidad de puntos de la línea base. Si la línea base fuese perfecta, el  $RMSE$  tendría el valor de 0, sin embargo esto no ocurre. Para determinar si una línea base es mejor que otra, se comparará el  $RMSE$  de cada una, y la mejor estimación será la de menor valor de  $RMSE$ .

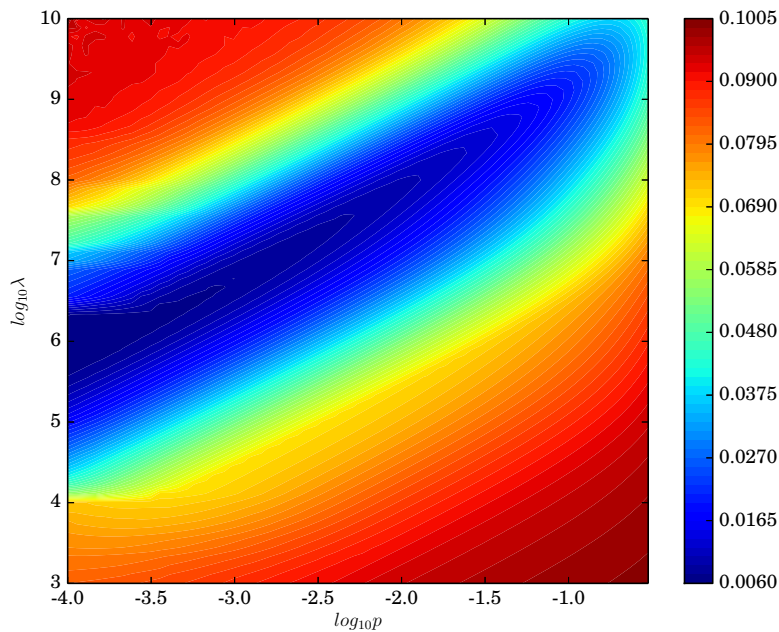


Figura 4.4: Gráfico de contorno de RMSE

La figura 4.4 muestra un gráfico logarítmico de contorno de  $RMSE(p, \lambda)$ . Para obtenerlo se calculó la línea base  $z(p, \lambda)$  de  $T_{exp}^s(\nu)$  por el algoritmo de Eilers para distintos valores de  $p$  y  $\lambda$ , y mediante la ecuación 4.8 se calcula el  $RMSE(p, \lambda)$ . La región azul del gráfico es la que presenta menor  $RMSE$ , lo interesante es notar que dicha región permanece casi constante en varios ordenes de magnitud en  $p$  y  $\lambda$ , esto quiere decir que una pequeña variación en  $p$  y  $\lambda$  afectará de forma minúscula el cálculo de la línea base. Este resultado es muy ventajoso para el experimentador ya que no es necesario valores específicos de  $p$

y  $\lambda$  para encontrar la mejor línea base, solo es necesario acotar dichos valores en un rango de varios órdenes de magnitud.

El resultado anterior es muy ideal, no se ha tomado en cuenta el ruido presente en una medida. Para suplir este inconveniente se ha generado datos a partir de  $T_{exp}^s(\nu)$  por Monte Carlo (explicada en la sección siguiente). A estos nuevos datos la denotaremos por  $T_{exp}^{mc}(\nu)$ . La figura 4.5 muestra estos datos simulados a partir de  $T_{exp}^s(\nu)$ , dicho gráfico simula de mejor manera un experimento real donde el ruido está presente.

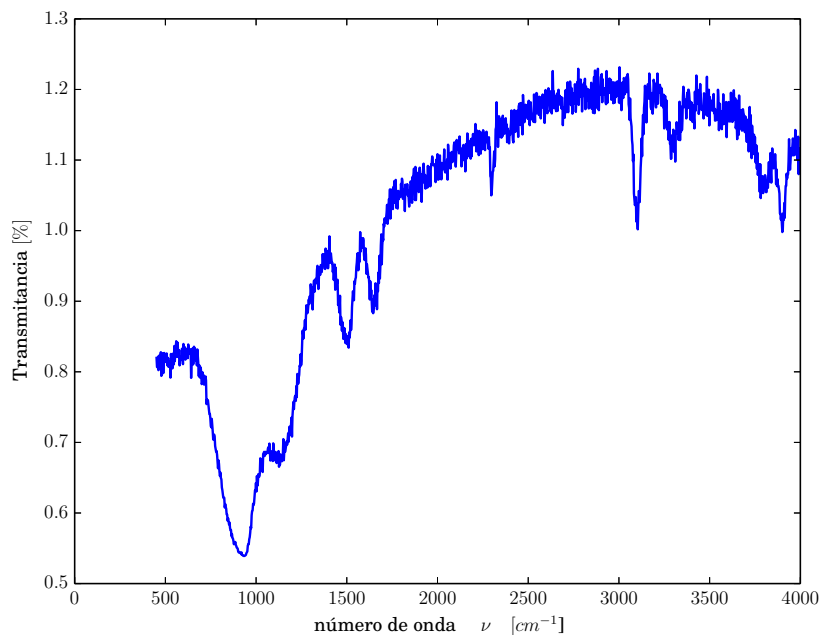


Figura 4.5: Transmittancia simulada por Monte Carlo  $T_{exp}^{mc}(\nu)$

De forma análoga al cálculo del  $RMSE$  realizado para  $T_{exp}^s(\nu)$ , se hizo para  $T_{exp}^{mc}(\nu)$  para distintos valores de  $p$  y  $\lambda$ . Los resultados se muestran en la figura 4.6 en un gráfico de contornos en escala logarítmica. Si se compara con la figura 4.4 la región donde el  $RMSE$  es mínimo es mucho más localizada y centrada. Se puede

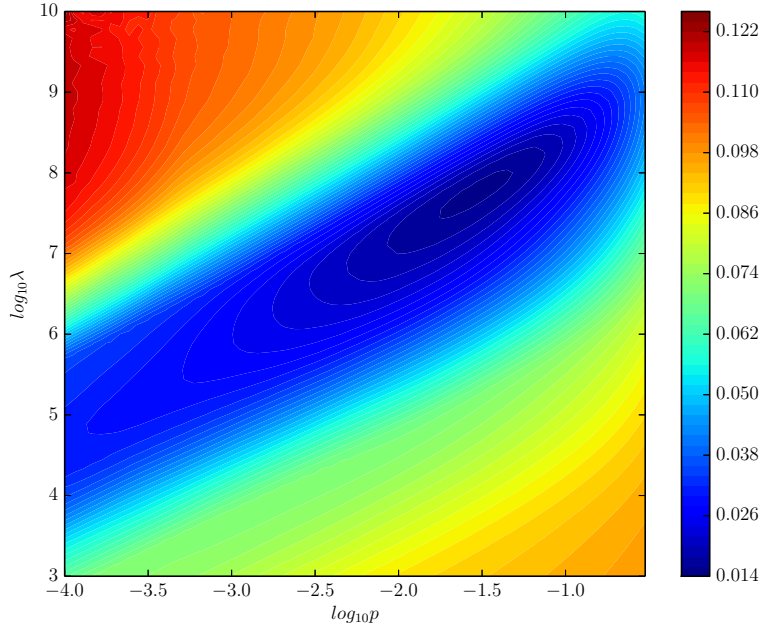


Figura 4.6: Gráfico de contorno de RMSE por Monte Carlo

acotar los valores de  $p$  y  $\lambda$  donde se minimiza el  $RMSE$ ,  $10^{-2,5} < p < 10^{-1}$  y  $10^{6,2} < \lambda < 10^{8,7}$ , cuyos resultados están acorde con los que recomienda Eilers [12].

La figura 4.7 en la parte superior muestra una línea base obtenida con  $p = 10^{-3}$  y  $\lambda = 10^{6,4}$ , cuyos valores corresponden a los de menor  $RMSE$  de acuerdo a la gráfica 4.4. En la parte inferior se compara la transmitancia corregida con los valores de  $p$  y  $\lambda$  anteriores y la transmitancia  $T(\nu)$  obtenida por las ecuaciones 4.6 y 4.5, se observa que la corrección de la línea base coincide con  $T(\nu)$  para los picos de menor ancho y altura, en cambio para los picos de mayor ancho y mayor altura se produce un corrimiento, pero este puede mejorarse si tomamos los picos en forma individual y agregar una constante en el ajuste de curvas. La figura 4.8 en la parte superior muestra una línea base obtenida con  $p = 10^{-1,55}$  y  $\lambda = 10^{7,7}$ , cuyos valores responden a la gráfica 4.6. En la parte inferior se aprecia que la corrección en este caso es mejor debido a la introducción de ruido, se infiere

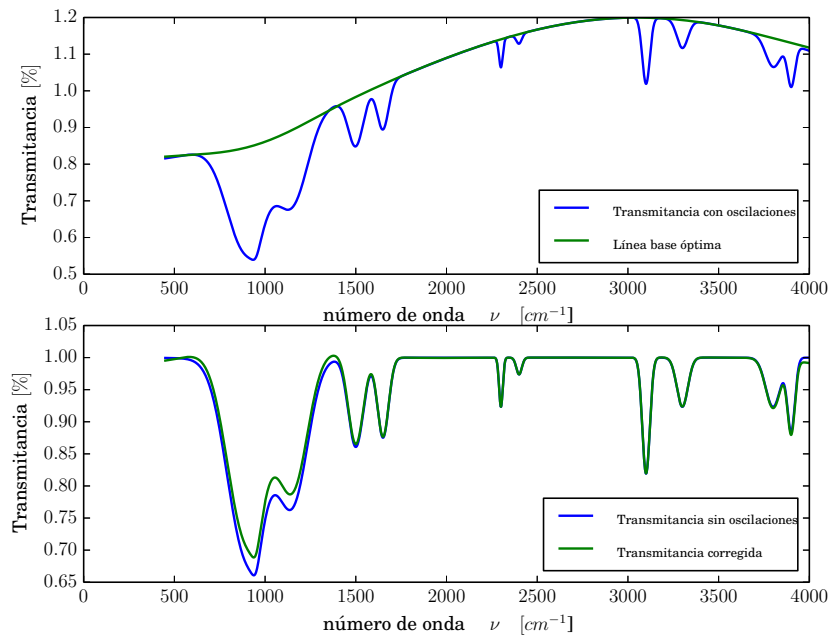


Figura 4.7: Línea Base

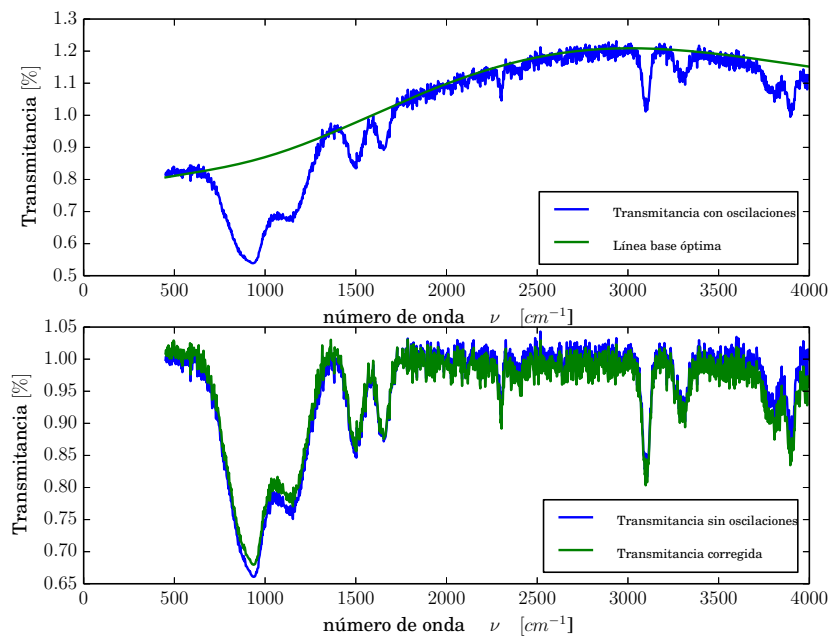


Figura 4.8: Línea Base por Monte Carlo

que el algoritmo hace una mejor corrección en situaciones reales donde el ruido está presente.

## 4.2. Estimación de Parámetros

A continuación se presentará la aplicación del algoritmo de Hodrick al espectro de transmitancia de una película delgada de *SiCH* ( $0.5 \mu\text{m}$  de  $H_2$ ) que ha sido sometido a tratamiento térmico a distintas temperaturas, en particular se presentará los parámetros obtenidos para una muestra sometida a  $1000^\circ\text{C}$  en el recocido. Mediante la ecuación 4.5 se obtendrá la absorbancia, a estos espectros se ajustarán por una combinación de funciones pseudo Voigt y gaussianas. De los ajustes se obtendrán parámetros físicos de interés como la fracción de cristalinidad, el ancho de mediana altura, el área del pico, el número de enlaces.

En la figura 4.9 en la parte (a) se observa el cambio en la transmitancia de una película delgada de *SiCH* sometida a distintos tratamientos térmicos, los espectros se superponen y tal cual se presentan se hace dificultosa su interpretación, la propuesta de Eiler tiene como objetivo solucionar este problema. En la parte (b) se observa los espectros corregidos con el algoritmo, los cuales están normalizados en el intervalo  $< 0, 1 >$ , además el efecto de la temperatura es más visible y se puede apreciar que a medida que se aumenta la temperatura en el tratamiento térmico los picos empiezan a crecer. Este efecto es más visible en la figura 4.10 (a) donde el intervalo en el número de onda  $\nu$  se ha acotado con esos fines. Mediante la ecuación 4.6  $A(\nu) = -\log(T(\nu))$ , se obtiene el espectro en la parte (b). Se observa que a medida que se aumenta la temperatura no solamente los picos crecen, sino se hacen más punteagudos, este comportamiento ha sido reportado en diversos trabajos [17, 19], donde los picos corresponden a la formación de microcristales al ser sometidos a tratamiento térmico.

El espectro de absorbancia tiene dos picos bien definidos centrados alrededor de  $800[\text{cm}^{-1}]$  y  $1000[\text{cm}^{-1}]$ . La forma de cola del espectro de absorbancia, sugiere agregar uno pico más centrado alrededor de  $1100[\text{cm}^{-1}]$ . Para probar esta hipótesis se modeló la absorbancia con dos modelos, el primero será una función pseudo

voigt y dos gaussianas:

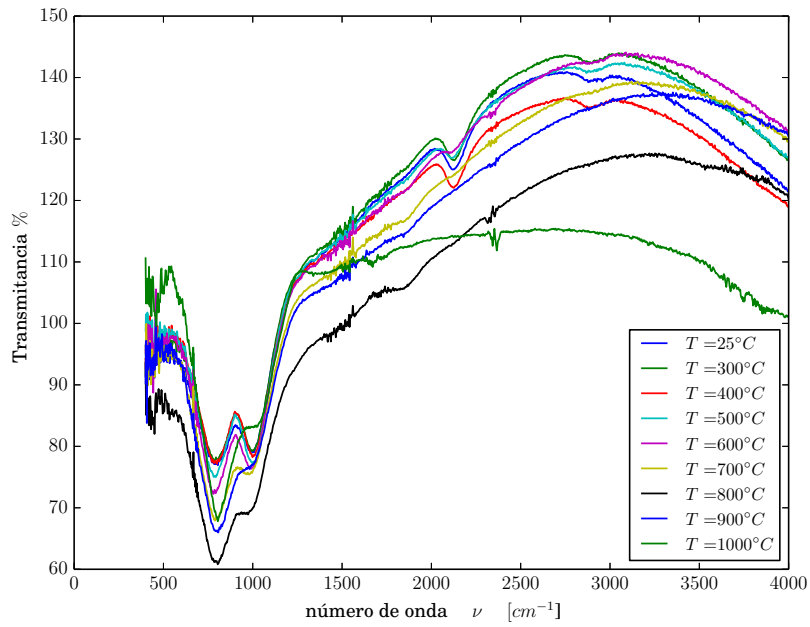
$$V(\nu | f, k_{SV}, \sigma, \nu_G, \gamma, \nu_L) + G_1(\nu | k_{G_1}, \sigma_1, \nu_{G_1}) + G_2(\nu | k_{G_2}, \sigma_2, \nu_{G_2}) \quad (4.9)$$

y la otra será una función pseudo voigt y una gaussiana:

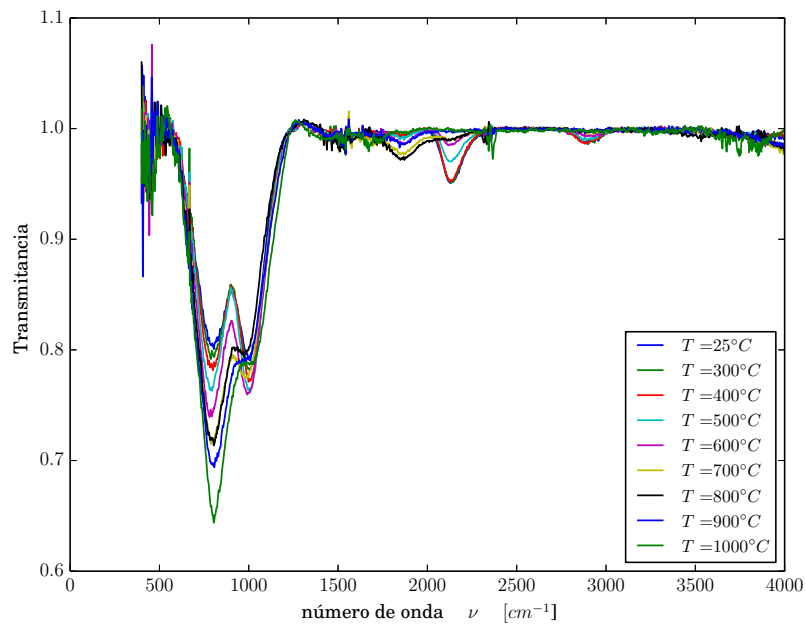
$$V(\nu | f, k_{SV}, \sigma, \nu_G, \gamma, \nu_L) + G_1(\nu | k_{G_1}, \sigma_1, \nu_{G_1}) \quad (4.10)$$

Ambos ajuste se pueden observar en el gráfico 4.11, donde se ha simulado 100 eventos por medio del algoritmo del rechazo. La parte superior (a) corresponde a una pseudo Voigt y dos gaussianas, las líneas de color rojo corresponden a la función pseudo Voigt y sus componentes, las punteadas corresponden al aporte cristalino de la lorentziana. Las gráficas de color verde, corresponden a las dos gaussianas propuestas. La parte (b) del gráfico corresponde a una función pseudo Voigt y una gaussiana con una leyenda similar a la anterior. En ambos gráficos la curva de color negro corresponde a la suma de las funciones propuestas en las ecuaciones 4.9 y 4.10. En el gráfico se aprecia que para valores de  $\nu$  mayores a  $1200[cm^{-1}]$  el ajuste total se distancia de los datos simulados. Una mejor forma de cuantificar esto es observando el histograma de los errores de todos los ajustes en ambos gráficos  $y_{exp} - y_{fit}$ . En el del primer modelo la media está centrada alrededor de  $10^{-6}$  mientras que el segundo modelo es del de  $10^{-3}$ , estos 3 órdenes de magnitud que diferencia ambos errores, hacen concluir que el modelo propuesto por la ecuación 4.9 es el más adecuado.

Del gráfico 4.11 se observa que el ajuste total en cada simulación tiene una variación pequeña, en cambio los parámetros individuales como el ancho de las gaussianas y lorentzianas varían para cada conjunto de datos simulados. Esto se puede apreciar de mejor manera en la figura 4.12, en la cual la parte superior (a) muestra un histograma de todos los parámetros de la función pseudo Voigt y en la parte inferior (b) los parámetros de las dos gaussianas. En todos los histogramas se observa que la mayoría de parámetros tienen una baja dispersión y la mayor parte cae alrededor de cierto valor promedio.

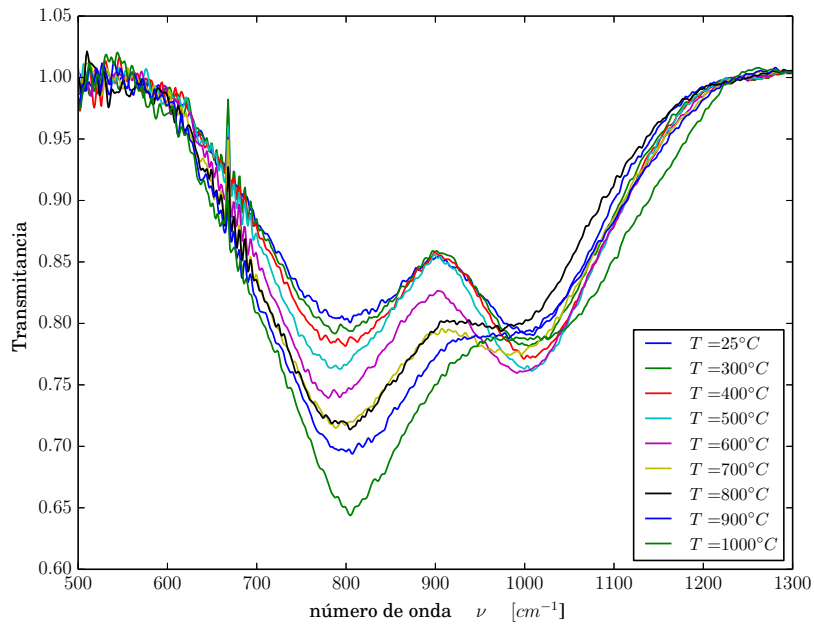


(a) Transmitancia sin corregir

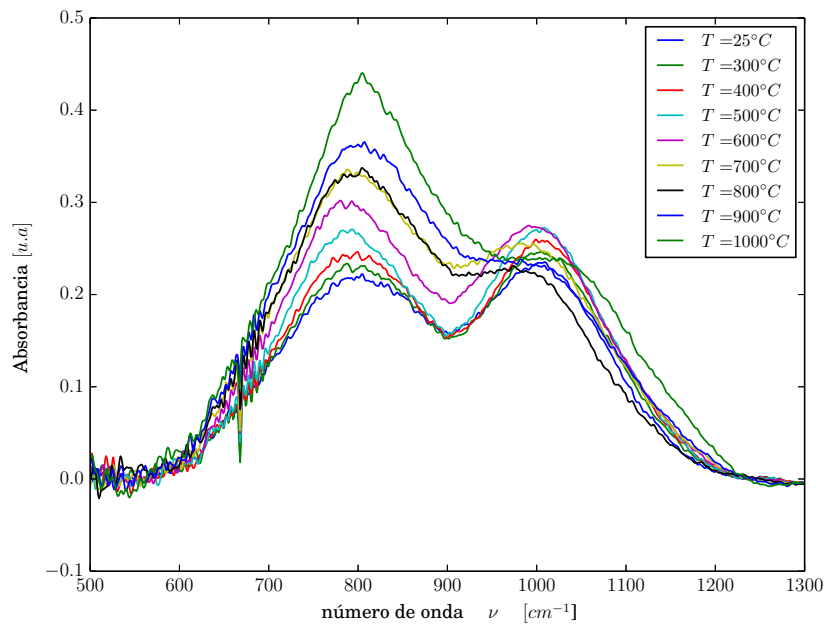


(b) Transmitancia corregida

Figura 4.9: Corrección de espectros

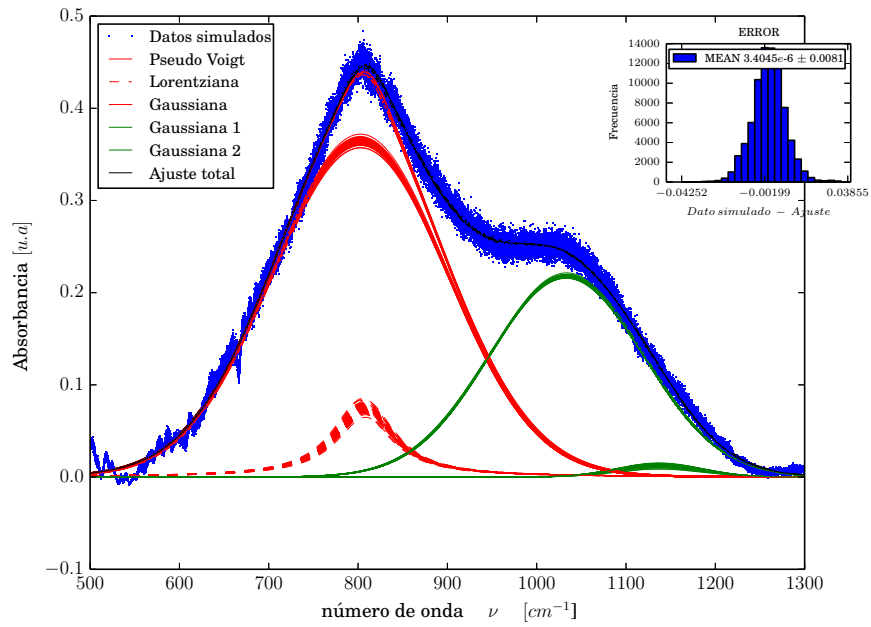


(a) Transmitancia corregida

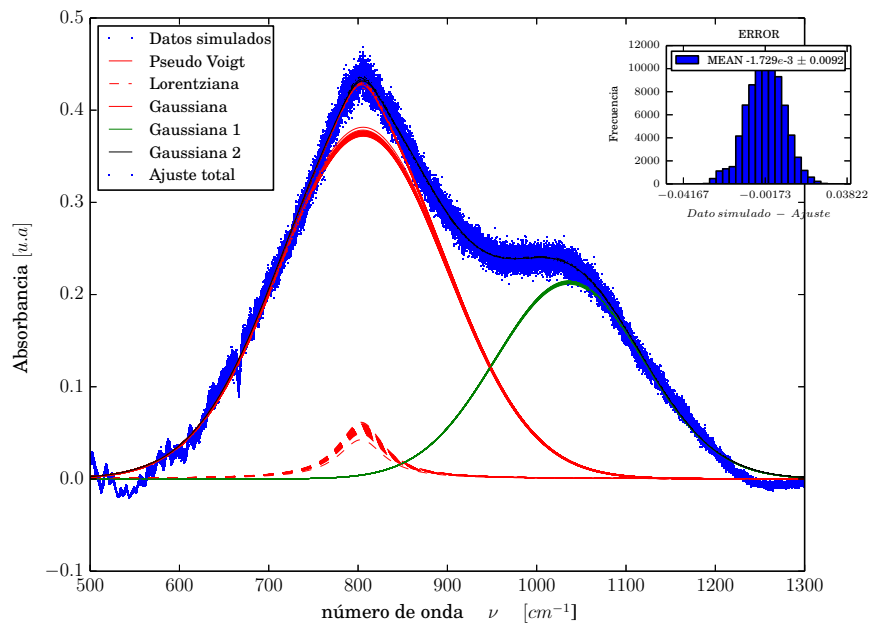


(b) Absorbancia corregida

Figura 4.10: Corrección de espectros

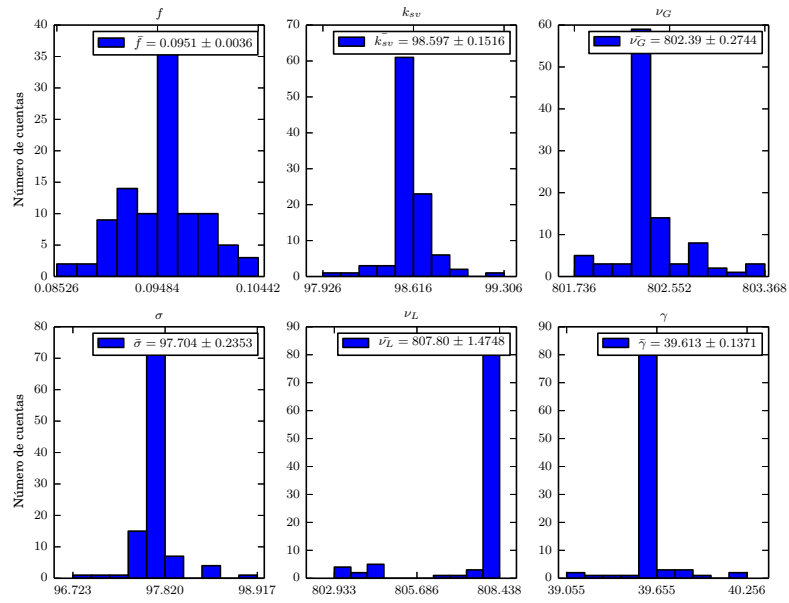


(a) Modelo planteado por la ecuación 4.9

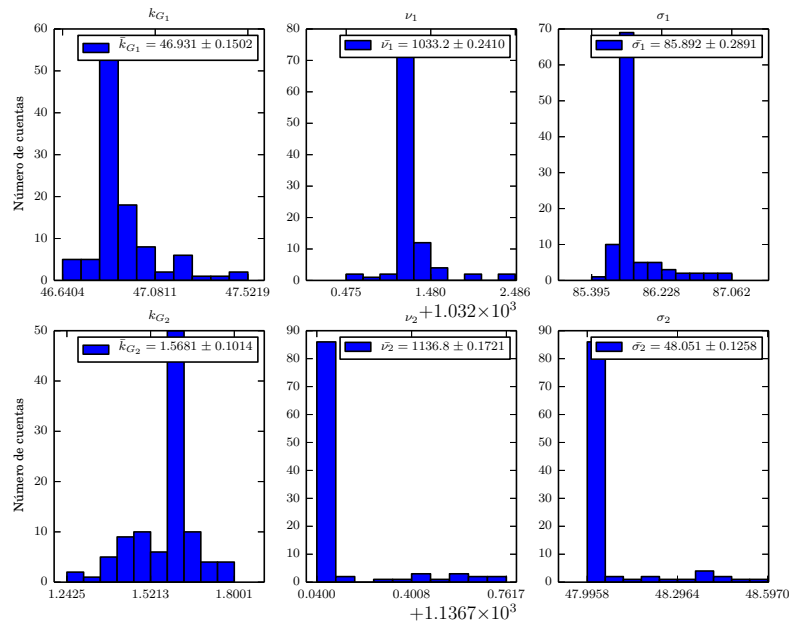


(b) Modelo planteado por la ecuación 4.10

Figura 4.11: Ajuste de curvas



(a) Histograma de los parámetros de la función pseudo Voigt



(b) Histograma de los parámetros de las funciones gaussianas

Figura 4.12: Histograma de todos los parámetros

En el caso de un flujo sin hidrógeno, el pico que está centrado en  $\sim 795[cm]^{-1}$ , se corresponde con el enlace *SiC asymmetric stretching*. Los otros dos picos  $\sim 1010, 1145[cm]^{-1}$  corresponde a la superposición de las 4 bandas de absorción asociado al *SiO* [24]. Con un flujo de  $H_2$  el pico asociado a *SiC* se mantiene, aparece el pico asociado a *Si - CH<sub>n</sub> wagging/rocking* en  $\sim 1000[cm]^{-1}$ . Asociamos el pico en  $\sim 1145[cm]^{-1}$  a *SiO<sub>2</sub>*.

Una medida que determina la cantidad de enlaces está dada por la expresión :

$$N_{enlace} = A_{enlace} \int \frac{\alpha(\nu)}{\nu} d\nu \quad (4.11)$$

donde  $\alpha(\nu)$  es el coeficiente de absorción y está dado por :

$$\alpha(\nu) = \frac{A(\nu)}{d} \quad (4.12)$$

$d$  es el espesor de la película delgada. El termino  $A_{enlace}$  es el coeficiente de sección transversal inversa (*inverse cross-section coefficient*), el cual es proporcional a  $\frac{nm\nu_0}{e_*^2}$  [26], donde  $n, m, \nu_0, e_*$  corresponden al índice de refracción, la masa reducida, el pico del enlace, y la carga efectiva respectivamente. La literatura reporta valores específicos para  $A_{enlace}$  dependiendo del tipo de enlace que sea. En este caso particular [20]

$$\begin{aligned} A_{SiC} &= 2,13 \times 10^{19}[cm]^{-2} \\ A_{SiH_n} &= 1,4 \times 10^{20}[cm]^{-2} \\ A_{CH_n} &= 1,35 \times 10^{21}[cm]^{-2} \\ A_{SiO} &= 1,5 \times 10^{16}[cm]^{-2} \end{aligned} \quad (4.13)$$

Otra medida de importancia es el ancho de mediana altura ((FWHM)) en función del cambio de temperatura, estos valores calculados mediante la ecuación 4.3 para gaussianas y lorentzianas. En el caso de la función pseudo Voigt existen diversas

aproximaciones que vinculan  $\gamma$ ,  $\sigma$  y  $f$ , pero en este trabajo se procedió por cálculo numérico para ceros de una función.

A las películas delgadas (0 5 15 *sccm*) sometidas a tratamiento térmico a temperaturas 25, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 °C se les ha procedido a realizar la simulación del tipo Monte Carlo para todas las temperaturas y el ajuste de mínimos cuadrados correspondiente, los valores están registrados en las tablas 4.1 y 4.2 para el caso de 0 *sccm* con su respectiva desviación estandar ( $\pm$ ). Los resultados registran una baja dispersión en cada parámetro, de forma similar al ejemplo anterior.

La figura 4.13 corresponde a 0 *sccm*, en la parte superior muestra la variación del ancho a mediana altura (*FWHM*) para *SiC*, el cual es determinado por la función pseudo Voigt. Los dos enlaces *SiO*, determinados por la primera y segunda gaussiana. Para los tres medidas el crecimiento de esta medida se da por encima de los 600°C, con la diferencia de que en *SiC* antes de los 600°C es decreciente. En el caso de la figuras 4.14 y 4.15, correspondiente a 5, 15 *sccm* respectivamente, el *SiC* tiene un comportamiento similar al anterior.

La parte media de los gráficos 4.13, 4.14, 4.15 muestran el cambio de la fracción cristalina, correspondiente al enlace *SiC* y determinado por el aporte de la lorentziana en la función pseudo Voigt. Se observa un crecimiento moderado de la parte cristalina desde los 400°C hasta sufrir uno abrupto en los 1000°C.

La parte inferior del gráfico 4.13 muestra la variación del número de enlace en función de la temperatura. El cálculo fue hecho según las ecuaciones 4.11, 4.12 y 4.13. Donde se aprecia que el número de enlace para *SiO* aumenta gradualmente conforme se aumenta la temperatura pero a partir de los 600°C los enlaces *SiO* empieza a disminuir considerablemente. El número de enlace correspondiente a *SiC* crece conforme aumente la temperatura, el mismo comportamiento es obser-

Cuadro 4.1: Parámetros de la pseudo Voigt

Temperatura °C	f %	$k_{sv}$ [u.a]	$\nu_G$ [cm] <sup>-1</sup>	$\sigma$ [cm] <sup>-1</sup>	$\nu_L$ [cm] <sup>-1</sup>	$\gamma$ [cm] <sup>-1</sup>
25	0,53 ± 0,2	47,54 ± 0,02	791,8 ± 0,01	87,3 ± 0,01	799,9 ± 0,01	30,00 ± 0,00
300	0,03 ± 0,1	47,83 ± 0,25	792,4 ± 0,3	83,0 ± 0,4	799,9 ± 0,02	30,03 ± 0,01
400	0,07 ± 0,2	50,18 ± 0,21	791,3 ± 0,2	82,1 ± 0,4	799,7 ± 0,04	30,19 ± 0,01
500	1,5 ± 0,3	53,75 ± 0,03	787,9 ± 0,1	80,6 ± 0,1	799,1 ± 0,01	30,16 ± 0,01
600	2,1 ± 0,3	60,37 ± 0,36	786,8 ± 0,5	82,3 ± 0,5	799,1 ± 0,34	30,04 ± 0,12
700	2,5 ± 0,3	70,18 ± 0,05	790,2 ± 0,1	87,0 ± 0,1	799,8 ± 0,01	29,91 ± 0,01
800	2,3 ± 0,3	70,62 ± 0,05	791,6 ± 0,1	87,4 ± 0,1	800,1 ± 0,02	29,95 ± 0,01
900	2,5 ± 0,3	79,26 ± 0,07	793,5 ± 0,1	90,7 ± 0,1	800,7 ± 0,02	29,96 ± 0,01
1000	9,5 ± 0,4	98,59 ± 0,20	802,4 ± 0,3	97,7 ± 0,3	807,8 ± 1,4	39,63 ± 0,13

vado en las figuras 4.14 y 4.15. En el caso hidrogenado (5, 15 *sccm*), el número de enlace  $Si - CH_n$  aumenta gradualmente hasta los  $\sim 600^\circ C$ , luego empieza una caída moderada en el número de enlace.

Cuadro 4.2: parámetros de las Gaussianas

Temperatura $^{\circ}C$	$k_{G1}$ [u.a]	$\nu_1$ [cm] $^{-1}$	$\sigma_1$ [cm] $^{-1}$	$k_{G2}$ [u.a]	$\nu_2$ [cm] $^{-1}$	$\sigma_2$ [cm] $^{-1}$
25	$39,5 \pm 0,0$	$1011,1 \pm 0,0$	$71,3 \pm 0,0$	$0,9 \pm 0,0$	$1148,7 \pm 0,0$	$40,6 \pm 0,0$
300	$41,1 \pm 0,2$	$1013,0 \pm 0,2$	$69,2 \pm 0,4$	$1,6 \pm 0,1$	$1148,1 \pm 0,2$	$40,9 \pm 0,1$
400	$43,0 \pm 0,1$	$1014,0 \pm 0,2$	$68,7 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,1$	$1147,7 \pm 0,2$	$40,9 \pm 0,1$
500	$45,1 \pm 0,0$	$1010,7 \pm 0,0$	$67,5 \pm 0,0$	$2,8 \pm 0,0$	$1147,8 \pm 0,0$	$40,3 \pm 0,0$
600	$47,6 \pm 0,2$	$1005,6 \pm 0,6$	$71,2 \pm 0,3$	$2,9 \pm 0,1$	$1147,4 \pm 0,5$	$40,4 \pm 0,1$
700	$46,5 \pm 0,1$	$1003,6 \pm 0,0$	$77,4 \pm 0,0$	$2,5 \pm 0,0$	$1147,6 \pm 0,0$	$41,1 \pm 0,0$
800	$38,8 \pm 0,1$	$998,9 \pm 0,1$	$76,1 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,0$	$1149,2 \pm 0,0$	$40,4 \pm 0,0$
900	$46,1 \pm 0,1$	$1009,8 \pm 0,1$	$86,9 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$	$1145,8 \pm 0,0$	$42,4 \pm 0,0$
1000	$46,9 \pm 0,2$	$1033,3 \pm 0,3$	$85,9 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,1$	$1136,8 \pm 0,2$	$48,1 \pm 0,2$

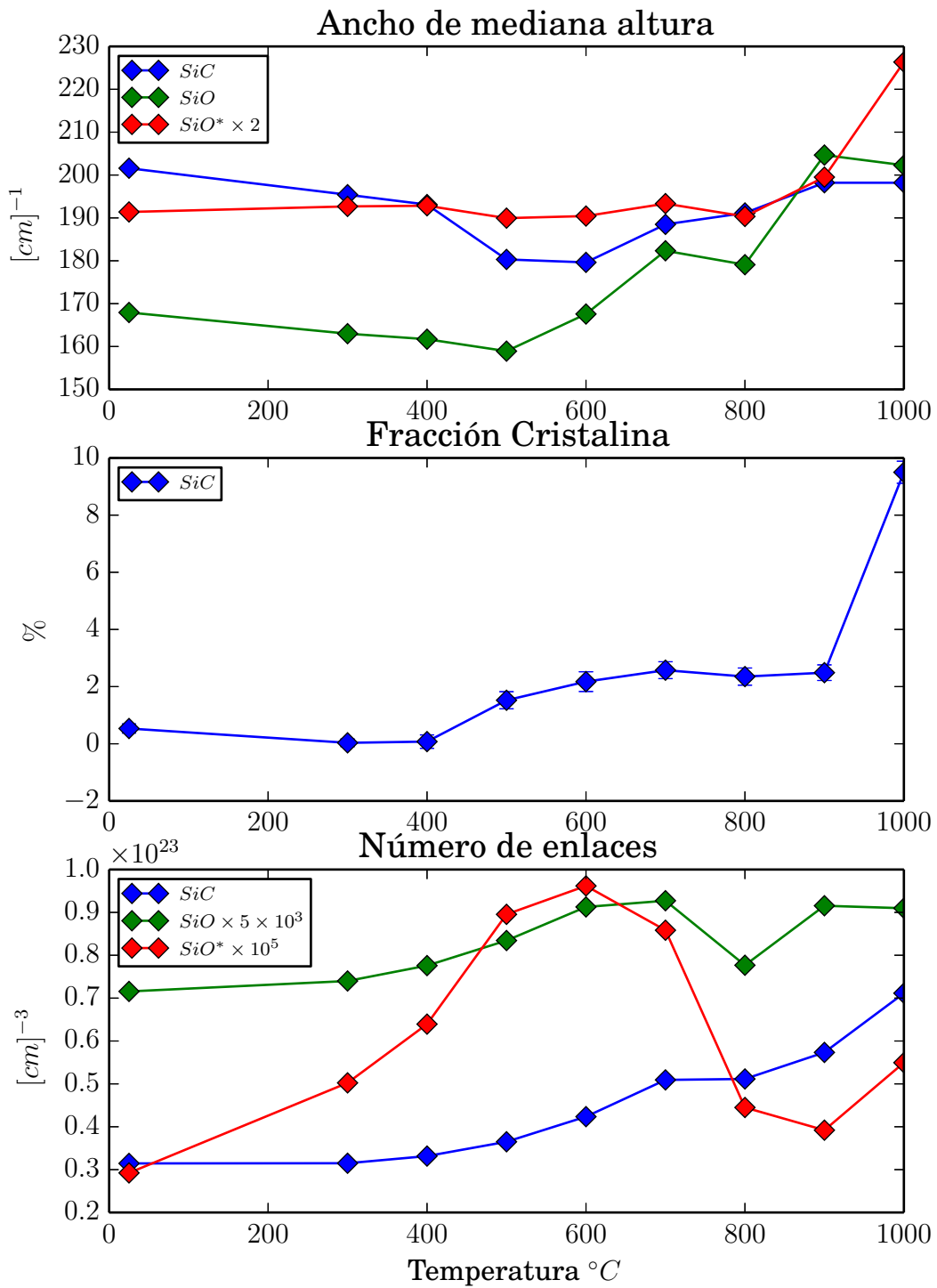


Figura 4.13: Parámetros con 0 sccm de flujo de  $H_2$

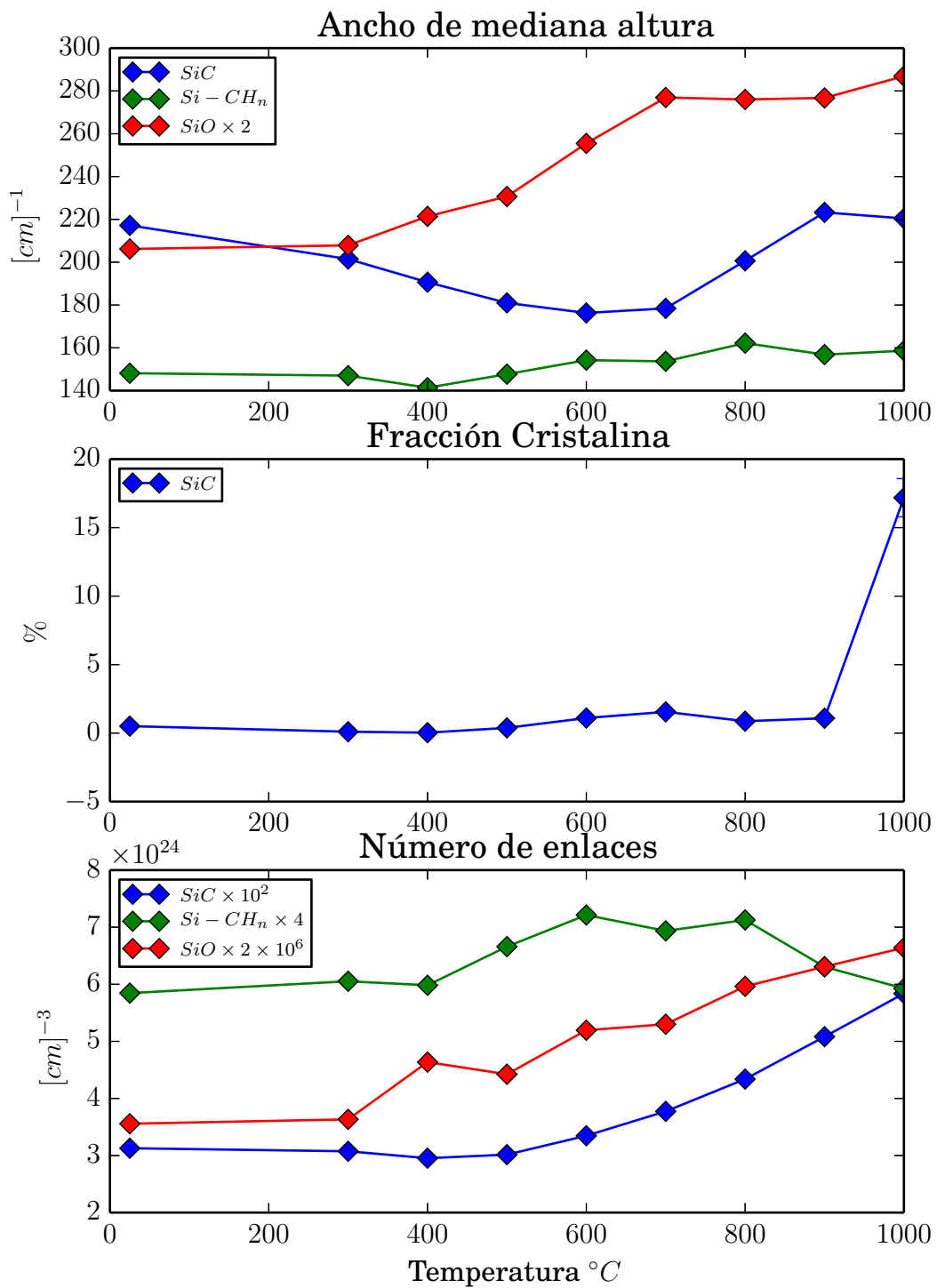


Figura 4.14: Parámetros con 5 sccm de flujo de  $H_2$

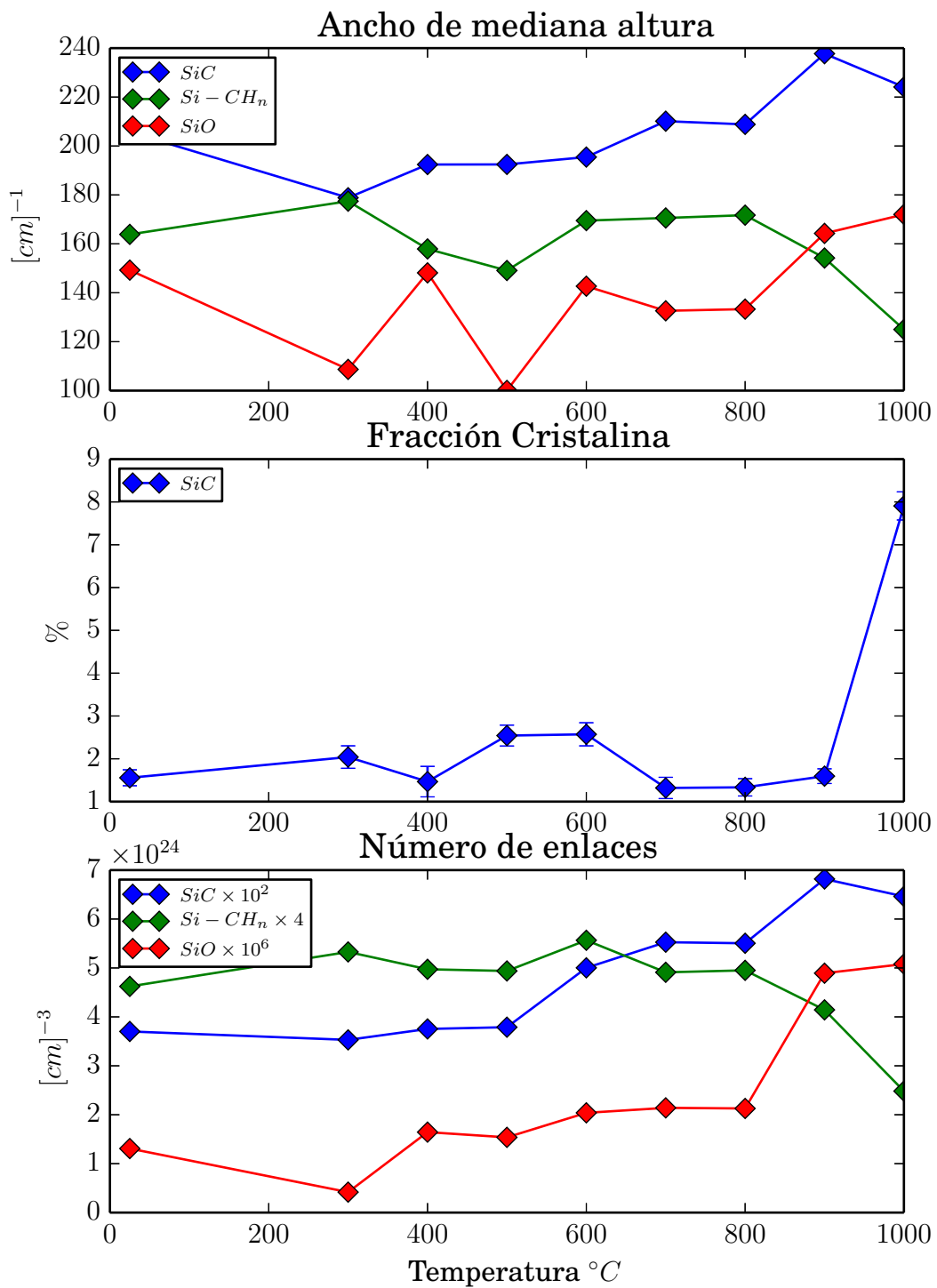


Figura 4.15: Parámetros con 15 sccm de flujo de  $H_2$

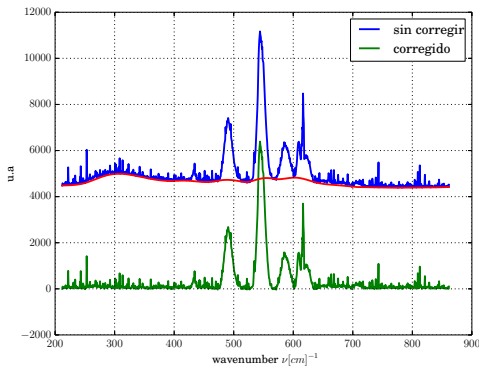
# Capítulo 5

## Conclusiones

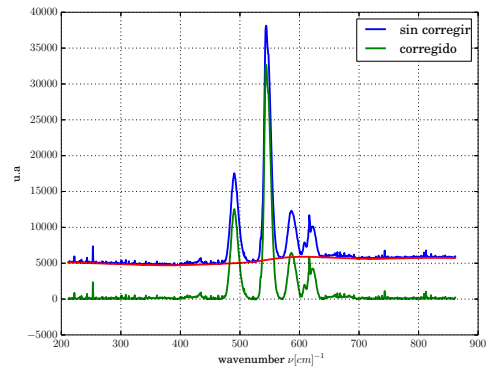
- Se ha descrito un algoritmo eficaz para la corrección de la línea base para la transmitancia de un sistema sustrato - película delgada en el rango infrarrojo. El algoritmo tiene la ventaja de ser sistemático y apenas depende del experimentador. El algoritmo además es bastante versátil y es adaptable para la corrección de líneas bases en fotoluminiscencia.
- Se ha ajustado los picos de absorbancia por medio de funciones pseudo Voigt y gaussianas. Para corroborar que función es el mejor ajuste (número de gaussianas y pseudo Voigt) se ha hecho simulaciones del tipo Monte Carlo para determinar el modelo de menor error.
- Luego del ajuste se ha podido extraer medidas como la fracción cristalina, número de enlace y ancho de mediana altura. Medidas indirectas que ayudan a caracterizar las películas amorfas estudiadas.

# Apéndice

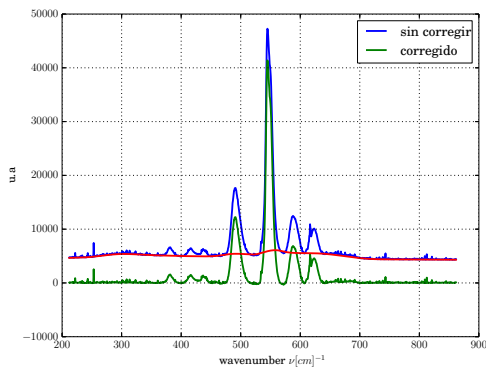
El algoritmo de Eilers planteado para corregir espectros de absorbancia en el rango infrarrojo, también ha sido usado en espectros de fotoluminiscencia, sin embargo ha sido sujeto a algunos cambios. La función de pesos está determinada por la ecuación 2.13 a diferencia de la absorbancia que usa la ecuación 2.14. Los valores de  $p$  y  $\lambda$  son de diferente orden. En este caso se ha usado  $p = 10^{-4}$  y  $\lambda = 10^{3.5}$ . Estos valores logran que la línea base mostradas en la figura 5.1 de color rojo tengas más oscilaciones. Las muestras han sido sometidas a tratamiento térmico a distintas temperaturas como se muestra en la figura 5.1.



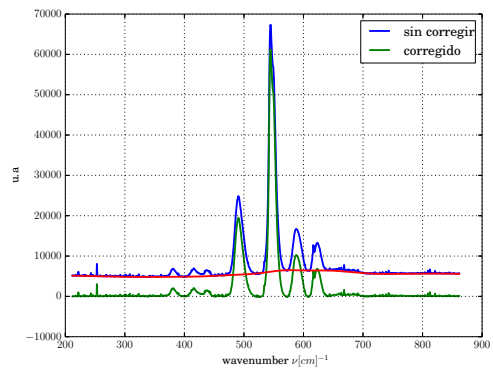
(a) AG



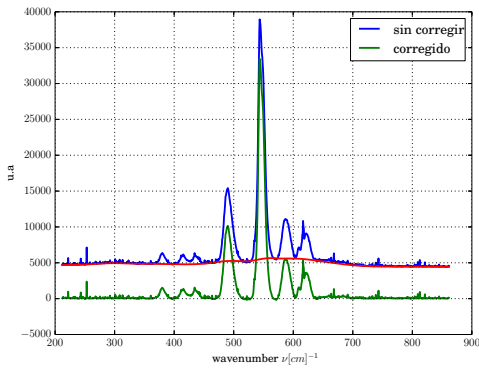
(b) 500°C



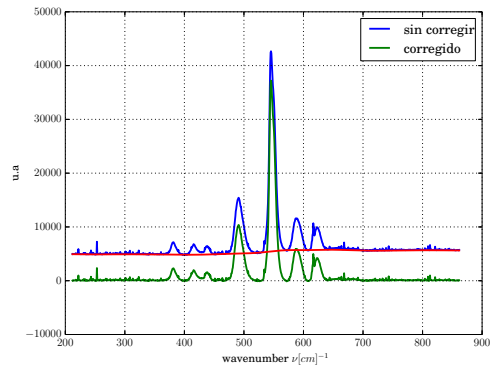
(c) 750°C



(d) 750°C



(e) 900°C



(f) 900°C

Figura 5.1: Corrección de espectros de fotoluminiscencia

# Bibliografía

- [1] Kuzmany, H. (2009). Solid-state spectroscopy: An introduction. *Solid-State Spectroscopy: An Introduction*. <http://doi.org/10.1007/978-3-642-01479-6>
- [2] Griffiths, P. R., & De Haseth, J. A. (2007). *Fourier transform infrared spectrometry (Vol. 171)*. John Wiley & Sons
- [3] Buffeteau, T., & Desbat, B. (1989). Thin-film optical constants determined from infrared reflectance and transmittance measurements. *Applied Spectroscopy*, 43(6), 1027–1032. <http://doi.org/10.1366/0003702894203813>
- [4] González-Leal, J.-M., Prieto-Alcón, R., Angel, J.-A., Minkov, D. A., & Márquez, E. (2002). Influence of substrate absorption on the optical and geometrical characterization of thin dielectric films. *Applied Optics*, 41(34), 7300–8. <http://doi.org/10.1364/AO.41.007300>
- [5] Jacob, W., Keudell, A. von, & Schwarz-Selinger, T. (2000). Infrared analysis of thin films: amorphous, hydrogenated carbon on silicon. *Brazilian Journal of Physics*, 30(3), 508–516. <http://doi.org/10.1590/S0103-97332000000300006>
- [6] Rajagopalan, T., Wang, X., Lahlouh, B., Ramkumar, C., Dutta, P., & Gangopadhyay, S. (2003). Low temperature deposition of nanocrystalline silicon carbide films by plasma enhanced chemical vapor deposition and their structural and optical characterization. *Journal of Applied Physics*, 94(8), 5252–5260. <http://doi.org/10.1063/1.1609631>

- [7] Kučírková, A., & Navrátil, K. (1994). Interpretation of Infrared Transmittance Spectra of SiO<sub>2</sub> Thin Films. *Applied Spectroscopy*, 48(1), 113–120. <http://doi.org/10.1366/0003702944027534>
- [8] Gan, F., Ruan, G., & Mo, J. (2006). Baseline correction by improved iterative polynomial fitting with automatic threshold. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 82(1-2 SPEC. ISS), 59–65. <http://doi.org/10.1016/j.chemolab.2005.08.009>
- [9] Swanepoel, R. (1983). Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 16(12), 1214.
- [10] Hodrick, R. J ; Prescott, E. C. (2016). *Journal of Money, Credit and Banking*, 29(1), 1–16.
- [11] Eilers, P. H. C. (2003). A perfect smoother. *Analytical Chemistry*, 75(14), 3631–3636. <http://doi.org/10.1021/ac034173t>
- [12] Eilers, P. H. C.; Boelens, H. F. M. (2005). Baseline Correction with Asymmetric Least Squares Smoothing. Technical Report
- [13] Wener Herres, Joern Gronholz. *Understanding FTIR Data Processing*.
- [14] Seshadri, K. S., & Norman Jones, R. (1963). The shapes and intensities of infrared absorption bands - A review. *Spectrochimica Acta*, (7341).
- [15] Thorne, Anne (1988). *Spectrophysics; USA: Chapman and Hall*.
- [16] Stancik, A. L., & Brauns, E. B. (2008). A simple asymmetric lineshape for fitting infrared absorption spectra. *Vibrational Spectroscopy*, 47(1), 66–69. <http://doi.org/10.1016/j.vibspec.2008.02.009>
- [17] Musumeci, P., Reitano, R., Calcagno, L., Roccaforte, F., Makhtari, A., & Grimaldi, M. G. (1997). Relaxation and crystallization of amorphous silicon

- carbide probed by optical measurements. *Philos. Mag. B*, 76(3), 323–333.  
<http://doi.org/10.1080/01418639708241097>
- [18] Kerdiles, S., Berthelot, a., Gourbilleau, F., & Rizk, R. (2000). Low temperature deposition of nanocrystalline silicon carbide thin films. *Applied Physics Letters*, 76(17), 2373. <http://doi.org/10.1063/1.126350>
- [19] Calcagno, L., Musumeci, P., Roccaforte, F., Bongiorno, C., & Foti, G. (2002). Crystallization process of amorphous silicon – carbon alloys, 411(April), 298–302.
- [20] Oliveira, A. R., & Carreño, M. N. P. (2006). Post thermal annealing crystallization and reactive ion etching of SiC films produced by PECVD. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(9-20 SPEC. ISS.), 1392–1397. <http://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.01.075>
- [21] Armstrong, B. H. (1967). Spectrum line profiles: The Voigt uncton. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 7(2), 61–88. [http://doi.org/10.1016/0022-4073\(67\)90057-X](http://doi.org/10.1016/0022-4073(67)90057-X)
- [22] Belafhal, A. (2000). Shape of spectral lines: Widths and equivalent widths of the Voigt profile. *Optics Communications*, 177(1), 111–118. [http://doi.org/10.1016/S0030-4018\(00\)00564-2](http://doi.org/10.1016/S0030-4018(00)00564-2)
- [23] Press, W. H. (2007). *Numerical recipes 3rd edition: The art of scientific computing*. Cambridge university press.
- [24] Vamvakas, V. E., & Davazoglou, D. (2004). Comparison of FTIR transmission spectra of thermally and LPCVD SiO<sub>2</sub> films grown by TEOS pyrolysis. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(5), F93-F97.
- [25] Inoue, S., Yoshii, K., Umeno, M., & Kawabe, H. (1987). Crystallization behaviour of amorphous SiC films prepared by r.f. sputtering. *Thin Solid Films*, 151, 403–412. [http://doi.org/10.1016/0040-6090\(91\)90054-2](http://doi.org/10.1016/0040-6090(91)90054-2)

- [26] Morimoto, A., Kataoka, T., Kumeda, M., & Shimizu, T. (1984). Annealing and crystallization processes in tetrahedrally bonded binary amorphous semiconductors. *Philosophical Magazine Part B*, 50(4), 517–537. <http://doi.org/10.1080/13642818408238875>
- [27] Liu, Y., Lin, J., Huang, G., Guo, Y., & Duan, C. (2001). Simple empirical analytical approximation to the Voigt profile. *Journal of the Optical Society of America B*, 18(5), 666. <http://doi.org/10.1364/JOSAB.18.000666>
- [28] Ida, T., Ando, M., & Toraya, H. (2000). Extended pseudo-Voigt function for approximating the Voigt profile. *Journal of Applied Crystallography*, 33(6), 1311–1316., 1030–1034. <http://doi.org/10.1107/S0021889809040126>