

Agócs Emil

**Szilícium alapú nanokristályos szerkezetek
minősítése spektroszkópiai ellipszometriával**

Doktori (PhD) értekezés

DOI: 10.18136/PE.2014.560

Pannon Egyetem, Molekuláris- és Nanotechnológiák Doktori Iskola
valamint
Természettudományi Kutatóközpont, Műszaki Fizikai és
Anyagtudományi Intézet

Témavezető:

Dr. Petrik Péter

Budapest, 2014

Szilícium alapú nanokristályos szerkezetek minősítése spektroszkópiai ellipszometriával

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében

Írta:
Agócs Emil

Készült a Pannon Egyetem Molekuláris- és Nanotechnológiák
Doktori Iskolájában

Témavezető: Dr. Petrik Péter

Az értekezést témavezetőként elfogadásra javaslom:

Dr. Petrik Péter: igen /nem

.....
(aláírás)

A jelölt a doktori szigorlaton%-ot ért el,

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: igen /nem

.....
(aláírás)

Bíráló neve: igen /nem

.....
(aláírás)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján%-ot ért el.

Veszprém/Keszthely,

.....
a Bíráló Bizottság elnöke

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....

.....
Az EDHT elnöke

Tartalomjegyzék

Tartalomjegyzék.....	3
Magyar kivonat	5
Angol kivonat.....	7
Német kivonat.....	8
1 Bevezető.....	9
2 Ellipszometriai mérési módszer	12
2.1 Bevezető	12
2.2 Elméleti összefoglaló.....	13
2.2.1 Hullámoptika	13
2.2.2 Polarizált fény	17
2.2.3 Ellipszometriai szögek	18
2.3 A kiértékelés menete	19
2.4 Optikai modell felállítása.....	20
2.4.1 Dielektromos függvény	20
2.5 Paraméterillesztés.....	30
2.5.1 Gradiens módszer.....	31
2.5.2 Rácskeresés módszer.....	31
2.5.3 Point-by-point módszer	31
3 Mérészköz.....	32
3.1 Woollam M-2000DI ellipszométer	32
3.2 Alkalmazott programok.....	34
3.2.1 CompleteEASE.....	34
3.2.2 WVASE32	34
4 Az illesztett paraméterek érzékenységét vizsgáló iterációs technika	35
4.1 Bevezető	35
4.2 Algoritmus felépítése, működése	35
4.3 Részeredményeket bemutató grafikon	38
4.4 MDF modell felállítása egykristályos szilíciumra	38
4.5 Összegzés.....	41
5 Porózus szerkezetű nanokristályos vékonyrétegek vizsgálata	42
5.1 Bevezető	42
5.2 Minták előállítása	43
5.3 Optikai modellalkotás.....	44
5.3.1 Ismert fázisokra épülő optikai modell.....	45
5.3.2 A dielektromos függvényt paraméteresen leíró optikai modell.....	46
5.4 Porózus szerkezet mért tulajdonságai.....	47

5.5	A dielektromos függvény alakja	50
5.6	Összegzés	54
6	Szerkezetváltozás nanokristályos multirétegekben hőkezelés hatására	55
6.1	Bevezető	55
6.2	Minták előállítása/tulajdonságai.....	56
6.3	Az FBK és CNR-IMM partner-kutatóintézetek által végzett referencia mérések	57
6.3.1	Röntgendiffrakciós eredmények	57
6.3.2	TEM eredmények.....	59
6.4	Optikai modellalkotás.....	60
6.5	A szerkezetben kimutatott változások	62
6.6	Összegzés	64
7	Oszlopos szerkezetű nanokristályos vékonyrétegek optikai jellemzése	65
7.1	Bevezető	65
7.2	Minták előállítása/tulajdonságai.....	66
7.3	Az IMEL és CNR-IMM partner-kutatóintézet által végzett referencia mérések	67
7.3.1	TEM eredmények.....	67
7.3.2	Röntgendiffrakciós eredmények	68
7.4	Optikai modellalkotás.....	69
7.4.1	Különböző, ismert fázisokra épülő optikai modell	69
7.4.2	A dielektromos függvényt paraméteresen leíró optikai modell	70
7.5	Nanokristályosság	71
7.6	Kezelhető optikai modell felállítása	75
7.7	A dielektromos függvény jellemzői	77
7.8	Összegzés.....	79
	Összefoglalás.....	81
	Tézispontok.....	82
	Theses.....	84
	Irodalomjegyzék	90
	Fontosabb jelölések	96
	Köszönetnyilvánítás.....	98
	Függelékek	100
	Transzfer mátrix módszer	100

Magyar kivonat

Szilícium alapú nanokristályos szerkezetek minősítése spektroszkópai ellipszometriával

Doktori munkámban különböző szilícium alapú félvezető nanoszerkezetek optikai mérés technikáját fejlesztettem tovább. Legfontosabb célom a spektroszkópai ellipszometria módszerével a réteggel kapcsolatban meghatározható információk mennyiségének és pontosságának növelése volt. A kísérletekhez használt minták az MFA Ellipszometria Labor hazai és nemzetközi együttműködéseinek, projektjeinek keretében készültek. Feladatom döntően a meglévő optikai modellek továbbfejlesztése és alkalmazása volt az adott mintasorozatra. A különösen összetett, sok-paraméteres modellek esetén pedig az illesztési algoritmust is továbbfejlesztettem.

Értekezésemben három, különböző nanoszerkezetű szilícium tartalmú vékonyréteg rendszer ellipszometriai vizsgálatát tárgyalom.

Az egyik általam vizsgált mintacsoport az elektrokémiai úton előállított porózus szilícium volt. Célom az volt, hogy információt gyűjtssek a minták szerkezetéről, összetételéről, porozitásáról és a szemcseméretéről. A porozitás mértékét, annak mélységbeli változását többréteges, egykristályos szilíciumot (c-Si) és üreget tartalmazó effektív közeg modellel vizsgáltam. A porózus szilícium dielektromos függvényének leírására pedig a B. Johs által kidolgozott úgynevezett „Generalized Critical Point” (GCP) parametrikus modellt alkalmaztam.

Második mintasorozatként különböző hőmérsékleten hőkezelt, szilíciumban gazdag szilíciumoxid és sztöchiometrikus szilíciumdioxid többréteges szerkezetet vizsgáltam a hőkezelés során lejátszódó szerkezeti változások követése céljából. Az effektív közeg közelítést alkalmazva különböző szilícium fázisok (egykristályos, nanokristályos, amorf) dielektromos függvényeinek keverékéből írtam le a szilíciumban gazdag oxid réteget. A komponensek arányának és a rétegek vastagságának meghatározásán keresztül nyomon tudtam követni a rétegek szerkezetváltozását.

Az értekezésemben tárgyalt harmadik témakör a jól meghatározott szemcseméretű szilícium nanokristályokból álló vékonyrétegek modellezése volt. Ily módon a szemcseméret (nanokristályosság) illetve a poli(nano)kristályos fázis dielektromos függvénye közti összefüggést volt alkalmam tanulmányozni. A sokparaméteres optikai modell használatára paraméter analízis és illesztő algoritmust fejlesztettem, mely felhasználja a gradiens iterációt

és a rácskeresést, egyúttal a paraméterekre egy dinamikusan szabályozott értelmezési tartományt alkalmaz. Ennek a tulajdonságnak köszönhetően a módszer alkalmas arra, hogy az összetett, sokparaméteres optikai modelleket egyszerűbbé tegyük oly módon, hogy megkeressük az érzéketlen paramétereket, illetve az egymással összefüggő paramétereket és értéküket rögzítjük, illetve csatoljuk őket.

Angol kivonat

Qualifications of Si-based Nanocrystalline Structures by Spectroscopic Ellipsometry

The main objective of the work was to improve the optical technique for measuring different types of silicon-based semiconductor nanostructures. A special aim was to increase the amount of obtained information and to improve the precision of thin layer characterization by spectroscopic ellipsometry. In the thesis investigations on three silicon-based thin layer systems with different types of nanostructure are discussed. The task was to improve the existing optical models and to apply them to special samples. In case of highly complex systems with numerous model parameters the fitting algorithm was also improved.

Német kivonat

Qualifizierung von nanokristallinen Siliciumstrukturen mit spektroskopischer Ellipsometrie

Das Hauptziel dieser Arbeit ist es, die optische Messtechnik der verschiedenen auf dem Silicium basierenden Halbleiternanostrukturen weiter zu entwickeln. Mein wichtigstes Ziel war es, die Menge und die Genauigkeit der Informationen zu vergrößern, die mit Ellipsometrie über die Schichten bestimmbar sind. In dieser Doktorarbeit werden drei verschiedene siliciumbasierende Dünnschichtstrukturen diskutiert. Meine Aufgabe war vorwiegend die Weiterentwicklung existierender optischer Modelle für die speziellen projektspezifischen Proben. Für komplexe optischen Modelle mit einer großen Anzahl von Parametern, habe ich auch einen iterativen Algorithmus entwickelt.

1 Bevezető

Napjainkban a nanotechnológia rohamosan fejlődik és már nemcsak az anyagtudományban, hanem a kémia, biológia és orvostudomány számos területén is alkalmazásra talált. A nanotartományban megfigyelt sajátos fizikai és kémiai tulajdonságoknak köszönhetően folyamatosan bővülnek az alkalmazási lehetőségek, a technológia fejlődésével pedig egyre speciálisabb rendszereket vagyunk képesek előállítani, melyeket egyre fejlettebb vizsgálati módszereknek tudunk alávetni.

Az ellipszometria felületérzékeny optikai vizsgálati módszer, mellyel minden olyan fizikai tulajdonságot vagy folyamatot lehetőség van vizsgálni, mely kihat az anyag felületének illetve felület közeli (néhány mikronig terjedő) tartományának optikai tulajdonságaira [1-3].

A mérési elv már több, mint 100 éve ismert [4], mégis igazán csak a 90-es években kezdett elterjedni, mikor is a számítástechnika olyan szintre fejlődött, hogy ki tudta szolgálni ennek a módszernek a számítási igényeit. Ennek oka az, hogy a kiértékelést általában indirekt módon, numerikus módszerekkel végezzük el. A számítástechnikai lehetőségek bővülésével a félvezetőipar ill. különböző, vékonyrétegekkel, felületekkel foglalkozó iparágak előszeretettel kezdték alkalmazni az ellipszometriát nem csak a kutatási és fejlesztési részlegben, hanem a gyártósorok különböző szakaszaiba beépítve, a termékek minőségének ellenőrzésére is.

Az ellipszometria terjedésével párhuzamosan a módszer is folyamatosan fejlődött. Az első null-ellipszométerek után megjelentek a nagyobb pontosságot lehetővé tevő forgóanalizátoros majd a forgókompenzátoros ellipszométerek. Az egy hullámhosszas vizsgálatokat leváltotta a több hullámhosszt is alkalmazó spektroszkópiai ellipszometria, mely idővel egyre szélesebb hullámhossztartományt volt képes lefedni a vákuum ultraibolyától (UV) a távoli infravörösre (IR). Kifejlődtek a több forgó kompenzátort alkalmazó, a minta anizotrop tulajdonságát is vizsgálni képes ellipszométerek [5]. A mai trendeket megfigyelve pedig elmondható, hogy rohamos fejlődést mutat a folyadékcellát alkalmazó vizsgálati módszer, mely a biológia és orvostudomány számára kínál új lehetőségeket. Fejlődik az egyre kisebb területet vizsgálni képes ellipszometria, mely a mikro és nanostruktúrák vizsgálatát teszi pontosabbá; illetve fejlődik a nagy területeket vizsgálni képes térképező ellipszometria [6, 7], mely az iparban a futószalagon haladó minták teljes felületének valós idejű vizsgálatát teszi lehetővé.

Az ellipszometria mérési módszere nagy érzékenységet mutat a minta felületének optikai tulajdonságának mérésében. Így, túl azon, hogy egy vékonyrétegekből felépülő minta rétegeinek vastagságát és törésmutatóját meghatározzuk, akár szerkezeti tulajdonságokat is vizsgálhatunk, ha ismerjük a szerkezet és annak törésmutatója közti összefüggéseket. Ebben a munkában különböző, speciális nanoszerkezetű vékonyrétegek optikai tulajdonságainak vizsgálatával foglalkoztam, abból a célból, hogy minél több információt kinyerhessek a minták szerkezeti felépítésére nézve az ellipszometriai mérési módszert alkalmazva. Továbbá egy olyan kiértékelő algoritmust fejlesztettem, mely a nagyon összetett, nehezen kezelhető optikai modellek fejlesztésében, alkalmazásában nyújt segítséget, megkönnyítve azok használatát.

A félvezetőiparban használt legismertebb és legelterjedtebb félvezető anyag a szilícium. Leginkább kihasznált tulajdonságai közül kiemelendő, hogy stabil oxiddal rendelkezik, nagy tisztaságban, egykristályos formában előállítható és nagy mennyiségben megtalálható a Földön. Ennek köszönhetően megfigyelhető az a döntően gazdasági érdek az iparban, hogy bizonyos technológiákat, mint pl. a napelem vagy világítástechnika, lehetőség szerint igyekeznek elsődlegesen szilícium alapon vagy szilícium alapon is kifejleszteni. Az ehhez szükséges fizikai tulajdonságokat pedig többek közt a szilícium más anyagokkal való adalékolásával, a szerkezet módosításával, vagy adott struktúrában való kialakításával igyekeznek elérni. A széles körű alkalmazási területeknek és a bőséges elméleti háttértudásnak köszönhetően esett a választás erre az anyagra. Emellett az MFA Ellipszometria Labor számos futó projektje ehhez az anyagrendszerhez és témakörhöz kötődött.

Ebben a munkában három különböző nanoszerkezetű vékonyréteg rendszer ellipszometriai vizsgálatára került sor. Egyrészt elektrokémiai úton előállított porózus szerkezetekkel foglalkoztam. A porozitás hatására megváltozik az anyag sávszerkezete, így anyagi tulajdonságai is, az alkalmazások szempontjából pedig kiemelkedően fontos, hogy megnő a fajlagos felülete. Ez a szerkezet pedig a félvezetőiparon és napelemtechnológián túl, számos más területen is (mint például a biológia [8, 9], optika [10, 11], és szenzorika [12]) új alkalmazási lehetőségeket teremt.

Széles körben végeznek kutatásokat a dielektrikumokba ágyazott nanokristályos szilícium szerkezetek kapcsán, főleg az információt megőrző memória eszközök területén, mint töltéstároló anyag [13], a szilícium alapú fényemittáló diódáknál [14, 15], vagy a szenzorikában [16]. Második mintasorozatként többréteges, memória eszközökhöz fejlesztett szerkezetek kialakulásának hőkezeléstől való függését vizsgáltam.

A szilícium nanokristályok sávszerkezete eltér a tömbi anyagtól, köszönhetően a kvantum bezártságnak és az elektronok szemcsehatárokon való szóródásának. Diszkrét energia szinteket mutat a sávszerkezet mind a vezetési, mind a valenciasávban, ami erősen függ a szilícium nanokristályok szemcseméretétől. A 3-5 nm-es mérettartományban az elektromos, a transzport és a töltéshordozók tulajdonságai egyaránt megváltoznak, és erősen függenek a szemcsemérettől. A dielektromos függvényt elemezve értékes információkhoz juthatunk a sávszerkezetről, mivel a dielektromos függvény képzetes része közvetlen kapcsolatban áll az elektronállapot-sűrűséggel félvezető kristályok esetén.

Végezetül munkám során olyan polikristályos mintasorozatot tanulmányoztam, melyet jól meghatározott szemcseméretű nanorészecskék jellemeztek. Ily módon a szemcseméret és a dielektromos függvény közti párhuzamot volt alkalmam megvizsgálni.

A doktori értekezés alapjául szolgáló kutatásokat, mint a Pannon Egyetem Molekuláris- és Nanotechnológiák Doktori Iskolájának diákja a Magyar Tudományos Akadémia Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézetében, a Fotonika osztály Ellipszometria Laboratóriumában végeztem.

2 Ellipszometriai mérési módszer

2.1 Bevezető

Az ellipszometria felületérzékeny optikai vizsgálati módszer, melyben minden olyan fizikai és kémiai tulajdonságot vagy folyamatot lehetőségünk van vizsgálni, mely kihat az anyag felületének és felület közeli rétegeinek optikai tulajdonságaira.

Az ellipszometriai vizsgálat során a minta felületére érkező és az arról visszaverődő (vagy rajta keresztülhaladó) fénynyaláb polarizációs állapotának megváltozását mérjük meg adott beesési szög és hullámhossz mellett. A változást két paraméterrel, a Ψ és Δ ún. *ellipszometriai szögekkel* jellemezzük. Spektroszkópiai ellipszometriáról beszélünk akkor, ha több hullámhosszon végezzük el a mérést.

Az általunk használt hullámhossztartomány 190 nanométertől 1700 nanométerig terjed. Ilyen széles hullámhossztartományt csak több detektor és fényforrás használatával lehet lefedni. Ezen hullámhossztartomány nagy előnye, hogy a levegő itt transzparens, így a mérés nem igényli nitrogén öblítés vagy vákuum használatát a méréshez. A módszer további előnye, hogy gyakran nincs szükség előzetes minta megmunkálásra, a vizsgálat érintés- és roncsolásmentesen zajlik. A mérés a másodperc tört része alatt is elvégezhető. Egyszerű tömbi minta esetén a törésmutatót akár 5 tizedes jegy pontossággal meghatározhatjuk. A rétegvastagság megmérésének érzékenysége a vizsgált szerkezetek döntő többségére nanométer alatti.

Ahhoz, hogy a minta valamely fizikai vagy kémiai tulajdonságát meghatározzuk, minden esetben olyan optikai modellre van szükség, melyet a feltételezett mintaszerkezethez adaptálunk. A kérdéses mennyiségeket így az optikai modell illesztett paraméterein keresztül határozzuk meg.

Az esetek többségében a minta paraméterei analitikus úton nem határozhatók meg az ellipszometriai szögekből. Vagyis a kiértékelés numerikus módszerekkel, indirekt módon, a modellparaméterek illesztésével történik. Optikai modelleket állítunk fel, melyekből kiszámolható a felületen fényvisszaverődés során végbemenő polarizációváltozás. Az így származtatott spektrumok összevethetők a mért ellipszometriai spektrumokkal. Végül a paraméterek legjobb illeszkedést adó értékét fogadjuk el megoldásnak.

A kapott végeredmény megbízhatósága kapcsán figyelembe kell venni a kiértékelés során esetlegesen elkövetett hibákat. Ilyen egyrészt az a feltételezés (hipotézis), hogy az optikai modell megfelel a valós mintaszerkezetnek, illetve az, hogy a keresés során véges számú paraméter halmazt vizsgáltunk meg. A modellalkotáshoz és az eredmények hitelesítéséhez gyakran az ellipszometriától eltérő elvű vizsgálati módszerrel való összehasonlító mérésekre is szükség van.

2.2 Elméleti összefoglaló

Az ellipszometriai mérési módszer elméletéről kiváló könyvet írt Hiroyuki Fujiwara *Spectroscopic Ellipsometry* címmel [1]. Továbbá, aki még mélyebben el kíván mélyedni az ellipszometria elméletében, annak a Harland G. Tompkins és Eugene A. Irene által szerkesztett *Handbook of Ellipsometry*-t [2] ajánlom figyelmébe. Jelen fejezetben csak a legfontosabb fogalmak és összefüggések kerülnek megemlítésre.

2.2.1 Hullámoptika

Az anyagok optikai tulajdonságát két mennyiséggel, a törésmutatóval (n) és az abszorpciós tényezővel vagy az ezzel arányos extinkciós koefficiensükkel (k) jellemezhetjük. Bevezetjük a *komplex törésmutatót* a következő alakban:

$$N \equiv n - ik, \quad (2.1)$$

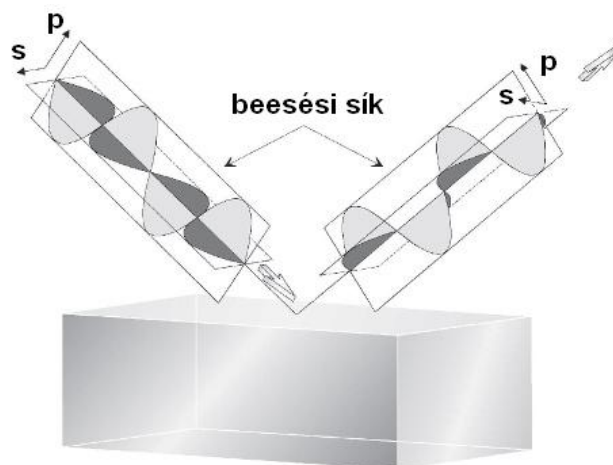
Vagyis a komplex törésmutató valós része a törésmutató, képzetes része pedig az extinkciós együttható mínusz egyszeresével egyenlő.

Különböző közegekben más és más sebességgel terjed a fény. Ez az anyagban meglévő elektromos dipólusokkal hozható kapcsolatba, melyek eredően csökkentik a fény terjedési sebességét. A közeg a dipólusoktól függően kölcsönhat elektromos térrel. Minél nagyobb a permittivitása, annál kisebb benne a fény terjedési sebessége. A Maxwell egyenletekből kiindulva a komplex törésmutatót a következőképpen vezethetjük be [2]:

$$N^2 \equiv \varepsilon, \quad (2.2)$$

ahol a komplex ε a *relatív permittivitást* jelöli. A továbbiakban ezt a fizikai mennyiséget *dielektromos függvénynek* fogjuk nevezni, ezzel is hangsúlyozva, hogy ez egy olyan anyagi tulajdonság, mely a környezet számos tulajdonságától függ, mint pl. a fény hullámhossza, hőmérséklet, stb.

Két különböző törésmutatójú közeg határfelületén való fénytörést és visszaverődést leírhatjuk a Maxwell egyenletek segítségével, így meghatározható a folyamat során bekövetkező amplitúdó- és fázisváltozás. A fény elektromos és mágneses térerősség vektorait felbonthatjuk a beesési síkban lévő (p) és arra merőleges (s) komponensekre. A beesési sík a beeső és visszavert sugár által kijelölt sík (2.1 ábra).



2.1 ábra: A beeső és visszavert fénycsugár által meghatározott beesési sík (Forrás: [1] 2.14-es ábra).

Kifejezhetjük a visszaverődés illetve törés közben végbemenő elektromos térerősség változást, külön az s és a p komponensre nézve a következő alakban:

$$r_p \equiv \frac{E_{rp}}{E_{bp}} = \frac{N_1 \cos\theta_0 - N_0 \cos\theta_1}{N_1 \cos\theta_0 + N_0 \cos\theta_1}, \quad (2.3)$$

$$t_p \equiv \frac{E_{tp}}{E_{bp}} = \frac{2N_0 \cos\theta_0}{N_1 \cos\theta_0 + N_0 \cos\theta_1}, \quad (2.4)$$

$$r_s \equiv \frac{E_{rs}}{E_{bs}} = \frac{N_0 \cos\theta_0 - N_1 \cos\theta_1}{N_0 \cos\theta_0 + N_1 \cos\theta_1}, \quad (2.5)$$

$$t_s \equiv \frac{E_{ts}}{E_{bs}} = \frac{2N_0 \cos\theta_0}{N_0 \cos\theta_0 + N_1 \cos\theta_1}, \quad (2.6)$$

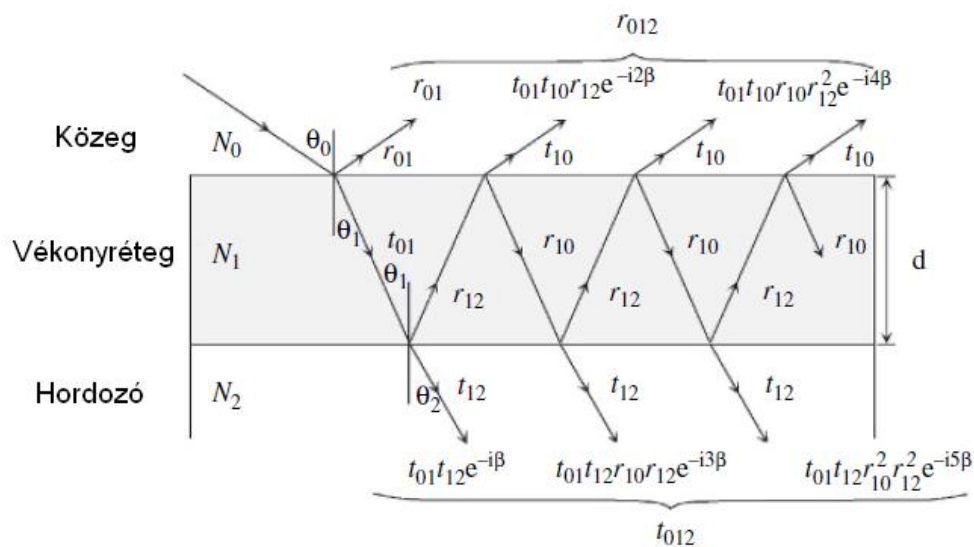
ahol θ_0 a beesési szög, θ_1 pedig a törési szöget jelöli. N_0 a forrásoldali közeg komplex törésmutatója, míg N_1 a másik oldalé. A bp index a beeső nyaláb, rp index a visszavert (reflektált) nyaláb a tp index a megtört (transzmittált) nyaláb p komponensét jelöli. A bs index a beeső nyaláb, az rs index a visszavert (reflektált) nyaláb, a ts index pedig a megtört (transzmittált) nyaláb s komponensét jelöli. Az r az ún. *reflexiók együtthatója*, melynek p és s irányú komponenseit r_p -vel és r_s -sel jelöljük. Végül t az ún. *transzmissziók együtthatója*, melynek p és s irányú komponenseit t_p -vel és t_s -sel jelöljük. A fenti egyenletekben bevezetett

r_p , r_s , t_p és t_s együtthatókat *Fresnel együtthatóknak* nevezzük. A Fresnel együtthatók komplex számok, ahol a komplex szám abszolút értéke két elektromágneses hullám amplitúdójának aránya, míg a fázisa két elektromágneses hullám fázisának különbségével egyenlő.

Többréteges minta esetén a visszavert fénynyaláb nem csak közvetlenül a felületről verődik vissza, hanem egy része a minta belsejéből tér vissza, többszöri törést és útja során részleges elnyelődést követően. Ilyenkor a teljes visszavert fény a különböző utat megtett és végül a forrásoldalon kijutott fénynyalábok összegéből tevődik össze, mely komponenseket ki tudjuk fejezni az útjuk során végbement törésekre vonatkozó Fresnel együtthatókkal és az egyes rétegekre érvényes ún. *fázisvastagságok* segítségével.

Fázisvastagságot (β) a következő komplex szám írja le, melynek valós része megadja, hogy mekkora fázistolást szenved a fénynyaláb egy adott rétegen való keresztülhaladás során, míg képzetes része az elektromos tér amplitúdójának csökkenését fejezi ki:

$$\beta = \frac{2\pi d N_1}{\lambda} \cos\theta_1. \quad (2.7)$$



2.2 ábra: Fényvisszaverődés és -áteresztés folyamata egyréteges szerkezetben (Forrás: [1] 2.23-as ábra).

Tekintsünk egy a 2.2 ábra alapján megalkotott egyréteges modellt, mely közeg/vékony réteg/hordozó felépítésű. A képen r_{jk} jelöli a j. és k. közeg közti határfelületre érvényes reflexiós együtthatót, t_{jk} a transzmissziós együtthatót. Az ábra alapján a beeső nyaláb egy része visszaverődik, melynek reflexiós együtthatója r_{01} . A másik része pedig eljut az alsó határfelületre. Az alsó határfelületről visszaverődő, majd a felületen kilépő nyaláb reflexiós együtthatóját oly módon kapjuk meg, hogy összeszorozzuk az egyes folyamatokra vonatkozó Fresnel együtthatókat, és fázistolásokat. Vagyis a másodlagos nyalábra $t_{01}t_{10}r_{12}exp(-i2\beta)$

reflexiós együtthatót kapunk. A mintáról visszaverődött eredő reflexiós együtthatót (r_{012}) végül úgy határozhatjuk meg, ha felösszegezzük minden egyes nyaláb reflexiós együtthatóját, melyek végül kijutottak a felszínre:

$$r_{012} = r_{01} + t_{01}t_{10}r_{12}e^{-i2\beta} + t_{01}t_{10}r_{10}r_{12}^2e^{-i4\beta} + t_{01}t_{10}r_{10}^2r_{12}^3e^{-i6\beta} + \dots \quad (2.8)$$

Így egy végtelen mértani sorozatot kapunk, melyet felösszegezve, és felhasználva a Fresnel együtthatókra érvényes összefüggéseket, azt kapjuk, hogy

$$r_{012} = \frac{r_{01} + r_{12} \exp(-i2\beta)}{1 + r_{01}r_{12} \exp(-i2\beta)} \quad (2.9)$$

Az előzőekhez hasonlóan a megtört fény eredő transzmissziós együtthatójára (t_{012}) a következő sorozat írható fel:

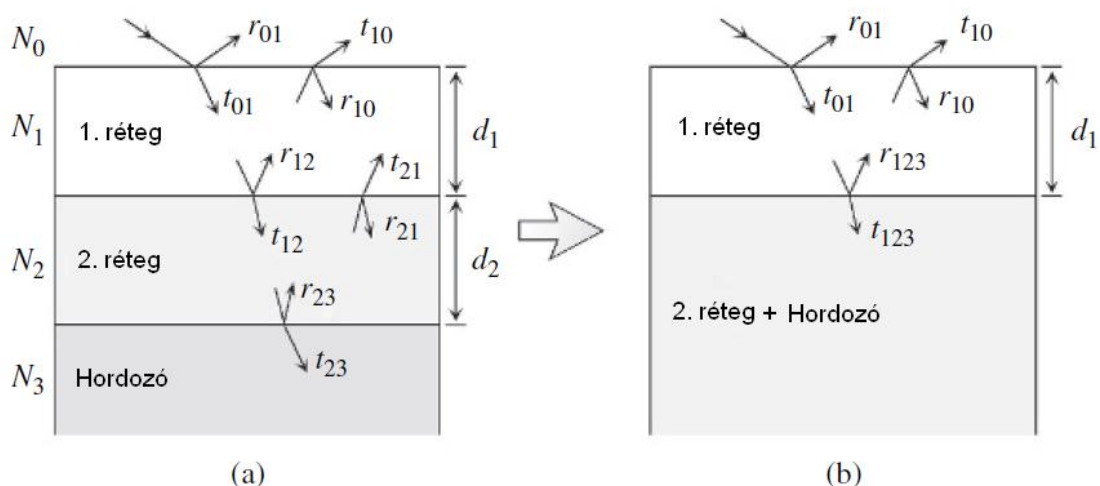
$$t_{012} = t_{01}t_{12}e^{-i\beta} + t_{01}t_{12}r_{10}r_{12}e^{-i3\beta} + t_{01}t_{12}r_{10}^2r_{12}^2e^{-i5\beta} \quad (2.10)$$

A kapott mértani sorozatot kompakt alakban felírva kapjuk, hogy

$$t_{012} = \frac{t_{01}t_{12} \exp(-i\beta)}{1 + r_{01}r_{12} \exp(-i2\beta)} \quad (2.11)$$

Így megkaptuk az egyréteges modellre vonatkozó teljes Fresnel együtthatókat, melyeket külön s és p komponensre kiszámolhatunk.

Többréteges modell esetén a hordozó felől kiindulva, egyréteges modellekben gondolkodva építjük fel a teljes modellt és határozzuk meg hozzá a teljes Fresnel együtthatókat. Tekintsünk egy két rétegből felépülő modellt, ahogy az a 2.3 ábra bal oldalán látható.



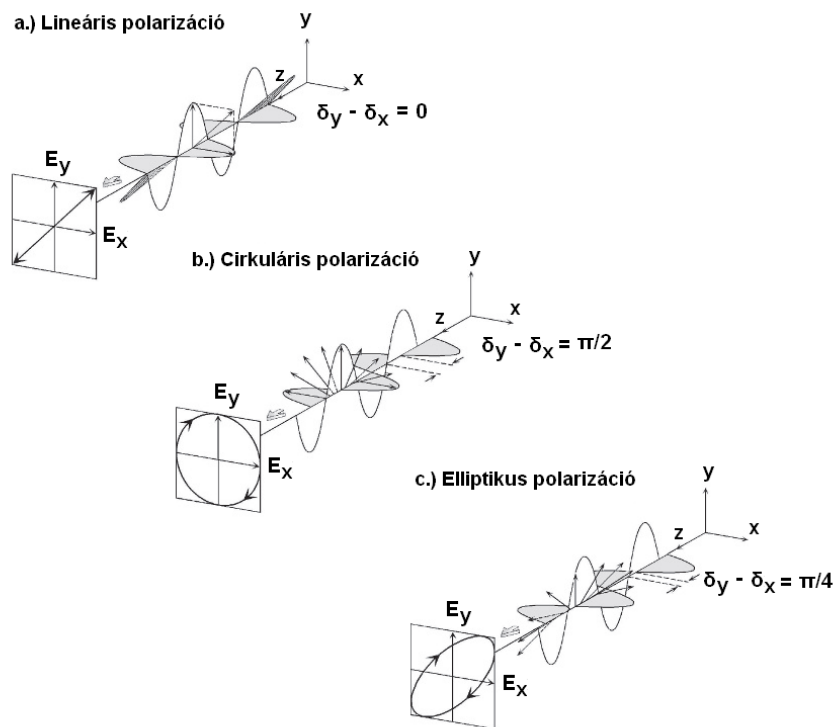
2.3 ábra: Kétrétegű modellben végbemenő visszaverődések és törések, illetve az egyrétegű modellre való átalakítás módja (Forrás: [1] 2.24-es ábra).

Első lépésként meghatározzuk a hordozó és a 2. réteg alkotta egy-réteges modell reflexiós és transzmissziós együtthatóit az előző pontban leírtaknak megfelelően. Majd ezt a modellt egy hordozóval helyettesítjük az imént meghatározott tulajdonságokkal felruházva, és hozzáillesztjük az 1. réteget, így képezve egy újabb, egy-réteges modellt (2.3 ábra jobb oldal). Ennek szintén meg tudjuk határozni a Fresnel együtthatóit, így megkaptuk az eredeti modell teljes Fresnel együtthatóit. Ez az eljárás akárhány rétegű modellre alkalmazható.

2.2.2 Polarizált fény

Ha adott irányban terjedő fényhullám összes fotonjának elektromos térerő vektorai egy kitüntetett irányba mutatnak vagy jól definiált idő és helyfüggést mutatnak (pl. körkülárisan polarizált fény esetében körbe forognak), akkor a fényt polarizáltak nevezzük. Ha a fényhullámok rezgésirányai teljesen véletlenszerűek, akkor polarizálatlan fényről beszélünk. Több fényhullám jelenléte esetén a polarizációt az egyes hullámok elektromos tereinek összegéből határozzuk meg. Ebben az esetben az egyes hullámok közti fáziskülönbséget is figyelembe kell venni, hogy helyesen meghatározhassuk a polarizációs állapotot.

Tekintsünk két z irányban terjedő fényhullámot, melyek elektromos terei x illetve y irányba mutatnak (2.4 ábra). Az amplitúdójuk, frekvenciájuk legyen azonos.



2.4 ábra: Az x és y irányban rezgő, z irányba terjedő két elektromágneses hullám különböző polarizációs állapotai (Forrás: [1] 3.2-es ábra).

Ilyenkor a polarizációs állapotukat a két hullám fáziskülönbségéből tudjuk meghatározni. Az abszolút fázisukra nincs is szükség, csak a relatív fáziskülönbségre, vagyis a $\delta_y - \delta_x$ értékre. Speciális polarizációs állapot a lineárisan polarizált állapot, amikor a fáziskülönbség 0 (vagy π), illetve a cirkuláris polarizáció, amikor a fáziskülönbség $\pi/2$ (vagy $3\pi/2$). Az ettől eltérő fáziskülönbség esetén elliptikus polarizációról beszélünk.

A polarizációs állapot leírására a következő mennyiséget használjuk:

$$\chi = \frac{E_x}{E_y}, \quad (2.12)$$

ahol a χ komplex számot *polarizációs együtthatónak* nevezzük. Ez a mennyiség a relatív fáziskülönbségen túl tartalmazza a két hullám amplitúdó arányát is.

2.2.3 Ellipszometriai szögek

Az ellipszometria polarizált hullámok mérésén alapul. A reflexió elrendezés esetében a beeső nyaláb polarizációs állapotának és a visszavert nyaláb polarizációs állapotának megváltozását (arányát) mérjük. A polarizált állapot leírására alkalmazva a korábban bevezetett s és p komponenseket, a polarizációs állapotok megváltozását a következő alakban írhatjuk fel:

$$\rho = \frac{\chi_r}{\chi_b}, \quad (2.13)$$

ahol ρ a *komplex reflexiók együttható*. A 19. század második felében Paul Karl Drude a következő jelöléseket vezette be:

$$\rho = \frac{\chi_r}{\chi_b} = \frac{|\chi_r|}{|\chi_b|} e^{i(\delta_r - \delta_b)} = \tan \Psi e^{i\Delta}, \quad (2.14)$$

ahol Ψ és Δ az ún. *ellipszometriai szögek*. A polarizációs együtthatók hányadosai megegyeznek a Fresnel-féle reflexiók együtthatók r_p és r_s hányadosával:

$$\frac{\chi_r}{\chi_b} = \frac{\frac{E_{rp}}{E_{rs}}}{\frac{E_{bp}}{E_{bs}}} = \frac{\frac{E_{rp}}{E_{bp}}}{\frac{E_{rs}}{E_{bs}}} = \frac{r_p}{r_s}. \quad (2.15)$$

Ily módon $\tan \Psi$ -t és Δ -t a következő alakokban is felírhatjuk:

$$\tan \Psi = \frac{|\chi_r|}{|\chi_b|} = \frac{|r_p|}{|r_s|}, \quad (2.16)$$

illetve

$$\Delta = \delta_r - \delta_b = \underbrace{\epsilon_{rp} - \delta_{rs}}_{\Delta_p} - \underbrace{\epsilon_{bp} - \delta_{bs}}_{\Delta_s} = \Delta_p - \Delta_s. \quad (2.17)$$

2.3 A kiértékelés menete

Az ellipszometriai mérés során a Ψ és Δ spektrumok kiértékelése analitikusan, néhány egyszerűbb esetektől eltekintve (pl. egy tömbi anyag, vagy egy nem abszorbeáló réteget tartalmazó hordozó) nehezen számolható, ezért általában indirekt módon végezzük. Optikai modelleket állítunk fel, melyekre az előző pontokban bemutatott összefüggések alapján kiszámítható a Ψ és Δ spektrum. Az így kapott spektrumokat összehasonlítjuk a mért spektrumokkal. Végül, ha találunk egy olyan modellt, mely a paraméter-illesztés után megfelelő egyezést mutat a mért spektrumokkal, akkor a paraméterek illesztett értékeit elfogadjuk a kiértékelés eredményének. A felállított optikai modelltől, annak felépítésétől függően, lehetőség nyílik a különböző fizikai és kémiai tulajdonságok meghatározására, származtatására (pl. a dielektromos függvény képzetes része abszorpciós csúcsainak kiszélesedéséből következtetni lehet a töltéshordozó élettartamra és a polikristályos rétegek szemcseméretére).

Optikai modellt fel tudunk úgy állítani, hogy az szabadon változtatható paramétereket tartalmazzon. Legegyszerűbb példa erre egy egyréteges modell, ahol a rétegvastagságot ilyen szabad paraméternek választjuk. Majd iterációs technikával megkeressük ezeknek a szabad paramétereknek azokat az értékeit, melyekre a számolt és mért spektrumok a legjobb egyezést mutatják.

A mért és számolt spektrumok összehasonlítására a legelterjedtebb módszer az ún. Mean Square Error (MSE, az eltérések négyzetösszegének az átlaga) meghatározása, mely így számszerűsítve ad információt a modell helyességéről.

$$\text{MSE} = \sqrt{\frac{1}{M-P-1} \sum_{j=1}^N \left[\left(\frac{\Delta_j^{\text{meas}} - \Delta_j^{\text{calc}}}{\sigma_{\Delta_j}^{\text{meas}}} \right)^2 + \left(\frac{\Psi_j^{\text{meas}} - \Psi_j^{\text{calc}}}{\sigma_{\Psi_j}^{\text{meas}}} \right)^2 \right]}, \quad (2.18)$$

ahol M az ellipszometriai mérés során kapott ψ és Δ értékek száma, P az optikai modell szabad paramétereinek mennyisége, Ψ^{meas} , Δ^{meas} a mért, Ψ^{calc} , Δ^{calc} a modelltől számolt ellipszometriai szögek, σ^{meas} pedig a mért értékek hibája.

A ψ és Δ spektrumokra való illesztés mellett gyakran használják a $\tan(\psi)$ és $\cos(\Delta)$ spektrumokat illetve az N,C,S spektrumokat is (bővebben a 3. fejezetben). Az N, C, S spektrumok esetében az MSE alakja a következő:

$$\text{MSE} = \sqrt{\frac{1}{M-P-1} \sum_{j=1}^N \left[\left(\frac{N_j^{\text{meas}} - N_j^{\text{calc}}}{N_{\Delta j}^{\text{meas}}} \right)^2 + \left(\frac{C_j^{\text{meas}} - C_j^{\text{calc}}}{C_{\Psi j}^{\text{meas}}} \right)^2 + \left(\frac{S_j^{\text{meas}} - S_j^{\text{calc}}}{S_{\Psi j}^{\text{meas}}} \right)^2 \right]}. \quad (2.19)$$

2.4 Optikai modell felállítása

Az optikai modellek megalkotásakor arra törekszünk, hogy a valós mintához leginkább közelálló szerkezetet építsünk fel. A modell felépítését tekintve a következő elemekből tevődik össze: egy fél-végtelen kiterjedésű hordozó, a rá helyezett különböző vastagságú és törésmutatójú rétegek illetve egy félvégtelen közeg. Mind a hordozó, mind az egyes rétegek és közeg is homogén törésmutatójú anyagokból épül fel. Amikor mélységben változó törésmutatójú rétegről beszélünk, akkor is a gyakorlatban azokat több homogén alréteg összegeként modellezzük. Mivel a fény viselkedése egy közegen vagy határfelületen való áthaladás esetén ismert (ha ismerjük a közegek optikai tulajdonságait), a mért Ψ és Δ értékeknek megfelelő eredő reflexiók együtthatók kiszámolhatók.

A 2.2.1-es fejezetben tárgyalt összefüggések továbbfejlesztéseként egynél több réteg esetén az ún. transzfer mátrix módszer használatos [17]. A dolgozatban bemutatott saját kiértékelő program (4. fejezet) is ezt a mátrix formalizmust alkalmazza, mely a dolgozat függelékében kerül részletesen kifejtésre (Függelék 100. oldal).

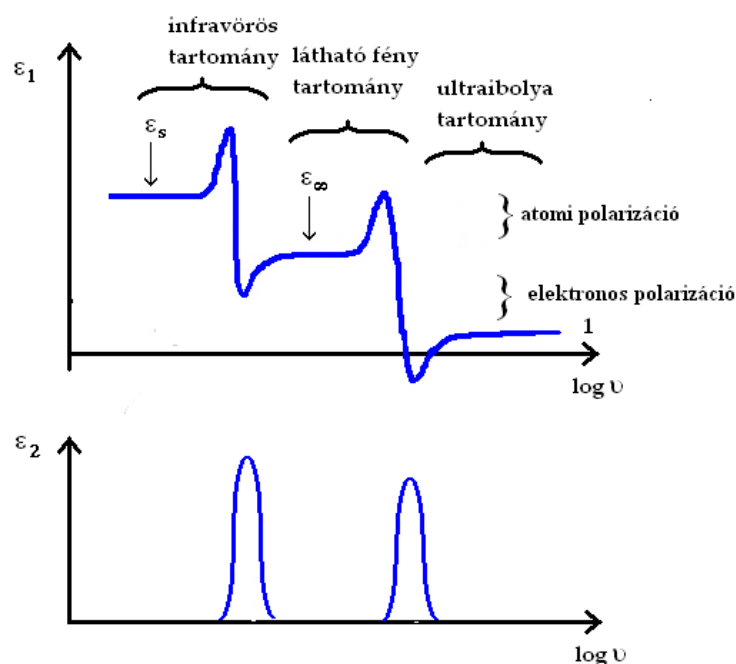
2.4.1 Dielektromos függvény

Az anyagok optikai tulajdonságát a komplex törésmutatójukkal vagy a dielektromos függvényükkel jellemezhetjük. A törésmutató valós része megadja, hogy az adott közegen hányszor lassabban halad a fény, mint vákuumban. A törésmutató képzetes része (k , extinkciós együttható) a fény elnyelődésével arányos (a λ hullámhosszú fény behatolási mélysége $\lambda/[4\pi k]$). Szilárdtestfizikai megközelítésben az anyag diszperziójára a komplex törésmutató négyzete, a komplex dielektromos függvény használatos, mely az anyagnak a külső elektromágneses térre vonatkozó saját dipólkeltési hajlandóságát írja le. A dielektromos függvény definíciója izotróp közegben:

$$\varepsilon = \frac{D}{\varepsilon_0 E} = 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 E}, \quad (2.20)$$

ahol D az *elektromos eltolás*, E pedig a *külső elektromos tér*. P a *polarizáció*, melyet az egységnyi térfogatban fellelhető dipólmomentumok összegéből képezünk. Egy atom vagy

ion dipólmomentuma a rá ható helyi elektromos tér és az őt jellemző *polarizálhatóság* szorzatából tevődik össze. ϵ_0 a *vákuumbeli permittivitás*. Az atom vagy ion teljes polarizálhatósága általában három részre választható szét: *elektronos*, *ionos (atomos)* és *orientációs polarizálhatóságra* [18]. Az elektronos rész az atom elektronjainak a maghoz viszonyított elmozdulásából, azaz az elektronhéj deformációjából származik. Az ionos vagy atomos rész a kiszemelt ionnak a többi ionhoz viszonyított elmozdulásából és deformációjából ered. Az orientációs polarizálhatóság akkor lép fel, ha az anyag permanens elektromos dipólmomentummal rendelkező molekulákból áll, amely momentumok többé-kevésbé szabadon változtathatják irányukat a külső elektromos térhez képest.



2.5 ábra: A dielektromos függvény valós (ϵ_1) és képzetes (ϵ_2) része az elektromos tér frekvenciájának függvényében, logaritmikus skálán (Forrás: [1] 2.11-es ábra).

A 2.5 ábrán a dielektromos függvény valós (ϵ_1) és képzetes (ϵ_2) része látható a külső elektromos tér frekvenciájának függvényében. Alacsony frekvencia esetén az ϵ_1 a *statikus dielektromos állandónak* (ϵ_s) felel meg. Ez az ϵ_s magában foglalja mind az elektronos mind az atomi polarizációt. A klasszikus elmélet szerint a dielektromos polarizáció rugóval összekapcsolt rezgő töltéspárokként írható le. Amennyiben a mintára eső fény frekvenciája megegyezik a rugókhöz tartozó saját frekvenciával, úgy fényelnyelődés következik be. Az ϵ_2 arányos a k -val, mely a fényabszorpciót írja le. Így az ϵ_2 -ben látható csúcsok az egyes polarizációkhoz tartozó elnyelődési csúcsoknak felelnek meg. Az atomi polarizációk

rezonanciafrekvenciái rendszerint az infravörös tartományban találhatóak, míg az elektronos polarizációk az ultraibolya és látható hullámhossztartományon. Az orientációs polarizáció a mikrohullámú tartományban nyeli el az elektromágneses hullámokat.

Az infravörösnél magasabb frekvenciatartományban az atomi polarizáció rezgése már nem képes követni a bejövő fény oszcillációját, így az eltűnik a spektrumban. Következésképpen az ϵ_1 értéke is lecsökken, és kapjuk az ún. *magas frekvenciás dielektromos állandót* (ϵ_∞). Ha tovább növeljük a megvilágító fény frekvenciáját, akkor már az elektronos polarizáció sem képes azt lekövetni, így az is eltűnik a spektrumban, és végül az ϵ_1 beáll a vákuumra jellemző 1-es értékre. A dielektromos függvény elnevezésében a „függvény” arra utal, hogy ebben a megközelítésben fontos az anyag diszperziója, vagyis a dielektromos függvény hullámhosszfüggése. A dielektromos függvény legkarakterisztikusabb tulajdonsága, hogy képzetes része arányos a csatolt állapotosságával, így közvetlen és szemléletes információval szolgál az elektronszerkezet megváltozásával kapcsolatban. Ennek következtében a dielektromos függvény és az ellipszometriai mérés érzékeny minden olyan hatásra (pl. hőmérséklet) és mintatulajdonságra (pl. kristályosság), amely megváltoztatja az elektron sáv szerkezetet. A dielektromos függvény képzetes és komplex része közt fennáll a *Kramers-Kronig reláció*.

Ha valamilyen anyagot be akarunk építeni az optikai modellbe, azt az anyag dielektromos függvényének megadásával tehetjük meg. Ezt könnyen megtehetjük olyankor, amikor egy ismert anyaggal dolgozunk, melynek dielektromos függvénye az irodalomban már jól ismert, mások által lemerít, így adatbázisból beszerezhető. Ha nem áll rendelkezésre irodalmi adat, magunk is definiálhatunk dielektromos függvényt egy erre alkalmas diszperziós modellel. Számos matematikai modellt felállítottak már, melyek a dielektromos függvény hullámhosszfüggését írják le. Az egyik legalapvetőbb ilyen modell a *Lorentz modell*, mely a klasszikus, rugóval összekötött rezgő töltéspárt írja le a megfelelő csillapított oszcillátor-függvény segítségével. Számos egyéb oszcillátor-függvények ebből a modellből kiindulva fejlődtek ki. Másik, széleskörűen elterjedt modell a *Cauchy modell*, mely a hullámhossz függvényében csak kicsit változó dielektromos függvények leírására alkalmas. Polinomok segítségével írja le a dielektromos függvény egyes csúcsait a *kritikus pontokra épülő modell*. De vannak szilárdtestfizikai alapokra épülő, az anyag sáv szerkezetére visszavezethető modellek is, mint például az Adachi által kidolgozott modell.

Továbbá lehetőség van több különböző anyagból, fázisokból felépülő keverék, azaz kompozit anyagok dielektromos függvényének meghatározására is. Az erre használatos modelleket hívjuk *effektív közeg közelítésnek*.

2.4.1.1 Cauchy modell

A Cauchy modellt Augustin-Louis Cauchy állította fel még 1836-ban [19]. Ez a modell a hullámhossz függvényében csak kicsit változó törésmutatójú (alacsony diszperziójú) anyagokra, döntően a dielektrikumokra széleskörűen használt modell. Ezen túl olyan anyagok leírására is alkalmas lehet, ahol a megfelelően megválasztott hullámhossztartományban a törésmutató közel állandó, vagy csak kis változást mutat (így alacsony fokszámú polinommal közelíthető). A Cauchy modell a törésmutató valós (n) és képzetes (k) részére ad matematikai összefüggést, melynek alakja a következő:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}, \quad (2.21)$$

$$k = D \cdot e^{-E\lambda/\lambda_0} \quad \text{vagy} \quad k = D \cdot e^{E(\lambda - \lambda_0)}, \quad (2.22)$$

ahol A , B , C , D , E és λ_0 a Cauchy paraméterek. A hullámhosszt ebben a modellben mikrométer dimenzióban használjuk (ennek jelentősége összesen annyi, hogy B és C rendre 6 illetve 12 nagyságrenddel kisebb számok, mint nanométer dimenzió használata esetében). Ha a B és C paramétereket elhanyagoljuk („kinullázzuk”), akkor hullámhossz-független törésmutató alakot kapunk. B és C a polinom másod- és negyedfokú tagjainak együtthatói. A törésmutató képzetes részét egy exponenciális függvénnyel közelítjük, ahol D az amplitúdó, E pedig egy, a kitevőben szereplő szorzótag. A λ_0 a kötési energia helyét mutatja, melyet konstansként meghatározhatunk, de ennek az értékére nem illesztünk, mivel nem független a másik két paramétertől.

2.4.1.2 GCP modell

A félvezetők dielektromos függvénye a kritikus pontok környékén jellegzetes struktúrát mutat, melynek leírására összetett matematikai formalizmusok szükségesek. Ilyen anyagok leírását teszi lehetővé a B. Johs és társai által kidolgozott ún. „Generalized Critical Point” (GCP) modell [20, 21]. Ez a modell a dielektromos függvényt a következő alakban írja le:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) = 1 + i \sum_{j=1}^m \int_{E'_{\min}}^{E'_{\max}} W_j \Phi(E', \sigma_j) dE' + \sum_{j=m+1}^{m+P+1} \frac{A_j}{\omega^2 - E_j^2}. \quad (2.23)$$

A Φ függvény az ún. *kiszélesedési függvény*, az abszorpciós spektrum kiszélesedésért felel, melynek alakja a következő:

$$\Phi(E, E', \sigma_j) = \int_0^{\infty} e^{i(E-E'+i2\sigma^2s)} ds - \int_0^{\infty} e^{i(E+E'+i2\sigma^2s)} ds = \sqrt{\frac{\pi}{8\sigma^2}} \left[e^{-y_1^2} + e^{-y_1^2} \operatorname{erf}(y_1) - e^{-y_2^2} - e^{-y_2^2} \operatorname{erf}(y_2) \right], \quad (2.24)$$

ahol $\operatorname{erf}(x)$ a Gauss-féle hibafüggvény, melynek alakja:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt. \quad (2.25)$$

Az y_1 és y_2 tagok pedig a következő törtet jelölik:

$$y_1 = \frac{E-E'}{2\sqrt{2}\sigma}, \quad (2.26)$$

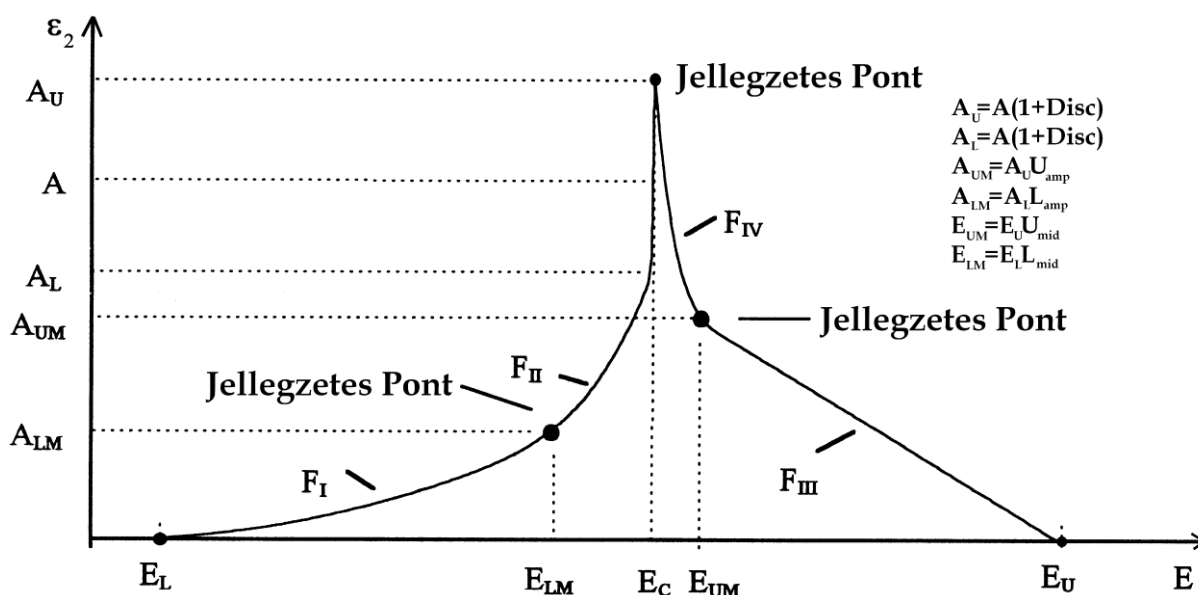
$$y_2 = \frac{E+E'}{2\sqrt{2}\sigma}. \quad (2.27)$$

A $W(E)$ függvény az abszorpciós spektrum leírásáért felel, mely ebben az esetben a következőképp néz ki:

$$W_j(E) = \sum_{k=0}^Q P_{j,k} E^k u(E-a_j) u(b_j-E), \quad (2.28)$$

ahol az $u(x)$ függvény a Heaviside függvény (más néven *egységugrás függvény*), a $P_{j,k}$, a_j és b_j tagok pedig szabad paraméterek. Általában negyedfokú polinomokat használunk, mely az én esetemben is így volt, tehát a Q értéke 4.

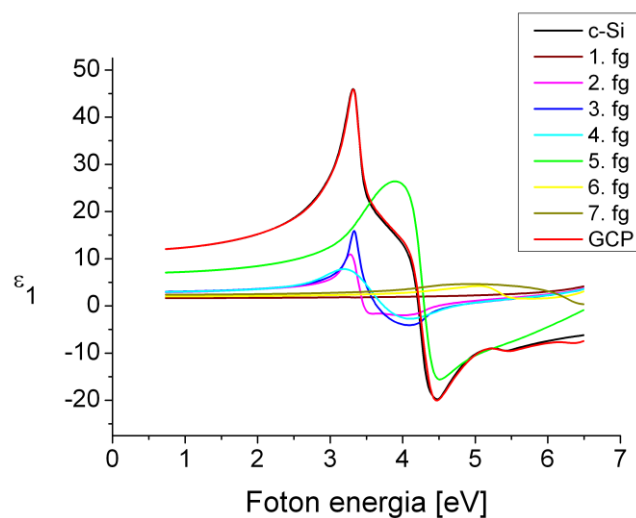
A GCP modell egyes komponensei, nevezzük őket *kritikus pontoknak*, a harmonikus oszcillátorokhoz képest általánosabb felírást tesznek lehetővé. Egy ilyen kritikus pont leírására nem a fent bemutatott paramétereket használjuk, hanem egy, a B. Johs és társai által bevezetett 12 elemből álló paraméterkészletet. A modell polinomokkal közelíti a dielektromos függvény képzetes részében található csúcokat. A modellben egy kritikus pontot *3 jellegzetes pont* definiál, melyeket polinomok kötnek össze a (2.6 ábra). A spektrum egyes részein több átlapoló (a 2.6 ábra modelljével leírt) kritikus pont is felelős lehet egy abszorpciós csúc leírásáért.



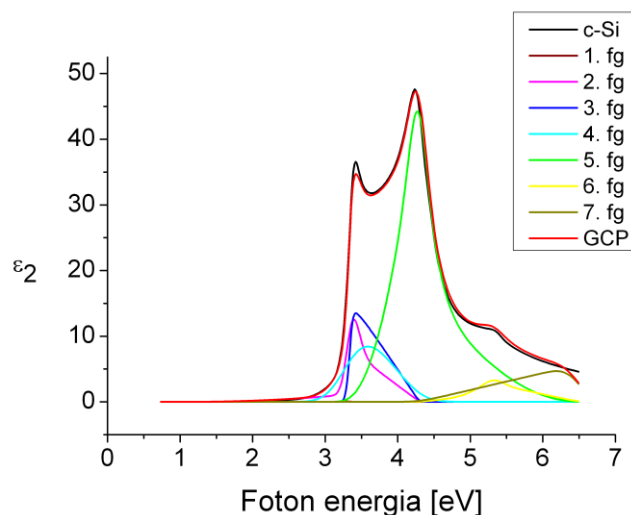
2.6 ábra: A GCP modell egy kritikus pontot leíró része, és a négy polinomból alkotott csúcs alakja (Forrás: [20]).

Egy ilyen kritikus pont definiálására a következő szabad paraméterek állnak rendelkezésre: csúcsponti energia (E_C), felső határ-energia (E_U), alsó határ-energia (E_L), amplitúdó (A), kiszélesedés (B), amplitúdó-törés ($Disc$), alsó- és felső középtételek (L_{mid} , U_{mid}), alsó- és felső közepes amplitúdók (L_{amp} , U_{amp}) végül az alsó és felső másodrendű polinom tényezőik (L_{2nd} , U_{2nd}). Ezekből származtathatóak a 2.6-os ábrán látható alsó és felső amplitúdók (A_L , A_U), az alsó- és felsőközép amplitúdók (A_{UM} , A_{LM}), az alsó- és felsőközép energiák (E_{UM} , E_{LM}) és természetesen a kritikus pontot leíró görbe.

Az UNL Nebraska Egyetem által szilícium egykristályra alkalmazott GCP modell látható a 2.7 és 2.8 ábrán. Az illesztéshez 7 kritikus pontot alkalmaztak. Viszonyításként feltüntettem az irodalomból vett egykristályos szilícium dielektromos függvény referenciát (c-Si) is.



2.7 ábra: A c-Si dielektromos függvénye valós részére illesztett GCP modell, és annak komponensei.

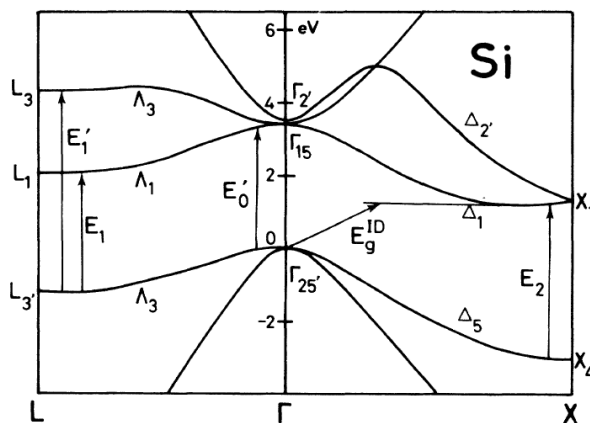


2.8 ábra: A c-Si dielektromos függvénye képzetes részére illesztett GCP modell és annak komponensei.

2.4.1.3 Adachi-féle dielektromos függvény modell

Szilárdtestfizikai számolásokból levezethető [2, 22], hogy a félvezető anyagokban a különböző elektronsáv-átmenetek milyen formában, milyen kritikus pontként mutatkoznak a dielektromos függvényben. Ezek matematikai alakja az elméletek alapján analitikus függvényekkel közelíthető. Így lehetőség van arra, hogy ismerve a vizsgált anyag sáv szerkezetét, a hozzájuk tartozó matematikai függvények segítségével próbáljuk meg a mért dielektromos függvényt leírni. Egy ilyen megközelítést alkalmaz az *Adachi-féle dielektromos függvény modell* (MDF – Model Dielectric Function) [22-24]. Bár a modell egykristályos félvezető anyagok elméletére épül, jól alkalmazható polikristályos és amorf szerkezetekre is

[25]. Amorf anyagok esetében a hosszú távú rend megszűnése miatt a sáv szerkezeti modell relevanciája megkérdőjelezhető, a kísérleti eredmények azonban azt mutatják, hogy jól illeszkedő empirikus modellként ilyen esetekben is alkalmazható ez a megközelítés.



2.9 ábra: A c-Si sáv szerkezete, illetve a főbb energia-átmenetek (Forrás: [22]).

A szilícium atom négy vegyértékkel rendelkezik. Egykristályos fázisban gyémántrács kristályszerkezetet mutat. Az sáv szerkezetében a főbb energia-átmenetek az E_0 , $E_0 + \Delta_0$, E_1 , $E_1 + \Delta_1$, E_2 , E'_1 és az E'_0 (2.9 ábra). Ezekhez az átmenetekhez különböző típusú kritikus pontok tartoznak, melyeket pedig a megfelelő analitikus függvényekkel le tudjuk írni a dielektromos függvényben. Ebben a dolgozatban az S. Adachi által a [22] munkában c-Si-re felállított függvényeket alkalmaztam. Ezek a függvények pedig a következők.

A 3,4 eV-on elhelyezkedő kétdimenziós kritikus pont (E_1 és $E_1 + \Delta_1$ energia-átmenet) leírására a következő összefüggést alkalmaztam:

$$\epsilon_{(2D)M_0, E_1}(E) = -B_1 \chi_1^{-2} \ln(1 - \chi_1^2), \quad (2.29)$$

melyben

$$\chi_1 = \frac{E + i\Gamma}{E_1}, \quad (2.30)$$

ahol B_1 az intenzitás, Γ_1 a kiszélesedési paraméter, E_1 pedig az átmenet energiája, vagyis 3,4 eV.

A 2D- M_0 gerjesztett (exciton) átmenet leírására Lorentz oszcillátort alkalmaztam:

$$\varepsilon_{\text{Exc}, E_1}(E) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n-1)!} \cdot \frac{B_{1x}}{E_1 - G/(n-1)!} \cdot \frac{1}{E - i\Gamma}, \quad (2.31)$$

ahol B_{1x} az intenzitás, G a 2D gerjesztés Rydberg energiája. Mivel a magasabb gerjesztési állapotok intenzitásai ($n \geq 2$) sokkal gyengébbek az alapállapotnál, így megtehetjük, hogy csak az $n=1$ állapotot vesszük figyelembe. Továbbá feltesszük, hogy a G Rydberg energia azonos nullával.

A körülbelül 4,3 eV-on elhelyezkedő kritikus pont (E_2 energia-átmenet) egy harmonikus oszcillátor (DHO – Damped Harmonic Oscillator) és egy két-dimenziós kritikus pont összegeként áll elő. A lecsengő harmonikus oszcillátor alakja a következő:

$$\varepsilon_{\text{DHO}, E_2}(E) = \frac{C}{(-\chi_2^2 - i\chi_2\gamma)}, \quad (2.32)$$

melyben

$$\chi_2 = \frac{E}{E_2}. \quad (2.33)$$

A fenti képletekben C a dimenziótlan intenzitás, γ a kiszélesedés, E_2 pedig az átmenet energiája, vagyis jelen esetben 4,3 eV.

A 4,3 eV-ra érvényes két-dimenziós kritikus pont függvény alakja a következő:

$$\varepsilon_{(2D)M_2, E_2}(E) = -F\chi_{2m}^{-2} \ln\left(\frac{1-\chi_{cl}^2}{1-\chi_{2m}^2}\right), \quad (2.34)$$

melyben

$$\chi_{2m} = \frac{E + i\Gamma_2}{E_2}, \quad (2.35)$$

$$\chi_{cl} = \frac{E + i\Gamma_2}{E_{cl}}, \quad (2.36)$$

ahol F az intenzitás, Γ_2 a kiszélesedés, E_{cl} az alacsony energiás levágási energia, melyről feltételezzük, hogy értéke megegyezik E_1 -gyel.

Az E_0' (~3,35 eV) és E_1' átmeneteket (5,3 eV) DHO-val vettem figyelembe, de kis amplitúdójuk miatt hatásuk általában elhanyagolható, vagy paramétereik értéke más paraméterekhez csatolható.

Az E_0 és $E_0 + \Delta_0$ átmenetek energia szempontjából az E_1 és E_2 energia-átmenetek közé esnek. Mivel ezek nagyon gyenge átmenetek, a dielektromos függvényben szinte egyáltalán nem kivehetőek, így nem vettem figyelembe a modellben.

A dielektromos függvény valós és képzetes része között fenn áll a Kramers-Kronig reláció. Mivel a mérések véges hullámhossztartományon történnek, a reláció alapján a

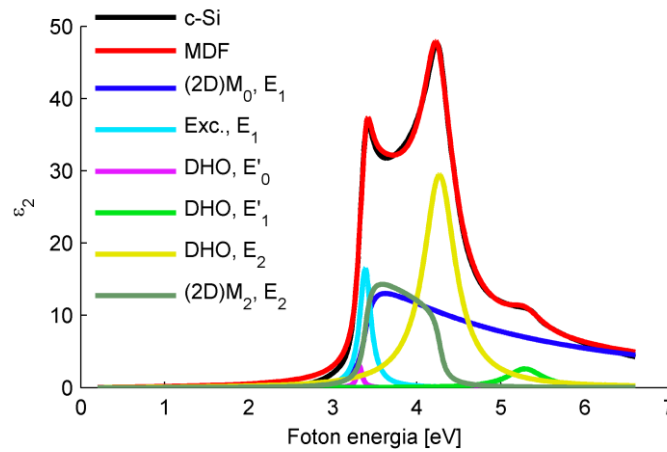
spektrum mért tartományon kívüli értékei a valós és képzetes spektrumok közötti konstans eltolásként jelennek meg a dielektromos függvényben. Ezt egy $\varepsilon_{1\infty}$ valós, konstans tag hozzáadásával vettem figyelembe.

Végül a dielektromos függvényt a különböző kritikus pontokhoz felírt függvények összegéből képezzük:

$$\varepsilon = \sum_i \varepsilon_i + \varepsilon_{1\infty} \quad , \quad (2.37)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{(2D)M_0, E_1} + \varepsilon_{Exc, E_1} + \varepsilon_{DHO, E_2} + \varepsilon_{(2D)M_2, E_2} + \varepsilon_{DHO, E'_0} + \varepsilon_{DHO, E'_1} + \varepsilon_{1\infty} \quad . \quad (2.38)$$

A c-Si dielektromos függvény képzetes részére illesztett Adachi MDF modell látható a 2.10 ábrán.



2.10 A c-Si dielektromos függvényre illesztett Adachi-féle MDF modell képzetes részének görbéi.

2.4.1.4 Effektív közeg közelítés

Amennyiben a rétegek tömbi referenciával leírható, de a fény hullámhosszánál jóval kisebb méretű komponensekből állnak, ezek dielektromos függvénye az effektív közeg közelítéssel számolható. A legegyszerűbb mód több komponens keverék dielektromos függvényének meghatározására, ha azokat a térfogatarányukkal súlyozva összeadjuk:

$$\varepsilon_{eff} = f_A \varepsilon_A + f_B \varepsilon_B + f_C \varepsilon_C \quad , \quad (2.39)$$

ahol ε_{eff} az *effektív komplex dielektromos függvény*, f_A , f_B és f_C az egyes komponensek térfogataránya, ε_A , ε_B és ε_C pedig az egyes komponensek komplex dielektromos függvénye. Ez izotróp keverékek esetén nem pontos (arra az esetre igaz, ha a fázishatárok a fény terjedési irányával párhuzamosak).

Izotróp esetben a fenténél jobb leírást ad a *Maxwell-Garnett féle effektív közeg közelítés* abban az esetben, ha feltételezünk egy közeget, mely döntően jelen van az anyagban. Ebben a mátrixban helyezkedik el legfeljebb még két komponens úgy, hogy a fázishatároknak nincs kitüntetett iránya. A keverék effektív dielektromos függvényére a következő összefüggést feltételezi az elmélet:

$$\frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_A}{\varepsilon_{\text{eff}} + 2\varepsilon_A} = f_B \frac{\varepsilon_B - \varepsilon_A}{\varepsilon_B + 2\varepsilon_A} + f_C \frac{\varepsilon_C - \varepsilon_A}{\varepsilon_C + 2\varepsilon_A}, \quad (2.40)$$

ahol ε_{eff} az *effektív komplex dielektromos függvény*. Az A komponens van döntően jelen a közegben, míg a B és C komponensek térfogataránya ehhez képest jóval kisebb. f_B és f_C az egyes komponensek térfogataránya. Az f_A -ról feltételezzük, hogy megegyezik az $1-f_B-f_C$ értékével. ε_A , ε_B és ε_C az egyes komponensek komplex dielektromos függvényei.

A legjobban elterjedt módszer a *Bruggeman-féle effektív közeg közelítés* (EMA), mely azonos módon kezeli az egyes komponenseket, vagyis nem tünteti ki egyik komponenst sem. Az effektív dielektromos függvényre a következő összefüggés áll fent:

$$f_A \frac{\varepsilon_A - \varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_A + 2\varepsilon_{\text{eff}}} + f_B \frac{\varepsilon_B - \varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_B + 2\varepsilon_{\text{eff}}} + f_C \frac{\varepsilon_C - \varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_C + 2\varepsilon_{\text{eff}}} = 0, \quad (2.41)$$

ahol ε_{eff} a *effektív komplex dielektromos függvény*, f_A , f_B és f_C az egyes komponensek térfogatszázaléka, ε_A , ε_B és ε_C pedig az egyes komponensek komplex dielektromos függvénye. A módszer hátránya, hogy három komponens esetén egy komplex harmadfokú egyenletet kell megoldani, mely igen számolásigényes, illetve az esetlegesen adódó több lehetséges megoldás közül a helyes megoldást jól kell tudni megválasztani.

2.5 Paraméterillesztés

Az iterációs eljárást a következőképp szemléltethetjük. Adott egy P dimenziós felület, ahol P a modell szabad paramétereinek számát jelöli, a felület magassága pedig az MSE értékét. Vagyis a felület minden egyes pontja egy paraméterkészletnek felel meg, mely a mi esetünkben egy adott optikai modellhez tartozik. Az iteráció során ennek a felületnek a minimumát keressük. A felületen fellelhető helyi minimumokat hívjuk *lokális minimumoknak*. Az egész felület legmélyebb pontja pedig a *globális minimum*. Két leggyakrabban alkalmazott iterációs módszer a *gradiens módszer* és a *rácskeresés módszer*.

2.5.1 Gradiens módszer

A gradiens módszer esetén az iteráció a felület egy tetszőlegesen kiválasztott pontjáról indul. Első lépésként meghatározzuk az adott pont környezetében a felület meredekségét. Majd ennek megfelelően a legmeredekebb irányba egy újabb felületi pontra mozgunk. Az iteráció ott áll meg, ahol a felületet leíró MSE érték bármely paraméterrel vett deriváltja nulla. Ezt a lépéssort követve keressük meg a felület legmélyebb pontját.

A módszer előnye, hogy gyorsan elvégezhető a művelet. A hátránya, hogy sok lokális minimum esetén a kapott megoldás nagyban függ a kiválasztott kezdeti pont helyzetétől.

2.5.2 Rácskeresés módszer

A rácskeresési módszer esetén minden egyes szabad paraméterhez hozzárendelünk egy értékkészletet. Ennek a legegyszerűbb módja, ha egy alsó és egy felső korlátot megadva meghatározunk egy tartományt, melyet adott számú azonos lépésközű pontra bontunk. A P dimenziós felszínen ezek a felosztások egy rácsot fognak képezni, innen a módszer elnevezése. Ily módon véges számú pontot jelöltünk ki a felületen, melyeknek vagy szisztematikusan sorba szedve, vagy véletlenszerűen kiválasztva kiszámoljuk a magasságait. Végül a legkisebb magasságú pontot választjuk a felület legmélyebb pontjának.

A módszer előnye, hogy jó eséllyel képes megtalálni a globális minimumot, a lokális minimumok közt. A hátránya, hogy a paraméterek számát növelve drasztikusan megnő a számítási idő.

2.5.3 Point-by-point módszer

Az ellipszometriai mérés egy adott hullámhosszon két mért adatot szolgáltat (ψ és Δ ellipszometriai szögek), melyből két ismeretlen paraméter minden hullámhosszra függetlenül és egyértelműen meghatározható a modellből. Az ismeretlen paraméternek egy kiválasztott réteg törésmutatóját és extinkciós együtthatóját megválasztva, azok a mért adatokból meghatározhatóak. Ehhez viszont a modell többi paraméterének a rögzítése is szükséges egy a valósághoz közel álló értéknél. Az illesztés során egy egyszerű iterációs lépéssorozatot hajtunk végre külön-külön, minden egyes hullámhosszra. Ezt a technikát hívjuk *Point-by-point direct inversion* (hullámhosszankénti) illesztésnek. Az illesztés lépésről lépésre történik az egyes hullámhosszokon, viszont a kiértékelő programok annyiban gyorsítják a folyamatot, és javítják a megbízhatóságot, hogy az egyes hullámhosszokon kapott eredményeket lehetőség szerint felhasználják a következő hullámhosszon végzett számításokhoz, mint kiindulási értékeket.

3 MÉRŐESZKÖZ

A dolgozatban szereplő ellipszometriai méréseket a J. A. Woollam Company által forgalmazott Woollam M-2000DI típusú eszközön végeztem.

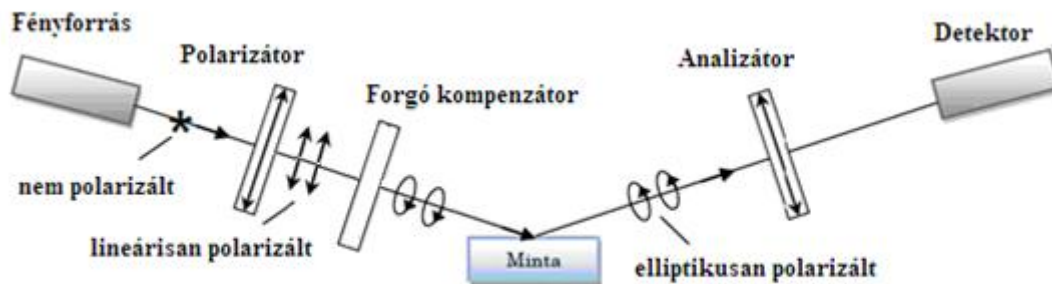
3.1 Woollam M-2000DI ellipszométer

Az eszköz forgó kompenzátoros felépítésű, ahol a kompenzátor a fényforrás oldalán helyezkedik el.



3.1 ábra: Woollam M-2000DI típusú spektroszkópiai ellipszométer.

A detektor 191 nm-től 1690 nm-ig 706 pontban méri a fény intenzitását. Ennek a széles spektrumnak az előállításáról egy deutérium lámpa, és egy halogén lámpa gondoskodik. Az eszköz reflexiós és transzmissziós üzemmódban is képes működni. A képen (3.1 ábra) látható két optikai kar együttes mozgásra képes, így módon lehetővé téve a több beesési szögű mérést. Az általam használt ellipszométer emellett egy mozgatható mintatartó asztallal, és két pár, fókuszált nyaláb előállítására alkalmas lencsével is fel volt szerelve. Az optikai elemek elrendezése a 3.2-es ábrán látható.



3.2 ábra: Forgó kompenzátoros spektroszkópiai ellipszométer sematikus vázlata.

A bal oldali optikai karban helyezkedik el sorban a fényforrás, a polarizátor és a forgó kompenzátor. Az így előállított fénynyaláb a mintáról visszaverődve az analizátoron át jut a detektorba.

A nyaláb átmérője körülbelül 2 mm*2 mm. A fókuszálló lencsék segítségével pedig 350 mikrométer illetve 250 mikrométer átmérőjű fénynyalábot van lehetőség előállítani.

A forgó kompenzátoros ellipszométerek pontossága tipikusan $5 \cdot 10^{-2}$ fok mind ψ -re, mind Δ -ra. Az ellipszometria nagyon érzékeny a felületek illetve a felületi vékonyrétegek optikai tulajdonságaira.

A ψ és Δ ellipszometriai szögek mellett egy másik reprezentációja az ellipszometriai méréseknek az N , C és S értékek, melyek a Müller mátrixos formalizmusból erednek [1]. Egy izotróp, nem depolarizáló minta esetén a Müller mátrix a következőképp épül fel:

$$M = \begin{bmatrix} 1 & -N & 0 & 0 \\ -N & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C & S \\ 0 & 0 & -S & C \end{bmatrix}, \quad (3.1)$$

ahol

$$N = \cos 2\psi, C = \sin 2\psi \cos \Delta \text{ és } S = \sin 2\psi \sin \Delta. \quad (3.2)$$

Ekkor a három elem nem független egymástól, a négyzetösszegük 1-gyel egyenlő. Ennek a reprezentációnak az előnye, hogy közvetlenebb kapcsolatban áll az ellipszométerrel valójában mért fényintenzitás-változással, illetve, hogy az értelmezési tartományuk -1 és 1 közé esik. Az ellipszometriai mérés során ugyanis a detektor fényintenzitást mér. A forgó kompenzátoros ellipszométer esetén a kompenzátor forgásából adódóan időben változik a detektor által mért intenzitás, és ennek a változásnak a Fourier analízisből határozzuk meg az N , C és S értékeket, melyből aztán a ψ és Δ értékeket származtatjuk [2].

3.2 Alkalmazott programok

3.2.1 CompleteEASE

Az ellipszométer teljes mértékben számítógépen vezérelt, melyhez a J.A. Woollam Co., Inc. cég a CompleteEASE vezérlő programot készítette, illetve mindmáig folyamatosan fejleszti. A név a Complete Easy-to-use Acquisition/Analysis Software for Spectroscopic Ellipsometry rövidítéséből ered. Tehát a program a mérések elvégzése mellett azok kiértékelésére is lehetőséget nyújt, melyhez egy felhasználóbarát felületet biztosít. A dolgozatban szereplő ellipszometriai méréseket Woollam M-2000DI ellipszométerrel és a hozzá tartozó 3.79-es verziójú CompleteEASE program segítségével végeztem el. Az optikai modellek illesztésében mind gradiens mind rácskeresési módszer használatára van mód, viszont a rácskeresést maximum 3 paraméter megadásával lehet elvégezni. Ez a sokparaméteres modellek fejlesztésében komoly hátrányt jelent, ezért a program kiértékelő részét ebben a dolgozatban nem alkalmaztam.

3.2.2 WVASE32

A WVASE32 szintén a J.A. Woollam Co., Inc. cég által fejlesztett program, mely az ellipszometriai mérések elvégzésére és kiértékelésére egyaránt alkalmas. A neve a Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry (Változtatható Szögű Spektroszkópiai Ellipszometria) for Windows 32-bit Version rövidítéséből ered. Az illesztési módszerek közt itt is megtalálhatóak a gradiens és rácskeresési módszerek, viszont itt a rácskeresés korlátlan paraméterszám mellett végezhető. Ezért a munkám során végzett optikai modellfejlesztéseket és kiértékeléseket ennek a programnak (3.386-os verzió) a segítségével végeztem el.

4 Az illesztett paraméterek érzékenységét vizsgáló iterációs technika

4.1 Bevezető

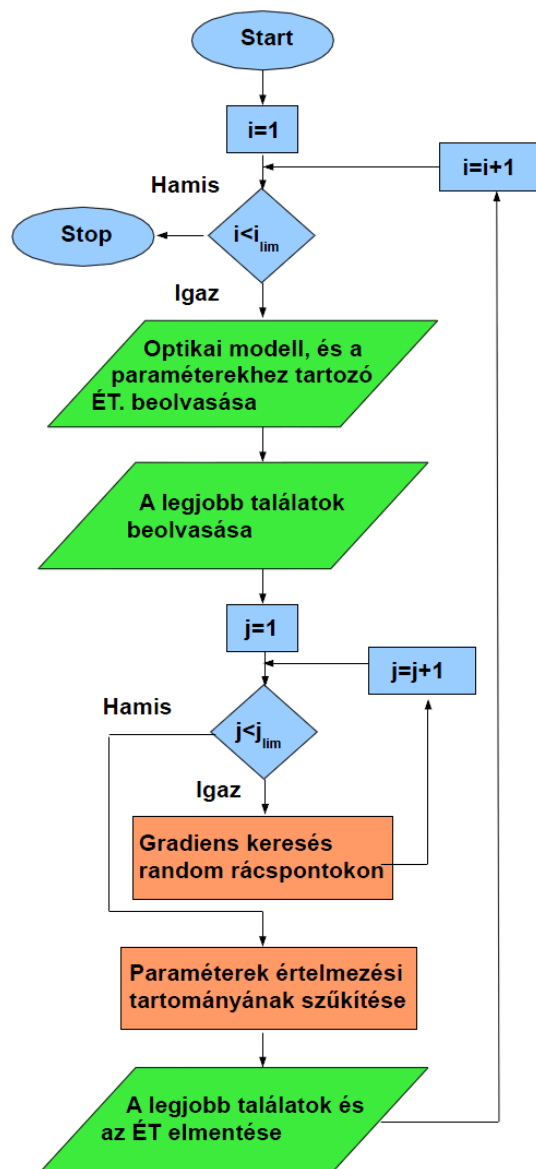
Az optikai modellek fejlesztésének egyik fontos része a globális minimum keresés, melyre a kereskedelemben kapható programok leggyakrabban a gradiens módszert és a rácskeresés módszerét kínálják. Ennek megbízhatósága és gyorsasága is drasztikusan leromlik, ha sok paraméteres optikai modellel van dolgunk. A munkám során szilícium alapú vékonyrétegszerkezetekkel foglalkoztam, ahol az adott szerkezet és az azon mért optikai tulajdonság közti összefüggéseket tanulmányoztam. Ehhez viszont olyan modellekre volt szükségem, melyek kellő részletességgel képesek leírni egy anyag dielektromos függvényét. Egy ilyen modell lehet például az S. Adachi által felállított MDF modell. A részletes modellezés viszont sok szabad paraméter használatával jár, melyhez az általam használt kiértékelő programok nyújtotta iterációs technikák lassúnak bizonyultak. Az MTA MFA intézetében rendelkezésre állt egy 128 magból álló, nagy számítási kapacitással rendelkező szerver. Így kézenfekvő volt az igény egy olyan kiértékelő program fejlesztésére, mely képes ezen a szerveren futni, és kihasználni annak kapacitását.

Tovább nehezítette a modellfejlesztést, hogy az általam használt MDF modell paramétereinek várható értékeire nézve kevés irodalmi forrás állt rendelkezésre, így egy esetleges rácskeresésnél is nagyon tág intervallumra volt szükség, mely tovább növelte a futtatási időt. Bizonyos paraméterek kevésbé, mások fokozottabban hatással voltak a szimulált spektrumokra. Ezek feltárására viszont nem volt elérhető következetes módszer az irodalomban, így a modellek egyszerűsítése bonyolult, és alapos körültekintést igényelő feladatnak bizonyult. Ezeknek a problémáknak a megoldására fejlesztettem Octave környezetben egy olyan kereső algoritmust, mely a legjobb illesztés keresése mellett az egyes paraméterek érzékenységéről is információt nyújt.

4.2 Algoritmus felépítése, működése

Olyan algoritmust fejlesztettem az illesztési folyamatokra, mely felhasználja a gradiens és rácskeresési módszert illetve egy menet közben dinamikusan változó értelmezési tartományt alkalmaz az egyes szabad paraméterekre. Az algoritmus folyamatábráját a 4.1 ábra

mutatja. Első lépésként a modell minden szabad paraméteréhez (melynek száma legyen P) meg kell határozni az alsó és felső korlátokat, amelyek közt a megoldást keressük. Ezt követően az algoritmus véletlenszerű rácskereséssel kiválaszt néhány pontot a P dimenziós rácsban, és az iterációt ezektől az értékektől elindítva a gradiens módszerrel megkeresi a legközelebbi lokális minimumot. A legjobb paraméter sorozatokat összegyűjtjük. Elegendően sokat ahhoz, hogy statisztikai következtetéseket vonhassunk le belőlük. A vizsgált rácsponatok számát (j_{lim} , 4.1 ábra), a gradiens keresés iterációjának számát, és az összegyűjtött paraméter sorozatok számát mind a futtatás előtt előre meghatározzuk.



4.1 ábra: Dinamikusán változó értelmezési tartományt (ÉT.) alkalmazó iterációs eljárás folyamatábrája.

A következő lépés a szabad paraméterek értelmezési tartományának újrhangolása azok érzékenységére alapozva. Ebben a lépésben a program kiszámolja minden egyes paraméterhez az arra összegyűjtött megoldások szórását és összehasonlítja a paraméterhez tartozó értelmezési tartomány nagyságával (vagyis az alsó és felső határ távolságával). Ha valamelyik paraméter szórása sokkal kisebb (egy számmal minősíthető ez az érték), mint a hozzá tartozó értelmezési tartomány kiterjedése, akkor azt leszűkítjük oly módon, hogy figyelembe vesszük, hova is esik a paraméter várható értéke. A szűkítés feltétele, és a szűkítés mértéke is mind a futtatás előtt rögzítésre kerül. Ezek finomhangolásával nagyban lehet befolyásolni az algoritmus futásidejét és szűkítési hatékonyságát. Megjegyzem, a szűkítés nem jelenti feltétlenül az értelmezési tartomány csökkentését. Lehetőség van akár annak a növelésére, vagy eltolására is. A munkám során viszont minden esetben felülbecsültem a kezdeti értelmezési tartományokat, és szigorúan véve szűkítést alkalmaztam. A szűkítés után az algoritmus újra kezdi a kiértékelést az iterációs lépéstől, viszont már a szűkített értelmezési tartományokkal dolgozik.

Az illesztési folyamatok során az érzékeny paraméterek értelmezési tartományai csökkeni fognak, míg az érzéketlen paraméterek megmaradnak eredeti méretükben. Ezt a kiértékelési módszert alkalmazva szisztematikusan haladhatunk a rendszer globális minimuma felé. A módszer akkor is nagyon hasznos, ha nem ismerjük pontosan az egyes paraméterek várható értékét, és így egy széles értelmezési tartomány megadására kényszerülünk.

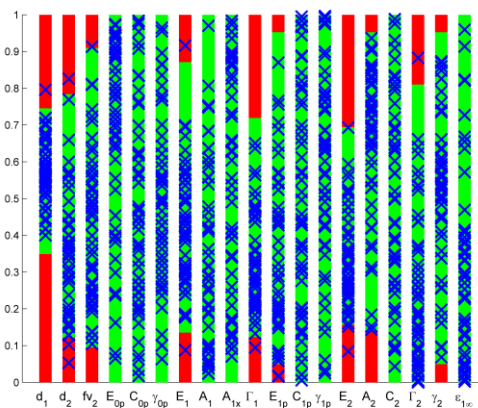
A szabad paraméterek értelmezési tartományának újrhangolása után a program a megfelelő file-okban elmenti mind az új értelmezési tartományokat, mind az újonnan összegyűjtött lokális minimumhoz tartozó megoldásokat. Majd az újabb ciklus megkezdését követően visszaolvassa őket. Ezek a file-ok egy másik processzormagon futó, ugyanilyen program számára is elérhetőek, így biztosítva a párhuzamos munkavégzést. Ezzel az algoritmus automatikusan, és könnyedén több processzoron futtatható.

Több módszer létezik a szabad paraméterek érzékenységének vizsgálatára. Ilyen például a rendszer korrelációs mátrixának vizsgálata egy adott lokális pont körül, vagy az MSE függvény grafikus ábrázolása egy kiválasztott paraméter értékének függvényében. Ezek a módszerek a ma kereskedelemben kapható kiértékelő szoftverekben már megtalálhatóak. A módszerek a P dimenziós felületen megválasztott pont tulajdonságait mutatják. Ennek a kiértékelő programnak az előnye, hogy a P dimenziós felület több pontját veszi számításba, így biztosítva azt, hogy egy általánosabb képet kapjunk az adott paraméterek érzékenységéről. Továbbá ezt az információt automatikusan felhasználja az ismétlődő rácskeresésekben,

automatikusan hangolva a vizsgált tartományt. Ez a nagyszámú paramétert tartalmazó modellek használata esetén rendkívül hasznos eljárás jelenleg hiányzik a kereskedelmi szoftverekből.

4.3 Részeredményeket bemutató grafikon

Az illesztési folyamat közben a részeredményeket egy erre alkalmasan megszerkesztett grafikonon követhetjük nyomon (4.2 ábra). A grafikonon minden egyes oszlop egy-egy szabad paramétert és a hozzá tartozó kezdeti és aktuális értelmezési tartományt mutatja. A kezdeti értelmezési tartomány minden esetben 1-re van normálva, vagyis a grafikonon a $[0, 1]$ intervallum felel meg neki. Az illesztés közben az algoritmus folyamatosan szűkíti az értelmezési tartományt, ezt hivatott szimbolizálni a piros és a zöld tartomány. A piros szakasz jelöli a levágott tartományt, míg a zöld a meglévő értelmezési tartományt. Így egy pillantás alatt leolvasható a grafikonról, hogy az általunk megadott kezdeti tartományokhoz képest mely paraméterek érzékenyek, melyek nem. Az oszlopokra helyezett kék kereszttek a keresés során aktuálisan összegyűjtött legjobb lokális minimumokat jelölik.



4.2 ábra: A változó értelmezési tartományt alkalmazó iterációs eljárás részeredményei grafikonos ábrázolásban az *NC4* minta esetén (7.2 fejezet).

4.4 MDF modell felállítása egykristályos szilíciumra

Tekintsük az Adachi által c-Si-re felállított MDF modellt (2.4.1.3 fejezet), és alkalmazzuk a J. A. Woollam Co. cég által a CompleteEASE programhoz biztosított referencia c-Si dielektromos függvényre. Ez azért is nagyon hasznos, mert a későbbiekben szilícium nanokristályos mintákra használom az MDF modellt (7. fejezet), ahol az itt kapott

eredmények felhasználásra kerülnek. Az MDF modell összesen 16 paraméterrel (1. táblázat) írja le a c-Si fázist. Ilyen nagyszámú paraméter mellett az egyszerű gradiens módszer már nem nyújt megbízható eredményt a kezdeti értéktől való erős függés miatt. Ha rácskeresést alkalmazunk, és paraméterenként mindösszesen 10 pontban vizsgálódunk, akkor a 16 dimenziós rács 10^{16} pontot fog tartalmazni, melynek csak egy nagyon kis töredékét tudjuk véges időn (pl. egy hároméves PhD perióduson) belül leszimulálni. Vagyis a rácskeresés sem vezet eredményre. A dolgozatban bemutatott algoritmust alkalmazva viszont rövid időn (néhány nap) belül el lehet jutni egy jó megoldáshoz.

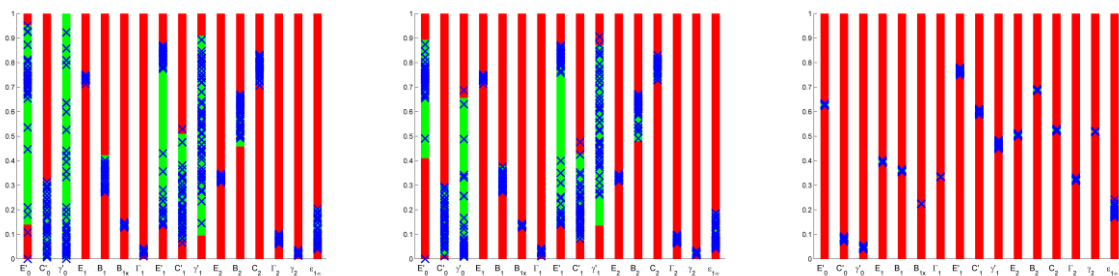
Az egyes paraméterekhez tartozó kezdeti értelmezési tartományt kellően tágra állítottam be. Ezeket úgy becsültem meg, hogy külön-külön megvizsgáltam az egyes függvények alakját, kiterjedését a paramétereik változtatásával. Több irodalmi munka is foglalkozik az MDF modellnek c-Si-re [23, 24] ill. nanokristályos szerkezetre [25, 26] való illesztésével, így arról is gondoskodtam, hogy ezen munkák által kapott eredmények beleessenek az értelmezési tartományba. Az így meghatározott értelmezési tartomány látható az 1. táblázatban.

Paraméter neve	Alsó határ	Felső határ
E_0'	3	3,5
C_0'	0,01	0,6
γ_0'	0,01	0,25
E_1	2,9	3,6
B_1	4	10
B_{1x}	0,05	15
Γ_1	0,1	0,7
E_1'	3,6	5,5
C_1'	0,001	1
γ_1'	0,001	0,2
E_2	4	4,8
B_2	0,005	5
C_2	0,5	4
Γ_2	0,01	1
γ_2	0,1	0,6
$\varepsilon_{1\infty}$	0	2,5

1. táblázat: A referencia c-Si dielektromos függvényre illesztett MDF modell paramétereinek kezdeti értelmezési tartománya.

Az illesztés során az algoritmus az 50 legjobb találatot (paraméterkombinációt) vizsgálta. Az értelmezési tartomány szűkítésének feltétele az volt, hogy az egyes paraméterek szórása kisebb, mint 22%-a legyen a hozzájuk tartozó értelmezési tartomány nagyságának. Amelyik paraméterre ez az állítás igaz volt, arra az értelmezési tartomány 10%-kal szűkült. A várhatóérték meghatározása után a 10% szűkítés az értelmezési tartomány azon határán ment végbe, mely messzebb volt a várható értéktől. Ezeket az értékeket előzetesen, több rövid futtatást kielemezve állapítottam meg. Olyan értékeket határoztam meg mind a szűkítés feltételére, mind a szűkítés mértékére, mely véges időn belül megbízható információt nyújt a modell-paraméterek érzékenységéről.

Ezekkel a kezdeti feltételekkel rácskeresést folytattam az MTA MFA ATXBlade szerverén. Az illesztésről két részeredmény és a végső állapot a lenti ábrán látható (4.3 ábra). Az első két futtatást követően a kapott eredményeket feldolgozva, új értelmezési tartományokat definiáltam, melyek annyiban különböznek az eredetitől (1. táblázat), hogy az érzékeny paraméterek tartományait, ahol azt kezdetben nagyon felülbecsültem, lecsökkentettem. Ezt követően egy hosszabb futtatást végeztem. A kapott végeredmény látható a jobb oldali grafikonon.



4.3 ábra:A c-Si-re történt illesztés három fázisa látható az idő előrehaladtával.

A keresés során kapott legjobb illesztés eredménye a következő (Ezekhez hibaszámítást nem végeztem): $E_0'=3,31$, $C_0'=0,06$, $\gamma_0'=0,021$, $E_1=3,38$, $B_1=5,71$, $B_{1x}=1,16$, $\Gamma_1=0,073$, $E_1'=5,29$, $C_1'=0,24$, $\gamma_1'=0,094$, $E_2=4,28$, $B_2=3,76$, $C_2=3,06$, $\Gamma_2=0,064$, $\gamma_2=0,105$, $\varepsilon_{1\infty}=0,085$.

Az itt bemutatott kezdeti értelmezési tartományokat és az illesztési eredményeket a 7. fejezetben felhasználtam az illesztés kezdeti feltételeinek megadásában, illetve a csatolási állandók meghatározásában.

4.5 Összegzés

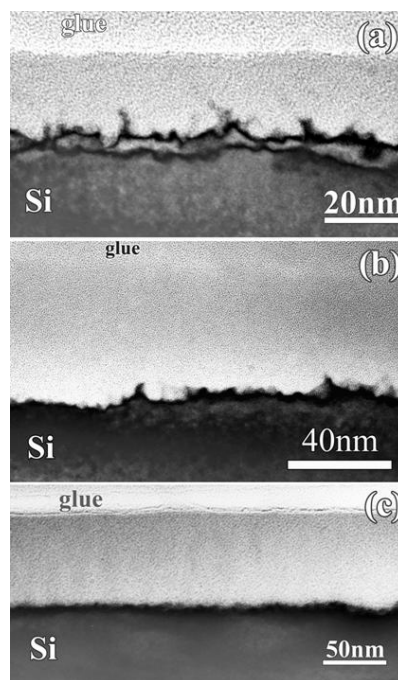
Paraméteranalizáló és -illesztő algoritmust fejlesztettem, mely felhasználja a gradiens iterációt és a rácskeresést, egyúttal a paraméterekre dinamikusan változó értelmezési tartományt alkalmaz. Az illesztés során az érzékeny paraméterekhez tartozó értelmezési tartományok csökkennek, míg az érzéketlen paramétereké állandóak maradnak. Ennek a tulajdonságnak köszönhetően a módszer alkalmas arra, hogy az összetett, sokparaméteres optikai modelleket egyszerűbbé tegyük oly módon, hogy megkeressük az érzéketlen paramétereket illetve az egymással összefüggő paramétereket és lerögzítjük, illetve csatoljuk őket. Ez az érzékenységvizsgáló módszer viszont ma még hiányzik a kereskedelemben kapható kiértékelő programokból.

5 Porózus szerkezetű nanokristályos vékonyrétegek vizsgálata

5.1 Bevezető

A porózus szerkezet lyukacsos, üreges, nagy fajlagos felületű. Kellően sűrű pórusokkal behálózott egykristályos szerkezetben az épen maradt tartományok kvázi nanokristályoknak tekinthetőek. Ily módon a nanokristályos vékonyréteg előállításának egyik módja, ha porózus vékonyréteget készítünk.

Porózus szerkezetű vékonyrétegeket az anyag fajtájától függően sokféleképpen előállíthatunk a különböző elektrolitokban történő kémiai maratástól kezdve a szol-gél technikáig. A mi esetünkben a porózus szerkezetű felületek előállítására legelterjedtebb módszert alkalmaztuk, az elektrokémiai maratást (5.1 ábra) [27-32].



5.1 ábra: Elektrokémiai maratással különböző elektrolit-koncentráció mellett előállított porózus szilícium minták keresztvékonyított transzmissziós elektronmikroszkópos felvételei [55].

A porózus szilícium sávszerkezete, így fizikai, kémiai tulajdonságai jelentősen eltérnek a c-Si-től. Ez a szerkezet pedig a félvezetőiparon és napelemtechnológián túl számos más területen is, mint például a gyógyszeripar, az optika és a szenzorika új alkalmazási lehetőségeket teremt [33-35]. A porozitás mértéke, jellege megmutatkozik az abszorpció

csúcsok kiszélesedésében, illetve azok eltolódásában. Számos kísérleti eredmény [32, 36-41] és elméleti számítás található az irodalomban ezeknek a tulajdonságoknak a megértésére és leírására [42-44]. A sajátos tulajdonságokat döntően két folyamat, a megnövekedett elektronszóródás gyakoriság a szemcse határfelületein („élettartam” kiszélesedés [45, 46]) illetve a kvantum bezártság hatásának tulajdoníthatjuk [42].

A nanokristályos félvezetők fizikai tulajdonságainak ellipszometriai vizsgálata nagy múltra tekint vissza és máig intenzíven kutatott terület [28, 32, 47-53]. Egyik lehetséges mód a porózus szerkezet modellezésére, ha homogén keveréket állítunk össze a c-Si fázisból és üreg komponensből az EMA segítségével [28, 48-50, 52]. Ez a modell már alkalmas a minta szerkezetéről, felületi és határfelületi érdességéről és porozitásáról információkat nyújtani. A következő lépés a dielektromos függvények paraméteres leírása, felhasználva a kritikus pontokra épülő modellt.

Ebben a munkában különböző áramerősség mellett elektrokémiai maratással előállított nanokristályos anyagokat, porózus szilíciumot vizsgáltam spektroszkópiai ellipszometriával. A célom az irodalomban megtalálható optikai modellek továbbfejlesztése és új anyagrendszerre való alkalmazása volt. Az új modellek alkalmasak arra, hogy az új vagy az eddigieknél megbízhatóbb módon gyűjtsék információt a minták szerkezetéről, összetételéről, porozitásáról és szemcseméretéről. Az optikai modelljeimben EMA-t használtam a komponensek összekeverésére, a porózus szilícium dielektromos függvényének leírására pedig elsőként alkalmaztam a Herzinger-Johs-féle úgynevezett „Generalized Critical Point” (GCP) modellt [3, 20].

5.2 Minták előállítása

Az elektrokémiai maratás során a mintadarabot, aminek a felszínét porózussá akarjuk tenni, erős savba helyezzük, és a rendszeren átvezetett elektromos árammal serkentjük a marási folyamatot. Ilyenkor döntően két folyamat játszódik le a felszínen, melyek meghatározzák a kapott minta minőségét. Egyrészt porózus szerkezet képződik, mely időben egyre mélyebbre hatol a mintában. Másrészről pedig a felszínen *elektrolitikus polírozás* játszódik le, mely eredményeképp a minta közvetlen felszíne leoldódik, ezáltal a porózus tartomány vastagsága csökken a mintában. A két folyamat nagyban függ a mintakészítés körülményeitől, mint pl. a megválasztott sav oldat összetétele, az áram jelalakja, idő, hőmérséklet stb. Ezen körülmények hatásának ismeretében különböző porozitású minták előállítása válik lehetővé ezzel az egyszerű módszerrel [28, 29, 32, 54].

A porozitás vizsgálatához az ANNA JRA6 projekten belül az IMEL partner-kutatóintézet egy 6 mintából álló mintasorozatot állított elő elektrokémiai maratás útján. A mintakészítéskor arra törekedtünk, hogy különböző szerkezetű és porozitású mintákat állítsanak elő, azonos vastagság mellett, mert a szerkezetfüggő optikai tulajdonságokat szeretnénk volna meghatározni. Azonos vastagság előállítása a fény nagymértékben hullámhosszfüggő behatolási mélysége miatt volt fontos. Hordozónak bórral adalékolt, (1-2 Ωcm fajlagos ellenállású), p típusú, (100) orientáltságú szilíciumot használtak. Az elektrolit oldat 38 tömegszázalékos hidrogén-fluorid (HF) oldatból állt, melyet HF és etanol keverékéből állítottak elő. A maratás adott áramimpulzus mellett történt, különböző áramsűrűségek mellett 130 mA/cm²-től 390 mA/cm²-ig (2. táblázat). Az anodizációs időt úgy állították be, hogy a mintákon közel azonosan, 100 nm vastagságban képződjön a réteg [55, 56].

Minta neve	Áramsűrűség [mA/cm ²]	Maratási idő [ms]
PS130	130	1100
PS160	160	1000
PS200	200	900
PS260	260	700
PS310	310	600
PS390	390	400

2. táblázat: Az elektrokémiai maratással előállított porózus szilícium mintasorozat elemeinek adatai.

A mintákat jellemző nanokristályok mérete az IMEL által vértett transzmissziós elektron mikroszkópos vizsgálatok alapján 10 nm-től 3 nm-ig változik [55] a 130 mA/cm²-től 390 mA/cm²-ig terjedő áramsűrűség tartományban.

5.3 Optikai modellalkotás

A porózus szilícium szerkezetét legegyszerűbben két komponens, c-Si és üregek keverékeként tudjuk leírni [32]. A szerkezet mélységbeli változását több alréteg bevezetésével [57-59], vagy folytonosan változó (graded) rétegek bevezetésével [28] vizsgálhatjuk. Az így megalkotott modellek már alkalmasak a minta szerkezetéről, felületi és határfelületi érdekességéről és porozitásáról információkat nyújtani. Mivel a minta részben

nanokristályokból áll, így azt a c-Si helyett vagy mellett még pontosabban le lehet írni amorf szilícium (a-si) vagy finomszemcsés szilícium (nc-Si) komponensek hozzáadásával [58-60]. Ha pedig az elektronsáv-szerkezetben levő finom változásokat kívánjuk megfigyelni, akkor egy erre alkalmas, a dielektromos függvényt paraméteresen leíró modellt alkalmazhatunk, mint például az Adachi-féle MDF modellt [25, 61].

A porózus szerkezeteket leíró optikai modellek fejlesztésében két megközelítést alkalmaztam. Egyrészt az irodalomban ismert törésmutatójú anyagokból építkezve alkottam optikai modellt, másrészt pedig a minta szilícium komponenséhez tartozó dielektromos függvény alakját írtam le GCP parametrikus modell segítségével.

5.3.1 Ismert fázisokra épülő optikai modell

Az alap eljárás, melyet gyakran alkalmaznak porózus szerkezetek jellemzésére az, hogy a tömbi anyaghoz üreg komponenszt kevernek az EMA segítségével [58, 60]. A porózus szilícium effektív dielektromos függvényének meghatározását c-Si referencia dielektromos függvény és üreg ($\epsilon=1$ minden hullámhosszra) felhasználásával végeztem el. A porozitás mértékének mélységbeli változását kívántam megvizsgálni, így a lehető legtöbb, szám szerint 3 alréteggel írtam le a porózus szerkezetet (5.2. ábra).



5.2. ábra: A porózus szerkezetet leíró háromréteges optikai modell.

Egy újabb alréteg bevezetésével az illesztés minősége csak egy kicsit javult, viszont több, hasonló minőségű lokális minimum megjelent, melyből a megfelelő globális minimum kiválasztása megbízhatatlanná vált. Az előállítási technikából adódóan a mintákat felületi és határfelületi érdesség jellemezte, melyeket az adott határfelület két oldalán levő közegek 50-50%-os keverékéből képzett új réteggel lehet modellezni. Esetemben ezeket a rétegeket

mégse építettem be a modellbe, mert az tovább növelte volna a paraméterek közti korrelációt, és amennyiben valamely felületi érdesség mégis nagy súlyban jelent meg a minta optikai válaszában, úgy az eredeti modell megfelelő alrétegével még mindig le lehetett írni azt. Tehát az így felépített optikai modell állt egyrészt a c-Si hordozóból, továbbá három EMA rétegből.

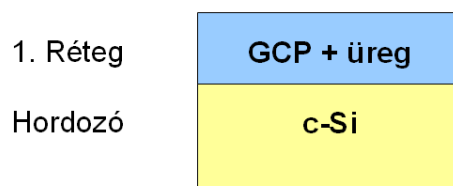
5.3.2 A dielektromos függvényt paraméteresen leíró optikai modell

Amennyiben a porózus szilícium kisméretű nanokristályokat (ez lényegében a marás után épen maradó vázszerkezet falvastagságának felel meg) tartalmaz, a kialakuló szerkezetek többségére nem kapunk megfelelő illeszkedést c-Si és üreg komponensek EMA keverékével. Ennek oka az, hogy a méreteffektus (kvantumbezártság) és a megnövekedett felületi hatások miatt a dielektromos függvény alakja a kritikus pontok környezetében bonyolult módon változik meg, amit a fenti rögzített irodalmi referencia törésmutatók kombinációja nem tud tökéletesen leírni [61]. Ezért új módszert dolgoztam ki, mely kombinálja az EMA modellt a dielektromos függvényt parametrizáló GCP módszerrel (2.4.1.2 fejezet).

Első lépésként egy egyszerű egyréteges optikai modellt állítottam fel, mely c-Si hordozóból, és egy EMA rétegből áll (5.3. ábra). Az EMA rétegbe pedig c-Si referencia fázist kevertem üreggel. Ez a modell alkalmas egy közelítő vastagságot és üreg térfogatszázalékot adni a szerkezetről.



5.3. ábra: Alap optikai modell.

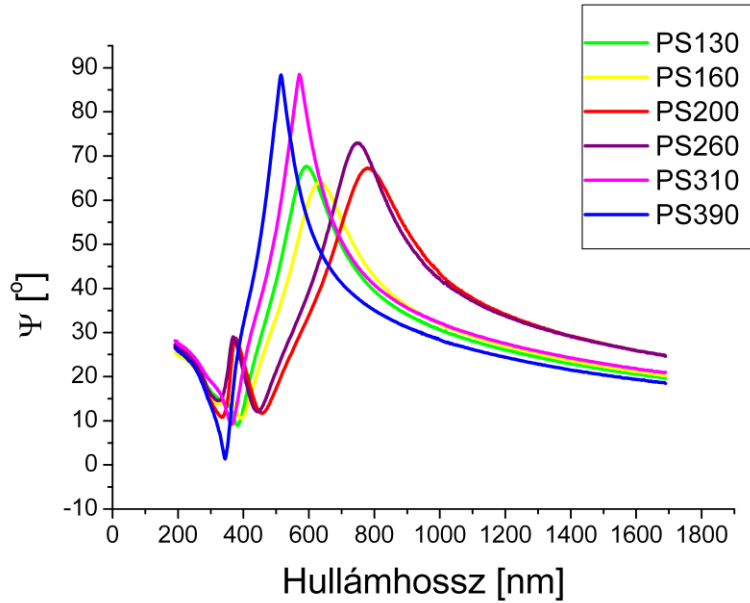


5.4. ábra: Optikai modell GCP komponens beépítésével.

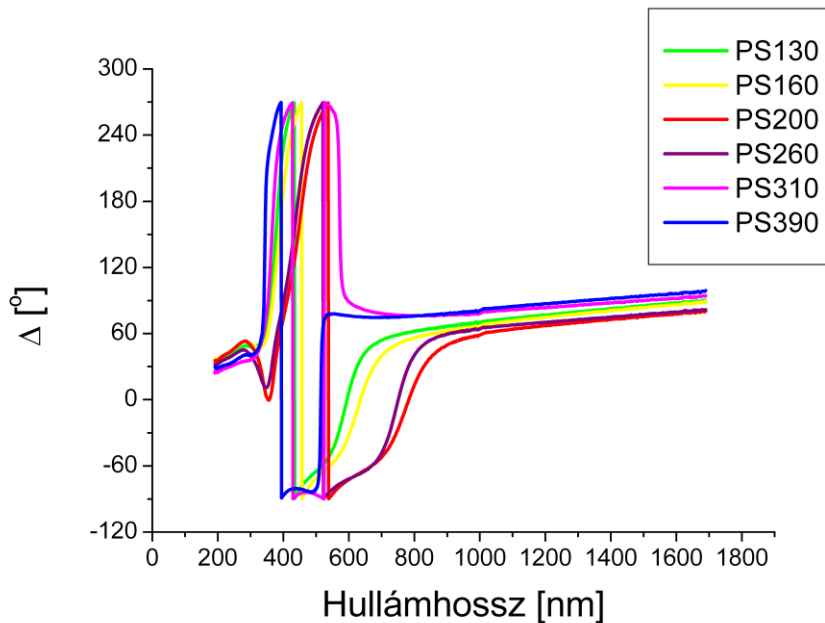
Következő lépésként az EMA-ban szereplő c-Si fázist lecseréltem a GCP-re (5.4. ábra). A GCP, ahogy már a korábbi fejezetben szó volt róla (2.4.1.2 fejezet), felépítését tekintve néhány *jellegzetes pontból* épül fel, melyek az őket összekötő polinomok kontrolpontjaiként szolgálnak. Az így kapott függvények nem pontosan oszcillátorok, hanem a valós dielektromos függvények polinom alakú közelítései. A c-Si irodalomban megtalálható referencia dielektromos függvényét vettem alapul, hogy meghatározzam a GCP paraméterek kezdeti értékeit. Megkerestem az érzékeny paramétereket oly módon, hogy összehasonlítottam a porózus szilíciumra és a c-Si-ra kapott értékeket. Végül az eredetileg hét függvényből álló GCP modellből a három legérzékenyebb függvényt kiválasztottam. Azért csak hármat választottam ki, mert még több függvény bevezetésével nem javult szignifikánsan az illesztés minősége, viszont megnőtt a paraméterek közti korreláció. Végül azt a három függvényt használtam, melyek energiaértékei rendre 3,3471 eV, 3,3471 eV és 4,3015 eV. Tehát az első két függvény együtt írja le a c-Si E_1 (3,3 eV)-es abszorpciós csúcsát, míg a harmadik függvény az E_2 (4,3 eV) abszorpciós csúcsért felel. Hogy elkerüljem az illesztés során a hibás eredményeket, lokális minimumokat, mintáról mintára haladtam az illesztés során, és mindig a megelőző illesztési eredményeket használtam fel a következő keresésben.

5.4 Porózus szerkezet mért tulajdonságai

A mintasorozaton 70 fokos beesési szög mellett elvégzett ellipszometriai mérések eredményei az alábbi két ábrán láthatók (5.5 ábra és 5.6 ábra).

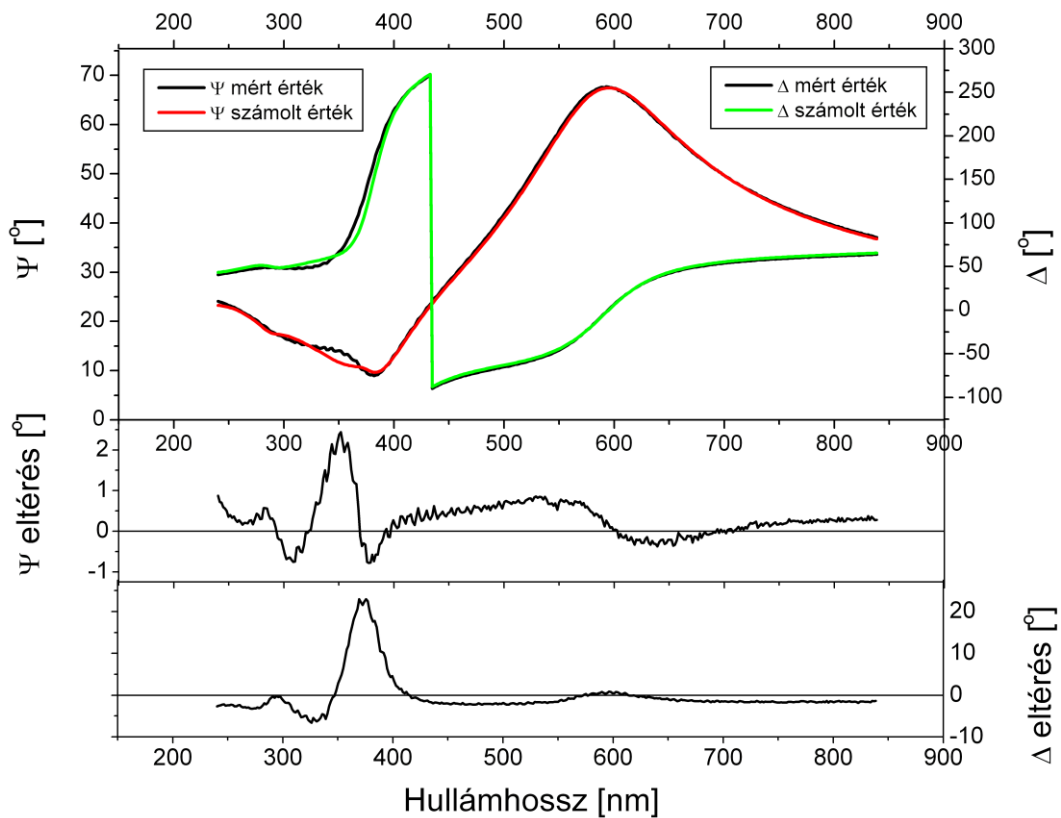


5.5 ábra: A porózus szilícium mintasorozaton mért ψ ellipszometriai szög spektrumai.



5.6 ábra: A porózus szilícium mintasorozaton mért Δ ellipszometriai szög spektrumai.

A mért spektrumokra illesztve a háromréteges EMA modellt (lásd 5.2. ábra), a kapott eredményeket a 3. táblázatban foglaltam össze. Az illesztést 240 nm-től 840 nm-ig terjedő hullámhossztartományon végeztem el a ψ és Δ értékekre egyaránt. Egy ilyen illesztett görbe képe látható az 5.7 ábrán a *PS130*-as minta esetén.



5.7 ábra: PS130-as mintán mért ellipszometriai szögek spektrumai és a rájuk illesztett háromrétegű EMA modell görbéi a hullámhossz függvényében. Alul az illesztett modell eltérése látható ψ és Δ szögben.

Minta neve	1. Réteg		2. Réteg		3. Réteg		Teljes vastagság	Porozitás
	d[nm]	c-Si[%]	d[nm]	c-Si[%]	d[nm]	c-Si[%]	d[nm]	[%]
PS130	13,3 ± 0,3	59	96,5 ± 0,9	30	6,3 ± 0,9	25	116 ± 2	67
PS160	12,6 ± 0,3	64	105,1 ± 8,6	32	2,3 ± 8,7	30	120 ± 12	69
PS200	15,2 ± 0,9	48	133,7 ± 1,5	31	2,8 ± 1	24	152 ± 2	68
PS260	19,1 ± 1,2	42	128,5 ± 1,5	29	5,3 ± 0,7	21	153 ± 2	70
PS310	32,7 ± 1,5	30	95,2 ± 1,2	23	5,4 ± 0,9	17	133 ± 2	75
PS390	5,0 ± 0,9	58	41,1 ± 2,6	27	68,1 ± 3	24	114 ± 4	73

3. táblázat: A porózus szilícium mintákra illesztett 3 EMA rétegű optikai modell paraméterei. d az adott réteg vastagságát, $c\text{-Si}[\%]$ az egykristályos szilícium komponens térfogatszázalékát jelöli az adott rétegben. Az illesztések során az MSE értékei 10 és 25 közé estek. A térfogatszázalékok hibáira kevesebb, mint 3%-ot kaptunk.

A porózus szerkezet teljes vastagságának meghatározására a következő összefüggést alkalmaztam:

$$d_{\text{teljes}} = d_{1.\text{réteg}} + d_{2.\text{réteg}} + d_{3.\text{réteg}} / 2. \quad (5.1)$$

Az illesztésből kapott eredményekből jól látható, hogy a 3. réteget alacsony vastagság és magas porozitás jellemzi, vagyis az a minta felületi érdességét írja le. Ezért ez a réteg a teljes vastagságban $\frac{1}{2}$ részben vesz részt. A PS390-es minta esetén a 3. réteg vastagsága és a hozzá tartozó c-Si érték is jól mutatja, hogy az nem a felületi érdességet adja meg, hanem a porózus szerkezet egy döntő hányadát. Így ott a 3. réteg teljes egészében a réteg részét képezi. A minták mélységbeli inhomogenitásából és az optikai modell sajátosságából adódóan jöhetett ki ilyen eredmény. Ez annyit jelent, hogy matematikailag jobb illesztést adott ebben az esetben az a megoldás, mely a porózus szerkezet enyhe inhomogén jellegét írja le, mint az, mely homogénnek feltételezi a porózus szerkezetet, és főlé azzal optikai kontrasztban álló felületi réteget helyez. Más szavakkal úgy is értelmezhető a jelenség, hogy a réteg mélységében nagyobb optikai kontraszttal rendelkező határréteg található, mint a felület közelében a feltételezett érdesség réteg határán.

A minta porozitását a porózus szerkezet üregtartalmával jellemeztem, így azt a következő képlet alapján határoztam meg:

$$f_{\text{porozitás}} = \left(f_{\text{üreg},1.\text{réteg}} \cdot d_{1.\text{réteg}} + f_{\text{üreg},2.\text{réteg}} \cdot d_{2.\text{réteg}} + f_{\text{üreg},3.\text{réteg}} \cdot d_{3.\text{réteg}} \right) / \left(d_{1.\text{réteg}} + d_{2.\text{réteg}} + d_{3.\text{réteg}} \right) \quad (5.2)$$

ahol $f_{\text{üreg},i.\text{réteg}}$ az i . réteg üreg térfogatszázalékát jelöli.

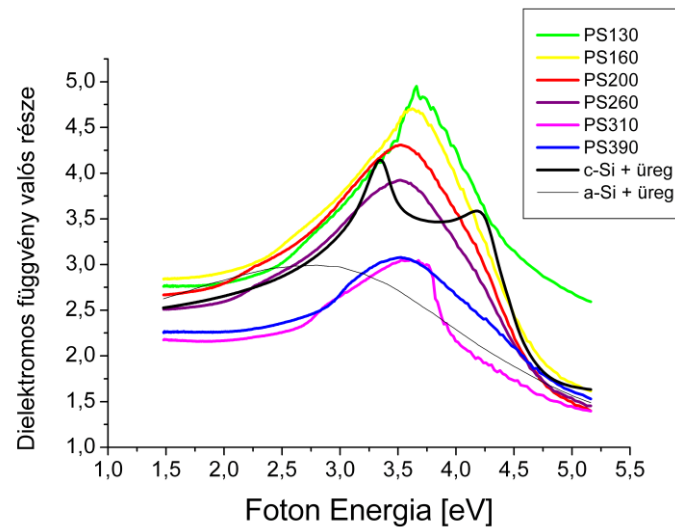
Az illesztésekből kapott eredményekből megállapítható, hogy az üreg térfogataránya minden esetben csökken a mélység függvényében. Kis felületi és határfelületi érdesség jellemzi a mintákat. A növekvő áramerősség mellett növekvő porozitást állapíthatunk meg, mely egyúttal a hasonló morfológia miatt csökkenő szemcseméretet is jelent, amit korábban, az IMEL partnerintézet által végzett transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálat is megerősített [55]. A szerkezetek teljes vastagságai közel állnak a névleges, 100 nm-es értékhez.

5.5 A dielektromos függvény alakja

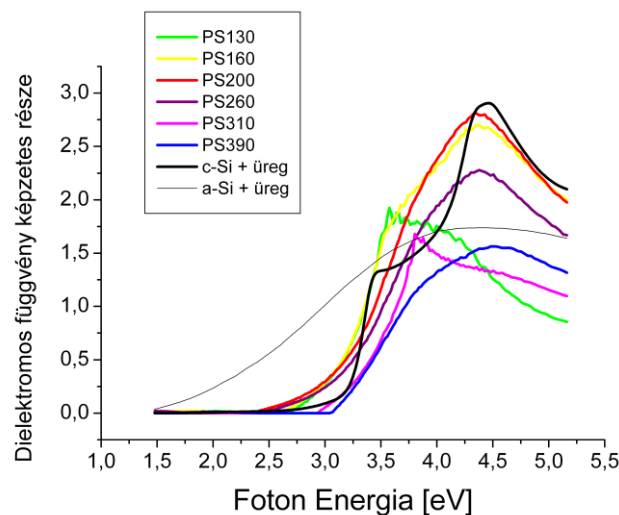
A porózus szilícium szerkezetre felírt alap optikai modell egy rétegeként kezeli a porózus szerkezetet (5.3. ábra). Így felhasználva a hullámhosszankénti (point-by-point) illesztés módszerét (2.5.3 fejezet) meg tudjuk határozni ennek a rétegnek az optikai tulajdonságát. Ehhez viszont a modell többi paraméterének a rögzítése is szükséges egy a valósághoz közel álló értéken.

Ennek megfelelően első lépésként az alap modellt (5.3. ábra) oly módon illesztettem az ellipszometriai szögek spektrumjaira, hogy a szilícium fázis helyére c-Si referenciát

helyeztem, és az EMA réteg vastagságára, ill. az üregek térfogatszázalékára illesztettem. Második lépésként, rögzítve az előbb kapott vastagság értéket, a kevert réteg optikai törésmutatójára és elnyelődési tényezőjére illesztettem. Végül a vastagság finomhangolásával tovább finomítottam a modelletem felhasználva azt a félvezető anyagokra jellemző tulajdonságot, hogy a dielektromos függvényük képzetes része ideális esetben a nullához kell tartson a sávélvtől az alacsonyabb foton energiák felé haladva [47]. Az így kapott dielektromos függvények valós és képzetes részeit mutatja az 5.8 ábra és 5.9 ábra.



5.8 ábra: A porózus szerkezetet reprezentáló réteg dielektromos függvényének valós része. Összehasonlításképp egy 30%-ban c-Si fázis és 70%-ban üreg EMA keverékének szimulált dielektromos függvénye („c-Si + üreg”) illetve egy 30%-ban a-Si fázis és 70%-ban üreg keverékének szimulált dielektromos függvénye („a-Si + üreg”) is fel van tüntetve a grafikonon.



5.9 ábra: A porózus szerkezetet reprezentáló réteg dielektromos függvényének képzetes része.

Összehasonlításképp egy 30%-ban c-Si fázis és 70%-ban üreg EMA keverékének szimulált dielektromos függvénye („c-Si + üreg”) illetve egy 30%-ban a-Si fázis és 70%-ban üreg keverékének szimulált dielektromos függvénye („a-Si + üreg”) is fel van tüntetve a grafikonon.

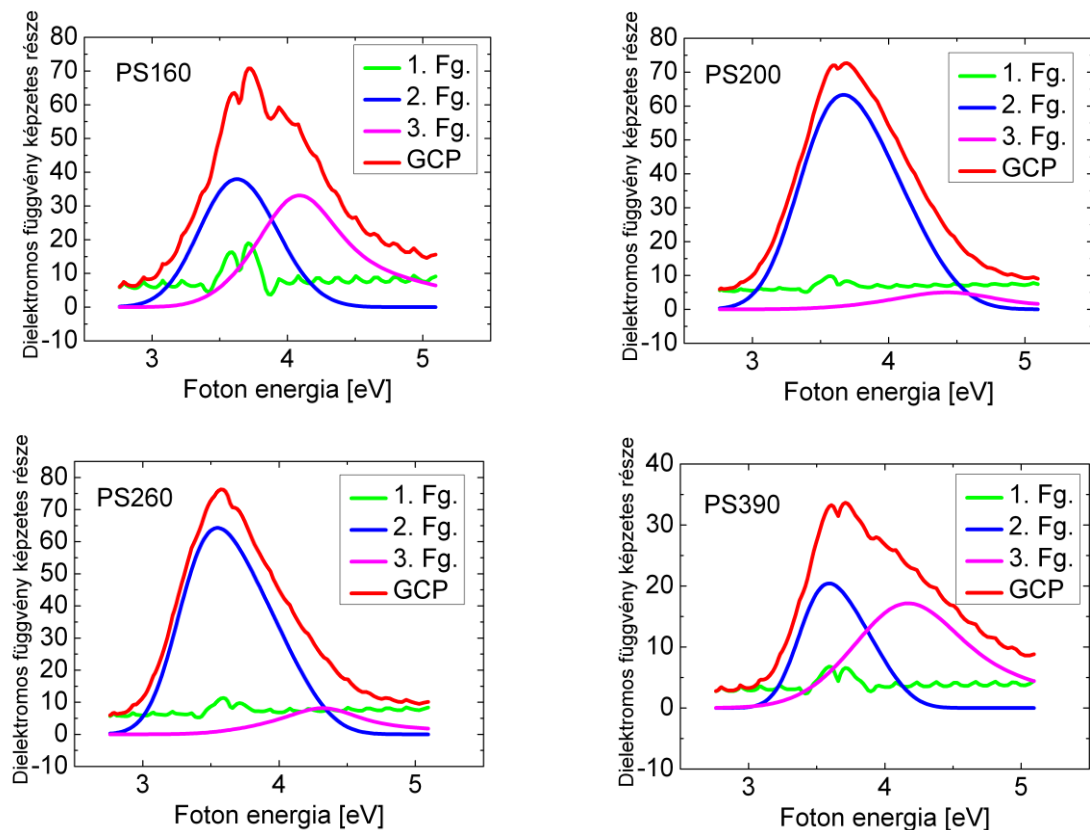
A porózus szerkezetre kapott dielektromos függvényeken megfigyelhető, hogy a c-Si-re jellemző két csúcs egy csúccsá olvadt össze. A dielektromos függvényeket közös grafikonon ábrázolva azok szisztematikus kiszélesedést mutatnak az áramerősség növekedésével. Két fő tulajdonsága van a dielektromos függvénynek, ami összefügg az áramsűrűséggel. Egyrészt a csökkenő amplitúdó, mely a növekvő porozitásnak köszönhető, másrészt a csúcsok kiszélesedése, mely pedig a szemcsehatárok mennyiségének növekedésére illetve a szemcseméretnek csökkenésére utal. Jellegükben a *PS130*-as és *PS310*-es minták lényegesen eltérnek a sorozat többi mintájától, mely a dielektromos függvény képzetes részében jól látható (5.9 ábra). Ez adódhat abból, hogy mélységbeli inhomogenitás jellemzi őket, így az egy réteggel való leírásuk ilyen hibás eredményhez vezet. De adódhat abból is, hogy az itt alkalmazott hordozó eltérő tulajdonságokkal rendelkező adalékanyag koncentráció tekintetében [32]. Ettől függetlenül ezek az eredmények is nagyon értékesek, hogy egyben lássuk az adott optikai modell előnyeit és korlátait is.

Felhasználva a GCP komponenst tartalmazó optikai modellt (5.4. ábra), lehetőség nyílik a dielektromos függvényt paraméteresen leírni. A GCP-t három függvényből felépítve, és felhasználva az alap modell (5.3. ábra) által nyújtott vastagság és üreg térfogatszázalék értékeket, az illesztés eredményeit a 4. táblázatban összesítettem.

Minta	PS160	PS200	PS260	PS390	c-Si + 70% üreg
üreg [%]	70 ± 0,3	71,2 ± 0,1	72,9 ± 0,2	73 ± 0,3	70,3 ± 0,1
Am2	902 ± 6%	445,6 ± 4%	560 ± 5%	367 ± 10%	253 ± 5%
Br2	5962 ± <1%	5940 ± <1%	5977 ± <1%	5963 ± <1%	5982 ± <1%
En2	3,65 ± <1%	3,62 ± <1%	3,65 ± <1%	3,65 ± <1%	3,67 ± <1%
Am3	62,8 ± 14%	82,2 ± 4%	80 ± 5%	25,4 ± 13%	31,2 ± 4%
Br3	269 ± 6%	266 ± 2%	221 ± 5%	173 ± 8%	77,8 ± 5%
En3	3,45 ± <1%	3,4 ± 4%	3,29 ± <1%	3,41 ± <1%	3,3 ± <1%
Am5	86,3 ± 8%	13,1 ± 23%	18,8 ± 22%	52 ± 11%	86 ± 2%
Br5	223 ± 11%	284 ± 27%	193 ± 22%	329 ± 7%	112 ± 5%
En5	4,1 ± <1%	4,5 ± 1%	4,36 ± 1%	4,18 ± 2%	4,29 ± <1%
MSE	31	10	16	19	12

4. táblázat: Különböző áramerősségek mellett előállított porózus szilícium mintákra felállított optikai modell illesztett értékei. Az optikai modell a GCP és üreg komponenseket használó EMA modell (5.4. ábra). A kiértékelés 240 nm-től 840 nm-ig terjedő hullámhossztartományon történt.

A kapott három függvény, és az azok összegéből képzett GCP dielektromos függvény képzetes része látható a lenti grafikonokon (5.10 ábra).



5.10 ábra: A porózus minták dielektromos függvény képzetes részére meghatározott GCP modell, és a hozzá tartozó három függvény.

A kapott függvényekből jól látható, hogy a fő csúcsot bizonyos minták esetében egy függvény, másoknál döntően két függvény írja le. A *PS160*-as minta esetén, mely a legkevésbé porózus minta, két közel azonos méretű függvény írja le a dielektromos függvényben kapott csúcsot. Ez az eredmény utal arra, hogy még nem olvadt össze teljesen a két csúcs, mely az egykristály fázisra jellemző. A *PS200*-as és *PS260*-as minták esetén döntően egy függvény van jelen, míg a *PS390*-es esetén, ahol a leglaposabb a csúcs, megint két függvény adja a legjobb illesztést. Mind a 4 minta esetében az első függvény kiszélesedésére nagyon nagy érték adódott, mely így egy teljesen ellaposodott, kvázi konstans függvényként van jelen. Ez abból adódik, hogy az illesztés a dielektromos függvény mind valós, mind képzetes részére történik, és mivel a modell nem tartalmazott további konstans tagot a dielektromos függvény Kramers-Kronig helyes leírására, az első függvény vette át ezt a szerepet. A referenciáfázisok keverékének leírásában nem mutatkozott meg ez a szélsőséges eredmény (mivel ott karakteres csúcsok jellemezték a dielektromos függvényt), ezért

maradtam ennél a modellenél. Az optikai modell további fejlesztésénél viszont érdemes lehet megvizsgálni, miképp módosul a modell stabilitása, és illesztés minősége, és a kapott eredmények, ha az első függvényt egy valós szabad paraméterrel helyettesítjük. Az eredmények jól mutatják, hogy a dielektromos függvény összetett módon változik a porozitás függvényében. Az általam használt modellben egy-egy paraméterre tendenciákat nehéz lenne felállítani ily kevés mintaszám esetén, viszont az jól látható, hogy az ellipszometria érzékeny a porozitásra, és a kapott függvényeket együtt kezelve megfigyelhető a csökkenő amplitúdó, és a növekvő kiszélesedés, mely összhangban van a növekvő porozitással (csökkenő optikai sűrűség, lásd 3. táblázat) vagyis a csökkenő szemcsemérettel [25].

5.6 Összegzés

Különböző áramerősség mellett elektrokémiai maratással előállított nanokristályos porózus szilíciumot vizsgáltam spektroszkópiai ellipszometriával. A porozitás mértékét, annak mélységbeli változását többréteges, c-Si-t és üreget tartalmazó modellel vizsgáltam és határoztam meg.

A porózus szilícium dielektromos függvényét a GCP modellel paraméteresen leírtam. Az eredmények azt mutatják, hogy az ellipszometria által meghatározott optikai tulajdonságokat megfelelő kalibrációs módszerekkel (pl. transzmissziós elektronmikroszkópia - TEM) összevetve az ellipszometria képes a szemcseméretéről egyaránt minőségi és mennyiségi információt szolgáltatni.

6 Szerkezetváltozás nanokristályos multirétegekben hőkezelés hatására

6.1 Bevezető

Kétségtelen tény, hogy a szilícium a legfontosabb félvezető anyag a mikrotechnológiában. Azonban indirekt tiltott sávjának és gyenge fénykibocsátó képességének köszönhetően csak korlátozottan alkalmas opto-elektronikai eszközök készítésére. Canham 1990-ben porózus szilíciumon kimutatta annak fotolumineszcens képességét [62], mellyel nagy lendületet kapott a szilícium alapú fényemittáló anyagok kutatása. A porózus szilíciumnak viszont megvolt az a hátránya, hogy rossz mechanikai és kémiai tulajdonságokkal bír. Ezért az elmúlt 10 évben szilícium alapú, de stabil szerkezetek felé terelődött a kutatások iránya, melynek célja a teljesen szilícium alapokra épülő optikai áramkörök létrehozása.

A szilícium oxidját széles körben használják a mikroelektronikában, mint köztes dielektromos réteg, passzíváló réteg, és litográfiai maszk. Szintén megtalálható az integrált optika területén is, ahol az oxid sztöchiometrikus összetétele és törésmutatója közti kapcsolat lehetővé teszi a speciális hullámvezető eszközök kiépítését.

A szilícium-dioxidba ágyazott szilícium nanokristályok egyre nagyobb figyelmet kaptak, mivel kimutatták, hogy ezek is fotolumineszcens tulajdonságot mutatnak [63, 64], ráadásul a porózus szilíciummal szemben mechanikailag ellenállóbb szerkezettel rendelkeznek. Alkalmazási lehetőséget kínálnak a harmadik generációs tandem napelemeknél [65], fénykibocsátó diódáknál [66, 67], illetve a szilícium alapú lézereknél [68].

Szilícium nanokristályokat elő tudunk állítani, ha szilíciumban gazdag szilícium-oxid (SRO) réteget magas hőmérsékleten hőkezelünk. Ekkor a (sztöchiometrikus arányhoz képest) többlet szilícium atomok összerendeződnek és egykristállyá szerveződnek.

Mára már számos előállítási technikát kidolgoztak és alkalmaznak SRO rétegek előállítására, mint például Si atomokkal implantált SiO_2 rétegek [69], lézeres rétegleválasztás (PLD) [70], plazmával segített kémiai gőzfázisú rétegleválasztás (PECVD) [71-73], alacsony nyomású kémiai gőzfázisú rétegleválasztás (LPCVD), termikus párologtatás [74], magnetron porlasztás [75].

Létrehozhatunk olyan többréteges szerkezeteket, ahol ez a szilíciumban gazdag szilícium-oxid két tiszta szilíciumdioxid réteg közé van zárva. Ekkor a hőkezelés hatására a szilíciumdioxid rétegek jelenléte felső korlátot fog adni a képződő szemcsék növekedésére, ily módon elérve azt, hogy a szemcsék közel azonos méretűek legyenek. Ezt a szerkezetet memóriaelemeknél alkalmazzák, de hasonló megoldások találhatóak a napelemgyártásban is [76].

Ebben a fejezetben PECVD eljárással növesztett SRO/SiO₂ rétegpárokból felépülő sokréteges szerkezeteket vizsgáltam, melyek különböző hőmérsékleten voltak hőkezelve. A célom az volt, hogy spektroszkópiai ellipszométeres mérésekkel megvizsgáljam a különböző hőkezelésen átesett minták szerkezetét. Olyan optikai modellek kifejlesztésére törekedtem, amivel a lehető legtöbb információ nyerhető a minták optikai tulajdonságairól és szerkezetéről. Az optikai modellben az effektív közeg közelítést alkalmazva az irodalomban megtalálható különböző kristályszerkezetű szilícium referencia dielektromos függvények keverékével írtam le a szilíciumban gazdag oxid réteget. A kiértékelés során az EMA komponensek arányát és a rétegek vastagságát tanulmányoztam a hőkezelés hőmérsékletének függvényében. A kapott eredményeket pedig összeegyeztettem a transzmissziós elektron mikroszkópos és röntgen diffrakciós mérési eredményekkel.

6.2 Minták előállítása/tulajdonságai

A sokréteges mintasorozatot az ANNA JRA6 projekt részeként az FBK partner-kutatóintézet készítette el [77]. A rétegnövesztést egy, a kereskedelemben kapható, STS Multiplex PECVD reaktorban végezték, hordozónak pedig 4 inch-es c-Si lemezt használtak. A hordozóra tiszta SiO₂ és SRO rétegekből álló rétegpárokat növesztettek 10 és fél perióduson keresztül. Ez annyit jelent, hogy a legalsó és legfelső réteget tiszta SiO₂ alkotta. Az egyes rétegek névleges vastagsága 8 nm. A többréteges szerkezetet úgy érték el, hogy felváltva növesztettek SiO₂ réteget illetve SRO réteget, melyek vastagságát a növesztési idővel szabályozták. Az egyes rétegek növesztése közben a SiH₄ gáz és N₂ gáz azonos paraméterek mellett (20 sccm ill. 392 sccm) volt jelen, míg az N₂O gázfolyam váltakozott. Ennek mértéke SiO₂ esetén 1420 sccm-re, míg az SRO esetén 392 sccm-re volt beállítva (sccm – standard cubic centimeter per minute - [cm³/perc] dimenziójú gázáramlást leíró fizikai mennyiség, ahol az 1 cm³ azt a gázmennyiséget jelöli, mely 1 cm³-ben 1 atmoszféra, és 20 °C mellett megtalálható). Az SRO és az SiO₂ rétegnövesztése közben a mintatartó hőmérséklete egyaránt 300 °C-ra volt állítva, a nyomás 550 mTorr (1 mTorr=0.133322 Pa) és

a plazmát keltő elektróda 30 W teljesítményen, 13,6 MHz-es frekvencián volt meghajtva. Ezzel a leválasztási sebesség 33 nm/perc volt a SiO₂ esetén, és 22 nm/min az SRO esetén. A rétegnövesztést követően a minták hőkezelésen estek át nitrogéngáz környezetben egy vízszintes, melegfalú kemencében, különböző hőmérsékleten 600°C-tól 1150°C-ig terjedően, így alkotva egy 9 mintából álló mintasorozatot (5. táblázat). A minták közt szerepelt egy hőkezeletlen, SRO0-val jelölt minta is. (Ebben a fejezetben a minták nevei helyett a hőkezelés hőmérséklete alapján fogok az egyes mintákra utalni, mivel ebben az egy paraméterben különböznek egymástól.)

Minta neve	Hőkezelés hőmérséklete [°C]
SRO0	-
SRO600	600
SRO750	750
SRO850	850
SRO925	925
SRO1000	1000
SRO1050	1050
SRO1100	1100
SRO1150	1150

5. táblázat: LPCVD-vel előállított sokrétegű SRO/SiO₂ minták adatai.

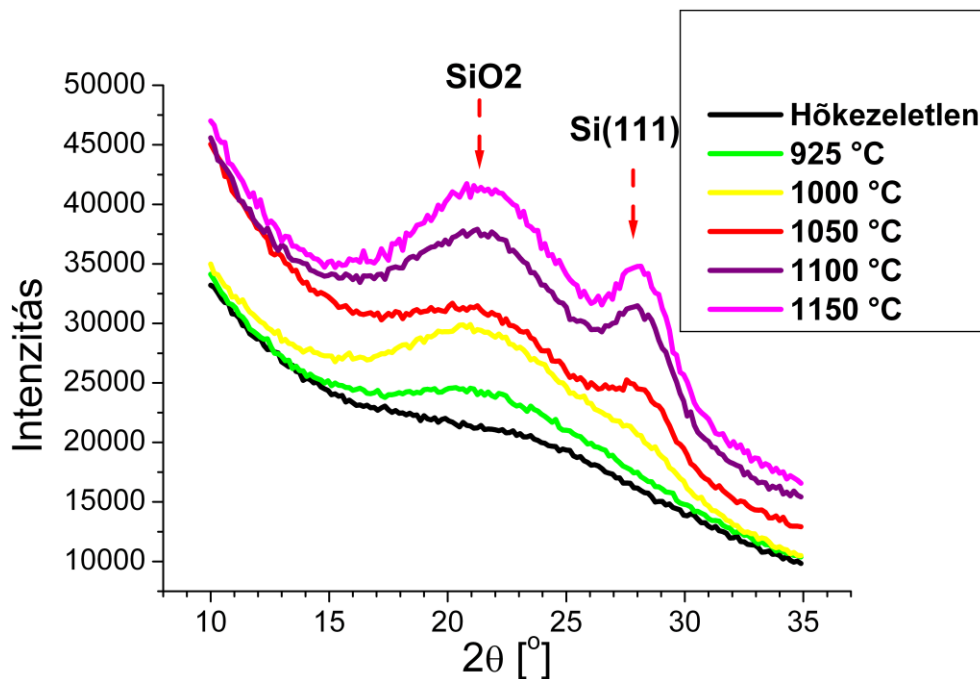
6.3 Az FBK és CNR-IMM partner-kutatóintézetek által végzett referencia mérések

A sokréteges mintasorozatot többféle anyagvizsgáló módszernek vetették alá. Az ellipszometriai modellalkotás, és eredmények értelmezése szempontjából különösen értékesek az FBK partner-kutatóintézet által végzett TEM és a CNR-IMM partner-kutatóintézet által végzett röntgen diffrakciós mérések eredményei, így ezeket röviden bemutatom.

6.3.1 Röntgendiffrakciós eredmények

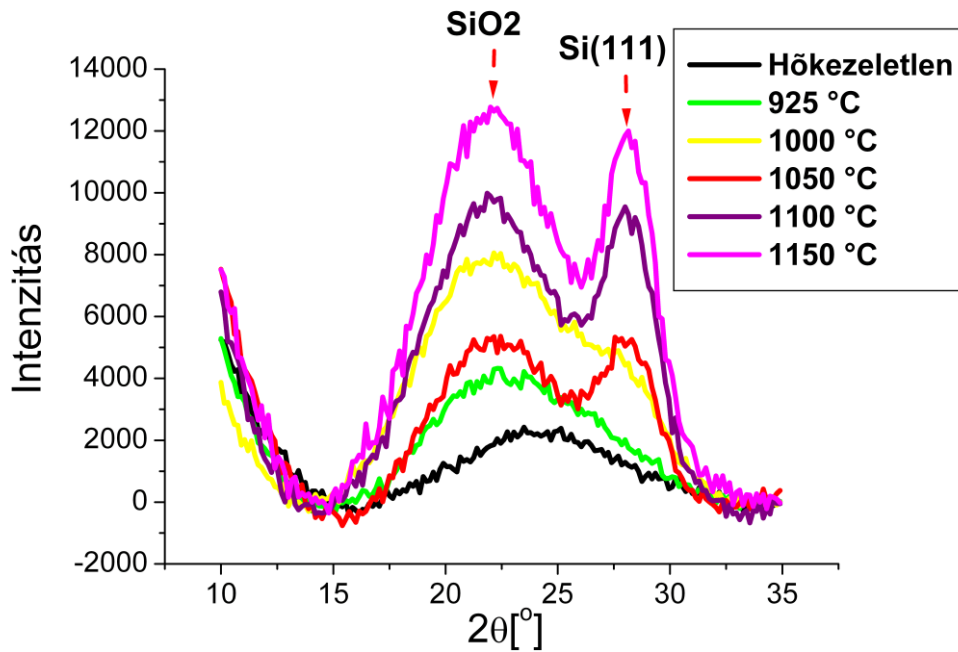
A röntgen diffrakciós mérések a Rigaku cég által gyártott forgó anóddal felszerelt SmartLab típusú diffraktométerrel történtek. A röntgennyaláb beesési szöge oly módon volt beállítva, hogy a minta síkjával mindössze 1 fokot zárjon be, így módon lehetővé téve a közel

érintő beesési szögű röntgen diffrakciós mérést (angol megfelelője: Grazing Incidence X-Ray Diffraction, röviden GI-XRD).



6.1 ábra: GI-XRD által meghatározott diffrakciós görbék az SRO/SiO₂ mintákon.

A diffrakciós görbékről (6.1 ábra) megállapítható, hogy az 1000 fokon és a felett hőkezelt mintákon megfigyelhető a nanokristályos szilícium jelenléte, mivel megjelenik a szilícium (111) csúcsa a diffrakciós görbéken. A diffrakciós görbékről egy egyenes illesztésével levágva a háttérsugárzást még jobban kirajzolódnak a csúcsok (6.2 ábra). Emelve a hőkezelés hőmérsékletét egyúttal a nanokristályos szilícium mennyisége is növekszik. Az 1150°C-on hőkezelt mintán további változások nem figyelhetők meg.



6.2 ábra: A GI-XRD által meghatározott diffrakciós görbék SiO_2 és Si csúcsai SRO/ SiO_2 mintákon a háttér levonása után.

Felhasználva a Debye-Scherrer összefüggést [78, 79] a szilícium (111) csúcsának félértékszélességéből meghatározható egy átlagos szemcseméret a szilícium nanokristályokra. Ennek az értéke 1,6 nm-től 2,5 nm-ig változik az 1000°C-tól 1050°C-ig hőkezelt minták esetében. Fontos megjegyezni, hogy a Debye-Scherrer egyenlet egy közelítés, továbbá ezért ettől függetlenül az adott mintán belül a kristályszemcséknek még lehet egy adott méreteloszlásuk.

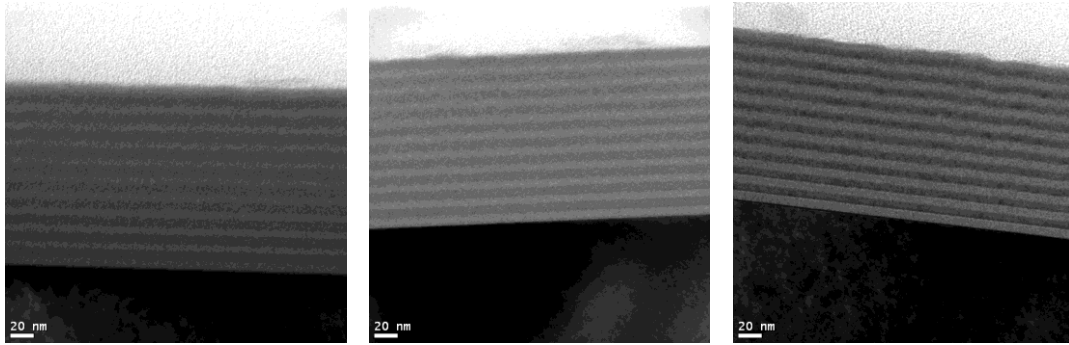
6.3.2 TEM eredmények

A többréteges mintasorozatról készített TEM vizsgálatok FEI Tecnai F20 típusú mikroszkóppal történtek, mely 200 kV-os elektronnalábbal dolgozik. A hőkezeletlen mintáról (6.3 ábra, baloldali kép) megfigyelhető, hogy az egyes rétegek egyenletesen 8 nm vastagságot mutatnak, ahogy azt a mintaelőállítási paramétereknek megfelelően vártuk. A leválasztott rétegek teljes vastagságára 160 nm-nek adódott. A hordozó felől nézve kezdetben a rétegek még éles határvonal mentén elkülöníthetőek, de ahogy haladunk az egyre magasabban fekvő réteg felé, ez a határvonal egyre elmosódottabb.

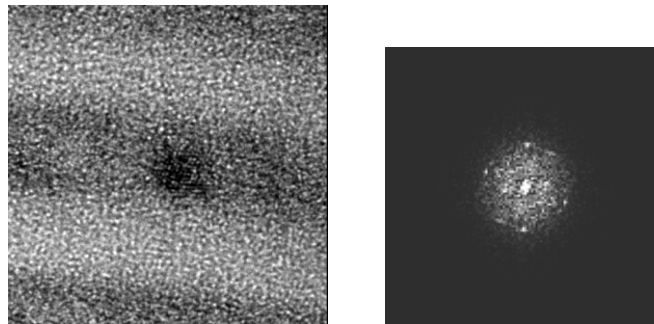
A 750°C-on hőkezelt minta esetén (6.3 ábra középső kép) a rétegek összehúzódása figyelhető meg. A teljes vastagság itt 146 nm-nek adódott. A szinterelődési hatás mellett

egyéb morfológiai különbséget nem lehetett megfigyelni a hőkezeletlen és a hőkezelt minták között.

A röntgendiffrakciós eredményekkel összhangban az 1000°C-on hőkezelt mintáktól kezdve szilícium kristályok nyomai figyelhetők meg a szilíciumban gazdag rétegekben. Kristályos szemcséket figyeltek meg vizuálisan és a diffrakciós képe alapján is az 1100°C-on hőkezelt minta esetén (6.4 ábra).



6.3 ábra: Többréteges SRO/SiO₂ mintákról készített keresztvékonyított TEM képek. Balról jobbra haladva a hőkezeletlen, a 750°C-on és az 1100°C-on hőkezelt minták láthatóak.



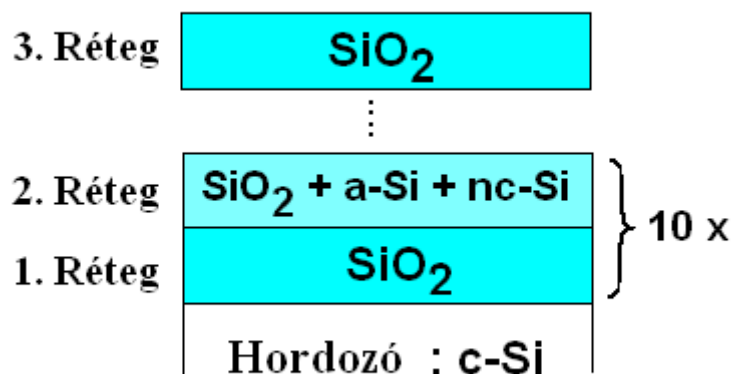
6.4 ábra: Egy szilícium kristályról készített TEM kép és a hozzá tartozó diffrakciós kép az 1100°C-on hőkezelt minta esetén.

6.4 Optikai modellalkotás

Az SRO rétegek modellezésére számos módszer található az irodalomban, mely egyrészt betudható annak, hogy az adott mintakészítési eljárásokkal kapott mintákhoz igazodva készültek (melyek cikkenként nagyon változatosak), másrészt a mintatulajdonságok készítési paramétereiktől függő sokszínűségére is rámutat. A legkézenfekvőbb megközelítés, ha tiszta SiO₂ és c-Si fázis keverékéből állítjuk elő a réteget [13]. S. Spiga és társszerzői, az alacsony szilíciumtöbbletű réteget egy komponenssel, az SiO₂ komponenssel írták le, amire viszont többparaméteres modellt, a Sellmeier modellt

alkalmaztak [80]. Ezzel szemben S. Charvet és társszerzői az irodalmi SiO_2 fázis mellé a-Si-t keverték, melyet a Forouhi-Bloomer-féle szintén parametrikus modellel írtak le [81, 82]. Az én esetemben a minta összetettségéből adódóan (az illesztett modellparaméterek számának kordában tartása miatt) parametrikus megközelítésre nem volt mód, viszont több, ismert fázis keverékére igen.

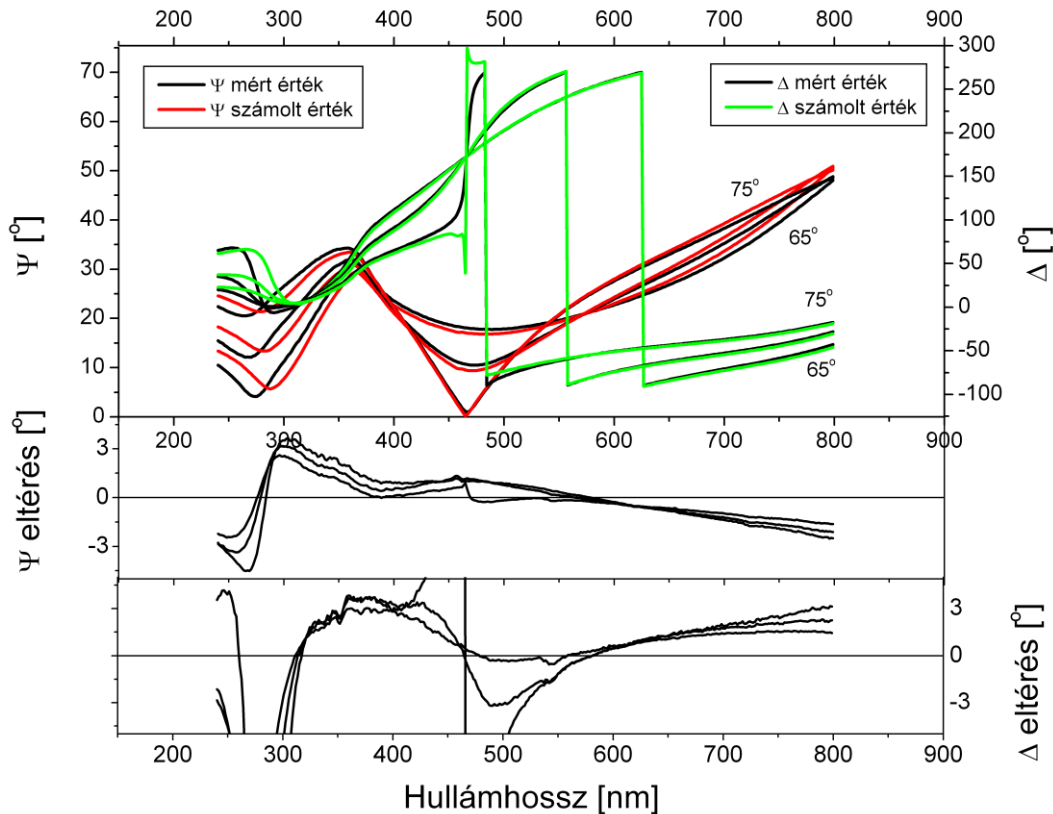
Az SRO/ SiO_2 többréteges mintákra felállított optikai modell felépítésében megegyezik a valódi mintáéval. A hordozó felől indulva 10 rétegpárt tartalmaz, melyek egyenként egy SiO_2 és egy SRO rétegből állnak. Végül legfelül egy utolsó SiO_2 réteg zárja a sort (6.5. ábra). Az SiO_2 -höz tartozó törésmutató adatokat irodalmi forrásból vettem [83]. Az SRO réteget három komponens keverékékként modelleztem. Ezek a tiszta SiO_2 referencia, a-Si referencia (CVD-vel leválasztott amorf szilíciumon mért dielektromos függvény [84]) és finom szemcsézettségű, poly(nano)kristályos szilícium referencia(nc-Si, CVD-vel leválasztott polikristályos szilíciumon mért dielektromos függvény [85]). A rétegpárok vastagságát egymáshoz csatoltam (vagyis az illesztés során azonos vastagsággal számolunk), ami egy közelítés, viszont ezzel a feltételezéssel lecsökkenthetjük az illesztendő paraméterek számát és növelhetjük a modell stabilitását [86]. Ennek a modellnek a segítségével a fő szerkezeti változások nyomon követhetőek, ha analizáljuk a modell illesztett paramétereit a hőkezelés hőmérsékletének függvényében.



6.5. ábra: SRO/ SiO_2 többréteges szerkezet optikai modellje.

6.5 A szerkezetben kimutatott változások

A mintasorozatból 6 mintán (600°C-tól 1050°C-ig hőmérséklet tartományban hőkezelték) végeztem ellipszometriai méréseket 65°, 70° és 75°-os beesési szögek mellett. Egy tipikus mért és illesztett spektrumot mutat a 6.6 ábra. Az optikai modell illesztett paramétereit pedig a 6. táblázatban kerültek felsorolásra.



6.6 ábra: Az SRO600-as mintán mért ellipszometriai szögek spektrumai (65°, 70° és 75°-os beesési szög mellett) a rá illesztett optikai modellel. Alul a modellel számolt illesztett ψ és Δ spektrumok eltérése látható a mérttől. Az illesztés 240 nm-től 800 nm-ig terjedő hullámhossztartományon történt.

A vizsgálatok alapján megfigyeltem, hogy növelve a hőkezelés hőmérsékletét, a többréteges szerkezet teljes vastagsága csökken, azaz a rétegek kompaktabbá válnak (szinterelődés történt) és ezzel egy időben fázisztváltás is végbement, melyet jól mutat az SiO_2 réteg vastagságbeli növekedése az SRO réteg rovására. Ezeket a megfigyeléseket a TEM vizsgálatok is megerősítették.

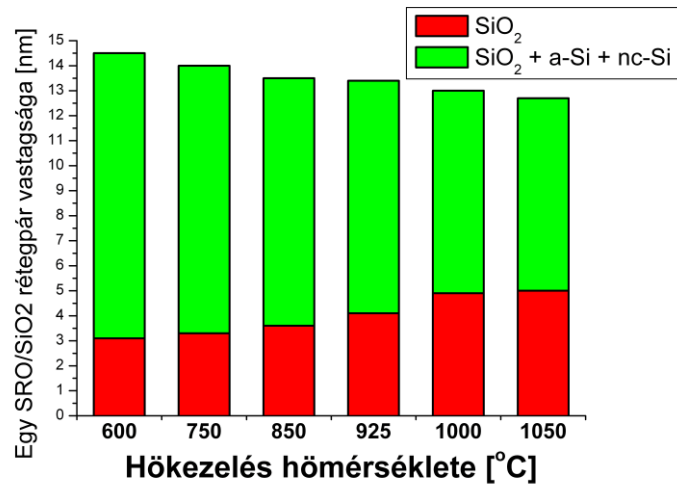
Minta	1. réteg (SiO ₂)		2. réteg (SRO)				3. réteg (SiO ₂)	
	d [nm]	SiO ₂ [%]	d [nm]	SiO ₂ [%]	a-Si[%]	nc-Si[%]	d [nm]	SiO ₂ [%]
SRO600	3,1 +/- 0,1	100	11,4 +/- 0,1	80	9	11	6,2 +/- 0,2	100
SRO750	3,3 +/- 0,2	100	10,7 +/- 0,2	77	11	12	8 +/- 0,2	100
SRO850	3,6 +/- 0,2	100	9,9 +/- 0,2	76	11	13	13,1 +/- 0,2	100
SRO925	4,1 +/- 0,2	100	9,3 +/- 0,1	74	13	13	14,3 +/- 0,2	100
SRO1000	4,9 +/- 0,1	100	8,1 +/- 0,1	71	13	16	18,1 +/- 0,2	100
SRO1050	5 +/- 0,1	100	7,7 +/- 0,1	70	8	22	17,8 +/- 0,2	100

6. táblázat: Az SRO/SiO₂ rétegszerkezetre illesztett optikai modell eredményei. T a hőkezelés hőmérsékletét, d az adott réteg vastagságát jelöli. A „SiO₂”, „a-Si” és „nc-Si” az egyes fázisok térfogatszázalékát jelölik. Az 1. réteg a SiO₂, a 2. réteg az SRO réteget jelöli a rétegpárokban. A 3. réteg a minta legfelső SiO₂ rétegét jelöli, melynek vastagságára külön illesztettünk. A 2. rétegben a SiO₂ térfogatszázalékra kapott eredmények hibája 1% alatti, az a-Si-re ez 2%, míg az nc-Si-re 3% alatti hibát kaptunk.

A kapott rétegvastagságok eltérnek a névleges 8 nm-es értékektől (6.7. ábra). A rétegpárokhoz tartozó SiO₂ réteg ennél kisebb értékeket mutat, míg az SRO réteg ennél nagyobbat. Ez pedig az alacsonyabb hőmérsékleten hőkezelt mintákra még inkább jellemző. Ezt azzal magyarázhatjuk, hogy a rétegek határfelületei nem egyenletesek (néhány nanométeres határfelületi érdesség figyelhető meg), így a tiszta SiO₂ réteg csak egy kisebb részét képezi a rétegpároknak. A legfelső SiO₂ réteg vastagsága néhol többszöröse a várt vastagságnak. Ez viszont nem magyarázható pusztán a határfelületi és felületi érdesség jelenlétével. A magasabb hőmérsékleten hőkezelt minták felé haladva ez az érték nő, így a mintakészítés során a felületen lezajló oxidációra gondolhatunk. Az illesztett spektrumokból is jól látható, hogy az alacsonyabb hullámhosszokon (330 nm alatt) a modell kevésbé jól írja le a mintákat. Mivel a szilíciumnak ezen a hullámhossztartományon nagy az abszorpciója, a fény kevésbé tud eljutni a mélyebb rétegekhez. Így a spektrum ezen tartománya inkább a felületközeli rétegekről hordoz információt. Így elmondható, hogy ezzel a modellel kevésbé jól tudjuk leírni a minta felületét. A minták rétegeinek teljes vastagsága jó egyezést mutat a TEM eredményekkel. 600°C-tól (SRO600-as minta) 1050°C-ig (SRO1050 jelű minta) haladva az optikai modellből kapott teljes vastagság értékei 150,5 nm, 147,7 nm, 147,9 nm, 148,8 nm, 147,4 nm és 145,2 nm.

További vizsgálatokban megállapítottam, hogy a hőkezelés során fázisátalakulás ment végbe az amorf szilícium fázisból a nanokristályos fázis felé, úgymint a nem-stöchiometrikus SRO fázisból az amorf fázis és nanokristályos fázis felé. Ez nyomon követhető az a-Si és az nc-Si fázis térfogatszázalék növekedésében a növekvő hőkezelési

hőmérsékletek esetében (6. táblázat 6. és 7. oszlopa). Megjegyzem, hogy az újonnan létrejövő nanokristályok egy hányada inkább az a-Si fázis növekedésében mutatkozik meg, mint sem az nc-Si-ben. Ez azért van, mert ezeknek a szemcséknek a mérete kisebb, mint az nc-Si referenciáról szóló közleményben vizsgált, referenciaként használt mintáé [85]. A nanokristályok megjelenését alátámasztja a röntgendiffrakciós képen látható kristályos szilícium jelenlétére utaló csúcs (6.1 ábra), illetve a TEM képek is (6.4 ábra).



6.7. ábra: Az SRO/SiO₂ rétegpárak változása a hőkezelés hőmérsékletének függvényében. A piros oszlop a rétegpárhoz tartozó SiO₂ réteget (1. réteg) jelöli, míg a zöld oszlop az SRO réteget (2. réteg).

6.6 Összegzés

Különböző hőmérsékleten hőkezelt szilíciumban gazdag szilícium-oxid és tiszta SiO₂ többréteges szerkezetben vizsgáltam a hőkezelés során lejátszódó folyamatokat. Az effektív közeg közelítést alkalmazva különböző szerkezetű, egyedi dielektromos függvényekkel rendelkező szilícium fázisok keverékével írtam le a szilíciumban gazdag oxid réteget. A kiértékelés során az EMA komponensek arányát és a rétegek vastagságát tanulmányoztam a hőkezelés hőmérsékletének függvényében. A kapott eredmények jó egyezést mutatnak a referencia mérésekkel, csak úgy, mint a TEM és röntgen mérési eredmények. A fő folyamatokat, mint a szinterelődés (zsugorodás), fázisszétválasztódás és keveredés sikerült kimutatnom a hőkezelés hőmérsékletének függvényében.

7 Oszlopos szerkezetű nanokristályos vékonyrétegek optikai jellemzése

7.1 Bevezető

A szilícium nanokristályok sávszerkezete eltér a tömbi anyagétól, köszönhetően a kvantum bezártságnak és a megnövekedett felületi hatásoknak. Diszkrét energia szinteket mutat a sávszerkezet mind a vezetési, mind a valenciasávban, ami erősen függ a szilícium nanokristályok szemcseméretétől. Azokban a rendszerekben, ahol a szilícium kristályok mérete több tíz nanométer, a sávszerkezetük a tömbi szilíciuméhoz hasonló. Ahol viszont ez (jelentősen) 10 nm alatti, ott méretfüggő sávszerkezet van jelen. Ebből következően mind az elektromos, a transzport és a töltéshordozó tulajdonságok megváltoznak, és erősen függenek a szemcsemérettől ebben a tartományban [87, 88]. A dielektromos függvényt elemezve értékes információkhoz juthatunk a sávszerkezetről, mivel a dielektromos függvény képzetes része közvetlen kapcsolatban áll a elektronállapot sűrűséggel félvezető kristályok esetén. Mivel a fény behatolási mélysége az E_1 (3,4 eV foton energiánál, azaz 364 nanométeres hullámhossznál) és E_2 (4,2 eV, 295 nm) kritikus pontoknál (azaz abszorpciós csúcsoknál) rendre 10 és 5 nm, a dielektromos függvény kritikus pontoknál megjelenő jelalakjával összefüggő szerkezeti változásokra ezen hullámhosszak tartományában és a felülettől a behatolási mélységig terjedő mélységtartományban legnagyobb a szerkezetérzékenység. Ezért vékony (a fenti behatolási mélység mérettartományához közeli), de mélységben homogén rétegek vizsgálatára törekedtem.

Ebben a részfeladatban 5 különböző szemcseméretű SiO_2 réteg alá temetett nanokristályos szilícium réteget vizsgáltam meg spektroszkópiai ellipszometriával. Olyan mintakészítési eljárást alkalmaztunk, mely jól definiált szemcsézettségű mintákat volt képes kialakítani, és alkalmassá tette őket arra, hogy ellipszometriai modelleket fejlesszek rájuk.

Megmutatom, hogy az effektív közeg elmélet alkalmas arra, hogy a minták számos, technológiailag fontos tulajdonságát meghatározzuk [89]. A rétegvastagságokon és az összetételen túl az ellipszometria érzékeny a nanokristályosságra is, mely a szemcsemérettel függ össze.

Felhasználva az Adachi által javasolt parametrikus dielektromos függvény leírást olyan optikai modellt készítettem, mellyel a szilícium szemcseméret és a dielektromos függvény

alakja közti összefüggést tanulmányozhatjuk. Az analízisnek egy fontos problémája, hogy elfogadható szinten csak úgy lehet vizsgálni a dielektromos függvények jellegzetes alakját, ha sokparaméteres modelleket használunk. Az illesztendő paraméterek többsége arra szolgál, hogy oszcillátorként leírják a különböző alakú csúcsokat. Ebben a munkában bemutatom, hogy is lehet lecsökkenteni az illesztendő szabad paraméterek számát oly módon, hogy megkeressük a rendszer számára érzéketlen és egymással szorosan összefüggő paramétereket, és rögzítjük vagy csatoljuk őket. Ehhez a feladathoz saját kereső algoritmust fejlesztettem.

7.2 Minták előállítását/tulajdonságai

A szemcseméret hatásának optikai vizsgálatára az IMEL partner-kutatóintézet kvarc hordozóra különböző vastagságban leválasztott nanokristályos szilícium vékonyrétegeket állított elő (7. táblázat). A növesztést LPCVD eljárással végezték 610°C-on, 40 Pa nyomáson. A kapott rétegvastagságok 5 és 30 nm közé estek. Ezt követően magas hőmérsékletű (900°C) termikus oxidációval vékony oxid réteget növesztettek a nanokristályos szilíciumréteg felszínére.

Rendelkezésünkre állt egy tiszta kvarc hordozó is, hogy megkönnyítsük a minták ellipszometriai kiértékelése során a hordozó pontos optikai tulajdonságainak meghatározását.

Minta neve	Nanokristályos szilícium vékonyréteg várt vastagsága [nm]
NC2	2
NC3	7
NC4	12
NC5	17
NC6	22

7. táblázat: Az egyes minták nevei, és a mintakészítési feltételek alapján várt vastagság értékek a növesztett nanokristályos szilícium vékonyrétegre nézve.

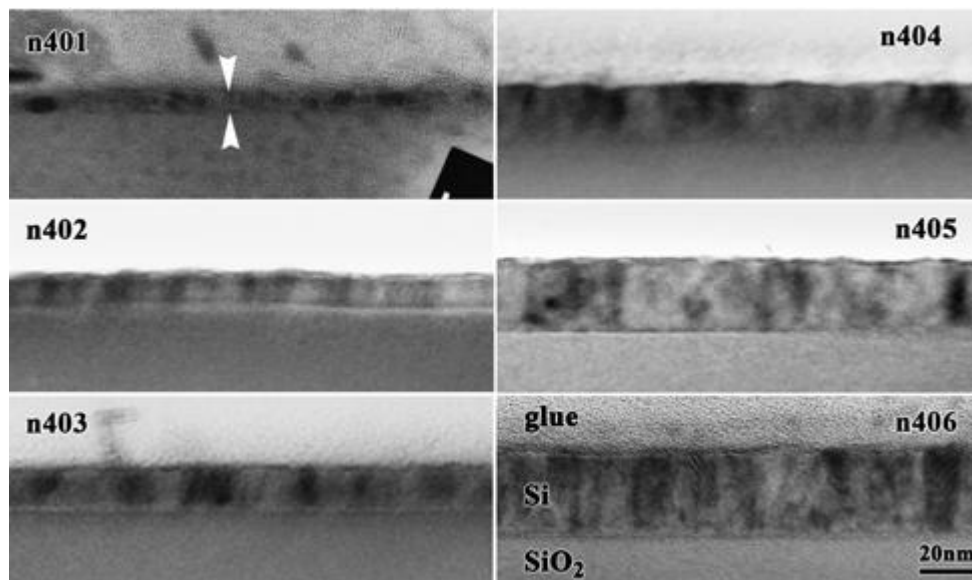
A nanokristályos réteget oszlopos szerkezet jellemezte. A minta síkjára merőlegesen, egykristályból álló oszlopok alkották a réteget, ahol az oszlopok szorosan egymás mellett helyezkedtek el. Ezek magassága megegyezett a rétegvastagsággal, mely így a leválasztási idő segítségével szabályozható volt. Az oszlopok x-y kiterjedése közel azonos volt mindegyik minta esetén, és egy mintán belül is kis szórással bírtak.

7.3 Az IMEL és CNR-IMM partner-kutatóintézet által végzett referencia mérések

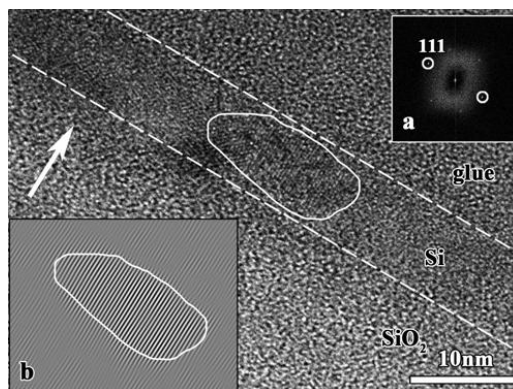
A réteg növesztési technikájának kidolgozására és minősítésére az ANNA JRA6 projekten belül az IMEL partner kutatóintézet TEM méréseket végzett. Az általunk vizsgált mintákon a CNR-IMM partner kutatóintézet által röntgendiffrakciós mérések is készültek, melyek értékes eredményekkel szolgáltak az optikai modellek fejlesztésekor illetve az eredmények értelmezésekor.

7.3.1 TEM eredmények

Az általunk vizsgált mintákkal azonos eljárással készített mintákról a mintakészítés ellenőrzésére és minősítésére TEM vizsgálatok is történtek [90]. Ezek a vizsgálatok is megerősítették azt a várakozást, miszerint az ily módon előállított minták oszlopos szerkezetet mutatnak (7.1 és 7.2 ábrák). Az oszlopok egy rétegen belül kis szórással közel azonos méretet vesznek fel. Szélességük mintáról mintára közel azonos, míg magasságuk a réteg vastagságával egyezik meg. Vagyis az alkalmazott módszerrel jó minőségű, jól kontrollálható laterális és vertikális kiterjedésű szemcseszerkezetet lehet előállítani.



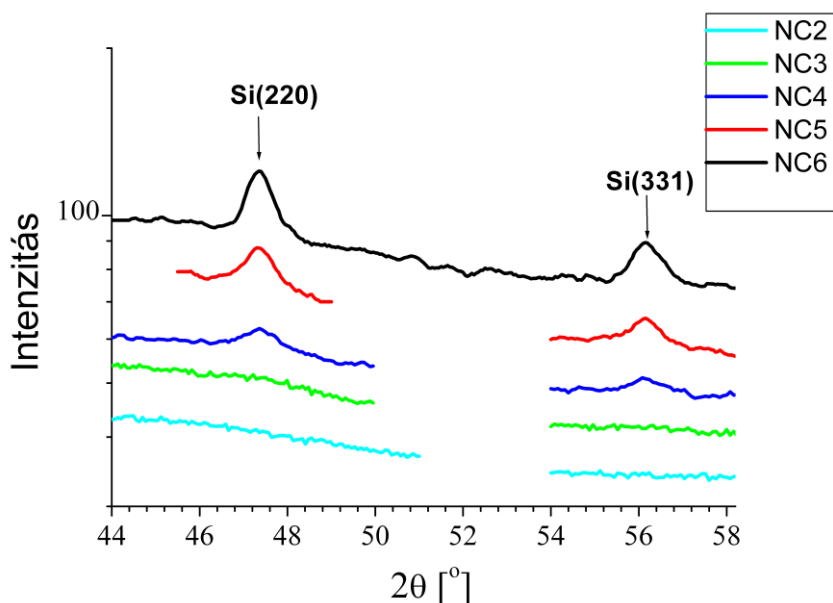
7.1 ábra: Különböző vastagságú nanokristályos szilícium vékonyrétegek világos látóterű keresztvékonyított TEM felvételei.



7.2 ábra: Nagy felbontású TEM felvétel egy 5 nm vastag nanokristályos szilícium vékonyrétegről.

7.3.2 Röntgendiffrakciós eredmények

A mintákon alacsony szögű röntgendiffrakciós méréseket végeztek egy Rigaku gyártmányú SmartLab típusú diffraktométerrel. Ebben az eszközben forrásként egy forgatható anód volt elhelyezve ($\text{Cu K}\alpha$ $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$), melyet egy parabolikus tükör követett. A minta után változó rések sorozata volt elhelyezve. A mérés során a nyaláb a minta felszínére a minta síkjától számítva mindössze 0,8 fokos szögben érkezett. A nanokristályok jelenlétét a c-Si-re jellemző röntgendiffrakciós mintázat/csúcsok jelenléte erősítette meg (7.3 ábra). Felhasználva a Debye-Scherrer formulát [78, 79], a szilícium csúcsainak félértékszélességéből a minták átlagos szemcseméretére a következők adódtak: 3, 4, 9,6, 11 és 12 nm.



7.3 ábra: A különböző méretű nanokristályos szilícium mintákról készített alacsony szögű röntgendiffrakciós mérések.

Fontos megjegyezni, hogy a Debye-Scherrer egyenlet közelítés, mely egy átlagos szemcseméretet mond a mintára nézve. Ettől függetlenül a minta kristályszemcséi rendelkezhetnek méreteloszlással.

7.4 Optikai modellalkotás

A nanokristályos szerkezet ellipszometriai vizsgálatára két optikai modellt fejlesztettem. A fő különbség a két modell közt, hogy milyen módon írja le a nanokristályos szilícium fázist. Míg az egyik az irodalomból vett ismert fázisokhoz tartozó dielektromos függvények keverékével dolgozik, addig a másik egy komponensként kezeli ezt a fázist, és ennek dielektromos függvényét speciális függvényekkel írja le.

7.4.1 Különböző, ismert fázisokra épülő optikai modell

Az első esetben az optikai modell egy hordozóból és két rétegből épül fel (7.4 ábra), melyet *EMA modellnek* fogok elnevezni. A hordozó törésmutatóját a Cauchy modell segítségével határoztam meg (2.4.1.1 fejezet). Az 1. réteg a nanokristályos szilícium vékonyréteget írja le. Ennek dielektromos függvényét 3 komponens keverékéből határoztam meg, melyet az EMA módszerrel számoltam ki (2.4.1.4 fejezet). A 3 komponens a következő: nanokristályos szilícium referencia (nc-Si, [85]), c-Si referencia, és SiO₂ referencia [83]. A 2. réteg a felületre felvitt szilícium dioxidot reprezentálja. Ezt egy másik EMA réteggel írtam le, mely áll egyrészt a SiO₂ referenciából, a-Si referenciából [84] és nc-Si referenciából.

2. Réteg	SiO ₂ + a-Si + nc-Si
1. Réteg	nc-Si + c-Si + SiO ₂
Hordozó	Cauchy

7.4 ábra: A szilícium dioxidba eltemetett nanokristályos szilícium vékony rétegekre felállított *EMA modell*.

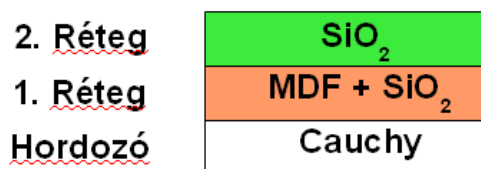
A modell 6 szabad paraméterből áll: 4 paraméter térfogatszázalékot jelöl, kettő pedig vastagságot. A hordozót leíró Cauchy modell paramétereit egy tiszta hordozón mért spektrum alapján határoztam meg.

A szilícium alapú kompozitok optikailag egyfajta átmenetet képeznek az egykristályos és az amorf fázis között. Így egy lehetséges mód ennek reprezentálására, ha a-Si és c-Si

keveréket használunk [91, 92]. A mi esetünkben a rétegek polikristályosak, illetve nanokristályosak, mely annyit jelent, hogy egykristályos szemcsékből épülnek fel, melyek mérettartománya a nanométer tartományba esik. A nanoméretnek köszönhetően a szemcse elektron sávszerkezete eltér a tömbi anyagétól, mely a véges atomszámnak és a megnövekedett relatív felületnek tulajdonítható. Ezek a hatások jobban leírhatók, ha nanokristályos szilíciumról készült törésmutatót (nc-Si) használunk fel referencia anyagként az amorf komponens helyett, vagy vele együtt. Ez a referencia magában foglalja a dielektromos függvény szemcseméret csökkenés által bekövetkezett viselkedését, ami nagyban javítja a modelltől számolt spektrumok illesztését [25, 48, 49]. Ebben a modellben az nc-Si és c-Si referenciákhoz tartozó térfogatszázalékok aránya fog információt adni a nanokristályos szerkezetről és a szemcseméretéről. Az nc-Si/(c-Si+nc-Si) összefüggést használtam, hogy számszerűen kifejezhessem a minták nanokristályosságát.

7.4.2 A dielektromos függvényt paraméteresen leíró optikai modell

A második esetben az optikai modell a hordozóból és két rétegből épül fel (7.5 ábra), melyet *MDF modellnek* fogok elnevezni. A hordozó törésmutatóját és extinkciós együtthatóját itt is a Cauchy modellel írtam le (2.4.1.1 fejezet). Az 1. réteg a nanokristályos szilícium vékonyréteget írja le. Ennek dielektromos függvényét a két komponensre felírt Bruggeman-féle effektív közeg közelítéssel számoltam (2.4.1.4 fejezet), ahol a két komponens a SiO₂ referencia, és az S. Adachi által felírt dielektromos függvényt paraméteresen leíró modell (2.4.1.3 fejezet). A 2. réteg a szilíciumdioxidot reprezentálja. Ehhez a referencia adatokat az irodalomban megtalálható adatbázisból nyertem [83].



7.5 ábra: Szilíciumdioxidba eltemetett nanokristályos szilícium vékonyrétegekre felállított *MDF modell*.

Az Adachi-féle MDF modell egy egyszerűsített modellje a vegyérték és vezetési sávok közötti átmeneteknek a teljes Brillouin zónában. Ez a modell egykristályos félvezetők sávszerkezeti számolásából származtatható. Ettől függetlenül számos munkában

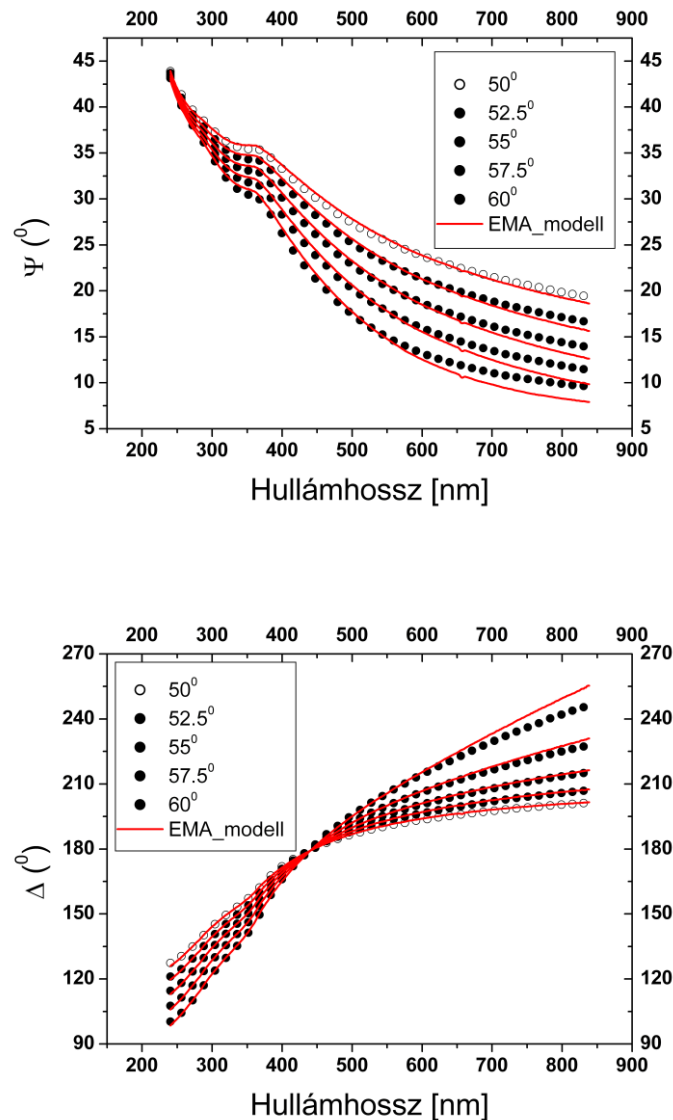
megmutatták, hogy a polikristályos és amorf félvezetőket is jól le lehet írni az Adachi által kidolgozott dielektromos függvény modellel [61, 93]. Ezt a közelítést igazolja az a tény is, hogy a kristályos és amorf félvezetők optikai tulajdonságait elsődlegesen a rövid távú rend határozza meg. Mivel amorf anyagokban a kritikus pontok nem értelmezhetőek, ezért az Adachi-féle modellből adódó tiltott sávok nem feleltethetőek meg a Brillouin zóna Bragg sávjainak, de figyelembe vehetőek akkor, amikor a kovalens kötések által keltett rövid távú rend hatását vizsgáljuk. Ezzel a megközelítéssel nem csak a tökéletes kristályok optikai modelljét tudjuk kiszámolni, hanem a polikristályos anyagokét is, felhasználva az Adachi által felállított általános függvényalakokat, az Adachi-féle dielektromos függvény modellt. T. D. Kang és társszerzői amorf szilícium hőkezelésével előállított mikrokristályos szilíciumot írtak le az Adachi-féle MDF modell segítségével [94]. A minta optikai tulajdonságát három komponens keverékéből állították elő: a-Si, MDF és üreg. Az illesztéskor pedig az MDF komponensnek csak a kiszélesedéseire illesztettek. Petrik Péter és társszerzői porózus szilíciumra alkalmazták az MDF modellt c-Si és üreg komponensek hozzáadása mellett [25]. Az illesztésben döntően az E_1 és E_2 energiaátmenetekhez tartozó függvények paramétereire illesztettek, míg a többi paramétert csatolták, illetve rögzítették egy fix értékre. Esetemben a nanokristályos fázist írom le az Adachi által c-Si-re felállított függvényalakok segítségével (2.4.1.3 fejezet).

Összegezve: 3 paramétert használtam a hordozó leírására (A, B, C), további két paraméter a két réteg vastagságáért felelt, egy paraméter az MDF komponens térfogatszázalékát adta meg és végül 16 paraméter, melyek az Adachi-féle dielektromos függvény modellt írták le (a 2.4.1.3. fejezetben bevezetett jelölést használva: E_0' , C_0' , γ_0' , E_1 , B_1 , B_{1x} , Γ_1 , E_1' , C_1' , γ_1' , E_2 , B_2 , C_2 , Γ_2 , γ_2 , $\epsilon_{1\infty}$). Következésképpen le kellett szűkíteni a szabad paraméterek számát, melyet a paraméterek csatolásával vagy az érzéketlen paraméterek rögzítésével tehetünk meg. Ezt a 4. fejezetben ismertetett illesztési algoritmus segítségével végeztem el.

7.5 Nanokristályosság

Az ellipszometriai méréseket 50-től 60 fokig terjedő beesési szögek mellett végeztem el, 2,5 fokos lépésközzel. Majd a 240 nm-től 840 nm-ig terjedő hullámhossztartományon mért ellipszometriai szögekre illesztettem a 7.4.1 fejezetben bemutatott *EMA modellből* számolt spektrumokat. Egy ilyen mért spektrumot és illesztett görbesereget mutat az *NC3* mintáról a

7.6 ábra. Az illesztett paraméterekre kapott eredményeket pedig a 8. táblázatban foglaltam össze.



7.6 ábra: Az NC3 mintáról készített mért (pontozott görbék) és illesztett (vonalas görbék) Ψ (felső grafikon) és Δ (alsó grafikon) spektrumok. A hullámhossztartomány 240 nm-től 840 nm-ig terjed. A mérés 5 különböző beesési szög mellett történt.

A hordozót leíró Cauchy modell paramétereit egy tiszta hordozóra mért spektrumból határoztam meg. A kapott eredmények a következők: $A = 1,45 \pm 0,001$; $B = 0,0036 \pm 0,0003$ és $C = 0,000038 \pm 0,000015$. A Cauchy modell többi paramétereire nem illesztettem, mert számottevően nem javított az illesztés jóságán.

Az EMA modellre kapott eredményekből leolvasható, hogy növekvő leválasztási idővel nő az 1. réteg vastagsága. Az 1. rétegben a SiO_2 térfogatszázaléka csökken a növekvő

vastagsággal, ahogy azt vártuk. Az oxidációs folyamat közel azonos ideig tartott az összes minta esetében. Az eredmények is ezt mutatják, mivel a 2. réteg vastagsága közel azonos a különböző mintákra (~25-26 nm).

Az NC2 esetében a rétegek együttes vastagsága 16 nm, mely vékonyabb, mint amit a többi mintában mértünk az oxid rétegre. Ez azt jelenti, hogy ebben a mintában a termikus oxid képződése során az egész nanokristályos szilícium réteg oxidálódott. A megmaradt 1. réteg vastagsága kisebb, mint 1 nm. Ebben az esetben ez az 1. réteg egyfajta határfelületi réteggént jelentkezik, mely a kvarc hordozó egyenetlen felületéből adódik.

A minta neve		NC2	NC3	NC4	NC5	NC6
MSE		17	32	23	17	17
2. Réteg	T [nm]	16,2	26,3	25,7	25,8	25,2
	SiO₂	100,3	102,5	100,6	98,9	97,3
	a-Si	15,2	-1,2	-1,6	4,3	3,6
	nc-Si	-15,5	-1,3	1,0	-3,2	-1,0
1. Réteg	T [nm]	0,2	8,3	13,2	16,5	20,8
	nc-Si	130,7	69,7	76,3	79,0	77,6
	c-Si	-35,5	3,4	9,8	19,4	29,6
	SiO₂	4,8	26,9	13,9	1,6	-7,2
Hordozó Cauchy	A	1,45				
	B	0,0036				
	C	0,000038				

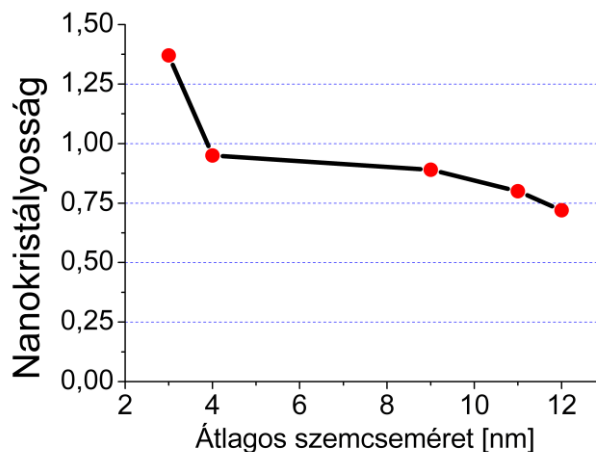
8. táblázat: A nanokristályos szilícium vékonyrétegekre illesztett *EMA modell* eredményei. Az MSE az illesztés jóságát jelöli. A 2. réteg az oxidréteget írja le, míg az 1. réteg a nanokristályos szilícium réteget. A hordozó a kvarc hordozót reprezentálja, amit a Cauchy modellel írtam le. *T* a vastagságot jelöli nm dimenzióban. A „SiO₂”, „a-Si”, „nc-Si” és „c-Si” az adott komponens térfogatszázalékát jelöli az adott rétegben. A vastagságok hibája 1 nm alatti, míg a térfogatszázalékok hibája 1% alatti. A kiértékelés 240 nm-től 840 nm-ig terjedő hullámhosszon történt.

A c-Si térfogatszázaléka csökkenést mutat, míg az nc-Si komponens többé-kevésbé konstans marad az NC6 mintától haladva az NC2 mintáig. Más szóval kifejezve, az nc-Si relatív térfogathányada növekszik a rétegvastagságok csökkenésével, vagyis a szemcseméretök csökkenésével, ahogy azt a 7.7 ábra mutatja.

Jó illesztést kapunk akkor is, ha a 2. rétegben csak SiO₂ komponenst alkalmazunk. A három komponensű EMA használata csak kis mértékben javította az illesztés jóságát, viszont

stabil maradt a modell, és még több információt megtudtunk a felső réteg (sztöchiometriai) tisztaságáról.

Az effektív közeg módszerben alkalmazott komponensek sokszor valamilyen hatást reprezentálnak. Az üreg komponens pozitív értékei például az optikai sűrűség csökkenésére utalnak, az nc-Si komponens pedig szemcsehatárok jelenlétére. Ezek a hatások sokszor többirányúak, ami a fizikailag értelmetlennek tűnő negatív térfogatszázalékoknak is értelmet ad. Például a negatív üreg térfogatarány az optikai sűrűség (referenciához, vagyis a többi modellben szereplő komponenshez mért) növekedésére utal, míg az nc-Si komponens negatív térfogataránya azt fejezi ki, hogy a szemcseméret kisebb, mint az nc-Si referenciaanyagban. Az *EMA_modellben* kapott negatív értékek többsége abszolút értékben csekély. Így ezek 0-ra rögzítése csak kis mértékben befolyásolja a réteg dielektromos függvényét, illetve az illesztés jóságát. A számolt és mért spektrumok nem tökéletes illeszkedése mellett azonban ez is rávilágít az összetettebb modellek (mint például az Adachi által kidolgozott dielektromos függvény modell (2.4.1.3 fejezet)) használatának fontosságára.



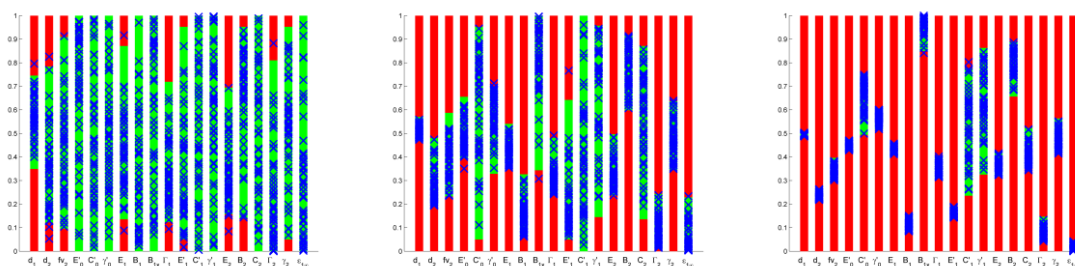
7.7 ábra: A minták nanokristályossága a röntgendiffrakcióval mért átlagos szemcseméret függvényében.

Az nc-Si és c-Si referenciákhoz tartozó térfogatszázalékok aránya fog információt adni a szemcseméretéről. Az $\text{nc-Si}/(\text{c-Si}+\text{nc-Si})$ összefüggést használtam a minták nanokristályosságának számszerű kifejezésére. Az így bevezetett összefüggés eredményét a 7.7 ábra mutatja. Monoton csökkenést figyelhetünk meg a rétegvastagság növekedésével, vagyis a szemcseméret növekedésével. Az NC2 esetében ez az érték 1-nél nagyobb, mivel ebben a mintában valószínűleg az átlagos szemcseméret kisebb, mint a referenciaként használt nc-Si mintában. Emellett ez a 0,2 nm vastagságú „réteg” inkább csak egy határfelületet reprezentál, mint egy valódi, jellemző kristályossággal rendelkező réteget.

7.6 Kezelhető optikai modell felállítása

Általában az optikai modell fejlesztésekor az egyszerűbb modellek felől haladunk a bonyolultabb modellek felé. Az *MDF modell* esetében viszont egy összetett modelltől indultam ki, ahol egyszerűsítéseket kellett végezni. A hordozót leíró Cauchy modell paramétereit a tiszta kvarc hordozón végzett mérésekből határoztam meg. Ily módon az A, B és C paraméterek a továbbiakban az *MDF modellben* már rögzített paraméterként kezelhetőek. Ezt követően az általam fejlesztett algoritmus segítségével széles paraméter tartományok mellett illesztettem a nanokristályos szilíciumon mért spektrumokra.

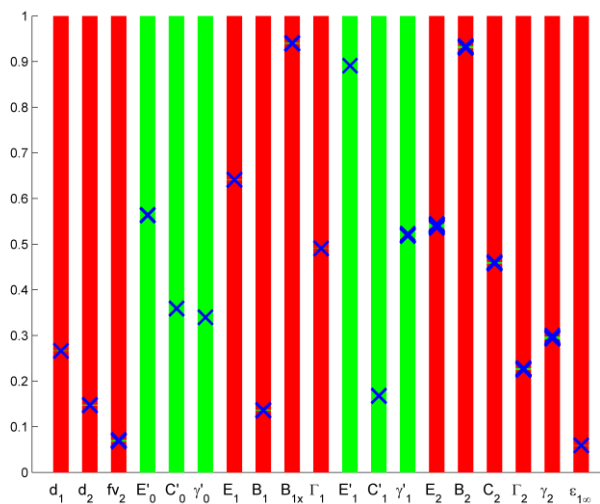
A nanokristályos szilícium réteg illetve szilícium-dioxid réteg vastagsága, az nc-Si komponens térfogatszázaléka (a nanokristályosság) és az Adachi-féle dielektromos függvény modell E_2 paraméterének értéke nagy érzékenységet mutatott. Ezzel szemben az E_0' és E_1' átmenetekhez tartozó DHO oszcillátorokat leíró paraméterek értékei nagyon kis érzékenységet mutattak köszönhetően annak, hogy ezeknek a görbéknek az amplitúdója/intenzitása elhanyagolható a többi jelhez képest (7.8 ábra).



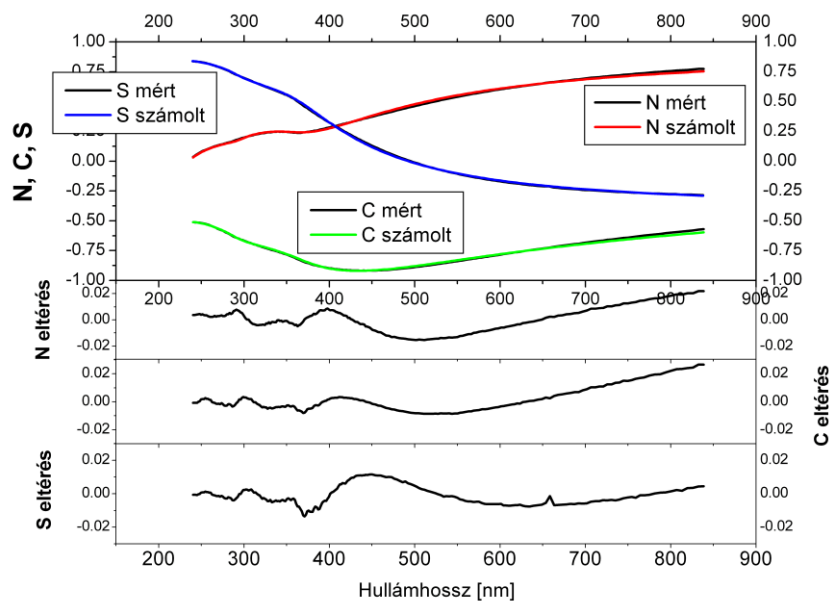
7.8 ábra: A változó értelmezési tartományt alkalmazó iterációs eljárás részeredményei grafikonos ábrázolásban az *NC4* esetén. Egy grafikon az illesztési folyamat egy pillanatát összesíti. Minden oszlop egy szabad paramétert jelöl. Az oszlopok magasságát, azaz a paraméterek értelmezési tartományát 1-re normáltam.

Ezért az E_0' átmenethez tartozó DHO-t a $2D-M_0$ exciton átmenethez csatoltam. Figyelembe véve az Adachi által bevezetett egyszerűsítéseket, a $2D-M_0$ exciton átmenet is közelítőleg egy oszcillátornak tekinthető. Az E_1' átmenethez tartozó DHO-t pedig az E_2 átmenet DHO-jához csatoltam. Továbbá az E_1' értékét 5,29 eV-on rögzítettem. Ezekkel a csatolásokkal arányos változásokat feltételeztem, de mivel érzéketlen paramétereket csatoltam, ez a feltételezés nem befolyásolja lényegesen az illesztés minőségét. A végső eredményekből levonható fizikai megfontolásoknál viszont szem előtt kell tartani ezeket a

megkötéseket, mely ebben az esetben annyit jelent, hogy épp az érzéketlenségük miatt nem tekinthetők relevánsnak a számukra kapott eredmények. A csatolási állandókat a c-Si dielektromos függvényére illesztett Adachi-féle modell eredményeiből származtattam. Így a következő feltételekkel egyszerűsítettem a modellt: $E_0' = 0,98 E_1$; $C_0' = 0,0517 B_{1x}$; $\gamma_0' = 0,2825 \Gamma_1$; $E_1' = 5,2931$; $C_1' = 0,08 C_2$; $\gamma_1' = 0,9 \gamma_2$. Ezekkel a közelítésekkel az optikai modell leegyszerűsödött 13 szabad paraméterre. Ez továbbra is magas érték, viszont köszönhetően a minták jó minőségének, a dielektromos függvény összetettségének és a fizikailag releváns optikai modellnek, ezzel a módszerrel reális és megbízható vizsgálatokat lehet végezni nanokristályos szilícium vékonyrétegeken. Egy ezen feltételek bevezetésével végzett illesztés végeredményét és az illesztett spektrumokat mutatja rendre a 7.9 ábra.



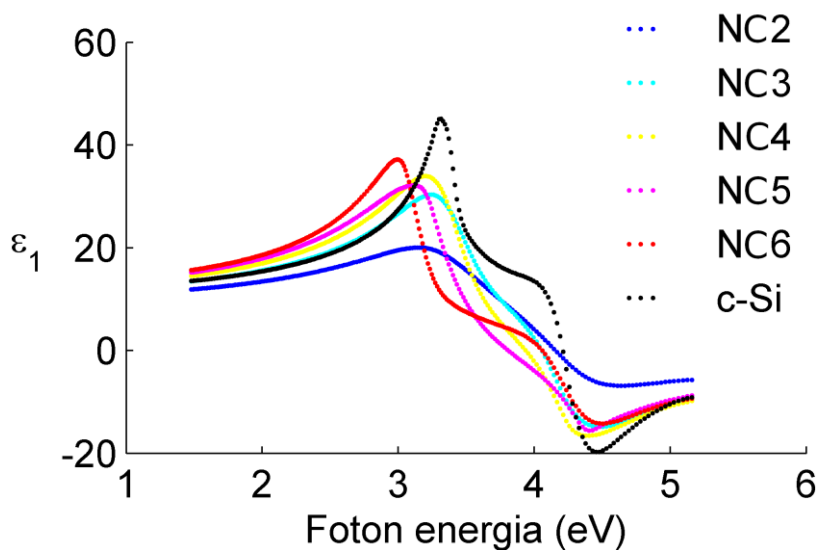
7.9 ábra: A változó értelmezési tartományt alkalmazó iterációs eljárás végeredménye grafikonos ábrázolásban az NC4 minta esetén. A zöld tartományokban rögzített vagy csatolt paraméterek szerepelnek. A piros tartományokban a szűkített tartományok mérete kisebb a szimbólumok méreténél, ami nagy érzékenységre utal.



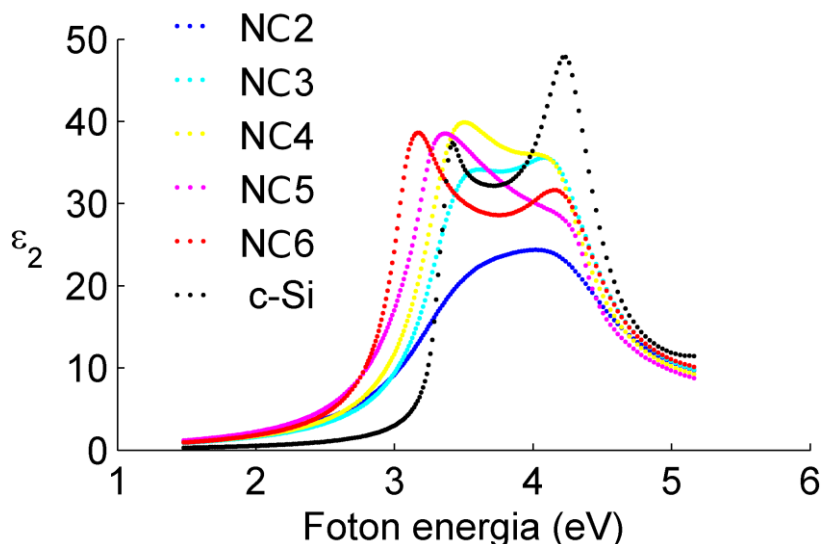
7.10 ábra: A változó értelmezési tartományt alkalmazó iterációs eljárás során az NC4 mintára illesztett MDF modell legjobb eredménye. N , C , S a forgó kompenzátoros ellipszométer által közvetlenül meghatározott ellipszometriai szögek értékei, ahol $N=\cos(2\psi)$, $C=\sin(2\psi)\cos(\Delta)$, $S=\sin(2\psi)\sin(\Delta)$.

7.7 A dielektromos függvény jellemzői

Az MDF modell által szolgáltatott eredményekből felrajzolható a nanokristályos szilícium fázis dielektromos függvényének valós és képzetes része (7.11 ábra és 7.12 ábra).

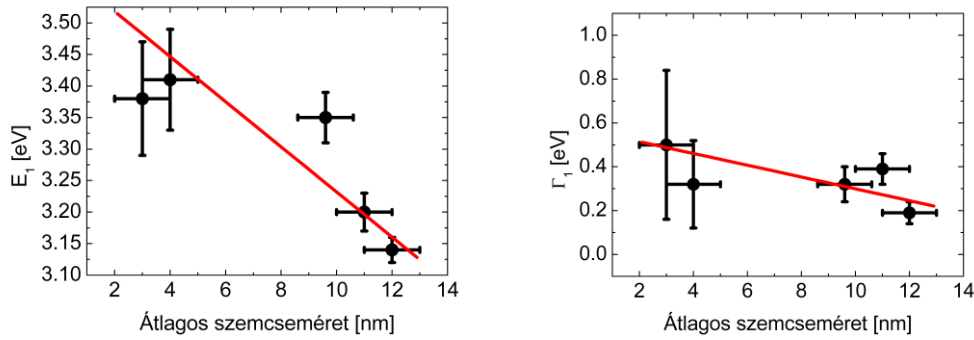


7.11 ábra: A nanokristályos szilícium fázis dielektromos függvényének valós része.

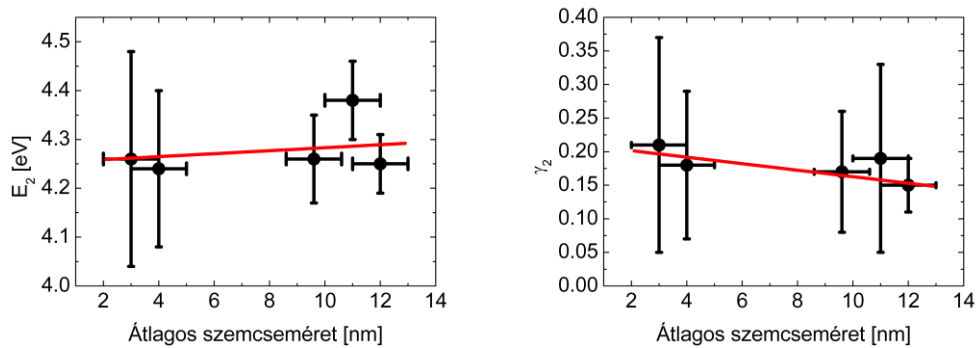


7.12 ábra: A nanokristályos szilícium fázis dielektromos függvényének képzetes része.

Az illesztésekből kapott legfontosabb paramétereket a 7.13-as és 7.14-es ábrán ábrázoltam. A kapott pontokra a lineáris regresszió módszerével pedig egyenest illesztettem a mérési hibák figyelembe vételével (mérési hibák alatt eltekintettem a szemcseméret meghatározására becsült hibát). Az E_1 paraméter eltolódást mutatott kék irányba a szemcseméret csökkenésével, ami összefüggésben áll a kvantum bezártság hatásával (7.13 ábra, bal oldala). Szintén megfelel az elméletileg várt eredménynek, hogy mind az E_1 mind az E_2 átmenet (7.13 ábra jobb oldal; 7.14 ábra jobb oldal) kiszélesedése nő a szemcseméret csökkenésével. Ennek oka, hogy a kisebb szemcsék miatt az elektronszóródás gyakorisága a fajlagosan (térfogategységben) egyre nagyobb mennyiségű szemcsehatár miatt növekszik. Az E_2 átmenet esetében, figyelembe véve a hibák nagyságát, nagyon kis csökkenést tapasztaltam a szemcseméret csökkenésével. Azonban fontos megjegyezni, hogy az E_2 átmenethez tartozó foton energián (~4,25 eV) a fény behatolási mélysége kb. 5 nm, így az ehhez tartozó kritikus pont vizsgálatakor a vastagabb rétegeknek csak a felső részét vizsgáljuk, melyet a felületi hatások, feszültség és egyéb tényezők is befolyásolhatnak. Jellemzően a felületi érdesség az alacsonyabb energiák felé mozgatja az energiacsúcsokat, ezért a két csúcs helyzete mellett azok egymáshoz képesti távolságát is érdemes megvizsgálni, mely kevésbé függ a felületi hatásoktól [95]. Esetemben az E_2-E_1 távolság csökkenést mutat a szemcseméret csökkenésével, mely szintén megfelel az irodalomban fellelhető eredményekkel [96].



7.13 ábra: Balra az E_1 energiaszint, jobbra a Γ_1 kiszélesedés látható a röntgen diffrakcióval mért átlagos szemcseméret függvényében



7.14 ábra: Balra az E_2 energiaszint, jobbra a γ_2 kiszélesedés látható a röntgen diffrakcióval mért átlagos szemcseméret függvényében

7.8 Összegzés

LPCVD-vel növesztett termikusan oxidált felületű nanokristályos szilícium vékonyrétegeket vizsgáltam spektroszkópiai ellipszometriával. Optikai modellt fejlesztettem felhasználva az effektív közeg közelítést. Megállapítottam, hogy a felállított modellek jól leírják a minták szerkezetét, és a nanokristályosság szisztematikus csökkenést mutat a nanokristályos réteg vastagságának növekedése, vagyis a szemcseméret növekedése során. Ez megfelel annak, hogy csökken a szemcsefelületek aránya egységnyi térfogatra vetítve a növekvő vastagsággal. Vagyis felhasználva ezt a közelítést (az ún. élettartam kiszélesedés mérésén keresztül) a módszer érzékeny az elektronok szemcsehatárokon való szóródásának valószínűségére. A kritikus pontok energiamaximumának kvantumbezártság miatt létrejövő eltolódása jól megfigyelhető az E_1 kritikus pont esetében. Az E_2 kritikus pontra ez az effektus a kis behatolási mélység és a felület hatása miatt nem mérhető megbízhatóan.

Felépítettem egy optikai modellt, mely felhasználja az Adachi által felállított dielektromos függvény paraméteres leírást. Ezt a modellt alkalmaztam a különböző vastagságú szilícium nanokristályos vékonyréteget tartalmazó mintasorozatokra. Vizsgáltam a modell paramétereinek érzékenységét és korrelációit, hogy aztán egyszerűsítve az optikai modellt megvizsgálhassam a fontosabb anyagi tulajdonságokat (energia pozíciók, kritikus pont kiszélesedések) a szemcseméret függvényében.

Összefoglalás

Munkám során kifejlesztettem és sikeresen alkalmaztam egy paraméteranalizáló és –illesztő algoritmust, mely az ellipszometriai mérések kiértékelésében, az optikai modellek fejlesztésében egy újfajta megközelítést ad. Segítségével a nagyon összetett, sokparaméteres modellekben szereplő szabad paraméterek érzékenységét tudjuk vizsgálni, így lehetőség nyílik az optikai modellek továbbfejlesztésére olyan irányba, hogy egyszerűbbé tesszük azt. Kísérleti munkámban három különböző nanoszerkezetű vékonyrétegről sikerült szerkezeti tulajdonságokat kimutatnom az ellipszometriai mérési módszer segítségével.

Porózus szerkezetre olyan optikai modellt állítottam fel, mely a felületi érdesség mértékéről, vastagságáról, a porózussá vált réteg vastagságáról, a porozitás mértékéről illetve annak mélységbeli változásáról nyújt információt. A porózus szerkezet dielektromos függvényét vizsgálva összefüggéseket találtam a porozitás mértéke, szerkezete és a dielektromos függvény alakja közt. Megállapítottam, hogy megfelelő mérési módszerrel „kalibrálva” a különböző szemcseméretre tartozó optikai tulajdonságok változásának érzékeny mérésével az ellipszometria alkalmas a szemcseméret mérésére.

Különböző hőmérsékleten hőkezelt, SRO/SiO₂ rétegpárokból felépülő sokréteges mintasorozatra az általam alkotott optikai modellekkal lehetővé vált a rétegpárok zsugorodásának (szinterelődés), az SRO alrétegek vastagságcsökkenésének, a SiO₂ fázis szeparálódásának, az amorf szilícium kristályosodásának és a nanokristályos szemcsék méretnövekedésének a meghatározása.

Különböző szemcseméretű nanokristályos mintasorozatról számszerűsítve fejeztem ki a kristályosságot, mely jó egyezést mutatott a referencia mérési eredményekkel. A dielektromos függvényt az Adachi-féle MDF modellel elemezve kimutattam a paraméterek (abszorpciós csúcsok helye, kiszélesedése) és a szemcseméret közti összefüggést.

Tézispontok

1. Olyan paraméterelemző és paraméterillesztő algoritmust fejlesztettem az ellipszometriai spektrumok számára, amely azok kiértékelésénél alkalmazza a gradiens iterációt és a rácskeresést, egyúttal a paraméterek érzékenységéhez dinamikusan alkalmazkodó értelmezési tartományt használ. Ennek a tulajdonságnak köszönhetően a módszer alkalmassá vált arra, hogy a rendszer paraméterei közt felfedjem az érzéketlen, illetve az egymással korreláló paramétereket, amelyek a további illesztések során rögzíthetők vagy csatolhatók, ezzel jelentősen növelve az illesztett paraméterek érzékenységét és a sokparaméteres rendszerben a globális minimum megtalálásának esélyét. A módszer olyan rétegrendszerek vizsgálatára is kiválóan alkalmas, amelyekről kevés vagy bizonytalan információ áll rendelkezésre, így szükség van a széles értelmezési tartományban végzett paraméterkeresésre [T3, T4, T10, T11, T12, T13].
2. Kifejlesztettem egy porózus szilícium vékonyrétegek mennyiségi és minőségi jellemzésére alkalmas optikai modellt. A porózus rétegek törésmutatóját az effektív közeg közelítéssel, egykristályos szilícium valamint üreg komponensek ismert törésmutatóinak felhasználásával, a komponensek térfogatarányának illesztésével számoltam ki. A szerkezet mélységbeli változását oly módon vettem figyelembe, hogy a lehető legtöbb, még kezelhető számú réteget vezettem be az optikai modellbe. Ennek eredményeképp a porózus szerkezetre meghatároztam a felületi érdesség mértékét, vastagságát, a porózussá vált réteg vastagságát, a porozitás mértékét illetve annak mélységbeli változását [T1, T5, T6].
3. Elsőként alkalmaztam a Johs-Herzinger-féle parametrikus polinom modellt porózus szilícium dielektromos függvényének leírására. Rámutattam, hogy a szemcseméretet egy alkalmas referenciamódszerrel meghatározva és az eredményt referenciaként felhasználva az ellipszometria alkalmas a szemcseméret érzékeny indirekt meghatározására [T1, T5, T6].
4. Különböző hőmérsékleten hőkezelt magas szilícium tartalmú nem-sztöchiometrikus szilícium-oxid (SRO) és SiO_2 rétegpárokból felépülő sokréteges mintákra optikai modellt fejlesztettem, melynek segítségével a hőkezelés során lejátszódó szerkezeti- és fázis megváltozások ellipszometriai mérés technikával nyomon követhetők.

Megmutattam, hogy a tíz rétegpárból álló szuperrács struktúra modellezhető a rétegpárok vastagságának és optikai tulajdonságainak csatolt illesztésével. Ezzel jelentősen csökkentettem az illesztett paraméterek számát, ami szükséges volt a paraméter korrelációk elkerüléséhez. Az általam alkotott optikai modell felhasználásával megmutattam, hogy a rétegpárok a hőkezelési hőmérséklet növelésével zsugorodnak (szinterelődés), az SRO alrétegek vastagsága csökken, a SiO₂ fázis szeparálódik, az amorf szilícium fázis mennyisége csökken és a nanokristályos szemcsék mérete növekszik [T1, T5, T6].

5. Optikai modelleket alkottam szisztematikusan változó szemcseméretű, alacsony nyomású kémiai gőzfázisú leválasztással növesztett oxidált nanokristályos szilícium vékonyrétegek ellipszometriai vizsgálatára az effektív közeg közelítés továbbfejlesztésével. A szemcseszerkezetet leíró nanokristályosságot az effektív közeg modell egykristályos és nanokristályos komponenseinek arányával minősítettem. Az általam felállított modellekkel számolt és mért spektrumok között jó egyezés található. Megmutattam, hogy az ellipszometriai mérésből kvantitatív módon meghatározható nanokristályosságra jellemző paraméter a referencia-módszerek eredményeivel összhangban szisztematikus csökkenést mutat a nanokristályos réteg vastagságának és a szemcseméret növekedésének függvényében [T2, T7, T8, T9].
6. Optikai modellt alkottam különböző vastagságú nanokristályos szilícium vékonyrétegek ellipszometriai vizsgálatára az Adachi által felállított dielektromos függvény parametrizálással. Érzékenységi és korrelációelemzés alkalmazásával szisztematikus eljárást dolgoztam ki az illesztett paraméterek számának csökkentésére, amellyel meghatározhatók a paramétercsatolások és rögzítések értékei. A modell alkalmazásával meghatároztam a nanokristályos szilícium vékonyrétegek dielektromos függvényét a kritikus pontokhoz tartozó oszcillátor paraméterek illesztésével. A szemcsehatárokon való elektronszóródás és élettartam kiszélesedés elméletével összhangban korrelációt mutattam ki a szemcseméret és az abszorpciós csúcsok paraméterei (kiszélesedés, pozíció, amplitúdó) között [T3, T9, T11].

Theses

1. I have developed a parameter analysing and fitting algorithm, which utilizes both the gradient and grid search methods, furthermore, it uses dynamic ranges for the variable parameters. Due to these features the method is suitable for finding the insensitive and cross-correlating parameters of the system so that they can be fixed at a certain value or coupled to other parameter values. In this manner, the sensitivity of fitted parameters can be significantly increased and the probability of finding the global minimum can also be increased in the systems using high number of variable parameters, and the optical model can be simplified and improved with greater reliability. This method is also exceedingly useful when there are few or ambiguous information about the layered system, hence wide initial limits for the variable parameters are necessary to be used [T3, T4, T10, T11, T12, T13].
2. I have developed an optical model which provides information about the character and quality of porous silicon films. The refractive index of the porous layers were calculated using the effective medium approximation with two components: single crystalline silicon reference and void. The depth variation of the structure was considered in such a way that the largest possible number of layers was introduced in the optical model without significant cross-correlations. With this model I could determine the properties of porous samples, i.e. the extent and thickness of surface roughness, the thickness of porous layer, the quantity of porosity and the in-depth porosity variation [T1, T5, T6].
3. I have been the first to use the parametric polynomial model by Johs-Herzinger to describe the dielectric function of porous silicon. It is revealed that ellipsometry is suitable for the indirect determination of the grain size with the help of a reference measurement method used for the calibration of the grain size and the sensitively varying optical parameters [T1, T5, T6].
4. I have developed an optical model to describe multilayer structures, which consist of two types of layers, and were annealed at different temperatures. One of the layer type is a non-stoichiometric silicon oxide layer with high silicon concentration (SRO), the other is a stoichiometric silicon oxide layer. The changing of structure and phase transition due to the annealing process were monitored with this optical model by

spectroscopic ellipsometry. I have revealed that the multilayer structure, which consists of 10 layer pairs, can be modeled by coupling the thicknesses and optical properties of the layer pairs respectively. With the help of these coupled parameters I have significantly reduced the number of fitted parameters, which was important to avoid high cross-correlation. I have shown, that the shrinking of layer pairs (sintering effect), the decreasing of SRO sublayer thicknesses, the separations of SiO₂ phase, the crystallization of amorphous phase, and the increasing of nanocrystalline grains could be followed with this optical model as a function of annealing temperature [T1, T5, T6].

5. I have developed an optical model using improved effective medium approximation (EMA) to characterize nanocrystalline silicon thin layers with spectroscopic ellipsometry. The samples, featuring systematically varying grain sizes, were prepared by low pressure chemical vapour deposition, followed by oxidation. The nanocrystallinity describing the grain structures was qualified with the ratio of two components, the single crystalline phase and the nanocrystalline phase of the EMA model. The calculated and measured spectra show a good agreement. I have demonstrated, that the nanocrystallinity determined in such a quantitative way by ellipsometric measurement, revealed a systematic decrease with increasing nanocrystalline layer thickness and with increasing grain size in accordance with the results of reference methods [T2, T7, t8, T9].
6. An optical model was developed for ellipsometric measurements, which utilizes the model dielectric function of S. Adachi to describe a sample set consisting of different thicknesses of nanocrystalline silicon films. A systematic method was developed in view of the sensitivity and parameter cross-correlation in order to decrease the number of fitted parameters. The method finds those parameters that can be coupled amongst each other and those that can be pinned down to a fixed value. The dielectric functions of nanocrystalline silicon thin films were determined by fitting the parameters of the oscillators belonging to critical points. Correlation was revealed between the parameters of the absorption peaks and the grain sizes in accordance with the electron scattering on grain boundaries and with the lifetime broadening theories [T3, T9, T11].

A tézispontokhoz közvetlenül kapcsolódó publikációk

- [T1] **E. Agocs**, P. Petrik, S. Milita, L. Vanzetti, S. Gardelis, A. G. Nassiopoulou, G. Pucker, R. Balboni, T. Lohner, M. Fried, „*Optical Characterization of Nanocrystals in Silicon Rich Oxide Superlattices and Porous Silicon*”, *Thin Solid Films* **519** (2011) 3002, DOI: 10.1016/j.tsf.2010.11.072.
- [T2] **E. Agocs**, P. Petrik, M. Fried, A. G. Nassiopoulou, „*Optical characterization using ellipsometry of Si nanocrystal thin layers embedded in silicon oxide*”, *MRS Online Proceedings Library*, part of *Cambridge Journals Online*, (2011) DOI: 10.1557/opl.2011.949.
- [T3] **Emil Agocs**, Androula G. Nassiopoulou, Silvia Milita, Peter Petrik, „*Model dielectric function analysis of the critical point features of silicon nanocrystal films in a broad parameter range*”, *Thin Solid Films*, **541** (2013) 83-86, DOI: 10.1016/j.tsf.2012.10.126.
- [T4] P. Petrik, **E. Agocs**, „*High Sensitivity Optical Characterization of Thin Films with Embedded Si Nanocrystals*”, *ECS Transactions*, volume **53**, p. 43-52 (2013), DOI: 10.1149/05304.0043ecst

A tézispontokhoz közvetlenül kapcsolódó konferencia előadások és poszterek

- [T5] **E. Agocs**, P. Petrik, „*Szilícium alapú nanoszerkezetek vizsgálata spektroszkópiai ellipszométerrel*”, 38. Műszaki Kémiai Napok, 2010. április 27-29., Veszprém, szóbeli előadás.
- [T6] **E. Agocs**, P. Peter, S. Milita, L. Vanzetti, S. Gardelis, G. Pucker, R. Balboni, T. Lohner, M. Fried, and A. G. Nassiopoulou, „*Characterization of Nanocrystals in Silicon Rich Oxide Superlattices and Porous Silicon*”, 5th. International Conference on Spectroscopic Ellipsometry, 2010. május 23-28., Albany, NY USA, szóbeli előadás.
- [T7] **Emil Agocs**, Peter Petrik, Spiros Gardelis and Androula G. Nassiopoulou, „*Ellipsometric investigation of Si nanocrystal thin films within SiO₂ prepared by low pressure chemical vapor deposition and oxidation*”, 4th International Conference on Micro- Nanoelectronics, Nanotechnology and MEMS, 2010. december 12-15., NCSR Demokritos, Athén, Görögország, poszter.

- [T8] **Emil Agocs**, Peter Petrik, Miklos Fried, and Androula G. Nassiopoulou, „*Optical Characterization Using Ellipsometry of Si Nanocrystal Thin Layers Embedded in silicon Oxide*”, MRS Spring Meeting, 2011. április 25-29., San Francisco, USA, *poszter*.
- [T9] **Emil Agocs**, Peter Petrik, Androula G. Nassiopoulou, Spiros Gradelis, and Silvia Milita, „*Ellipsometric investigation of nanocrystalline Si thin films*”, EuroNanoForum, 2011. május 30 – június 1., Budapest, Magyarország, *poszter*.
- [T10] **Emil Agocs**, Androula G. Nassiopoulou, and Peter Petrik, „*A global search method using parameter analysis in a broad range for silicon nanocrystals*”, 7th. Workshop Ellipsometry, 2012. március 5-7., Lipcse, Németország, *poszter*.
- [T11] **Emil Agocs**, Androula G. Nassiopoulou, and Peter Petrik, „*Model dielectric function analysis of the critical point features of silicon nanocrystal films in a broad parameter range*”, European Materials Research Society, 2012. május 14-18., Strasbourg, Franciaország, *poszter*.
- [T12] **Agócs Emil**, Petrik Péter, „*Nanokristályos vékonyrétegek dielektromos függvényének vizsgálata spektroszkópiai ellipszometriával*”, Kálmán Erika Doktori Konferencia, 2012. szeptember 18-20., Mátraháza, *szóbeli előadás*.
- [T13] Péter Petrik, **Emil Agócs**, „*High sensitivity optical chūaracterization of thin films with embedded Si nanocrystals*”, 223rd ECS Meeting, 2013. május 12-16., Torontó, ON, Kanada, *szóbeli előadás*.

A t zispontokhoz közvetlenül nem kapcsolódó és egyéb publikációk

- [T14] P. Petrik, Z. Zolnai, O. Polgar, M. Fried, Z. Betyak, **E. Agocs**, T. Lohner, C. Werner, M. R bbischer, C. Cobet, „*Characterization of damage structure in ion implanted SiC using high photon energy synchrotron ellipsometry*”, Thin Solid Films **519** (2011) 2791, DOI: 10.1016/j.tsf.2010.12.070.
- [T15] Saud Bin Anooz, Jutta Schwarzkopf, Rasuole Dirsyte, **Emil Agócs**, Peter Petrik, Albert Kwasniewski, G nter Wagner, Roberto Fornari, „*Spectroscopic ellipsometry studies on the optical constants of Bi4Ti3O12:xNa thin films grown by metal-organic chemical vapor deposition*”, Thin Solid Films **519** (2011) 3782, DOI: 10.1016/j.tsf.2010.12.242.
- [T16] P. Petrik, H. Egger, S. Eiden, R. Horvath, **E. Agocs**, M. Fried, T. Aalto, K. Kai, D. Giannone, „*Ellipsometric characterization of thin nanocomposite films with tunable*

refractive index for biochemical sensors”, MRS Online Proceedings Library, part of Cambridge Journals Online, (2011) DOI: 10.1557/opl.2011.1342.

- [T17] S. Bin Anooz, J. Schwarzkopf, P. Petrik, A. Duk, M. Schmidbauer, **E. Agocs**, R. Fornari, „*Optical constants of MOCVD-grown Aurivillius phases in the Bi₄Ti₃O₁₂-Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ system by spectroscopic ellipsometry*”, Applied Physics A (2011) 105:81-88, DOI: 10.1007/s00339-011-6581-z.
- [T18] P. Petrik, T. Gumprecht, A. Nutsch, G. Roeder, M. Lemberger, G. Juhasz, O. Polgar, C. Major, P. Kozma, M. Janosov, B. Fodor, **E. Agocs**, M. Fried, „*Comparative measurements on atomic layer deposited Al₂O₃ thin films using ex situ table top and mapping ellipsometry, as well as X-ray and VUV reflectometry*”, Thin Solid Films, **541** (2013), 131-135, DOI: 10.1016/j.tsf.2012.12.091.
- [T19] András Saftics, **Emil Agócs**, Bálint Fodor, Dániel Patkó, Péter Petrik, Kai Kolari, Timo Aalto, Péter Fürjes, Róbert Horváth, Sándor Kurunczi, „*Investigation of thin polymer layers for biosensor applications*”, Applied Surface Science, **281** (2013), 66-72, DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.12.042.
- [T20] L. Körösi, S. Papp, S. Beke, B. Pécz, R. Horváth, P. Petrik, **E. Agócs**, I. Dékány, „*Highly transparent ITO thin films on photosensitive glass: sol-gel synthesis, structure, morphology and optical properties*”, Applied Physics A: Materials Science & Processing, **107**, 385-392, (2012), DOI 10.1007/s00339-012-6765-1
- [T21] Lilyana D. Pramatarova, Todor A. Hikov, Natalia A. Krasteva, Peter Petrik, Raina P. Dimitrova, Emilia V. Pecheva, Ekaterina I. Radeva, **Elot Agocs**, Ivaylo G. Tsvetanov and Radina P. Presker, „*Protein Adsorption on Detonation Nanodiamond/Polymer Composite Layers*”, MRS Proceedings, **1479**, pp 51-56.(2012) DOI:10.1557/opl.2012.1597

A tézispontokhoz közvetlenül nem kapcsolódó konferencia előadások és poszterek

- [T22] P. Petrik, S. Milita, G. Pucker, A. Nassiopoulou, J. van den Berg, M. Reading, **E. Agócs**, M. Fried, T. Lohner, M. Theodoropoulou, S. Gardelis, M. Barozzi, M. Ghulinian, A. Lui, L. Vanzetti and A. Picciotto, „*Preparation and Characterization of Nanocrystals*”, 216th ECS Meeting, 2009. október 7., Vienna, *szóbeli előadás*.
- [T23] Peter Petrik, Zsolt Zolnai, Oliver Polgar, Miklos Fried, **Emil Agócs**, Tivadar Lohner, Christoph Cobet, Christoph Werner, „High photon energy synchrotron

- ellipsometry on ion implanted SiC”, 5th. International Conference on Spectroscopic Ellipsometry, 2010. május 23-28., Albany, NY USA, *poszter*.
- [T24] P. Petrik, H. Egger, S. Eiden, R. Horvath, **E. Agocs**, M. Fried, B. Pecz, T. Aalto, K. Kolari, D. Giannone, „*Ellipsometric characterization of thin nanocomposite films with tunable refractive index for biochemical sensors*”, MRS Spring Meeting, 2011. április 25-29., San Francisco, USA, *poszter*.
- [T25] **Agócs Emil**, Saftics András, Fodor Bálint, Kurunczi Sándor, Petrik Péter, „*Polimer vékonyrétegek stabilitásának vizsgálata folyadék közegben spektroszkópai ellipszométerrel*”, Műszaki Kémiai Napok, 2012. április 24-26., Veszprém, *szóbeli előadás*.
- [T26] András Saftics, **Emil Agócs**, Bálint Fodor, Dániel Patkó, Péter Petrik, Kai Kolari, Timo Aalto, Péter Fürjes, Róbert Horváth, Sándor Kurunczi, „*Investigation of thin polymer layers for biosensor applications*”, European Materials Research Society, 2012. szeptember 17-21., Varsó, Lengyelország, *poszter*.
- [T27] P. Petrik, **E. Agocs**, J. Volk, I. Lukacs, B. Fodor, T. Lohner, S. Oh, Y. Wakayama, T. Nagata, M. Fried, „*Application of wavelength range scan in ellipsometry to resolve lateral and vertical structures*”, ICSE-6, 2013. május 26-31., Kyoto, Japán, *poszter*.
- [T28] T. Lohner, **E. Agócs**, P. Petrik, Z. Zolnai, E. Szilágyi, I. Kovács, Z. Szőkefalvi-Nagy, I. Bársony, „*Spectroellipsometric and ion beam analytical studies on glazed ceramics with metallic lustre decoration*”, ICSE-6, 2013. május 26-31., Kyoto, Japán, *poszter*.
- [T29] B. Fodor, F. Cayrel, P. Petrik, **E. Agocs**, D. Alquier, M. Fried, „*Characterization of fin-depth cavity distribution after thermal annealing of helium-implanted silicon and gallium nitride*”, ICSE-6, 2013. május 26-31., Kyoto, Japán, *poszter*.
- [T30] **E. Agócs**, P. Petrik, B. Fodor, B. Pollakowski, B. Beckhoff, A. Nutsch, and M. Jank, „*Approaches to calculate the dielectric function of ZnO around the band gap*”, ICSE-6, 2013. május 26-31., Kyoto, Japán, *poszter*.

Irodalomjegyzék

- [1] Hiroyuki Fujiwara, Spectroscopic Ellipsometry, Maruzen Co. Ltd, Tokyo, Japan (2007).
- [2] H. G. Tompkins, and E. A. Irene, Eds, Handbook of Ellipsometry, William Andrew, New York (2005).
- [3] R. W. Collins és A. S. Ferlauto, Handbook of Ellipsometry könyv (William Andrew, Norwich, NY, 2005), 195.
- [4] K. Vedam, Thin Solid Films **313-314**, 1-9 (1998).
- [5] G. E. Jellison and F. A. Modine, Appl. Opt. **36**, 8184-8189 (1997).
- [6] Major C, Juhasz G, Horvath Z, Polgar O, Fried M. Phys. Stat. Sol. (c) 1077 (2007).
- [7] C. Major, G. Juhász, P. Petrik, Z. Horváth, O. Polgár, M. Fried, Vacuum **84**, 119-122 (2010).
- [8] Y. L. Khung, G. Barritt, N. H. Voelcker, Exp. Cell Res. **314**, 789-800 (2008).
- [9] Suet Peng Low, Keryn A. Williams, Leigh T. Canham, Nicolas H. Voelcker, Biomaterials **27**, 4538-4546 (2006).
- [10] G. Lammel, S. Schweizer, Ph. Renaud, Sensors and Actuators A, **92**, 52-59 (2001).
- [11] S. Hilbrich, R. Arens-Fischer, L. Küpper, W. Theiß, M. G. Berger, M. Krüger, M. Thönissen, Thin Solid Films, **297**, 250-253 (1997).
- [12] T. Taliércio, M. Dilhan, E. Massone, A. M. Gué, B. Fraise, A. Foucaran, Thin Solid Films, **255**, 310-312 (1995).
- [13] J. U. Schmidt és B. Schmidt, Mater. Sci. Eng. B **101**, 28 (2003).
- [14] D. Pacifici, A Irrera, G. Franzó, M. Miritello, F. Iacona, and F. Priolo, Physica E **16**, 331-340 (2003).
- [15] A. Irrera, M. Miritello, D. Pacifici, G. Franzó, F. Priolo, F. Iacona, D. Sanfilippo, G. Di Stefano és P. G. Fallica, Nucl. Instr. And Meth. B **216**, 222-227 (2004).
- [16] D. N. Pagonis, A. G. Nassiopoulou és G. Kaltsas, J. Electrochem. Soc. **151**(8), H 174-H179 (2004).
- [17] R. M. A. Azzam és N. M. Bashara, Ellipsometry and Polarized Light, North-Holland, Amsterdam (1977).

- [18] Charles Kittel, Bevezetés a szilárdtestfizikába, Műszaki Könyvkiadó, Budapest (1966).
- [19] Augustin-Louis Cauchy, Mémoire sur la dispersion de la lumière, Prague (1836).
- [20] B. Johs, C. M. Herzinger, J. H. Dinan, A. Cornfeld és J. D. Benson, Thin Solid Films **313-314**, 137-142 (1998).
- [21] Guide to Using WVASE32, Software for Spectroscopic Ellipsometry Data Acquisition and Analysis, J. A. Woollam Co. Inc. (2000).
- [22] S. Adachi, Phys. Rev. B, Vol. **38**, No. **18**, 15 Dec., 12966-12976 (1988).
- [23] K. Tsunoda, S. Adachi, and M. Takahashi, J. Appl. Phys. **91**, 2936 (2002),
- [24] S. Adachi, Hirofumi Mori, and Mitsutoshi Takahashi, J. Appl. Phys. **93**, 115 (2003).
- [25] P. Petrik, M. Fried, E. Vazsonyi, P. Basa, T. Lohner, P. Kozma és Z. Makkai, J. Appl. Phys. **105**, 024908 (2009).
- [26] P. Basa, P. Petrik, M. Fried, L. Dobos, B. Pécz, L. Tóth, Physica E **38**, 76-79 (2007).
- [27] H. Ohji, P. J. French, K. Tsutsumi, Sensors and Actuators **82**, 254-258 (2000).
- [28] J. Selj, A. Thogersen, S. E. Foss, E. S. Marstein, Thin Solid Films, **519**, 2998-3001 (2011).
- [29] T. I. Gorbanyuk, A. A. Evtukh, V. G. Litovchenko, V. S. Solnsev, E. M. Pakhlov, Thin Solid Films **495**, 134-138 (2006).
- [30] Takashi Tsuboi, Tetsuo sakka, Yukio H. Ogata, Solid State Communications **109**, 195-199 (1999).
- [31] G. Nowak, X. H. Xia, J. J. Kelly, J. L. Weyher, S. Porowski, Journal of Crystal Growth **222**, 735-740 (2001).
- [32] F. Ferrieu, A. Halimaoui and D. Bensahel, Solid State Communications, Vol. **84**, No. **3**, pp. 293-296 (1992).
- [33] P. Vitanov, M. Kamenova, N. Tyutyundzhiev, M. Delibasheva, E. Goranova, M. Peneva, Thin Solid Films, **297**, 299-303 (1997).
- [34] C. S. Solanki, R. R. Bilyalov, J. Poortmans, G. Beaucarne, K. Van nieuwenhuysen, J. Nijs, R. Mertens, Thin Solid Films, **451-452**, 649-654 (2004).
- [35] Aarah Talib AbdulQader, Ismail ab Rahman, Hanafi Ismail, Thirumulu Ponnuraj Kannan, Zuliani Mahmood, Ceramics International **39**, 2375-2381 (2013).
- [36] U. Rossow, H. Münder, M. Thönissen és W. Thiess, Journal of Luminescence **57**, 205-209 (1993).

- [37] Hideki Koyama és Nobuyoshi Koshihara, *Journal of Luminescence* **57**, 293-299 (1993).
- [38] H. Münder, M.G. Berger, H. Lüth, U. Rossow, U. Frotscher, W. Richter, R. Herion és M. Ligeon, *Applied Surface Science* **63**, 57-61 (1993).
- [39] Ning Chi, David Lee Phillips and Kwong-Yu Chan, *Thin Solid Films* **342**, 142-147 (1997).
- [40] T.I. Gorbanyuk, A.A. Evtukh, V.G. Litovchenko, V.S. Solnsev és E.M. Pakhlov, *Thin Solid Films* **495**, 134-138 (2006).
- [41] S. Gardelis, A.G. Nassiopoulou, M. Mahdouani, R. Bourguiga és S. Jaziri, *Physica E* **41**, 986-989 (2009).
- [42] Toshihide Takagahara és Kyozauro Takeda, *Physical Review B*, Vo. **46**, No. **23**, 15578 (1992).
- [43] George C. John és Vijay A. Singh, *Physical Review B*, Vo. **50**, No. **8**, 5329 (1994).
- [44] V. Lehmann és U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.*, **58**(8), 856 (1991).
- [45] G. F. Feng, és R. Zallen, *Phys. Rev. B* **40**, 1064 (1989).
- [46] H. V. Nguyen és R. W. Collins, *Phys. Rev. B* **47**, 1911 (1993).
- [47] D. E. Aspnes, A. A. Studna és E. Kinsbron, *Phys. Rev. B* **29**, 768 (1984).
- [48] P. Petrik, M. Fried, T. Lohner, R. Berger, L. P. Bíró, C. Schneider, J. Gyulai és H. Ryssel, *Thin Solid Films* **313-314**, 259-263 (1998).
- [49] P. Petrik, T. Lohner, M. Fried, L. P. Biro, N. Q. Khánh, J. Gyulai, W. Lehnert, C. Schneider és R. Ryssel, *J. Appl. Phys.* **87**, 1734 (2000).
- [50] M. Losurdo, R. Rizzoli, C. Summonte, G. Cicala, P. Capezzuto és G. Bruno, *J. Appl. Phys.* **88**, 2408 (2000).
- [51] M. Modreanu, M. Gartner, C. Cobianu, B. O'Looney, és F. Murphy, *Thin Solid Films* **450**, 105 (2004).
- [52] Jeong-Hae Lee, Baro Lee, Jin-Ho Kang, June Key Lee, Sang-Wan Ryu, *Thin Solid Films* **525**, 84-87 (2012).
- [53] Gianfranco Aresta, Jurgen Palmans, Mauritius C. M. van de sanden, Mariadriana Creatore, *Microporous and Mesoporous Materials* **151**, 434-439 (2012).
- [54] Takashi Tsuboi, Tetsuo sakka, Yukio H. Ogata, *Solid State Communications* **109**, 195-199 (1999).
- [55] S. Gardelis, I. Tsiaoussi, N. Frangis és A. G. Nassiopoulou, *Nanotechnology* **18**, 115705,(2007).

- [56] S. Gardelis, A. G. Nassiopoulou, F. Petraki, S. Kennou, I. Tsiaoussis és N. Frangis, *J. Appl. Phys.* **103**, 103536 (2008).
- [57] S. Zangoie, R. Bjorklund, H. Arwin, *Sensors and Actuators B*, 168-174 (1997).
- [58] T. Lohner, N. Q. Khanh és Zs. Zolnai, *Acta Physica Slovaca* **48**, 441-451 (1998).
- [59] C. Wongmanerod, S. Zangoie és H. Arwin, *Applied Surface science* **172**, 117-125 (2001).
- [60] M. Fried, T. Lohner, O. Polgar, P. Petrik, E. Vazsonyi, I. Bársony, J. P. Piel és J.-L. Stehle, *Thin Solid Films* **276**, 2223 (1996).
- [61] P. Petrik, M. Fried, É. Vázsonyi, T. Lohner, E. Horváth, O. Polgár, P. Basa, I. Bársony, J. Gyulai, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 200-203 (2006).
- [62] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990).
- [63] Q. Zhang, S. C. Bayliss, D. A. Hutt, *Appl. Phys. Lett.* **66** (15) (1977).
- [64] H. Z. Song, X. Bao, *Phys. Rev. (b)* **55** (11) 6988 (1997).
- [65] Eun-Chel Cho, Martin A. Green, Gavin Conibeer, et al., "Silicon Quantum Dots in a Dielectric Matrix for All-Silicon Tandem Solar Cells," *Advances in OptoElectronics*, vol. **2007**, Article ID 69578, 11 pages (2007).
- [66] Huh, C., Kim, K.-H., Kim, B. K., Kim, W., Ko, H., Choi, C.-J. and Sung, G. Y. (2010), Enhancement in Light Emission Efficiency of a Silicon Nanocrystal Light-Emitting Diode by Multiple-Luminescent Structures. *Adv. Mater.*, **22**, 5058–5062 (2010).
- [67] A. Luna-López, M. Aceves-Mijares, O. Malik, *Sensors and Actuators A* **132**, 278-282 (2006).
- [68] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzo and F. Priolo, *Nature* **408**, 440-444 (2000).
- [69] K. S. Min, K. Shcheglov, C. Yang, H. Atwater, M. Brongersma, A. Polman, *Appl. Phys. Lett.* **69** (14) (1996).
- [70] X. Y. Chen, Y. Lu, Y. Wu, B. Cho, W. Song, D. Dai, *J. Appl. Phys.* **96** (6) 3180 (2004).
- [71] L. B. Ma, A. L. Ji, C. Liu, Y. Q. Wang, Z. X. Cao, *J. Vac. Sci. Technol. B* **22** (6) 2654 (2004).
- [72] F. Az, A. Aydinli, *Opt. Mater.* **26**, 33 (2004).
- [73] F. Iacona, G. Franzó, C. Spinella, *J. Appl. Phys.* **87** (3) (1999).
- [74] U. Kahler, H. Hofmeister, *Appl. Phys. Lett.* **75** (5) (1999).

- [75] Ternon C, Gourbilleau F, Portier X, Viovenel P, Dufour C, *Thin Sol Film* **419**, 5-10 (2002).
- [76] S. Janz, P. Löper, M. Schnabel, *Materials Science and Engineering B* **178**, 542-550 (2013).
- [77] L. Vanzetti, G. Pucker, S. Milita, M. Barozzi, M. Ghulinyan és M. Bersani, *Surface and Interface Analysis* **42**, 842-845 (2012).
- [78] P. Sherrer, *Nachr. Gttinger Gesell.*, 98 (1918) Zsigmondys *Kolloidchemie* 3rd Ed., p.394.
- [79] M.T. Weller, *Inorganic Materials Chemistry*, Oxford Science, Oxford (1994).
- [80] S. Spiga, G. Tallarida, A. Borghesi, A. Sassella, G. De Santi, *Thin Solid Films* **325**, 36-41 (1998).
- [81] S. Charvet, R. Madelon, R. Rizk, *Solid-State Electronics* **45**, 1505-1511 (2001).
- [82] A. R. Forouhi, I. Bloomer, *Physical Review B*, v. 34, no. 10, 7016-7028 (1986).
- [83] C. M. Herzinger, B. Johs, W. A. McGahan, J. A. Woollam és W. Paulson, *J. Appl. Phys.* **83**, 3323 (1988).
- [84] *Handbook of Optical Constants of Solids*, Edward D. Palik, pp. 577-580.
- [85] G. E. Jellison, Jr., M.F. Chishol, és S. M. Gorbakkin, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 3348 (1993).
- [86] M. Serenyi, T. Lohner, P. Petrik, C. Frigeri, *Thin Solid Films* **515**, 3559-3562 (2007).
- [87] E. Lioudakis, A. Othonos, A. G. Nassiopoulou, Ch. B. Lioutas, and N. Frangis, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 191114 (2007).
- [88] E. Lioudakis, A. Othonos, and A. G. Nassiopoulou, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 171103 (2007).
- [89] D. E. Aspnes, *Thin Solid Films*, **89**, 249-262 (1982).
- [90] Ch. B. Lioutas, N. Vouroutzis, I. Tsiaoussis, N. Frangis, S. Gardelis, and A. G. Nassiopoulou, *Phys. Stat. Sol. (A)* **205**, No.11, 2615-2620 (2008).
- [91] B. G. Bagley, D. E. Aspnes, A. C. Adams, and C. J. Mogab, *Appl. Phys. Lett.* **38**, 56 (1981).
- [92] P. Petrik, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1-7 (2008).
- [93] Katsunori Kurihara, Shin-ichi Hikino, and Sadao Adachi, *J. Appl. Phys.* v. **96**, 3247 (2004).
- [94] T.D. Kang, Hosun Lee, S. J. Park, ÉJ. Jang, Soonil Lee, *Journal of Applied Physics*, v. 92, no. 5 (2002).

- [95] B. Drévilion, *Prog. Crystal Growth and Charact.*, vol. 27, 1-87 (1993).
- [96] E. Bardet, J.E. Bourée, M. Cuniot, J. Dixmier, P. Elkaim, J. Le Duigou, A.R. Middy, J. Perrin, *Journal of Non-Crystalline Solids* 198-200, 867-870 (1996).

Fontosabb jelölések

E	Elektromos térerősség
k	Extinkciós együttható
n	Törésmutató
N	Komplex törésmutató
r	Reflexiós együttható
r_s, r_p	Fresnel együtthatók
t	Transzmissziós együttható
t_s, t_p	Fresnel együtthatók
Δ	Ellipszometriai szög
ε	Relatív permittivitás, Dielektromos függvény
ε_0	vákuum permittivitás
ε_1	dielektromos függvény valós része
ε_2	dielektromos függvény képzetes része
ε_∞	magas frekvenciás dielektromos állandó
ε_s	statikus dielektromos állandó
λ	Hullámhossz
ρ	Komplex reflexiós együttható
χ	Polarizációs együttható
ψ	Ellipszometriai szög
s-Si	Amorf szilícium fázis
c-Si	Egykristályos szilícium fázis
DHO	Lecsengő harmonikus oszcillátor
EMA	Bruggeman-féle effektív közeg közelítés
GCP	Generalized Critical Point modell
GI-XRD	Érintő beesési szögű röntgen diffraktométer
LPCVD	Alacsony nyomású kémiai gőzfázisú leválasztás
MDF	Adachi-féle dielektromos függvény modell
MSE	Mean Square Error
nc-Si	Nanokristályos szilícium fázis

SRO	Szilíciumban gazdag szilíciumdioxid
PECVD	Plazmával segített kémiai gőzfázisú leválasztás
TEM	Transzmissziós elektronmikroszkóp

Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet szeretném kifejezni mindazok részére, akik hozzásegítettek ennek a munkának a megalkotásához:

Legfőképp témavezetőmnek, Dr. Petrik Péternek, aki megismertette az ellipszometria mérési módszert és rávezetett a megfelelő szemléletre, gondolkodásmódra a modellek fejlesztésében. Mindig dicsérő szavakkal illetett, és készséggel segített, bármilyen problémával is fordultam felé. Kiterjedt hazai és nemzetközi kapcsolatain és témáin keresztül tette még színesebbé kutatói életemet. Szakmai fejlődésemet ezenfelül számos konferencia részvétellel is megtámogatta.

Dr. Fried Miklósnak, aki logikus és célorientált gondolkodásával bármikor tovább tudott lendíteni az adott problémán.

Fodor Bálintnak, akivel a szakmai kérdéseket mindig, a legapróbb részletekig át tudtuk beszélni.

Dr. Lohner Tivadarnak, aki példát mutatott a precíz, és alaposan végiggondolt munkavégzésre.

Professzoraimnak Prof. Bársony Istvánnak (az MFA igazgatójának) és Prof. Vonderviszt Ferencnek (a PE-MNDI doktori iskola elnökének), hogy intézetük tagja lehettem, és megteremtették a lehetőséget a kutatómunkámra.

Dr. Androula Nassiopoulou-nak és Dr. Spiros Gardelis-nak a görög IMEL kutatóintézet munkatársainak, a porózus szerkezetű és oszlopos szerkezetű vékonyrétegek vizsgálatában végzett közös munkáért és a publikálásban nyújtott segítségükért.

Dr. Silvia Milita-nak, az olasz CNR-IMM kutatóintézet munkatársának a röntgendiffrakciós mérések elvégzéséért és a publikálásban nyújtott segítségért.

Dr. Lia Vanzetti-nak és Dr. Georg Pucker-nak, az olasz FKB kutatóintézet munkatársainak, a nanokristályos multiréteg témakörben végzett közös munkáért és a publikálásban nyújtott segítségükért.

Családomnak a kitartásukért és támogatásukért, mely hozzásegített ennek a munkának a megvalósulásához.

Végül az K81842 OTKA, a Nemzetközi Fejlesztési Ügynökség TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2012-0025 projektnek, FP6 026134(RII3) Anna projektnek, NKTH ICMET07, NKTH PVMET08 projekteknek, a NFÜ KMR_12-1-2012-02125 projektnek illetve a TÉT_10-1-2011-0754 projektnek, hogy biztosították az infrastruktúrához és az utazásokhoz szükséges keretet.

Függelékek

Transzfer mátrix módszer

Több réteges modell esetén a 2.2.1-es fejezetben tárgyalt módszer helyett az ún. transzfer mátrix módszer [17] használatos a Fresnel együtthatók meghatározására. Vegyük fel a z tengelyt úgy, hogy az a minta felületére merőlegesen, a hordozó felé mutasson. Az elektromos tér állapotát írjuk fel egy kételemű vektor formájában, ahol az egyik elem a z irányba terjedő fény elektromos terét ($E^+(z)$), míg a másik a $-z$ irányba terjedő fény elektromos terét jelöli ($E^-(z)$).

$$\underline{E}(z) = \begin{bmatrix} E^+(z) \\ E^-(z) \end{bmatrix}. \quad (0.1)$$

Az elektromos tér beesési síkkal párhuzamos (p) komponensére illetve az arra merőleges komponensére (s) külön-külön képezzük a fenti kételemű vektort (ennek indexelésétől ebben a fejezetben eltekintünk).

A z tengely két különböző pontjához tartozó elektromos térerősség között a rendszer linearitásából adódóan a következő transzformációs összefüggés áll fenn:

$$\begin{bmatrix} E^+(z) \\ E^-(z) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E^+(z_0) \\ E^-(z_0) \end{bmatrix}. \quad (0.2)$$

Kompaktabb alakban:

$$\underline{E}(z) = \underline{S} \underline{E}(z_0), \quad (0.3)$$

ahol

$$\underline{S} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix}. \quad (0.4)$$

Tekintsük a $j-1$ -edik és j -edik közeg határát, melynek helye legyen a ' z_j ' koordinátában, és írjuk fel a 2.53-as egyenletet közvetlenül ennek a határfelületnek a két oldalára:

$$\underline{E}(z_j - 0) = \underline{I}_{(j-1)j} \underline{E}(z_j + 0), \quad (0.5)$$

ahol $\underline{I}_{(j-1)j}$ egy kétszer kettes mátrix a $j-1$ -edik és j -edik közegek határfelületén való törés és visszaverődés leírására. Másrészt tekintjük a j -edik réteg két határfelületét (z_j ill. z_j+d_j pontok a z tengelyen), és írjuk fel erre a 2.53-as összefüggést:

$$\underline{E}_{\leftarrow j} + 0 \rightleftharpoons \underline{L}_j \underline{E}_{\leftarrow j} + d_j - 0 \rightleftharpoons, \quad (0.6)$$

ahol \underline{L}_j a j -edik réteget jellemzi, melynek vastagsága d_j . Egy m rétegű rendszert tekintve elmondható, hogy csak a közegben visszaverődött illetve a hordozóba eljutott (transzmittált) elektromos tér mérhető. Az egész mintára alkalmazva a 2.53-as egyenletet, a következő alakot kapjuk:

$$\underline{E}_{\leftarrow 1} - 0 \rightleftharpoons \underline{S} \underline{E}_{\leftarrow m+1} + 0 \rightleftharpoons. \quad (0.7)$$

A kapott egyenletben \underline{S} az ún. *szórási mátrix*, amely a réteges szerkezet egészére megadja a visszaverődési és áteresztési tulajdonságokat. Az \underline{S} mátrixot kifejezhetjük a különböző alrétegekre kapott \underline{L} mátrixok és az egyes határfelületekre kapott \underline{I} mátrixok megfelelő sorrendben történő összeszorzásával:

$$\underline{S} = \underline{I}_{=01} \underline{L}_{=1} \underline{I}_{=12} \underline{L}_{=2} \dots \underline{I}_{=j-1j} \underline{L}_{=j} \dots \underline{L}_{=m} \underline{I}_{=m(m+1)}. \quad (0.8)$$

Egyréteges modell esetén például a szórási mátrix a következő alakot ölti:

$$\underline{S} = \underline{I}_{=01} \underline{L}_{=1} \underline{I}_{=12}. \quad (0.9)$$

A korábban leírt egyenleteket felhasználva a fenti \underline{I}_{01} , \underline{L}_1 és \underline{I}_{12} helyére a következő alakot helyettesíthetjük be:

$$\underline{S} = \begin{pmatrix} 1 \\ t_{01} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} 1 & r_{01} \\ r_{01} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{i\beta} & 0 \\ 0 & e^{-i\beta} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & r_{12} \\ r_{12} & 1 \end{bmatrix}. \quad (0.10)$$

Kétréteges modell esetén a szórási mátrix a következőképp írható fel:

$$\underline{S} = \underline{I}_{=01} \underline{L}_{=1} \underline{I}_{=12} \underline{L}_{=2} \underline{I}_{=23}. \quad (0.11)$$

Részletesen kifejtve pedig

$$\underline{S} = \begin{pmatrix} 1 \\ t_{01} t_{12} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} 1 & r_{01} \\ r_{01} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{i\beta_1} & 0 \\ 0 & e^{-i\beta_1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & r_{12} \\ r_{12} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{i\beta_2} & 0 \\ 0 & e^{-i\beta_2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & r_{23} \\ r_{23} & 1 \end{bmatrix} \quad (0.12)$$

Ha az egész rendszert egy kétfázisú (közeg-hordozó) rendszerrel helyettesítjük, akkor a 2.52-es egyenlet a következő alakban írható fel:

$$\begin{bmatrix} \underline{E}_b \\ \underline{E}_r \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \underline{S}_{11} & \underline{S}_{12} \\ \underline{S}_{21} & \underline{S}_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \underline{E}_t \\ 0 \end{bmatrix}, \quad (0.13)$$

ahol \underline{E}_b a beeső nyaláb, \underline{E}_r a visszavert nyaláb, \underline{E}_t pedig a transzmittált nyaláb elektromos térerősségét írja le. Ezzel a rendszer teljes reflexiós és transzmissziós együtthatói könnyedén felírhatóak:

$$r = \frac{E_b}{E_r} = \frac{S_{21}}{S_{11}}, \quad t = \frac{E_t}{E_b} = \frac{1}{S_{11}} . \quad (0.14)$$

Külön-külön az s és p komponensekre meghatározva a szórási mátrix elemeit, azokból megkapjuk a két, számunkra értékes reflexiós együtthatót.

Végül az s és p komponensekre kiszámolt reflexiós együtthatók hányadosaként felírható a minta eredő komplex reflexiós együtthatója:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} . \quad (0.15)$$

A dolgozatban alkalmazott saját kiértékelő program is ezt a mátrix formalizmust alkalmazza.