

MASARYKOVA UNIVERZITA
Přírodovědecká fakulta

Experimentální metody a speciální praktikum A2

Optika tenkých vrstev

M. Karásková, M. Volfová, V. Kudrle

Tento učební text byl vypracován s finanční podporou Fondu rozvoje vysokých škol,
projekt č. 1880/2009

Obsah

1	Úvod	2
2	Teorie optiky tenkých vrstev	3
2.1	Optické jevy na rozhraní dvou prostředí	3
2.2	Optické jevy na systému tenká vrstva na polonekonečném substrátu	6
2.3	Odraz/průchod světla na systému tenká vrstva na reálném substrátu	7
3	Tenké vrstvy analyzované pomocí optických metod nanášené metodou PECVD	9
4	Úloha Infračervená spektroskopie	10
4.1	Teorie infračervené spektroskopie (vibrační pohyby molekul)	10
4.2	Popis konkrétního infračerveného spektrofotometru	13
4.3	Postup měření úlohy Infračervená spektroskopie	14
5	Úloha Spektroskopické měření odrazivosti	15
5.1	Teorie měření odrazivosti	15
5.2	Disperzní modely	15
5.2.1	Lorentzův oscilátor	16
5.2.2	Drudeova formule	17
5.2.3	Sellmeierův disperzní model	17
5.3	Konkrétní spektrofotometr	18
5.4	Postup měření úlohy Spektroskopická měření odrazivosti	19
6	Úloha Elipsometrická měření	20
6.1	Teorie elipsometrie	20
6.2	Konkrétní elipsometr	23
6.3	Postup měření úlohy Elipsometrická měření	24

1 Úvod

Optické charakterizace tenkých vrstev patří v dnešní době k nepoužívanějším analytickým metodám, které jsou založeny na základních optických vlastnostech elektromagnetického vlnění. K měření optických vlastností tenkých vrstev jsou využívány různé optické měřicí přístroje, jejichž principy měření jsou založeny na měření intenzity odraženého nebo prošlého vlnění či elipsometrii. Pomocí těchto uvedených analytických metod doplněných vhodnými modely, či doplněnými dalšími analytickými metodami (indentační techniky, mikroskopické techniky atd.), lze stanovit nejen optické konstanty charakterizující dané vrstvy, ale také jejich tloušťku, složení, vazby mezi molekulami a v neposlední řadě strukturu vrstev.

Mezi základní metody, pomocí kterých lze měřit optické vlastnosti tenkých vrstev patří: UV-VIS-NIR elipsometrie, infračervená spektroskopie, měření odrazivosti, Ramanovská spektroskopie a další. V tomto praktiku budou pomocí prvních tří uvedených optických metod analyzovány tenké vrstvy připravené metodou plazmochemické depozice z plynné fáze (PECVD) v plazmochemické laboratoři na Ústavu fyzikální elektroniky na PřF MU. Analyzovány budou diamantu podobné vrstvy (DLC - diamond like carbon) připravované ve směsi metanu a vodíku a organosilikonové vrstvy připravované ve směsi hexametyldisiloxanu a vodíku nadeponované na křemíkových substrátech. Křemíkové substráty byly vybrány tak, aby byly vhodné pro optická měření, tj. aby byly propustné v infračervené oblasti spektra.

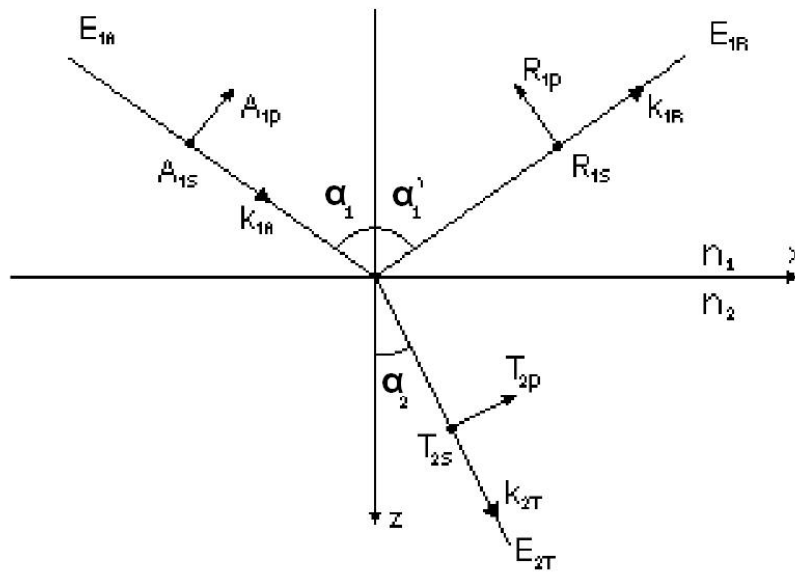
V první kapitole tohoto učebního textu je zopakována základní teorie optiky od optických jevů na rozhraní dvou prostředí až po optické jevy na systému tenká vrstva na reálném substrátu. V druhé kapitole je popsán základní princip depozice vrstev, které budou v rámci praktické části tohoto praktika analyzovány. Další část této kapitoly je zaměřena na základní charakteristiky analyzovaných vrstev. Třetí, čtvrtá a pátá kapitola je zaměřena již na problematiku dané praktické úlohy. Optické úlohy měřené v rámci tohoto praktika jsou **Infračervená spektroskopie**, **Spektroskopické měření odrazivosti** a **Elipsometrická měření**. Kapitoly zaměřené na jednotlivé úlohy jsou vždy rozděleny do třech částí, kde v první je popsána teorie k dané úloze, ve druhé je popsáno vlastní měřicí zařízení, které bude používáno v laboratoři při měření dané úlohy. Vlastní zadání měření a jeho základní popis je ve třetí části posledních tří kapitol. Jelikož úkolem úlohy Spektroskopické měření odrazivosti je určit koeficienty z Cauchyho formule, což se týká problematiky disperzních modelů. Tato problematika nebyla v předchozích letech probrána, a proto je jedna z podkapitol věnována podrobněji problematice Disperzních modelů.

Základním cílem této třídílné úlohy je v teoretické části zopakovat, ucelit a prohloubit znalosti získané na jiných teoretických přednáškách v předchozích letech. Praktická část je zaměřena na seznámení s moderními optickými analytickými přístroji, se kterými je možné se setkat i v praxi. Tyto přístroje jsou spektrofotometr Bruker Vertex 80v, spektrofotometr Pelkin Elmer Lambda 45 a elipsometr Jobin Yvon Uvisel DH10, které jsou k dispozici na ÚFE PřF MU. Cílem je naučit nejen základy obsluhy těchto přístrojů ale hlavně práci v optické laboratoři, do které lze zahrnout manipulaci s měřeními vzorky, jejich údržbu atd.

2 Teorie optiky tenkých vrstev

2.1 Optické jevy na rozhraní dvou prostředí

Při dopadu světla na rozhraní dvou prostředí se část láme, část se odráží a část světla je pohlcena, přičemž dochází k interferenci dopadající vlny s odraženým světlem (Obr. 1). Při studiu odrazu a lomu světla na rozhraní dvou isotropních homogenních prostředí orientujeme souřadnou soustavu tak, že rovina proložená paprskem dopadajícím, odraženým a lomeným leží v nákrešné rovině označené rovina xz . Prostředí, z něhož dopadá rovinná světelná vlna má index lomu n_1 , index lomu druhého prostředí, do kterého se světelná vlna láme je n_2 .



Obrázek 1: Odraz a lom světla rovinné vlny na rozhraní dvou prostředí: n_1 - index lomu prvního prostředí, n_2 - index lomu druhého prostředí, $\alpha_1, \alpha_1', \alpha_2$ - úhel dopadu, lomu a odrazu, A, R, T - amplitudy dopadající, odražené a prošlé vlny, k - vlnový vektor

Vektory amplitud elektrické intenzity \vec{E}_{1A} , \vec{E}_{1R} a \vec{E}_{2T} lze rozložit pomocí amplitud dopadající, odražené a prošlé vlny (A, R , resp. T) na jednotlivé složky: vektor amplitudy intenzity elektrického pole dopadající světelné vlny \vec{E}_{1A} lze rozložit na složku \vec{A}_{1s} kolmou k rovině dopadu a složku \vec{A}_{1p} ležící v rovině dopadu; podobně v odražené světelné vlně vektor amplitudy \vec{E}_{1R} lze rozložit na složky \vec{R}_{1s} a \vec{R}_{1p} ; a v lomené vlně \vec{E}_{2T} lze rozložit na složky \vec{T}_{2s} a \vec{T}_{2p} . Index p označuje složku rovnoběžnou s rovinou dopadu, index s složku kolmou k rovině dopadu.

$$\vec{E}_{1A} = \vec{A}_{1s} + \vec{A}_{1p} = \vec{A}_1 e^{-i\tau_1 A} \quad (1)$$

$$\vec{E}_{1R} = \vec{R}_{1s} + \vec{R}_{1p} = \vec{R}_1 e^{-i\tau_1 R} \quad (2)$$

$$\vec{E}_{2T} = \vec{T}_{2s} + \vec{T}_{2p} = \vec{T}_2 e^{-i\tau_2 T} \quad (3)$$

kde

$$\tau = (\omega t - \vec{k}\vec{r}) \quad (4)$$

$$k = \frac{\omega}{c}n \quad \vec{r} = (x, y, z) \quad (5)$$

kde t je čas a ω je kruhová frekvence světelné vlny.

Pro jednotlivé vlnové vektory platí:

$$\vec{k}_{1A} = \left(\frac{\omega}{c}n_1 \sin \alpha_1, 0, \frac{\omega}{c}n_1 \cos \alpha_1 \right) \quad (6)$$

$$\vec{k}_{1R} = \left(\frac{\omega}{c}n_1 \sin \alpha_1', 0, -\frac{\omega}{c}n_1 \cos \alpha_1' \right) \quad (7)$$

$$\vec{k}_{2T} = \left(\frac{\omega}{c}n_2 \sin \alpha_2, 0, \frac{\omega}{c}n_2 \cos \alpha_2 \right) \quad (8)$$

Fáze dopadající, odražené a prošlé vlny mají tvar:

$$\tau_{1A} = \omega \left[t - \frac{n_1}{c} (x \sin \alpha_1 + z \cos \alpha_1) \right] \quad (9)$$

$$\tau_{1R} = \omega \left[t - \frac{n_1}{c} (x \sin \alpha_1' - z \cos \alpha_1') \right] \quad (10)$$

$$\tau_{2T} = \omega \left[t - \frac{n_2}{c} (x \sin \alpha_2 + z \cos \alpha_2) \right] \quad (11)$$

Jednotlivé vektory elektrické intenzity dopadající, odražené a prošlé vlny zapsané po složkách jsou:

$$\vec{E}_{1A} = (A_{1p} \cos \alpha_1 e^{-i\tau_{1A}}, A_{1s} e^{-i\tau_{1A}}, -A_{1p} \sin \alpha_1 e^{-i\tau_{1A}}) \quad (12)$$

$$\vec{E}_{1R} = (-R_{1p} \cos \alpha_1' e^{-i\tau_{1R}}, R_{1s} e^{-i\tau_{1R}}, -R_{1p} \sin \alpha_1' e^{-i\tau_{1R}}) \quad (13)$$

$$\vec{E}_{2T} = (T_{2p} \cos \alpha_2 e^{-i\tau_{2T}}, T_{2s} e^{-i\tau_{2T}}, -T_{2p} \sin \alpha_2 e^{-i\tau_{2T}}) \quad (14)$$

Obdobné rovnice můžeme psát i pro magnetickou složku rovinné vlny, která je otočená oproti elektrické o 90° . Jednotlivé složky vektoru intenzity magnetického pole lze získat ze vztahu, který obecně platí mezi amplitudami magnetické H_0 a elektrické E_0 složky vlnění a jeho tvar je:

$$H_0 = \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{\mu_0}} E_0 \quad (15)$$

kde $\varepsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ je permitivita vakua, ε_r je relativní permitivita prostředí a $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Hm}^{-1}$ je permeabilita vakua.

Z toho plyne, že rovnice pro magnetickou složku rovinné vlny jsou:

$$\vec{H}_{1A} = \left(-n_1 \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}} A_{1s} \cos \alpha_1 e^{-i\tau_{1A}}, n_1 \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}} A_{1p} e^{-i\tau_{1A}}, n_1 \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}} A_{1s} \sin \alpha_1 e^{-i\tau_{1A}} \right) \quad (16)$$

$$\vec{H}_{1R} = \left(n_1 \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}} R_{1s} \cos \alpha_1' e^{-i\tau_{1R}}, n_1 \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}} R_{1p} e^{-i\tau_{1R}}, n_1 \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}} R_{1s} \sin \alpha_1' e^{-i\tau_{1R}} \right) \quad (17)$$

$$\vec{H}_{2T} = \left(-n_2 \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}} T_{2s} \cos \alpha_2 e^{-i\tau_2 T}, n_2 \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}} T_{2p} e^{-i\tau_2 T}, n_2 \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}} T_{2s} \sin \alpha_2 e^{-i\tau_2 T} \right) \quad (18)$$

Vektory intenzit elektrického a magnetického pole jsou nyní rozepsány do složek jednotlivých souřadných os. Na rozhraní obou prostředí je nespojitý přechod, zachovávají se tečné složky intenzity elektrického a magnetického pole a normální složky elektrické a magnetické indukce a platí:

$$E_{1Ax} + E_{1Rx} = E_{2Tx} \quad H_{1Ax} + H_{1Rx} = H_{2Tx} \quad (19)$$

$$E_{1Ay} + E_{1Ry} = E_{2Ty} \quad H_{1Ay} + H_{1Ry} = H_{2Ty} \quad (20)$$

$$\varepsilon_0(E_{1Az} + E_{1Rz}) = \varepsilon_1 E_{2Tz} \quad \mu_0(H_{1Az} + H_{1Rz}) = \mu_0 H_{2Tz} \quad (21)$$

Na rozhraní těchto dvou prostředí musí být splněny dvě základní podmínky: fázová a amplitudová. Z fázové podmínky vyplývá, že soustava rovnic musí platit pro libovolný čas a nastává tedy rovnost:

$$\tau_{1A} = \tau_{1R} = \tau_{2T} \quad (22)$$

z které lze obdržet pro $z = 0$ při porovnání první rovnosti zákon odrazu:

$$\alpha_1 = \alpha_1' \quad (23)$$

Dopadající a odražený paprsek zůstávají v rovině dopadu. Z porovnání druhé rovnosti lze získat Snellův zákon:

$$n_1 \sin \alpha_1 = n_2 \sin \alpha_2 \quad (24)$$

Z amplitudové podmínky lze získat vztahy mezi amplitudou odraženého a dopadajícího světla a vztahy mezi amplitudou lomeného a dopadajícího světla pro p i s složku, což jsou tzv. Fresnelovy vztahy, v tomto případě pro průchod světla rozhraním dvou prostředí.

$$r_p = \frac{R_{1p}}{A_{1p}} = \frac{tg(\alpha_1 - \alpha_2)}{tg(\alpha_1 + \alpha_2)} = \frac{n_2 \cos \alpha_1 - n_1 \cos \alpha_2}{n_2 \cos \alpha_1 + n_1 \cos \alpha_2} \quad (25)$$

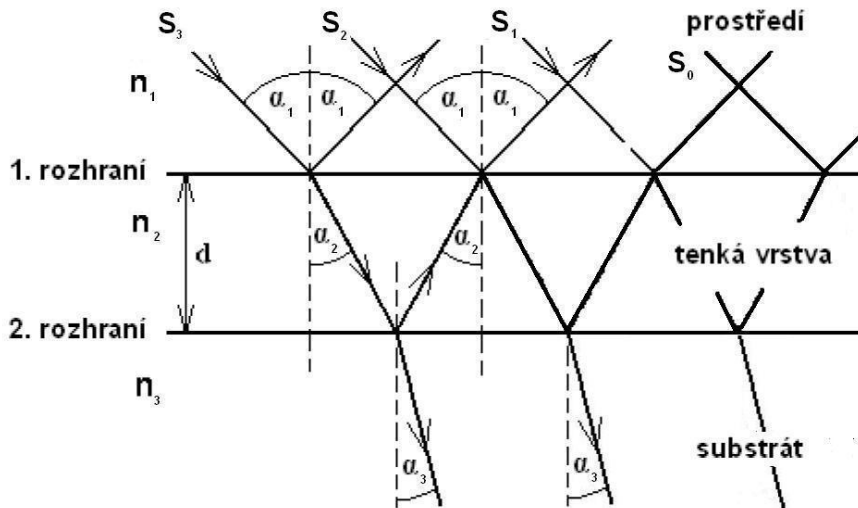
$$r_s = \frac{R_{1s}}{A_{1s}} = -\frac{\sin(\alpha_1 - \alpha_2)}{\sin(\alpha_1 + \alpha_2)} = \frac{n_1 \cos \alpha_1 - n_2 \cos \alpha_2}{n_1 \cos \alpha_1 + n_2 \cos \alpha_2} \quad (26)$$

$$t_p = \frac{T_{2p}}{A_{1p}} = \frac{2 \sin \alpha_2 \cos \alpha_1}{\sin(\alpha_1 + \alpha_2) \cos(\alpha_1 - \alpha_2)} = \frac{2n_1 \cos \alpha_1}{n_2 \cos \alpha_1 + n_1 \cos \alpha_2} \quad (27)$$

$$t_s = \frac{T_{2s}}{A_{1s}} = \frac{2 \sin \alpha_2 \cos \alpha_1}{\sin(\alpha_1 + \alpha_2)} = \frac{2n_1 \cos \alpha_1}{n_1 \cos \alpha_1 + n_2 \cos \alpha_2} \quad (28)$$

2.2 Optické jevy na systému tenká vrstva na polonekonečném substrátu

Tenká vrstva nacházející se v daném prostředí, či tenká vrstva na polonekonečném substrátu nacházející se v daném prostředí tvoří z optického hlediska systém dvou rozhraní, na kterých při dopadu elektromagnetického záření dochází k daným optickým jevům. Jelikož substrát v tomto případě považujeme za polonekonečný, nevytváří tento systém třetí rozhraní substrát/prostředí. Dvě rozhraní vytvořená tímto systémem jsou prostředí/vrstva \Rightarrow 1. rozhraní a vrstva/substrát (respektive vrstva/prostředí) \Rightarrow 2. rozhraní. Paprsek dopadá z prostředí o indexu lomu n_1 na 1. rozhraní pod úhlem α_1 a dělí se na část, která se odráží zpět do prostředí, a část, která se láme do vrstvy o indexu lomu n_2 pod úhlem α_2 . Ke stejným jevům dochází opakovaně na obou rozhráních \rightarrow dochází k tzv. vícenásobným odrazům viz. Obr. 2. Jelikož světlo je vlna, závisí na dráhovém rozdílu Ψ , resp. fázovém rozdílu Δ mezi paprsky, jenž se odrážejí od 1. rozhraní, a paprsky vycházejícími z vrstvy, popř. paprsky, které vstupují do vrstvy, s paprsky odrážejícími se zpět do vrstvy, neboť spolu interferují. Pro Ψ a následně Δ platí vztahy:



Obrázek 2: Vícenásobné odrazy systému prostředí/tenká vrstva/polonekonečný substrát: n_1, α_1 - index lomu, resp. úhel dopadu v prostředí, n_2, α_2 - index lomu, resp. úhel lomu v tenké vrstvě a n_3, α_3 - index lomu, resp. úhel lomu v substrátu a d je tloušťka tenké vrstvy

$$\Psi = 2n_1d \cos \alpha_1, \Delta = \frac{4\pi}{\lambda}n_1d \cos \alpha_1, \quad (29)$$

kde d je tloušťka tenké vrstvy a λ vlnová délka dopadajícího záření. Při odrazu světla na tomto systému vznikají dva extrémy, kterými jsou zesílení světla \Rightarrow maximální odraz nebo zeslabení světla \Rightarrow minimální odraz. Pro $n_2 < n_1$ nastává maximum pro $x = 2k\lambda/2$, tedy sudý násobek půlvln, a minimum pro $x = (2k - 1)\lambda/2$, tedy lichý násobek půlvln. Pro $n_2 > n_1$ nastává maximum pro $x = (2k - 1)\lambda/2$ a minimum pro $x = 2k\lambda/2$. Přitom $k \equiv N$ udává řád maxima, resp. minima.

Výsledný optický stav v daném bodě se stanoví tak, že se určí součet amplitud a fázových rozdílů jednotlivých paprsků. Podobně se postupuje při výpočtu světla prošlého vrstvou tak, že se stanoví součet amplitud s ohledem na příslušné fázové rozdíly jednotlivých paprsků. Základním předpokladem je, že amplituda dopadajících světelných paprsků $S_0, S_1, S_2, S_3, \dots$ je rovna jedné.

Amplituda paprsku S_0' , který se jednou odrazí od 1. rozhraní, je r_1 . Paprsek S_1' je jednou odražený a dvakrát lomený. Jeho amplitudu vypočteme postupně. Dopadající paprsek má amplitudu rovnu jedné, na 1. rozhraní se odráží a láme, jako lomený paprsek pokračuje vrstvou s amplitudou t_1 dokud se neodrazí od 2. rozhraní. Jeho amplituda nyní bude $t_1 r_2$. Tento paprsek se láme na 1. rozhraní zpět do prostředí nad tenkou vrstvou a má zde amplitudu $t_1 r_2 t_1'$. (čárka jako horní index označuje průchod rozhraním ze strany vrstvy.) Fázový rozdíl paprsku S_1' s paprskem S_0' je Δ . Potom amplituda výsledného paprsku bude $t_1 r_2 t_1' e^{-i\Delta}$. Podobně lze dostat pro amplitudu paprsku S_2' vztah $t_1 r_2^2 r_1 t_1' e^{-i2\Delta}$ a pro amplitudu paprsku S_3' vztah $t_1 r_2^3 r_1^2 t_1' e^{-i3\Delta}$. Optický stav odraženého světla je dán součtem všech amplitud

$$r e^{i\delta} = r_1 + t_1 r_2 t_1' e^{-i\Delta} + t_1 r_2^2 r_1 t_1' e^{-i2\Delta} + t_1 r_2^3 r_1^2 t_1' e^{-i3\Delta} + \dots \quad (30)$$

Po úpravě tohoto vztahu lze získat konvergující geometrickou řadu, jejíž součet lze psát ve tvaru

$$r e^{i\delta} = \frac{r_1 + r_2 e^{-i\Delta}}{1 + r_1 r_2 e^{-i\Delta}}, \quad (31)$$

kde r je výsledná amplituda a δ je výsledný fázový posuv.

Výslednou intenzitu odraženého světla lze určit z předchozího vztahu jeho vynásobením komplexně sdruženým výrazem $r e^{-i\delta}$. Intenzita odraženého světla se nazývá odrazivost a značí se R .

$$R = \frac{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos \Delta}{1 + r_1 r_2 + 2r_1 r_2 \cos \Delta}. \quad (32)$$

Toto je hledaný vztah pro odrazivost systému vrstva/substrát, kde r_1 a r_2 jsou Fresnelovy koeficienty charakterizující odraz na 1. rozhraní a 2. rozhraní a jsou dány vztahy:

$$r_1 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad r_2 = \frac{n_3 - n_2}{n_3 + n_2} \quad (33)$$

Fázový rozdíl Δ je

$$\Delta = \frac{2\pi}{\lambda} 2n_2 d \quad (34)$$

Pro odrazivost lze také psát výraz:

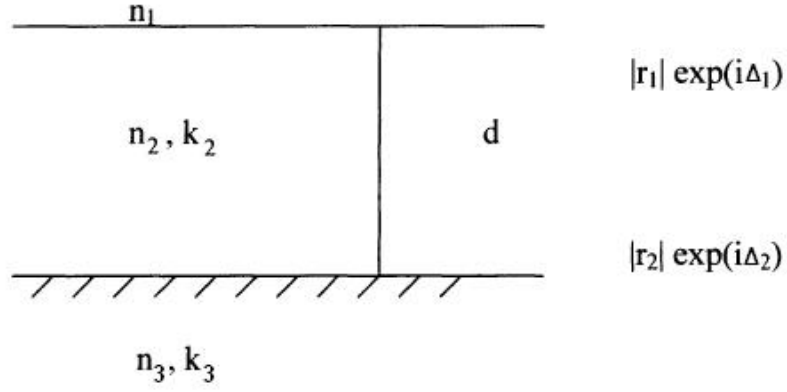
$$R = \frac{n_2^2 (n_3 - n_1)^2 \cos^2 \frac{\Delta}{2} + (n_2^2 - n_1 n_3)^2 \sin^2 \frac{\Delta}{2}}{n_2^2 (n_3 + n_1)^2 \cos^2 \frac{\Delta}{2} + (n_2^2 + n_1 n_3)^2 \sin^2 \frac{\Delta}{2}} \quad (35)$$

Odrzivost neabsorbující podložky s tenkou vrstvou závisí jak na indexu lomu vrstvy a podložky, tak i na dráhovém rozdílu světelných paprsků ve vrstvě Δ , tj. na tloušťce vrstvy d a na vlnové délce dopadajícího světla λ .

2.3 Odraz/průchod světla na systému tenká vrstva na reálném substrátu

Nyní uvažujme systém tenké vrstvy na reálném substrátu, tedy tenkou absorbující vrstvu a substrát s danou tloušťkou. Tloušťka vrstvy d je v porovnání s tloušťkou substrátu mnohonásobně menší, a proto ji můžeme znovu pokládat za polonekonečnou. Přehled studií odrazu světla na tenké vrstvě

ukazuje, že se vztahy odvozené pro odraz světla na tenké neabsorbující vrstvě mechanicky zobecňují i pro odraz světla na tenké absorbující vrstvě. Při předpokladu kolmého dopadu světla na vrstvu ($\alpha_1 = 0$) bude místo indexu lomu tenké vrstvy n_2 komplexní index lomu tenké absorbující vrstvy ve tvaru $\hat{n}_2 = n_2 + ik_2$. Pokud je absorbující vrstva ještě na absorbujícím substrátu, pak se do celkové odrazivosti promítne i komplexní index lomu podložky ve tvaru $\hat{n}_3 = n_3 + ik_3$



Obrázek 3: Reálný systém tenké vrstvy na substrátu se zobecněnými Fresnelovými amplitudami pro jednotlivá rozhraní

Amplituda vlny na 1. rozhraní je dána vztahem:

$$r_1^2 = \frac{(n_1 - n_2)^2 + k_2^2}{(n_1 + n_2)^2 + k_2^2} \quad (36)$$

Amplituda vlny na 2. rozhraní je:

$$r_2^2 = \frac{(n_2 - n_3)^2 + (k_2 - k_3)^2}{(n_2 + n_3)^2 + (k_2 + k_3)^2} \quad (37)$$

Fázový posuv na 1. rozhraní:

$$\tan \Delta_1 = \frac{2n_1k_2}{n_1^2 - n_2^2 - k_2^2} \quad (38)$$

podobně pro 2. rozhraní platí:

$$\tan \Delta_2 = \frac{2(n_2k_3 - n_3k_2)}{n_2^2 - n_3^2 + k_2^2 - k_3^2} \quad (39)$$

Fázový rozdíl je komplexní a proto má dvě složky $\hat{x} = x + ix'$

$$x = 4\pi n_2 \frac{d}{\lambda} \quad x' = 4\pi k_2 \frac{d}{\lambda} \quad (40)$$

Výsledná odrazivost absorbující vrstvy pak je:

$$R = \frac{r_1^2 + r_2^2 e^{-2x} + 2|r_1||r_2|e^{-x} \cos(x + \Delta_1 - \Delta_2)}{1 + r_1^2 r_2^2 e^{-2x} + 2|r_1||r_2|e^{-x} \cos(x - \Delta_1 - \Delta_2)} \quad (41)$$

3 Tenké vrstvy analyzované pomocí optických metod nanášené metodou PECVD

Plazmochemická depozice z plynné fáze, jinak také PECVD metoda patří v současné době k velice využívaným metodám depozice tenkých vrstev a byla využita k depozici SiO_x a DLC vrstev, které budou v rámci tohoto praktického cvičení analyzovány výše uvedenými metodami.

PECVD metoda je kombinací fyzikálních a chemických procesů, byla vyvinuta v 60. letech 20. století pro výrobu polovodičů, především pro depozici nitridu křemíku. Nanášení vrstev metodou PECVD je založeno na aktivaci směsi pracovních plynů výbojem. V pracovní směsi dochází k disociacím a molekulárním excitacím vedoucím k syntézám nových sloučenin a depozici tenkých vrstev na substrát. Největšími výhodami metody PECVD je, že koeficient ulpění vysoce reaktivních částic je poměrně vysoký a že teplota substrátu a plynu při depozici je poměrně nízká. Tento proces je nerovnovážený, ve výboji jsou elektrony s vysokou energií, tedy s vysokou teplotou (desetitisíce Kelvinů), které iniciují reakce a tudíž se nemusí zahřívat plyn ani substrát, jako tomu je u některých jiných metod. Plyn i substrát mají o několik řádů nižší teplotu než elektrony, což umožní depozici na substráty s nízkou teplotou tání, které nebylo možné použít u ostatních metod. Je také potlačen vliv rozdílné tepelné roztažnosti substrátu a na ní nadeponované vrstvy.

Tato metoda má však i svá omezení. Je obtížné získat vrstvu o vysoké čistotě, často v ní bývají zachyceny vedlejší produkty. Pro některé polovodičové materiály se používají citlivější substráty, které mohou být poškozeny bombardováním iontů z plazmatu.

Organosilikonová molekula je označení pro molekulu obsahující alespo+n jeden atom křemíku a alespo+n jednu organickou skupinu. Z toho je evidentní, že se jedná o velice širokou skupinu sloučenin. V současné době se tyto vrstvy významně uplatňují v optice, jelikož vykazují vysokou odolnost proti poškrábání, nízkou absorpci a transparentnost v oblasti viditelného světla. Tyto vrstvy se díky svým vlastnostem využívají na optických čočkách, ale také ve farmaceutickém a potravinářském průmyslu díky nízké propustnosti par.

Diamantu podobný uhlík (DLC) je zvláštní forma uhlíku, která zachovává ve velké míře užitečné vlastnosti diamantu, je však od přírodního diamantu odlišná hlavní tím, že je amorfní. DLC může obsahovat až 40% vodíku. Strukturu tohoto materiálu si lze představit jako hustou síť s izolovanými částmi s trigonální sp^2 (grafit) a tetragonální sp^3 (diamant) vazbou. Poměr těchto vazeb závisí na obsahu kyslíku. Některé vlastnosti DLC se od vlastností diamantu liší. DLC má variabilní index lomu a různou elektrickou vodivost, tyto vlastnosti opět závisí na obsahu vodíku. DLC vrstvy nachází díky svým speciálním vlastnostem mnoho uplatnění. Používají se jako tvrdé vrstvy pro ochranu povrchů, povlaky pro řezací nástroje, tepelné kanály pro elektroniku, senzory pro extrémní prostředí, v mikrovlnných zařízeních atd.

4 Úloha Infračervená spektroskopie

4.1 Teorie infračervené spektroskopie (vibrační pohyby molekul)

Infračervená spektroskopie (IR - infrared) patří mezi základní analytické metody. IR oblastí rozumíme oblast vlnočtů od 12500 cm^{-1} do 250 cm^{-1} . Oblast od 5000 cm^{-1} do 250 cm^{-1} bývá označována jako střední IR oblast, od 12500 cm^{-1} do 5000 cm^{-1} jako blízká IR oblast a oblast od 250 cm^{-1} jako vzdálená IR oblast. Elektromagnetické IR záření je využíváno v infračervené spektroskopii k určení chemické struktury, jelikož každá látka má své unikátní IR absorpční spektrum a většina molekul je v IR oblasti spektra aktivní. Tato metoda bývá často doplněna Ramanovskou spektroskopií, pomocí které lze detekovat molekuly neaktivní v IR oblasti a naopak.

V molekulách se valenční elektrony na vnějších slupkách účastní tvorby vazby mezi atomy a jsou delokalizovány na molekulových orbitalech. Naproti tomu elektrony na vnitřních slupkách atomů zůstávají v blízkosti svých jader a jejich energie není vznikem molekuly podstatně ovlivněna. Každému molekulovému orbitalu odpovídá určitá hodnota energie. Tyto energie tvoří soubor nespojitých elektronových energetických hladin. Energie molekuly je také ovlivňována pohybem jednotlivých atomů, které neustále vibrují kolem svých rovnovážných poloh. Energie vibračního pohybu je kvantována a jednotlivým vibračním stavům (vibracím s různou amplitudou) přísluší jednotlivé vibrační energetické hladiny. Molekuly nacházející se v jednom určitém energetickém elektronovém stavu mohou mít různou vibrační energii, takže každá elektronová hladina je rozštěpena na určitý počet vibračních podhladin. Molekula jako celek vykonává také rotační pohyby, jejich energie je také kvantována. To vede k rozštěpení každé vibrační hladiny na rotační podhladiny. Pro rozdíly energií mezi jednotlivými rotačními, vibračními a elektronovými stavy platí:

$$\Delta E_{rot} \ll \Delta E_{vibr} \ll \Delta E_{el} \quad (42)$$

Molekula, která je ozářena spojitým spektrem IR záření může z hlediska kvantové mechaniky takové kvantum světla absorbovat a přejít do excitovaného vibračního stavu. Spektrum zbývajícího záření prokazuje absorpci na určité frekvenci, která odpovídá určitému vibračnímu a rotačnímu stavům molekuly. Molekula přejde ze stavu s nižší energií E_1 do excitovaného stavu s energií vyšší E_2 . Dojde k pohlcení určité energie ΔE , které odpovídá elektromagnetické vlnění o dané frekvenci ν , pro rozdíl energií platí:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \quad (43)$$

kde h je Planckova konstanta. Valenční a vnitřní elektrony atomů ani vazebné či nevazebné elektrony molekulových orbitalů látek nejsou v IR záření excitovány. Energie IR fotonů je ale dostatečná ke změně vibračního či rotačního stavu molekuly.

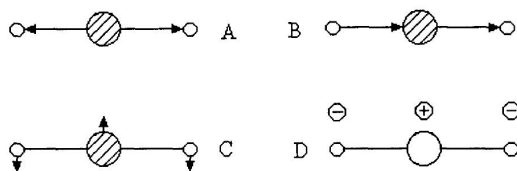
Existuje mnoho způsobů vnitřních vibrací celé molekuly, rozlišujeme různé vibrační módy odpovídající různým vazebným silám a úhlům atomů v molekule. Molekula tvořená N atomy má $3N$ stupňů volnosti. Zajímáme-li se čistě o vibrační módy, musí se odečíst tři stupně volnosti pro translační pohyb a tři stupně volnosti pro rotaci okolo tří os pro nelineární molekuly. Zůstává tedy $3N - 6$ stupňů volnosti z nichž každý odpovídá jedné fundamentální vibraci. Pro lineární molekulu se pro rotaci odečítají jen dva stupně volnosti, a proto má $3N - 5$ fundamentálních vibrací. Vibrační frekvence, které odpovídají absorbovanému rozdílu energií ΔE lze určit ze znalosti hmotností kmitajících atomů

a pevnosti vazby, která je spojuje. Pro dvouatomovou molekulu s jedním vibračním stupněm volnosti platí Hookův zákon z klasické mechaniky:

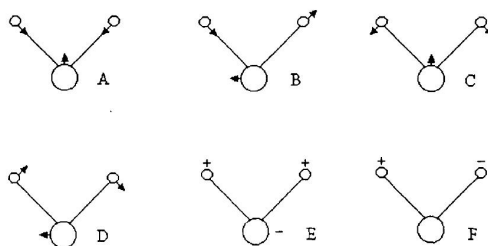
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (44)$$

kde k je silová konstanta daná typem vazby a μ je redukovaná hmotnost dána vztahem $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$.

U lineární molekuly lze rozlišit vibrace, při kterých dochází ke změně mezijaderné vzdálenosti tzv. valenční vibrace (stretching), mohou být symetrické i nesymetrické. Vibrace, při kterých se mění velikost valenčních úhlů jsou tzv. deformační vibrace (bending). Vibrace lineární molekuly jsou znázorněny na obrázku 4. U nelineární molekuly rozeznáváme rovněž symetrickou a nesymetrickou valenční vibraci, deformačních vibrací rozlišujeme více. Některé z těchto vibrací jsou znázorněny na obrázcích 5 a 6.



Obrázek 4: Vibrační pohyby molekuly oxidu uhličitého CO_2 : A - symetrická valenční vibrace, B - asymetrická valenční vibrace, C, D - deformační vibrace (znaménka značí vibraci nad a pod rovinou nákresny).

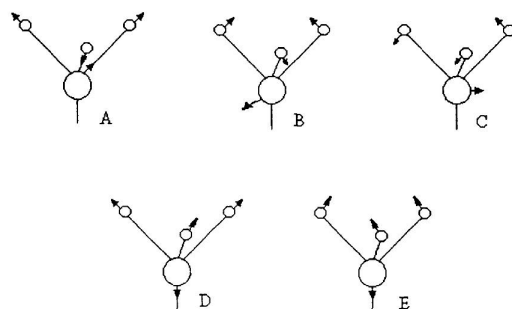


Obrázek 5: Vibrační pohyby molekuly skupiny CH_2 : A - symetrická valenční, B - asymetrická valenční, C - nůžková, D - kolébavá (rocking), E - kývavá (wagging), F - kroutivá (twisting).

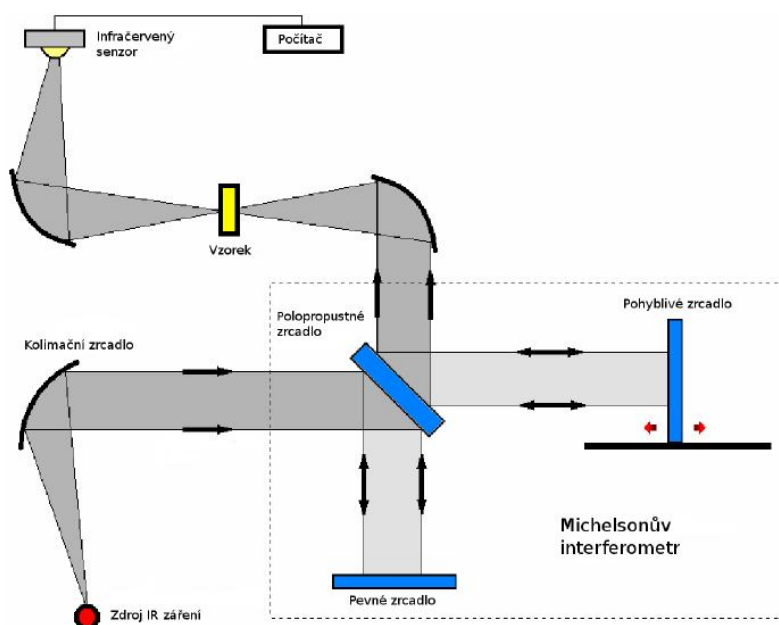
Srovnáním s vazbami a funkčními skupinami můžeme dokonce identifikovat různé sloučeniny. Frekvence absorpčního pásu ve spektru se zvětšuje se silovou konstantou vazby a zmenšuje se s rostoucí hmotností atomů.

Podle mezinárodní konvence se pozice absorpčních píků vyjadřují pomocí vlnočtu (cm^{-1}). Toto vyjádření je výhodné, protože je přímo úměrné absorbované energii, díky tomu je možné výsledné absorpční spektrum lehce interpretovat.

Propustnost T (transmittance) je dána poměrem intenzity světla I prošlého látkou po absorpci k intenzitě záření dopadajícího na měřený vzorek I_0 :



Obrázek 6: Vibrační pohyby molekuly skupiny CH₃: A - degenerovaná valenční, B - degenerovaná deformační, C - kolébavá, D - symetrická valenční, E - symetrická deformační.



Obrázek 7: Základní schéma FTIR spektrometru - Michelsonův interferometr s pohyblivým zrcadlem

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (45)$$

V infračervené spektroskopii rozlišujeme skupinové frekvence a tzv. frekvence fingerprint (otisku prstu). Skupinové frekvence jsou charakteristické jen pro určité malé skupiny atomů, zatímco frekvence fingerprint vznikají díky vibraci molekuly jako celku. Skupinová frekvence je vždy nalezena ve spektru molekuly obsahující tuto skupinu a vždy se objevuje ve stejném rozmezí frekvencí. Důležitým lomítkem ve spektru je vlnočet 1500 cm⁻¹, protože pro větší vlnočty se u píků s velkou intenzitou jedná o skupinovou frekvenci. Pro vlnočty menší než 1500 cm⁻¹ se může jednat o skupinovou frekvenci i o frekvenci fingerprint. Se snižující se frekvencí roste pravděpodobnost, že se jedná o frekvenci fingerprint. Skupinová frekvence pod 1500 cm⁻¹ bývá charakterizována velkou intenzitou, šířkou, nezvyklou ostroty či zdvojením.

Speciálním případem infračervené spektroskopie je **Fourierovská infračervená spektroskopie**.

Je to měřicí technika založená na časové modulaci signálu, ze kterého se následně Fourierovou transformací získá spektrální závislost. Časová modulace signálu je prováděna pomocí Michelsonova interferometru s pohyblivým zrcadlem viz. obrázek 7. Během jednoho měření se zrcadlo posouvá konstantní rychlostí, čímž vytváří časové zpoždování paprsku. Detektor zachycuje interferogram, ve kterém je vzdálenost interferenčních proužků d funkcí frekvence záření ν a rychlosti pohyblivého zrcadla u . Provedením zpětné Fourierovy transformace intenzity $I(d)$ se získá spektrální rozložení intenzity $I(\nu)$.

4.2 Popis konkrétního infračerveného spektrofotometru

Pro měření infračervených spekter tenkých vrstev bude využit spektrofotometr Bruker Vertex 80v (Obr. 8), který využívá výše zmíněnou modulaci signálu a následnou Fourierovu transformaci pro získání spektrální závislosti. Je to tedy tzv. FTIR spektrometr (Fourier transform infrared spectroscopy). Tento měřicí přístroj je vakuový spektrometr založený na aktivním uspořádání interferometru, díky kterému je dosaženo velice kvalitního spektrálního rozlišení. Přesný scanner a kvalitní optika zajišťují vysokou citlivost a stabilitu měření. Držák měřeného substrátu je umístěn v komoře, která je při měření vyčerpána na tlak 2,51 hPa, čímž je eliminován vliv atmosferické vlhkosti. Díky tomu je umožněno provádět měření při vysokém rozlišení, v ultra rychlém scannování nebo měření v UV oblasti spektra.



Obrázek 8: Spektrofotometr Bruker Vertex 80v

Přístroj může být doplněn o optické komponenty, které umožní pokrytí spektrálního rozsahu od daleké infračervené oblasti, přes blízkou IR oblast, viditelnou až po ultrafialovou oblast spektra. Ve standardní konfiguraci je zajištěno spektrální rozlišení menší než $0,2 \text{ cm}^{-1}$. Pro pokročilá měření např. pro krystalické polovodičové materiály nebo měření v plynné fázi při nižším tlaku je rozlišení nižší než $0,07 \text{ cm}^{-1}$. Toto je největší spektrální rozlišení dosažené použitím nejlepších FTIR spektrometrů.

4.3 Postup měření úlohy Infračervená spektroskopie

Zadání úlohy: Pomocí metody infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací změřte propustnost pro dva vzorky připravené metodou PECVD. Identifikujte absorpční píky a určete složení vrstev nanesených na vzorcích.

Postup měření:

1. Zavzdušněte měřicí komoru spektrofotometru - jelikož se měřicí komora mezi jednotlivými měřeními udržuje pod vakuem
2. Naměřte absorpční spektrum vakua - zkontrolujte zavzdušněnou měřicí komoru a bez přítomnosti jakéhokoliv vzorku ji opět vyčerpejte na tlak $p = 2,51 \text{ hPa}$ a poté proveďte měření. Výsledkem tohoto měření je intenzita I_V , která je dána vztahem

$$I_V = I_0 T_V \quad (46)$$

kde I_0 je intenzita paprsku spektrofotometru a T_V je optická propustnost vakua. Toto měření je provedeno před měřením jednotlivých vzorků a po měření posledního vzorku. Výslednou hodnotu I_{Vcelk} pak získáte zprůměrováním jednotlivých měření absorpčních spekter vakua.

3. Změřte nejméně čtyřikrát intenzitu jednotlivých vzorků - mezi jednotlivými měřeními zavzdušněte měřicí komoru a vzorek na držáku substrátu vždy otočte o 90°

S využitím předchozího vztahu lze pro intenzitu I psát:

$$I = I_0 T_V T_{L-S} = I_V T_{L-S} \quad (47)$$

kde T_{L-S} je propustnost zkoumaného vzorku (tenká vrstva+substrát). Abychom dostali informaci o propustnosti samotné vrstvy bez podložky, musíme vypočítat relativné propustnost vrstvy. Ta je dána vztahem:

$$T_{Lrel} = \frac{T_{L-S}}{T_{Si19}} = \frac{I}{I_V T_{Si19}} \quad (48)$$

kde T_{Si19} je známá a v počítači již naměřená a uložená hodnota propustnosti pro křemíkový substrát s označením Si19, který je propustný v infračervené oblasti spektra.

4. Zpracujte naměřená data a absorpční píky na naměřených spektrech identifikujte pomocí katalogu absorpčních spekter jednotlivých molekul.

5 Úloha Spektroskopické měření odrazivosti

5.1 Teorie měření odrazivosti

Obecné teoretické odvození odrazu na systému tenká vrstva na reálném substrátu již bylo probráno v kapitole 2.3. Nyní se tedy zaměříme již na vlastní teorii měření odrazivosti.

Odrazivost (reflektance) je definována jako poměr komplexních amplitud intenzity světla odraženého od vzorku a intenzity světla dopadajícího a na tomto poměru je založeno měření tzv. spektroskopické měření odrazivosti, resp. spektroskopická reflektometrie.

$$R_{p,s} = \left| \frac{\hat{E}_r}{\hat{E}_i} \right|_{p,s}^2 \quad (49)$$

Jedná se principiálně o jednoduchou metodu, která je dnes realizována v mnoha komerčně dostupných zařízeních a ve velmi širokém spektrálním rozsahu. Obvykle se využívá relativního porovnání odrazivosti studovaného objektu s odezvou referenčního vzorku jehož spektrální průběh odrazivosti je znám. Odrazivost závisí na vlnové délce použitého světla a pomocí její závislosti lze zjistit optické vlastnosti zkoumaného vzorku (při vhodně zvoleném disperzním modelu). Měření odrazivosti probíhá buď v jednobáňovém nebo dvoubáňovém uspořádání a měří se intenzita světla odraženého od vzorku. Při dvoubáňovém uspořádání se do jednoho kanálu umístí normálový vzorek, vůči němuž se kontrolují případné fluktuace v intenzitě zdroje světla, do druhého se pak střídavě umísťuje vzorek zkoumaný a referenční. Pokud známe závislost odrazivosti referenčního vzorku R_{ref} , můžeme spočítat odrazivost vzorku zkoumaného R pomocí vztahu:

$$R = R_{ref} \frac{I}{I_{ref}}, \quad (50)$$

kde I je intenzita světla odraženého od zkoumaného vzorku a I_{ref} je intenzita světla odraženého od vzorku referenčního. Pro získání optických parametrů musejí být naměřené závislosti nějak dále zpracovány, k čemuž se používají tzv. Disperzní modely.

5.2 Disperzní modely

Optické konstanty pevných látek (dielektrická funkce či odrazivost a absorpce) závisí na energii resp. vlnové délce dopadajícího záření. Pro určení disperzních závislostí optických konstant pevných látek lze využít dvě základní skupiny metod. Metody první skupiny jsou založeny na samotné interpretaci měření optických veličin v celém spektru vlnových délek. Druhá skupina metod je založena čistě na interpretaci spektrálních závislostí optických veličin například z fitování křivek pomocí disperzních modelů. Existuje několik vyjádření disperzních modelů v optické oblasti elektromagnetického vlnění jako jsou například Lorentzův, Drudeův či Sellmeierův model.

Absorpce v infračervené oblasti spektra je u dielektrik a polovodičových materiálů způsobena vibracemi v mřížce (jejich optickou aktivitou). Základní teorie o průchodu světla pevnou látkou je založena na modelu tlumeného harmonického oscilátoru.

5.2.1 Lorentzův oscilátor

Lorentzův model vychází z představy, že elektron je k atomovému jádru vázán přitažlivou silou úměrnou výchylce z jeho rovnovážné polohy, pohyb elektronu je tlumen silou úměrnou jeho rychlosti. Příchozí elektromagnetická vlna o frekvenci ω tyto oscilátory rozkmitává a pohybová rovnice elektronu má pak tvar běžné rovnice nucených kmitů s tlumením:

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = -m\omega_0^2 \mathbf{r} - \frac{m}{\tau} \frac{d\mathbf{r}}{dt} - e\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}, \quad (51)$$

kde m je hmotnost elektronu, \mathbf{r} je jeho výchylka z rovnovážné polohy, ω_0 je frekvence vlastních kmitů, τ je konstanta tlumení a e je elementární náboj. V tomto případě lze zanedbat Lorentzovu sílu, která je velmi malá pro rychlost elektronu menší, než rychlost světla c .

Řešením této rovnice je harmonická závislost výchylky na čase:

$$\mathbf{r}(t) = -\frac{e}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\frac{\omega}{\tau}} \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}, \quad (52)$$

S výchylkou elektronu je spojen elektrický dipólový moment, pro který platí:

$$\mathbf{p} = -e\mathbf{r} = \alpha\mathbf{E}, \quad (53)$$

kde α je koeficient elektrické polarizovatelnosti a lze pro něho psát:

$$\alpha = \frac{e^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\frac{\omega}{\tau}} \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}. \quad (54)$$

Makroskopickou polarizaci \mathbf{P} lze brát jako součet N takovýchto dipólových momentů v jednotkovém objemu a je úměrná makroskopickému elektrickému poli. Pro elektrickou susceptibilitu platí vztah $\mathbf{R} = \chi\mathbf{E}$, z čehož plyne:

$$\chi = \alpha N = \frac{Ne^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\frac{\omega}{\tau}}. \quad (55)$$

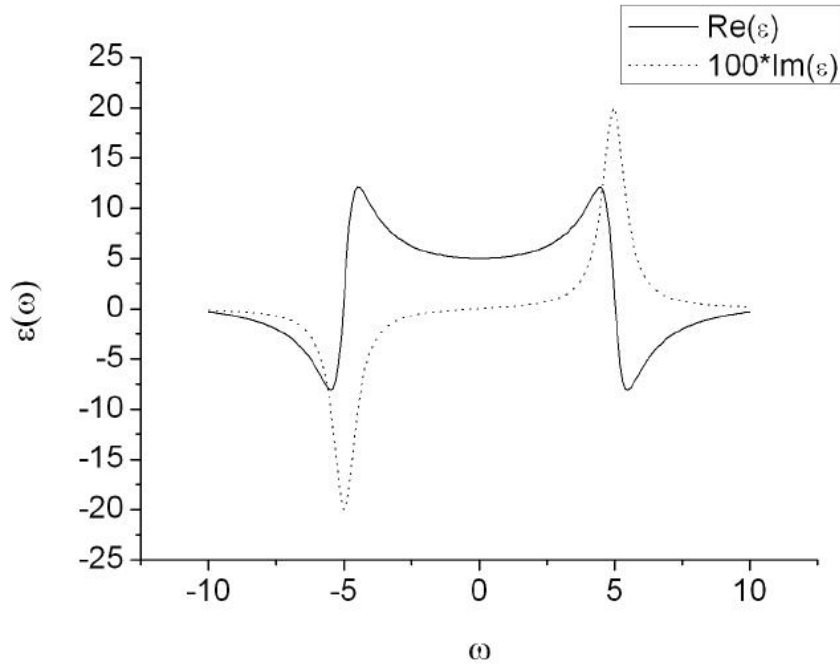
Dielektrická funkce $\epsilon = 1 + 4\pi\chi$ má tedy tvar:

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi Ne^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\frac{\omega}{\tau}} = 1 + \omega_p^2 \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\frac{\omega}{\tau})^2} + i\omega_p^2 \frac{\frac{\omega}{\tau}}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\frac{\omega}{\tau})^2}, \quad (56)$$

kde $\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi Ne^2}{m}}$ je plazmová frekvence. Vlastní frekvence oscilátoru ω_0 udává posunutí křivky, parametr tlumení τ rozhoduje o její šířce a ω_p^2 o její výšce. Z této funkce lze vypočítat komplexní index lomu za použití vztahu $\sqrt{\epsilon} = n + ik$. Dielektrickou funkci v závislosti na frekvenci lze rozepsat na reálnou a imaginární část $\epsilon(\nu) = \epsilon_1(\nu) + i\epsilon_2(\nu)$ a jejich závislost při vhodně zvolených parametrech je vidět na obrázku 9. Jednotlivé složky dielektrické funkce lze dále rozepsat:

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad \epsilon_2 = 2nk \quad (57)$$

Hodnoty reálné a imaginární části disperzní funkce a také index lomu a koeficient absorpce jsou na sobě nezávislé. Vztah mezi nimi je popsán Kramers-Kronigovým vztahem, který doplňuje model Lorentzova oscilátoru.



Obrázek 9: Graf reálné a imaginární části dielektrické funkce o parametrech $\omega_p^2 = 100$, $\omega_p = 5$ a $\tau = 1$

5.2.2 Drudeova formule

Drudeova formule je speciální případ Lorentzova oscilátoru, který předpovídá odezvu na vnější elektromagnetické pole pro elektrony, které se mohou pohybovat v pevné látce volně (nejsou vázány k jednomu konkrétnímu atomu), ale jejich pohyb je brzděn silou úměrnou jejich rychlosti. Pohybová rovnice tedy zůstává stejná, jen se vynechává člen reprezentující pružnou vazbu ($-m\omega_0^2\mathbf{r}$). Řešení této rovnice je tedy totožné s řešením původním, pokud se ve všech vztazích položí $\omega_0 = 0$. Dielektrická funkce má pak tvar:

$$\epsilon = 1 - \frac{4\pi N e^2}{m} \frac{1}{\omega(\omega + \frac{i}{\tau})} = 1 - \omega_p^2 \frac{1}{(\omega^2 + (\frac{1}{\tau})^2)} + i\omega_p^2 \frac{\frac{1}{\tau}}{\omega(\omega^2 + (\frac{\omega}{\tau})^2)}. \quad (58)$$

5.2.3 Sellmeierův disperzní model

V ultrafialové a viditelné oblasti spektra závisí vlastnosti materiálů na přechodu elektronů mezi jednotlivými energetickými hladinami. Koeficient absorpce lze považovat za nulový. Poté lze model Lorentzova oscilátoru zjednodušit na tzv. Sellmeierův disperzní model pro dielektrickou funkci, pomocí které lze získat Cauchyho vztah pro index lomu ve tvaru:

$$n = a + \frac{b}{\lambda^2} \quad \text{nebo} \quad n = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4} \quad (59)$$

kde a, b, c jsou disperzní parametry. Pokud je absorpce slabá, lze předchozí vztahy pro index lomu použít společně s disperzními vztahy pro koeficient absorpce k :

$$k = \alpha + \frac{\beta}{\lambda^2} \quad \text{nebo} \quad k = \exp(\alpha + \beta\lambda^2) \quad (60)$$

což je tzv. Cauchyho vztah dvou parametrů (α, β) .

5.3 Konkrétní spektrofotometr

Pro účely této praktické úlohy bude využit dvoukanálový spektrofotometr Perkin Elmer Lambda 45 (viz. Obr. 10) od firmy Perkin Elmer. Pomocí tohoto přístroje je možné naměřit odrazivost R i propustnost T tekutých, pevných, práškových a dalších materiálů v UV a VIS oblasti spektra. Úhel dopadu při měření je 6° . Rozsah vlnových délek, na kterém je spektrofotometr schopen měřit je 1900 - 1100 nm. Při zapnutí se přístroj sám nakalibruje pomocí deuteriové lampy dle spektrální čáry s vlnovou délkou 656,1 nm s přesností $\pm 0,1$ nm. Zdrojem světla je halogenová lampa pro viditelnou a blízkou UV oblast a deuteriová lampa pro UV oblast. Detektorem je dioda. Přesnost měřených veličin je řádově 10^{-4} nm. Při měření se vlnová délka může naměřit po 0,5, 1,0, 2,0 a 4,0 nanometrech. Spektrofotometr PE Lambda 45 je, jak již bylo zmíněno, typ dvoukanálového spektrofotometru, tzn., že světlo jdoucí od zdroje se dělí na dva paprsky, z nichž jeden dopadá na referenční vzorek, se kterým se během měření nemanipuluje a druhý paprsek dopadá na vzorek měřený.



Obrázek 10: Spektrofotometr Perkin Elmer Lambda 45

5.4 Postup měření úlohy Spektroskopická měření odrazivosti

Zadání úlohy: Pomocí spektroskopických měření odrazivosti určete tloušťku dvou vrstev nanesených na křemíkových substrátech a dále určete koeficienty a a b v Cauchyho vztahu pro index lomu neabsorbující vrstvy. V případě potřeby uvažujte absorbující vrstvu.

Postup měření:

1. Zapněte přístroj a vyčkejte, než proběhne kalibrace přístroje.
2. Na první (referenční) kanál spektrofotometru umístěte referenční čistý křemíkový substrát - tento vzorek zde bude umístěn po celou dobu měření.
3. Proveďte kalibrační měření - na druhý kanál spektrofotometru umístěte čistý křemíkový vzorek a naměřte spektrum. Poměr získaných intenzit odraženého paprsku dává informaci o poměru intenzit paprsků v jednotlivých kanálech

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{I_{01}}{I_{02}} \frac{R_{Si}}{R_{Si}} = \frac{I_{01}}{I_{02}} \quad (61)$$

Tato kalibrace je obslužným softwarem spektrofotometru automaticky uplatňována na další měření. Kalibrace se provádí před každým měřením vzorku z toho důvodu, aby byl vyloučen vliv časových změn teploty, vlhkosti a dalších parametrů, které by mohly měření ovlivnit.

4. Proveďte vlastní měření odrazivosti vzorku - na druhý kanál spektrofotometru umístěte měřený vzorek a naměřte spektrum.
5. Bod 3. a 4. postupu měření opakujte osmkrát - tímto je opakovaně změřen poměr intenzit z jednotlivých kanálů $\frac{I_V}{I_{Si}}$. Odrazivost vzorku lze nyní určit po dosazení do předchozího vztahu jako:

$$R_V = \frac{I_V}{I_{Si}} \frac{I_{0Si}}{I_{0V}} R_{Si} = \frac{I_V}{I_{Si}} \frac{I_V}{I_{Si}} \frac{I_{02}}{I_{01}} \quad (62)$$

kde R_{Si} je známá odrazivost křemíku Si a poměr $\frac{I_{0Si}}{I_{0V}}$ je známá hodnota získaná z kalibračního měření.

6. Zpracujte naměřená data a určete koeficienty a a b v Cauchyho vztahu a tloušťku měřených vrstev.

6 Úloha Elipsometrická měření

6.1 Teorie elipsometrie

Elipsometrie je nedestruktivní experimentální optická metoda, která má ve srovnání s jinými optickými metodami relativně jednoduché experimentální uspořádání, je možno měřit přímo, bez nutnosti provádět referenční měření a jde o metodu velmi přesnou. Elipsometrie umožňuje měřit polarizační stav polarizované světelné vlny vystupující se systému vzhledem k polarizačnímu stavu polarizované světelné vlny dopadající na systém.

Šíří-li se prostorem rovinná elektromagnetická vlna, kmitá vektor elektrické intenzity v rovině kolmé na směr šíření. Pokud je se směrem šíření ztotožněn kladný směr osy z lze psát:

$$E_x = E_{0x} \cos(kz - \omega t + \Delta_x) \quad (63)$$

$$E_y = E_{0y} \cos(kz - \omega t + \Delta_y) \quad (64)$$

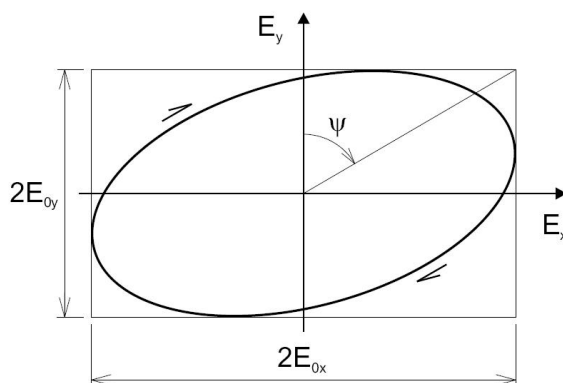
kde E_{0x} a E_{0y} jsou amplitudy složek E_x a E_y elektrické intenzity a Δ_x a Δ_y jejich počáteční fáze. Úpravou předchozích vztahů lze ukázat, že v pevně zvoleném místě pro libovolný čas t platí tzv. rovnice elipsy:

$$\left(\frac{E_x}{E_{0x}}\right)^2 - 2\frac{E_x}{E_{0x}}\frac{E_y}{E_{0y}}\cos\Delta + \left(\frac{E_y}{E_{0y}}\right)^2 = \sin^2\Delta, \quad (65)$$

kde fázový rozdíl Δ je definován jako

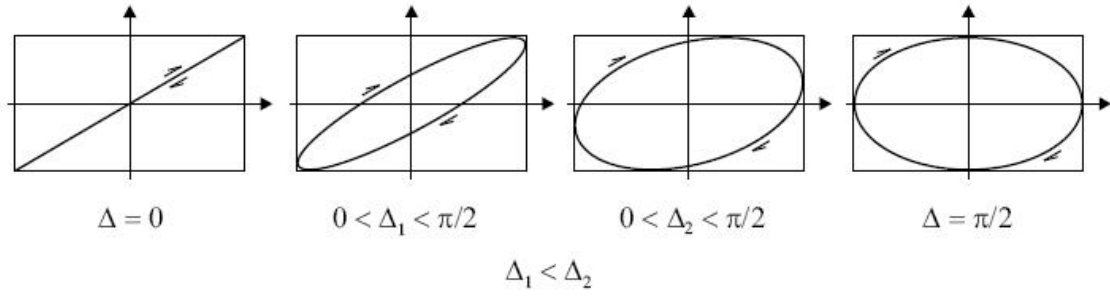
$$\Delta = \Delta_x - \Delta_y. \quad (66)$$

Každému bodu elipsy odpovídá hodnota E_x a E_y v určitém čase t , vektor elektrické intenzity se v čase periodicky mění právě podél této elipsy Obr. 11.



Obrázek 11: Eliptická polarizace

Jako charakteristiky polarizační elipsy se používají parametry Ψ azimut a Δ fázový posuv, který určuje výstřednost elipsy a je definován předchozím vztahem. Parametr Ψ je definován pomocí poměru amplitud E_x a E_y vztahem:



Obrázek 12: Eliptická polarizace

$$\tan \Psi = \frac{E_{0x}}{E_{0y}}. \quad (67)$$

Dopadá-li elektromagnetická vlna na rozhraní dvou prostředí s různými indexy lomu, dochází k výše probraným jevům na rozhraní dvou prostředí. Chování pole na tomto rozhraní popisují Fresnelovy koeficienty, což jsou obecné komplexní veličiny. Odražená vlna se liší svou amplitudou i fází od vlny dopadající a to v závislosti na její polarizaci. Opět lze rozlišit s a p polarizaci, kterým odpovídají různé Fresnelovy koeficienty. Libovolnou dopadající vlnu lze potom vyjádřit jako superpozici těchto dvou případů - její vektor elektrické intenzity lze rozložit do směru kolmého na rovinu dopadu a do směru s ní rovnoběžného. Následuje matematický zápis takového rozkladu pro dopadající (index i) a odraženou (index r) vlnu.

- Dopadající vlna

$$\mathbf{E}^{(i)} = \mathbf{E}_p^{(i)} + \mathbf{E}_s^{(i)} \quad (68)$$

$$E_s^{(i)} = E_{0s}^{(i)} e^{i(kz - \omega t + \Delta_s^i)} \quad (69)$$

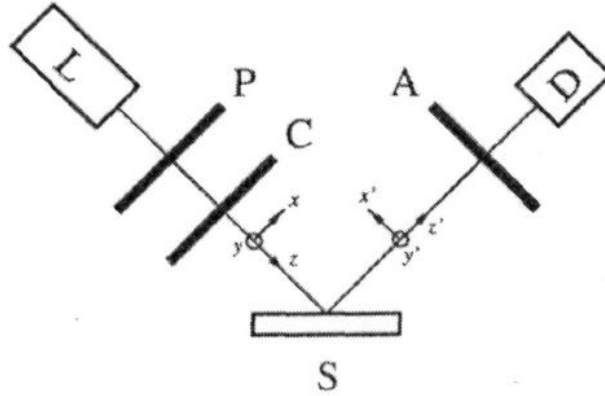
$$E_p^{(i)} = E_{0p}^{(i)} e^{i(kz - \omega t + \Delta_p^i)} \quad (70)$$

- Odražená vlna

$$\mathbf{E}^{(r)} = \mathbf{E}_p^{(r)} + \mathbf{E}_s^{(r)} \quad (71)$$

$$E_s^{(r)} = E_{0s}^{(r)} e^{i(kz - \omega t + \Delta_s^r)} \quad (72)$$

$$E_p^{(r)} = E_{0p}^{(r)} e^{i(kz - \omega t + \Delta_p^r)} \quad (73)$$



Obrázek 13: Principiální schéma elipsometru: L - zdroj světla (xenonová lampa), P - polarizátor, C - kompenzátor, S - vzorek, A - analyzátor, D - detektor

Při odrazu na rozhraní se mění tvar polarizační elipsy a to jak poměr amplitud $|E_p/E_s|$, tak fázový rozdíl $\Delta_p - \Delta_s$. Určováním změny těchto parametrů se zabývá elipsometrie. Elipsometrické parametry Ψ a Δ jsou definovány vztahem:

$$\tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{E_p^{(r)} E_s^{(i)}}{E_s^{(r)} E_p^{(i)}}. \quad (74)$$

Tento výraz bývá označován veličinou ρ , která tedy udává poměr Fresnelových koeficientů reflexe nebo transmise pro p a s polarizaci a lze tedy psát:

$$\rho = \frac{\hat{r}_p}{\hat{r}_s} = \frac{\hat{r}_p}{\hat{r}_s} = \tan \Psi e^{i\Delta}. \quad (75)$$

Existuje několik elipsometrických uspořádání, která lze použít k měření uvedených elipsometrických veličin pro světelné vlny odražené zkoumaným systémem. Schematický diagram často v praxi používaného elipsometru je na obrázku 13.

V této úloze bude použita tzv. **Fázově modulované elipsometrie**, což znamená, že části elipsometru (polarizátor, kompenzátor a analyzátor) jsou zafixovány ve známých pozicích. Fázové zpoždění kompenzátoru Δ je funkcí času. Veličina, kterou v tomto uspořádání měříme je modulovaná intenzita světla

$$I(\lambda, t) = I_0 + I_s \sin \Delta(t) + I_c \cos \Delta(t) \quad (76)$$

kde I_0 je intenzita pozadí a tedy $I_0 = 1$, I_s a I_c jsou tzv. přidružené elipsometrické parametry. Je-li nastavení jednotlivých částí elipsometru takové, že jsou splněny vztahy $P - C = A = \pi/4 = 0$, resp. $P - C = A = C = \pi/4$, pak pro I_s a I_c platí

$$I_s = \sin 2\Psi \sin \Delta \quad I_c = \sin 2\Psi \cos \Delta, \quad (77)$$

resp.

$$I_s = \sin 2\Psi \sin \Delta \quad I_c = \cos \Delta \quad (78)$$

V celé spektrální oblasti (240 - 830 nm) mohou být indexy lomu a absorpce zkoumaných vrstev vyjádřeny pomocí Caychyho vztahu (viz. kapitola 5.2.3.)

$$n = a + \frac{b}{\lambda^2 + \frac{c}{\lambda^4}} \quad (79)$$

a v případě slabě absorbujících vrstev lze pro koeficient absorpce použít exponenciální vztah

$$k = \alpha e^{-\beta\lambda} \quad (80)$$

6.2 Konkrétní elipsometr

Přístrojem, na kterém budou realizována elipsometrická měření bude elipsometr Jobin Yvon UVISEL DH10 (viz. Obr. 14)) od firmy HORIBA Jobin Yvon. Tento přístroj je schopen měřit v rozsahu vlnových délek od 230 nm do 850 nm při úhlech 55° , 60° , 65° , 70° a 75° . Při měření se postup vlnové délky nastavuje v závislosti na tloušťce měřeného vzorku, popř. jiných parametrech. Elipsometr JY UVISEL DH10 je typ fázově modulovaného elipsometru, tedy takového, u kterého jsou kompenzátor a analyzátor v určité pevné poloze. Přitom tento elipsometr umožňuje pět pevných poloh. Při měření vychází od zdroje Z (xenonová lampa) monochromatické nepolarizované světlo, které poté vstupuje do polarizátoru P, z něhož vychází směrem ke kompenzátoru K světlo lineárně polarizované. V kompenzátoru se z lineárně polarizované světla stává světlo elipticky polarizované. To potom dopadá a odráží se od měřeného vzorku V, prochází analyzátozem A a dopadá do detektoru D (viz. Obr. 13). Fázový elipsometr umožňuje určit spektrální závislost reálné a imaginární složky elipsometrického poměru $\hat{\rho}$. Měření je ovládáno pomocí komerčního programu ELLI 4.3 dodávaného spolu s elipsometrem, pomocí kterého lze provádět i fitování naměřených hodnot.



Obrázek 14: Elipsometr Jobin Yvon Uvisel DH10

6.3 Postup měření úlohy Elipsometrická měření

Zadání úlohy: Pomocí elipsometrických měření změřte a programem ELLI nafilujte přidružené elipsometrické parametry a stanovte optické parametry a tloušťku měřených vrstev.

Postup měření:

1. Seznamte se s programem ELLI - k dispozici vám bude přímo v laboratoři příručka a názorné ukázky vyučujícího.
2. Umístěte měřený vzorek na držák substrátu.
3. Nastavte parametry měření v programu ELLI - oblast vlnových délek a úhly dopadu světelného paprsku z elipsometru.
4. Proveďte vlastní elipsometrické měření
5. Pomocí programu ELLI nafilujte naměřené hodnoty přidružených elipsometrických parametrů metodou nejmenších čtverců a z těchto fitů stanovte optické parametry (index lomu a koeficient absorpce) a tloušťku měřených vrstev.