Szélesszögű spektroszkópiai ellipszométer fejlesztése és alkalmazása napelem-technológiai ZnO rétegek vizsgálatára

Ph.D. értekezés

Szerző: Major Csaba

Témavezető: Dr. Fried Miklós Magyar Tudományos Akadémia Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézete,

Belső konzulens: Dr. Lőrincz Emőke BME Atomfizika Tanszék

> SZTE-TTIK 2009 Szeged

TARTALOMJEGYZÉK

1. Bevezetés	3.
2. Az ellipszometria elmélete	9.
3. Ellipszométerek	19.
3.1 Ellipszometriai szögek, fényintenzitás és polarizációs állapot detektálása	19.
3.2 Null ellipszométer	23.
3.3 Forgó polarizátoros/analizátoros ellipszométer (RPE és RAE)	24.
3.4 Forgó kompenzátoros ellipszométer (RCE)	26.
4. Szélesszögű ellipszometria	28.
4.1 Szélesszögű ellipszometria előnyei és létjogosultsága	28.
5. Célkitűzéseim és az alkalmazott módszerek	33.
6. Szélesszögű ellipszométerek továbbfejlesztése nagy felületek vizsgálatára	
6.1 A szimultán mérhető felület megnövelése	
6.2 Alkalmazás vákuumkamrán	58.
6.3 Spektroszkópiai verzió	67.
7. ZnO vékonyrétegek elektromos és optikai tulajdonságainak	
ellipszometriai vizsgálata	81.
7.1 ZnO, mint a napelem-kutatás egyik ígéretes anyaga	81.
7.2 Az Adachi-féle modell dielektromos függvény alkalmazása	84.
7.3 Cauchy-modell alkalmazása ZnO vékonyrétegek optikai és elektromos	
tulajdonságainak vizsgálatára	108.
7.4 Szélesszögű spektroszkópiai ellipszometria alkalmazása ZnO rétegek	
vizsgálatára	113.
Összefoglalás	 117.
Summary	120.
Irodalomjegyzék	123.
Köszönetnyilvánítás	127.
Tézispontok	128.
Függelékek	130.

1. BEVEZETÉS

A mikroelektronikában a fejlesztés és gyártás folyamán szükség van bizonyos mérési módszerekre, amelyek az ellenőrzési és visszaszabályozási feladatok megoldásában segítenek. Különösen fontosak az érintésmentes, roncsolásmentes, hosszadalmas minta-előkészítést nem igénylő, gyors és viszonylag olcsó módszerek. Az optikai mérési technikákra jellemzően az ellipszometria is roncsolásmentes vizsgálatot tesz lehetővé. Előnye más optikai mérési módszerekkel szemben, hogy itt a komplex reflexiós együtthatót mérjük, ami azt jelenti, hogy az intenzitáskülönbségek mellett fázis információt is rögzítünk. A módszer abszolút steril és szemben szinte minden, az integrált áramköri követelményeket kielégítő mérési, minősítési eljárással, nem roncsolja a mintát, így alkalmas akár a gyártás közbeni ellenőrzésre is.

Történetileg az ellipszometria a kettős törés felfedezésétől és leírásától (Bartholinus, 1669, izlandi mészpát) ill. a polarizáció jelenségének felismerésétől (Malus, 1808, Louvre ablakai) és megmagyarázásától (többek közt Brewster, 1815, és Fresnel, 1818, a Fresnel formulák) eredeztethető. A modern ellipszometria atyjának Drude-t tekintjük, aki először írta le 1889-ben az alapegyenletet, és aki először épített mai fogalmaink szerint ellipszométert fémtükrök törésmutatójának meghatározására. A XX. század elején (1908, Malus centenárium) Maclaurin cikkeit adták ki egy könyvben ("The theory of light") amely a fény visszaverődésével foglalkozik.

Az "ellipszometria" név abból ered, hogy a lineárisan poláros fény visszaverődés után elliptikusan poláros lesz a *p* és *s* polarizációjú fény különböző visszaverődési együtthatói miatt. Az ellipszometria az a mérési módszer, amellyel a mintára beeső monokromatikus fény visszaverődés utáni polarizációs állapotváltozását mérhetjük ki. Lényegében polarizációs interferenciamérést végzünk, vagyis két különböző módon polarizált fény önmagával való interferenciáját hasonlítjuk össze. Ez a két különböző polarizációjú fény matematikailag a beeső, (általában) elliptikusan poláros fény bármely két ortogonálisan poláros komponense lehet. A módszer fő előnye az, hogy az optikai komplex mennyiségek reális és képzetes részét egyszerre, direkt módon, egy mérésből kapjuk meg még egyhullámhosszas mérések esetén is, ellentétben más optikai módszerekkel, pl. reflexiómérés, vagy interferenciamérés.

Az optikai mérések rendkívül pontosak. A hagyományos interferometria a két fényút (az adott réteg alsó és felső határáról visszaverődő részhullám) különbségét méri úgy, hogy a két hullám fáziskülönbsége hányszorosa 2π értékének. 2π -nél kisebb fáziskülönbség kimutatása már nehéz feladat, mert $\lambda/16$ pontosságnál a szinuszfüggvény lapos szakaszán vagyunk és az intenzitáskülönbségek egyre nehezebben kimutathatóak. Az ellipszometria csak 2π -nél kisebb fázisváltozást tud kimutatni, de még egyszerű filmpolarizátorok esetében is a mért legkisebb változás $2\pi/1000$. Nagyon kis változások vagy nagyon vékony rétegek is mérhetőek, ha a beeső fény ellipticitásának paraméterei optimalizálva vannak a feladathoz.

Az ellipszometriás mérési eredmények kiértékelése nem triviális feladat. A mérési eredmények nem állnak egyértelmű kapcsolatban a vizsgált minta fizikai tulajdonságaival (rétegvastagságok, törésmutatók, kémiai összetétel, stb.) ezért mindig (lehetőleg minél kevésbé idealizált) optikai modellből számolt mennyiségekkel hasonlítjuk össze a mért eredményeket. Sokszor ezeknek az optikai modelleknek a megkonstruálása és ellenőrzése a kulcsfeladat. Mivel igen bonyolult (komplex mennyiségeket tartalmazó) egyenletekkel, függvényekkel kell dolgozni, ezért kapnak hangsúlyos szerepet a számítógépes kiértékelési módszerek és éppen ezért az igazi fejlődés 1960 után kezdődött, amikor kezdtek elterjedni a számítógépek.

Napjainkra mind a számítógépek, mind az ellipszométerek nagy fejlődésen mentek keresztül. A számítógépek esetében ez főleg a sebességnövekedést, az ellipszométerek esetében, pedig pontosságbeli és sebességbeli növekedést jelent. Ezt többszögű és/vagy spektroszkópiai mérésekkel valósítják meg. A jelenleg piacon kapható ellipszométerek pontossága kielégítő a mikroelektronika számára és sebességük alkalmas az úgynevezett "in line" vagy más néven gyártás közbeni (vagy "real-time", növekedés- ill. marás-közbeni) mérésekre. Ezen műszerek hátránya, hogy a mintának egyszerre csak egyetlen "pontját" mintavételezik. Pont alatt általában egy néhány négyzetmilliméternyi (fókuszált nyaláb esetében néhány száz µm²-os) foltot kell érteni, az erről érkező információt összeintegrálja a műszer. Manapság mind a mikroelektronikában mind a napelemgyártásban egyre inkább terjednek a nagy felületű elemek. Egy néhány dm² mintafelület feltérképezése még a mai nagysebességű műszerek számára is több 10 percet vesz igénybe, ami kizárja az "in situ" térképezés megvalósítását.

Ennek a problémának a kiküszöbölésére dolgozta ki a szélesszögű ellipszometriát, mint módszert Juhász György (MTA-MFA), Fried Miklós (MTA-MFA) és Horváth Zoltán (SZFKI). A hagyományos, és a szélesszögű ellipszométerek között a lényeges különbség az, hogy egy adott, a foltmérethez képest nagy felületről az előbbiek úgy szolgáltatnak információt, hogy a jellemezésre használt eredmény-mátrix elemeit időben egymást követő pont mérésekből rakják össze, az utóbbiak viszont a mátrix minden pontjáról egyidejűleg gyűjtenek információt. A módszer lényege, hogy egy nem párhuzamos nyaláb világítja meg a mintának egy nagyobb felületét, ezért a minta különböző pontjain más-más szög alatt esik be a fény. Az optikai elrendezés lehetővé teszi, hogy a detektorra csak a megvilágító

fényforrásból származó polarizált és a mintán visszaverődött fény juthat, ami javítja a mérés pontosságát. A detektor minden pontja egyértelműen megfeleltethető a minta egy pontjának, aminek következménye az, hogy a detektoron látható intenzitás-eloszlást kiértékelve a mintáról egy térképet kapunk adott laterális felbontással. Munkám folyamán javaslatot tettem az egyszerre mérhető mintafelület növelésére, megterveztem a műszer vákuumkamrára integrálható, és a spektroszkópiai változatát is, valamint részt vettem a prototípusok elkészítésében és kipróbálásában is.

Napjaink növekvő energiaigénye, a rendelkezésre álló források apadása igényt támaszt új alternatív energiaforrások kiaknázására. A fotovoltaikus ipar egyik jelentősen növekvő szegmensét a vékonyréteg szerkezetű napelemek képezik, melynek egyik alapvető oka az olcsó előállítási költség, és a megfelelő kristályos szilícium alapanyag hiánya. A jelenlegi napelemipari termelés mintegy 10-15 %-át kitevő vékonyréteg alapú napelemek piaci részesedése 2015-re előrejelzések szerint 30-35%-ra fog emelkedni. Továbbá a technológia térhódításának így a gyártási költségek csökkenésének köszönhetően a beruházási költségek is csökkenni fognak így az 1-1,2 USD/Wp- arány (Wp=Watt-peak) is elérhetőnek tűnik szemben a jelenlegi kristályos alapú cellák 3 USD/Wp körüli jellemző értékével. Míg a kristályos napelemgyártás mérési igényei és a gyártási minősítés módszerei ismertek, addig a vékonyréteg napelemek gyártásközi minősítése még nem megoldott.

A fotovoltaikus iparban a fajlagos gyártási költségek csökkentése az alábbi utakon érhető el:

- A napelemek hatásfokának növelése,
- Gyártósori kapacitás növelése automatizálással, nagyobb méretű panelek gyártásával, ill. a ciklusidő csökkentésével, úgy, hogy a kihozatal maximális legyen.
- Anyagköltség csökkentése a TCO (Transparent Conductive Oxide) olcsóbbra cserélésével (pl. az Indium Tin Oxid vagy ITO ZnO-ra cserélésével).

Az elmúlt években a világ napelem termelésében egyre nagyobb hányadot képviselnek a vékonyréteg napelemek. A tipikusan üveghordozón (ill. alternatív megoldásként fém fólián) kialakított félvezető napelem szerkezetek anyagfelhasználása minimális, mindössze néhány µm vastagságú, azaz a drága félvezető alapanyagból mindössze a kristályos alternatíva 1/100-1/300-át használják fel. A legelterjedtebb technológia a ~7% stabilizált hatásfokú amorf –Si (α -Si) 2006-ban a szabadtéri napelem-piac 9%-át tette ki (EPIA). A Si mellett két vegyületfélvezető lehet ígéretes a nagyméretű napelem-panelek ipari méretű gyártásában: a rézindium-kalkogenidek (CuInSe₂, CIS, CuInGaSe₂, CIGS ill. a CdTe). A CIS alapú szerkezetek viszonylag magas stabilizált hatásfokúak (11-12%), bár fajlagos gyártási költségük (\$/Wp) egyelőre jóval magasabb, mint az α -Si-é. A CIGS (vagy a mikromorf szilícium) szerkezetnél több paramétert szükséges optimalizálni, amelyeket ellipszometriával lehet vizsgálni. Az 1.1 *a* és *b* ábrákon felülről lefelé felsorolva a TCO réteg, a CdS/CIGS réteg (vagy a tandem



1.1 a ábra.

szilícium) réteg, esetleg az antireflexiós ZnO réteg következne vizsgálata sorban. **Kritikus** paraméterek a vastagság és a komplex törésmutató. A TCO réteg abszorpciója kicsi kell, hogy legyen (transzparencia), ez a kisebb vastagságnál kedvezőbb. Ugyanakkor az ellenállását is minimalizálni kell, ez a nagyobb vastagság irányába mutat. Az amorf-Si vastagságát is



1.1 b ábra.

optimalizálni kell a megfelelő tiltott-sáv szélesség mellett. (Több kisebb energiájú foton átengedése mellett nyeljen el minél több tiltott sávnál nagyobb energiájú fotont.) Ugyancsak optimalizálni kell a mikrokristályos-Si réteget mikroszerkezet (tiltott-sáv optimalizálás) és vastagság (gazdaságos vastagság – fény elnyelés hatásfok) szempontjából.

A CdTe elterjedése a komponensek mérgező tulajdonságai miatt környezetvédelmi szempontból kérdéses. Ez utóbbi két anyag jelenleg a globális napelem-piac ~1%-át jelenti.

A nagyméretű vékonyréteg napelem-gyártás fejlődésének ívét a folyamatos, a kristályos Si alternatívát megközelítő szintre való növelését célzó, ill. a fajlagos termelési költségek csökkentésére irányuló műszaki megoldások fejlesztési eredményei fogják megszabni.

A felületérzékeny, vékonyréteg vizsgálati módszerek fontosak a napelemek fejlesztése során, de a gyártásközi (in-line) vagy esetleg real-time módszerek szükségessége esetén elsősorban optikai módszerek jönnek szóba. Az ellipszometria (vagyis a fény polarizációs állapotának változását mérő módszer) érintésmentes, roncsolásmentes, hosszadalmas mintaelőkészítést nem igénylő, gyors és viszonylag olcsó módszer. Az ellipszometria még legegyszerűbb változatában is (egy hullámhossz, egyféle beesési szög) lehetőséget nyújt arra, hogy bizonyos, jól kiválasztott, vékonyréteg technológiai műveletek eredményeként keletkezett vagy átalakult rétegek vastagságát és/vagy komplex törésmutatóját úgy határozzuk meg, hogy eközben a minta nem sérül meg, és így folytatja útját a technológiai soron. A nyert adatok segítségével pedig visszacsatolást valósíthatunk meg. A módszert már a 60-as évektől is igen elterjedten használták szilícium-oxid és nitrid rétegek ellenőrzésére és egyre újabb területeken (mikroelektronika vékonyrétegei, napelemtechnológia) való alkalmazásokról lehet értesülni a szakirodalomból. Ilyenek például a GaAs alapú [Woo87, Asp88, Qui92], vagy a velük konkuráló Si1-xGex hetero-szerkezetek [Kam91], továbbá a nagyon vékony (2-4 nm) alacsony-magas tömegszámú rétegek sorozatából álló röntgen tükrök [Hou86]. Az ilyen típusú vizsgálatokra ma már igen nagy számú közlemény található az irodalomban [Col90, Col03].

Ugyanakkor célszerű lehet más optikai alapú módszerekkel való párosítás is. Ugyanis, ha egy fizikai mennyiséget mélységben integrálisan mérünk, akkor a rétegvastagság(ok) más módszerrel meghatározott ismeretében pontosabban meghatározható(ak) a réteg(ek) anyagi tulajdonságai. Ilyen lehet az ellenállás (vezetőképesség) vagy a fény spektrális reflexiós illetve transzmissziós tulajdonsága.

Igény van tehát olyan vizsgálati módszerek kifejlesztésére, melyek gyorsak, roncsolásmentesek és olcsóságuk miatt is alkalmasak napelemtechnológiai ZnO vékonyrétegek minősítésére. Eredetileg több fajta réteg vizsgálatát terveztem, de végül csak a ZnO vizsgálatára került sor, mely napjaink egyik ígéretes félvezető anyaga. Különböző fémekkel (pl. Al) szennyezve a ZnO alkalmassá tehető a napelemgyártásban alkalmazott átlásztó, elektromosan vezető rétegek készítésére. Dolgozatomban e rétegek vizsgálatával is foglalkoztam melynek célja e rétegek elektromos és optikai tulajdonságainak vizsgálata volt ellipszometriával, tisztán optikai úton. Munkám első és második részének együttes eredményeképpen lehetővé válik a gyártás közbeni gyors vagy "in line" esetlegesen "in situ" roncsolásmentes térképezés extrém nagy mintafelületeken is, több száz mérési pontot mérve egyszerre.

2. AZ ELLIPSZOMETRIA ELMÉLETE

Ha polarizált fény visszaverődik két optikailag különböző réteg határán, akkor a visszavert fény lineárisan vagy elliptikusan poláros lesz, a közegek optikai tulajdonságaitól függően (2.1 ábra).



2.1 ábra. Polarizált fény reflexiója. (Forrás: http://www.chemie.uniregensburg.de/Physikalische_Chemie/Motschmann/hp-motschmann/img/elli/prinzip.gif)

A polarizációs állapot leírható, ha a elektromos térerősséget két, egymásra merőleges komplex komponensre bontjuk oly módon, hogy az egyik komponens párhuzamos a beesési síkkal ($\overline{E_p}$), a másik merőleges a beesési síkra ($\overline{E_s}$) (a felülvonás a továbbiakban komplex mennyiségeket jelöl) [Bor68]

$$\overline{E} = \overline{E}_0 e^{i(\omega t + \delta)} e^{-i\omega \frac{n}{c}r}$$
(2.1)

ahol ω a körfrekvencia, δ a fázisszög, n = n - ik a komplex törésmutató és c a vákuumbeli fénysebesség. A polarizációs állapot $\overline{\chi}$ kifejezhető a két komponens arányaként

$$\overline{\chi} = \frac{\overline{E_p}}{\overline{E_s}}$$
(2.2)

Az ellipszometriás mérés során megkapjuk a visszaverődés utáni $\overline{\chi}_r$ és előtti $\overline{\chi}_i$ polarizációs együtthatók arányát

$$\overline{\rho} = \frac{\overline{\chi_r}}{\overline{\chi_i}}$$
(2.3)

Drude a 19. században bevezette a következő terminológiát

$$\overline{\rho} = \frac{\overline{\chi_r}}{\overline{\chi_i}} = \frac{|\chi_r|}{|\overline{\chi_i}|} e^{i(\delta_r - \delta_i)} = \tan(\psi) e^{i\Delta}$$
(2.4)

A polarizációs együtthatók aránya egyenlő a Fresnel-féle reflexiós együtthatók arányával

$$\frac{\overline{\chi_r}}{\overline{\chi_i}} = \frac{\frac{\overline{E}_{r,p}}{\overline{E}_{r,s}}}{\frac{\overline{E}_{i,p}}{\overline{E}_{i,s}}} = \frac{\frac{\overline{E}_{r,p}}{\overline{E}_{i,p}}}{\frac{\overline{E}_{r,s}}{\overline{E}_{i,s}}} = \frac{\overline{r_p}}{\overline{r_s}} = \overline{\rho}$$
(2.5)

ahol $\overline{\rho}$ a komplex reflexiós arány. Tan(ψ) és Δ a következőképpen írható fel

$$\tan\left(\psi\right) = \frac{\left|\overline{\chi}_{r}\right|}{\left|\overline{\chi}_{i}\right|} = \frac{\left|\overline{r}_{p}\right|}{\left|\overline{r}_{s}\right|}$$
(2.6)

és

$$\Delta = \delta_r - \delta_i = (\delta_{r,p} - \delta_{r,s}) - (\delta_{i,p} - \delta_{i,s}) = (\delta_{r,p} - \delta_{i,p}) - (\delta_{r,s} - \delta_{i,s}) = \Delta_p - \Delta_s$$
(2.7)

δ a komponensek fázisát jelöli (i: beeső, r: visszavert, p: párhuzamos, s: merőleges). Tan(ψ) a visszavert és a beeső polarizációs komponensek abszolút értékének az aránya. Ezzel ekvivalens, ha a Fresnel-együtthatók abszolút értékének hányadosaként definiáljuk. A ψ és Δ szögek az úgynevezett ellipszometriai szögek.

Optikai modell

Az ellipszometriás mérések kiértékelésének egyik legfontosabb lépése az optikai modell megalkotása. Legegyszerűbb esetben ez egy úgynevezett háromfázisú modell mely áll a hordozóból, homogén vékonyrétegből és a minta fölötti levegőrétegből (2.2 ábra)



2.2 ábra; Egy egyszerű optikai modell.

A hordozó végtelen vastagnak tekinthető, ugyanis a hordozókra jellemző anyagi minőség miatt nincs visszaverődés az alsó felületről, vagy a geometria miatt nem "látja" a műszer az innen visszaverődött fényt. Általános esetben több, homogén film, vékonyréteg épül egymásra, melyek szintén egy hordozó felületén ülnek. Ilyen esetben az egyenletek nem invertálhatóak, de a spektrumokat a rétegszerkezet ismerete alapján ki lehet számolni. Már

egyetlen filmréteg esetében is több ismeretlenünk van $\rho = \rho(\overline{n_0}, \overline{n_1}, \overline{n_2}, \Phi_0, d, \lambda)$, ahol rendre $\overline{n_0, n_1, n_2}$ a levegő, vékonyréteg, hordozó komplex törésmutatója, Φ_0 , d és λ pedig a beesési szög, a vastagság illetve a hullámhossz. Ebben az egyszerű esetben még meghatározható két paraméter (általában a réteg törésmutatója és vastagsága), ha a többi ismert. A helyzet tovább bonyolódik több ismeretlen réteg esetén. Minden réteg 3 újabb független paramétert hoz be (vastagság és komplex törésmutató) az összefüggésbe, a mért paraméterek száma (egy hullámhossz esetén) pedig csak kettő. Egy hullámhossz esetében olyan modellt kell alkalmazni, melyben csak kettő paraméter ismeretlen. Információ tartalom növelésére az egyik alkalmazott módszer az, ha több hullámhosszon mérjük a mintát, azaz spektroszkópiai ellipszometriát (SE) alkalmazunk. Fontos megjegyezni, hogy az anyagok dielektromos függvénye és így a törésmutatója is erősen függ a hullámhossztól. Ismeretlen anyagok esetében érdemes kombinálni a spektroszkópiai ellipszometriát a többszögű módszerrel, mikor is több beesési szög mellett mérik meg a mintát.

A fény-anyag kölcsönhatást a Maxwell-egyenletek írják le. Ezekre az egyenletekre alapozva a Fresnel-koefficiensek kifejezhetőek (sík felületek és izotróp média esetében) a törésmutatókkal és a törési szögekkel.

$$\frac{\overline{E}_{r,p}}{\overline{E}_{i,p}} = \overline{r}_p = \frac{\overline{n}_1 \cos \Phi_0 - \overline{n}_0 \cos \Phi_1}{\overline{n}_1 \cos \Phi_0 + \overline{n}_0 \cos \Phi_1}$$
(2.8)

$$\frac{\overline{E}_{r,s}}{\overline{E}_{i,s}} = \overline{r}_{s} = \frac{\overline{n}_{0} \cos \Phi_{0} - \overline{n}_{1} \cos \Phi_{1}}{\overline{n}_{0} \cos \Phi_{0} + \overline{n}_{1} \cos \Phi_{1}}$$
(2.9)

ahol n_0 a 0. közeg törésmutatója, n_1 az 1. közeg törésmutatója, Φ_0 a beesési, Φ_1 pedig a törési szög, mely a Snellius-Descartes törvényből számolható

$$n_0 \sin \Phi_0 = n_1 \sin \Phi_1 \tag{2.10}$$



2.3 ábra; Többszörös reflexió egy háromfázisú rendszerben.

Ezek után $\overline{\rho}$ kifejezhető a törésmutatókkal és a beesési szöggel

$$\overline{\rho} = \frac{\overline{r}_p}{\overline{r}_s} = \overline{\rho} \left(\overline{n}_0, \overline{n}_1, \Phi_0 \right)$$
(2.11)

 $\overline{n_1}$ számolható, mert $\Phi_0, \overline{n_0}$ ismertek. A teljes visszavert amplitúdó a végtelen számú részhullámok sorának összegeként adódik, amint az a 2.3 ábrán is látszik. Hasonló módon abszolút visszaverődési együttható (R) is felírható végtelen sor összegeként

$$\overline{R}^{j} = \frac{\overline{r_{01}^{j} + r_{12}^{j} e^{-i\beta}}}{1 + r_{01} r_{12} e^{-i\beta}}, j=p,s$$
(2.12)

ahol \overline{r}_{01} és \overline{r}_{12} a reflexiós együtthatók a 0|1 illetve az 1|2 felülethatárokon. A vákuumbeli hullámhosszal (λ), a filmvastagsággal (d₁), a film komplex törésmutatójával (n₁), és a törés szögével (Φ_1) a fázisszög (β) megadható

$$\beta = 2\pi \left(\frac{d_1}{\lambda}\right) \bar{n}_1 \cos \Phi_1 \tag{2.13}$$

vagy a Snellius-Descartes törvénnyel

$$\beta = 2\pi \left(\frac{d_1}{\lambda}\right)^{-1} \sqrt{n_1 - n_0^2 \sin \Phi_0}$$
(2.14)

Ha több vékonyréteg van egymáson, sokkal elegánsabb, ha mátrixokkal írjuk le [Azz87] a többszörös belső visszaverődést. Tekintsünk egy réteges struktúrát, ami 1,2,3, ...,j,...m rétegből áll egy kvázi végtelen gáz közegben és egy optikailag szintén végtelen vastagnak tekinthető hordozón. Legyen az összes közeg izotróp, lineáris és homogén, valamint legyen a komplex törésmutató a j-edik rétegben $\overline{n_j}$ illetve a vastagság d_j. A közeg illetve a hordozó komplex törésmutatóját jelölje $\overline{n_0}$ és $\overline{n_{m+1}}$. Egy beeső, monokromatikus síkhullám az első réteg felületéről részben visszaverődik, részben pedig átlépi azt, majd abban tovább terjedve eléri a következő réteg felületét, ahol hasonló jelenség játszódik le. A teljes mező a j-edik rétegben magába foglalja az oda-vissza "utazó" síkhullámokat, melyeket a továbbiakban "+" és "-" jelekkel jelölöm.

Az oda-vissza utazó síkhullámok komplex amplitúdója egy tetszőleges z síkban legyen $\overline{E}^+(z)$ és \overline{E}^- . A teljes mező a z síkban kifejezhető egy 2x1-es oszlopvektorral

$$\overline{E}(z) = \begin{bmatrix} \overline{E}^+ \\ \overline{E}^- \end{bmatrix}$$
(2.15)

Ha a mező két különböző, a réteghatárokkal párhuzamos síkban, z'-ben és z''-ben van, akkor a rendszer linearitása folytán $\overline{E}(z'')$ és $\overline{E}(z')$ összekapcsolhatóak egy 2x2-es mátrix transzformációval

$$\begin{bmatrix} \overline{E}^{+} \\ \overline{E}^{-} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \overline{W}_{11} & \overline{W}_{12} \\ \overline{W}_{21} & \overline{W}_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \overline{E}^{+}(z') \\ \overline{E}^{-}(z') \end{bmatrix}$$
(2.16)

vagy egyszerűbben

$$\overline{E}(z') = \overline{W}\overline{E}(z'') \tag{2.17}$$

ahol a szórási mátrix

$$\overline{W} = \begin{bmatrix} \overline{W}_{11} & \overline{W}_{12} \\ \overline{W}_{21} & \overline{W}_{22} \end{bmatrix}$$
(2.18)

Feküdjön z' és z'' a (j-1)|j határ ellentétes oldalán. Ha z_j a (j-1) és j réteghatáron van a 2.17 egyenlet a következő alakot ölti.

$$\overline{E}(z-0) = \overline{I}_{(j-1)j}\overline{E}(z_j+0)$$
(2.19)

ahol $\overline{I}_{(j-1)j}$ a (j-1)|j felülethatár mátrixa. Másfelől, ha z'és z''a j-edik réteg határain van, akkor a 2.17 egyenlet átalakul.

$$\overline{E}(z+0) = \overline{L_j}\overline{E}(z_j + d_j - 0)$$
(2.20)

ahol $\overline{L_j}$ a j-edik réteg 2x2-es mátrixa, melynek vastagsága d_j. Csak a 0.-ik közegbe (levegő) visszavert hullám detektálható, ezért szükséges ennek összehasonlítása a mintára beeső hullámmal. Ha z'-t és z''-t a közegben illetve a hordozó anyagában helyezzük el, melyek határosak a 0|1 illetve az m|m+1 határfelületekkel, akkor a 2.17 írható

$$\overline{E}(z_1 - 0) = \overline{W}\overline{E}(z_{m+1} + 0)$$
(2.21)

alakban. A 2.21-es egyenlet definiálja a szórási mátrixot (\overline{W}), mely a réteges szerkezet reflexiós és transzmissziós tulajdonságait fejezi ki. Az \overline{W} mátrix kifejezhető a határfelületi és rétegmátrixokkal is, és ily módon leírható az egyes rétegek és határfelületek hatása az alábbi összefüggés alapján

$$\overline{W} = \overline{I}_{01}\overline{L}_1\overline{I}_{12}\overline{L}_2...\overline{I}_{(j-1)j}\overline{L}_j...\overline{I}_m\overline{L}_{m(m+1)}$$

$$2.22)$$

Példaként tekintsünk egy réteget (1), mely a hordozója (2) és a környező gáz (0) között helyezkedik el. A 2.22-es egyenlet alapján a rendszer szórási mátrixa a következő

$$\overline{W} = \overline{I}_{01}\overline{L}_1\overline{I}_{12} \tag{2.23}$$

A határ és rétegmátrixokat behelyettesítve [Azz87] kapjuk az

$$\overline{W} = \left(\frac{1}{t_{01}t_{12}}\right) \begin{bmatrix} 1 & r_{01} \\ r_{01} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{-j\beta} & 0 \\ 0 & e^{j\beta} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & r_{12} \\ r_{12} & 1 \end{bmatrix}$$
(2.24)

Abban az esetben, ha két rétegű a struktúra, a 2.23 és 2.24-es egyenletekből adódik a szórási mátrixra, hogy

$$\overline{W} = \overline{I}_{01}\overline{L}_1\overline{I}_{12}\overline{L}_2\overline{I}_{23} \tag{2.25}$$

és

$$\overline{W} = \left(\frac{1}{t_{01}t_{12}}\right) \begin{bmatrix} 1 & r_{01} \\ r_{01} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{-j\beta_1} & 0 \\ 0 & e^{j\beta_1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & r_{12} \\ r_{12} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{-j\beta_2} & 0 \\ 0 & e^{j\beta_2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & r_{23} \\ r_{23} & 1 \end{bmatrix}$$
(2.26)

Ha a rendszer kétfázisú struktúra (környezet és hordozó), a fenti egyenlet (2.26) írható úgy is, hogy

$$\begin{bmatrix} \overline{E}_{a}^{+} \\ \overline{E}_{a}^{-} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \overline{W}_{11} & \overline{W}_{12} \\ \overline{W}_{21} & \overline{W}_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \overline{E}_{s}^{+} \\ 0 \end{bmatrix}$$
(2.27)

ahol az *a* illetve *s* indexek a környezetet és a hordozót jelentik, valamint $\overline{E_s} = 0$. Ezek után az abszolút reflexiós és transzmissziós együtthatók a következőképpen írhatóak

$$\overline{R} = \frac{\overline{E}_a^-}{\overline{E}_a^+} = \frac{\overline{W}_{21}}{\overline{W}_{11}}$$
(2.28)

$$\overline{T} = \frac{\overline{E}_s^+}{\overline{E}_a^+} = \frac{1}{\overline{W}_{11}}$$
(2.29)

A szórási mátrix első oszlopának elemei leírják a totális reflexiós és transzmissziós együtthatókat. Ezek után ρ megadható, mint az abszolút reflexiós együtthatók hányadosa

$$\overline{\rho} = \frac{\overline{R}_p}{\overline{R}_s} \tag{2.30}$$

A több ismeretlen réteg esetén az ismeretlen paraméterek száma messzemenően több lehet, mint egy kétfázisú rendszerben.

$$\overline{\rho} = \overline{\rho} \left(\overline{n}_0, \overline{n}_1, \dots, \overline{n}_m, d_1, d_2, \dots, d_m, \Phi_0, \lambda \right)$$
(2.31)

Az ismeretlen paraméterek meghatározásához több független információra van szükség. Erre jó lehetőséget kínál a többszögű spektroszkópiai ellipszometria. Érdemes különböző rétegvastagsággal készített ugyanazon anyagi minőségű mintákon is méréseket végezni (megjegyzem az azonos anyagi minőség reprodukciója sok esetben nem biztosítható

kellő pontossággal). Az azonos anyagi minőség előállítása nem mindig biztosítható, ezért a legfontosabb módszer a több beesési szög alatt végzett spektroszkópiai mérés.

A spektroszkópiai mérések kiértékelése nem triviális feladat. A vizsgálandó réteg dielektromos függvénye modellezhető úgynevezett modell dielektromos függvény (MDF) segítségével. Az MDF paraméterlistájának adott értékei, és a szerkezet (hordozó, környezet optikai tulajdonságai, esetleg ismert dielektromos függvénnyel és vastagsággal rendelkező plusz réteg/rétegek) ismerete mellett előre számolható egy tan(Ψ) cos(Δ) érték-pár minden egyes spektrális pontra. A mért és számított spektrum közötti eltérés jellemezhető egy hibafüggvénnyel, mely függvény értéke arányos a mért és számított tan(Ψ) és cos(Δ) spektrum eltérésével. Az MDF akkor közelíti legjobban a vizsgálandó réteg valós dielektromos függvényét, amikor a hibafüggvény értéke minimális. A minimalizálásra megoldást biztosít a Linear Regression Analysis (LRA) technika, mellyel meghatározhatóak legjobban illeszkedő modellparaméterek. A közepes négyzetes hiba felírható a következőképpen

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{(N-P-1)} \sum_{j=1}^{n} \left\{ \left(\cos \Delta_{j}^{meas} - \cos \Delta_{j}^{calc} \right)^{2} + \left(\tan \Psi_{j}^{meas} - \cos \Psi_{j}^{calc} \right)^{2} \right\}}$$
(2.32)

ahol N a mért pontok, P a változónak tekintett paraméterek száma, tan Ψ és cos Δ pedig a mért (meas) és számolt (calc) ellipszometriai változók.

Effektív közeg közelítés

A makroszkopikusan homogén, de mikroszkopikusan heterogén vagy kompozit anyagoknak a dielektromos függvényét az effektív közeg közelítéssel modellezhetjük. Ilyen anyag lehet például egy olyan vékonyréteg, ami leírható anyagok, vagy anyag és légüreg keverékeként. Az effektív médium közelítés másik hasznos alkalmazása, a felületi érdesség modellezése. Egy mikroszkopikusan nem sík felület szintén leírható két anyag (a réteg anyaga és a környező gáz) keverékeként. Az anyag akkor tekinthető makroszkopikusan homogénnek, ha az inhomogenitást jellemző karakterisztikus méretek jóval kisebbek, mint a méréshez használt fény hullámhossza. Erre ellenpélda is akad az irodalomban [Nag08]

Heterogén anyagok dielektromos függvénye, és az ebből kinyerhető információ korlátai beláthatóak makroszkopikus elektrodinamikával, mely a mikroszkópikus hatásokat kiátlagolja. Az elektrosztatikus probléma pontosan megoldható adott mikrostruktúra esetében

és megkapható a lokális elektromos térerősség $\overline{e}(\overline{r})$ és dipólus momentum $\overline{p}(\overline{r})$ sűrűsége a tér minden pontjában. A mikro hatások átlaga adja a makroszkópikus megfelelőjüket \overline{E} -t és \overline{P} -t.

Az anyagok dielektromos függvénye leírható az alábbi összefüggéssel

$$\vec{D} = \vec{\varepsilon}\vec{E} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} \tag{2.33}$$

ahol \vec{D} az elektromos eltolás vektor, \vec{E} az elektromos térerősség vektor és \vec{P} az egységnyi térfogatra vonatkoztatott dipólus momentum vektor.

A lokális mező a Clausius-Mosotti modell segítségével számolható. A modellben egy köbös rács sarkain polarizálható pontok helyezkednek el. A köbös rács rácsállandója legyen "w". Tekintsünk egy egységes $\vec{E_i}$ mezőt. A pontok polarizációja $\vec{p} = \xi \vec{E}_{loc}$, ahol a lokális elektromos térerősség a rács oldalán $\vec{E}_{loc} = \vec{e}(\vec{R_n})$. A mikroszkopikus mező $\vec{e}(\vec{r})$ az $\vec{E_i}$ és a \vec{p} szuperpozíciójából adódik az alábbi szerint

$$\vec{e}\left(\vec{r}\right) = \vec{E}_i + \sum_{R_n} \vec{E}_{dip}\left(\vec{r} - \vec{R}_n\right)$$
(2.34)

$$\vec{E}_{dip}\left(\vec{r}\right) = \frac{3\left(\vec{p}\vec{r}\right)\vec{r} - \vec{p}\vec{r}^2}{r^5}$$
(2.35)

Mivel dipólusok csak a rács szélén vannak és az összes $\vec{e}(\vec{R}_n)$ egyenlő, ezért

$$\vec{p}(\vec{r}) = \sum_{R_n} \vec{\xi e}(0) \delta(\vec{r} - \vec{R}_n)$$
(2.36)

A 2.34 és 2.35 egyenletek mindenhol érvényesek, így az $\vec{r} = 0$ -ban is. Ebből következik, hogy

$$\vec{e}(0) = \vec{E}_i + \sum_{R_n \neq 0} \vec{E}_{dip}\left(\vec{R}_n\right)$$
(2.37)

Teljes köbös szimmetriára az \vec{R}_n összege nulla, és marad az egyszerűbb $\vec{E}_{loc} = \vec{E}_i$ összefüggés. Megjegyzem, hogy alacsonyabb szimmetriájú rendszerekre ez általánosan nem igaz. A mikroszkopikus megoldást átlagolva, és a 2.36-os egyenletnek az átlagát véve megkapjuk a makroszkopikus eredőt

$$\vec{P} = \frac{N}{V} \xi \vec{E}_{loc} = v \xi \vec{E}_{loc}$$
(2.38)

ahol V a térfogat, és $v=w^{-3}$ a pontok térfogatsűrűsége. A térfogati átlaga $\vec{e}(\vec{r})$ -nek kissé bonyolult, mert a dipólusmező térfogati integrálja nem nulla, hanem $\frac{4}{3}\pi$. Így a makroszkopikus mezőre adódik, hogy

$$\vec{E} = \vec{E}_{loc} \left(1 - \frac{4\pi}{3} v \xi \right)$$
(2.39)

Emiatt az alkalmazott makroszkopikus mező $\vec{E}_{loc} = \vec{E}_i$ nagyobb mint \vec{E} , mert az indukált dipólusok ellentétes irányban állnak az átlagos mezővel. Egy kis algebra után az összes mező leválasztható a 2.33, 2.34 és 2.39 egyenletekről és megkapjuk a Clausius-Mosotti összefüggést, ami

$$\frac{\overline{\varepsilon}-1}{\overline{\varepsilon}+1} = \frac{4\pi}{3} v\xi$$
(2.40)

Ez a modell kapcsolatot teremt a mikrostruktúra, a mikroszkopikus és makroszkopikus mező valamint a polarizáció között.

Heterogén anyagok dielektromos függvényének előállítására egy egyszerű megoldás, ha a két anyag keverékét képezzük, figyelembe véve a kétféle ξ_a és ξ_b polarizálhatóságot, mely az alábbira vezet

$$\frac{\overline{\varepsilon} - 1}{\overline{\varepsilon} + 1} = \frac{4\pi}{3} \left(\overline{v}_a \xi_a + \overline{v}_b \xi_b \right)$$
(2.41)

ahol $\overline{\varepsilon}$ az anyagok keverékének az effektív dielektromos függvénye. Ez a formula magában foglalja a mikrostruktúrális paramétereket, melyeket nem mértünk direkt módon. Az $\overline{\varepsilon}_a$, és $\overline{\varepsilon}_b$ dielektromos függvények ismeretében, a 2.40 egyenlet felírható úgy a következőképpen

$$\frac{\overline{\varepsilon} - 1}{\overline{\varepsilon} + 1} = f_a \frac{\overline{\varepsilon}_a - 1}{\overline{\varepsilon}_a + 2} + f_b \frac{\overline{\varepsilon}_b - 1}{\overline{\varepsilon}_b + 2}$$
(2.42)

Itt az $f_a = \overline{v_a} / (\overline{v_a} + \overline{v_b})$, és az $f_b = \overline{v_b} / (\overline{v_a} + \overline{v_b})$ mennyiségek az *a* és *b* anyagok térfogati arányai. Ez a Lorentz-Lorenz-féle effektív médium közelítés [Lor80, Lor16].

Ha az *a* és *b* anyagok atomi szinten nem kevertek, hanem nagy, különálló régiók szeparálódnak bennük (melyek elég nagyok ahhoz, hogy érvényesüljön a saját dielektromos függvényük), akkor a korábbi föltevés miszerint a befogadó anyagban az *a* és *b* anyagok keverednek nem helyes. A befogadó anyag dielektromos függvénye legyen $\overline{\varepsilon}_h$, és ezzel a 2.42 egyenlet a alábbi alakot ölti

$$\frac{\overline{\varepsilon} - \overline{\varepsilon}_{h}}{\overline{\varepsilon} + 2\overline{\varepsilon}_{h}} = f_{a} \frac{\overline{\varepsilon}_{a} - \overline{\varepsilon}_{h}}{\overline{\varepsilon}_{a} + 2\overline{\varepsilon}_{h}} + f_{b} \frac{\overline{\varepsilon}_{b} - \overline{\varepsilon}_{h}}{\overline{\varepsilon}_{b} + 2\overline{\varepsilon}_{h}}$$
(2.43)

Azaz, ha *b* jelenti a "hígító" anyagot, akkor választhatjuk *a*-t befogadó anyagnak $\overline{\varepsilon}_h = \overline{\varepsilon}_a$. Ezután a 2.43 egyenlet irható úgy, hogy

$$\frac{\overline{\varepsilon} - \overline{\varepsilon}_a}{\overline{\varepsilon} + 2\overline{\varepsilon}_a} = f_b \frac{\overline{\varepsilon}_b - \overline{\varepsilon}_a}{\overline{\varepsilon}_b + 2\overline{\varepsilon}_a}$$
(2.44)

A fenti egyenlet a Maxwell-Garnett-féle effektív médium közelítés [MG04], melyet az $\overline{\varepsilon}_h = \overline{\varepsilon}_a$ föltevéssel kaptunk.

Ha f_a és f_b összemérhető, nem mindig dönthető el, hogy melyik a befogadó anyag. Ha azonban föltesszük, hogy $\overline{\varepsilon}_h = \overline{\varepsilon}$ (önkonzisztencia) a 2.43 egyenlet az alábbira egyszerűsödik

$$0 = f_a \frac{\overline{\varepsilon_a} - \overline{\varepsilon}}{\overline{\varepsilon_a} + 2\overline{\varepsilon}} + f_b \frac{\overline{\varepsilon_b} - \overline{\varepsilon}}{\overline{\varepsilon_b} + 2\overline{\varepsilon}}$$
(2.45)

Ez az úgynevezett Bruggeman-féle effektív közeg közelítés (B-EMA) [Bru35]. Megjegyzem, hogy a 2.44 egyenlet azt az esetet írja le, amikor is a gömb alakot öltött *b* anyagot az *a* anyag tökéletesen körülveszi. A 2.45 egyenlet pedig azt az esetet írja le, mikor *a* és *b* véletlenszerűen keveredett egy effektív közegben. A B-EMA a leggyakrabban alkalmazott modell, kompozit anyagok leírására. Legfőbb előnyei: 1. nem kell eldönteni, melyik a befogadó anyag, 2. könnyen általánosítható kettőnél több anyagra.

3. ELLIPSZOMÉTEREK

3.1 Ellipszometriai szögek, fényintenzitás és polarizációs állapot detektálása

Az ellipszométerek arra használatosak, hogy meghatározzuk az ellipszometriai szögeket a mért intenzitásból. Ehhez először nézzük meg közelebbről, mik is azok az ellipszometriai szögek és hogyan számolhatjuk őket. A legáltalánosabb harmonikus rezgés a tér egy adott pontjában leírható 4 valós paraméterrel: *X*, *Y*, δ_x , δ_y . Az $X^2 + Y^2$ arányos a rezgés intenzitásával, és a polarizációs állapotra nézve irreleváns. Az abszolút fázisok δ_x , és δ_y a nagyon rövid periódusú oszcillációk miatt nem detektálhatóak ellipszometriai vizsgálatokkal. Maradt tehát két valós paraméterünk, hogy jellemezzük az elliptikus polarizációt, mely az alábbi alakban írható

$$E_x(t) = X\cos(-\omega t + \delta_x), \qquad E_y(t) = Y\cos(-\omega t + \delta_y)$$
(3.0.2)

ahol X és Y az amplitúdó egymásra merőleges komponensei, ω a körfrekvencia és *t* az idő. Az abszolút fázisok alkalmas megválasztása mellett elérhetjük, hogy *X* és *Y* ne legyen negatív, így *X*-re és *Y*-ra adódik hogy

$$X = E_0 \sin(\Psi_{xy}), \qquad Y = E_0 \cos(\Psi_{xy})$$
(3.0.3)

E₀ mindig nagyobb, mint nulla és Ψ_{xy} az első negyedbe esik. $tan(\Psi_{xy})$ a rezgés x és y irányú komponensének aránya. A másik valós paraméter a Δ_{xy} mely az x és y tengely között relatív fázistolás. Összefoglalva

$$\tan(\Psi_{xy}) = \frac{X}{Y}, \Psi_{xy} \in \langle 0, \pi/2 \rangle, \qquad \Delta_{xy} = \delta_x - \delta_y, \Delta_{xy} \in \langle -\pi, \pi \rangle \qquad (3.0.4)$$

Az ellipszometriai szögeket és az amplitúdót felhasználva írhatjuk

$$\frac{E_x^2}{E_0^2} + \tan^2(\Psi_{xy})\frac{E_y^2}{E_0^2} - 2\tan(\Psi_{xy})\frac{E_x}{E_0}\frac{E_y}{E_0}\cos(\Delta_{xy}) = \sin^2(\Psi_{xy})\sin^2(\Delta_{xy})$$
(3.0.5)

A 3.0.1 ábrán egy polarizációs ellipszis látható. A polarizációs ellipszis geometriai alakjának leírása egyszerű, ha egy derékszögű-koordináta rendszert rögzítünk az ellipszis tengelyeihez.

Legyen *a* a koordináta a nagytengely mentén és *b* a kistengely mentén. A nagytengely hossza legyen 2A, a kistengelyé legyen 2B, melyekre legyen igaz, hogy $0 \le B \le A \le E_0$. A \mathcal{P}_{xy} az *x* és az *a* tengely bezárt ún. irányszög pozitív irányban mérve. Ez definiálja az ellipszis irányát és korlátozza a {- $\pi/2$; $\pi/2$ } intervallumba. Az *a-b* koordináta rendszerben az elektromos térerősség vektor komponensei a következők

$$E_{a} = E_{x} \cos\left(\mathcal{G}_{xy}\right) + E_{y} \sin\left(\mathcal{G}_{xy}\right), \qquad E_{b} = -E_{x} \sin\left(\mathcal{G}_{xy}\right) + E_{y} \cos\left(\mathcal{G}_{xy}\right)$$
(3.0.6)

és ezzel az ellipszis egyenlete

$$B^2 E_a^2 + A^2 E_b^2 = A^2 B^2 aga{3.0.7}$$

Az \mathcal{G}_{xy} helyettesíthető az A/B aránnyal, mely független a koordináta rendszertől. Ez hagyományosan az ellipticitás γ szögének bevezetésével történik.



3.0.1 ábra. Polarizációs ellipszis.

$$\tan(\gamma) = \pm B / A, \text{ abol } \gamma \in \langle -\pi / 4, \pi / 4 \rangle$$
(3.0.8)

Itt γ pozitív és negatív értékei a polarizáció jobb és bal irányát jelölik. A dimenziótlan tan(γ) az *e* ellipticitás. A polarizációs ellipszis két különböző koordinátarendszerbeli egyenleteinek összehasonlítása a következő egyenletekre vezet.

$$X^{2} = A^{2} \cos^{2}(\theta_{xy}) + B^{2} \sin^{2}(\theta_{xy}), \quad y^{2} = A^{2} \sin^{2}(\theta_{xy}) + B^{2} \cos^{2}(\theta_{xy})$$
$$X^{2} + Y^{2} = A^{2} + B^{2} = E_{0}, \qquad X^{2} - Y^{2} = (A^{2} - B^{2}) \cos(2\theta_{xy})$$
$$XY |\sin(\Delta_{xy})| = AB, \quad 2XY \cos(\Delta_{xy}) = (A^{2} - B^{2}) \cos(2\theta_{xy})$$
(3.0.9)

A nagy és kistengelyek hossza

$$A = E_0 \sqrt{\frac{1 + \sqrt{1 - \sin^2(2\psi_{xy})\sin^2(\Delta_{xy})}}{2}}, \qquad B = E_0 \sqrt{\frac{1 - \sqrt{1 - \sin^2(2\psi_{xy})\sin^2(\Delta_{xy})}}{2}} \quad (3.0.10)$$

A 3.0.8 és 3.0.9 egyenletekből, az *x-y* koordináta rendszerben kifejezhetőek az ellipszometriai szögek.

$$\tan\left(2\vartheta_{xy}\right) = -\tan\left(2\psi_{xy}\right)\cos\left(\Delta_{xy}\right), \quad \sin\left(2\gamma\right) = \sin\left(2\psi_{xy}\right)\sin\left(\Delta_{xy}\right) \quad (3.0.11)$$

megfordítva pedig

$$\cos(2\psi_{xy}) = -\cos(2\gamma)\cos(2\vartheta_{xy}), \quad \tan(\Delta_{xy}) = \frac{\tan(2\gamma)}{\sin(2\vartheta_{xy})}$$
(3.0.12)

Az ellipszometriai szögek két párja (ψ_{xy} , Δ_{xy}) és (\mathcal{G}_{xy} , γ) felcserélhetően használhatóak, az ellipszis alakjának definiálására. A második pár használatának nagy előnye, hogy ebben az esetben a γ szög koordinátarendszertől függetlenül írja le a polarizációs állapotot.

Az ellipszometriában használt detektorok olyan jelet szolgáltatnak, mely arányos a beérkező fényhullám energia fluxusával. Ezt intenzitásnak hívjuk, jele *I*. Ez a gyorsan oszcilláló Poynting –vektor időátlaga $\langle \overline{\vec{P}(t)} \rangle$. A Poynting vektor a pillanatnyi elektromos és mágneses mező vetkorszorzata, azaz $\overline{\vec{P}(t)} = \overline{\vec{E}(t)} \times \overline{\vec{H}(t)}$, SI egysége a W/m². Miután az elektromos és mágneses mező kölcsönösen merőlegesek egymásra és erősségük is arányos, vehetjük az elektromos mező (\vec{E}) időátlagának négyzetét, ami arányos az energiafluxussal.

Az ellipszometriai méréseknél nem az abszolút intenzitás a kérdéses, hanem a relatív intenzitás (I/I_0) a fontos. Figyelembe véve egy alkalmas referencia I_0 értéket. Tekintsük az $E_0 \cos(\omega t)$ -nek az időátlagát, ami a következő

$$I_0 \equiv \left\langle E_0^2 \cos^2\left(\omega t\right) \right\rangle = \frac{\omega}{\pi} \int_0^{\pi/\omega} E_0^2 \cos^2\left(\omega t\right) dt = \frac{E_0^2}{2}$$
(3.0.13)

Ez egy tipikus, lineárisan polarizált, monokromatikus fényhullám E_0 amplitúdóval és tetszőleges irányszöggel. Könnyen bizonyítható, hogy a 3.0.2 egyenlet által leírt általános elliptikus polarizáció $X = E_0 \sin(\psi_{xy})$ és $Y = E_0 \cos(\psi_{xy})$ használatával ugyanazt az értéket adja.

$$I = \left\langle X^2 \cos^2\left(\omega t + \delta_x\right) + Y^2 \cos^2\left(\omega t + \delta_y\right) \right\rangle = \frac{E_0^2}{2}$$
(3.0.14)

Másképpen fogalmazva minden elliptikusan polarizált fénynek az E₀ amplitúdója egységes.

Egy ideális polarizátor akkor ereszti át tökéletesen a fényt, ha a polarizáció párhuzamos a transzmissziós tengellyel, és akkor oltja ki azt tökéletesen, ha a polarizáció merőleges a transzmissziós tengelyre. Az általános elliptikus polarizáció vizsgálható, ha rögzítjük az alkalmas orientációban beállított polarizátoron keresztülhaladó intenzitást. Vegyünk egy polarizált rezgést (3.0.2), melyet az ellipszometriai szögek jellemeznek. Az

ideális polarizátor álljon α szögben a koordinátarendszerünk *x* tengelyéhez képest. Legyen a fázisszög (δ_y) nulla, a harmonikus rezgés ($E_x(t)\cos(\alpha) + E_y(t)\sin(\alpha)$) haladjon a transzmissziós tengely mentén. Az előbbi feltevéseket figyelembe véve írhatjuk, hogy

$$E_{\alpha}(t) = E_0 \Big[\Big(\sin(\psi_{xy}) \cos(\Delta_{xy}) \cos(\alpha) + \cos(\psi_{xy}) \sin(\alpha) \Big) \cos(\alpha t) - \Big(\sin(\psi_{xy}) \sin(\Delta_{xy}) \cos(\alpha) \Big) \sin(\alpha t) \Big] \quad (3.0.15)$$

Az időátlag négyzete két kényszert tartalmaz. Egyik a $cos^2(\omega t)=sin^2(\omega t)=1/2$ másik a $cos(\omega t)sin(\omega t)=0$. Előreszámolással meghatározhatjuk a relatív intenzitását az $E_{\alpha}(t)$ hullámnak.

$$\frac{I(\alpha)}{I_0} = \frac{1}{2} \Big(1 - \cos(\psi_{xy}) \cos(2\alpha) + \sin(2\psi_{xy}) \cos(\Delta_{xy}) \sin(2\alpha) \Big)$$
(3.0.16)

A 3.0.11 egyenlet segítségével a relatív intenzitás felírható az *irányszög* és *ellipticitás* szögével.

$$\frac{I(\alpha)}{I_0} = \frac{1}{2} \left(1 + \cos(2\gamma)\cos(2(\theta_{xy} - \alpha))) \right)$$
(3.0.17)

A 3.0.3 ábra a relatív intenzitás függését mutatja a polarizátor orientációjának függvényében. A maximum intenzitás pozíciója az első két negyedben megfelel a polarizációs állapot irányszögének. A maximum és minimum intenzitások aránya az ellipticitás négyzetével egyenlő.

$$\frac{I_{\min}}{I_{\max}} = \frac{1 - \cos(2\gamma)}{1 + \cos(2\gamma)} = \tan^2(\gamma)$$
(3.0.18)

A $2\alpha_{xy}$ harmonikus függésére rárakódik még egy 1/2 konstans. A 3.0.15 egyenletben a polarizációs állapot két valós paramétere a 3.0.16 egyenleten keresztül kódolva van a koszinusz és szinusz Fourier-együtthatókban, így az a_{xy} és b_{xy} függés a következő

$$I(\alpha) = \frac{I_0}{2} (1 + a_{xy} \cos(2\alpha) + b_{xy} \sin(2\alpha))$$
(3.0.19)

ahol

$$a_{xy} = -\cos(2\psi_{xy}) = \cos(2\gamma)\cos(2\theta_{xy}) \text{ és } b_{xy} = \sin(2\psi_{xy})\cos(\Delta_{xy}) = \cos(2\gamma)\sin(2\theta_{xy}) (3.0.20)$$

Hogy meghatározzuk a valós a_{xy} és b_{xy} értékpárokat, az intenzitás értékeket legalább 3 különböző polarizátor állás mellett meg kell mérni. Nagyszámú intenzitásmérést általában fotometriai ellipszometriával készítenek.



3.0.3 ábra. A relatív intenzitás egy ideális polarizátor után α orientációval, az x tengelyhez viszonyítva.

3.2 Null-ellipszométer

Az 1960-as évekig az ellipszometriát elsősorban egyhullámhosszas ún. nullázó technikával művelték, null-ellipszométerekkel. Egy null-ellipszométer sematikus vázlata látható a 3.1.1 ábrán. Ezen korai műszerek optikai elrendezése a következő volt: 1. fényforrás, 2. polarizátor, 3. kompenzátor, 4. minta, 5. analizátor, 6. detektor. A fényforrás polarizálatlan fényt szolgáltatott, mely keresztülhaladva a beesési síkhoz P-szögben elforgatott polarizátoron lineárisan polárossá vált. A kompenzátor (kettős törésű anyag) feladata a beesési síkra merőleges és azzal párhuzamos polarizációs komponensek között fázistolást végezni úgy, hogy a mintán való visszaverődés után a beeső (a polarizátor és a kompenzátor által generált) elliptikusan poláros fény ismét éppen lineárisan poláros fényt kapjunk, amit az analizátor éppen ki tud oltani. A kioltási helyzetet a polarizátor és az analizátor iteratív forgatásával érték el, majd a kioltás helyén leolvasták az analizátor és a polarizátor állását a minta síkjához képest, amiből kiszámolhatóak az ellipszometriai szögek (ψ , Δ).

Az ellipszometriának ebben a korszakában még nagymennyiségű mérést nem végeztek, manuálisan percekig tartott egy mérés, még egy hullámhosszon is. A számítástechnika fejlődésével mikor mikroprocesszorok vezérelték az optikai műszereket és

számítógép határozta meg a null helyet és a későbbi számolásokat is tudták végeztetni komputerekkel, a módszer kezdett gyorsulni, és egyre nagyobb teret nyerni.



3.2.1 ábra. Null-ellipszométer.

3.3 Forgó polarizátoros/analizátoros ellipszométer (RPE és RAE)

A teljes reflexiós ellipszometria 5 alapvető lépésre osztható, melyek a következők:

- 1. Polarizált fény előállítása, melynek polarizációs állapota a műszer kalibrációján keresztül nagyon pontosan ismert.
- A polarizált fénynyaláb polarizációs állapota a mintán való tükröződés után megváltozik.
- Az új polarizációs állapot nagyon pontos analízise, mely szintén erősen függ a műszer kalibrációjától.
- A beeső és reflektált nyalábok polarizációs állapotának összevetése, majd ez alapján az ellipszometriai szögek (Ψ, Δ) számítása.
- 5. Optikai és struktúrára vonatkozó számítások elvégzése az ellipszometriai szögekből.

A 1.-4. lépések szinte kizárólag a műszer minőségétől és a mérés módszerétől függ, mely mutatja ezek helyes megválasztásának fontosságát. Az 1. és 3 lépésben a Stokes-vektor négy komponensével leírható a legáltalánosabb polarizációs állapot. A beeső és visszavert nyaláb teljesen polarizált, továbbá nincs szükség a minta reflexiójának ismeretére, ezért mindösszesen két mennyiség meghatározására van szükség. A két mennyiség az ellipszis félnagytengelyének az x tengellyel bezárt szöge (-90° < Q < 90), valamint az ellipticitás szöge ami γ =tan⁻¹(e). A Q szöget a beesési síktól az óramutató járásával ellentétesen pozitívnak veszik. Így, ha a beeső nyaláb polarizációs állapota ismert, a visszavert nyalábban Q és χ meghatározása után megkapjuk az ún. ellipszometriai szögeket (Ψ , Δ) az ellipszometria alapegyenletéből, mely a következő alakú

$$\tan\left(\Psi\right) \cdot \exp\left(i\Delta\right) = \frac{r_p}{\overline{r_s}} \tag{3.3.1}$$

Egy RPE/RAE általános elrendezése látható a 3.3.1 ábrán, mely elemei sorban fényforrás (+kollimátor-optika+monokromátor), polarizátor, (kompenzátor opcionális), minta, analizátor, detektor. Forgó polarizátoros konfigurációban a fény polarizációs állapotát folyamatosan változtatja az ω körfrekvenciával forgó polarizátor. Az ω tipikus értéke 10-100Hz között van. A kompenzátor és az analizátor szöge a mérés során rögzített. Forgó analizátor konfigurációban a polarizátor és a kompenzátor rögzített és az analizátor forog folyamatosan a mérés során. Forgó polarizátornál a forrás, forgó analizátornál a detektor polarizációérzékenységét kell kalibrálni a hullámhossz függvényében.



3.3.1 ábra. RPE és RAE ellipszométer. Az előbbinél a polarizátor, utóbbinál az analizátor forog. A kompenzátor opcionális, ezért az ábrán nincs feltüntetve.

3.4 Forgó kompenzátoros ellipszométerek (RCE)

A forgó kompenzátoros ellipszométerek (3.3.1 ábra) számos előnnyel rendelkeznek a forgó polarizátoros/analizátoros társaikkal szemben. Ezek az előnyök abból a tényből fakadnak, hogy egy forgó kompenzátoros ellipszométerrel a mintáról reflektálódott fény Stokes-vektorának mind a 4 komponense meghatározható, míg egy forgó polarizátoros ellipszométerrel csak három. A vektor egy 4x1-es oszlopvektor, melynek mind a négy eleme intenzitás dimenziójú az alábbi szerint

$$\vec{S} = \begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I_0 \\ I_x - I_y \\ I_{\pi/4} - I_{-\pi/4} \\ I_R - I_L \end{bmatrix}$$
(3.4.1)

Itt I₀ az analizált nyaláb teljes intenzitása, I_x, I_y, I_{$\pi/4$}, I_{$-\pi/4$} pedig az intenzitások a polarizátor után, annak 0°, $\pi/2$, $\pi/4$, - $\pi/4$ állásainál, míg I_R és I_L jobb illetve bal cirkulárisan polarizáló ideális elem esetén (vagyis I_R és I_L azt mutatja, hogy mennyire cirkuláris és milyen irányban a fény).



3.4.1 ábra. Egy forgó kompenzátoros ellipszométer általános elrendezése.

A Stokes-vektor meghatározásával egy forgó kompenzátoros ellipszométerrel meghatározható a polarizációs ellipszis a mintán történt reflexió után. Továbbá a forgó kompenzátoros ellipszométerek nagy pontosságot biztosítanak abban az esetben is, mikor a fázistolás szöge (Δ) közel van 0°-hoz vagy 180°-hoz, ellentétben forgó polarizátoros társaikkal szemben. Ezen kívül egy forgó kompenzátoros konfigurációval meghatározható a reflektált nyaláb polarizációs foka, ami nagyon hasznos azokban az esetekben mikor maga a minta depolarizálja a beeső nyalábot. Még egy nagy előnye van ezeknek a konfigurációknak, mégpedig, hogy érzéketlenek a fényforrás és a detektor polarizációfüggésére. A forgó kompenzátoros ellipszométerek számos előnyük mellett, hátrányokkal is rendelkeznek. Ilyenek például a nagyobb komplexitás, a több kalibrációs paraméter, valamint a kompenzátor hullámhosszfüggő retardanciája. Szélesszögű ellipszometria esetében a nem kollimált megvilágító nyaláb miatt ez a konfiguráció nem alkalmazható, ugyanis a kompenzátoron a minta különböző helyeit megvilágító fény a kompenzátoron különböző szögek alatt haladna át, ami további bonyodalmakat okozna.

4. Szélesszögű ellipszometria

4.1 Szélesszögű ellipszometria előnyei és létjogosultsága

Bevezetőmben már említettem, hogy a napelemgyártás területén rohamosan terjednek, a nagyfelületű hordozóra (akár 1m-es karakterisztikus méretek!) leválasztott, szintén nagyfelületű vékonyrétegek. Ezeknek a rétegeknek a gyors és olcsó vizsgálata, minőségellenőrzése nem teljesen megoldott.

Az ellipszometriás méréseket még a legkorszerűbb berendezések is csak lokalizáltan végzik, azaz minden lépésben csak a minta egyetlen kiválasztott kis területén (pontján), szigorúan párhuzamos - elvben nulla divergenciájú - fénynyalábbal, tetszőlegesen megválasztható, de mindig egyetlen, meghatározott beesési (visszaverődési) szög mentén mérnek. Ezután lehet új pontban megismételni a mérést pl. a mintapozíció megváltoztatásával. Amennyiben nem csak a nagyobb területekre vonatkozó átlagértékekre vagyunk kíváncsiak, akkor a kiterjedt felületet lokálisan is jellemző analízishez, sok ponton végzett egyedi méréssorozatokra, térképezésre van szükség, ami igen időigényes. Példaként megemlíteném a Woollam cég által gyártott, a jelenleg elérhető egyik legjobb ellipszométer típust, az M2000DI-t (Woollam M2000DI, http://www.jawoollam.com). Ez az ellipszométer forgó kompenzátoros elven, 190-1700 nm hullámhossztartományban képes gyors (egy-egy pont akár 1 másodperc) mérések végzésére automatikus goniométer- és mintaasztalmozgatással. Az egyszerre és előre programozható mintapozíciók száma 10000, a műszer tárgyasztalára helyezhető minta maximális mérete 300 mm (az MFA-ban levő példány mintamozgatása max. 150 mm). Így lehetővé teszi a relatíve nagyfelületű minták térképező mérését, akár 2mm-es laterális felbontással. A napelemgyártásban alkalmazott rétegek esetében azonban nincs szükség ilyen felbontásra. Az alkalmazott technológiák geometriájából adódóan ennél jóval nagyobb méretskálán várhatóak olyan inhomogenitások, melyek befolyásolhatják a réteg, gyártó számára fontos (általában geometriai, optikai és elektromos) tulajdonságait. Ez a lépték nagyságrendileg a 10-100mm tartományba esik. Tehát egy 200mm átmérőjű, kör keresztmetszetű mintán a térképezéshez elegendő kb 350-400 ponton megmérni a mintát. Ez a korábban említett M2000DI ellipszométerrel (teljesen automata mintamozgatás mellett) is legalább 350 másodperc. Ha ehhez még hozzávesszük a minta mozgatásához szükséges időt, akkor azt mondhatjuk, hogy a térképező mérés még ideális esetben is jóval több mint 10 perc. A gyakorlatban a mérési idő ettől az ideális esettől sokszor eltér, ezért egy ilyen térképező mérés időszükséglete elérheti a több órát is. Emiatt az ellipszométerek szokásos konstrukciói alkalmatlanok a gyors, nagyfelületű mintaanalízisre.

Ezt a problémát hivatottak kiküszöbölni a képalkotó ellipszométerek, melyek lényege, hogy a fényforrásból érkező divergens nyalábot egy alkalmas méretű lencsével párhuzamosítják [Hon94, Gan96]. Ez a párhuzamos nyaláb áthalad egy polarizátoron, majd eléri a minta felületét egy adott beesési szög mellett. A mintáról visszaverődött párhuzamos nyaláb keresztülhalad az analizátoron, majd egy másik lencse lefókuszálja. A fókuszpont után ismét divergens nyalábot (defókuszált képet) egy detektor érzékeli, és rögzíti az intenzitáseloszlást a nyaláb keresztmetszetén. A minta megvilágított felületének egyértelműen megfeleltethető a detektor egy pontja, így egyidejűleg akár több száz is pont mérhető. Elvben ez a módszer megoldhatná a gyors térképezés problémáját, ám a kereskedelemben elérhető filmpolarizátorok maximális mérete limitált, illetve a fókuszáló lencsék ára a méretükkel nagyjából négyzetesen növekszik. Ehhez még társul az is, hogy ilyen méretű lencséket nem gyártanak sorozatban, csak egyedileg. Az egyedi vagy kis sorozatszámú gyártás, pedig sokkal költségesebb. A költségeket tovább növeli, hogy spektrális méréseknél érdemes lehet az egyegy lencse használata helyett, színi hibára korrigált lencse-együtteseket alkalmazni. A műszer méretei függnek az alkalmazott lencse fényerejétől. A nagy befoglaló méretek elkerülése érdekében nagy fényerejű (rövid fókuszú, nagy átmérőjű) lencséket alkalmaznak, ezeket viszont (pont a nagy fényerő miatt) érdemes szférikus aberrációra korrigálni. Egy kb. 20cm átmérőjű (ez az elérhető legnagyobb filmpolarizátorok mérete is), korrigált lencse ára akár tízezer eurós nagyságrendű is lehet. Emiatt a minta felületének egy adott mérete fölött a műszer előállítási költségei jelentősen növekednek.

A szélesszögű ellipszometria tárgya egy olyan leképző, optikai vizsgáló berendezés, mely alkalmas a vizsgálandó mintákon, egyszerre több ponton, gyors ellipszometriás méréseket végezni, nemkollimált megvilágítás mellett, a reflexió és/vagy transzmisszió polarizáció és/vagy hullámhossz függésének mérésével, egy felvételen, egyidejűleg több beesési szög mellett is.

A szélesszögű ellipszometriát Juhász György (MTA-MFA), Fried Miklós (MTA-MFA) és Horváth Zoltán (SZFKI) dolgozta ki. Módszer lényege az, hogy egy nem párhuzamos nyaláb világítja meg a mintát, így a minta különböző pontjaira különböző beesési szög alatt érkezik a polarizált fény (lásd 4.2.1 ábra). A mintán való visszaverődés után egy analizátoron keresztülhaladva intenzitáseloszlás egy ernyőn jelenik meg. Az ernyőt leképezve egy valódi detektorra a kép rögzíthető és feldolgozható.



4.1.1 ábra. Fényforrás (1) divergens nyaláb (2) filmpolarizátor (3) minta (4) detektor oldali filmpolarizátor mint analizátor (5) detektor-ernyő (6).

A 4.1.1 ábrán látható fénymenetet megfordítva is lehet alkalmazni. Ez utóbbi esetben a fényforrás kiterjedt, és a detektor egy CCD kamera (4.1.2 ábra). A kiterjedt forrást egy LED panel valósítja meg. A panelt követi a polarizátor, majd a minta és az analizátor. Az analizátor után tűlyuk kamera következik A tűlyuk kamera minden tárgypontból csak egyetlen (az aktuális geometriai adatoktól függő, egészen kis, tizedfok nagyságrendű szögtartományú) meghatározott szög alatt terjedő "fénysugarat" juttat a detektorrendszer megfelelő területére. Emiatt egy-egy pont egy lépésben csak egy beesési (visszaverődési) szög alatt mérhető, de minden tárgyponthoz más-más szög tartozik. Így, az egyetlen felvételen detektálható kép egy, a rendszer látószögének megfelelő, nagyobb szögtartományról szolgáltat szögfüggő reflexiós adatokat. A mérőrendszer és a minta egymáshoz viszonyított egyszerű mozgatásával minden tárgypont bekerülhet a kívánt mérendő tartományba, azaz a teljes szögfüggő leképzés egyszerűen és gyorsan megvalósítható.



4.1.2 ábra. Fényforrás (LED-panel) (1) diffúzor (2) minta (6) detektor (tűlyuk + CCD-detektor (5) filmpolarizátor (3) detektor oldali filmpolarizátor (4) mint analizátor.

Ilymódon ez a módszer is megvalósítja a térképezést, illetve a többszögű mérést. Ha a LED-panelon megfelelő mintázattal több, különböző színű LED-et helyezünk el, akkor többhullámhosszas mérések is kivitelezhetőek, úgy, hogy adott polarizátor/analizátor állásnál a CCD kamerával minden egyes hullámhossznál külön exponálni és kiolvasni kell. A fény homogenizálása és a diódák elrejtése szempontjából (hogy ne képződhessenek le mintázatként) igen fontos megfelelő diffúzorok alkalmazása. Diffúzorlemez alkalmazásával a megvilágítás megfelelő mértékben homogenizálható. (A maradék inhomogenitás nem okoz problémát, mivel az időben nem változik. Az ellipszometria lényege éppen az, hogy az abszolút intenzitásértékekkel minden pontban normálódik a mérés)

A megvalósított berendezésben (4.1.3 ábra) is tűlyuk kamera van, melyben egy Si alapú detektorelemekkel rendelkező, számítógéppel vezérelt CCD mátrix detektor biztosítja a vizsgálandó mintáról visszaverődő fény képpontonkénti detektálását. A képalkotásról valódi kiterjedt fényforrás gondoskodik, melynek egyetlen pontba, a tűlyukba tartó sugarai vetítik a minta vizsgálandó területét a CCD mátrixra. A polarizációs állapot meghatározásában a fényútba helyezett polarizátorok játszanak döntő szerepet. Ez a megoldás biztosítja, hogy egyetlen lépésben mérhessük meg a különböző szögek alatt beeső és visszaverődő fény polarizációs állapotát és rögzíthessük a minta polarizáció-forgató képességének kétdimenziós eloszlásképét. Nagy előnye ennek az elrendezésnek, hogy a berendezés alkatrészeiről szórt fénynek igen kis esélye van bejutni a CCD-kamera detektáló felületére.



4.1.3 ábra. A megvalósított berendezés.

Referencia mintaként egy 4x4 mm-es ablakokban marással vékonyított oxidfilmmel borított szilicium szeletet mutatok be. A 4.2.4.a ábrán a minta sakktáblaszerű intenzitásképe látható, a kamerából direkt kiolvasás után. (Ilyen képek sorozatából számolja ki az adatfeldolgozó programrész a tan ψ és cos Δ "képeket".) A 4.2.4.b ábra a számolt vastagságtérképet mutatja.



4.2.4.a ábra. Intenzitáskép a CCD kamerán.



A 4.2.4.b ábrából, illetve abból a tényből, hogy a sakktábla mintázat 4x4mm-es következik, hogy az egyszerre mérhető felület kb. 25x8mm karakterisztikus méretű ellipszis. A 4.2.4b ábrán a lépésköz 0,5mm. A műszer felbontását alapvetően a tűlyuk mérete határozza meg. A jelenlegi használt tűlyuk mérete 200µm, ezzel a műszer szögfelbontása 0,1°. A mintán a laterális felbontás már csak a minta-tűlyuk távolságtól függ. A jelenlegi konfigurációnál a megvilágítás nyílásszöge 10°, síkbeli felbontása 0,25mm.

Azonban a szélesszögű ellipszométerek ilyen konfigurációi szintén korlátozott lehetőségekkel rendelkeznek az egyszerre vizsgálható mintafelület nagyságát illetően. A problémát itt is az okozza, hogy a rendelkezésre álló polarizátorok véges méretűek. Az egyszerre kivilágítható mintafelület maximum néhányszor 10cm², ami hasonlóan a hagyományos műszereknél elmondottakhoz, szintén alkalmatlan nagy felületek gyors analízisére [T3].

5. Célkitűzéseim és az alkalmazott módszerek

Célkitűzéseim

A félvezető alkalmazások egyik hazánkban is versenyképesen művelhető területe a napelem gyártás, melyben alapvető szerepet kapnak a különböző vékonyréteg előállítási technológiák. A napelemek felhasználása, mint speciális és környezetbarát energiaforrás mind műholdas és űrprogramok, mind a földi alkalmazások tekintetében egyre növekvő tendenciát mutat. A növekvő piaci körülmények hatására a termelékenység növelése is egyre nagyobb súllyal szerepel a technológia fejlesztésében. A napelemek egyre nagyobb felületű szegmensekből épülnek fel és komoly probléma a különböző tulajdonságok laterális homogenitásának ellenőrzése hagyományos ellipszométerekkel. Léteznek ugyan képalkotó műszerek is, de az egyszerre mérhető felületnek itt is határt szab a rendelkezésre álló polarizátorok mérete. A napelemgyártásban pedig megjelentek a közel 1 méteres karakterisztikus méretek. A problémával kapcsolatos kutatások az MTA-MFA-ban a "Multispektrális képalkotó reflektométer" címú GVOP –3.1.1-2004-05-0435/3.0 AKF projekt keretein belül indultak el.

A ZnO a napelemkutatásban (is) napjaink egyik fontos anyaga. A ZnO átlátszó/vezető tulajdonságait használják fel (TCO, transparent conductive oxide) ezért is fontos e tulajdonságok minősítése akár "in situ" vagy "in line" módon illetve az optikai és elektromos tulajdonságok inhomogenitásának vizsgálata. Ez utóbbi a "Napelem-technológiai innovációs centrum" című NKFP 3/025/2001 projekt keretében zajlottak szintén az MTA-MFA-ban, és ezekbe a kutatásokba kapcsolódtam be 2005 szeptemberében.

Munkám célja volt javaslatot tenni az egyszerre mérhető mintafelület növelésére, megtervezni a műszer vákuumkamrára integrált és spektroszkópiai változatát is. A különböző változatok prototípusai elkészülte után, célom volt kalibrációs és valódi mérések végzése melyekkel igazolni kívántam a műszerek helyes működését.

Célom volt továbbá napjaink egyik igen ígéretes szélessávú félvezető anyagának a ZnO-nak (szenzoranyag illetve fotovoltaikus rétegek átlátszó-vezető fedőrétege) vizsgálata is. A vizsgálatok e vékonyrétegek elektromos tulajdonságainak meghatározására irányultak, pusztán ellipszometriás mérések segítségével. Ennek érdekében megfelelő modell dielektromos függvény(ek) segítségével, kapcsolatot mutattam ki a vékonyrétegek optikai és (más módon mért) elektromos tulajdonságai, valamint az alkalmazott modell dielektromos függvény paraméterei között.

Célul tűztem ki szélesszögű spektroszkópiai mérésekkel nagyfelületű ZnO rétegek ellipszometriás mérését, és a mérésekre alkalmazni kívántam a korábban általam kidolgozott módszert, és a használt modell dielektromos függvényeket, a ZnO rétegek elektromos és optikai szempontból való jellemzésére.

Célom volt továbbá megmutatni, hogy lehetséges extrém nagy felületek térképező mérése szélesszögű ellipszométerrel, akár vákuumkamrában is.

Szintén célom volt megvizsgálni azt, hogy lehetséges-e extrém sok pont egyidejű vizsgálata szélesszögű spektroszkópiai ellipszometriával, és alkalmas modell dielektromos függvény segítségével a ZnO rétegek minősíthetőek optikai és elektromos tulajdonságaik szempontjából, lehetőséget teremtve ezzel a napelemgyártásban használatos ZnO rétegek gyors térképezésére.

Alkamazott módszerek

Az otpikai tervezést a ZEMAX nevű optikai tervezőprogrammal végeztem. A program alkalmas mind képalkotó, mind megvilágító rendszerek modellezésére, ezért optimális választásnak tűnt ennek a szoftvernek a használata. Az optikai tervezést mindig megelőzi a konstruktív gondolkodás, melynek eredményeképp előáll egy képzeletbeli optikai elrendezés, mely modellként felépíthető a ZEMAX-ra jellemző táblázatos rendszerben. A felépített modellben, az egyes elemek koordinátáit mindig az azt megelőző elem pozíciójához képest kell megadni metrikus rendszerben. A szoftver lehetőséget biztosít különféle üvegkatalógusok használatára, így az optikai tervezők által használt összes üveganyag (tervezés szempontjából fontos) paramétere elérhető. Lehetőség van a legkülönfélébb valós képanalízisekre, ahol a ismeretében előre (pontosan) megjósolható detektor paramétereinek а rendszer teljesítőképessége.

A mechanikai tervezést a Pro Engineer 2000 CAD szoftver segítségével végeztem. A szoftver lehetővé teszi az egyes mechanikai elemek 3D-s modelljének a megalkotását, illetve virtuális összeszerelését. Ez egyrészt alkalmas szemléltetésre, de sokkal hasznosabb a mechanikát készítőkkel való kommunikációban, ugyanis a megalkotott modellek olyan standard fájlokká konvertálhatóak, melyek bármely más tervezőprogram számára olvashatóak, így a gyártók számára minden szükséges információ hozzáférhetővé válik.

Az ellipszometriás méréseket a Woollam cég által gyártott M88, M2000, illetve M2000DI ellipszométerekkel végeztem. Az M88 típusjelzésű műszer csak egy beesési szög

alatt mér, az 1,5 - 5 eV tartományon, és forgó analizátoros. A minta mozgatása csak kézzel lehetséges. Az M2000 ellipszométernél ezzel szemben a beesési szög tetszőlegesen állítható egy mikrométer csavar segítségével, és egy hitelesített digitális kijelzőről a beesési szög leolvasható, Fontos jellemzője a műszernek, hogy forgókompenzátoros. Az M2000DI jelzésű műszer minden tekintetben felülmúlja társait, 190 - 1750 nm tartományon képes méréseket végezni, forgókompenzátoros, valamint nagymértékben automatizált. Előre programozható rajta a mérési tartomány, a minta mozgatása, térképezőmérések pozíciói, a beesési szögek. Emellett automatikausan tud kiértékelést végezni, ha az optikai modellt előzetesen felépítettük, illetve a mért anyag törésmutatója a program adatbázisában szerepel.

Az Adachi féle modell dielektromos függvény kiértékelését a MATLAB nevű program segítségével végeztem el. A MATLAB lehetőséget kínál magasszintű beépített függvények több paraméteres nem lineáris illesztésére, a legkisebb négyzetek módszerével. Az Adachi modellnél tekintettel a sok változó paraméterre, nem rácskereséssel végeztem az illesztést, ez ugyanis még az irodalomban fellelhető kiindulási paraméterekkel is rengeteg időt vett volna igénybe. Először a random keresés módszerét alkalmaztam. Ilyenkor az illesztendő paraméterek értékeit alsó és felső határok között véletlenszerűen generálom így ezek a paraméterek egy ún. véletlen paraméterlistát alkotnak. Ilyen véletlen paraméterlistából sok ezret vagy adott esetben akár több százerzet kell generálni, és kiválasztani közülük azokat melyek a legkisebb hibával írják le a mért spektrumot. Ezekből a kis hibával rendelkező véletlen paraméterlistákból, gradiens kereséssel próbál globális minimumot találni az illesztő program. Ily módon lehetővé vált a globális minimum megtalálása alacsony bizonytalansággal és kis hibával.

Az ellipszometriás mérések Cauchy-féle diszperziós függvénnyel való kiértékelését a Woollam cég V.A.S.E. nevű kiértékelő szoftverével végeztem. A szoftver lehetőséget nyújt a rétegszerkezet felépítésére, melynek előzetes ismerete fontos szerepet játszik az ellipszometriás kiértékelésekben. Számos anyag dielektromos függvénye diszperziós függvénye (köztük a Cauchy-féle diszperziós függvény), illetve beépített oszcillátor is megtalálható a programban, és lehetőség van rácskeresés módszerével megkeresni az illesztendő paraméterek közelítő értékét (az illesztendő paraméterek általában a diszperziós függvény változói, a rétegvastagság, illetve a felületi érdesség réteg üregaránya, illetve vastagsága). Ez a változó paraméterek ésszerű felosztásával tehető meg. A paraméter-tér minden egyes rácspontjához tartozik egy paraméterlista, melyhez a szoftver hibát számol és a legkisebb hiba értékéhez tartozó paraméterlistát, pedig eltárolja. A paraméter-tér határainak

alkalmas megválasztásával, és megfelelő felosztásával biztosítható, hogy a gradiens-keresés megtalálja a globális minimumot.

A röntgendiffrakciós méréseket az MTA-MFA-ban végezték, melyek a különböző minták szemcseméretének meghatározására irányultak, egy Bruker AXS D8 Discover típusú függőleges tengelyű készüléken végezték, kétdimenziós GADDS detektor rendszer segítségével, Cu K alfa sugárzással, 40 kV, 40 mA teljesítménnyel. A sugár átmérője kb. 500 mikron volt.

Az elektronmikroszkópos vizsgálatokat szintén az MTA-MFA-ban készítették egy CM 20, és egy JEOL JEM 3010 transzmissziós elektron mikroszkóppal. A gyorsítófeszültség 200kV illetve 300kVvolt.
6. SZÉLESSZÖGŰ ELLIPSZOMETRIA ALKALMAZÁSA NAGY FELÜLETEKRE

E fejezet célja bemutatni az egyszerre mérhető felület megnövelésének egy alternatív módját, annak előnyeivel és hátrányaival. Részletezem az optikai tervezést, modellezést, a műszer felépítését, valamint a kalibrációs és a mérési folyamatot is. Bemutatásra kerül a vákuumkamrára integrált változat is. Az előző (4.) fejezetben részletezett módszer hátránya, hogy a legnagyobb egyszerre mérhető felületnek felső határt szab az alkalmazott polarizátor/analizátor mérete. Az elérhető polarizátorok méretei miatt a pontforrásból ernyőre vagy kiterjedt forrásból tűlyukba képező (a csoportunk által korábban készített rendszerek) egyszerre maximum néhány cm² területet tudnak mérni.

Bizonyos területeken (mint például a napelemgyártás) ma akár az 1m karakterisztikus kiterjedésű vékonyrétegek gyártás közbeni vizsgálatára, ellenőrzésére is szükség lehet, és fontos lehet a minták gyors vastagságtérképének elkészítése, vagy egyéb tulajdonságok homogenitásának gyors, roncsolásmentes vizsgálata. Az utolsó alfejezetben a szélesszögű ellipszométer spektroszkópiai verzióját mutatom be, mellyel lehetővé válik a napelemgyártásban használatos nagyfelületű napelem-technológiai ZnO rétegek optikai és elektromos tulajdonságainak jellemzése a minták felületén, egyidejűleg sok ponton végzett spektro-ellipszometriai mérésekkel.

6.1 A szimultán mérhető felület megnövelése

Optikai tervezés

A cél megvalósítása érdekében egy új optikai elrendezést gondoltam ki, mely megvalósítja a szélesszögű ellipszometriát úgy, hogy közben kisméretű polarizátorokat használ, és az egyszerre mérhető felület közel tetszőlegesen skálázható (P104255-1389, 2008). A megvalósításhoz a pontból-pontba leképzés tűnt ésszerűnek. Az optikai elrendezést a 6.1.1. ábra mutatja. A pontforrás (1) egy a gömbtükör (3) görbületi középpontjának közelében lévő üvegszál vége, mely üvegszálba 3 különböző (szükség esetén több is) hullámhosszúságú lézer fénye van becsatolva. A szálból induló fény kb. 10°-os divergenciával rendelkezik és áthalad a film-polarizátoron (2).



6.1.1 ábra. az optikai elrendezés sematikus ábrájának keresztmetszete.

A polarizátor után a nyaláb egy gömbtükör (3) felé tart oly módon, hogy a divergens nyaláb szimmetriatengelye 7°alatt hajlik a gömbtükör szimmetriatengelyéhez képest. Erre azért van szükség, hogy a gömbtükörről reflektálódott nyaláb ne önmagába tükröződjön vissza, hanem konvergensé váljon (4) és a minta (5) felé vegye az irányt. A mintára a fény 66°-74° közötti beesési szöggel érkezik (a fénykúp gömbtükörtől távolabbi része érkezik kisebb beesési szög alatt). A mintáról reflektálódott nyaláb tovább halad egy hengertükör (6) felé, mely 11°-ban döntött, és melyre azért van szükség, mert a bedöntött gömbtükör erős asztigmatizmussal terheli a nyalábot. Emiatt, megfelelően megtervezett korrekció nélkül a minta felületéből mindössze egy vékony csíkot láthatna a detektor. A korrigált nyaláb (7) az analizátoron (8) keresztül érkezik a tűlyukhoz (9). A tűlyuk feladata a képalkotás, a tükrök csak a fényhasznosítás maximalizálását szolgálják. A tűlyuk utáni nyaláb (10) a detektorra (11) érkezik. A detektor egy pixelcsoport egyértelműen megfeleltethető a minta egy kicsiny felületének, így a detektor által szolgáltatott felületszerű képen a minta "pontjai" egyértelműen szeparálhatók és külön-külön kezelhetőek.



Az asztigmatizmus miatt elcsúszott fókuszok

6.1.2 ábra. Az asztigmatizmus miatt két egymásra merőleges síkban a fókuszpontok elcsúsznak egymáshoz képest. Így két fókuszpontunk van és a tűlyuk a minta egy adott irányú kiterjedését szinte teljesen kitakarja, míg a rá merőleges kiterjedésről érkező fényt átengedi. Ennek következménye az, hogy a detektoron korrekciós optika nélkül csak egy "csíkot" látnánk a mintából.

Az optikai elrendezés megalkotása után szimulációkkal becsültem meg a várható laterális felbontást, illetve az intenzitás-eloszlást a minta felületén. A szimulációkat ZEMAX optikai tervezőprogrammal készítettem el.

Az optika teljesítőképességének meghatározásához először az optikai elrendezés modelljét építettem fel az előbb említett tervezőprogramban. A tervezőprogramban, táblázatos struktúrában lehet fölépíteni a modellt, szekvenciálisan. Az optikai elemek paraméterei és egymástól mért távolságaik (az optikai tengelyen mérve) a 6.1.1 táblázatban láthatóak.

Felület	Megnevezés	Rádiusz [mm]	Következő elem távolsága	Anyag	Döntöttség [°]
1	Forrás	0	1025		
2	Gömbtükör	1017	350	tükör	7
3	Minta	0	550		70
4	Hengertükör	800	124	tükör	11
5	Tűlyuk	0	50		
6	CCD kamera	0			

6.1.1 táblázat. Az optikai elemek paraméterei, és elrendezés. A döntöttség paraméter mindig a megelőző elem szimmetriatengelyéhez képest érvényes.

A 6.1.3 ábra a fent már sematikusan bemutatott és a 6.1.1 táblázatban definiált rendszernek a mintán létrehozott intenzitás-eloszlását és a megvilágítás méretét ábrázolja. A minta mérete 200x200 mm. A széleken lecsökkenő intenzitás oka egyrészt az, hogy a forrásból kiinduló nyaláb intenzitásának van egy közel Gauss-eloszlása, másrészt az, hogy egy ugyanakkora térszögbe kisugárzott energia a mintának gömbtükörtől távolabb eső (B) részein nagyobb felületre esik, mint a minta gömbtükörhöz közelebbi (A) részein. Ez az ellipszometriai méréseket várhatóan nem befolyásolja, mert csak a relatív változást mérjük. Az optikai elrendezés sajátossága, hogy a mintára eső fény nagy része hasznosul és a szimulációk alapján ez a forrás által 10°-os térszögbe kisugárzott energia 53%-a.



6.1.3 ábra. Az üvegszál és gömbtükör által létrehozott intenzitás-eloszlás a minta felületén (jobb) és megvilágított mintaterület mérete (bal) egy 200x200mm-es minta felületéhez viszonyítva

A rendszer a mintáról reflektálódott fényt egy pontba képezi le, mégpedig a tűlyuk síkjában. Fontos, hogy a rendszer által létrehozott kép ne legyen sokkal nagyobb a tűlyuk átmérőjénél, mely 100µm – 200µm között változhat. Itt megjegyzem, hogy természetesen minél kisebb a tűlyuk, annál jobb a rendszer felbontása. De tekintve, hogy a lézer-forrás erősen koherens, 100µm alatt a tűlyuk miatt kialakuló diffrakciós jelenségek, gyűrűk olymértékben tönkretehetik a detektált kép homogenitását, hogy az a mérést meghiúsíthatná [Kla99]. Sugárkövetés-szimulációt készítettem a rendszer képalkotásának vizsgálatára, várható minőségére. A sugárkövetés eredménye egy kb. 100µm átmérőjű folt a tűlyuk síkjában. Ez látható a 6.1.4 ábrán. A folt a rendszer matematikai pontforrásra adott válaszjele a képsíkban (tűlyuk síkja). Az üvegszál vége azonban nem pontszerű, hanem 400µm átmérőjű. Ennek megfelelően a rendszer válasza is egy kiterjedt folt a képsíkban, ami aberrációk következtében a folt túl nagy, az túlságosan nagy fényveszteséghez vezethet. Valós képanalízist végeztem a foltméret várható értékét illetően, ezt mutatja a 6.1.5 ábra.



6.1.4 ábra. Az optikai rendszer pontforrásra adott válaszjele a tűlyuk síkjában, a referenciakör átmérője 50µm.



6.1.5 ábra. A rendszer valós válasza egy 400 µm átmérőjű tárgyra.

A 6.1.5 ábrán a fekete referencia-keret oldalmérete 1mm. A 400 µm-os üvegszál képe a fókuszsíkban, egy függőleges irányban kissé elnyúlt, de 400 µm-os folt. Ez az enyhe elnyúlás várhatóan nem fog komoly fényveszteséget okozni. Modelleztem a detektor felületén a várható intenzitás-eloszlást, és a rendszer abszolút hatásfokát abban az esetben, ha ismét 400 µm-os üvegszálat és 200 µm-os tűlyukat alkalmazok, polarizátorok nélkül. A polarizátorok behelyezése a rendszerbe természetesen jelentős fényveszteséget fog majd okozni, de az "hasznos" fényveszteség, itt a rendszer hibáiból adódó fényveszteségekkel foglalkoztam.

Mindezek után az 6.1.6 ábrán bemutatom a rendszer várható síkbeli felbontását a fent leírt rendszer esetén, 200µm átmérőjű tűlyukat alkalmazva. Ehhez az optikai modellben a

minta helyére 100 db (tervezőprogram sajátsága, hogy maximum 100 egyedi konfigurációt enged felépíteni) 5x5mm-es tükröző felületeket raktam egymástól horizontális irányban 10 mm-re, vertikális irányban 20 mm-re. A tükröző felületek által lefedett terület így 90x120 mm². Ha a szimulált képen a kis egyedi tükröző felületek képei külön, és nem egymást átfedve jelennek meg, akkor a laterális felbontás eléri a vertikálisan 20 mm, horizontálisan a 10 mm-es értéket.

A 6.1.6-os ábrán tehát azt láthatjuk, hogy a mintán egymástól horizontális irányban 10 mm illetve vertikális irányban 20 mm-re fekvő, 5x5 mm²-es felületek a detektoron elkülönülnek egymástól úgy, hogy közöttük a saját vertikális és horizontális kiterjedésükkel teljesen megegyező méretű szabad hely marad. Ez azt mutatja, hogy a rendszer síkbeli felbontása horizontálisan és vertikálisan legalább 5 illetve 10 mm.



6.1.6 ábra; Felbontás szimuláció eredményezte kép a detektor felszínén.

Mechanika

A bizonyos mechanikai elemeket (polarizátor/analizátor forgató egység) anyagi megfontolásokból átvettem a 4. fejezetben említett műszerből. A műszer többi mechanikai elemének megtervezésében aktívan közreműködtem a kivitelező mérnökökkel, az egyes alkatrészek természetesen nem én készítettem el, hanem szakemberek.

A mechanika az optikai elemek, a minta és a detektor helyzetének állíthatóságát, helyzetük megtartását és reprodukálhatóságát hivatott biztosítani. Mivel a dolgozatnak nem célja a mechanika részletes tárgyalása, ezért csak vázlatosan, a fontosabb elemekről lesz szó.

A különböző elemek tartói egy vázszerkezethez rögzítettek, ezzel biztosított egymáshoz viszonyított relatív helyzetük a térben. A fényforrás tartószerkezete (6.1.7 ábra) lehetővé teszi a forrás transzlációs mozgatását, valamint az optikai tengelyhez viszonyított döntöttségét. Ezzel a két szabadsági fokkal biztosított a forrás megfelelő állíthatósága. Az optikai elemek mindegyikénél szükséges a két tengely körüli dönthetőség, nem szükséges viszont a transzláció, mert ezeket a mozgásokat a forrás és a detektor felfogatása biztosítja. A két tengely körüli döntéshez az optikai elemek egy olyan lemezhez vannak rögzítve, mely lemez egy golyón bármely irányban el tud fordulni. Két csavarral állítható a lemez döntöttsége, a csavaroknak egy rugó feszít ellent (6.1.8 ábra). Így biztosított a beállított helyzet megtartása. A detektor felfogatása (6.1.9 ábra) egyszerű, egy sínen csúsztatható döntésre nincs szükség, mert az ilyen irányú beállítási hiba korrigálható a többi elem állításával. A minta egy X-Y asztalon (6.1.10 ábra) helyezhető el, az asztal mind X mind Y irányban mozgatható léptetőmotorok és vezérlőszoftver segítségével.



6.1.7 ábra. Fényforrás tartó.

Az analizátor és polarizátor mozgástartományának 360 fokos, teljes körülfordulásúnak kell lennie. A felbontási és beállási pontosságigény +/- 1-4 szögperc. A

mozgásnak ugyanakkor minél gyorsabbnak kell lennie, hogy méréskor az egy mérési pontra vonatkoztatott nagyszámú polarizátor és analizátor szögbeállás minél kevesebb időt vegyen igénybe. A megfelelő pontosság biztosítására különböző mechanikai megoldások kínálkoznak az egyszerű fogas szíjas áttételtől kezdve az előfeszített fogaskerekes, csigás áttételeken keresztül a piezo meghajtókig. Ezek között pontosságban, sebességben és árban jelentős eltérések vannak. Ezek közül a legpontosabb és ugyanakkor gyors működést biztosító piezo meghajtó a legdrágább. Mivel azonban az 1 szögpercnél nagyobb pontosságra gyakorlatilag nincs szükség, a hagyományos megoldások közül célszerű kiválasztani a sebességben és árban megfelelő kompromisszumot biztosító megoldást.



6.1.8 ábra. A hengertükör felfogatása.

Mozgatásra itt is a digitális rendszerekhez jól illeszkedő léptető motorokat célszerű alkalmazni. A léptető motorokat "mikrosztepp" üzemben működő vezérlő-meghajtó elektronikával kell működtetni, mely egyrészt finomabb mozgást (ez elsősorban az X-Y asztal esetében fontos), másrészt felbontás növelést (ez pedig a polarizátor és analizátor esetében



6.1.9 ábra. Detektor felfogatás és analizátor forgató egység.

fontos) tesz lehetővé. A műszer kezelését, vezérlését, a mért adatok kiértékelését és feldolgozását PC kompatibilis számítógép végzi. Az ehhez szükséges szoftver moduláris felépítésű, ezáltal az egyes modulok változtatásával a berendezés könnyen illeszthető az esetlegesen már meglévő döntés-segítő rendszerhez. Itt olyan döntésekről van szó, hogy a vizsgált réteg modellparaméterei belül vannak-e egy adott tartományon, vagy eléggé homogén-e valamilyen szempontból. Ha nem, akkor beavatkozásra van szükség, azaz a gyártási paramétereket (pl. hőmérséklet, gáznyomás, plazmafeszültség stb.) ugy kell változtatni, hogy ezek a modellparaméterek visszatérjenek a megadott határok közé.



6.1.10. ábra. X-Y asztal a léptetőmotorokkal.

E fejezetrész végén a megkonstruált műszerről mutatok egy képet az 6.1.11 ábrán, melynek mintatartóján egy 200mm átmérőjű szilíciumszelet látható.



6.1.11 ábra. A megépített műszer, nyíl mutatja a 200mm-es szilíciumszeletet.

Elektronika és szoftver

Az elektronikai és a szoftver modulok a 4. fejezetben említett műszer fejlesztésekor kerültek kidolgozásra. Anyagi megfontolásokból előnyösebb volt átvenni és alaposan megismerni a már meglévő elektronikai modulokat és szoftvereket, mint új vezérlőprogramokat, és elektronikai modulokat készíteni

Mivel a berendezés működéséből és az adatok kiértékeléséből adódóan az összes számítási igény meglehetősen nagy, ezért az egyes szoftver modulok önállóan futtatható programokként készülnek. Ezáltal lehetővé válik, hogy a feladattól függően a berendezés mind off-line, mind (multitaszking operációs rendszernél) on-line módon működjön, a modulok változtatása nélkül. Az egyes modulok rögzített formátumú adatfájlokkal kommunikálnak egymással. A berendezés működéséhez szükséges, fejlesztendő szoftver modul csoportok a következők: (Ezen modul-csoportok feladata rögzített, de az azokat megvalósító modulok a konkrét feladat szerint, illetve futási helyüket, sorrendjüket tekintve az előzőek szerint változhatnak.)

<u>Mérésvezérlő modulok</u>: Feladatuk a mérendő objektum (X-Y asztal), illetve a mérőberendezés optikai egységeinek (analizátor, polarizátor) megfelelő pozícióba vezérlése az előírt mérési sorrend szerint. Az adatgyűjtő modulnak átadják az aktuális pozíció információkat.

 <u>Adatgyűjtő modul</u>: A mérendő objektum egy pozíciójában felveszi a szükséges képeket az optikai egységek különböző beállításában. Rögzíti az előfeldolgozott kép-adatokat a mérési pozícióval együtt, illetve monitorozáshoz tárolja a legutolsó képet.

- <u>Ellipszometriai adatfeldolgozó modul</u>: Tartalmaz egy válogató modult, amely az adatgyűjtő modul által különböző pozíciókban rögzített kép-adatokból (a pozíció-vezérlés ismeretében) leválogatja a mérendő objektum egy-egy pontjához tartozó adatokat, majd a számító modul kiszámítja és tárolja a ponthoz tartozó ellipszometriai (psi, delta) függvényeket.

- Optikai kiértékelő modulok: A mért ellipszometriai függvények (psi, delta függvények) és a mért minta optikai modellje alapján az egyes pontokban meghatározzák a kért paramétereket (pl. rétegvastagságok, törésmutatók). Az itt meghatározott paraméterek egyben a mérés végeredményei is, melyek akár közvetlenül megjeleníthetők és archiválhatók a technológia folyamat nyomon követése céljából, akár bemenetként szolgálhatnak egy magasabb szintű komplex döntés-segítő és folyamatirányító rendszernek. <u>Szekvencia-vezérlő, beavatkozó és megjelenítő modulok</u>: Alapvetően az emberi felügyeletet és beavatkozást teszik lehetővé, folyamatosan kijelzik a kért paramétereket és végrehajtják a kezelői beavatkozásokat, illetve automatikusan az előírt szekvencia szerint végrehajtják a teljes mérési sorozatot.

- <u>Bemérést segítő és teszt modulok</u>: Az egyes rész egységek külön-külön tesztelését, bemérését, kalibrálását és az esetleges hibakeresést segítő modulok.

Fényforrás

A fő fényforrás, amelyet alkalmaztunk, az ún. RGB-lézer (6.1.12 ábra), melyben 3 szilárdtestlézer van, fényük szoftveresen kapcsolható egy optikai szálba.



6.1.12 ábra. Az RGB lézer megvilágító egység.

A fényteljesítményük egyenként legalább 100 mW, a konkrét intenzitásukat a mérés közben ellenőrizve és az időkitöltéssel kontrollálva.

Az ellenőrző kísérletek szerint a jelenlegi berendezés a rendelkezésre álló 16 cm-es átmérőjű gömbtükörrel képes egy lépésben megmérni egy 60x180 mm²-es felületet legalább 10 mm-es laterális felbontással (6.1.13 ábra). A kísérlet eredményeképpen megállapíthatjuk, hogy egy nagyobb (20 cm-es) tükörrel az eredeti 100x200 mm²-es célkitűzés is megvalósítható, ha konkrét igény van rá.



6.1.13 ábra. Detektált kép egy sakktáblaszerűen kialakított mintáról.

Kalibráció

A berendezés kalibrációjának első lépése a polarizátorok optikai nullpontjának megállapítása. Az optikai nullpontot a minta síkja szabja meg. Ha a polarizátor síkja merőleges vagy párhuzamos a minta sikjá/ra/val, akkor a polarizátor után már lineárisan poláros fény, a mintáról visszaverődve lineárisan poláros marad. Ha a tükrök is megfelelően vannak beállítva, akkor ez így marad az analizátorig és az analizátor (a második polarizátor) merőleges irányba állítva kioltja a fényt. Vagyis a polarizátor és analizátor nullpont körüli forgatásával megkereshető a minimális fényű állapot, azaz megkereshetőek az optikai nullpontok.

A kalibrációs eljárás során a sejtett nullpontok körül (esetünkben 10 fokos tartományban) beálltjuk a polarizátort néhány helyzetben majd az analizátort forgatva és ábrázolva az intenzitás értékeket az analizátor szögelfordulásának függvényében, minimumot keresünk. Vagyis a sejtett nullpontok körül parabolát illesztünk az intenzitás pontokra. Ezután megcseréljük a szerepeket és az analizátort beállítva néhány helyzetbe, a polarizátort forgatva keresünk minimumot. Az így kapott analizátor és polarizátor koordináta pontokat derékszögű koordinátarendszerben ábrázoljuk és a két pontsorra egyenest illesztve, megkapjuk a metszéspontban a nullpontok koordinátáját. A kalibrációs eljárás annál pontosabb, minél nagyobb szögben metszik egymást az illesztett egyenesek (6.1.14 ábra). A 6.1.14. ábrán a minta különböző helyeiről kapott pontok láthatóak legalul (kiválasztható a legpontosabb) és a jobbszélen középen látható az egyik pontsorozat, amelyre a parabola illesztése történt. A külön kiemelt ábra (6.1.14. b) mutatja egy megismételt nullponti kalibráció eredményét, rárajzolva az előző eredményre. Ebből látható az eljárás pontossága.





b) Megismételt nullponti kalibráció.

A műszer két tükröző felülettel is rendelkezik, egy gömbtükörrel és egy hengertükörrel. Visszaverődéskor az elméletileg tökéletesen lineárisan polarizált állapot megváltozhat, ha a tükörre nem a tükörfelület normálisával párhuzamosan esik be a fény. Esetünkben egyik tükörnél sem merőleges a beesés. A tükrök polarizációs állapotra gyakorolt hatásának megbecslésére polarizációs analízist végeztem. Mivel egyik tükröző felületre (gömbtükör, hengertükör) sem merőlegesen esik be a polarizált fény, ezért várhatóan forgatást és fázistolást is okoznak valamilyen mértékben. Ráadásul ezek a változások, helytől függőek lesznek, mert mind a gömb, mind a hengertükör esetében, pontról pontra változik a beesés szöge. A szimulációban a polarizátorral a 45°-os lineáris polarizációs állapotot állítottam be (a gyakorlatban is ilyen beállítást terveztem alkalmazni), azaz a beesés síkjával (az a sík amelyben a fénymenet optikai tengelye fekszik) a lineáris polarizáció síkja 45°-os szöget zárt be. A mintát kihagytam a felépített modellből, ugyanis csak a tükrök hatása volt a kérdés. Az optikai modell tehát a forrásból, polarizátorból, gömbtükörből, és hengertűkörből állt, így a tükrök együttes hatását tudtam vizsgálni. A tükrökön alumínium bevonatot definiáltam, ami egyezik a valóságban használt bevonatokkal.

A következő oldalon bemutatom a szimuláció eredményének első néhány sorát, illetve a könnyebb értelmezhetőség kedvéért elmagyarázom az egyes oszlopok jelentését. A P_x , P_y a vizsgált pont pupillán elfoglalt helyzetét jelzi 1-re normálva, közvetlenül a hengertükör utáni síkban, a P(0,0) pont a pupilla közepe, a pupilla sugara pedig 1. Az E_x , E_y az elektromos térerősség *x*, illetve *y* irányú komponensei 1-re normálva (*x* a beesés síkjában van, *y* merőleges arra). A *Mag* jelzésű oszlop a térerősség abszolút értékét adja, a *Pha* pedig a fáziskülönbséget (fokban) a két komponens között. Látható hogy a polarizációs állapot várhatóan csak igen csekély mértékben fog változni a tükrökön való visszaverődés során. Az amplitúdó komponensei csak néhány századot változnak, ami igen csekély, forgatást jelent, a fázistolás értéke, pedig sehol nem éri el a 0,5 fokot.

Px	Ру	Ex	Ey	Mag	Pha (°)
-1.000	0.000	0.658100716	0.693173492	0.913586043	0.4657056
-0.875	-0.375	0.660089383	0.690063988	0.911906301	0.4683297
-0.875	-0.250	0.660299100	0.690486156	0.912766033	0.4675043

A tükrök hatásának kalibrációja a valóságban nem ezen értékek alapján történik, hanem jól ismert törésmutatójú mintákon - mint a Si hordozóra növesztett SiO₂ - végzett kalibrációs mérésekkel. A fenti szimulációk csupán kiinduló értékek lehetnek a kalibrációs mérésekhez. A kalibrációs mérések során legalább három, nagyfelületű (200mm átmérőjű), és különböző (de ismert) vastagságú SiO₂ mintán méréseket kell végezni. A SiO₂ komplex törésmutatójának értékei a W.A.S.E. nevű szoftver adatbázisából származnak. Az ismert komplex törésmutatóval pontról pontra számolható a polarizációs állapot megváltozásának mértéke. Így a tükrök hatása kompenzálható, és a minta okozta polarizációs állapotváltozás értékek minden egyes pontra kinyerhetőek a mérésből.

Szögkalibráció

A szögkalibráció célja az egyes, pontnak tekinthető, legkisebb felbontott (jelen konfigurációban ezek 10x5 milliméter kiterjedésűek) elemi felületekhez tartozó beesési szög meghatározása. A szögkalibrációt ismét Si/SiO₂ – mintán végeztem, melynek eredménye a 6.1.15 ábrán látható beesésiszög térkép.



6.1.15 ábra. Szögkalibrációs felület.

Egy ismert vastagságú és természetesen ismert dielektromos függvénnyel rendelkező anyag esetében tulajdonképpen csak a beesési szögre kell illeszteni, a vastagság paramétert illeszteni csak a más módszerrel már megmért érték körüli szűk korlátok között kell. A beesési szögek kb. ±0,05°-os pontossággal meghatározhatóak. A 6.1.15 ábra egy ilyen szögkalibráció eredményét mutatja. Ezzel tehát jól meghatározott, hogy a detektor egyes összeolvasott pixelcsoportjaihoz (melyek a legkisebb felbontott mintafelületet képviselik) milyen beesési szög rendelhető. Így valódi mérések is kivitelezhetővé válnak, hiszen minden ismert, ami a mérések kiértékeléséhez szükséges.

Tesztmérések

Az alábbiakban tesztmérések eredményeit mutatom be, melyeket szintén szilíciumhordozóra növesztett SiO₂ mintákon végeztünk. Itt a vastagság meghatározása volt a cél. A szeletek mindegyike 200mm átmérőjű, és különböző vastagságú SiO₂ réteggel rendelkezik. A 6.1.16 ábrán látható a szélesszögű ellipszométerrel végzett mérésekből származó, 2 különböző vastagságú szelet vastagságértéke egy átmérő mentén. A vízszintes tengely a minta kiterjedését mutatja a beesési síkkal párhuzamosan, a függőleges tengely a vastagságot.



6.1.16 a ábra. 2db 200mm átmérőjű Si/SiO₂ minta vastagságtérképe a beesési síkkal párhuzamos irányban. A méréseket a saját fejlesztésű műszerrel végeztem.

Látható, hogy a vastagságértékek 41 illetve 64 nm körül egy kb. 3nm-es sávban szórnak.

Mindkét mintáról készítettem vastagságméréseket a Woollam cég M88-as ellipszométerével is, hogy összehasonlíthassam a saját fejlesztésű műszer eredményeit a gyári műszerrel kapott vastagságértékekkel. A minták az erlangeni (Németország) Fraunhofer Intézetből származnak, vastagságeloszlásuk ismert, 1nm-en belül ingadozik. Ezért csak egy

ponton (középen) végeztem referenciaméréseket. A gyári műszerrel készült mérések kiértékelése, és a kapott vastagságértékek a 6.1.17 *a* és *b* ábrákon láthatóak.







6.1.17 b ábra. A 2-es minta méréskiértékelésének eredménye

A referenciamérések szerint az egyik minta vastagsága a mért ponton 40,2nm, a másiké 64,7nm. A saját fejlesztésű műszer átlagosan $\pm 1,5$ nm-nél kisebb eltéréssel visszaadja azokat a vastagságértékeket, amelyeket egy világszerte jól bejáratott és sokszor kipróbált gyári ellipszométerrel mértünk. A mérések összehasonlításánál több mindent figyelembe kell venni, ezekre szeretném felhívni a figyelmet.

- A gyári műszerrel egy kb. 1x3 mm kiterjedésű "pontnak" határoztuk meg a vastagságát.
- Szélesszögű méréseknél az egy pontnak definiált felület kb. 5x10 mm. Itt tehát egy pont vastagsága alatt, egy jóval nagyobb felület átlagos vastagságát kell érteni.
- A minták vastagsága közel 1nm-es sávban szór.

- A saját fejlesztésű műszernél filmpolarizátorokat alkalmazunk, amelyek kioltási tényezője nem éri el a gyári műszerben alkalmazott prizmás polarizátorok nagyságrendjét.
- A gyári műszerrel készült mérések közel 90 spektrális mérési ponton történtek, míg a saját fejlesztésű műszerrel mindössze 3(!) hullámhosszon végeztem méréseket.
- A szórások nemcsak az adott mérésből jönnek, hanem "öröklődnek" a kalibrációból is, vagyis a szórások "duplázódnak".

A fentiek fényében és tekintettel arra a tényre, hogy a napelem-technológiában használatos rétegek vastagsága általában a 100-300 nm tartományban mozog elmondható, hogy a saját fejlesztésű műszer legalább $\pm 1,5$ nm-es pontossága igen jónak mondható.

A saját fejlesztésű műszerrel készült mérés szemléletes eredménye látható az 6.1.18 ábrán. Itt 4db 2 inch-es Si/SiO₂ szeletet helyeztem a mintatartóra oly módon, hogy a minták szélei egymást érték. Az egyes mintadarabok eltérő vastagságú SiO₂ réteggel rendelkeztek, így egy kb. 200x50 mm² kiterjedésű, lépcsős mintafelületet kaptam. A mérés a 6.1.18 *a*, míg a hibatérkép a 6.1.18 *b* ábrán látható.



6.1.18 a ábra. Egymás mellé helyezett SiO2 szeletek különböző vastagsággal.

6.1.18 b ábra. Egymás mellé helyezett SiO₂ szeletek illesztésének hibatérképe.

A platók közötti folytonos átmenetet az okozza, hogy a kör alakú, egymás mellé illesztett szeletek miatt, az összeillesztett részeken mindkét mintáról érkezett fényt integrált össze a műszer ezért a vastagságok átlagát látjuk. Az minták összeillesztési pontjától távolodva, inkább a mintatartóról visszaverődött fényt "látta" a műszer. Emiatt látható a hirtelen vastagságcsökkenés. Ezekben az esetekben a hibák (6.1.18 b ábra) is megnőttek, de ez természetes, hiszen ezeken a helyeken nem a mintát mérte a műszer. Egy 2 inches szeleten, kb. 30 különálló pontot tud felbontani a műszer. Mind a 30 pontról származó mérési eredményeket kiértékelve, a kapott átlagos vastagságértékek balról jobbra 41,6 nm, 62,1 nm, 76,9 nm, 92,4 nm. Az ellenőrzőmérések az 6.1.19 ábrán láthatóak. A saját műszer és a gyári műszer eredményei között az eltérés átlagosan 1.2nm.



6.1.19 ábra. A 4 db 2 inch-es Si/SiO₂ szelet ellenőrző mérésének eredményei.

Ellenőrzésképpen lehetőségem nyílt térképező méréseket is végezni a Woollam cég M2000DI típusú ellipszométerével. Ezeket a mérési eredményeket a 6.1.20 ábrán mutatom be, vastagság szerint növekvő sorrendben. A mintákat 1 cm-es laterális felbontással mértem meg, az ábrákon a fekete pontok jelölik a mért pozíciókat a mintákon. A 6.1.18 és 6.1.20 ábrákon a saját illetve a gyári műszerrel készült mérésekből kiszámolt vastagságtérképek nagy hasonlóságot mutatnak. Az "a" jelű mintában mind a két mérés egy behorpadást mutat a minta közepén, a "b" jelű mintára növekvő vastagságot kaptam mindkét esetben amint az egyik oldal felől a másik oldal felé haladtam. A "c" és "d" jelű minta mindkét mérés szerint egyenletesebb eloszlást mutat. A "d" jelű minta felületén van egy kiugró pont a gyári műszerrel készült mérések szerint, ami nem igazán figyelhető meg a saját műszerrel végzett méréseken. Ennek oka, hogy a saját műszer a kiugró pont nagyobb környezetét egybemérte, és a mért felület átlagos vastagságát adta vissza a mért pont vastagságaként. A nominális vastagságok egyeznek ±2nm-es határon belül. Ez jó eredménynek mondható, ha figyelembe vesszük, hogy a gyári műszer 300-1700nm tartományban, több száz spektrális ponton mért, a saját műszer csak 3 spektrális ponton. Szeretném kiemelni, hogy a saját fejlesztésű műszerrel egy ilyen mérés maximum 90 másodpercet igényel. Megfelelően gyors kiolvasású CCD kamerával a mérési idő akár 11 másodperc alá is szorítható, ugyanis nagysebességű léptetőmotorokkal az analizátor körbeforgatása 2 másodpercbe kerül, egy gyors CCD kiolvasása, pedig akár 200 milliszekundum is lehet. A CCD az analizátor 16 állásában rögzíti az intenzitást, a polarizátor +45° és -45°-os állásánál. Ez 32 kiolvasás, 32 expozició (egyenként átlagosan 80ms), és a körülforgatás ideje. Ez összesen 10960ms, azaz 11 másodperc. Az automata gyári műszerrel a térképező mérések a négy mintánál összesen kb. 16,5 percig tartottak.



6.1.20. ábra. 2 inches SiO₂ minták vastagságtérképe az M2000DI ellipszométerrel mérve.

Megterveztem tehát egy olyan ellipszométer konfigurációt, mely képes több beesési szög alatt térképező méréseket végezni egy nagy, 180x70 mm²-es mintafelületen egyetlen mérési körben, három hullámhosszon. A műszer alkalmassá tehető akár öt hullámhosszon történő mérések végzésére is, melyek a méréseket pontosítják. Tesztméréseket és valódi méréseket is végeztem, melyek eredményeit összehasonlítottam több, referenciaként szolgáló gyári műszer eredményével és a feladat szempontjából jó egyezést találtam. A saját fejlesztésű műszer jelenlegi konfigurációjával, egyszerre akár 250 pont is mérhető (egy 180x70 mm²-es mintafelületen) 90 másodperc alatt (a mért pontok száma a mérési időt nem befolyásolja), és ez igény esetén 11 másodpercre is csökkenthető. Az automatizált M2000DI típusjelzésű gyári műszernek ez több mint 2000 másodpercbe kerül, azaz több mint fél óra.

Az elrendezés nemzetközi szabadalmi eljárása folyamatban van [P1008], a szakmai közönség nemzetközi konferenciákon, nemzetközi folyóiratokban is elismerte az eljárás újdonságát, működését [T1].

6.2 alkalmazás vákuumkamrán

A ferdetükrös elrendezést kis átalakítással lehet alkalmazni olyan esetben is, amikor egy zárt (vákuum vagy réteg leválasztó) kamrában kell a mérést elvégezni. Az optikai fénymenetet egy már meglévő (az erlangeni Fraunhofer Intézetben működő) vákuumkamra szabta geometriai kényszerekhez kellett igazítani. A kamrafedél és a minta síkjának távolsága szigorúan rögzített, és a betekintő ablak mérete, illetve pozíciója is adott. A geometriai különbségektől függetlenül az optikai tervezés és optimalizáció hasonlóan történik, mint az előző fejezetben, a különbség mindössze annyi, hogy az optimalizáció során az egyes optikai elemek paraméterei változnak.

A gömbtükrös-hengertükrös elrendezés kamrára integrált változata, egy további síktükröt igényel. Fő előnyei: korlátozott méretű polarizátorok is megfelelnek a nagyobb felülethez, illetve egy betekintő ablak is elég. Az 6.2.1–es ábrán az elrendezés optikai tervezőprogrammal ábrázolt képe látható. A geometriai kényszerek miatt az egyszerre megvilágított felület erősen lecsökkent, de szeretném hangsúlyozni, hogy ez a probléma nem lép fel, ha a vákuumkamrát tervezik a fénymenethez.



6.2.1 ábra. Vákuumkamrára tervezett elrendezés sematikus ábrázolása.

A fénymenet és az optikai elemek megtervezése után szimulációkat végeztem, melyek információval szolgáltak az egyszerre mérhető felület nagyságáról, a mért felületen kialakuló intenzitás-eloszlásról, és a laterális felbontásról. Az 6.2.2 ábrán a várhatóan egyszerre

kivilágított mintafelület látható, a referenciakeret mérete 40 mm x 80 mm. A kialakuló intenzitás-eloszlást mutatja az 6.2.3 ábra



6.2.2 ábra. A kivilágított mintafelület.



6.2.3 ábra. A kialakuló intenzitáseloszlás.

Az optikai rendszert jellemző spot-diagram (ami a rendszer pontforrásra adott válaszjele) a 6.2.4 ábrán látható.



6.2.4 ábra. A Spot-diagram a pinhole síkjában. A fekete kör a 200 mikron átmérőjű pinhole-t ábrázolja.

Az 6.2.1 táblázatban összefoglaltam az optikai elemek paramétereit, egymáshoz viszonyított távolságát és döntöttségét. Megjegyzem, hogy a táblázatban nem tüntettem fel a vákuumkamra ablakát, ugyanis annak anyaga, geometriája nem ismert, azonban több, kereskedelemben kapható vákuumablak vizsgálata azt mutatta, hogy a nagy beesési szög miatt a polarizációs hatásuk jelentéktelen.

Felület	Megnevezés	Rádiusz [mm]	Következő elem távolsága	Anyag	Döntöttség [°]
1	Forrás	0	120		
2	Síktükör	0	200	tükör	55
3	Minta	0	90		70
4	Gömbtükör	460	240	tükör	9
5	Hengertükör	3800	269	tükör	44,5
6	Tűlyuk	0	50		
7	CCD	0	0		

6.2.1. táblázat. Az optikai elemek paramétereinek összefoglalása.

Az egyszerre megvilágított mintafelület tehát 40x80 mm². Az alkalmazott tűlyuk mérete ebben az esetben is 200 mikron, a szögfelbontás 0,1°, azaz ugyanakkora, mint az előző fejezetben tárgyalt műszer esetében. A laterális felbontás emiatt várhatóan kétszer jobb lesz, horizontális irányban 2mm, vertikális irányban 4mm.

Az 6.2.5 ábrán bemutatom a rendszer várható síkbeli felbontását a fent leírt rendszer esetén 200µm átmérőjű tűlyukat alkalmazva. Ehhez az optikai modellben a minta helyére 60 db 4x4 mm²-es tükröző felületeket raktam egymástól minden irányban 8 mm-re. A tükröző felületek által lefedett terület így kb. 32x90 mm².



6.2.5 ábra. Szimulált laterális felbontás. A tükröző felületek a mintán 4x4mm-esek, közöttük szintén 4mm hely

van.

Így a várható laterális felbontás a fény beesési síkjára merőleges irányban 2 mm, míg azzal párhuzamos irányban 4 mm. Ilyen felbontással 300 pont megkülönböztethető a 32x90 mm² mintafelületen. Ez térképezési célokra elegendő.

Mechanika

A mechanikai elemek kialakításánál két fő szempont játszott szerepet. Egyrészt az előző fejezetben tárgyalt műszer minden olyan mechanikai elemét föl kellett használni, ami átalakítás nélkül beépíthető volt ebbe a változatba. Ennek természetesen anyagi okai voltak Másrészt bizonyos mechanikai elemeket az erlangeni vákuumkamra szabta kényszerekhez kellett igazítani, így például a diffúzortartó/forgató egységet, a gömb, henger és síktükör tartóját. A mintatartó ezen elrendezésben a vákuumkamrába korábban, mások által beszerelt fűthető fémhenger. A változások főleg a fizikai méretek csökkentését jelentették. Fő jellemzőikben megegyeznek az asztali verziónál alkalmazottakkal, ezért itt újra nem mutatnám be őket, csak a kész, összeállított, és vákuumkamrára installált műszert (6.2.6 ábra), illetve a rendszer által létrehozott képet (6.2.7 ábra).



6.2.6 ábra. A vákuumkamrára szerelt műszer.



6.2.7 ábra. A vákuumkamrára szerelt műszerrel detektált intenzitás-eloszlás a CCD-n.

Elektronika és szoftver

A vezérlőszoftverek és elektronikai modulok teljes mértékben átvehetők voltak a korábbi változatoktól, mivel a vákuumkamrára integrálás, tulajdonképpen a fénymenettől és a mechanika bizonyos részeitől követelt meg változást.

Fényforrás

Fényforrásként ugyanazt a 3 színű lézerforrást használtam, amit az előző fejezetben is ismertettem.

Kalibráció

A kalibráció során hasonlóan a korábbiakhoz, ugyanazokat a műveleteket kell elvégezni. Szükséges a nullponti kalibráció, a szögkalibráció, és ismételten figyelembe kell venni a tükrök (valamint a betekintő ablak) polarizációs állapotra gyakorolt hatását. A nullponti és a szögkalibráció a szoftveres modulok azonossága folytán teljesen azonos az előző fejezetben részletezettel. Céljuk is hasonló, nevezetesen az optikai nullpont, és a beesési szögek meghatározása. A tükrök hatásának figyelembe vételénél lényeges különbség a korábbiakhoz képest, hogy a fénymenetben három tükröt alkalmazok, valamint a henger és a síktükörnél a beesési szögek igen nagyok, 45°-50° fokosak. Emiatt a polarizációs állapotra gyakorolt hatásuk várhatóan jelentősebb. A kiinduló értékek meghatározására ismét polarizációs analízist végeztem a ZEMAX nevű optikai tervezőprogrammal.

A polarizációs analízishez a (beesési síkhoz képest) 45°-os lineáris polarizációt, a tükröző felületekre alumínium bevonatot definiáltam. a három tükör együttes hatásaként a polarizációs analízis az alábbi eredményt adta (lásd a lentebb). A P_x , P_y a vizsgált pont pupillán elfoglalt helyzetét jelzi 1-re normálva, közvetlenül a hengertükör után. A P(0,0) pont a pupilla közepe, a pupilla sugara pedig 1. Az E_x , E_y az elektromos térerősség *x*, illetve *y* irányú komponensei 1-re normálva (*x* a beesés síkjában van, *y* merőleges arra). A *Mag* jelzésű oszlop a térerősség abszolút értékét adja, a *Pha* pedig a fáziskülönbséget (fokban) a két komponens között.

Px	Py	Ex	Ey	Mag	Pha (Deg)
-0.625	-0.125	0.646593066	0.535022323	0.704331480	73.6581999
-0.625	0.000	0.646835595	0.534456103	0.704039613	74.6645538
-0.625	0.125	0.647065103	0.533802781	0.703638657	75.7639531
-0.500	-0.375	0.643850387	0.538949645	0.705010040	71.8849467

Látható, hogy az 50. oldalon végzett hasonló szimulációkkal ellentétben a nagymértékben bedöntött tükrök jelentősebb forgatást, illetve nagyon erős fázistolás okoznak, melyeket a kalibráció során szintén kompenzálni kell.

A valóságban a tükrök hatásának meghatározását itt is jól ismert struktúrákon, nevezetesen Si hordozóra növesztett SiO₂ minták segítségével végzem, ám a kiindulási értékek megbecslése szimulációkkal, rendkívül hasznos, segítségükkel a kalibrációs művelet jelentősen meggyorsítható. A szimulációkkal megbecsült, kalibrációból kiszámolt, tükrök okozta polarizációs hatások jó egyezést mutattak, és azokat figyelembe véve a tesztmérések jó eredményt adtak.



6.2.8 ábra. Polarizációs pupillatérkép.

Tesztmérések

A műszerrel (annak helyes működését igazoló) tesztméréseket három, nominálisan 21 40 és 60 nm vastag SiO₂ mintán végeztem. A 6.2.8 ábrákon a minták vastagság-térképe látható. Az értékek mindenhol \pm 1-2 nm-es sávon belül vannak, vagyis a \pm 1-2 nm-nél sehol nem tér el jobban vastagság a nominális értéktől. (Zárójelben ismételtem szeretném kiemelni, hogy az ellipszometriás mérések abszolút értékben eltérő eredményt adhatnak, ez ugyanis függ az alkalmazott optikai modelltől, a hullámhossztartománytól, sőt a minta vastagságától is. Az ellipszometria fő előnye a nagy relatív érzékenység.) A ábrák jobb oldali részén a Woollam cég MD2000I spektroszkópiai ellipszométerével végzett ellenőrző méréseket mutatom be. Jól látszik, hogy az 50 nm vastag minta esetében a mérések jól egyeznek. A 60 nm vastag mintánál a gyári mérés inhomogén vastagságeloszlást mutat, míg a saját műszerrel végzett mérésen ez nem látszik. Ennek oka az, hogy a szeletnek nem pontosan ugyanazon a részén történt a mérés, némely minta vastagságát ugyanis inhomogenitás jellemzi, emiatt a különböző pozíciókban végzett mérések kissé különböző eredményeket adhatnak. A 20 nm-es mintát a gyári műszer kb. 19,7 nm vastagnak mérte, a saját fejlesztésű kb. 22 nm-nek. Ennek legvalószínűbb oka az, hogy a 20 nm-es vastagságnál a $cos(\Delta)$ értéke -1 és +1 közelében van, és ilyenkor (jellemzően a forgó analizátoros műszerekre) a pontatlanság kissé megnő, aminek következménye a vastagságbeli eltérés. A gyári műszer forgó kompenzátoros, ott ez a jelenség nem lép fel.



6.2.8a ábra. A 21nm-es minta vastagságtérképe saját műszerrel (bal oldal), és gyári műszerrel (jobb oldal).



6.2.8b ábra. Az 50nm-es minta vastagságtérképe saját műszerrel (bal oldal), és gyári műszerrel (jobb oldal).



6.2.8c ábra. A 64nm-es minta vastagságtérképe saját műszerrel (bal oldal), és gyári műszerrel (jobb oldal).

Ebben a fejezetben megmutattam, hogy a szélesszögű ellipszométer alkalmazható vákuumkamrán is. Az egyszerre mérhető felület mérete ugyan lecsökkent, de ezt pusztán a már meglévő, és adott geometriai méretekkel rendelkező vákuumkamra okozta. Szimulációkkal és kalibrációs mérésekkel kiküszöböltem a tükrök polarizációs állapotra gyakorolt hatását, mely főként a nagy beesési szög miatt vált jelentőssé. Tesztmérést is végeztem, melynek eredményét referenciaméréssel támasztottam alá.

A fejezetben tárgyalt műszer az Optikai modellek fejlesztése ex situ és in line térképező ellipszometriához, kémiai leválasztással készült nanoszerkezetekhez című DAAB MÖB Német-Magyar kutatócsere programban (Nr. 2008-2009/4) szerepelt, A program célja a vákuumkamrára installált ellipszométer optimalizálása volt, magas dielektromos állandójú, az MFA-ban napelem-célra alkalmazott vékonyrétegekhez.

6.3 Spektroszkópiai verzió

A 6.1 és 6.2 fejezetekben tárgyalt szélesszögű ellipszométerek fényforrása a korábban említett RGB lézer, mely tetszőlegesen csatolható a forrásként szolgáló optikai szálba. Az egy hullámhosszas ellipszometriai mérések alkalmasak vagy néhány olvan minták tulajdonságainak mérésére, melyeknek dielektromos függvénye jól ismert, struktúrájuk nem bonyolult, és szintén ismert. Ilyen anyag például a Si hordozóra növesztett SiO₂. Ennek az anyagnak akár egyhullámhosszas mérésből is meghatározhatóak a tulajdonságai, mivel komplex dielektromos függvénye és mintaszerkezete ismert. Ezekben az esetekben általában a rétegvastagság, a homogenitás, esetleg a porozitás a kérdés. Azonban amikor olyan anyaggal állunk szemben, melynek tulajdonságai nem, vagy csak kevéssé ismertek, a néhány hullámhosszas mérés nem szolgál elegendő információval, ahhoz, hogy pontos képet kapjunk az anyagi minőségről és mintaszerkezetről. Ilyenkor a mérést sok hullámhosszon érdemes elvégezni, azaz spektro-ellipszometriai mérésekre van szükség. Célszerű, ha az azonos időben, több hullámhosszon végzendő mérésekre geometriai spektrumbontást alkalmazunk az ismert diszperziós eszközökkel (prizmák, rácsok, akusztooptikai bontók) olymódon, hogy egy polikromatikus fényforrás elé célszerűen a mérendő minta felületi merőlegesével párhuzamos síkba egy rést helyezünk el, és a spektrumbontást az erre merőleges síkban végezzük. Így biztosíthatjuk a szög- és spektrumbontás egyidejűségét. Természetesen a spektrumbontó elemet a tűlyuk és a detektor közötti fényúton kell elhelyezni, a tűlyuk után pedig kétdimenziós (mátrix) fotodetektort kell alkalmaznunk.

Először (úgy, mint a korábbi esetekben is) az optikai modell megalkotása, a rendszer várható teljesítőképességének megállapítása illetve optimalizálása volt a cél. Az optikai modellt ismét a ZEMAX nevű optikai tervezőprogramban állítottam össze. Az optikai elrendezés (a forrástól a tűlyukig) mindössze annyiban különbözik a 6.1 fejezetben bemutatott fénymenettől, hogy a fényforrás után egy keskeny téglalap alakú rés van behelyezve, mely a mintán létrehoz egy kivilágított kb. 4 mm széles csíkot úgy, hogy a fénycsík hossziránya a beesési síkkal párhuzamos (emiatt a mérés természetesen 1 dimenziósra csökken). A 4 mm távolság tulajdonképpen a rendszer felbontása a beesési síkra merőleges irányban. Ez a 4 mm-es kivilágított vonal egy keskeny csíkként jelenik meg a detektor felszínén. Ez igaz akkor is, ha polikromatikus fényforrást alkalmazunk. Azonban ha a tűlyuk után egy bontóelemet helyezünk el úgy, hogy annak diszperziós tengelye a fénycsík keresztirányával legyen párhuzamos, akkor ez a keskeny fénycsík hullámhossz szerint alkotóelemeire bomlik (korlátozva természetesen a rendszer spektrális felbontása által). A detektor teljes felületét

kihasználandó (növelve ezáltal a laterális és spektrális felbontást is), érdemes a tűlyuk és a bontóelem közé olyan korrekciós optikai elemeket helyezni (lencséket), melyek hatása révén a mintán kivilágított rész kitölti a detektort az egyik dimenziója mentén, a létrehozott spektrum használni kívánt tartománya pedig a másik dimenzió mentén.

Az 6.3.1 ábra az optikai elrendezést mutatja.



6.3.1 ábra. A spektro-ellipszometriai elrendezés.

polikromatikus fényforrás, (2) polarizátor, (3) gömbtükör, (4) összetartó nyaláb, (5) minta, (6) hengertükör,
korrigált nyaláb, (8) analizátor, (9) pinhole, (10) széttartó nyaláb a pinhole után, (11) korrekciós-diszperziós optika, (12) detektor, (13) téglalap alakú apertúra.

A mintán kivilágított felületelem (keskeny csík) kb. 4 mm széles és 200 mm hosszú (lásd 6.3.2 ábra), melyet a téglalap alakú apertúra hoz létre.



6.3.2 ábra. A mintán kivilágított felületelem, kék színnel jelölve.

A 6.3.3 ábrán az intenzitáseloszlás látható a minta kivilágított felületén. Az ábrán látható



6.3.3 ábra. Intenzitáseloszlás a mintán.

sötét négyzet jelképezi a minta felületét. Oldalai 200x200 mm²-esek. Látszatra a kivilágított vonal szélesebb, mint 4 mm. Ennek az az egyszerű oka van, hogy a mintát a programban 64x64 részre osztottam a modellezésnél, a jobb láthatóság végett.

A 6.3.1 táblázatban összefoglaltam az optikai elemek paramétereit, egymáshoz viszonyított távolságát és döntöttségét.

Felület	Megnevezés	Rádiusz [mm]	Következő elem távolsága	Anyag	Döntöttség [°]
1	Forrás	0	125		
2	Apertúra	0	900		0
3	Gömtükör	1017	350	tükör	7
4	Minta	0	550	tükör	70
5	Hengertükör	3800	124	tükör	11
6	Tűlyuk	0	50		
7	1. lencse	60,56	8,8	BK7	
8		-60,56	5		
9	Hengerlencse	51,63	3	BK7	
10		0	150		
11	Konkáv rács 265 vonal/mm	147.4	20	tükör	19
12	Síktükör	0	60	tükör	49
13	Detektor	0	0		11

6.3.1 táblázat. Az optikai elemek paramétereinek összefoglalása.

A 6.3.1 táblázatból kiderül, hogy 6.3.1 ábrán vázlatosan csak diszperziós optikának nevezett rész (11) több optikai elemet foglal magában. Áll egy mindkét oldalán szférikus lencséből (a 6.3.1 táblázatban a 7. és 8. felület), ezt követi egy henger-sík lencse (a 6.3.1 táblázatban a 9. és 10. felület), majd végül a konkáv optikai rács (a 6.3.1 táblázatban a 11. felület) (6.3.4 ábra). Ezek együttesen hozzák létre a spektrumot a detektor felszínén a kívánt laterális, és spektrális felbontással.





Az ábra két részből tevődik össze, a köztes, érdektelen részt kimetszettem. A két képrész nem azonos méretarányú, a különböző mértékű nagyítás csupán a jobb láthatóságot szolgálja.

A várható spektrális felbontás becslésére szintén szimulációkat készítettem. Ha föltesszük, hogy matematikai pontforrásunk van, akkor modellezhetjük a rendszer által okozott torzításokat. A 6.3.5a ábra a rendszer válaszát mutatja pontforrás és 200 µm-es tűlyuk esetén. Láthatjuk, hogy a páronként elhelyezkedő spektrumvonalak (az ábrán alul 350 nm 360 nm, középen 500 nm 510 nm, és fölső vonalpár a 690 nm 700 nm) szépen szétválnak, azaz, az optikai rendszer nem okoz jelentős geometriai torzításokat. A 6.3.5b ábra a gyakorlatban is alkalmazandó kiterjedt forrás (400 µm-es üvegszál), 100 µm-os tűlyuk, és 10 µm-es pixelméret esetén. Ez utóbbi ábrán látszik, hogy a valós spektrális felbontás várhatóan 5 nm körül lesz. Ez a 350-700 nm tartományon kb. 60 mért spektrális pontot jelent.

A laterális felbontást úgy modelleztem (6.3.6 ábra), hogy a fölépített optikai modellben a mintára maszkot definiáltam. A maszk a mintán kivilágított 4 mm széles és 200

mm hosszú csíkból periodikusan 5 millimétert kitakart, majd 5 millimétert szabadon hagyott. A 6.3.6 ábrán ennek a mintázatnak a detektoron, hullámhosszanként megjelenő képe látható. Az ábrából egyértelműen látszik, hogy elérhető a 6 mm síkbeli felbontás. Ez térképezési célokra tökéletesen alkalmas, főleg ha tekintetbe vesszük, hogy a kereskedelemben kapható ellipszométerek is kb. 3-8 mm hosszúságú foltot hoznak létre a mérendő minta felületén.



6.3.5a ábra. Spektrális felbontás pontforrás esetén.



6.3.5b ábra. Ténylegesen várható spektrális felbontás.



6.3.6 ábra. A várható síkbeli és spektrális felbontás. A minta kiterjedésének irányában (vízszintes tengely) a szürke alakzatok a mintán 5x5 milliméteres tükröző felületelemek, közöttük rendre 5x5 milliméteres nem tükröző területek helyezkednek el. Látszik, hogy ha az egyes tükröző felületelemek középpontjai 5 mm-re lennének egymástól, akkor a detektoron létrehozott képük éppen összeérne.

Mechanika

A mechanikán a 6.1 fejezetben tárgyalt műszer mechanikájához képest a tűlyuk után elhelyezkedő elemeken kellett változásokat eszközölni, hogy az új optikai elemek helyzetbiztosítása és jusztírozása megoldható legyen . Így új mechanika kellett a diszperziós optika szférikus és hengeres lencséjének, az optikai rácsnak, a síktükörnek és a detektornak a befogásához lásd 6.3.7 ábra. A 6.3.8 ábrán egy RGB lézer által megvilágított minta három hullámhosszas spektruma látható. A tükröző minta felületét hasonló maszk takarta ki, mint amilyet a 6.3.6 ábra modellezéséhez használtam, de itt 10x10 mm-es felületelemek váltogatták egymást. A tűlyukat a modellezéskor használt 100 µm átmérőjű helyett 200 µm átmérőjűre cseréltem, mert a 100 µm-os tűlyuk alkalmazásakor túl nagy volt a fényveszteség. A rendszer síkbeli felbontása így is eléri a 9 millimétert. Ezt láthatjuk a 6.3.8-as ábrán, itt a spektrumvonalakban látható sötét-világos részek a mintán 10-10 milliméternek felelnek meg.


6.3.7 ábra. A spektrális elrendezés mechanikája.



6.3.8 ábra. Az RGB lézer spektruma és síkbeli felbontás a valóságban

Elektronika és szoftver

A spektroszkópiai verzió csak a tűlyuk utáni részben különbözik a 6.1 fejezetben részletezett szélesszögű ellipszométertől, ezért a vezérlő-elektronika változtatás nélkül áttelepíthető volt erre a változatra. A szoftveres részről ugyanez elmondható, hiszen a detektor kiolvasásakor adott detektorpozícióhoz tartozott egy tan(Ψ) cos(Δ) érték, és most is pontosan erre van szükség. Különbség abban van, hogy a kiértékeléshez, más fájlformátumot kell előállítani. A fájlnak tartalmazni kell az adott detektorpozícióhoz (és így mintapozícióhoz) tartozó tan(Ψ) cos(Δ) értékpárt, a beesési szöget, és a hullámhosszértéket, amelyen ennek a tan(Ψ) cos(Δ) értékpárnak a mérése történt. Ez azonban nem tartozik szorosan a műszer szoftverparkjához, erre a célra kiegészítő MATLAB kódokat (scripteket) írtam. A kódoknak bemeneti fájlként szükségük van a mérési fájlra (ez változatlan formában, ugyanaz a fájlformátum, amit a 6.1 fejezetben tárgyalt műszernél is használtam). Szükséges egy szögkalibrációs fájl, mely tartalmazza a detektorpozíciókhoz tartozó beesési szöget (ez a szögkalibráció műveletének a kimenete), és egy hullámhossz-kalibrációs fájl, mely a detektorpontokhoz rendeli a megfelelő hullámhosszat (ez a hullámhossz-kalibráció kimenete).

Fényforrás

Fényforrásként a korábban használt módszer, mikor is több, különböző színű lézert csatoltunk egy üvegszálba, itt már nem használható. Könnyen belátható, hogy 5-6-nál több lézer becsatolása nem megoldható. Olyan forrásra van szükség mely a használni kívánt spektrális tartományban folytonos spektrummal, és elegendő intenzitással rendelkezik. Így esett a választás egy folytonos spektrumú xenon lámpára, mely a 360-700nm tartományban elegendő intenzitással szolgál (lásd 6.3.9 ábra).



6.3.9 ábra. A fényforrásként alkalmazandó folytonos spektrumú xenon lámpa színképe.

Kalibráció

A szögkalibráció teljesen hasonló a 6.1 fejezetben tárgyalthoz képest. Minden egyes detektorpozícióhoz rendelhető egy jól meghatározott beesési szög, ami ismert dielektromos függvényű SiO₂ minta segítségével határozható meg.

A hullámhosszkalibráció pontosan ismert spektrumú, vonalas fényforrás segítségével történik. Erre a célra egy vonalas színképű xenon lámpát használtunk melynek spektruma és annak képe az alábbi 6.3.10 ábrán látszik. A művelet során az erős, jól látható vonalakhoz pozíciókat rendeltünk a detektoron. Ezeknek a vonalaknak a hullámhossza jól ismert, így több hullámhossz helye meghatározott a detektor felszínén. Ezekre a hullámhossz-pozíció pontokra illesztett görbe megmutatja bármely más pozícióhoz tartozó hullámhossz értékét.



Tesztmérések

A spektroszkópiai tesztméréseket először kettő, ismét jól ismert vastagságú Si hordozóra növesztett SiO₂ mintán végeztem. Mindkét mintán egy-egy pontnak a spektrumát mértem meg, a minta közepén. A két SiO₂ szelet 62 és 83 nm vastagságú volt. A vastagságokat (bár pontosan ismertek voltak) az illesztésnél tág határok között engedtem változni, a beesési szöget szintén, hogy lássam, eltéved az illesztés vagy nem. Az alábbiakban mindkét minta spektrumára kapott illesztések eredményeit mutatom be. A minták rétegvastagság szerint növekvő sorrendben következnek egymás után a 6.3.11 *a* és *b* ábrán. A szemléletesebb összehasonlíthatóság kedvéért ugyanezen mintákat megmértem egy gyári (Woollam, M88 spektroszkópiai ellipszométer) műszerrel is. Az eredmény a 6.3.12-es *a* és *b* ábrán látható.

Szeretném felhívni a figyelmet arra, hogy a spektrumok alakja nem azonos, mert a két műszerből származó spektrumokat nem lehet azonos beesési szög mellett mérni. Az ábrákon az illesztés jósága ítélhető meg vizuálisan, illetve a négyzetes hiba (MSE) értékéből számszerűen. Az ábrákon minden esetben a zöld vonal mutatja a tan(Ψ), a kék vonal, pedig a cos(Δ) spektrumot. Az illesztéseket piros vonallal jelöltem.

Szélesszögű ellipszométerrel kapott mérési eredmények:



6.3.11a ábra. A 63nm-es SiO₂ szelet mérési eredménye a szélesszögű spektroszkópiai ellipszométerrel mérve.







Gyári Woollam M88-as ellipszométerrel kapott mérési eredmények:





6.3.12b ábra. A 83nm-es SiO₂ szelet gyári műszerrel kapott vastagságértéke.

Látható tehát, hogy a saját fejlesztésű szélesszögű spektroszkópiai ellipszométer ±1 nm-nél nagyobb pontossággal visszadja azokat a vastagságokat, melyeket a gyári műszerrel kaptunk eredményül. A spektroszkópiai mérések eredményeképpen a pontosság megnőtt a háromszínű verzióhoz képest (lásd. 6.1 fejezet). Ez a jóval több spektrális ponton történt mérésnek köszönhető. A mért mintapontok száma viszont lecsökkent, itt nem felületet mér a műszer, hanem egy vonal mentén pontokat, a jelenlegi konfigurációban 9-10 mm-es laterális felbontással.

Két jól sikerült mérés után térképező méréseket végeztem a szélesszögű spektroszkópiai ellipszométerrel. Ezek bemutatásához először vonaltérképszerűen ábrázolom a saját fejlesztésű műszerrel kapott tan(Ψ), spektrumokat, csupán a szemléltetés céljából. A 6.3.13 ábrán különböző vastagságú SiO₂ rétegek mérései láthatóak. Mindegyik spektrum az 1,5-3,5 eV tartományon készült, a mért mintapontok egy 180 mm hosszú vonal mentén helyezkednek el. Ilyen Ψ (és Δ spektrum-sereget) lehet egy mérési körben fölvenni a műszerrel. Szemléletes összehasonlítás, ha egyszerre ábrázolom a saját műszerrel kapott, vonal mentén mért vastagságértékeket, és a vonal-térképet összehasonlítom a Woollam cég M2000DI típusú gyári ellipszométerével kapott vastagságtérképpel. Az összehasonlítást a 6.3.14-es ábrákon mutatom.



6.3.13 ábra. Különböző vastagságú SiO2 szeletekről, a saját fejlesztésű műszerrel készült Pszi térkép.



6.3.14 a ábra. A 110 nm-es szelet vastagságtérképeinek összehasonlítása



6.3.14 b ábra. A 120 nm-es szelet vastagságtérképeinek összehasonlítása



6.3.14 c ábra. A 142 nm-es szelet vastagságtérképeinek összehasonlítása

A saját fejlesztésű spektroszkópiai ellipszométer méréseiből kapott vastagságtérképek mutatnak eltéréseket a gyári mérések eredményeitől, de ezek egy ±1,5nm-es sávon belül vannak. A saját fejlesztésű műszer méréseiből számolt vastagságok bizonytalansága kisebb volt 0,3 nm-nél, míg az M2000DI ellipszométerrel készült méréseknél a vastagságértékek

bizonytalansága alig érte el a néhány tized angströmöt. Ismét megjegyezném, hogy a szórások nemcsak az adott mérésből jönnek, hanem "öröklődnek" a kalibrációból is, vagyis a szórások "duplázódnak" a saját fejlesztésű műszernél.

Megterveztem egy, a korábbi alfejezetekben ismertetett szélesszögű ellipszométer spektroszkópiai verzióját [T6]. A prototípus képes egyidejűleg akár 30 ponton (18 cm-en) spektro-ellipszometriai méréseket (több mint 50 hullámhoszon) végezni egyidejűleg.

Tesztméréseket végeztem, melyek eredményei nagyon jó egyezésben vannak a referenciaműszer által szolgáltatott adatokkal.

Az elrendezés nemzetközi szabadalmi eljárása folyamatban van [P1008].

Távlati céljaim között szerepel a műszernek két módosított változatát felszerelni a Toledói Egyetem (Ohio, USA) Photo Voltaic Innovation and Commercialization Center (PVIC) kísérleti gyártósoraira (erre az amerikai kollégák kifejezték igényüket). Az áttervezett verziók reményeink szerint alkalmasak lesznek a közeli ultraibolyától a vörösig 6 inch-es szeleteken, illetve láthatótól a közeli infravörösig 90 cm-es folyamatosan mozgó szalagon spektroszkópiai méréseket végezni minimum 7 nm–es spektrális felbontással. Az első műszer telepítését 2009 júniusában kezdjük.

7. ZnO vékonyrétegek elektromos és optikai tulajdonságainak ellipszometriai vizsgálata

7.1 ZnO, mint a napelem-kutatás egyik ígéretes anyaga

Az utóbbi években a transzparens, vezető oxidok (TCOs), és ezen belül a ZnO vékonyrétegek kutatása meglehetősen nagy lendületet vett (LED-ek, napelem cellák, gázszenzorok, hullámvezető eszközök vagy akár a síkpaneles kijelzők [Ser05, Min00, Gin00]). A ZnO magas direkt átmeneti energiájú félvezető még szobahőmérsékleten is. A direkt átmenet energiája 3,3-3,4 eV körül van [Sri98, Sha04], relatíve magas (kb. 60meV) exciton kötési energiával. Nem mérgező, olcsón előállítható, és stabil félvezető. A napelemgyártásban mint átlátszó, vezető fedőréteget használják (7.1.1 ábra).



7.1.1 ábra. ZnO vezető-fedő rétegként való alkalmazása.

A félvezető ZnO különböző fémekkel való szennyezés útján elektromosan vezetővé tehető. A szennyezés történhet alumíniummal, galliummal, vagy egyéb alkalmas fémmel [Men06], mely szennyezések változásokat okozhatnak a ZnO látható tartományon vett abszorpciójában, illetve a fajlagos ellenállásában. [Suz99, Cho90, Hir01, Gor00, Bho05]. Az alumíniummal való szennyezés a vegyértéksáv fölött, de ahhoz közel új energiaszintet hoz létre, ahonnan az elektronok könnyen feljuthak a vezetési sávba, így téve vezetővé a ZnO-ot A fajlagos elektromos ellenállás az egészen alacsony $10^{-10} \Omega$ cm értéktől a nagyon magas $10^4 \Omega$ cm értékig változhat. Az ellenállásnak a rendkívül széles skálán való mozgása, és a vezetőképesség megváltozása széleskörű fizikai alkalmazásokra teszik alkalmassá a ZnO-ot. Ezért esett a választás erre az anyagra, az ablakréteg anyagának kiválasztásánál.

A ZnO-nak 3 módosulata létezik (7.1.2 ábra), a köbös, a cinkblende és a wurtzit kristály, az általam vizsgált minták wurtzit szerkezetűek voltak.



7.1.2 ábra. A ZnO köbös (a), cinkblende (b) és a wurtzit (c) módosulata.

A ZnO dielektromos függvényének leírásához a legjelentősebb járulékot a 2-5 eV tartományon a legalacsonyabb energiájú átmenet adja [Yos97]. Az alap abszorpciós él megfelel a legmagasabb vegyértéksávból a legalacsonyabb vezetési sávba történő átmenetnek. Ha a sávok parabolikusak (azaz parabolával közelíthetőek egy szűkebb tartományon), akkor ezek a Γ pontban vannak (7.1.3 ábra), ahol az elektron impulzusa k=0 (direkt sávú félvezető)



7.1.3 ábra. Parabolikus vegyérték és vezetési sáv a Γ pont környékén.

Hexagonális ZnO kristály esetében a vegyértéksáv teteje felhasad három alsávra (E_{0A} , E_{0B} és E_{0C}), emiatt E_{0A} , E_{0B} és E_{0C} átmenetek vannak (7.1.4 ábra), ám érdemes megjegyezni, hogy az A és B alsávok különbsége nagyjából mindössze 0,03eV.



7.1.4 ábra. Hexagonális ZnO-nál a vegyértéksáv felhasad 3 alsávra, A-ra, B-re és C-re.

A ZnO rétegek szerkezetére gyakran jellemző az oszlopos szerkezet, az oszlopok alulról fölfelé vastagodnak, az oszlopszerű szemcsék szorosan egymás mellett helyezkednek el (7.1.5 ábra). Az általam vizsgált minták ilyen oszlopos struktúrával rendelkeztek.



7.1.5 ábra. Keresztmetszeti szkenning elektron mikroszkópos felvétel egy általam is vizsgált (A16) ZnO mintáról

A felső, átlátszó vezető kontaktus, alumíniummal dópolt ZnO réteg optikai és elektromos tulajdonságainak minősítésére dolgoztam ki ellipszometriás módszereket. Ezen módszerek előnye (jellemzően az optikai méréstechnikára), hogy roncsolásmentesek és gyorsak. Az ellipszometriás mérések, mint már korábban is említettem, nem szolgálnak közvetlen információval a vizsgált mintáról, annak szerkezetéről, illetve anyagi jellemzőiről. Ellipszometriás mérések kiértékelése csak alkalmas optikai modell alkalmazásával és alkalmas modell dielektromos függvény (MDF) illesztésével lehetséges, melyek parametrikusak. Sokféle modell dielektromos függvényt ismerünk, nagyrészüket már korábban is alkalmazták átlátszó, vezető ZnO rétegek ellipszometriás vizsgálatára.

Ebben a fejezetben bemutatom a különböző fizikai tulajdonságokkal (áteresztés, fajlagos ellenállás) rendelkező ZnO rétegekre alkalmazott MDF-ek által szolgáltatott eredményeket. Megmutatom, hogy a minták fizikai tulajdonságai, valamit a modellparaméterek között párhuzam vonható, így lehetővé válik a minták optikai és elektromos tulajdonságainak a vizsgálata, pusztán gyors és roncsolásmentes ellipszometriás mérések segítségével.

7.2 Az Adachi-féle modell dielektromos függvény alkalmazása

Sokféle modell dielektromos függvény létezik, melyeket alkalmasak a ZnO dielektromos függvényének modellezésére. A modellek sok esetben empírikusak (Caucy, Sellmeier, Forouhi-Bloomer [Liu06]), nem tartalmaznak információt a háttérben működő fizikai folyamatokról, a direkt átmenetnél és a magasabb energiákon nem tudják modellezni a dielektromos függvényt. Nem határozzák meg a direkt átmenethez tartozó energiát sem, pedig pl. kristályos anyagoknál az optikai konstansok az átmeneti régiókban alapvetően az elektron sávstruktúrától függnek. Az anyag tulajdonságainak pontos leírásához olyan modellre volt szükségem mely ezekről a fontos tulajdonságokról információval szolgál, ezért esett a választásom az Adachi-féle modell dielektromos függvényre [Yos97, Ada94].

Ha föltesszük, hogy a valencia és a vezetési sáv parabolikus, a Kramers-Krönig relációt alkalmazva a következő eredmény adódik [Ada94]

$$\mathcal{E}_{gap}(E) = \sum_{\alpha = A, B, C} A_{0\alpha} \cdot E_{0\alpha}^{-1.5} \cdot f(\chi_{0\alpha})$$
(7.2.1)

ahol

$$A_{0\alpha} = \frac{4}{3} \left(\frac{3}{2} \mu_{0\alpha}\right)^{1.5} P_{0\alpha}^2$$
(7.2.2)

és

$$f(\chi_{0\alpha}) = \chi_{0\alpha}^{-2} \left[2 - \left(1 + \chi_{0\alpha}\right)^{1/2} - \left(1 - \chi_{0\alpha}\right)^{1/2} \right]$$
(7.2.3)

illetőleg

$$\chi_{0\alpha} = \left(E + i\Gamma\right) / E_{0\alpha} \tag{7.2.4}$$

A fenti egyenletekben $P_{0\alpha}^2$ a momentum –mátrix elem négyzete, $\mu_{0\alpha}$ az állapotsűrűség, Γ a kiszélesedés, az "A", "B", és "C" indexek, az irányokat jelölik.

Jól ismert tény, hogy félvezető anyagoknál a legalacsonyabb direkt átmeneti sáv éleinél az exciton kölcsönhatás drámai módon megváltoztatja az optikai spektrumot [Ell57] az exiton-átmenetek fontos szerepet játszanak az alapvető optikai folyamatokban, minthogy a Coulomb-kölcsönhatás mindig jelen van az elektronok és lyukak között. Az effektív-tömeg egyenlet megadja az exciton állapotoknak a folytonos és diszkrét részét. Az exciton állapotok diszkrét sorozata írható úgy, hogy:

$$\varepsilon_{diszk}\left(E\right) = \sum_{\alpha=A,B,C} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{A_{0\alpha}^{n\alpha}}{E_{x0}^{n\alpha} - E - i\Gamma}$$
(7.2.5)

ahol az $A_{0\alpha}^{n\alpha}$ az amplitúdó és $E_{x0}^{n\alpha}$ az energia, ami adódik a következőből:

$$E_{x0}^{n\alpha} = E_{0\alpha} - \frac{G_{0\alpha}^{3D}}{n^2}$$
(7.2.6)

 $G_{0\alpha}^{3D}$ az exciton Rydberg energiája.

A folytonos állapotok járuléka a dielektromos függvényhez leírható az

$$\varepsilon_{kont}(E) = \sum_{\alpha = A, B, C} \frac{A_{0\chi}^{C\alpha} E_{0\alpha}^{C1}}{4G_{0\alpha}^{3D} (E - i\Gamma)^2} \ln \frac{(E_{0\alpha})^2}{(E_{0\alpha})^2 - (E + i\Gamma)^2}$$
(7.2.7)

ahol $A_{0\chi}^{C\alpha}$ a kontínuum exciton erősítési paramétere.

A komplex dielektromos függvény tehát a fenti modell alkalmazásával 3 részből tevődik össze.

- Direkt átmenet kölcsönhatás (ε_{gap})
- Diszkrét exciton kölcsönhatás (ε_{diszk})
- Kontínuum exciton kölcsönhatás (ε_{kont})

Azaz a komplex dielektromos függvény a következő módon adódik:

$$\varepsilon = \varepsilon_{gap} + \varepsilon_{diszk} + \varepsilon_{kont} + \varepsilon_{\infty} \tag{7.2.8}$$

ahol ϵ_{∞} a dielektromos függvény eltolási paramétere.

A 7.2.8-as modell dielektromos függvény esetünkben egyszerűsíthető, ugyanis az általam vizsgált minták polikristályosak. Az A, B és C indexek valójában nem irányokat jelölnek, hanem alsávokat, de wurtzit kristály esetében a kristálytengellyel párhuzamos polarizációra nézve, a B alsávból az átmenet nem megengedett. Mivel az általam vizsgált minták polikristályosak (azaz a kristálytengely bármilyen irányban állhat), így nincs értelme figyelembe venni az A, B és C indexeket. Mindemellett a különböző alsávokhoz tartozó átmenetek között a különbség maximum 0,034 eV (bizonyos esetekben csupán 0,003 eV), ami tapasztalataim szerint kb. a direkt átmeneti energia illesztési bizonytalansága. Ez oda vezet, hogy nem lehet eldönteni melyik alsávból történt az átmenet. Az általam használt modell dielektromos függvény ugyan egyszerűsített, de a tapasztalatok és a szakirodalom is azt mutatja, hogy a 2-5 eV tartományon jól alkalmazható ZnO dielektromos függvényének modellezésére. Továbbá a kontínuum exciton energiájáról tudható, hogy közelítőleg megegyezik a direkt átmenet energiájával [Yos97]. A modellfüggvényben kilenc illesztési paraméter van. Ezek a következők:

- Direkt átmenet energia
- Diszkrét exciton energia
- Kontínuum exciton energia
- Exciton kötési energia
- Kiszélesedési paraméter
- Direkt átmenet amplitúdója
- Diszkrét exciton amplitúdója
- Kontínuum exciton amplitúdója
- Dielektromos függvény eltolási paramétere

Kétféle optikai modellt alkalmaztam a mérések kiértékeléséhez, attól függően, hogy az egyes minták milyen struktúrával rendelkeztek. A legtöbb esetben a ZnO rétegek közvetlenül a Si hordozóra voltak növesztve (7.2.1a ábra), néhány esetben azonban a Si hordozó és a ZnO réteg közé egy relatíve vastag SiO₂ réteget növesztettek (7.2.1b ábra). Ezekben az esetekben az optikai modell természetesen tartalmazta ezt az extra réteget is. Minden ZnO réteg felületi érdességét, a Bruggemann-féle effektív médium közelítéssel modelleztem.

Közeg
Felületi érdesség
ZnO réteg
Si hordozó

7.2.1a ábra. A mintákra alkalmazott 4 fázisú modell.

Közeg
Felületi érdesség
ZnO réteg
SiO ₂ réteg
Si hordozó

7.2.1b ábra. A mintákra alkalmazott 5 fázisú modell.

Az illesztendő paraméterek száma a felületi érdesség bevezetése miatt, hárommal nőtt, melyek:

- Felületi érdesség vastagsága
- Üregarány
- ZnO rétegvastagság

Így összesen 11, (illetve ahol van extra SiO2 réteg ott 12) illesztési paraméter van.

Könnyít a helyzeten, hogy a dielektromos függvény paramétereire az irodalomban találunk kiindulási értékeket. Például ZnO-nál az exciton kötési energiája 60 meV körül van [Hen07, Ma04]. A direkt átmenet energiája a szennyezetlen ZnO-nál 3,3 - 3,4eV érték körül mozog [Ahm06, Dum99], ám esetünkben a ZnO alumíniummal dópolt és emiatt a direkt átmenet energiája 3,6 - 3,9eV körüli értékre emelkedhet [Pos01]. Az oszcillátorok amplitúdójáról is található információ, bár igaz, hogy nem polikristályos ZnO-ra, hanem egykristályosra [Yos97]. Mivel az A, B és C indexeket figyelmen kívül hagytam, így az oszcillátorok erősségének növekedése várható. Tekintettel arra, hogy az A, B, és C indexekhez tartozó erősségek közel azonosak, az egyik indexhez tartozó erősség háromszorosa jó kiindulópontnak tűnt. A vastagságok előzetes, ún. "talistep" mérésekből közelítőleg ismertek voltak. Sok ellipszometriás kiértékelésnél hasznos lehet, ha a beesési szöget is engedjük illeszteni. Itt ettől eltekintettem, ugyanis a mérések a Woollam cég M2000DI típusú ellipszométerével készültek, mely nagyon pontos szögkalibrációt biztosít. A dielektromos függvény eltolására szintén vannak az irodalomban alkalmas értékek [Yos97]. A felületi érdességet az illesztésnél első körben nem illesztettem, csak miután közelítőleg meghatároztam a többi paramétert.

Ilyen nagyszámú illesztési paraméternél még azok relatíve pontos ismerete mellett sem lehet azonnal a globális minimumot keresni, ugyanis, minden bizonnyal belefutna egy lokális minimumba, amiből nem találna ki, és így nem a helyes paraméterlistával, és nem jó illeszkedéssel térne vissza. Ennek elkerülésére először "random-keresést" alkalmaztam, ami 200000-szer, ésszerű határok között véletlenszerű értéket ad minden egyes paraméternek. Megvizsgálja minden egyes paraméterlistánál a közepes hibát, és mindig a legjobb 10 értéklistát tárolja. A közepes hibát (ME) az irodalom alapján definiáltam [Liu06]:

$$ME = \frac{1}{N} \sum \left[\left| \Psi_{cal} \left(\lambda_i \right) - \Psi_{meas} \left(\lambda_i \right) \right| + \left| \Delta_{cal} \left(\lambda_i \right) - \Delta_{meas} \left(\lambda_i \right) \right| \right]$$
(7.2.9)

ahol N a mérési pontok száma (minden mintát ugyanannyi spektrális ponton mértem), Ψ_{cal} , Ψ_{meas} , Δ_{cal} , Δ_{meas} a számolt illetve mért Ψ és Δ értékek, λ_i pedig az adott hullámhossz. Ezt követően erre a legjobb 10 értéklistára globális minimumkeresést futtattam. Az algoritmus először egy korlátozott (2-3,5 eV) tartományon állított föl közelítőleg helyes paramétereket, a felületi érdesség kihagyásával. Második körben az illesztési tartományt kiterjesztettem 2-5eVra, és beépítettem az optikai modellbe a felületi érdesség réteget is. Így a teljes tartományon jó illeszkedést kaptam, a paraméterek alacsony bizonytalansága mellett.

Az illesztéseket a MATLAB nevű szoftverrel készítettem, mely magas szintű beépített függvényeket biztosít számos matematikai problémára. A globális minimumkeresésre Levenberg-Marquardt algoritmust használtam, ami a nemlineáris minimumkeresésre kínál numerikus megoldást.

Az alumínium dópolt ZnO rétegeket reaktív "sputtering"-el magnetron szobahőmérsékleten készítették [Nem08]. A céltárgy nagytisztaságú Zn (99,95%) 2% (m/m) alumíniummal keverve. A depozíciónál 2 inches szilícium szeleteket helyeztek 300x300 mm²es mész-nátron üvegre, így biztosítva, hogy a szilíciumon, és az üvegen is azonos ZnO réteg jöjjön lérte. Az összes minta szobahőmérsékleten készült. Az "A" sorozat néhány tagján, az üveghordozón kialakult ZnO rétegeken végeztek transzmisszió vizsgálatokat is, melyeket a későbbiekben felhasználok. A rétegeket Ar/O2 atmoszférában készítették. A bekezdés elején hivatkozott cikk [Nem08] megírásakor az "A" jelű sorozat volt még csak kész, később készült még egy sorozat "C" jelzéssel. A sorozatok a technológiai paraméterekben és/vagy a kamra geometriájában különböztek, ezért a különböző jelzés, a sorozatok tagjai készítésénél kisebb változásokat hajtottak végre a technológiai paraméterekben.

A "D" jelű minták estén 10 cm átmérőjű szilícium hordozókra választottak le ZnO rétegeket, melyek (mint az ellenállásmérésekből is kiderült) az egyik átmérőjük mentén erős inhomogenitást mutattak az ellenállást tekintve. Ezeknél a mintáknál az ellipszometriás méréseket ezen vonal mentén végeztem el.

A dolgozat e részének alapvető célja az ellipszometriás mérések kiértékelésére alkalmazott modell dielektromos függvények paraméterei, és a minták ellenállása illetve transzparenciája közötti kapcsolat kimutatása. A különböző sorozatok kiértékelését külön-külön végeztem el, a fejezet végén összefoglalva az eredményeket.

Először (lévén, hogy a vizsgálatok megkezdésekor még csak ez a sorozat állt rendelkezésre) az "A" sorozat tagjain végeztem ellipszometriás méréseket. A sorozat tagjainak fajlagos ellenállásértékét a 7.2.1 táblázatban adtam meg. Normális esetben egy vezető ellenállása felírható a fajlagos ellenállásával (σ), a hosszával (H) és a

89

keresztmetszetével (K) az R= σ H/K alakban. A keresztmetszet felbontható a következőképpen K= t_1 · t_2 ahol t_1 és t_2 a keresztmetszet oldalainak hossza (7.2.2 ábra).



7.2.2 ábra. A terjedési ellenállás értelmezése.

Ha összevonjuk a fajlagos ellenállással a t₁ vastagságot, akkor írhatjuk, hogy R=(σ /t₁)·(H/t₂), ahol a σ /t₁ mennyiség a terjedési ellenállás (R_s). Rs mértékegysége Ohm, de gyakran használatos az Ohm/sq (Ohm/négyzet), ami dimenzionálisan Ohm, de egyértelműen jelzi, hogy terjedési ellenállásról van szó. Az ellenállásértékek 8·10⁻¹ és 2·10⁻⁴ Ohmcm értékek között változnak. Illesztéseket az összes mintára elvégeztem, és 7.2.2 táblázatban összefoglaltam a kapott oszcillátor paramétereket és hibákat. Különböző színnel jelöltem az ellenállásértékben nagy eltérést mutató mintákat. A hibák (ME) minden esetben alacsonyak, az egyes paraméterek bizonytalansága kicsi, 5% - nál nem nagyobb. Összefüggés fedezhető fel bizonyos oszcillátor-paraméterek, és az adott minta fajlagos ellenállása között. A korreláló paramétereket a fajlagos ellenállással a 7.2.3 táblázatban foglaltam össze. Néhány minta transzmissziójáról rendelkeztem információval, ezeket a 7.2.3 ábrán mutatom be.

Minta	Terjedési ellenállás [Ohm/sq]	Fajlagos ellenállás [Ohm cm]	Vastagság [nm]
A5	1200	0,06924	577
A6	2350	0,10387	442
A7	19947	0,867695	435
A8	2400	0,1332	555
A9	1100	0,06435	585
A10	254	0,015443	608
A16	95	0,003325	350
A25	7	0,0002	285
A27	360	0,0194	540

7.2.1 táblázat. Az "A" sorozat ellenállásértékei.

Minta	$E_{0\alpha}[eV]$	$E_{n\alpha}^{\chi 0}[eV$	$E_{0\alpha}^{C1}[ev]$	$A_{0\alpha}[eV^{1.5}]$	$A_{0\alpha}^{n\alpha}[eV^{1.5}]$	$A_{0\chi}^{c\alpha}[eV^{1.5}]$	$G^{3D}_{0\alpha}[eV$	$\Gamma[eV]$	$\varepsilon_{\infty}[eV]$	ME
						~ <i>K</i>				
A5	3.48	3.53	3.48	46.06	0.001	0.007	0.059	0.089	1.63	29.2
A6	3,50	3,59	3,5	44,13	0,002	0,007	0,059	0,085	1,80	40,5
A7	3,52	3,52	3,52	46,09	0,008	0,002	0,056	0,094	1,18	29,9
A8	3,55	3,52	3,55	46,28	0,001	0,030	0,056	0,125	1,46	25,0
A27	3,52	3,49	3,52	44,00	0,02	0,018	0,053	0,16	1,55	32,7
A9	4,44	4,46	4,44	24,86	0,001	0,732	0,018	0,454	0,43	9,8
A10	4,76	4,79	4,76	44,90	0,004	0,629	0,013	0,925	-0,17	3,4
A16	3,72	3,75	3,72	49,09	0,080	0,003	0,050	0,050	1,60	29,2
A25	3,95	3,83	3,95	45,03	0,249	0,087	0,060	0,140	1,65	45,0

7.2.2 táblázat. Oszcillátorok paraméterei és hibák.

Minta	E _{0α} [eV]	$A_{0\alpha}^{n\alpha}[eV^{1.5}]$	$A^{c\alpha}_{0\chi}[eV^{1.5}]$	G^{3D}_{0lpha} [eV]	Г [eV]	R₅ [Ohm cm]	Átlátszó
A5	3,48	0,001	0,007	0,059	0,089	6,924E-02	lgen
A6	3,50	0,002	0,007	0,059	0,085	1,038E-01	lgen
A7	3,52	0,008	0,002	0,056	0,094	8,676E-01	lgen
A8	3,55	0,001	0,030	0,056	0,125	1,332E-01	lgen
A27	3,52	0,020	0,018	0,053	0,160	1,94E-02	lgen
A9	4,44	0,001	0,732	0,018	0,454	6,435E-02	Nem
A10	4,76	0,004	0,629	0,013	0,925	1,5443-02	Nem
A16	3,72	0,080	0,003	0,050	0,050	3,3325E-03	lgen
A25	3,95	0,249	0,087	0,060	0,140	2,0E-04	lgen

7.2.3 táblázat. A fajlagos ellenállással korrelációt mutató paraméterek.



7.2.3 ábra. Néhány minta transzmissziós spektruma.

Megfigyelhető, hogy a 7.2.3 táblázat első öt sorában helyet foglaló (nagy fajlagos ellenállással rendelkező) minták esetében a direkt átmeneti energia ($E_{0\alpha}$) 3,5 eV körüli értéken van, az excitonok amplitúdója $(A_{0\alpha}^{n\alpha}, A_{0\chi}^{c\alpha})$ közel nulla, a kiszélesedési paraméter (Γ) egyezik az irodalomban fellelhető értékekkel (Ada94). Ezeknek a mintáknak a modell dielektromos függvényei tulajdonképpen nagyon hasonló paraméterlistával rendelkeznek, ezért a belőlük számolt abszorpciós együtthatóról jogosan föltételezhetjük hasonlóságot. Figyelembe véve, hogy a vastagságaik is hasonlóak, azt mondhatjuk, hogy ennek az öt mintának az áteresztése hasonlít az A6 jelű minta áteresztésére. A 1.sz. függelékben az ellipszometriás kiértékelésekből kapott adatokból számolt transzmissziós görbék láthatók az összes mintára. A számolt és mért eredmények jó egyezést mutatnak, ha a függelék megfelelő ábráit összevetjük a 7.2.3 ábrán látható transzmissziós görbékkel. Az A9 és A10 esetében a "gap" energia (E_{0a}) igen magas, 4,44 eV és 4,76eV értéket vett föl, a kontínuum exciton amplitúdó $(A_{0\chi}^{c\alpha})$ értéke megemelkedett, az exciton kötési energiája $(G_{0\alpha}^{3D})$ erősen csökkent. Ez a két minta (az üveghordozóra leválasztott rétegeken) szemrevételezéssel is jól megállapíthatóan erősen megbarnult, azaz ránézésre is különbözik a többi mintától, és mindkét minta meglehetősen alacsony áteresztéssel rendelkezik (7.2.3 ábra), mely a számolt áteresztésekkel szintén jó egyezést mutat (lásd 1.sz. melléklet). Kiszélesedési paraméterük (Γ) is magas értéket vett föl. Az A16-os minta, a maga 0,0033 Ohm cm fajlagos ellenállásértékével a jó és rossz vezetők között helyezkedik el. Ennél a mintánál a direkt átmenet energiája $(E_{0\alpha})$ kissé emelkedett, és a diszkrét exciton amplitúdó $(A_{0\alpha}^{n\alpha})$ egy nagyságrenddel nagyobb értéket vett föl. Az utolsó A25ös minta fajlagos ellenállása $2 \cdot 10^{-4} \Omega$ cm, ami már egyértelműen jó elektromos vezetőnek definiálható, a "gap" energia $(E_{0\alpha})$ közel 4eV, és megfigyelhető a diszkrét exciton amplitúdójának $(A_{0\alpha}^{n\alpha})$ erősödése. Ezek alapján tényként azt mondhatom, hogy az "A" sorozat különböző fizikai tulajdonságokkal bíró (fajlagos ellenállás, áteresztés) mintái, bizonyos oszcillátor-paraméterekben különbséget mutatnak.

Az illesztések szemléltetéseképpen három különböző ellenállású, és áteresztésű minta mért, és illesztett spektrumát mutatom a 7.2.4 ábrákon.



7.2.4a ábra. Az A5 jelű minta illesztése.





7.2.4c ábra. Az A25 jelű minta illesztése.

Ugyanezen három minta dielektromos függvényének képzetes részét és összetevőit ábrázoltam a 7.2.5 *a*, *b*, és *c* ábrákon.



7.2.5a ábra. Az A5-ös minta dielektromos függvényének képzetes része. Folytonos vonal – az eredő képzetes rész, üres körök – direkt átmenet járuléka, szaggatott vonal – kontínuum exitonok járuléka, pont – diszkrét exitonok járuléka (megjegyzem, hogy itt az utóbbi két oszcillátor gyakorlatilag nulla járulékot ad a teljes spektrumon, ezért a nulla vonalon, egymást fedve helyezkednek el).



7.2.5b ábra. Az A10-es minta dielektromos függvényének képzetes része. Folytonos vonal – immaginárius rész, üres körök – direkt átmenet járuléka, szaggatott vonal – kontínuum exitonok járuléka, pont – diszkrét exitonok járuléka. A spektrumot alapvetően a kontínuum exiton járulék uralja, és kisebb, de nem elhanyagolható mértékben a direkt átmenet oszcillátora ad járulékot.



7.2.5c ábra. Az A25-ös minta dielektromos függvényének képzetes része. Folytonos vonal – immaginárius rész, üres körök – direkt átmenet járuléka, szaggatott vonal – kontínuum exitonok járuléka, pont – diszkrét exitonok járuléka. A spektrumban feltűnik egy jellegzetes csúcs, ami a diszkrét exciton oszcillátorától ered.

A 7.3.5 ábrákon látható a feltűnő különbség, a különböző minták dielektromos függvényének képzetes részei között. Röviden összefoglalva, a nagy ellenállású és jó áteresztésű minták dielektromos függvényét (így annak képzetes részét is) a direkt átmenethez tartozó oszcillátor önmagában jól leírja, a "gap" energia ($E_{0\alpha}$) értéke hasonlít az irodalomban dokumentált tiszta ZnO-ra jellemző értékre. A szemmel láthatóan is megbarnult, rossz áteresztésű, és magas ellenállásértékekkel bíró minták spektrumát a kontínuum exciton oszcillátor határozza meg alapvetően, és némi járulékot ad a direkt átmeneti oszcillátor. Ezeknél a mintáknál jellemző a jelentősen megemelkedett "gap" energia ($E_{0\alpha}$), és kiszélesedési paraméter (Γ), valamint az erősen lecsökkent exciton kötési energia (G_0^{3D}). A jó áteresztésű, és alacsony fajlagos ellenállással rendelkező A25 minta esetében a "gap" energia ($E_{0\alpha}$) 4 eV körüli értékkel bír, és a dielektromos függvény képzetes részében megjelenik egy erőteljes csúcs, amit a diszkrét exciton oszcillátora okoz. Az A16-os minta ellenállása közelít a jónak mondható értékhez, megfigyelhető hogy a direkt átmeneti energiája ($E_{0\alpha}$) a rossz és jó vezetőnél meghatározott 3,5 és 3,9 eV között helyezkedik el. A diszkrét exciton oszcillátor amplitúdójának ($A_{0\alpha}^{n\alpha}$) értéke is a jó és rossz vezetőket jellemző értékek közé emelkedett.

A következőkben áttérek a "C" jelű sorozat tagjainak elemzésére. A sorozat 9 db mintát foglal magában, minden minta hasonló mértékben (2%) alumíniummal szennyezett. E sorozat tagjairól nem készültek transzmisszió mérések. A jellemző tulajdonságokat a 7.2.4 táblázatban foglaltam össze.

Minta	Terjedési ellenállás [Ohm/sq]	Fajlagos ellenállás [Ohm cm]	Vastagság [nm]
C1	13926	0,2757	198
C14	17884	0,5454	305
C15	18462	0,5538	300
C17	15987	0,5275	330
C18	19997	0,5799	290
C19	152	0,0048	320
C21	2,9	0,0001	350
C22	1160	0,0290	250
C23	17569	0,7150	407

7.2.4 táblázat. A "C" sorozat tagjainak jellemző paraméterei.

A mintákat hasonló módon, körültekintően értékeltem ki, mint az "*A*" sorozat tagjait. A paraméterek bizonytalansága néhány százalék, minden esetben kisebb, mint 5%. A modell dielektromos függvény illesztett paramétereit a 7.2.5 táblázat tartalmazza. A sorok színkódja ugyanazt jelenti, mint korábban. Minden réteget szilícium-hordozóra növesztettek, így a 7.2.1 ábrán feltüntetett 4-fázisú optikai modellt alkalmaztam a mérések kiértékeléséhez.

Minta	$E_{0\alpha}[eV]$	$E_{n\alpha}^{\chi 0}[eV]$	$E_{0\alpha}^{C1}[ev]$	$A_{0\alpha}[eV^{1.5}]$	$A_{0\alpha}^{n\alpha}[eV^{1.5}]$	$A_{0\chi}^{c\alpha}[eV^{1.5}]$	$G^{3D}_{0\alpha}[eV]$	Γ[<i>eV</i>]	$\mathcal{E}_{\infty}[eV]$	ME
C1	3,4	3,43	3,4	42	0,002	0,01	0,06	0,08	1,6	8,2
C14	3,42	3,39	3,42	48	0,008	0,02	0,06	0,06	1,5	9,2
C15	3,4	3,43	3,4	55	0,002	0,05	0,06	0,05	1,2	8,4
C17	3,46	3,46	3,48	49	0,002	0,015	0,06	0,12	1,8	9,7
C18	3,43	3,43	3,48	57	0,004	0,03	0,06	0,07	1	8,9
C19	3,67	3,67	3,62	57	0,05	0,01	0,06	0,11	0,8	10,1
C21	3,96	3,89	3,96	50	0,22	0,03	0,06	0,1	0,8	8,5
C22	3,4	3,4	3,37	51	0,008	0,01	0,06	0,08	1,5	6,9
C23	3,39	3,38	3,33	46,6	0,008	0,03	0,06	0,03	1,5	7,5

7.2.5 táblázat. A "C" sorozat modell dielektromos függvényének illesztett paraméterei.

A 7.2.1, 7.2.2, valamint a 7.2.3 és 7.2.5 táblázatok összevetéséből kiderül, hogy a körülbelül azonos fajlagos ellenállásértékkel rendelkező minták, hasonlítanak a modell dielektromos függvényük bizonyos (a 7.2.3 táblázatban kiemelt) paramétereiben. A nagy fajlagos ellenállású mintáknál a direkt átmenethez tartozó energia értéke hasonlít a tiszta ZnO-ra jellemző értékre, és az excitonok amplitúdója közel nulla. A C19 jelű minta fajlagos ellenállása alacsonyabb, a "gap" energia értéke magasabb, és megfigyelhető a diszkrét exciton amplitúdójának kismértékű erősödése. A C21 minta alacsony fajlagos ellenállássa

rendelkezik, a direkt átmeneti energiája 4 eV közeli, és a diszkrét exciton amplitúdójának értéke is jelentősen megemelkedett.

A minták áteresztéséről mérési adat nincs, de megint csak jogosan mondhatjuk, hogy ha közel azonos dielektromos függvénnyel (és így abszorpciós tényezővel) rendelkeznek, akkor hasonló vastagság esetén, hasonló az áteresztésük is. Ennek fényében a "*C*" sorozat tagjaira azt mondhatjuk, hogy transzparenciájuk megfelelő, hasonlít az A6 jelű áteresztésére (lásd. 7.2.3 ábra).

Az alfejezet utolsó részeként a "D" jelű mintákkal foglalkozom. Itt egymás mellé helyezett 10 cm átmérőjű Si hordozókra növesztettek ZnO réteget, és a minták elkészülte után szemrevételezéssel is látszódott, hogy az egyik minta laterálisan inhomogén. A 7.2.6 ábrán látható, hogy az egyik széle színváltó. Ennek oka lehet a vastagság inhomogenitása, vagy egyéb más tulajdonság normálistól való eltérése. A fekete fehér képen számokkal jelöltem azokat a pontokat, melyeken ellenállásmérést is végeztem.



7.2.6 ábra. A "D" jelű minta.

A 7.2.7 ábrán a számokkal jelzett pontokon a fajlagos ellenállásértékeket láthatjuk, melyeket ellipszometriás mérésekből kapott vastagságok (7.2.8 ábra) segítségével számoltam ki.



7.2.7 ábra. A "D" minta fajlagos ellenállásértékei.



7.2.8 ábra. A "D" minta vastagság-eloszlása..

A fenti két ábrán látható, hogy az ellenállás és a vastagság együtt változik, de fontos megjegyezni, hogy a kettő között összefüggés nem lehet, mert a fajlagos ellenállás vastagságtól független tulajdonság. Így szinte biztosan kijelenthető, hogy az ellenállás inhomogenitásának más oka is van.

Az 1-9 pontokon végzett ellipszometriás mérések kiértékelését a 7.2.1 ábrán látható optikai modell alapján végeztem, szintén az Adachi-féle modell dielektromos függvény segítségével. Az eredményeket most nem táblázatos formában mutatom be, sokkal kifejezőbb, ha grafikonon ábrázolom a jellemző paraméterek alakulását. A "gap" energia értékek a 7.2.9 *a* ábrán, a diszkrét exciton amplitúdók 7.2.9 *b* ábrán, és a kontínuum exciton amplitúdók a 7.2.9 *c* ábrán láthatóak.



7.2.9a ábra. A direkt átmenet energiájának alakulása.



7.2.9b ábra. Diszkrét exctionok amplitúdójának eloszlása.



7.2.9c ábra. A kontínuum excitonok amplitúdójának változása.

Az illesztett paraméterek bizonytalansága rendkívül alacsony volt, minden esetben 0,2 % alatti. A fenti három ábrán látható hogy az ábrázolt paraméterek korrelálnak a fajlagos ellenállás változásával, hasonló módon, mint a korábban kiértékelt sorozatoknál. A változás kisebb ugyan, de vegyük figyelembe, hogy a fajlagos ellenállás is csak egy fél nagyságrendet változik. A direkt átmenet energiája mintegy 0,05 eV-tal változik, a diszkrét exciton amplitúdója pedig az ötödére csökken. A kontínuum exciton erősítési paramétere relatíve magas értékről indul, és folyamatosan emelkedik, ahogy a minta megbarnult széle felé haladunk.

A 7.2.10 ábrán ábrázoltam az "A", "C" és "D" sorozat jó áteresztéssel rendelkező mintáinak diszkrét exciton amplitúdóját, a fajlagos ellenállásuk függvényében. Látható, hogy a fajlagos ellenállás növekedésével az amplitúdó nullához közelít. A fajlagos ellenállást logaritmikus skálán ábrázoltam a jobb szemléltethetőség kedvéért.



7.2.10 ábra. Diszkrét excitonok amplitúdója a fajlagos ellenállás függvényében.

A direkt átmenet energiáját ugyanígy ábrázolva, szintén korrelációt állapíthatunk meg a fajlagos ellenállással, ez a 7.2.11 ábrán látható.



7.2.11 ábra. A direkt átmenet energiája a fajlagos ellenállás függvényében.

A fenti ábrán látható, hogy a direkt átmenet energiája az ellenállás csökkenésével a 4 eV értékhez közelít. A munkámmal közel azonos időben, *Suchea* és munkatársai hasonló vizsgálatokat végeztek, alumíniummal dópolt ZnO mintákon [Suc07]. A direkt átmenet energiájának eltolódását vizsgálták a szennyezés hatására. Az ún. Burstein-Moss effektus [Ceb98] szerint a direkt átmenet kiszélesedése arányos a töltéskoncentrációval:

$$\Delta E_g = \left(\frac{\hbar^2}{2m_{vc}^*}\right) \left(3\pi^2 q\right)^{2/3} \tag{7.2.1}$$

Ahol ΔE_g a tilossáv kiszélesedése, \hbar a redukált Planck-állandó, m_{ve}^* a redukált tömeg, q pedig a töltéskoncentráció. A töltéskoncentráció 2% alumínium szennyezés hatására elérheti a 4,0-4,5 10²⁰ cm⁻³ értéket [Jin88], és ezt behelyettesítve az átmeneti energia eltolódásának várható értéke kb. 0,4 eV. Az energia várható abszolút értéke, pedig 3,9 eV. Ez jó egyezésben van az általam vizsgált A25, és C21 minta direkt átmeneti energiájával, valamint azzal a megállapításonmal, hogy a fajlagos ellenállás csökkenése arányos a direkt átmeneti energia növekedésével. A saját és *Suchea* mintáinak optikai transzparenciája is közel azonos. Ám *Suchea* és munkatársainak a mintái nem követik a 7.2.1-es összefüggést, mintáik "gap" energiája alacsonyabb, átlagosan 3,4eV értéken maradt. Ez az érték hasonlít az általam vizsgált nagy ellenállású és jó áteresztő mintákhoz tartozó energia értékekre. *Suchea* és munkatársai ugyan nem közöltek ellenállásértékeket, de feltételezhetően az általuk vizsgált ZnO rétegek is magas ellenállásal rendelkezhetnek.

Az általam használt Adachi-féle modell dielektromos függvény azonban nem csak a direkt átmenet energiájáról szolgált érdemi információval, hanem a diszkrét excitonok erősödő jelenlétéről, csökkenő fajlagos ellenállás esetén. Az erősödő exciton jelenlét nem lehet követlen okozója a csökkenő ellenállásnak, de ugyanaz a jelenség (közvetve vagy közvetlenül) okozhatja mindkettőt.

Bár dolgozatomnak nem volt célja az ellipszometriás vizsgálatokkal kimutatható különbségek okának felderítése, megpróbáltam a rendelkezésemre álló eszközökkel utánajárni a problémának. Az irodalomban fellelhetőek olyan adatok, melyek szerint az átlagos szemcseméret összefüggésben lehet a minták elektromos ellenállásával [Nan99]. Ezek az információk nem minden esetben vonatkoznak alumíniummal szennyezett ZnO-ra, de felmerül a lehetősége annak, hogy az átlagos szemcseméret és az elektromos ellenállás között kapcsolat van. Röntgen diffrakciós méréseket készíttettem az egyes mintacsoportok jellegzetes elemeiről, hogy a minták szemcseméretéről pontosabb képet kapjak. A mérések a Magyar Tudományos Akadémia Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézetében készültek. A mérések alapján elmondható, hogy a minták XRD spektruma 001, 002 és 004 orientációt mutat. Emellett nem túl erősen, de mérhetően látszik a 101 és 103 vonal is. A minták tehát

polikristályos tulajdonsággal rendelkeznek. A 002-es vonalszélesség alapján, a számolt szemcseméretek a 7.2.6 táblázatban láthatóak (megjegyzés: a diffrakciós profilnak akkor is véges szélessége van, ha a diffraktogramm hibamentes kristályról készül. Ez az instrumentális szélesség. Az instrumentális szélességet nagyszemcsés, rácshibákat csak kis koncentrációban tartalmazó standard anyagon megmérve, a vizsgálandó anyag diffrakciós csúcsának szélességét korrigálják, a korrigált érték a szemcseméretből adódó fizikai csúcsszélesség, azaz a korrigált FWHM). Ezek az értékek a 002 irányra merőleges átlagos szemcseméretnek felelnek meg, ami tulajdonképpen a rétegyastagság iránya.

Minta	FWHM [°]	Korrigált FWHM [°]	Szemcseméret [nm]
A5	0,3891	0,0267	31,1
A9	0,3686	0,0236	35,2
A25	0,3636	0,0228	34,8

7.2.6 táblázat. Átlagos szemcseméretek

A táblázatból kiderül, hogy számottevő különbség nincs az eltérő elektromos és transzmissziós tulajdonságokkal rendelkező minták átlagos szemcsemérete között. Emiatt az okokat más strukturális eltérésekben kerestem.

Az esetleges más jellegű eltérések kiderítésére sikerült transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) képeket készíttetni a 7.2.6 táblázatban feltüntetett, egymástól nagymértékben különböző mintákról.

A transzmissziós elektronmikroszkópiára jellemző, hogy a mintáknak elegendően vékonynak kell lenniük ahhoz, hogy 100-200 keV energiájú elektronok számára az anyag átlátszó legyen. Ez tipikusan 10 – 100 nm-t jelent. A vékonyításra többféle technika létezik. Két fő csoport van, egyik a specifikus (kémiai vagy elektropolírozás), a másik csoport az univerzális (mechanikai vagy ion nyalábos) vékonyítási technikák. Heterogén mintákra, úgymint keresztmetszeti mintákra csak az utóbbi technikák alkalmasak.

A 7.2.12 az A5, a 7.2.13 az A9, végül a 7.2.14 ábrák az A25-ös minta TEM képeit mutatják.



7.2.12 ábra. Az A5-ös mintáról készített TEM kép.



7.2.13 ábra. Az A9-es mintáról készített TEM kép.



7.2.14 ábra. Az A25-ös mintáról készített TEM kép.

Első ránézésre a minták hasonlóak, tipikus oszlopos szerkezetet mutatnak [Sie98]. A képeken sötétebb és világosabb szemcsék is láthatóak. A szemcsék alakja kúpos oszlopra emlékeztet, a réteg és a hordozó között jól látszik a hordozó felületén kialakult, néhány nanométeres, natív SiO₂ réteg. Az A5 és A9 minták TEM képein megfigyelhetőek az oszlopok közötti vékony, világos, de határozott "csíkok". Ez lehet a szemcsék/oszlopok határfelületén eltérő fázisú anyag feldúsulása, vagy lehetnek akár pórusok, légrések is.

Az A25-ös minta jó elektromos vezetőképességű, a szerkezetében az előző két mintától jelentősen eltér azzal, hogy az oszlopok között sokkal kevésbé fölfedezni a szemcsehatárok mentén a világos csíkokat. Ez alapvetően különbözteti meg az elektromosan rosszul vezető mintáktól.

Elektrondiffrakciós vizsgálatok segítségével megállapítható, hogy a minták polikristályos jellegűek (7.2.15 ábra), erre utalnak a TEM képeken látható sötét szemcsék is. Az A25 minta nagyobb fokú rendezettséget mutat, mint társai, ám az elnyúlt körívek, egymáshoz képest elfordult kristályokra engednek következtetni. A gyűrűrendszer szerkezetét

alaposabban megfigyelve, hexagonális rácsra utaló, 3-as gyűrűket láthatunk. A sötét szemcséknél valószínűleg nem eltérő anyagi minőség okozta erősebb elnyelésről van szó, hanem a kristályszerkezet orientációjának megváltozása miatt a Bragg-feltétel nem teljesül ezekre a kristályokra.



7.2.15 ábra. Elektrondiffrakciós felvételek a vizsgált mintákról.

Az első két mintacsoport oszlopainak határfelületeinél kialakult eltérő fázis anyagi minőségének kiderítésére EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) vizsgálatokat végeztek Dr. Randóczi György és munkatársai (MTA-MFA). Az elemanalízis vizsgálatok nem mutatnak számottevő különbséget a minták között, nagyfokú homogenitás jellemzi az alumínium, oxigén és cink térképeket (Lásd. 7.2.16 ábra).



7.2.16 ábra. Elem-eloszlás az egyes mintáknál.

Az A5 mintánál a szemcsehatárokon megfigyelhető némi alumínium feldúsulás, ez azonban a műszer érzékenységi határán van. A vezetőképességet ugyan befolyásolhatja kis anyagmennyiség is, de akkor ezt az A9 mintánál is látnunk kellene. Továbbá a TEM képeken megfigyelhető intenzív szemcsehatárokat ekkora mennyiség semmiképp nem magyarázná. Végeredményben megállapítható, hogy a vizsgált mintáknál a szemcsék határfelületei között légrések, zárványok vannak, és ez okozza a minták nagy elektromos ellenállását. A kedvező és kedvezőtlen transzparencia tulajdonságokkal rendelkező minták között különbséget fedezhetünk fel, a nagyfelbontású TEM képeken. A 7.2.17 ábrán a vizsgált minták egy-egy nagyfelbontású TEM képét mutatom be. Jól látszik, hogy a középső ábrán lévő, A9-es mintán rengeteg zárvány/rés található.



7.2.17 ábra.

Ebben a fejezetben különböző fizikai tulajdonságokkal rendelkező ZnO mintákon végeztem spektro-ellipszometriai méréseket. Az alkalmazott modell dielektromos függvény segítségével meghatároztam a minták dielektromos függvényét, illetve komponenseinek arányát, jelenlétük erősségét.

Megmutattam, hogy összefüggés mutatható ki a vezetőképesség csökkenése, és a direkt átmenet energiájának emelkedése között. Az általam kimutatott kapcsolatra az irodalomban találtam fenomenologikus magyarázatot (Burnstein-Moss effektus), mely megerősítette az állításomat [T5].

Korrelációt mutattam ki a vezetőképesség csökkenése és a diszkrét excitonok amplitúdójának erősödése között [T5].

Kimutattam, hogy az általam vizsgált magas extinkciós koefficienssel rendelkező minták esetében a kiszélesedési paraméter, és a kontinuum exciton amplitúdó megemelkedik.

Transzmissziós elektronmikroszkópos képek segítségével megmutattam, hogy három egymástól fizikai tulajdonságaiban (fajlagos elektromos ellenállás, fényelnyelés) jelentősen eltérő minta, határozott strukturális különbségekkel rendelkezik. Erre alapozva, a különböző fizikai tulajdonságokkal rendelkező többi minta esetében is hasonló jelenség okozhatja az eltérő tulajdonságokat.

7.3 Cauchy-modell alkalmazása ZnO vékonyrétegek optikai és elektromos tulajdonságainak vizsgálatára

Ipari alkalmazásokban, és "*in line*" minőségellenőrzésben fontos, hogy a kiértékeléshez használatos módszer gyors legyen. A 7.2 alfejezetben alkalmazott modell dielektromos függvénnyel való kiértékelésnél egyszerűbb (és gyorsabb) olyan modellfüggvény alkalmazása, mely sokkal kevesebb illesztési paramétert használ.

A Cauchy-féle modell dielektromos függvény empírikus formula, melyet többen alkalmaztak ZnO-ra [Liu06], ugyanis több fenomenologikus modellfüggvénnyel (Sellmeier, Forouhi-Bloomer) összevetve ez bizonyult a legalkalmasabbnak. A Cauchy-modell nem fémes anyagokra (dielektrikumok és félvezetők) megadja a komplex törésmutatót a hullámhossz függvényében, ami áll a törésmutatóból $n(\lambda)$ és az extinkciós koefficiensből $k(\lambda)$ a következő alakban:

$$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4}$$
(7.3.1)

ahol A, B és C az illesztési paraméterek és λ a hullámhossz, valamint

$$k(\lambda) = A_k \cdot \exp\left\{B_k\left[12400\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\gamma}\right)\right]\right\}$$
(7.3.2)

ahol az A_k , B_k , γ szintén illesztési paraméterek (megjegyzendő, hogy γ a direkt átmenethez tartozó energia értékének megfelelő hullámhossz, amelyet nem szoktak illeszteni). Így tehát összesen 5 illesztési paramétere lehet a modell dielektromos függvénynek, amennyiben az anyag elnyelése nem tekinthető nullának. Habár ez a modellfüggvény empírikus, rendkívül hasznos ZnO-ra, ugyanis általában jól leírható vele a mért tan(Ψ), cos(Δ) spektrum az abszorpciós él és a vörös/infavörös határ között. A vizsgálataimmal arra kerestem választ, hogy ezzel az egyszerű diszperziós függvénnyel kimutatható-e a különbség az előző alfejezetben is vizsgált mintákon, vagy sem.

A spektrumok kiértékelése a Woollam cég által fejlesztett (és gyári ellipszométereihez biztosított) V.A.S.E. nevű szoftverrel történt. Az A5, A6, A7, A8 A9, A10 mintákra, a "*C*" sorozat valamennyi tagjára, és a D14a minta mért pontjaira négyfázisú (Si hordozó/ZnO réteg/Felületi érdesség/Közeg lásd. 7.3.1 ábra), míg az A25 és A27 mintákra ötfázisú optikai modellt (Si hordozó/SiO₂ réteg/ZnO réteg/Felületi érdesség/Közeg lásd 7.3.2 ábra) alkalmaztam, ugyanis ez utóbbi mintáknál a ZnO és Si hordozó közé termikusan, SiO₂ réteget növesztettek.
A komplex törésmutatót a Cauchy-féle modell dielektromos függvénnyel számoltam, a felületi érdességet a Bruggemann-féle effektív médium (B-EMA) (lásd 2. fejezet) közelítéssel modelleztem. A beesési szög az összes mérésnél 70° volt.

Közeg
Felületi érdesség
ZnO réteg
Si hordozó

7.3.1 ábra. Az alkalmazott 4 fázisú modell.

Közeg
Felületi érdesség
ZnO réteg
SiO ₂ réteg
Si hordozó

7.3.2 ábra. Az alkalmazott 5 fázisú modell

A V.A.S.E. nevű ellipszometriás kiértékelő szoftver lehetőséget kínál globális minimumkeresésre a rácskeresés módszerével. Ilyenkor az egyes paramétereket bizonyos osztásközzel föl kell osztani definiált határok között. A határok ésszerű megválasztásához az irodalom kínál értékeket [Liu06]. Ez a módszer hosszadalmasnak tűnhet, de figyelembe véve a mai számítógépek kapacitását 6-8 paraméter 5-10 osztásközzel nagyságrendileg tízmillió-százmillió rácspontot eredményez, ami egy gyors PC-nek néhány óra. Cserébe szinte biztosan kapunk egy jó eredményre vezető kiindulási paraméterlistát.

A következőkben bemutatom az illesztések eredményeit, a releváns modellparamétereket, majd összehasonlítom a kapott eredményeket. A spektrumokat 380 nm alatt levágtam, mivel a Cauchy-modellt csak Az abszorpciós él fotonenergiája alatti energiákon lehet alkalmazni. A vörös oldalon 800 nm-ig használtam a mért spektrumokat. A

7.3.1	táblázatban	összefoglaltam	a	különböző	mintákra	jellemző	modellparamétereket,	és
illeszt	tési hibákat.							

Minta	Ak	Bk	MSE
A5	0,02±0,0015	0,43±0,12	0,05
A6	0,027±0,0012	0,35±0,05	0,044
A7	0,023±0,0015	0,24±0,06	0,042
A8	0,024±0,0014	0,3±0,067	0,038
A27	0,038±0,002	0,57±0,03	0,08
A9	0,088±0,0019	0,3±0,015	0,023
A10	0,140±0,0020	0,28±0,016	0,019
A16	0,029±0,0019	3,5±0,35	0,03
A25	0,0102±0,0012	2,8±0,22	0,09
C1	0,064±0,007	5,2±0,9	0,019
C14	0,22±0,04	10±1,4	0,029
C15	0,16±0,017	8±0,5	0,036
C17	0,19±0,02	5±0,8	0,027
C18	0,13±0,009	8±0,6	0,02
C19	0,33±0,04	7,3±0,4	0,01
C21	0,029±0,003	1,9±0,3	0,024
C22	0,08±0,007	6,9±0,7	0,012
C23	0,1±0,02	5,4±1	0,043
D14a-1	0,08±0,005	2,1±0,21	0,046
D14a-2	0,082±0,005	2,2±0,22	0,044
D14a-3	0,089±0,006	2,5±0,23	0,043
D14a-4	0,09±0,006	2,5±0,24	0,041
D14a-5	0,098±0,007	2,6±0,26	0,038
D14a-6	0,11±0,007	2,8±0,29	0,036
D14a-7	0,13±0,011	3,2±0,4	0,03
D14a-8	0,15±0,006	3,5±0,032	0,022
D14a-9	0,1±0,01	3,7±0,38	0,025

7.3.1 táblázat. A Cauchy-modell releváns paraméterei.

Az optikai és elektromos szempontból jónak minősítethető mintákról (táblázatban piros színnel jelölve) általában véve elmondható, hogy az A_k paraméter értéke 0,03 alatti, B_k értéke pedig 1,0 fölötti. (Ezek a határok attól függenek, mit nevezünk jó vezetőnek.) Ha ezek a feltételek teljesülnek, akkor a minta optikai és elektromos szempontból megfelelő (a napelemtechnológiában alkalmazott ZnO ablakrétegekre jellemző vastagságértékek mellett). Azonban ha a feltételeket nem elégítik ki a paraméterek, az még nem biztosan jelenti, hogy a minta alkalmatlan a felhasználásra. Példaként tekintsük a D minta pontjait. Itt az extinkciós koefficiens ugyan magasabb, de a réteg jóval vékonyabb, emiatt az áteresztése még megfelelő lehet a felhasználó számára. Ezzel érzékeltetni szeretném, hogy pusztán a Cauchyparaméterek alapján nem lehet eldönteni, hogy a minta megfelelő vagy sem, ezt mindig a felhasználó dönti el, azonban Cauchy-féle diszperziós függvény minden kétséget kizáróan alkalmas arra, hogy az elnyelésben, és a fajlagos ellenállásban bekövetkező változásokat jelezze. Ipari alkalmazásokban, "in line" minőségellenőrzésben általában véve az illesztési paraméterek megváltozásának monitorozása, és ezen keresztül a minta, felhasználás szempontjából fontos tulajdonságainak megváltozása a fontos. Ehhez természetesen egy más módszerrel (vagy pl. az előző fejezetben tárgyalt módon) jónak minősített minta illesztési paramétereire van szükség, melyet referenciaként használva, akár negyed nagyságrendnyi fajlagos ellenállásváltozás, vagy nagyon kis elnyelésbeli változás is kimutatható. Erre ismét jó példaként szolgál a D14a jelű minta, amin keresztül megmutattam, hogy egészen kismértékű változásokra is érzékenyen reagálnak az illesztési paraméterek. A modell kevés illesztési paramétert használ, így egy kiértékelés körülbelül 0,5 másodpercet vesz igénybe. A módszert kombinálva a szélesszögű spektroszkópiai ellipszométerrel, egy rendkívül gyors folyamatellenőrzési metódust kapunk eredményül.

A diszperziós modell kevés illesztési paramétert használ, így egy kiértékelés körülbelül 0,5 másodpercet vesz igénybe. a 7.2 fejezetben tárgyalt Adachi-féle modell dielektromos függvény illesztése (még jó kiindulási paraméterekkel is) akár perc nagyságrendű is lehet.

Szeretném kiemelni az illesztési tartomány helyes megválasztásának fontosságát. A Cauchy-modell illesztési tartományának elősször a 400-800 nm tartományt választottam. Ez esetben is jelentős változást mutattak a paraméterek, ám a bizonytalanságuk számottevően nagyobb volt, mint amikor 380-800 nm tartományon végzett illesztéseknél. Ennek oka arra vezethető vissza, hogy az elnyelés a 400-800 nm tartományon közel konstansnak vehető, így az illesztés bizonytalansága nagy, ha csak ezen a tartományon történik az illesztés. A saját fejlesztésű műszer polarizátorairól kiderült, hogy 375 nm-ig elfogadható áteresztéssel

rendelkeznek. A 7.3.3 ábrán függőleges vörös vonallal jelöltem a 375 nm-t. Látszik, hogy a különböző minták extinkciós együtthatója a spektrum kék oldalán már jelentős eltérést mutat, ennek tulajdonítható az A_k és B_k paraméterek különbözősége. Az egyes minták spektrumaiban megjelenő változás a rövid hullámhosszak felé pedig a paraméterek bizonytalanságát csökkenti.



Ebben a fejezetben megmutattam, hogy a Cauchy-féle diszperziós függvény alkalmazása, jó eszköze lehet a napelemgyártásban alkalmazott ZnO ablakrétegek gyors, és roncsolásmentes "in line" minőségellenőrzésére, a minőségbeli változás kimutatására [T2, T6]. A módszer lényege nem az abszolút pontossága, hanem az érzékenysége. Megállapítottam, hogy amíg a spektrum nem mutat változást, addig a minta elektromos és transzmissziós tulajdonságai sem változnak meg számottevően.

7.4 Szélesszögű spektroszkópiai ellipszometria alkalmazása ZnO rétegek vizsgálatára

Dolgozatomnak ebben a részében bemutatom a szélesszögű ellipszométer (kombinálva a Cauchy-féle diszperziós modellel) képességeit/lehetőségeit. Erre a D14a és a D14b jelű mintákat használom föl. A D14a jelű minta tulajdonképpen az előző fejezetben említett "*D*" minta, mely egy 10 cm átmérőjű szilícium-hordozóra növesztett ZnO réteg, laterálisan inhomogén tulajdonságokkal, mind fizikai, mind geometriai (vastagság) értelemben. A D14b jelű minta métereit tekintve azonos a D14a jelű mintával, ám a rétegvastagság és elektromos ellenállás tekintetében nagyfokú laterális homogenitást mutat. A két mintán méréseket végeztem a saját fejlesztésű műszer spektroszkópiai változatával, majd azokat kiértékeltem.

A 7.4.1 ábrán a két minta fekete-fehér képe látható, eredetileg is így helyezkedtek el a rétegleválasztó kamrában. A baloldalon a D14b, a jobb oldalon a D14a jelű minta helyezkedik el. Számokkal jelöltem a mérési pontokat (a mérési pontok valójában kb 0,5 x 1,0 cm-es felületelemek, a számok e felületelemek közepét jelölik). Jól látszik a különbség a két minta között. Míg a baloldali homogenitást mutat, a D14a minta jobb szélén észrevehető az elfeketedő (a valóságban bebarnuló) rész.



7.4.1 ábra. D14b és D14a jelű minták fekete-fehér képe.

Az ellipszometriás mérésből kapott Ψ és Δ térképeket a 7.4.2 ábrákon mutatom be.



7.4.2a ábra. A D14a minta Pszi és Delta térképe.



7.4.2b ábra. A D14b minta Pszi és Delta térképe.

A méréseket kiértékelésének eredményét mutatom be a 7.4.3 ábrán, ahol a bal oldalon a D14b, a jobb oldalon a D14a mintára vonatkozó diagramokat láthatjuk. Az elektromos szempontból homogén minta esetében a Cauchy-féle függvény paraméterei is homogenitást mutatnak, míg az elektromosan inhomogén mintánál a paraméterek is változást mutatnak.



7.4.3 ábra. A D14b és D14a jelű minták kiértékelésének eredményei.

A paraméterek bizonytalansága összemérhető a fekete körök nagyságával, kivébe a B_k paramétert, itt külön jelöltem a bizonytalanság nagyságát.

Igaz ugyan, hogy a 7.3 fejezetben a D14a jelű minta A_k és B_k paraméterei más értéket vettek föl, de ez amiatt van, mert az illesztéseket a 370-630 nm tartományon végeztem. A paraméterek változását valószínűleg az okozta, hogy a kék oldalon az illesztési tartományt kiterjesztettem 20 nanométerrel. Erre azért volt szükség, mert a műszer, a jelenlegi kondícióban ezen a tartományon képes spektroszkópiai méréseket végezni. Természetesen a spektrális mérési tartomány kiterjeszthető. Ha igény van rá, alkalmas optikai elemekkel, detektorral, illetve rendvágó szűrők segítségével jóval nagyobb spektrális tartomány átfogható (ennek természetesen megvannak az anyagi vonzatai is).

Amit ismét hangsúlyoznék, az nem a műszer és a módszer abszolút pontossága, hanem az érzékenysége. Látható a 7.4.2 ábrán, hogy az ellenállás (napelemtechnológiai szempontból) számottevő változásával, együtt jár a paraméterek változása is, így a szélesszögű ellipszométer kombinálva a Cauchy-féle diszperziós függvénnyel, az "*in-line*" minőségellenőrzésnek alkalmas eszköze lehet a napelemgyártásban.

A szélesszögű spektroszkópiai ellipszométer alkalmassá tehető arra is, hogy a rétegek ellenállása a Burnstein-Moss effektus segítségével számolható legyen. Ehhez a direkt átmeneti energiát, vagy akár a diszkrét exciton oszcillátor erősségét is fel lehet használni (Lásd 7.2 fejezet). Az Adachi-féle modell dielektromos függvény kiértékelése jóval időigényesebb, de ha a gyártásközi ellenőrzés során a Cauchy paraméterek változást jeleznek, akkor érdemes lehet alkalmazni az Adachy-modellt, ugyanis ekkor pusztán gyors és roncsolásmentes optikai vizsgálattal, tulajdonképpen térképezhető az elektromos ellenállás, és (a vastagság ismeretében) a transzparencia is.

Mint láttuk a 7.2 fejezetben, ahhoz, hogy az Adachi-féle modell dielektromos függvény különbséget tudjon tenni az eltérő fizikai tulajdonságokkal rendelkező minták között, az illesztési tartományt ki kell terjeszteni megfelelően rövid hullámhosszakra, nevezetesen legalább 320 nm-ig. A szélesszögű ellipszométer jelenlegi optikai elemei (lencsék, polarizátorok, fényforrás, detektor) ezt nem teszik lehetővé, de ha igény van rá megvalósítható az elemek alkalmas cseréjével, így lehetővé válik a minták elektromos ellenállásának és transzparenciájának térképezése, szlesszögű ellipszometriával [T6].

Összefoglalás

Doktori munkám alapvetően két részből áll. Az első rész egy szélesszögű ellipszométer optikájának továbbfejlesztése, és alkalmassá tétele volt valódi alkalmazás orientált mérések elvégzésére. E rész összefoglalásaként elmondhatom, hogy megterveztem több különböző szélesszögű ellipszométer prototípust, melyek megépítésre is kerültek. A prototípusokkal teszt és valódi méréseket is végeztem, és kiértékeltem azokat. Gyári műszerek mérési eredményeivel összehasonlítva a szélesszögű ellipszométerek méréseit, jó egyezést találtam.

Doktori munkám másik része napelem technológiai ZnO rétegek vizsgálatára irányult. Ezek célja olyan módszer kidolgozása volt, amellyel lehetővé válik a rétegek "in situ/in line" vizsgálata. Különböző fizikai tulajdonságokkal (áteresztés, elektromos ellenállás) rendelkező alumíniummal dópolt ZnO mintákon ellipszometriás méréseket végeztem, majd különböző modell dielektromos függvényekkel való kiértékelések után megmutattam, hogy pusztán ellipszometriai vizsgálatokkal minősíthetőek a rétegek elektromos és optikai szempontból. Így lehetővé válik gyors és roncsolásmentes vizsgálatokkal információt szerezni a vékonyrétegek fizikai tulajdonságairól. A módszer gyorsasága miatt alkalmas "in line/in situ" vizsgálatok elvégzésére is, illetve alkalmas lehet a gyártási folyamat kontrolljára.

Doktori munkám utolsó részében ötvöztem a szélesszögű ellipszometriát a Cauchyféle diszperziós függvénnyel, és ennek eredményeképpen egy roncsolásmentes, gyors módszert kaptam, mely hatékonyan alkalmazható gyártás közbeni kontrollra a napelemgyártásban.

Az alábbiakban pontokba szedve összefoglalom a munkámat

1. Megterveztem egy többszínű szélesszögű ellipszométer asztali változatának optikáját nagyfelületű minta megvilágítására, kisméretű polarizátorok használatával. Az általam tervezett pontból pontba képező optikai rendszer előnyei, hogy lehetséges kisméretű polarizátorok használata, függetlenül a minta méretétől, így az egyszerre mérhető mintafelület nagyságának csak a fényforrás erőssége szab határt. Szimuláltam a műszer várható optikai teljesítőképességét, részt vettem a műszer mechanikájának megtervezésében, az optika beállításában, a kalibrációs és valódi mérések kivitelezésében.

117

2. Módosítottam az 1 pontban említett műszer optikai elrendezését úgy, hogy vákuumkamrára integrálható legyen, egyetlen betekintő ablak használatával. Megmutattam, hogy a mechanikai kényszerek szabta korlátok kikerülhetőek, és vákuumkamrában is lehetséges nagyfelületű minta vizsgálata. Részt vettem a mechanikai tervezésben és építésben, illetve az optikai beállításokban. A műszert az erlangeni Fraunhofer Intézet vákuumkamrájára felszereltük és jó eredménnyel méréseket végeztünk vele.

3. Elkészült a szélesszögű ellipszométer spektroszkópiai változata is. Ehhez az 1. tézispontban említett műszer optikáját továbbfejlesztettem. A rendelkezésre álló CCD kamera chipméretéhez terveztem és igazítottam a laterális és a spektrális felbontást. Részt vettem a mechanikai tervezés és építés különböző fázisaiban. A műszer kalibrációja szintén jól ismert SiO₂ mintákon keresztül történt, majd ZnO mintákra is alkalmaztam, melyeken keresztül megmutattam, hogy a műszerrel készített mérések helyesek.

4. Összefüggést mutattam ki alumíniummal szennyezett ZnO minták elektromos ellenállása, áteresztése és az Adachi által javasolt modell dielektromos függvény paraméterei között. Kimutattam, hogy a ZnO minták elektromos ellenállása és a direkt átmenet energiája, valamint a diszkrét exciton erősítési paramétere között kapcsolat van. Először mutattam ki kapcsolatot a transzmissziós tulajdonságok és a kontínuum-exciton amplitúdója között. Az eredmények lehetővé teszik, hogy gyors, roncsolásmentes vizsgálatokkal megkülönböztessük a mintákat elektromos vezetőképesség, és transzmissziós tulajdonságok szerint.

5 Megmutattam, hogy különböző fizikai tulajdonságokkal (fény-áteresztés, elektromos ellenállás) rendelkező alumíniummal dópolt ZnO minták pusztán kevésbé összetettebb diszperziós függvénnyel is szeparálhatóak a minták vezetőképessége, és transzmissziós tulajdonságai szerint. Ellipszometriás méréseket végeztem, majd Cauchy-féle diszperziós függvénnyel való kiértékelés után megmutattam, hogy az adott fizikai tulajdonságok, és a jellemző illesztési paraméterek között kapcsolat van, illetve megmutattam, hogy a napelemtechnológiai szempontból lényeges fizikai tulajdonságok változása együtt jár a modell paramétereinek megváltozásával.

6 Doktori dolgozatom utolsó fejezetében megmutattam, hogy ha ötvözzük a szélesszögű ellipszometriát Cauchy-féle diszperziós modellel egy nagyon hatékony minőségellenőrző módszerhez jutunk, amivel gyors térképező méréseket, és a napelemtechnológia igényeihez mérten érzékeny minőségellenőrzést lehet végezni. A hagyományos ellipszométerekhez képest nagyfokú sebességnövekedés érhető el (30 - 100 szoros), ami nagyon fontos tényező az "in line/in situ" vizsgálatoknál

118

Az elrendezés nemzetközi szabadalmi eljárása folyamatban van [P1008] és eddig a szakmai közönség még a nemzetközi konferenciákon sem vonta kétségbe azt.

Az eredmények szerepeltek nemzetközi konferenciákon, és nemzetközi szakfolyóiratokban is közöltük azokat.

Doktori munkám hasznosítása az Egyesült Államokbeli Toledói Egyetemen (Ohio, USA) lesz (erre az amerikai kollégák igényt tartanak), ahol a Photo Voltaic Innovation and Commercialization Center (PVIC) kísérleti gyártósoraira tervezünk és telepítünk spektroszkópiai verziókat. Az áttervezett spektroszkópiai verziók mikromorf struktúrák, illetve ZnO rétegek vizsgálatára készülnek majd. A műszerek telepítését 2009 júniusában kezdjük.

Tervezzük Tudományos Akadémia Műszaki Fizikai még a Magyar és Anyagtudományi Intézetében működő Napelem-technológiai innovációs centrum vákuumkamráit összekötő zsilipkamrájára fölszerelni egy szélesszögű ellipszométert, mellyel napelem technológiai vékonyrétegek lesznek vizsgálhatóak.

Summary

My doctoral work consists, basically, of two parts. One is the development of a wide angle beam ellipsometer and its elaboration for real application-oriented measurements. As a summary for this part, I can recollect that I have designed and fabricated different prototypes of wide angle beam ellipsometer. Test and real measurements were carried out with the prototypes, and the measurements were evaluated. The measurements were found in good agreement with measurements of manufactured ellipsometers.

The second part of my doctoral work aimed at the inspection of solar cell technology ZnO layers. The goal was the elaboration of a method that enables an 'in situ/in line' investigation of the layers. I have executed ellipsometric measurements on Al-doped ZnO samples possessing various physical parameters (transmission, electric resistance etc.) and then, on the evaluation of dielectric functions, I have shown that the electrical and optical parameters of the layers can be evaluated on the sole ground of ellipsometric investigations. Therefore, it is possible to gain information on the physical properties of thin layers by fast and non-destructive measurements. The method, due to its velocity, is suitable for 'in line/in situ' investigations, and for quality control in solar cell production.

In the last part of my doctoral work I alloyed the wide angle method and the wide angle beam spectroscopic ellipsometer with the Cauchy dispersion model. On examination I found a non-destructive and fast method which is efficiently applicable for in line control in solar cell production.

1. I designed an optical arrangement suitable for the lighting of a multi-colour wide angle ellipsometer. To this end, I designed a point-to-point optical mapping system that had two advantages. One is that it is capable of utilising small polarizers irrespectively of sample sizes. The other advantage is that the only limiting factor to the simultaneously measurable measurement surface is the strength of the light source, irrespectively of optic systems. I made a simulation of the expected lateral resolution.. I have participated in the design of the mechanics of the equipment, in the calibration of the optics, and in the execution of calibrational and real measurements. 2. I have modified the optical arrangement of the above (1.) mentioned multi-colour equipment can be integrated for vacuum chambers. Yielding to the limits of mechanical constrains, I have made possible the investigation of large surface samples in vacuum chambers. I have participated in the mechanical design, construction and calibration. We have installed the equipment in the vacuum chamber of the Erlangen Fraunhofer Institute where we conducted measurements

3. The spectroscopic variant of the wide angle ellipsometer is complete. To this end, I have developed the optics of the above (1.a) mentioned instrument. I have adjusted the lateral and spectral resolution to the chip size of the CCD camera. I have participated in the stages of mechanical design and construction. We made calibrational measurements with the equipment and, on the analysis of the data, I have shown that the measurements of the developed equipment are appropriate.

4. I have shown that a relationship can be traced between the electric resistance and transmission of Al-doped ZnO samples and the parameters of the model dielectric function suggested by Adachi. I have shown that there is a relationship between the electric resistance of ZnO samples, the gap energy, and the amplitude of the discrete exciton. I was the first one to show the relationship between transmission properties and the amplitude of the continuum exciton. This way, I allowed the deployment of samples according to electric conductivity and transmission properties by quick, non-destructive measurements.

5. I have shown that Al-doped ZnO samples with various physical properties (transmission, electric resistance) can be separated by much less complex dispersion function, according to conductivity and transmission properties of the samples. I have conducted ellipsometric measurements then, on the analysis of the Cauchy dispersion function, I have shown that there is a relationship between the given physical properties and the characteristic fitting parameters. I have also shown that the change of the physical properties involves the change of the model parameters.

6. In the last chapter of my work I have shown a very efficient tool in quality control, if the wide angle beam ellipsometry is alloyed with the Cauchy dispersion model. The method has the capability to make fast mapping measurements and sensitive measurements could be carried out compared to the requirements of the solar cell production. Increase of velocity is reachable what is a very important factor in the in line/in situ investigation.

The international patent for the arrangement is in progress [P1008] and so far, not even the academic society at international conferences have doubted it.

Our results have appeared at international conferences and we have published them in international academic papers.

According to our plans, we are going to construct wide angle spectroscopic ellipsometers for the experimental vacuum chamber of the Toledo University (USA, Ohio). Re-designed spectroscopic versions will be made for the investigation of micromorph structures and ZnO layers. The starting date of the installation is June of 2009.

We plan to construct a wide angle spectroscopic ellipsometer for the lock-chamber linking vacuum chambers in the Hungarian Academy of Sciences, Research Institute for Technical Physics and Materials Science for the investigation of solar cell technology thin layers.

Irodalomjegyzék

[Ada94] S. Adachi: GaAs and Related Materials: Bulk Semiconducting and Superlattice Properties, World Scientific, Singapore, 1994 [Aga03] C. Agashe, O. Kluth et al, B Rech, Thin Solid Films, 442, 167-172, 2003 [Ahm06] A. Ahmad and A. Alsaad, Eur. Phys. J. B 52, 41-46, (2006) [Asp88] D. E. Aspnes: Analysis of semiconductor materials and structures by spectroellipsometry. SPIE Vol. 946 Spectroscopic Characterization techniques for Semiconductor Technology III (1988) 84-97, [Azz87] Azzam R. M. A., Bashara N. M.: Ellipsometry and Polarized Light. Elsevier, 1987 [Bar94] I. Barsony, J. G. E. Klappe, MRS Symp. Proc. 342, 91, 1994 [Bho05] V. Bhosle, A. Tiwari, and J. Narayan, Appl. Phys. Lett., 88, 032106, 2005 [Boh96] P. Boher, J.L. Stehle, M. Stehle and B. Godard; Single shot excimer laser annealing of amorphous silicon for active matrix liquid crystal displays; Applied Surf. Science v.96-98 (1996) 376 [Bor68] Born M., Wolf E.: Principles of optics. Pergamon Press, London, 1968 [Bru35] Bruggeman D. A. G.: Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen I. Dielektrizitatskonstanten und Leitfahigkeiten der Mischkorper aus isotropen Substanzen. Ann. Phys. (Lepzig), 24, 636 1935 [Bud07] J. Budai, S. Tóth et al, Appl. Surf. Sci., 253, 8220-8225, 2007 [Bud08] J. Budai, Z. Tóth, Phys. Stat. Sol. c, 5, No. 5, 1223-1226 (2008) / DOI 10.1002/pssc.200777854 [Ceb98] R. Cebulla, R. Wendt, K. Ellmer, J. Appl. Phys., 83, 1087, 1998 [Cho90] B. H. Choi, H. B. Im et al, Thin Solid Films, 193, 712, 1990 [Col90] R. W. Collins; Review of Sci. Instruments 61 (1990) 2029 [Dum99] E. Dumont, B. Dugnoille, S. Bienfait, Thin Solid Films, 353, 93-99, 1999 [Ell57] R. J. Elliott: Phys. Rev. 108, 1384[APS], 1957 [Fri01] M. Fried, T. Lohner, P.Petrik, Handbook of surfaces and interfaces of materials, 4, Academic Press, San Diego, 2001 [Fri06] M. Fried, P. Petrik et al, Appl. Surf. Sci., 253, 349-353, 2006

[Fri97] M. Fied, T. Lohner, J. Gyulai, Semiconductors and semimetals, 46, Academic Press, San Diego 1997

[Gan96] Gang Jin, Roger Jansson, and Hans Arwin, Imagind ellipsometry revisited:

Developments for visualization of thin films transparent layers on silicon substrates, Rev. Sci. Instrum., 67 (8), 1996

[Gin00] D. S. Ginley and C. Bright, MRS Bull., 25, 15, 2000

[Gor00] R. G. Gordon, MRS Bull., 52, 15, 2000

- [Hen07] E. Hendry, M. Koeberg, M. Bonn, Physical Review B, 76, 045214, 2007
- [Hir01] H. Hirasawa, M. Yoshida et al, Sol. Energy Matter. Sol. Cells, 67, 231, 2001
- [Hon96] An-Hong Liu, Peter C. Wayner, Jr., and Joel L. Plawsky, Image scanning

ellipsometry for measuring nonuniform film thickness profiles, Applied Optics, vol. 33, 1223-1229, 1994

[Hou86] P.Houdy, E.Ziegler, L.Nevot; Thin Sol. Films 141 (1986) 99

[Kam91] T. I. Kamins: Determination of Si1-xGex layer thickness and composition by ellipsometry; Electronic Letters 27 (1991) 451

[Kla99] Klaus D. Mielenz, On the diffraction limit for lensless imaging, Journal of Research

of the National Institute of Standards and Technology, 104, 479, 1999

[Liu06] Y. C. Liu, J. H. Hsieh, S. K. Tung, Thin Solid Films, 510, 32-38, 2006

[Loh00] T. Lohner, M. Fried et al, Mat. Sci. Eng. B69, 182-187, 2000

[Loh81a] T. Lohner, G. Mezey et al, Nucl. Inst. Meth., 182, 591-594, 1981

- [Loh81b] T. Lohner, Vályi G. et al, Rad. Eff., 54, 251-252, 1981
- [Loh83] T. Lohner, G. Mezey et al, Nucl. Inst. Meth., 209, 615-620, 1983
- [Lor16] Lorentz H. A.: Theory of Electrons. Teubner, Leipzig, 1916

[Lor80] Lorenz L. Ann. Phys. Chem., 11, 70, 1880

[Ma04] Y. Ma, G. T. Du et al, Journal of Applied Physics, 95, 6268-6272, 2004

[Men06] A. Mendoza Galvan, C. Trejo-Cruz et al, Effect of metal-ion doping ont he optical

properties of nanocrystalline ZnO thin films, Journal of Applied Physics, 99, 014306, 2006

[MG04] Maxwell-Garnett J., Phil. Trans. R. Soc. Lond., 203, 385, 1904

[Min00] T. Minami, MRS Bull., 25, 38, 2000

- [Mos98] T. Mosoni, P. Petrik et al, Spie Proc., 3573, 355, 1998
- [Nag08] N. Nagy, A. Deák et al, Phys. Stat. Sol. a, 205, 936-940, 2008
- [Nan99] Ce-Wen Nan, A. Tschöpe et al, Journal of Applied Physics, 85, 7735-7740, 1999
- [Pet00] P. Petrik, T. Lohner et al, J. Appl. Phys., 87, 1734-1742, 2000
- [Pet02a] P. Petrik, N. Q. Khanh et al, J. Non-Cryst. Sol. 303, 179-184, 2002
- [Pet98] P. Petrik, L. P. Bíró, Thin Solid Films, 315, 186-191, 1998
- [Pos01] K. Postava, H. Sueki et al, Applied Surface Science, 175-176, 543-548, 2001

[Qui92] W. E. Quinn, D. E. Aspnes, M. J. S. P. Brasil, M. A. A. Pudensi, S. A. Schwarz, M. C. Tamargo, S. Gregory and R. E. Nahory: Automated control of III-V semiconductor composition and structure by spectroellipsometry; J. Vac. Sci. Tech. B 10 (1992) 759 [Ser01] M. Serényi, M. Rácz, and T. Lohner, 61, 245-249, 2001 [Ser05] R. F. Service, Science, 310, 1763, 2005 [Ser06] M. Serényi, T. Lohner et al, Inorg. Mat., 42, 3-6, 2006 [Sha04] F. K. Shan, Z. F. Liu, G. X. Liu, B. C. Shin and Y. S. Yu, Journal of the Korean Physical Society, 44, 1215-1219, 2004 [Sie98] I. Sieber, N. Wanderka, I. Urban, I. Dörfel, E. Schiernhorn, F. Fenske, W. Fush, Thin Solid Films, 330, 108-113, 1998 [Sri98] V. Srikant and D. R. Clarke, J. Appl. Phys., 83, 5447, 1998 [Suc07] M. Suchea, S. Christoulakis et al, Thin Solid Films, 515, 6562-6566, 2007 [Suz99] A. Suzuki, T. Matsushita et al, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1, 38, L71, 1999 [Váz95] E. Vázsony, I. Bársony et al, MRS Symp. Proc. 358, 653, 1995 [Woo87] J. A. Woollam, P. G. Snyder, A. W. McCormick, A.K. Rai, D.C. Ingram, P.P. Pronko, and J. J. Geddes: Comparative thickness measurements of heterojunction layers by ellipsometric, RBS, and XTEM analysis, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 77 (1987 Materials Research Society) 755-760 [Wen96] D. J. Wentink, PhD, Twente University, 1996 [Yos97] H. Yoshikawa, S. Adachi, Jpn. J. Appl. Phys., 36, 6237-6243, 1997

Tézispontokhoz közvetlenül kapcsolódó, és nemzetközi folyóiratban megjelent cikkeim listája

[T1] Wide angle beam ellipsometry for extremely large samples

C Major, G Juhasz, Z Horvath, O Polgar, M Fried, PSS (c), 5, 5, 1077-1080, 2008

[T2]Spectroscopic ellipsometry study of transparent conductive ZnO layers for CIGS solar cell application

A. Nemeth, C. Major, M. Fried, Z. Labadi and I. Barsony, Thin Solid Films, 516, 20, 7016-7020, 2008

[T3]Non-collimated beam ellipsometry

G. Juhász, Z. Horváth, C. Major, P. Petrik, O. Polgar and M. Fried, PSS(c), 5, 5, 1081-1084, 2008

[T4] Patent pending

P104255-1389, 2008

[T5] Optical and electrical characterization of aluminium doped ZnO layers

C. Major, A. Nemeth, G. Radnoczi, M. Fried, Z. Labadi, I. Barsony

Elbírálás alatt az Applied Surface Science folyóiratnál.

[T6] Application of wide angle beam spectroscopic ellipsometry for quality control in solar cell production

C. Major, G. Juhász, P. Petrik, Z. Horváth, O. Polgár, M. Fried Elfogadva a Vacuum folyóiratnál.

[T7] Optical and Electrical Properties of Al Doped ZnO Layers Measured by Wide Angle Beam Spectroscopic Ellipsometry

C. Major, G. Juhász, A. Nemeth, Z. Labadi, P. Petrik, Z. Horváth, M. Fried Elbírálás alatt a Material Research Society Symposium Proceedings folyóiratnál.

Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni mindenkinek az értékes segítségét és tanácsait, a támogatást, külön nem kiemelve senkit.

Köszönet:

Dr. Fried Miklósnak Dr. Lőrincz Emőkének Dr. Juhász Györgynek Dr. Lohner Tivadarnak Dr. Petrik Péternek Dr. Polgár Olivérnek Dr. Horváth Zoltánnak Dr. Radnóczi Györgynek Dr. Horváth Zsolt Endrének Dr. Bársony Istvánnak Dr. Lábadi Zoltánnak Németh Ágostonnak

Tézispontok

1.a Először javasoltam egy többszínű szélesszögű ellipszométer nagyfelületű minta megvilágítására alkalmas optikai elrendezését. Ehhez megterveztem egy pontból pontba képező optikai rendszert, melynek két fő előnye van. Az egyik, hogy lehetséges kisméretű polarizátorok használata, függetlenül a minta méretétől. Másik előnye, hogy az egyszerre mérhető mintafelület nagyságának csak a fényforrás erőssége szab határt, az optikai rendszer nem. Szimuláltam a várható laterális felbontást. A műszer megfelelő módon felskálázható, így lehetővé válik tetszőleges méretű minta egyidejű vizsgálata. Részt vettem a műszer mechanikájának megtervezésében, az optika beállításában, a kalibrációs és valódi mérések kivitelezésében [a, b, d].

1.b Megmutattam, hogy az 1.a pontban említett többszínű műszer vákuumkamrára integrálható. Modelleztem az ehhez szükséges optikai elrendezést, és a várható teljesítőképességet. Eleget téve a mechanikai kényszerek szabta korlátoknak, lehetővé tettem nagyfelületű minták vizsgálatát vákuumkamrában. Részt vettem a mechanikai tervezésben, és építésben, illetve az optikai beállításokban. A műszert az Erlangen-i Fraunhofer Intézet vákuumkamrájára felszereltük és méréseket végeztünk vele.

2. Először tettem javaslatot egy szélesszögű ellipszométer spektroszkópiai változatának megvalósítására. Ehhez az 1.a tézispontban említett műszer optikáját továbbfejlesztettem. A rendelkezésre álló CCD kamera chipméretéhez igazítottam a laterális és a spektrális felbontást. Részt vettem a mechanikai tervezés és építés fázisaiban. A műszerrel kalibrációs méréseket készítettünk, melyek kiértékelése után összehasonlító méréseken keresztül mutattam meg, hogy a saját fejlesztésű műszer mérései helyesek. [a, d]

3. Kimutattam, hogy különböző fizikai tulajdonságokkal (fény-áteresztés, elektromos ellenállás) rendelkező alumíniummal dópolt ZnO minták pusztán ellipszometriai vizsgálatokkal szeparálhatóak a minták vezetőképessége, és transzmissziós tulajdonságai szerint. Ellipszometriás méréseket végeztem, majd Cauchy-féle diszperziós függvénnyel való kiértékelés után megmutattam, hogy az adott fizikai tulajdonságok, és a jellemző illesztési paraméterek között kapcsolat van [b, f].

128

4. Kimutattam, hogy összefüggés mutatható ki a 4. pontban említett ZnO minták elektromos ellenállása, áteresztése és az Adachi által javasolt modell dielektromos függvény paraméterei között. Ezzel lehetővé tettem, hogy gyors, roncsolásmentes vizsgálatokkal megkülönböztessük a mintákat elektromos vezetőképesség, és transzmissziós tulajdonságok szerint. Kimutattam, hogy a ZnO minták elektromos ellenállása és a direkt átmenet energiája, valamint a diszkrét exciton erősítési paramétere között kapcsolat van. Először mutattam ki kapcsolatot a transzmissziós tulajdonságok és a kontínuum-exciton amplitúdója között [e, g].

1. sz. Függelék

Transzmissziós görbék a vizsgált mintákra.







