

**LABORATORIA
APARATURA
BADANIA**

ISSN-1427-5619

1 / 2019

DWUMIESIĘCZNIK



**Zawartość metali
i mikroelementów w glebach
Mikrobiologiczny profil gleby**

Badanie rozkładu grubości powierzchni cienkich warstw metodą elipsometrii spektroskopowej

Barbara Hajduk¹⁾, Paweł Jarka²⁾, Paweł Nitschke¹⁾

Czym się zajmuje elipsometria spektroskopowa?

Elipsometria spektroskopowa jest rodzajem optycznej techniki odbiciowej zajmującej się badaniem cienkich warstw różnych materiałów. Za pomocą techniki elipsometrycznej wyznacza się m.in. grubości warstw, zakresy nierówności powierzchni, współczynniki optyczne badanych materiałów, czy ich współczynniki dielektryczne. Możliwe jest również badanie składu mieszanin, krystaliczności, anizotropii, przemian fazowych (w przypadku elipsometrii zmienno-temperaturowej) i wielu innych parametrów. Uproszczony schemat pomiaru elipsometrycznego pokazano na rys. 1. Zależnie od elipsometru możliwe jest wykonywanie pomiarów pod zmiennym kątem – zwykle jest to zakres 40°-70°. Typowy pomiar jest przeprowadzany pod kątem 70°, w zakresie długości fali zależnym od źródła światła w jakie wyposażony jest elipsometr: mogą być to pomiary w zakresie UV-Vis (np. 240-930 nm) lub w zakresie podczerwieni (np. 900-2500 m). Za pomocą elipsometru mierzy się zmianę parametrów polaryzacji światła odbitego od powierzchni badanej

próbki. Najważniejszym równaniem elipsometrii jest zależność:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \operatorname{tg}(\psi e^{i\Delta}), \quad (1)$$

gdzie ρ jest zmianą polaryzacji światła odbitego, r_p i r_s są współczynnikami odbicia, natomiast Δ , Ψ to tzw. kąty elipsometryczne [1]. Δ , Ψ opisują zmiany parametrów polaryzacji światła odbitego od powierzchni próbki, przy czym światło padające jest spolaryzowane liniowo, a po odbiciu jest spolaryzowane eliptycznie. Kąt elipsometryczny Ψ jest zmianą amplitudy polaryzacji światła, a Δ jest różnicą fazową między składowymi polaryzacyjnymi p- i s. Wartości szukanych parametrów otrzymuje się za pomocą dopasowania

krzywej teoretycznej do zmierzonych kątów elipsometrycznych: wykorzystuje się dopasowanie otrzymane przy jak najmniejszym średnim błędzie kwadratowym MSE (ang. Mean Square Error). Krzywe teoretyczne, które dopasowuje się do zmierzonych widm otrzymuje się konstruując model optyczny, który powinien jak najwierniej odtwarzać rzeczywistość, a wykorzystywane funkcje muszą być dobrane zgodnie z właściwościami badanych materiałów. Najprostszym przykładem modelu optycznego dopasowywanego do krzywych teoretycznych jest wielomianowy model Cauchy'ego, najczęściej wykorzystywany przy dopasowaniu do widm warstw amorficznych.

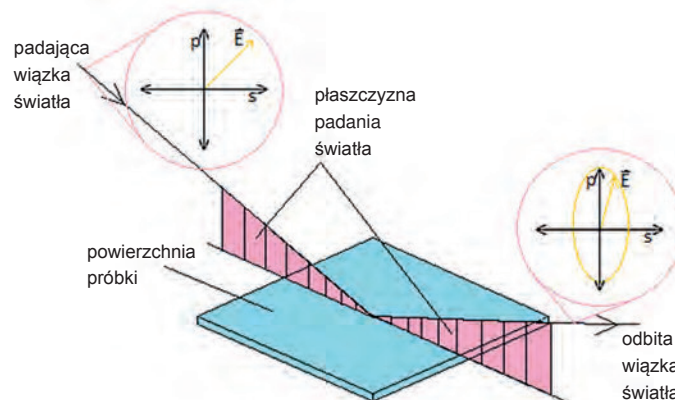
W przytaczanym modelu współczynnik załamania światła i absorpcyjny współczynnik ekstynkcji wyrażone są następującymi zależnościami [2]:

(2)

$$n = n_0 + C_0 \frac{n_1}{\lambda^2} + C_1 \frac{n_2}{\lambda^4}$$

$$k = k_0 + C_0 \frac{k_1}{\lambda^2} + C_1 \frac{k_2}{\lambda^4} \quad (3)$$

gdzie n jest współczynnikiem załamania światła, k – współczynnikiem ekstynkcji, n_0 i k_0 to części rzeczywiste współczynników, a na pozostałe części równań składają się ich części urojone. $C_{0,1,\dots}$ to stałe dobierane przez oprogramowanie indywidualnie do zmierzonych Δ i Ψ . Każdy pomiar elipsometryczny wymaga postępowania krokowego, tj. najpierw należy zmierzyć podłoże, na którym osadzona jest (lub będzie) próbka, a następnie podłoże razem z naniesioną warstwą. Gdy naniesionych warstw jest więcej, niezbędne jest wykonanie pomiaru każdej kolejnej warstwy. W przypadku blend należy osobno wykonać pomiary materiałów czystych i blendy. Dla każdego materiału należy osobno skonstruować (lub dopasować dostępny) model optyczny. Dokładne dopasowanie



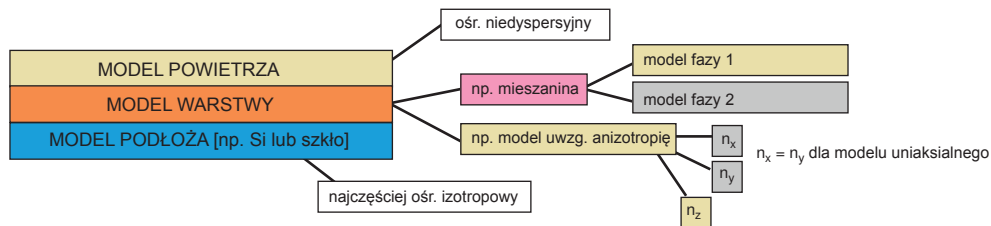
Rys.1. Uproszczony schemat pomiaru elipsometrycznego



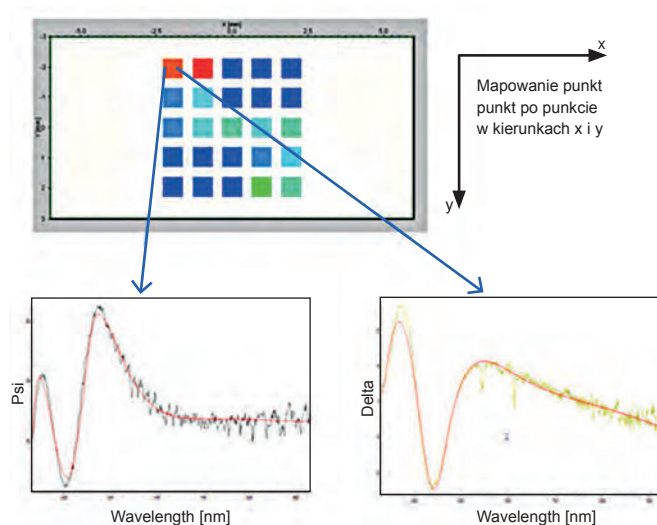
każdego z modeli pozwala uzyskać wiarygodne wyniki z bardzo małym błędem. Przykładowy sposób budowania modelu optycznego pokazano na rys. 2. W modelach należy zawsze uwzględniać podłoże i otaczającą atmosferę. Podstawowe pomiary elipsometryczne wykonuje się w temperaturze pokojowej, w powietrzu atmosferycznym. Jest to ośrodek niedispersyjny, więc jego współczynnik załamania jest wartością stałą i wynosi ≈ 1 . W przypadku ośrodków dyspersyjnych (a większość badanych materiałów ma tę właściwość) niezbędne jest wykorzystanie modelu uwzględniającego zmianę współczynnika załamania z długością fali. Na rys. 2 przedstawiono schematyczne budowanie modelu mieszanki i ośrodka anizotropowego. W pierwszym przypadku model musi uwzględniać dwa modele składowe, tj. dla każdej fazy osobno. W przypadku ośrodka anizotropowego – zmianę współczynnika załamania w kierunkach poszczególnych osi układu współrzędnych. Elipsometria pozwala mierzyć cienkie warstwy zarówno materiałów organicznych, jak i nieorganicznych. Jest metodą pozwalającą na otrzymanie wiarygodnego kompletu informacji na temat badanego materiału, a jej największą i niezaprzeczalną zaletą jest to, że jest to metoda nieniszcząca.

Na czym polega mapowanie powierzchni metodą elipsometrii spektroskopowej?

Elipsometr spektroskopowy z przystawką „xy” umożliwia mapowanie całych pró-



Rys. 2. Przykładowy schemat budowania modelu optycznego w oprogramowaniu dostarczonej przez producenta elipsometru



Rys. 3. Zasada tworzenia map rozkładu grubości na powierzchni próbki [3]

bek w skali makroskopowej, a więc pomiar rozkładu grubości badanych warstw. Mapy rozkładu grubości powierzchni mogą być generowane z różną dokładnością w skali 2D i 3D. Dokładność mapy odwzorowującej powierzchnię zależy od liczby przyjętych (zmierzonych) punktów i od wielkości plamki padającej na powierzchnię próbki. Aby uzyskać jak najmniejszą średnicę eliptycznej plamki pomiarowej stosuje się tzw. mikrosploty. Pozwalają one na zawężenie padającej wiązki pomiarowej do średnicy 200 μm . Mniejsza średnica plamki pomiarowej i większe zagęszczenie punktów

pomiarowych pozwala na uzyskiwanie obrazów o lepszej rozdzielczości. Aby móc mapować próbkę niezbędne jest wcześniejsze skonstruowanie modelu optycznego, który kontrolnie dopasuje się do widm zmierzonych w kilku miejscach próbki (najlepiej w najcieńszym, najgrubszym i pośrednim obszarze próbki) i sprawdzając czy wartości grubości, generowane przez oprogramowanie zmieniają się adekwatnie do zmierzonych punktów. Na rys. 3 przedstawiono w sposób uproszczony na czym polega mapowanie próbki w skali makroskopowej oraz jak może wyglądać przy-

kładowe dopasowanie do kątów elipsometrycznych w każdym zmierzonym punkcie. Po ustaleniu ilości punktów i zapamiętaniu przez oprogramowanie współrzędnych badanej próbki, można rozpocząć mapowanie. W każdym zmierzonym punkcie elipsometr wykorzystuje skonstruowany model do wygenerowania wartości grubości.

Na rys. 4 przedstawiono dwuwymiarową i trójwymiarową mapę rozkładu grubości powierzchni próbki poliazometyny, osadzonej metodą chemicznego osadzania z par (ang. Chemical Vapour Deposition, CVD) na szkło mikroskopowym. Szkło oraz inne podłoża (najczęściej krzem polerowany) stosowane w elipsometrii muszą być płaskie i jednolite, a ich widma powinny być identyczne w każdym zmierzonym punkcie. Osadzenie próbki na równym, jednolitym podłożu jest podstawą do otrzymania wiarygodnych wyników. Warto zauważyć, że elipsometria pozwala na uzyskanie wyników pomiaru grubości z naprawdę dużą dokładnością (do 0,5 nm). W praktyce możliwe jest również wykonanie map innego rodzaju, np. mapy rozkładu nierówności powierzchni.

W przypadku cienkich warstw o powierzchni mającej znaczny współczynnik RMS w konstruowanym modelu optycznym dodaje się warstwę nierówności, która w rzeczywistości jest uśrednieniem modeli dwóch stykających się ośrodków. Jest to tzw. efektywne uśrednienie ośrodków (ang. Effective Medium Approximation – tzw. model EMA). Współczynniki załamania w modelu EMA są powiązane następującą, ogólną zależnością [1]:

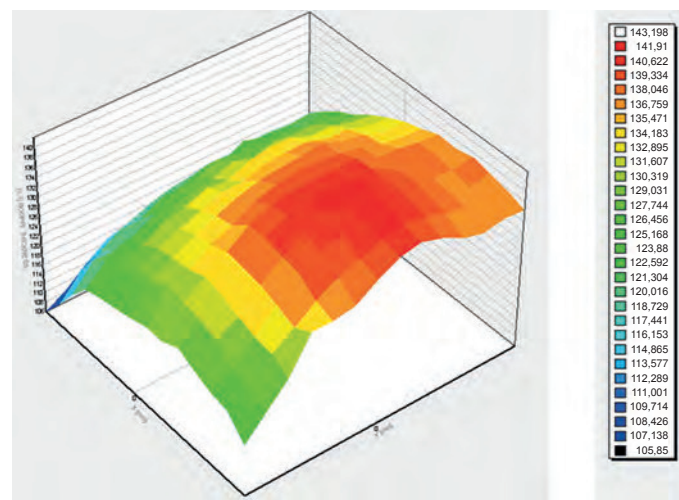
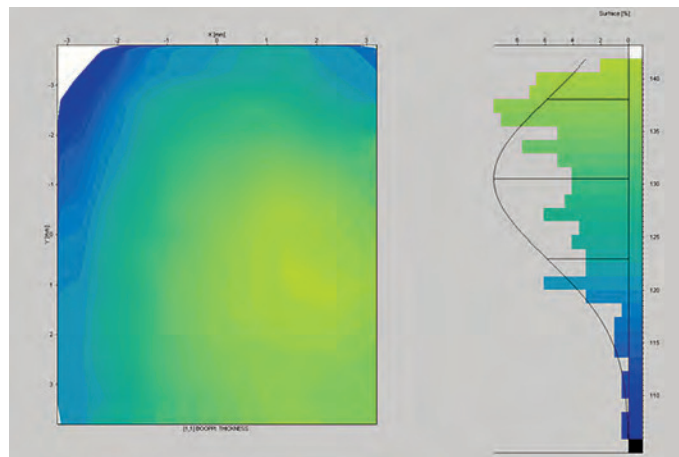
(4)

$$\frac{\tilde{n}_e^2 - \tilde{n}_h^2}{\tilde{n}_e^2 - 2\tilde{n}_h^2} = \sum_{i=1}^N f_i \frac{\tilde{n}_i^2 - \tilde{n}_h^2}{\tilde{n}_i^2 - 2\tilde{n}_h^2}$$

gdzie \tilde{n}_i , \tilde{n}_h i \tilde{n}_e są to zespolone współczynniki załamania światła, przy czym n_e jest efektywnym współczynnikiem załamania ośrodka, n_h jest współczynnikiem załamania światła materiału bazowego, natomiast n_i jest współczynnikiem załamania światła materiału zawartego w ośrodku bazowym. Współczynnik f_i jest to tzw. objętościowy współczynnik materiału zawartego w ośrodku bazowym. Wzór opisuje zależność ogólną, która ulega modyfikacji, w zależności od rodzaju mierzonego materiału.

Rodzaje modelu EMA to:

- model dla inkluzji zawartych w materiale;
- model dla mieszaniny chemicznej;



Rys.4. Mapy dwu- i trójwymiarowe cienkiej warstwy poliazometyny osadzonej metodą CVD na podłożu szklanym

- model dla chropowatej powierzchni (wykorzystywany przy określaniu zakresu nierówności powierzchni próbek).

Zawarty w modelu współczynnik proporcjonalności f_i pozwala na procentowe określenie zawartości każdego ze składników mieszaniny, w przypadku mapowania blend.

Wnioski

Elipsometria spektroskopowa jest nieniszczącą techniką pomiarową, która pozwala na uzyskanie wielu informacji o właściwościach fizycznych i optycznych badanych materiałów. Przystawka pomiarowa typu „xy” umożliwia rozszerzenie funkcji pomiarowych standardowego elipsometru o możliwość wykonywania

różnego typu map całej próbki. W powyższym artykule przedstawiono zasadę wykonania pomiaru i generowania dwu- i trójwymiarowych map badanych próbek.

Literatura

[1] U. Richter, G. Dittmar, H. Ketelsen, SpectraRay/3. Measure, modeling, simulation and fits for enhancing spectroscopic ellipsometers, Sentech Instruments GmbH, 2011.

[2] B. Hajduk, H. Bednarski, B. Jarząbek, H. Janeczka, P. Nitschke, P3HT:PCBM blend films phase diagram on the base of variable-temperature spectroscopic ellipsometry, Beilstein Journal of Nanotechnology 9 (2018) 1108–1115.

[3] L.M.N. Assis, J.R. Andrade, L.H.E. Santos, A.J. Motheo, B. Hajduk, M. Łapkowski, A. Pawlicka, Spectroscopic and microscopic study of Prussian blue film for electrochromic device application, Electrochimica Acta 175 (2015) 176–183.

1) Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk w Zabrze

2) Zakład Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska w Gliwicach

