

MILKA M. MIRIĆ
MARKO B. RADOVIĆ
RADOŠ B. GAJIĆ
ZORANA D.
DOHČEVIĆ-MITROVIĆ
ZORAN V. POPOVIĆ

Centar za fiziku čvrstog stanja i
nove materijale, Institut za fiziku,
Beograd, Srbija

NAUČNI RAD

UDK 543.42:539.23:535.3:661.8'065

DOI: 10.2298/HEMIND0903227M

KARAKTERIZACIJA STRUKTURA NANO-METARSKIH DIMENZIJA PRIMENOM SPEKTROSKOPSKE ELIPSOMETRIJE*

U ovom radu smo metodom spektroskopske elipsometrije analizirali optičke osobine tankih filmova, nanoprahova i ugljeničnih nanotuba u UV-VIS-NIR oblasti. U zavisnosti od broja tankih filmova Si_3N_4 i SiO_2 , koristili smo dvofazni, trofazni i višefazni modeli, a za opisivanje neravnina Bruggeman-ovu aproksimaciju efektivne sredine. Elektronski prelazi kod nanoprahova CeO_2 opisali smo pomoću Tauc-Lorentz modela i utvrdili smo energetski procep materijala. Analizirali smo spektar ugljeničnih nanotuba na supstratu od silicijuma.

Oslanjajući se na posebne osobine materijala nanometarskih dimenzija, razvio se čitav niz njihovih novih primena u elektronici i optici, nanobiloškim sistemima i u medicini. Jedan od kritičnih izazova sa kojima se susreću istraživači na polju nanotehnologije je kako posmatrati, meriti i manipulirati materijalima nanometarskih dimenzija [1]. Veličina koja karakteriše optičke osobine materijala je njihova dielektrična funkcija. Na dielektričnu funkciju nanostrukturnih materijala poseban uticaj imaju veličina i orijentacija čestica, udeo čestica različitog materijala, neravnine na površini uzorka kao i broj i debljina filmova u višeslojnim strukturama [2]. Dielektrična funkcija poluprovodničkih materijala povezana je sa strukturom energetskih zona [3]. Prelazi koji se odvijaju unutar ovih zona, uključujući i eksciton-ske efekte, utiču na oblik dielektrične funkcije. Ovaj oblik se menja pri promeni mikrostrukture materijala, jer one unose promenu u njihovu zonsku strukturu.

Upravo ovi faktori otežavaju interpretaciju podataka celokupnog, složenog sistema koje nosi dielektrična funkcija $\varepsilon = \varepsilon_r - i\varepsilon_i$, gde su ε_r i ε_i njen realni, odnosno imaginarni deo, pa je potreban opšti parametarski opis.

Spektroskopska elipsometrija (SE) je optička tehnika koja meri količnik kompleksnih koeficijenata s - i p -komponenti polarizacije svetlosti pri refleksiji od uzorka. Prednosti SE u odnosu na druge metode su višestruke. Ova tehnika je beskontaktna i nedestruktivna. Izuzetno je precizna pri određivanju debljine filmova tako da se pomoću nje može postići rezolucija manja od desetog dela 1 nm. Ona je takođe apsolutna, što znači da ne zahteva referentno merenje, a realni i imaginarni deo dielektrične funkcije se mogu odrediti bez korišćenja kompleksne *Kramers-Kroning* analize.

Cilj ovog rada je proučavanje optičkih svojstva kao i debljine filmova različitih materijala nanometarskih dimenzija u UV-VIS-NIR oblasti.

EKSPERIMENTALNI DEO

Elipsometrijski spektri analizirani u ovom radu dobijeni su pomoću SOPRA GES-5 elipsometra sa mogućnošću promene upadnog ugla. On radi u osnovnoj konfiguraciji sa rotirajućim polarizatorom. Izvor svetlosti je ksenonska lampa, a za detekciju se u UV-VIS oblasti koristi fotomultiplikator, dok se za NIR oblast koristi poluprovodnički InGaAs detektor. Za uzorke sa transparentnim supstratom korišćena je «mikrospot» opcija, da bi se izbegla neželjena refleksija sa njegove zadnje strane. U slučaju tankog filma SiO_2 na supstratu od Si, sniman je spektar na opsegu 1,5–5,1 eV, sa korakom od 0,05 eV i upadnim uglom 75°, dok su spektri uzoraka sa više filmova snimani na opsegu 1,5–4,3 eV, sa korakom 0,05 eV i upadnim uglom 70°. Spektri nanopraha CeO_2 i ugljeničnih nanotuba snimani su na opsegu 1,5–6,1 eV, sa korakom takođe od 0,05 eV i upadnim uglom 70°.

Fitovanje modela na eksperimentalnu krivu vršeno je pomoću *Levenberg-Marquardt* algoritma, pri čemu se analitički parametri koji se istovremeno određuju iterativnim postupkom menjaju sve dok funkcija greške (1) ne bude najmanja moguća [4,5]:

$$\chi^2 = \frac{1}{N - m - 1} \sum_{j=1}^N \frac{[\rho_{eksp}(\lambda_j) - \rho_{izr}(\lambda_j)]^2}{\sigma(\lambda_j)^2} \quad (1)$$

U prethodnom izrazu, N predstavlja ukupan broj snimljenih tačaka, m broj analitičkih parametara, $\rho_{eksp}(\lambda_j)$ eksperimentalne vrednosti, $\rho_{izr}(\lambda_j)$ vrednosti izračunate na osnovu modela, λ_j talasna dužina svetlosti, a pomoću parametra σ_j se računa greška eksperimenta. Svi proračuni su obavljani pomoću programskog paketa *Winelli_II* Version 2.0.0.0.

*Rad saopšten na skupu „Sedmi seminar mladih istraživača“, Beograd, 22–24. decembar 2008.

Autor za prepisku: M. Mirić, Institut za fiziku, Pregrevica 118, 11080 Beograd, Srbija.

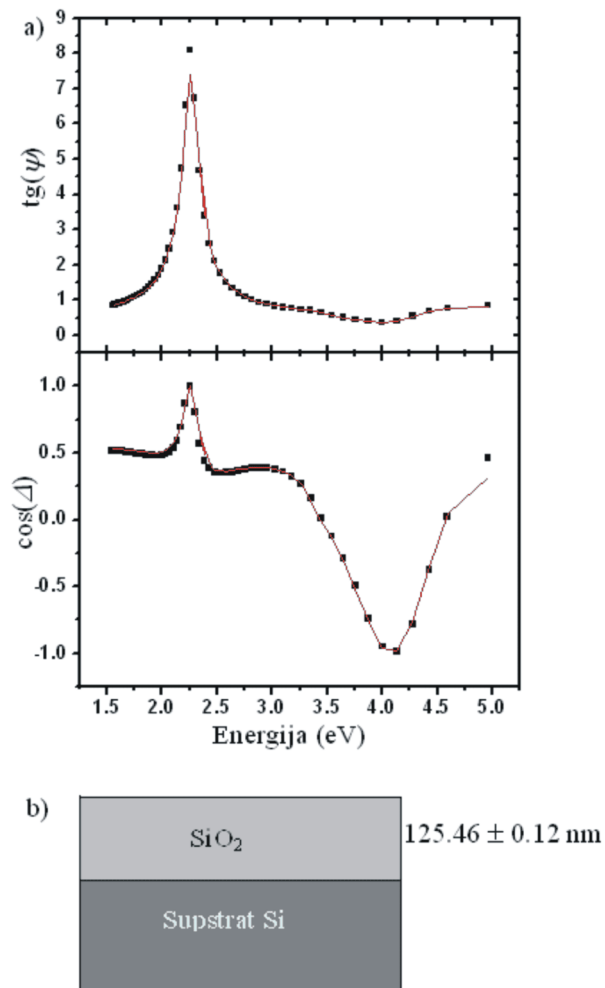
E-pošta: mmiric@phy.bg.ac.rs

Rad primljen: 22. decembar 2008.

Rad prihvaćen: 15. februar 2009.

REZULTATI I DISKUSIJA

Na slici 1a prikazani su izmereni spektri elipsometrijskih parametara $\text{tg}(\Psi)$ i $\cos(\Delta)$, za uzorak koji čini sloj SiO_2 na supstratu od Si.



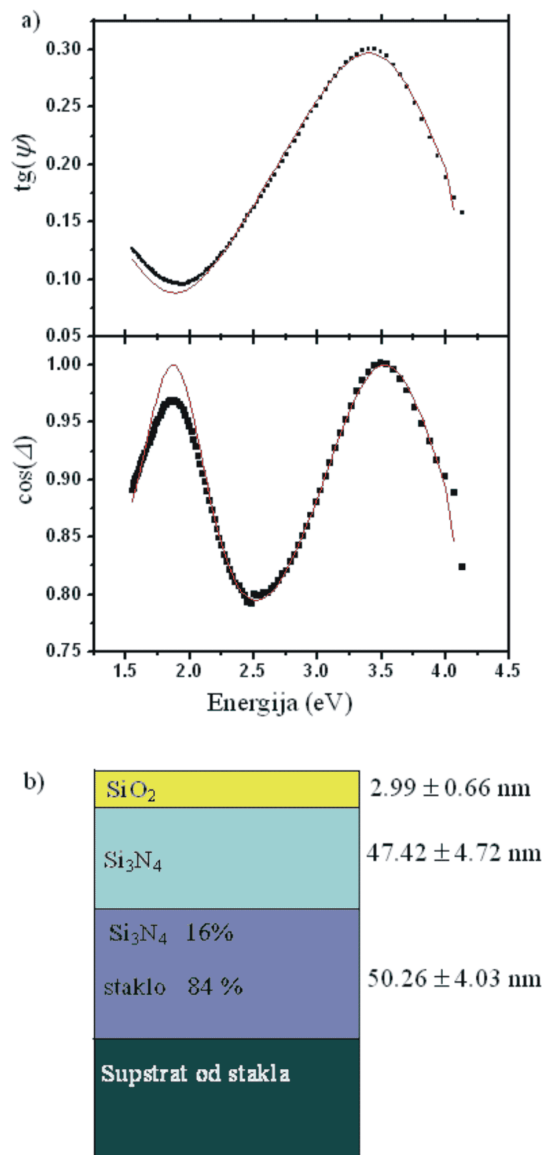
Slika 1. Tanki film SiO_2 na supstratu od Si; a) rezultati merenja i najbolji fit; b) izgled strukture.

Figure 1. Thin film of SiO_2 on a Si substrate; a) experimental and calculated spectra; b) sketched structure.

Eksperimentalni rezultati prikazani su kvadratima dok puna linija predstavlja numerički modelovanu krivu. Fitovanje eksperimentalnih podataka izvršeno je pomoću trofaznog modela [6], supstrat-film-ambijent (slika 1b) i određena je debljina oksida.

Model za uzorak koji se sastoji od stakla kao supstrata i tankog filma Si_3N_4 prikazan je na slici 2b. Izmereni (kvadrati) i numerički modelovani spektri elipsometrijskih parametara (puna linija), $\text{tg}(\Psi)$ i $\cos(\Delta)$, dati su na slici 2a. Kod ovog uzorka se pomoću SE može utvrditi postojanje međusloja koji je mešavina stakla i Si_3N_4 . On je posledica činjenice da površina stakla nije idealno ravna. Optičke osobine ovog međusloja određene

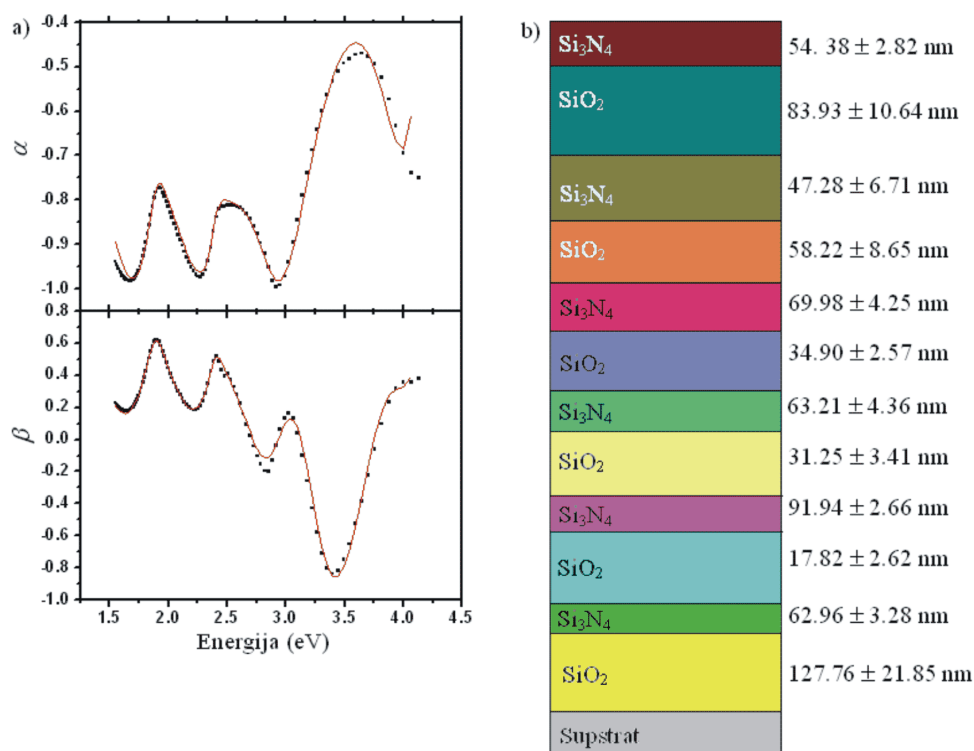
su pomoću *Bruggeman*-ove aproksimacije [7]. Debljine slojeva su prikazane su na slici 2b. Naznačen je i međusloj i određen udeo svakog od dva materijala koji ulaze u njegov sastav. Druga interesantna pojava, otkrivena pomoću SE je da postoji tanak sloj SiO_2 koji nije unapred predviđen i koji se spontano stvorio na filmu Si_3N_4 .



Slika 2. Niz slojeva na supstratu od stakla; a) rezultati merenja i najbolji fit; b) izgled strukture.

Figure 2 – Multilayer system on glass substrate; a) experimental and calculated spectra; b) sketched structure.

Na slici 3 prikazan je model za uzorak kod koga se na supstratu od stakla nalazi čak 12 filmova, naizmenično poređanih $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$. Numerički modelovana kriva (puna linija), što se može videti sa slike 3a, sasvim dobro prati eksperimentalnu krivu (kvadrati). Podaci o debljinama pojedinih slojeva dati su na slici 3b.



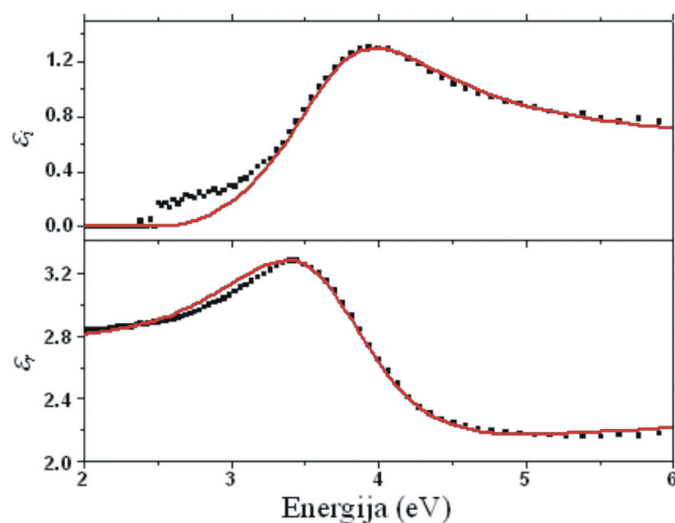
Slika 3. Niz naizmjeničnih slojeva Si₃N₄/SiO₂ na supstratu od stakla; a) rezultati merenja i najbolji fit; b) izgled structure.
Figure 3. Multilayer structure consisting of alternating Si₃N₄/SiO₂ on a glass substrate; a) experimental and calculated spectra; b) sketched structure.

Nanoprah CeO₂

Spektri imaginarnog i realnog dela dielektrične funkcije nanopraha CeO₂ dati su na slici 4. Eksperimentalni rezultati su fitovani pomoću *Tauc-Lorentz* modela [8,9] sa dva *Lorentz*-ova oscilatora. Opšti oblik za imaginarni deo dielektrične funkcije u ovom modelu u slučaju jednog oscilatora opisan je relacijom:

$$\varepsilon_{iTL}(E) = \begin{cases} \frac{AE_0C(E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2E^2} \cdot \frac{1}{E}, & E > E_g \\ 0, & E \leq E_g \end{cases} \quad (2)$$

gde je E_g energetski procep, E_0 energija prelaza, A intenzitet, a C širina pika. Realni deo dielektrične funkcije se izračunava pomoću *Kramers-Kronig* analize kao:



Slika 3. Niz naizmjeničnih slojeva Si₃N₄/SiO₂ na supstratu od stakla; a) rezultati merenja i najbolji fit; b) izgled structure.
Figure 3. Multilayer structure consisting of alternating Si₃N₄/SiO₂ on a glass substrate; a) experimental and calculated spectra; b) sketched structure.

$$\varepsilon_{r,TL}(E) = \varepsilon_{\infty} + \frac{2}{\pi} P \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \varepsilon_i(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi \quad (3)$$

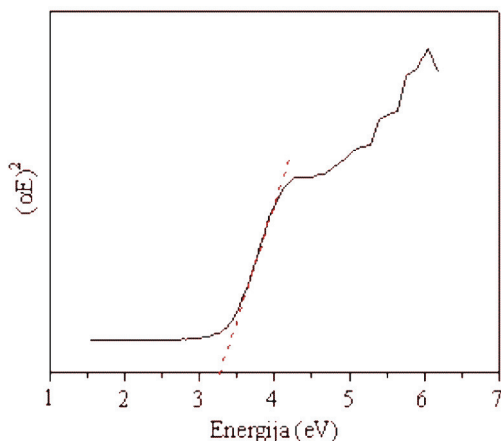
gde je ε_{∞} dielektrična funkcija na višim učestanostima.

Prvi oscilator opisuje prelaz sa nominalne O2p trake na Ce4f stanja [10]. Položaj njegovog pika dobijen je na osnovu fitovanja eksperimentalnih rezultata i iznosi 3,8 eV. Drugi oscilator je korišćen da bi opisao niskoenergetske repove prelaza višeg reda (O2p→Ce5d) i on varira u opsegu 6,9–10 eV.

Imaginarni deo dielektrične funkcije odgovara gustini elektronskih stanja materijala. U slučaju kada važi parabolična aproksimacija, položaj direktnog procepa se može odrediti na osnovu formalizma Tauc, Grigrovici i Vancu [11]. Naime, vrednost direktnog procepa se može izračunati na osnovu relacije (slika 5):

$$(\alpha E)^2 = C_1(E - E_g) \quad (4)$$

gde je α koeficijent apsorpcije materijala, a C_1 nagib linearne oblasti. Korišćenjem izraza (4) dobijena je vrednost $E_g = 3,3$ eV.



Slika 5. Određivanje direktnog energetskega procepa na osnovu Tauc-ovog formalizma.
Figure 5. Direct band gap calculation using Tauc formalism.

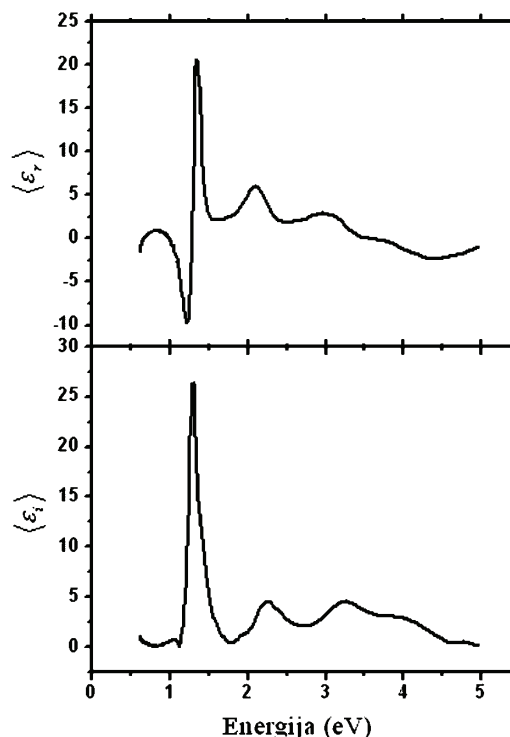
Ugljenične nanotube

Na slici 6 prikazani su realni i imaginarni deo pseudodielektrične funkcije ugljeničnih nanotuba na supstratu od silicijuma. Pojam «pseudodielektrična» znači da se uzorak posmatra kao masivan iako ga čine supstrat od silicijuma i sloj koji čine nanotube. Dok se ne odredi debljina sloja, ne može se mnogo znati o nanotubama, jer u spektru učestvuju i optičke osobine supstrata.

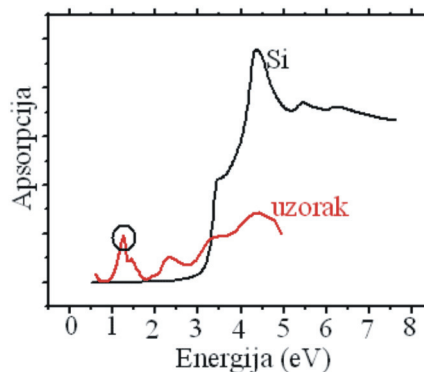
Kako još uvek ne postoji odgovarajući model koji bi opisao dielektričnu funkciju ugljeničnih nanotuba, ne mogu se preciznije odrediti parametri koji bi je interpretirali.

Ono što se ipak može primetiti je da u delu spektra na nižim energijama, kristal silicijuma je gotovo trans-

parentan, što znači da se apsorpcija u tom delu spektra može pripisati samo nanotubama. Uočen je pik apsorpcije na energiji 1,29 eV i označen je na slici 7.



Slika 6. Realni i imaginarni deo pseudodielektrične funkcije ugljeničnih nanotuba na supstratu od silicijuma.
Figure 6. Real and imaginary part of pseudodielectric function of carbon nanotubes on Si substrate.



Slika 7. Koeficijent apsorpcije za ceo uzorak ugljeničnih nanotuba na supstratu od silicijuma i za supstrat.
Figure 7. Absorption coefficient for the entire sample of carbon nanotubes on Si substrate and for substrate only.

ZAKLJUČAK

U ovom radu je pokazano da se pomoću spektroskopske elipsometrije mogu proučavati optičke osobine materijala nanometarskih dimenzija. Činjenica da je ova tehnika osetljiva na postojanje vrlo tankih filmova omogućila je ne samo da se izmere njihove debljine, već i da

se uoče neravnine u strukturi kao i tanak sloj oksida koji se spontano stvorio na površini uzorka. Za karakterizaciju nanoprahova CeO₂ bilo je neophodno parametrizovati njihovu optičku funkciju pomoću *Tauc-Lorentz* modela. Spektri realnog i imaginarnog dela pseudodielektrične funkcije ugljeničnih nanotuba na supstratu od silicijuma takođe nose bitne informacije o energetskim prelazima unutar strukture, ali za njihovu interpretaciju potrebna je složenija analiza. Mogućnost korišćenja spektroskopske elipsometrije u izučavanju optičkih osobina nanomaterijala otvara put novim otkrićima u ovoj oblasti.

Zahvalnost

Ovaj rad je finansiran od strane Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije, projekat br. 141047: Fizika niskodimenzionih i nanometarskih struktura i materijala i evropskog FP7 projekta: Nanocharm.

LITERATURA

- [1] G. Cao, *Nanostructures and Nanomaterials*, Imperial College Press, London, 1966.
- [2] M. Losurdo, *Thin Solid Films* **455–456** (2004) 301–312.
- [3] H.G. Tompkins, E.A. Irene, *Handbook of Ellipsometry*, William Andrew, New York, USA, 1996, p. 110.
- [4] G.E. Jellison, Jr., *Appl. Opt.* **30** (1991) 3354–3360.
- [5] G.E. Jellison, Jr., *Thin Solid Films* **234** (1993) 416–422.
- [6] R.M.A. Azzam, N.M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, 1987, p. 283.
- [7] D.E. Aspnes, *Thin Solid Films* **89** (1982) 249–262.
- [8] G.E. Jellison, Jr., F.A. Modine, *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 371.
- [9] G.E. Jellison, Jr., F.A. Modine, *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 2137.
- [10] P. Patsalas, S. Logothetidis, L. Sygellou, S. Kennou, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 035104.
- [11] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Phys. Stat. Sol.* **15** (1966) 627–637.

SUMMARY

CHARACTERISATION OF NANODIMENSIONAL STRUCTURES USING SPECTROSCOPIC ELLIPSOMETRY

Milka M. Mirić, Marko B. Radović, Radoš B. Gajić, Zorana D. Dohčević-Mitrović, Zoran V. Popović

Center for Solid State Physics and New Materials, Institute of Physics, Pregrevica 118, 11080 Belgrade, Serbia

(Scientific paper)

In this paper, using spectroscopic ellipsometry we studied the optical properties of thin films, nanocrystals and carbon nanotubes in UV-VIS-NIR range. With a three-phase model, we calculated the thickness of the SiO₂ film on a silicon substrate. Using the model for multilayer structure together with the Bruggeman effective medium approximation we determined the existence of roughness on a glass substrate and we calculated the thickness of that layer. We also determined the thicknesses of 12 layers, Si₃N₄ i SiO₂ deposited alternately on a glass substrate. The dielectric function of CeO₂ nanocrystal was modeled using the Tauc-Lorentz model and we calculated the value of the energy gap for this material. By analyzing the ellipsometry spectra for the carbon nanotube layer on the silicon substrate, we measured the real and imaginary part of its dielectric function.

Ključne reči: Nanomaterijali • Optičke osobine • Spektroskopska elipsometrija

Key words: Nanomaterials • Optical properties • Spectroscopic ellipsometry