Pokročilé disperzní modely v optice tenkých vrstev

Lekce 4: Univerzální disperzní model amorfních pevných látek – aplikace na elipsometrická a spektrofotometrická měření HfO_2 vrstvy v rozsahu 0.0086-10.8 eV

Daniel Franta

Ústav fyzikální elektroniky, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita

jaro 2014

Obsah

1 Oblast použitelnosti modelu

2 Sumační pravidlo

3 Experiment: odezva od elektronů – elipsometrie NIR–VUV

4 Experiment: odezva od fononů – propustnost FIR–NIR

5 Experiment: odrazivost UV–VUV

6 Shrnutí

Oblast použitelnosti modelu

- Model je navržen tak aby popsal dielektrickou funkci libovolné amorfní pevné látky na základě našeho nového konceptu publikovaného v Thin Solid Films. [1] [2] [3] [4] [5]
- Lze použít pro popis libovolné neuspořádané látky, jako jsou polykrystaly a kapaliny. Všude kde je možný popis dielektrické odezvy pomocí středních polí (dielektrická funkce).
- Správný název by tedy měl znít *Univerzální disperzní model neuspořádaných kondenzovaných látek*
- Popisovaný model lze dokonce použít i pro uspořádané látky včetně monokrystalů, ale není to moc efektivní. Použití je mnohem efektivnější, než použití klasických modelů (DHO, Drude model).
- V této přednášce budeme model demonstrovat na optické charakterizaci HfO_2 vrstvy deponované na oboustranně leštěném křemíku.

---

[1] D. Franta, D. Nečas, L. Zajíčková, Application of Thomas–Reiche–Kuhn sum rule to construction of advanced dispersion models, Thin Solid Films 534 (2013) 432–441

[2] D. Franta, D. Nečas, L. Zajíčková, I. Ohlídal, J. Stuchlík, D. Chvostová, Application of Sum Rule to the Dispersion Model of Hydrogenated Amorphous Silicon, Thin Solid Films 539 (2013) 233–244

[3] D. Franta, D. Nečas, L. Zajíčková, I. Ohlídal, J. Stuchlík, Advanced modeling for optical characterization of amorphous hydrogenated silicon films, Thin Solid Films 541 (2013) 12–16

[4] D. Franta, D. Nečas, L. Zajíčková, I. Ohlídal, Broadening of dielectric response and sum rule conservation, Thin Solid Films (in print)

[5] D. Franta, D. Nečas, L. Zajíčková, I. Ohlídal, Utilization of the Sum Rule for Construction of Advanced Dispersion Model of Crystalline Silicon Containing Interstitial Oxygen, Thin Solid Films (in print)

Obsah

1 Oblast použitelnosti modelu

2 Sumační pravidlo

3 Experiment: odezva od elektronů – elipsometrie NIR–VUV

4 Experiment: odezva od fononů – propustnost FIR–NIR

5 Experiment: odrazivost UV–VUV

6 Shrnutí

Sumační pravidlo

Sumační pravidlo svazuje hustotu látky s dielektrickou odezvou:

$$\rho = 9680\,\mathrm{kg/m^3} \quad \Longrightarrow \quad N = \int_0^\infty F(E)\,dE = n_e N_a \mathcal{U} = \frac{72 + 2\cdot 8}{3}\,180{\cdot}1.000231 = 5280\,\mathrm{eV^2}$$

- N celková síla přechodů (total transition strength)
- $F(E) \approx \varepsilon_i(E)E$ je funkce síly přechodů (transition strength function)
- n_e průměrný počet elektronů na atom
- N_a parametr hustoty (density parameter); $N_a = \mathcal{M}\mathcal{N}_a$
- $\mathcal{U}$ korekce příspěvku od jader

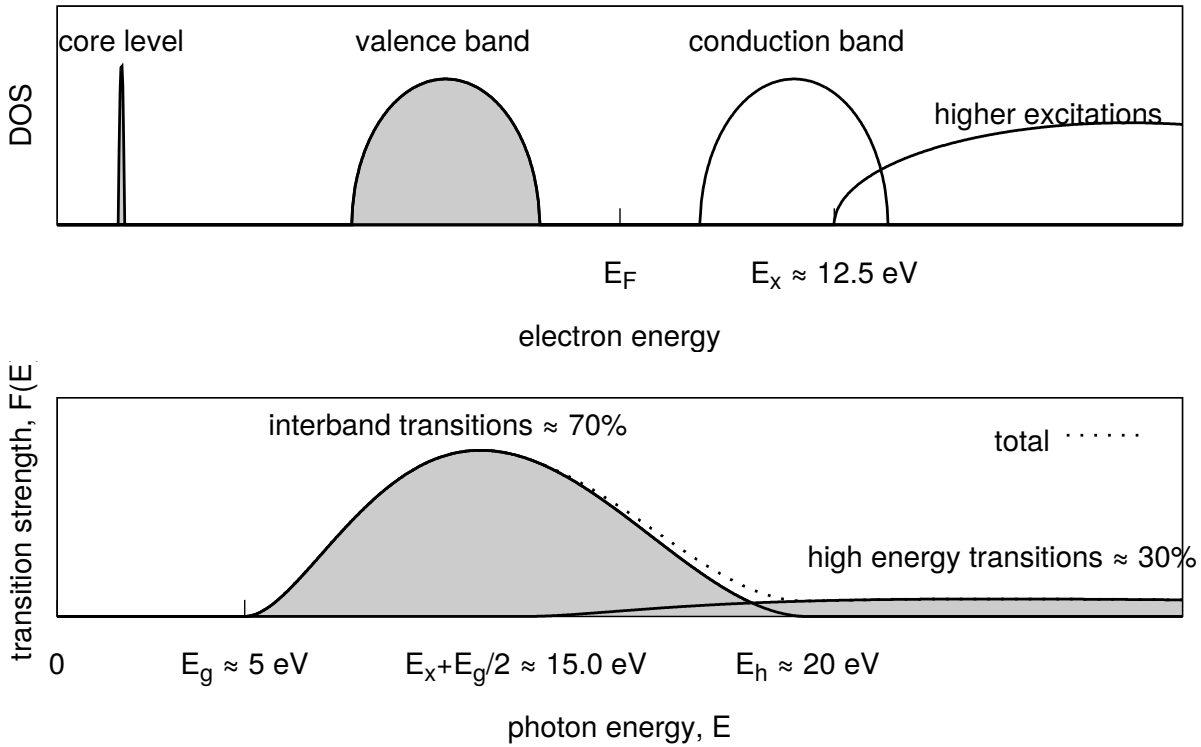
Většina sumy N má původ v excitacích elektronů, od jader je jen 2.31×10^{-4}N. Přechody od jaderných elektronů jsou nám optickými metodami běžně nedostupné a mají jen malý vliv na dielektrickou funkci v UV-VIS spektrálním oboru.

8 el.	$Hf - 4f_{7/2}$	-14.2 eV
6 el.	$Hf - 4f_{5/2}$	-15.9 eV
2 el.	$O - 2s$	-22 eV

Elektronová odezva

V případě univerzálního modelu místo N_a používáme jako fitovací parametr N, tedy celkovou sumu. V případě zanedbání excitací jaderných elektronů odpovídá excitacím valenčních elektronů. Pro HfO_2 má hodnotu:

$$N \approx N_{ve} \approx n_{ve} N_a = \frac{4 + 2 \cdot 6}{3} 180 = 5.33 \cdot 180 = 960\,\mathrm{eV}^2$$



Obsah

1 Oblast použitelnosti modelu

2 Sumační pravidlo

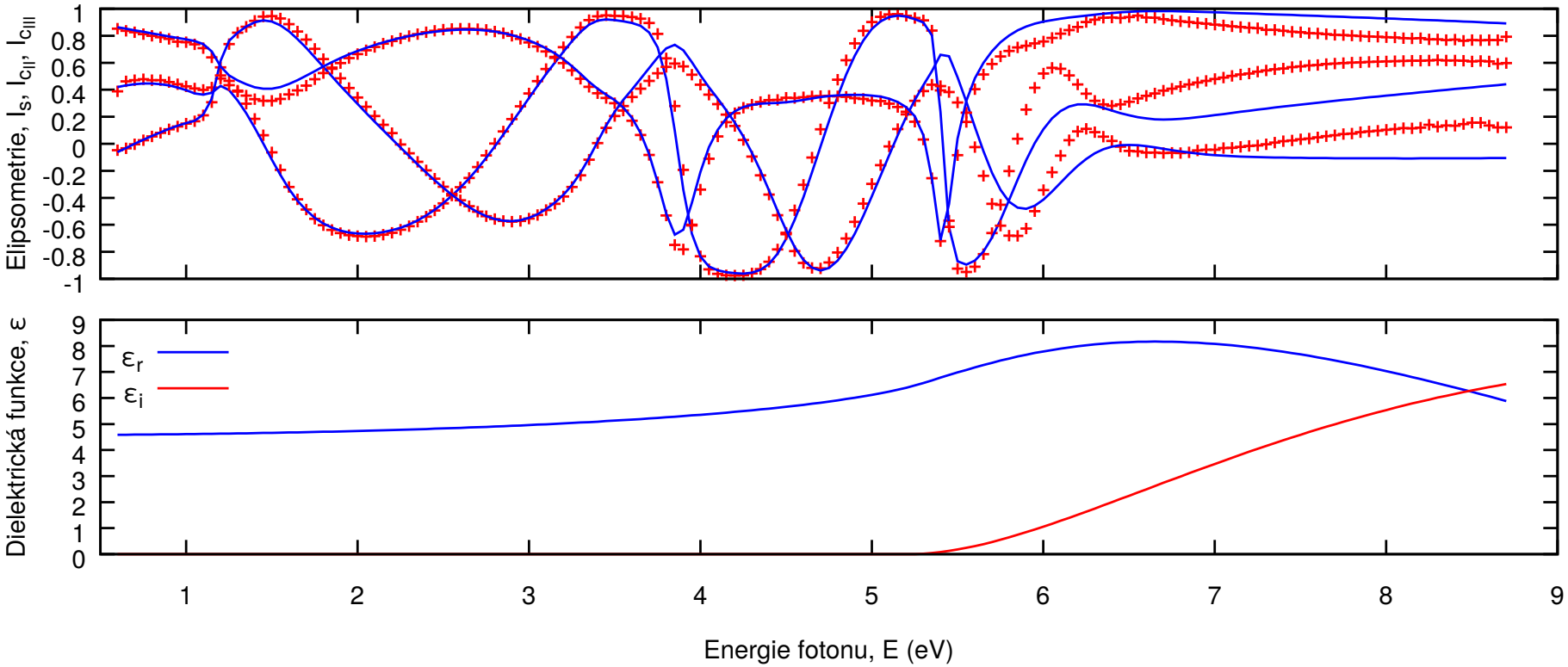
3 Experiment: odezva od elektronů – elipsometrie NIR–VUV

4 Experiment: odezva od fononů – propustnost FIR–NIR

5 Experiment: odrazivost UV–VUV

6 Shrnutí

Experiment: odezva od elektronů – fit #1



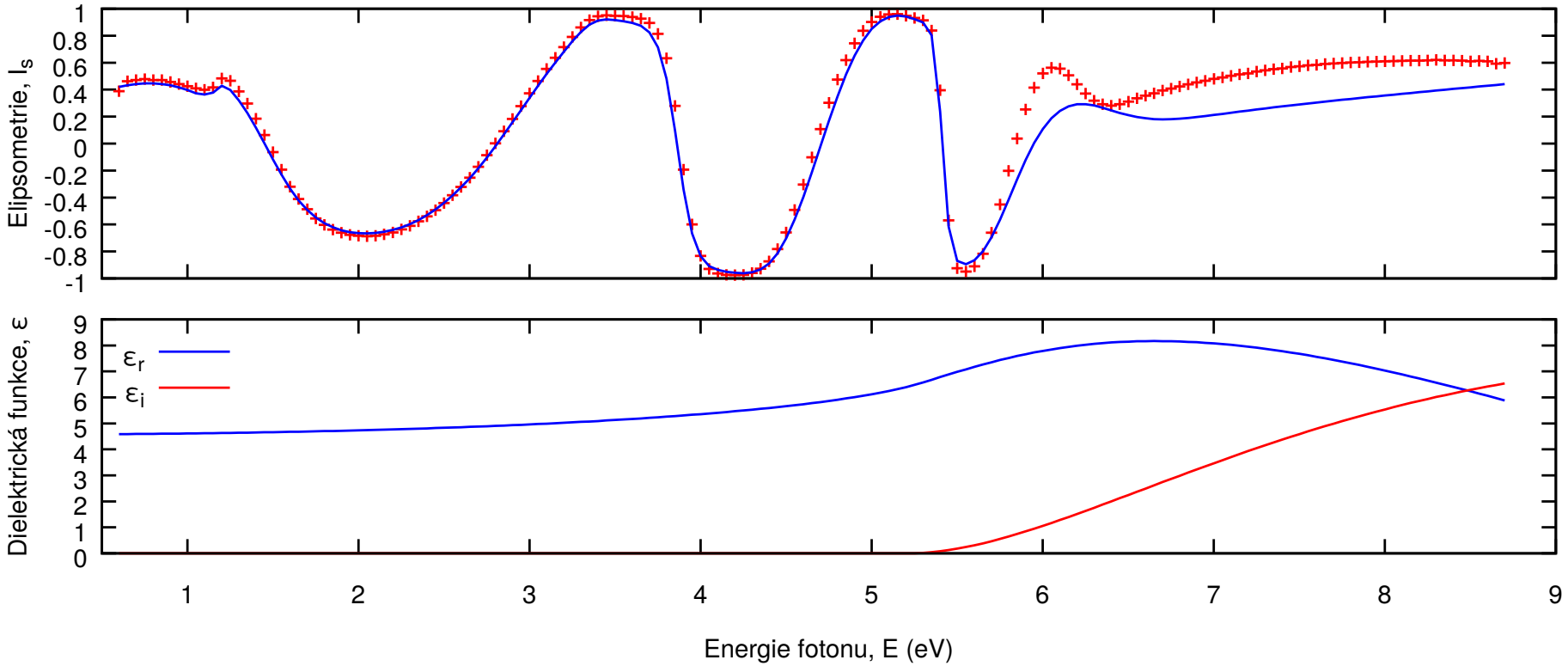
Dielektrická odezva od valenčních elektronů vrstvy je v rámci našeho modelu popsána 5 základními disperzními parametry a tloušťkou (2 nm SiO_2 přechodová vrstva, 0.38 mm c-Si)

volné: $E_g = 5.21\,\text{eV}$, $E_h = 20.5\,\text{eV}$, $d_f = 108\,\text{nm}$

fixováno: $N = 960\,\text{eV}^2$, $E_x = 12.5\,\text{eV}$, $\alpha_x = 0.3$

kvalita fitu: χ_E: 26.1

Experiment: odezva od elektronů – fit #1



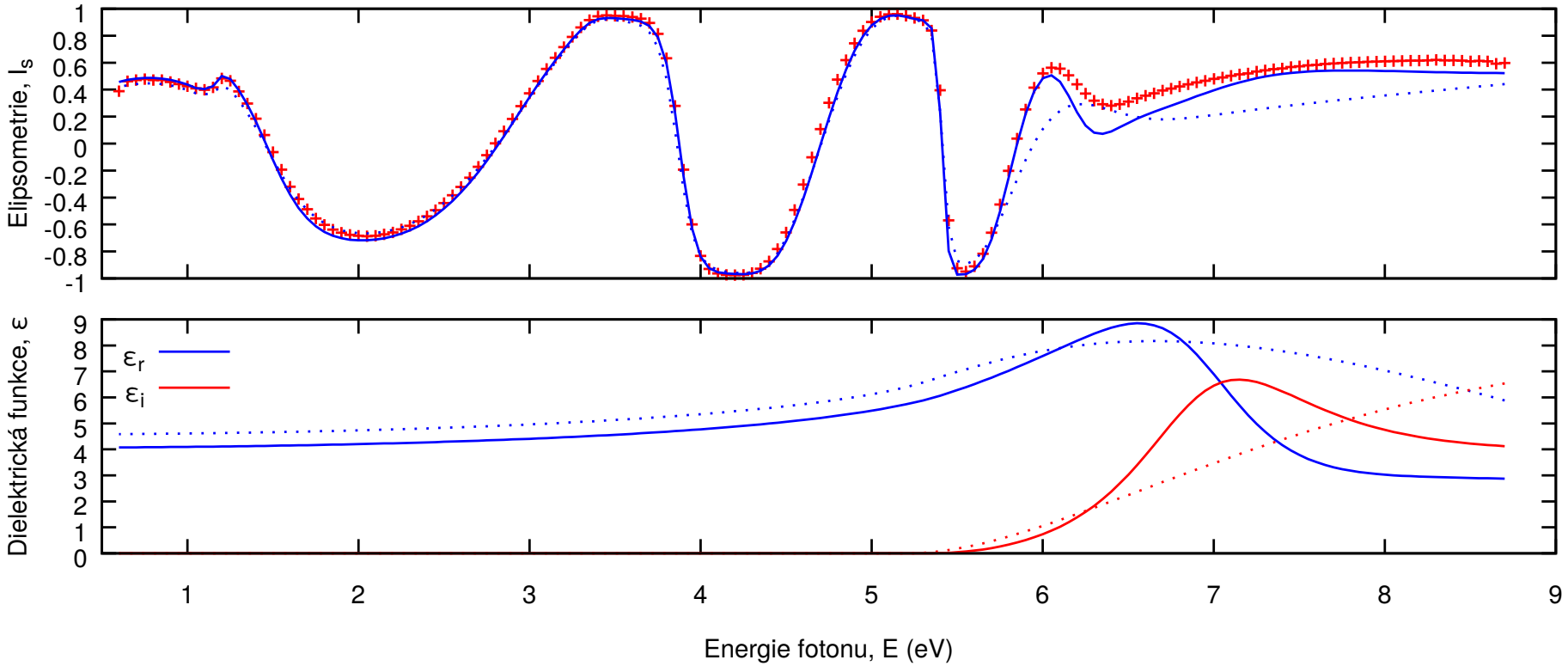
Dielektrická odezva od valenčních elektronů vrstvy je v rámci našeho modelu popsána 5 základními disperzními parametry a tloušťkou (2 nm SiO_2 přechodová vrstva, 0.38 mm c-Si)

volné: $E_g = 5.21\,\text{eV}$, $E_h = 20.5\,\text{eV}$, $d_f = 108\,\text{nm}$

fixováno: $N = 960\,\text{eV}^2$, $E_x = 12.5\,\text{eV}$, $\alpha_x = 0.3$

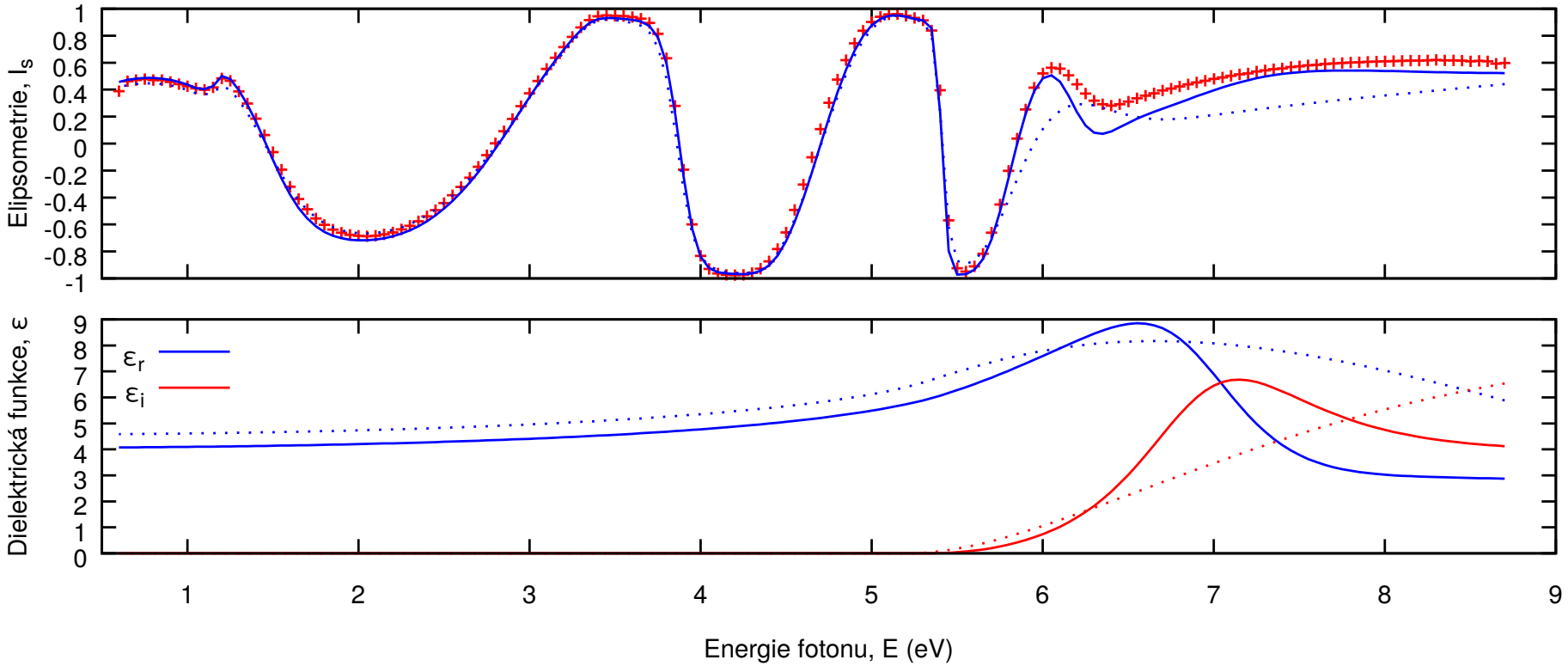
kvalita fitu: χ_E: 26.1 (špatně nafitovaná oblast $E > E_g$)

Experiment: odezva od elektronů – fit #2



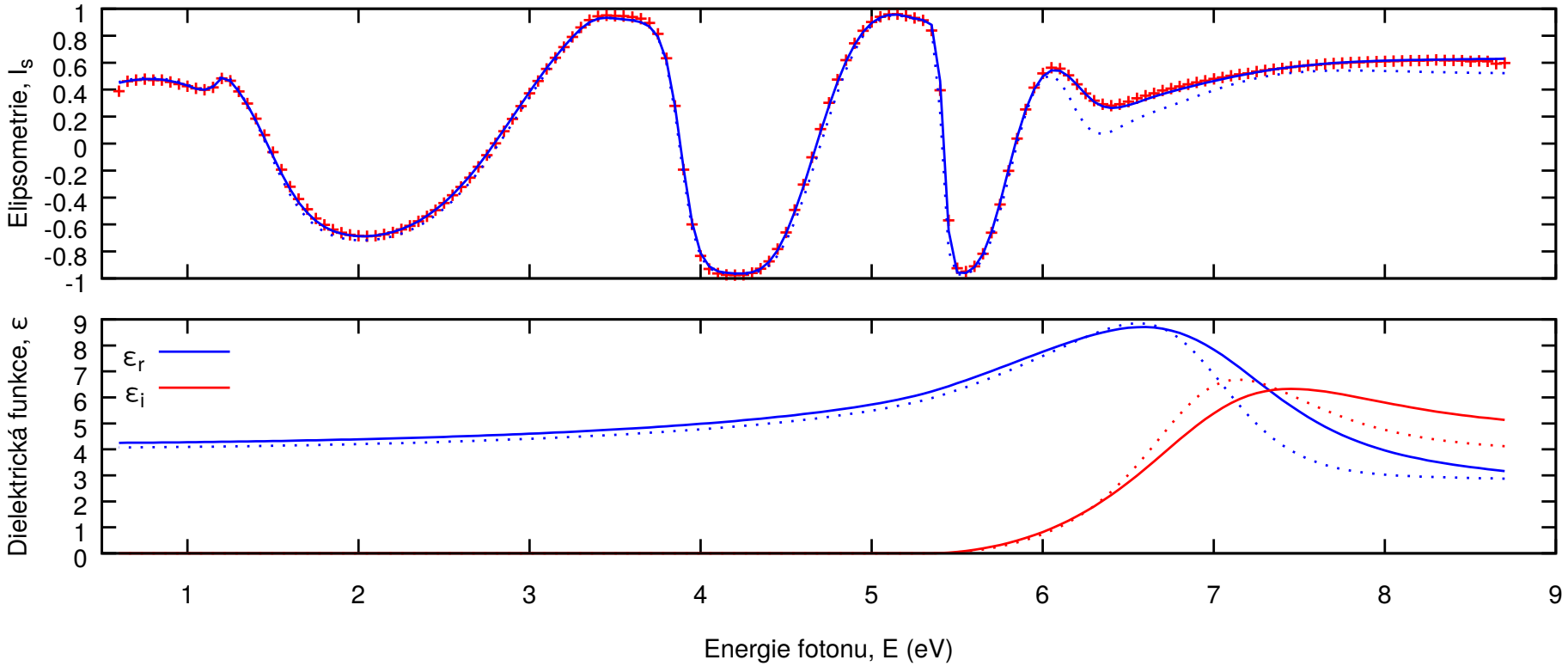
volné“ $E_g = 5.33\,\text{eV}$, $E_h = 27.4\,\text{eV}$, $d_f = 115.8\,\text{nm}$ + exciton na 7 eV
fixováno: $N = 960\,\text{eV}^2$, $E_x = 12.5\,\text{eV}$, $\alpha_x = 0.3$
kvalita fitu: χ_E: 26.1 $\rightarrow$ 10.9

Experiment: odezva od elektronů – fit #2



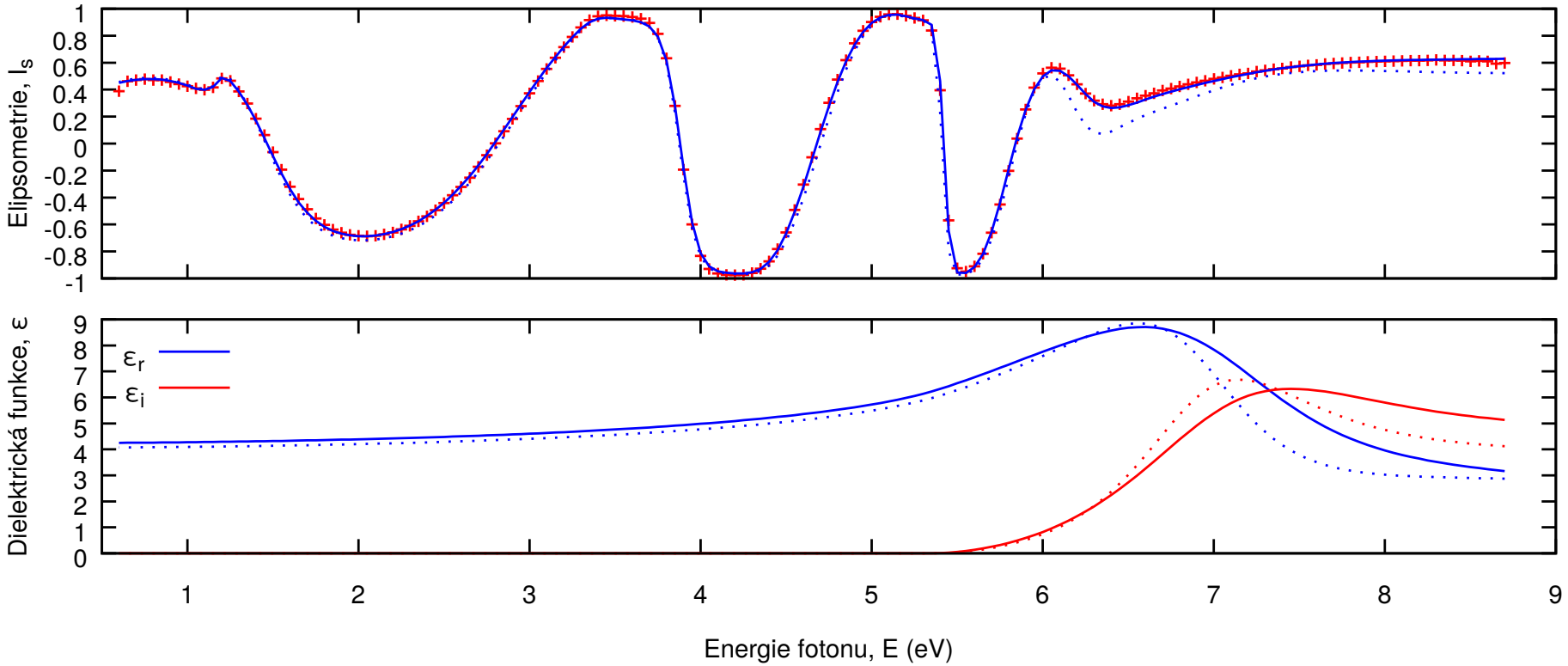
volné“ $E_g = 5.33\,\text{eV}$, $E_h = 27.4\,\text{eV}$, $d_f = 115.8\,\text{nm}$ + exciton na 7 eV
fixováno: $N = 960\,\text{eV}^2$, $E_x = 12.5\,\text{eV}$, $\alpha_x = 0.3$
kvalita fitu: χ_E: 26.1 $\rightarrow$ 10.9
oblast $E > E_g$ nelze zlepšit na třídě KK konzistentních modelů (chybí drsnost)

Experiment: odezva od elektronů – fit #3



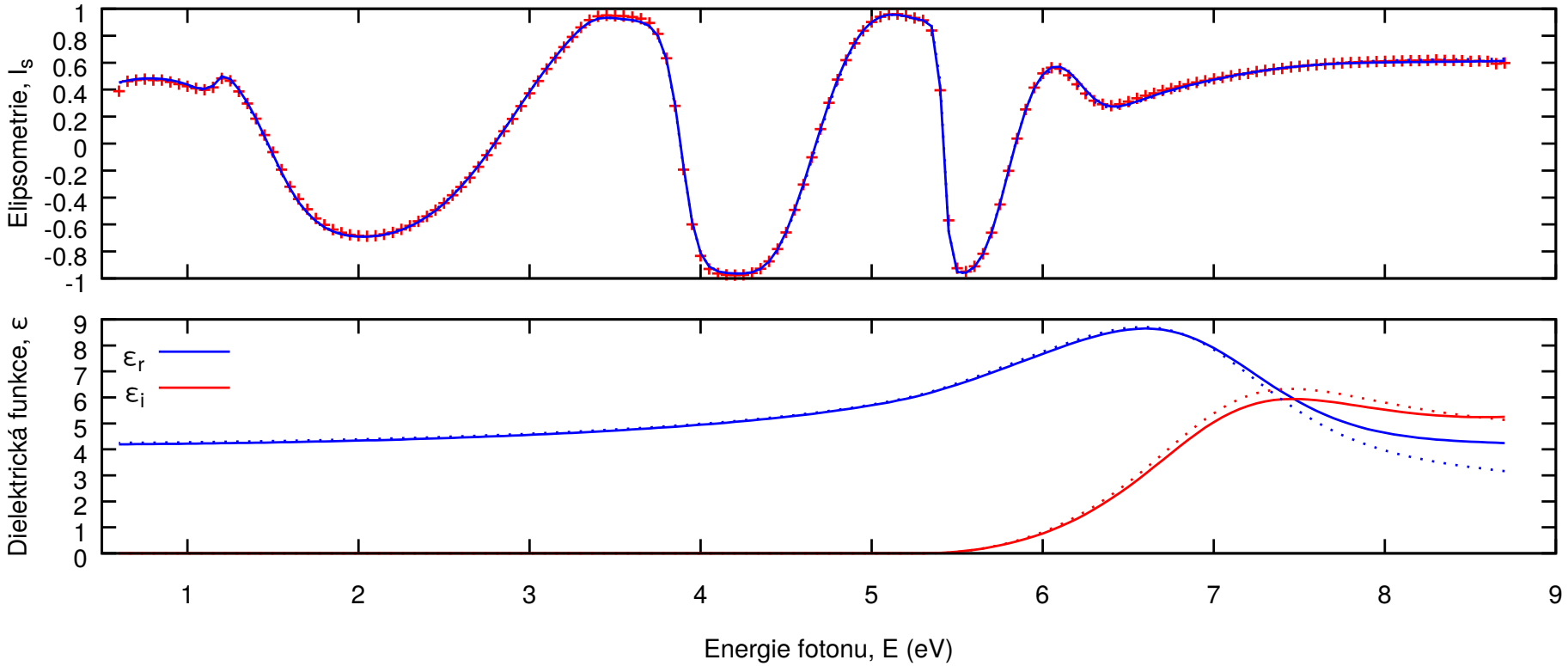
volné: $E_g = 5.32\,\text{eV}$, $E_h = 25.6\,\text{eV}$, $d_f = 112.7\,\text{nm}$ + exciton na 7 eV
+ drsnost ($\sigma/\tau = 1.6/3.6$ nm)
fixováno: $N = 960\,\text{eV}^2$, $E_x = 12.5\,\text{eV}$, $\alpha_x = 0.3$
kvalita fitu: χ_E: 26.1 $\rightarrow$ 10.9 $\rightarrow$ 4.07

Experiment: odezva od elektronů – fit #3



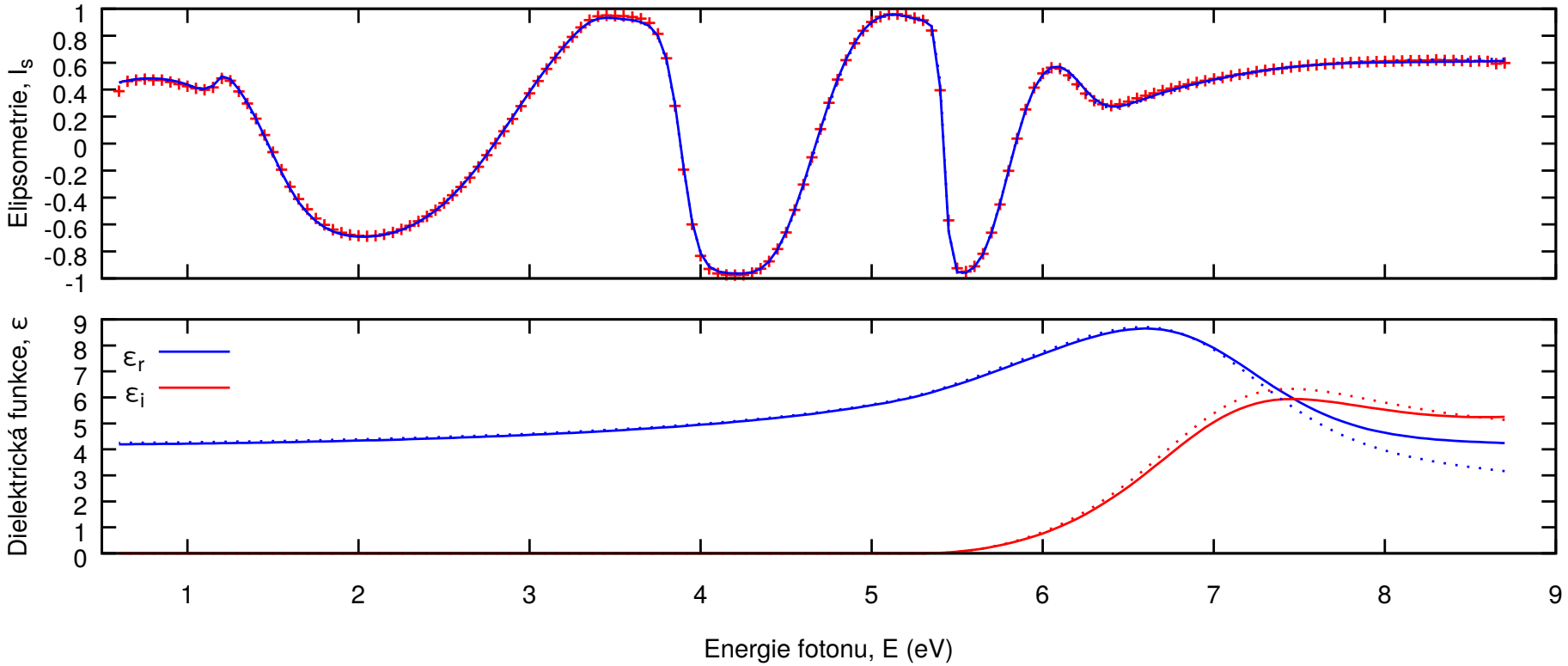
volné: $E_g = 5.32\,\text{eV}$, $E_h = 25.6\,\text{eV}$, $d_f = 112.7\,\text{nm}$ + exciton na 7 eV
+ drsnost ($\sigma/\tau = 1.6/3.6$ nm)
fixováno: $N = 960\,\text{eV}^2$, $E_x = 12.5\,\text{eV}$, $\alpha_x = 0.3$
kvalita fitu: χ_E: 26.1 $\rightarrow$ 10.9 $\rightarrow$ 4.07
E_h poměrně vysoké

Experiment: odezva od elektronů – fit #4



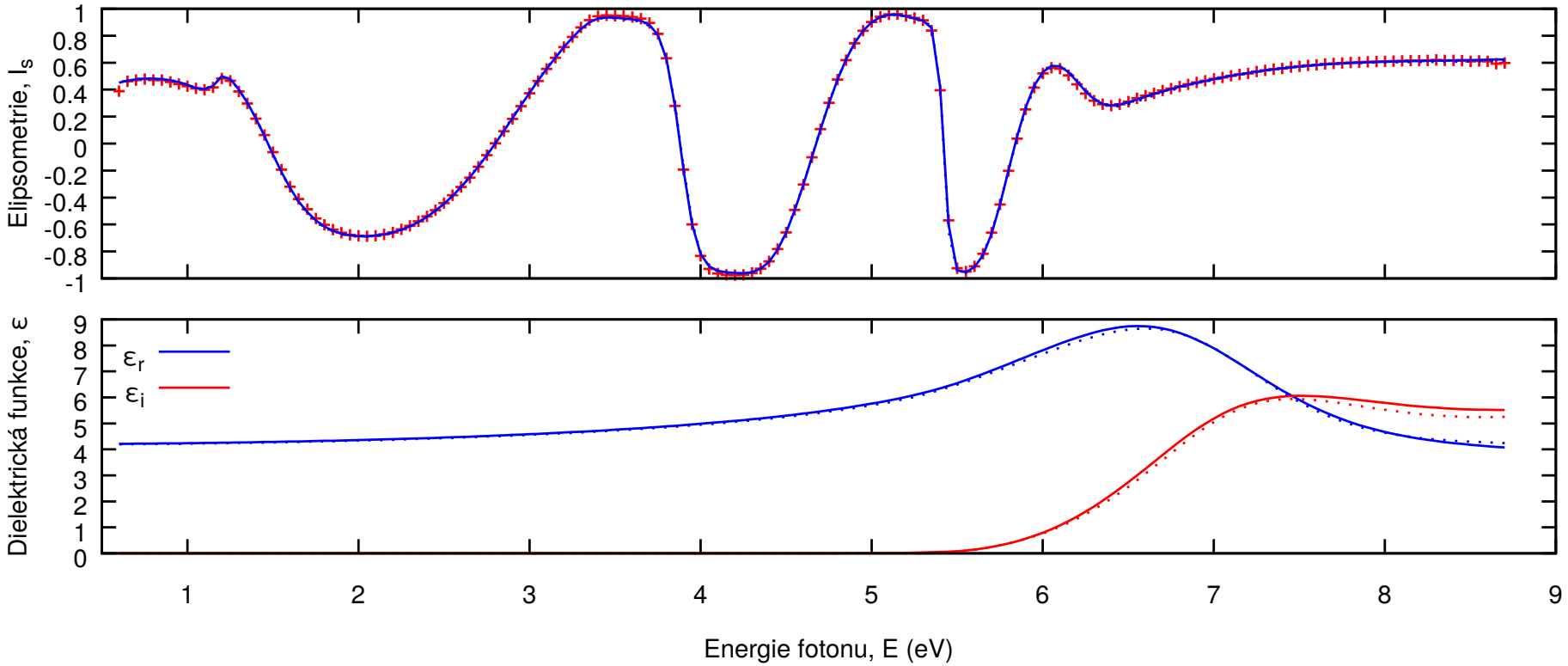
volné: $E_g = 5.27\,\text{eV}$, $N = 764\,\text{eV}^2$, $d_f = 113.3\,\text{nm}$ + 2 excitony na 7 a 12 eV + drsnost
fixováno: $E_h = 20\,\text{eV}$, $E_x = 12.5\,\text{eV}$, $\alpha_x = 0.3$
kvalita fitu: χ_E: $26.1 \rightarrow 10.9 \rightarrow 4.07 \rightarrow 3.51$

Experiment: odezva od elektronů – fit #4



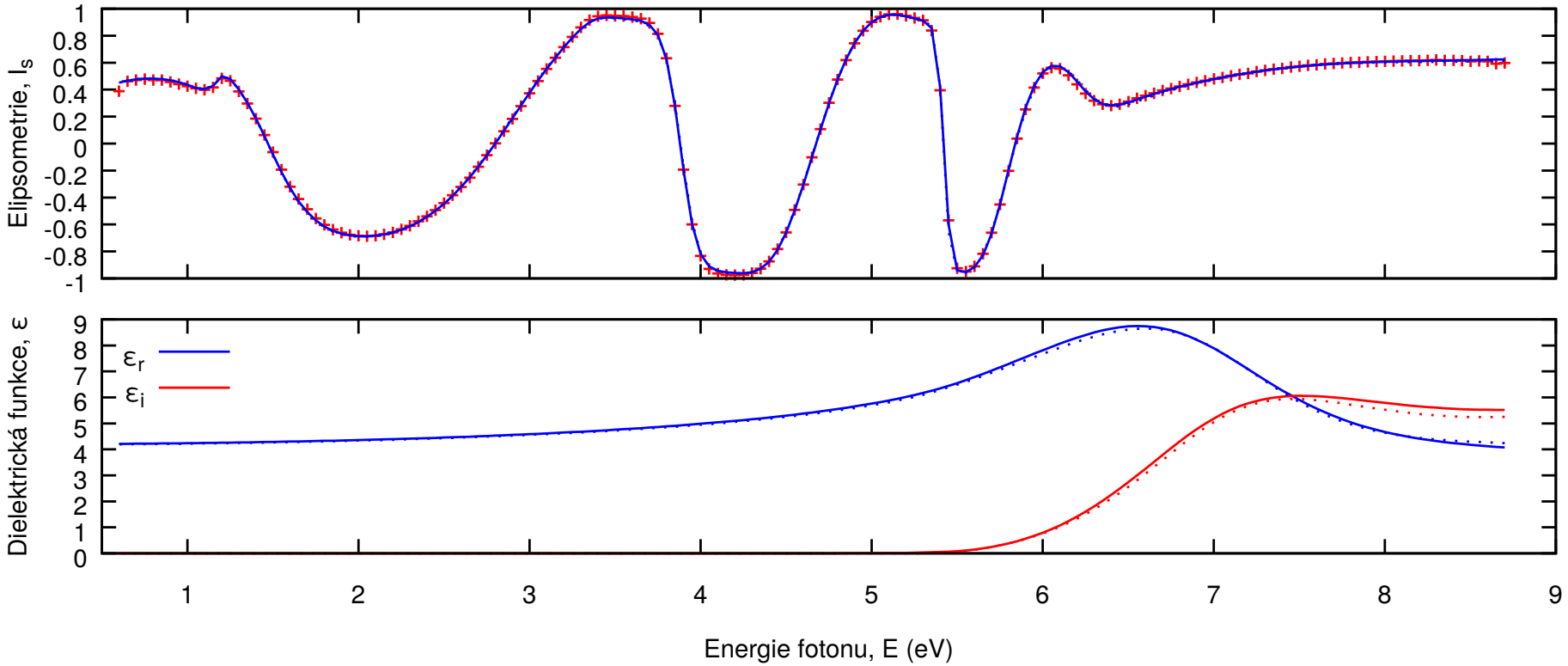
volné: $E_g = 5.27\,\text{eV}$, $N = 764\,\text{eV}^2$, $d_f = 113.3\,\text{nm}$ + 2 excitony na 7 a 12 eV + drsnost
fixováno: $E_h = 20\,\text{eV}$, $E_x = 12.5\,\text{eV}$, $\alpha_x = 0.3$
kvalita fitu: χ_E: $26.1 \rightarrow 10.9 \rightarrow 4.07 \rightarrow 3.51$
Dá se zlepšit transparentní oblast? Oblast zakázaných energií.

Experiment: odezva od elektronů – fit #5



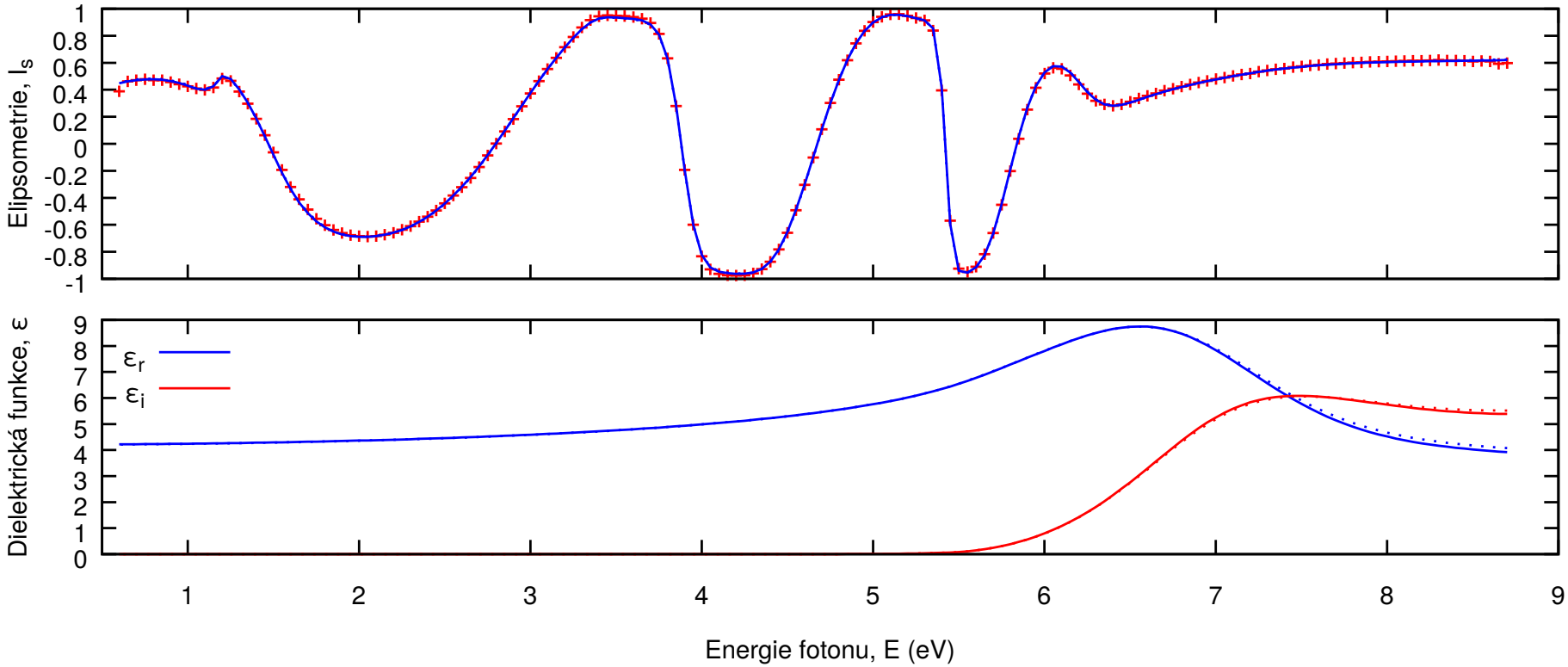
volné: $E_g = 5.43\,\text{eV}$, $N = 750\,\text{eV}^2$, $d_f = 111.8\,\text{nm}$ + 2 excitony na 7 a 12 eV + drsnost +
Urbachův tail $E_u = 220\,\text{meV}$, $\alpha_u = 0.035$, transition layer 3.1 nm
fixováno: $E_h = 20\,\text{eV}$, $E_x = 12.5\,\text{eV}$, $\alpha_x = 0.3$
kvalita fitu: χ_E: 26.1 $\rightarrow$ 10.9 $\rightarrow$ 4.07 $\rightarrow$ 3.51 $\rightarrow$ 2.86

Experiment: odezva od elektronů – fit #5



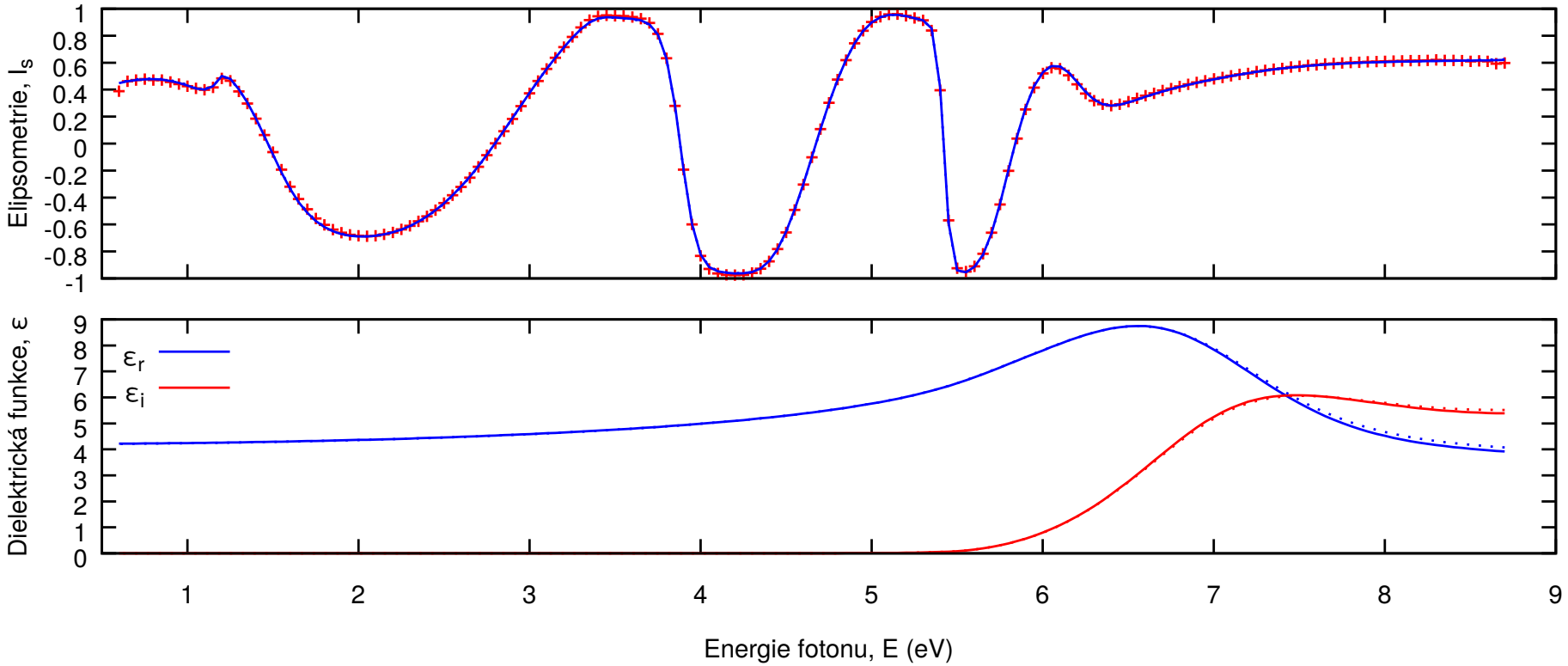
volné: $E_g = 5.43\,\text{eV}$, $N = 750\,\text{eV}^2$, $d_f = 111.8\,\text{nm}$ + 2 excitony na 7 a 12 eV + drsnost +
Urbachův tail $E_u = 220\,\text{meV}$, $\alpha_u = 0.035$, transition layer 3.1 nm
fixováno: $E_h = 20\,\text{eV}$, $E_x = 12.5\,\text{eV}$, $\alpha_x = 0.3$
kvalita fitu: χ_E: 26.1 $\rightarrow$ 10.9 $\rightarrow$ 4.07 $\rightarrow$ 3.51 $\rightarrow$ 2.86 Co úhel dopadu?

Experiment: odezva od elektronů – fit #6



volné: $E_g = 5.44\,\text{eV}$, $N = 767\,\text{eV}^2$, $d_f = 112.0\,\text{nm}$ + 2 excitony na 7 a 12 eV + drsnost + Urbachův tail, transition layer 2.9 nm, úhel dopadu $70^\circ \rightarrow 69.8^\circ$
fixováno: $E_h = 20\,\text{eV}$, $E_x = 12.5\,\text{eV}$, $\alpha_x = 0.3$
kvalita fitu: χ_E: 26.1 $\rightarrow$ 10.9 $\rightarrow$ 4.07 $\rightarrow$ 3.51 $\rightarrow$ 2.86 $\rightarrow$ 2.40

Experiment: odezva od elektronů – fit #6



volné: $E_g = 5.44\,\text{eV}$, $N = 767\,\text{eV}^2$, $d_f = 112.0\,\text{nm}$ + 2 excitony na 7 a 12 eV + drsnost + Urbachův tail, transition layer 2.9 nm, úhel dopadu $70^\circ \rightarrow 69.8^\circ$
fixováno: $E_h = 20\,\text{eV}$, $E_x = 12.5\,\text{eV}$, $\alpha_x = 0.3$
kvalita fitu: χ_E: $26.1 \rightarrow 10.9 \rightarrow 4.07 \rightarrow 3.51 \rightarrow 2.86 \rightarrow 2.40$ minimální hodnota ≈ 2

Obsah

1 Oblast použitelnosti modelu

2 Sumační pravidlo

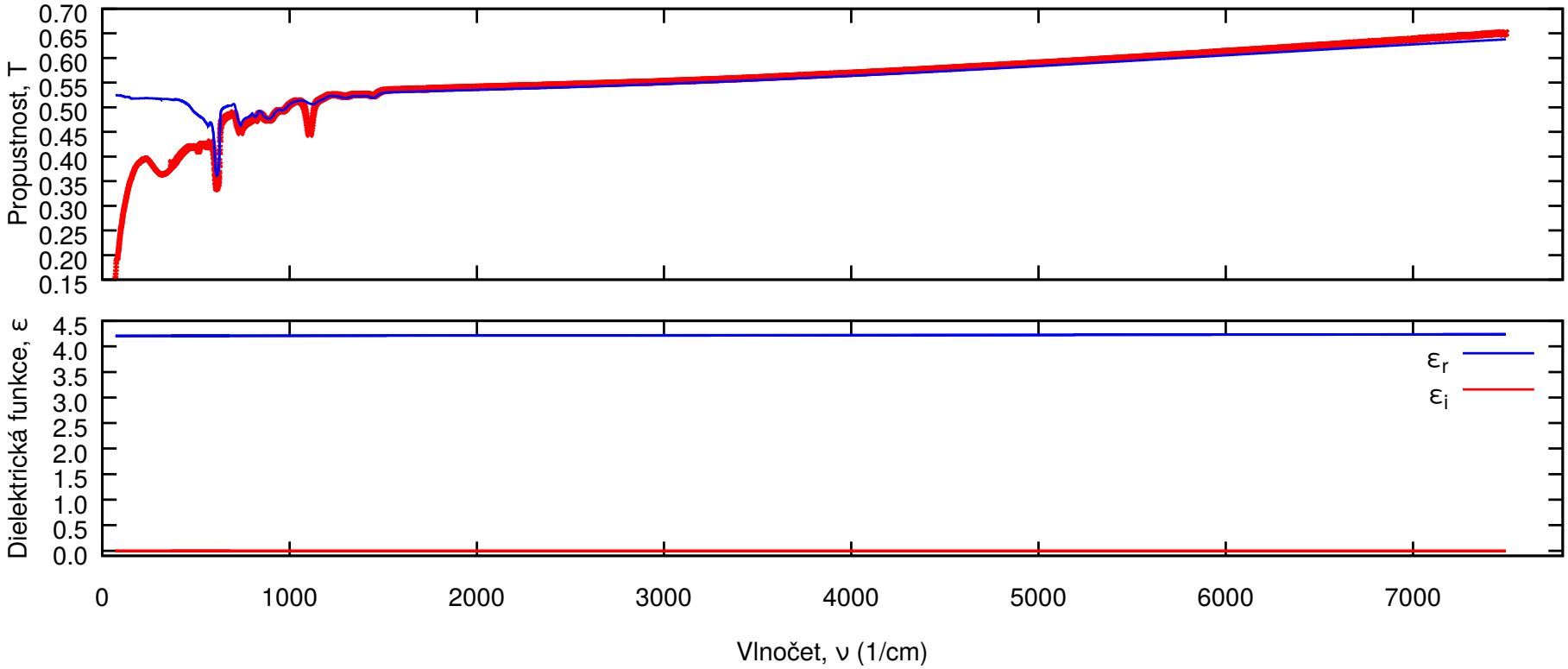
3 Experiment: odezva od elektronů – elipsometrie NIR–VUV

4 Experiment: odezva od fononů – propustnost FIR–NIR

5 Experiment: odrazivost UV–VUV

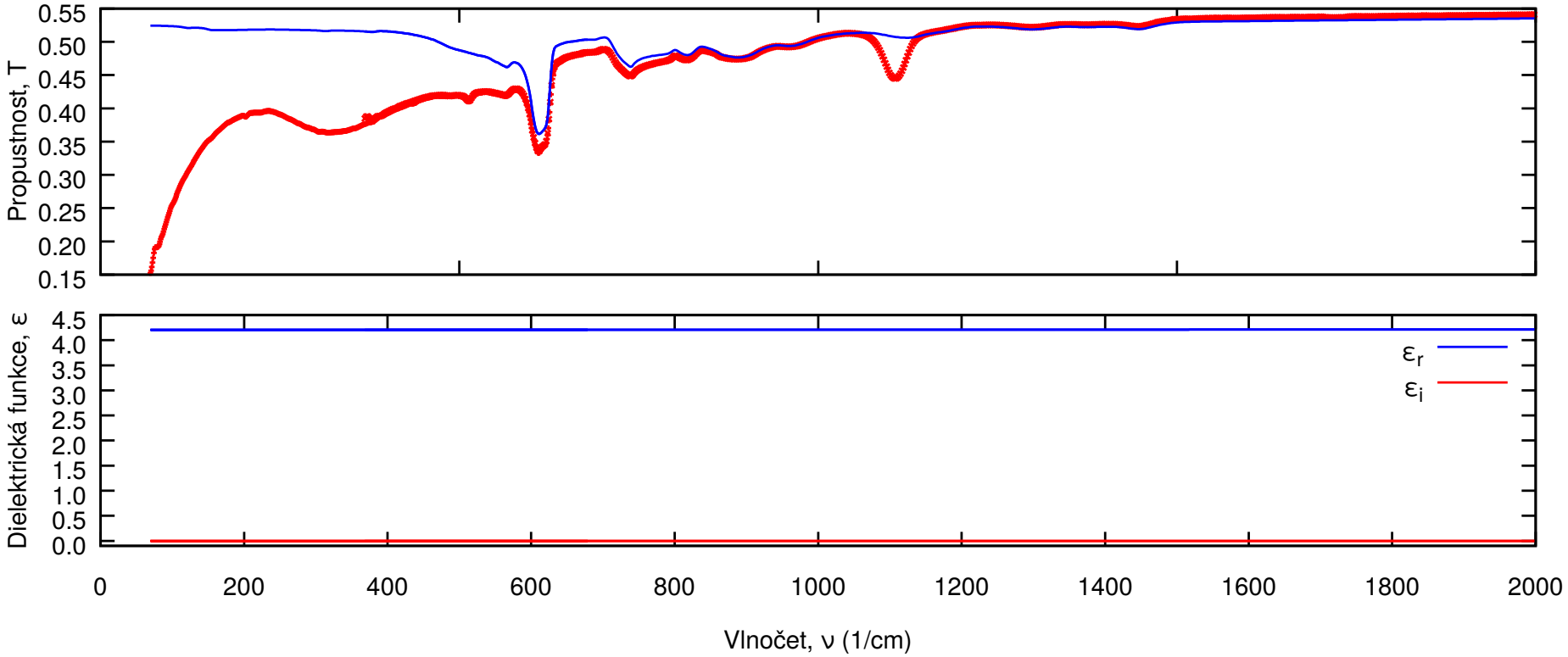
6 Shrnutí

Experiment: odezva od fononů



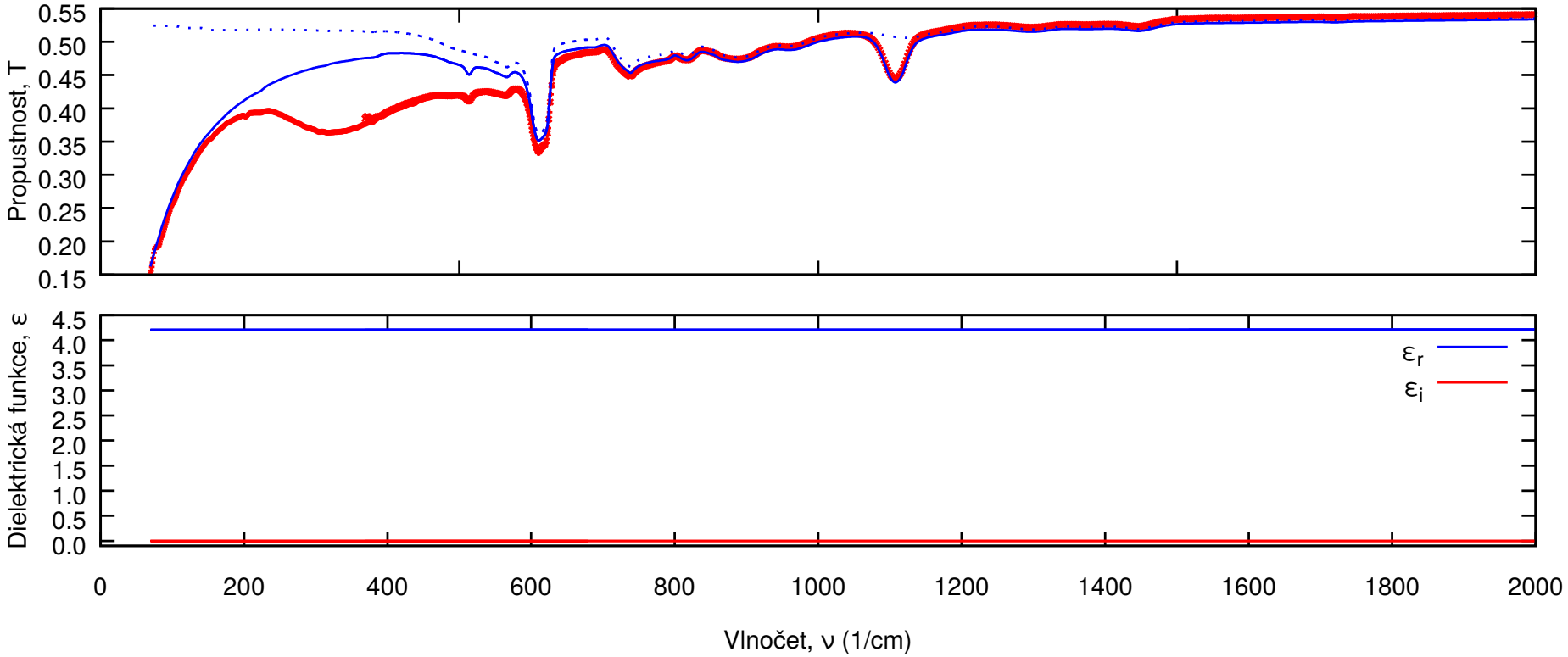
Použijeme stejné parametry jako ve Fitu #6 (nad 1200 cm^{-1} propustnost sedí pěkně).

Experiment: odezva od fononů



Použijeme stejné parametry jako ve Fitu #6 (nad 1200 cm^{-1} propustnost sedí pěkně).

Experiment: odezva od fononů



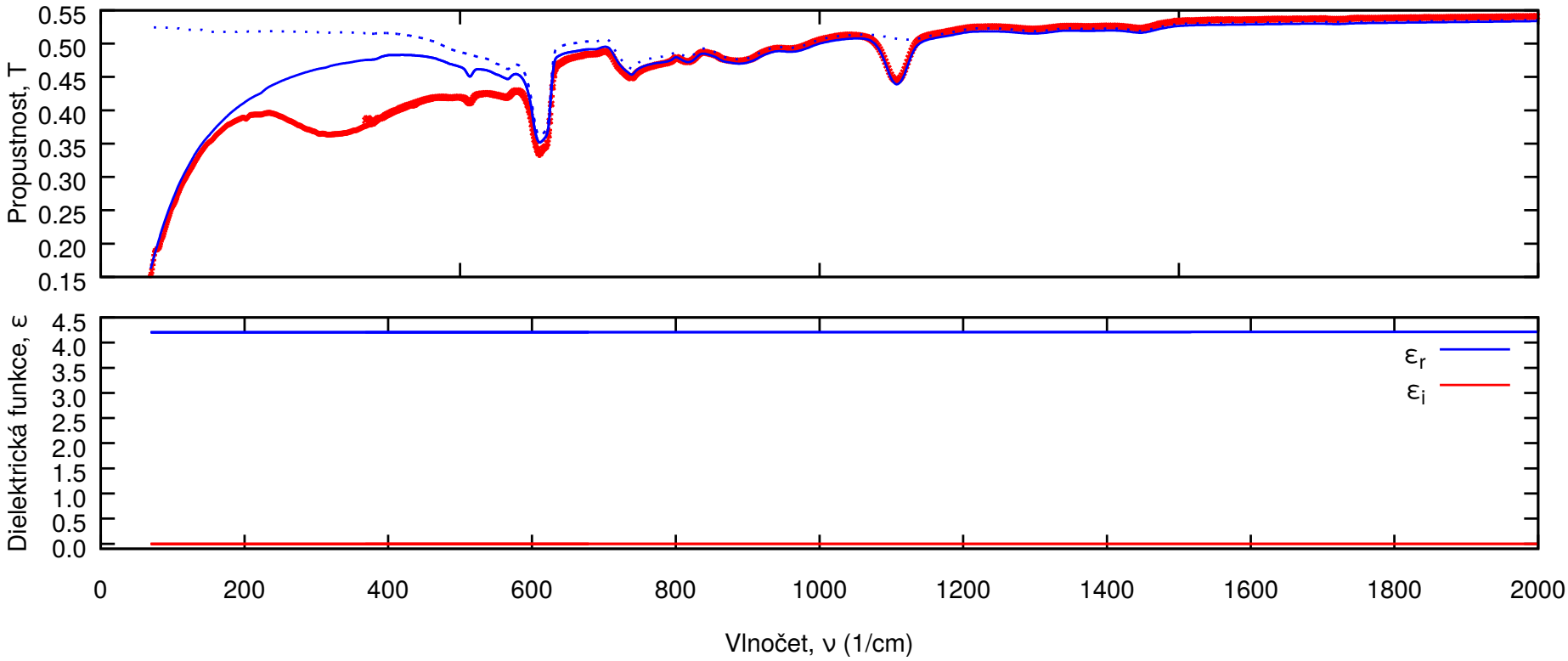
Použijeme stejné parametry jako ve Fitu #6 (nad 1200 cm^{-1} propustnost sedí pěkně).

Je nutné změnit parametry substrátu.

$f_O = 20$ ppm (typická hodnota pro Czochralski křemík),

$f_P = 0.7$ ppm (odpovídá přibližně koncentraci fosforu v Si26: 0.48 Ωcm)

Experiment: odezva od fononů



Použijeme stejné parametry jako ve Fitu #6 (nad 1200 cm^{-1} propustnost sedí pěkně).

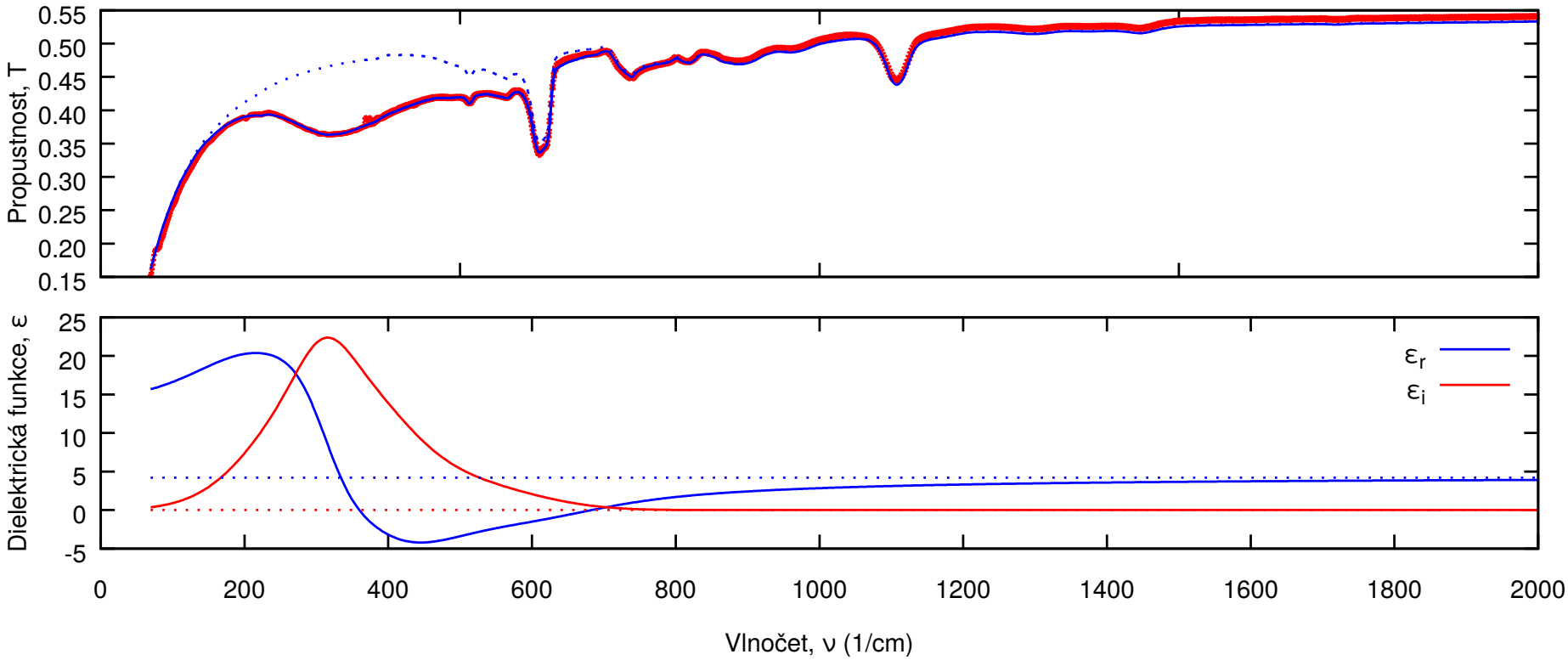
Je nutné změnit parametry substrátu.

$f_O = 20$ ppm (typická hodnota pro Czochralski křemík),

$f_P = 0.7$ ppm (odpovídá přibližně koncentraci fosforu v Si26: 0.48 Ωcm)

Propustnost nesedí pouze v oblasti 200–700 cm^{-1}, tj. v oblasti jednofononové absorpce HfO_2.

Experiment: odezva od fononů – fit #7



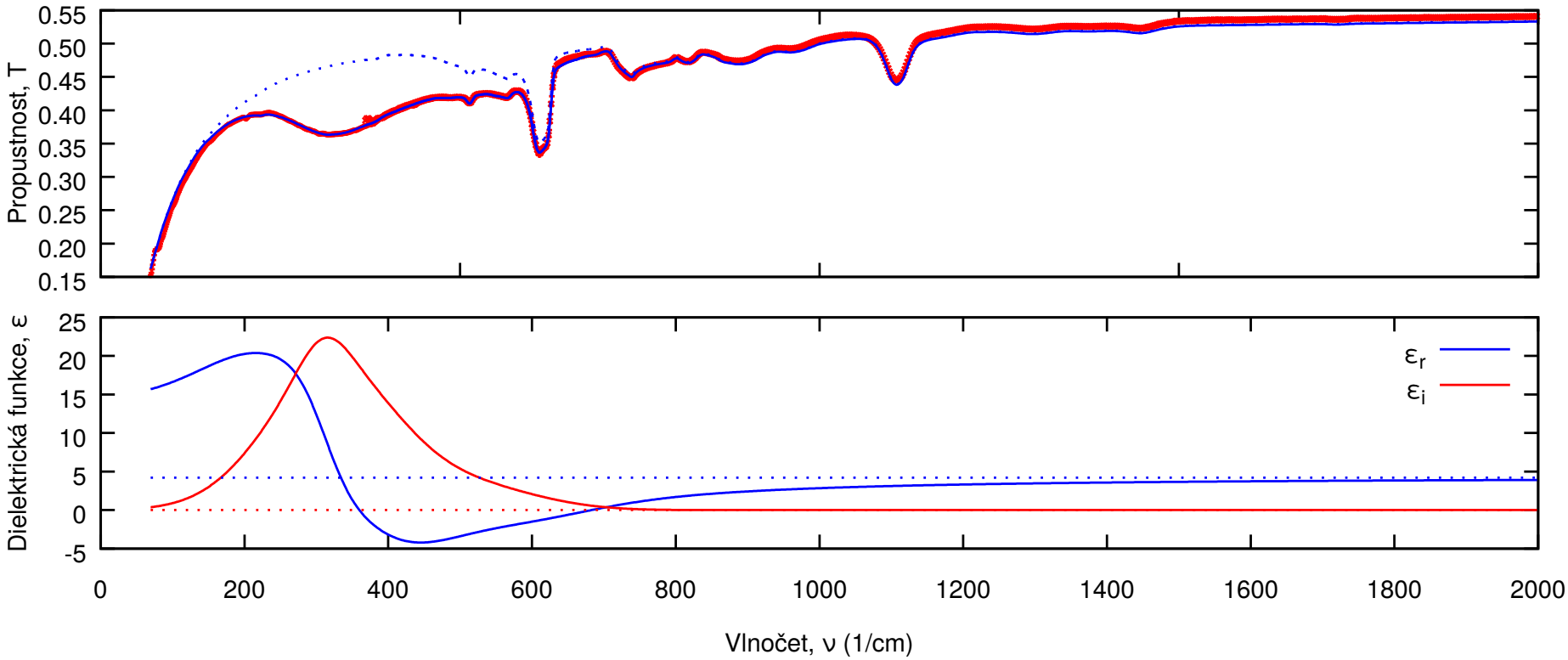
Modelujeme pomocí 3 gaussovských píků.

kvalita fitu:

$\chi_{\mathrm{T-MIR}}$: 13.6 $\rightarrow$ 12.4

$\chi_{\mathrm{T-FIR}}$: 268 $\rightarrow$ 4.52

Experiment: odezva od fononů – fit #7



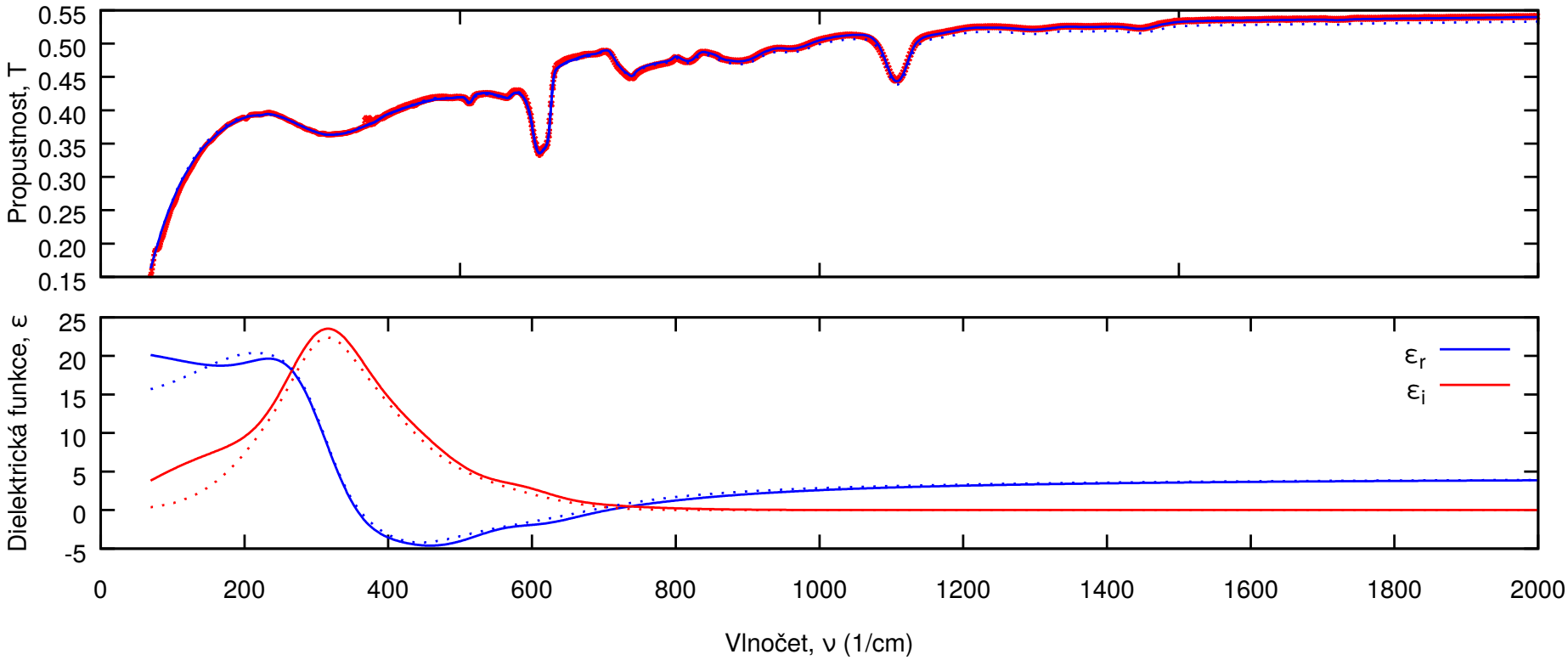
Modelujeme pomocí 3 gaussovských píků.

kvalita fitu:

$\chi_{\mathrm{T-MIR}}$: 13.6 $\rightarrow$ 12.4 Offset v T-MIR

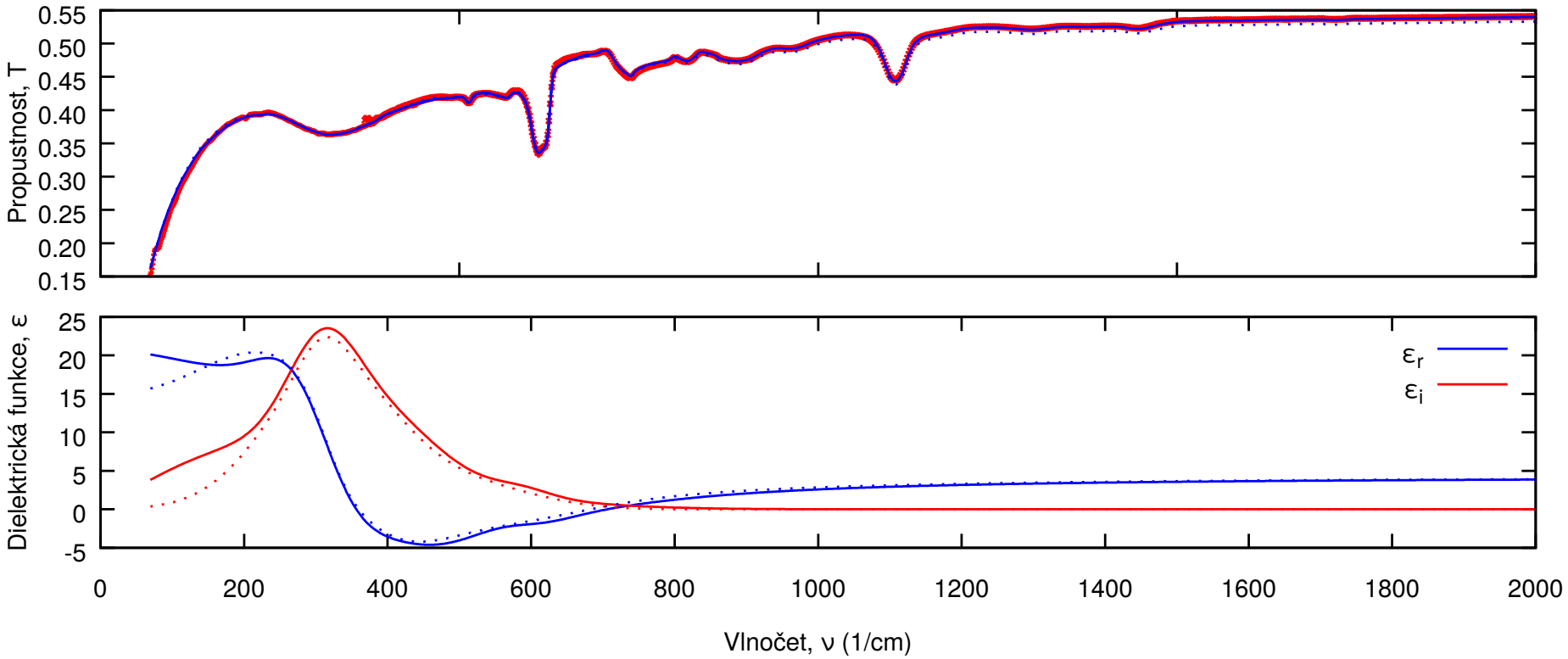
$\chi_{\mathrm{T-FIR}}$: 268 $\rightarrow$ 4.52

Experiment: odezva od fononů – fit #8



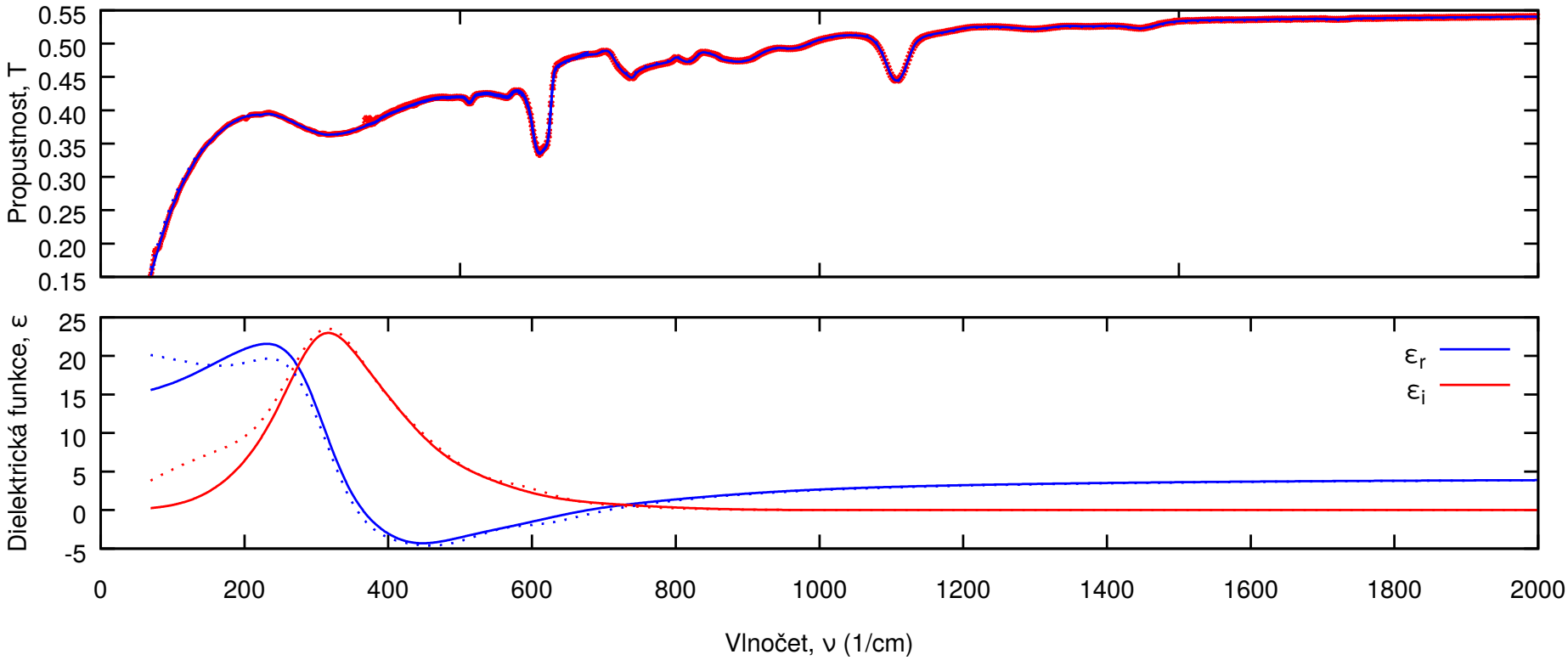
4 gaussovské píky
Offset: 1.0107
kvalita fitu:
$\chi_{\mathrm{T-MIR}}$: 12.4 $\rightarrow$ 12.4 $\rightarrow$ 1.15
$\chi_{\mathrm{T-FIR}}$: 151 $\rightarrow$ 4.52 $\rightarrow$ 3.25

Experiment: odezva od fononů – fit #8



4 gaussovské píky
Offset: 1.0107
kvalita fitu:
χ_{T-MIR}: 12.4 → 12.4 → 1.15
χ_{T-FIR}: 151 → 4.52 → 3.25 Artefakt kolem 600 cm^{-1}

Experiment: odezva od fononů – fit #9



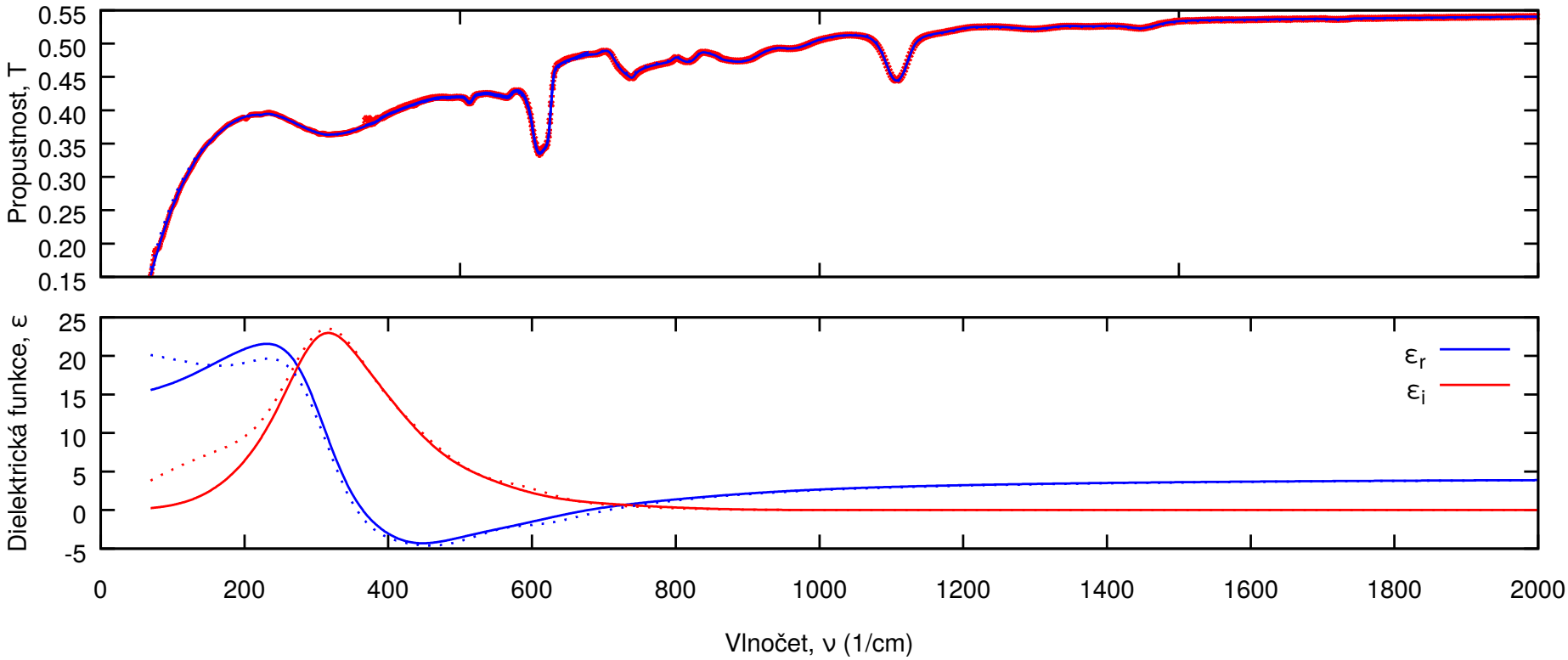
volné: tloušťka substrátu $d_s = 0.38 \rightarrow 0.393\,\text{nm}$, $f_O = 20 \rightarrow 19.7\,\text{ppm}$, $f_{O_p} = 4.8\%$, $f_P = 0.7 \rightarrow 0.706\,\text{ppm}$, všechny korekční parametry propustnosti

kvalita fitu:

χ_{T-MIR}: $12.4 \rightarrow 12.4 \rightarrow 1.15 \rightarrow 0.317$

χ_{T-FIR}: $151 \rightarrow 4.52 \rightarrow 3.25 \rightarrow 1.87$

Experiment: odezva od fononů – fit #9



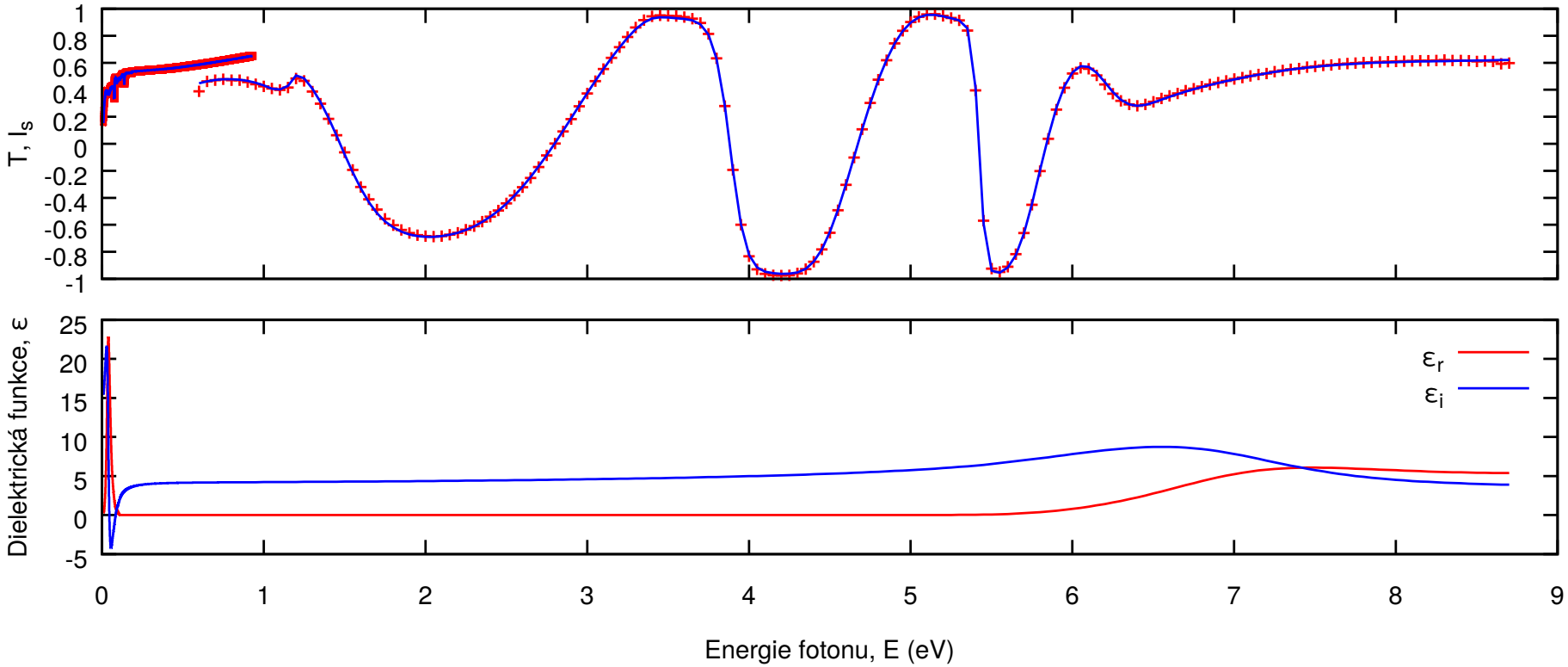
volné: tloušťka substrátu $d_s = 0.38 \rightarrow 0.393\,\text{nm}$, $f_O = 20 \rightarrow 19.7\,\text{ppm}$, $f_{O_p} = 4.8\%$, $f_P = 0.7 \rightarrow 0.706\,\text{ppm}$, všechny korekční parametry propustnosti

kvalita fitu:

χ_{T-MIR}: $12.4 \rightarrow 12.4 \rightarrow 1.15 \rightarrow 0.317$

χ_{T-FIR}: $151 \rightarrow 4.52 \rightarrow 3.25 \rightarrow 1.87$ Artefakt kolem $600\,\text{cm}^{-1}$ zmizel.

Experiment: kompletní odezva – fit #10



Fit elektronové i fononové části.

kvalita fitu:

χ_{E}: 26.1 $\rightarrow$ 10.9 $\rightarrow$ 4.07 $\rightarrow$ 3.51 $\rightarrow$ 2.86 $\rightarrow$ 2.40 $\rightarrow$ 2.41

χ_{T-MIR}: 12.4 $\rightarrow$ 12.4 $\rightarrow$ 1.15 $\rightarrow$ 0.317 $\rightarrow$ 0.290

χ_{T-FIR}: 151 $\rightarrow$ 4.52 $\rightarrow$ 3.25 $\rightarrow$ 1.87 $\rightarrow$ 1.86

Obsah

1 Oblast použitelnosti modelu

2 Sumační pravidlo

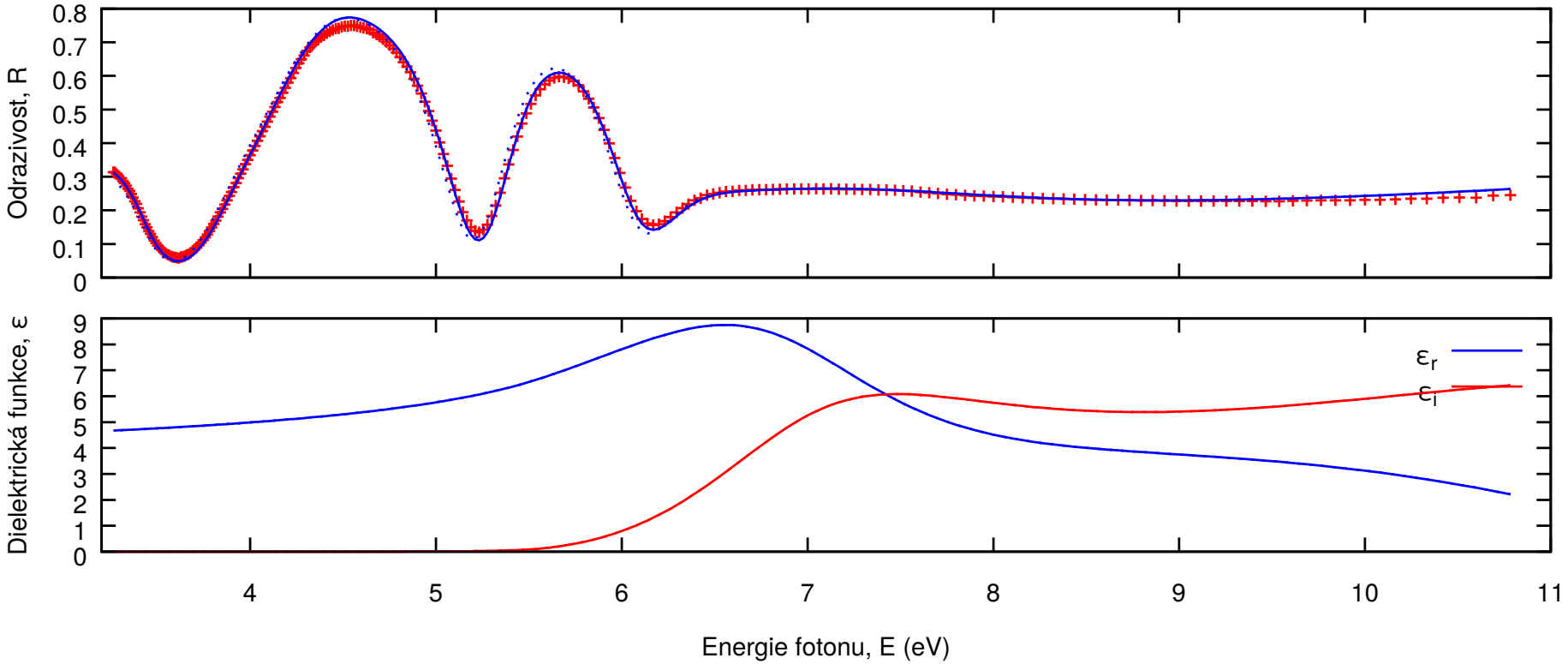
3 Experiment: odezva od elektronů – elipsometrie NIR–VUV

4 Experiment: odezva od fononů – propustnost FIR–NIR

5 Experiment: odrazivost UV–VUV

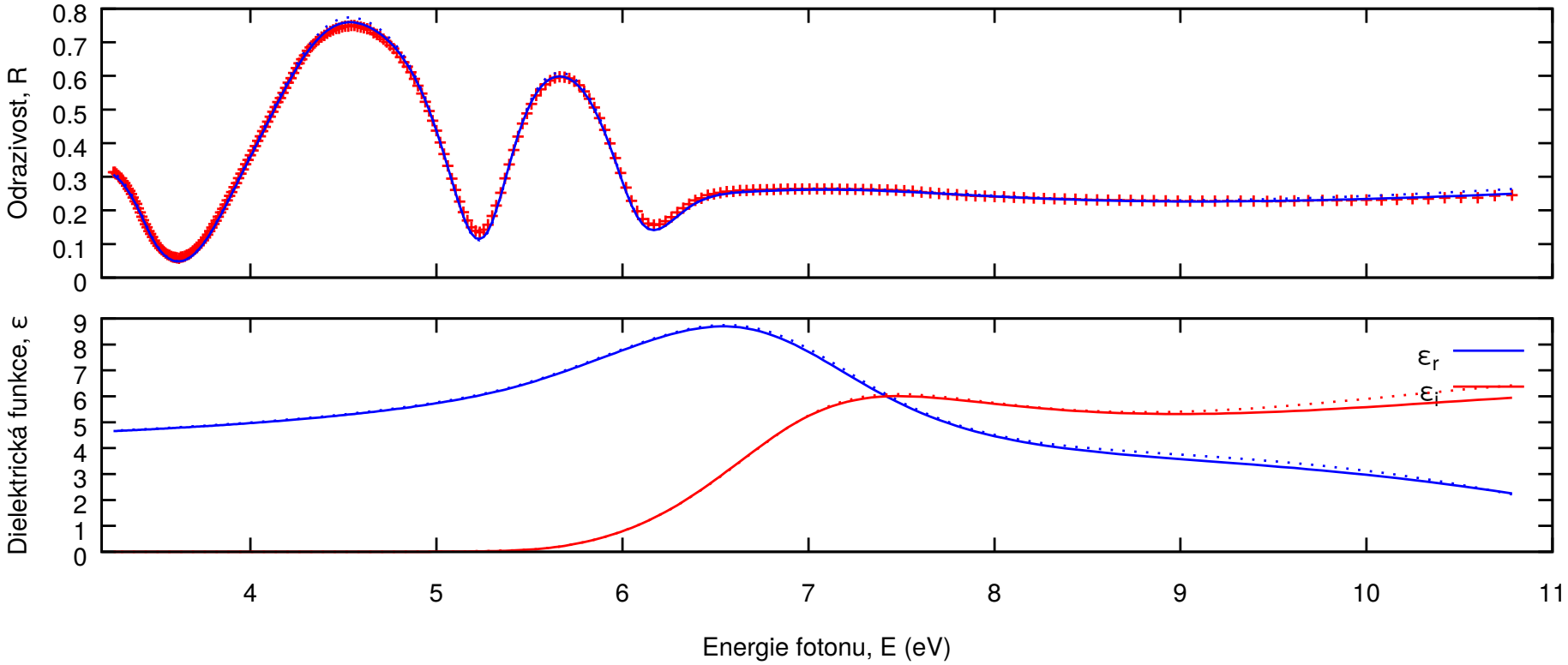
6 Shrnutí

Experiment: kompletní odezva – fit #11



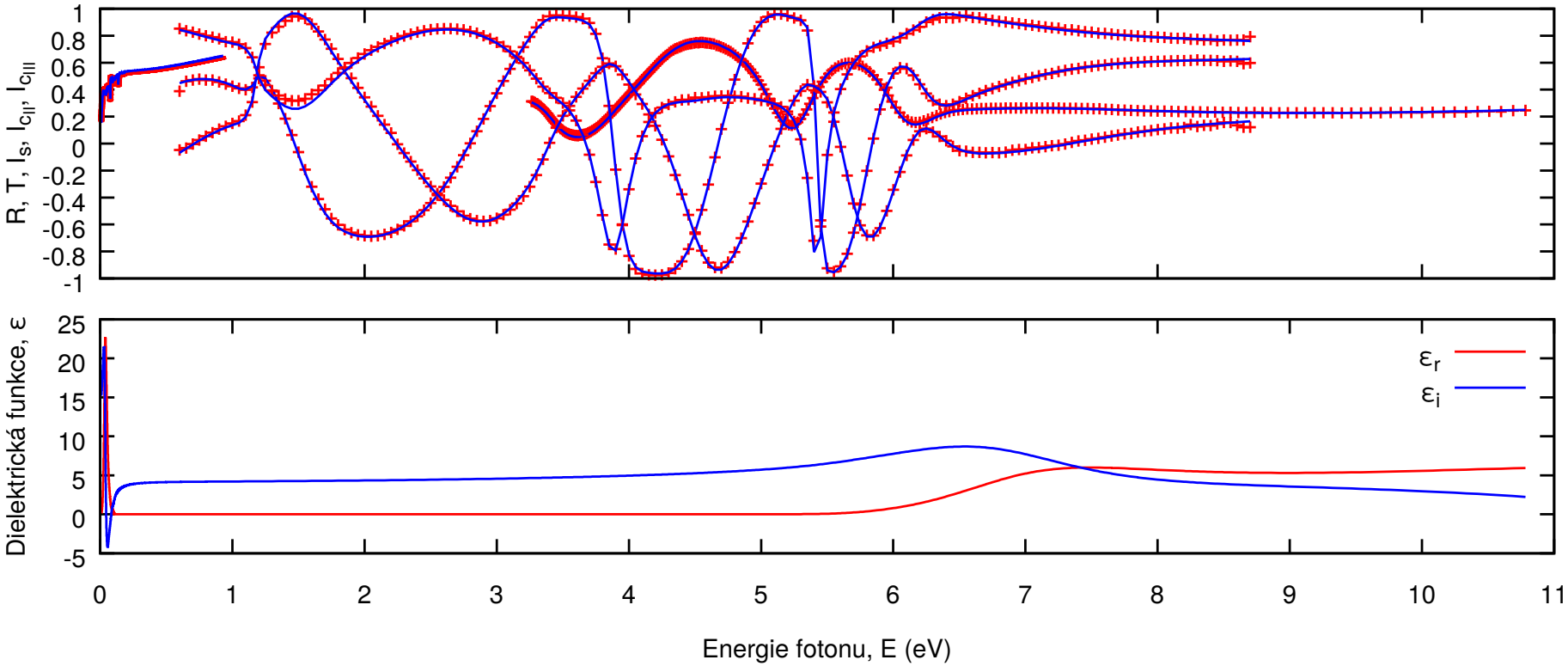
Je nutné předpokládat různé tloušťky pro elipsometrická a spektrofotometrická data.
$d_{f,E} = 111.9\,\text{nm}$, $d_{f,R} = 110.8\,\text{nm}$
kvalita fitu: χ_R: 7.30 $\rightarrow$ 3.46

Experiment: kompletní odezva – fit #12



Konečný fit reprezentuje simultánní fit všech experimentálních dat pomocí všech parametrů (47) jako v předchozích fitech.
kvalita fitu:
χ_R: 7.30 $\rightarrow$ 3.46 $\rightarrow$ 2.32

Experiment: kompletní odezva – fit #12



Konečný fit jen mírně zhoršil proložení elipsometrických dat, tj. snížily se korelace a zvěrohodnil se výsledek.

kvalita fitu:

χ_E: 26.1 $\rightarrow$ 10.9 $\rightarrow$ 4.07 $\rightarrow$ 3.51 $\rightarrow$ 2.86 $\rightarrow$ 2.40 $\rightarrow$ 2.41 $\rightarrow$ 2.47

χ_R: 7.30 $\rightarrow$ 3.46 $\rightarrow$ 2.35, χ_{T-MIR} a χ_{T-FIR} beze změn

Obsah

1 Oblast použitelnosti modelu

2 Sumační pravidlo

3 Experiment: odezva od elektronů – elipsometrie NIR–VUV

4 Experiment: odezva od fononů – propustnost FIR–NIR

5 Experiment: odrazivost UV–VUV

6 Shrnutí

Shrnutí

Kromě standardních výsledků, tj. optické konstanty, tloušťka, drsnost, šířka zakázaného pásu atd. můžeme z disperzního modelu získat následující informace:
Efektivní vs. skutečný počet valenčních elektronů:

$$n_{ve} = \frac{N}{N_a} = \frac{769}{180} \approx 4.3 \quad \frac{769}{148} \approx 5.2 \qquad n_{ve} = \frac{4 + 2 \cdot 6}{3} \approx 5.3$$

Příspěvek fononové části do sumy:

$$\alpha_{ph} = 0.141 \quad \Longrightarrow \quad N_{ph} = 0.03\,\mathrm{eV}^2 \quad \text{vs.} \quad N_n = 1.22\,\mathrm{eV}^2$$

Fonony přispívají jen 2.5% nukleonové částí sumy
Příspěvek fononové části do statické permitivity:

$$\varepsilon(0) = 14.46 \quad \text{vs.} \quad \varepsilon_{ee}(0) = 4.21 \quad \Longrightarrow \quad \varepsilon_{ph}(0) = 10.25$$

Drsnost:

$$\sigma/\tau = 1.57/2.99\,\mathrm{nm} \qquad \text{z AFM: } \sigma/\tau = 0.56/6.29\,\mathrm{nm}$$

Pro zvýšení věrohodnosti v oblasti $E > 10\,\mathrm{eV}$ je nutné rozšířit měření do vyšších energií.