

POLITECHNIKA KRAKOWSKA
INSTYTUT FIZYKI

ROZPRAWA DOKTORSKA

EDYTA OZIĘBŁO

***WŁAŚCIWOŚCI OPTYCZNE CIENKICH WARSTW
KRZEMIONKOWYCH WYTWARZANYCH
METODĄ ZOL-ŻEL***

Promotor: prof. dr hab. Jan Cisowski

Promotor pomocniczy: dr hab. Janusz Jaglarz

Międzynarodowe Studium Doktoranckie, Instytut Fizyki Jądrowej im. H. Niewodniczańskiego,
PAN

Kraków, grudzień 2015

Składam serdeczne podziękowania:

Promotorowi, Panu prof. dr. hab. Janowi Cisowskiemu
za cenne uwagi, życzliwość i opiekę naukową
w trakcie powstawania niniejszej pracy
oraz
promotorowi pomocniczemu, Panu dr. hab. Januszowi Jaglarzowi
za wskazówki, życzliwość oraz pomoc w pracy badawczej.

Dziękuję również
za pomoc w przeprowadzonych pomiarach i dyskusję wyników
na różnych etapach realizacji pracy:

Panu dr. hab. inż. Pawłowi Karasińskiemu
(Katedra Optoelektroniki, Politechnika Śląska);

Pani dr hab. inż. Bożenie Jarząbek,
i Panu dr. Janowi Jurusikowi
(Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze);

Pani dr inż. Katarzynie Berent
i Panu mgr. inż. Grzegorzowi Ciosowi
(Akademickie Centrum Materiałów i Nanotechnologii AGH);

Pani dr inż. Natalii Nosidlak
i Pani dr inż. Gabrieli Lewińskiej
(Instytut Fizyki PK).

Mężowi i synowi dziękuję za cierpliwość i wsparcie.

Spis treści

Abstract	5
1. Wstęp	7
2. Cel i zakres pracy	9
3. Metody wytwarzania i mechanizmy wzrostu cienkich warstw	11
3.1. Metody wytwarzania cienkich warstw	11
3.1.1. Fizyczne osadzanie z gazy gazowej	12
3.1.2. Chemiczne osadzanie z fazy gazowej	12
3.1.3. Metody nanoszenia warstw epitaksjalnych	13
3.1.4. Osadzanie z fazy ciekłej; technologia zol-żel otrzymywania cienkich warstw krzemionkowych	14
3.2. Mechanizmy wzrostu cienkich warstw	22
3.3. Cienkie warstwy porowate	25
4. Oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z materia	27
4.1. Zjawisko odbicia i załamania fali elektromagnetycznej na granicy dwóch ośrodków	27
4.2. Polaryzacja światła	28
4.2.1. Polaryzacja przez odbicie	31
4.3. Parametry optyczne	33
4.3.1. Zespolony współczynnik załamania i zespolona stała dielektryczna	33
4.3.2. Współczynniki Fresnela odbicia i transmisji	34
4.4. Interferencja światła w cienkich warstwach	36
4.4.1. Parametry optyczne przezroczystej warstwy na przezroczystym podłożu	38
4.4.2. Parametry optyczne warstwy swobodnej	41
4.4.3. Odbicie i transmisja dla układu warstwa/szkło/warstwa	44
5. Część doświadczalna	46
5.1. Przygotowanie warstw krzemionkowych na podłożach szklanych i krzemowych	46
5.2. Badania strukturalne	48
5.2.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa	48
5.2.2. Mikroskopia sił atomowych	49

5.2.3. Obrazowanie z kontrastem interferencyjnym (mikroskop Nomarskiego)	51
5.3. Metody optyczne	52
5.3.1. Spektrofotometria	52
5.3.2. Elipsometria spektroskopowa	53
6. Wyniki badań optycznych i ich interpretacja	55
6.1. Cienkie warstwy krzemionki na podłożu szklanym	55
6.1.1. Właściwości optyczne podłoża szklanego	55
6.1.2. Właściwości optyczne cienkich warstw krzemionki na podłożu szklanym	63
6.2. Cienkie warstwy krzemionki na podłożu krzemowym	75
6.2.1. Właściwości optyczne podłoża krzemowego	75
6.2.2. Właściwości optyczne cienkich warstw krzemionki na podłożu krzemowym	78
6.3. Korelacja między warunkami technologicznymi a właściwościami porowatych warstw krzemionkowych	87
7. Podsumowanie	92
8. Bibliografia	97

Abstract

The main aim of this study was to determine the optical properties of thin silica films with varying degrees of porosity produced by the sol-gel method on glass and silicon substrates, and to determine the optical parameters of the films. The studies were carried out using spectrophotometry and spectroscopic ellipsometry, and the very important element of the work was to compare the results obtained by both methods. These studies have been completed by structural studies, including scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), and interference contrast (Nomarski) microscopy that enables three-dimensional imaging surface.

The main results of this work can be summarized as follows:

1. Structural studies have shown the presence of macropores (the size of 90 – 1300 nm) and their contribution to the total porosity of the silica films has been estimated to be approximately 5%.
2. Ellipsometric and spectrophotometric investigations of the glass substrate have allowed to determine its absorption edge [$\lambda_{\text{cut-off}} = 280 \text{ nm}$ (4.43 eV)], Urbach energy ($E_U = 0.34 \text{ eV}$), which is a measure of disorder in amorphous materials, and dispersion relations of the refractive index that can be described by the Sellmeier formula.
3. Based on the spectrophotometric studies of reflection and transmission for the films on glass substrates and the reflectivity of films on silicon it has been found that silica films act as antireflective layers greatly reducing the average reflection, and thereby increasing an average transmission.
4. The joint analysis of the ellipsometric and spectrophotometric results obtained for the silica films on glass allowed to determine their thickness, and the refractive index dispersions that can be described by the Sellmeier formula. It has been found that the differences between the values of optical paths determined by both methods are small and do not exceed 4%. The values of the refractive indices have been found to be much lower than the value of this coefficient for thermal silica that is caused by the porosity of films lying in the range 17 – 39%.
5. Spectrophotometric studies of the silicon p-type doped (Si:B) substrate have allowed to determine the dispersion dependence of the absorption coefficient that indicates a mechanism of energy absorption of electromagnetic radiation by the free carriers (holes) in the energy range below the energy gap of silicon ($E_g = 1.1 \text{ eV}$).

6. The joint analysis of the ellipsometric and spectrophotometric studies obtained for silica films on silicon has allowed to determine their thickness, and the refractive index dispersions that can be described by the Sellmeier formula. It has been found that the differences between the values of optical paths determined by both methods, below 4 eV, do not exceed 4%, however, above this energy the difference increases with the photon energy which may follow from the difference between the optical constants of Si:B used in this work and those of intrinsic silicon used in the ellipsometric data analysis. Similarly as for the silica films on glass, the refractive indices for the silica films on silicon have been found to be significantly lower than the value of this coefficient for thermal silica, due to the presence of pores in the volume of the investigated films, the porosity of which lies in the range of 33 – 41%.
7. The results have allowed to establish a correlation between the conditions of technological, and geometric and optical parameters of the films studied. On the one hand, the refractive index is, to a good approximation, a linear function of porosity, and on the other hand, the refractive index decreases with increasing film thickness, approaching a constant value ($n \approx 1.25$) for thicker films (above 800 nm).
8. Comparison of the total porosity determined from optical studies (17 – 41%) with the porosity estimated from structural studies (approx. 5%) indicates that a large contribution to the porosity of the silica films is due to the presence of pores with sizes less than 100 nm.

The performed measurements, analysis and interpretation of experimental data made it possible to determine the properties, and geometric and optical parameters, as well as their correlation with the preparation conditions of thin silica films by sol-gel method and thus fully achieve the objective of the present work.

This work has shown that effective and cheap sol-gel method of preparation of porous silica thin films enables significant and controlled reduction of the refractive index, and thus gives the possibility of their use as antireflective layers in various types of optical systems.

1. Wstęp

W obecnych czasach w wielu dziedzinach życia dąży się do jak największej miniaturyzacji urządzeń zarówno codziennego użytku, jak i specjalnego przeznaczenia, nie tylko ze względu na wygodne rozmiary, ale przede wszystkim na znacząco oszczędność energii. W związku z tym jedną z najszybciej rozwijających się dziedzin nauki i techniki jest nanotechnologia. Głównym polem zainteresowań nanotechnologii jest tworzenie oraz badanie materiałów o rozmiarach rzędu od 0,1 do 100 nanometrów [1]. Jednym z ważnych elementów tej dziedziny są badania nad cienkimi i ultracienkimi warstwami. Warstwy takie znajdują zastosowanie m. in. w elektronice, optyce zintegrowanej, fotowoltaice czy medycynie. Oprócz niewielkich rozmiarów, ich bardzo ważną cechą jest fakt, iż charakteryzują się one zupełnie innymi właściwościami niż wytworzone z takiego samego materiału elementy o rozmiarach makroskopowych [2].

Istnieją różne metody wytwarzania cienkich warstw, a jedną z tych metod, która już od dłuższego czasu cieszy się dużą popularnością jest technologia zol-żel [3-6]. Technologia ta, będąca jedną z metod wytwarzania warstw z fazy ciekłej, jest stosunkowo łatwa i tania oraz nie wymaga używania skomplikowanej aparatury, próżni czy wysokich temperatur. Jej główną zaletą jest jej wieloetapowość, która umożliwia dokładne kontrolowanie procesu na kolejnych etapach jego trwania. Technologia zol-żel pozwala na otrzymywanie powtarzalnych wyników, a wytwarzane warstwy charakteryzują się dużą gładkością powierzchni [7-10]. Wynikiem procesu zol-żel mogą być zarówno warstwy nieorganiczne jak i organiczne [11-13], warstwy kompaktowe i porowate [14-16], przy czym do najpopularniejszych należą, m.in., cienkie warstwy ZrO_2 , TiO_2 , ZnO i SiO_2 ; tym ostatnim poświęcona jest niniejsza praca.

Cienkie warstwy krzemionkowe, a zwłaszcza warstwy krzemionki porowatej stały się w ciągu ostatnich lat głównym punktem zainteresowania wielu zespołów badawczych. Porowatość, uzyskiwana poprzez użycie w trakcie procesu technologicznego odpowiednich surfaktantów, czyli substancji posiadających zdolność adsorbowania się na powierzchni, znacznie obniża współczynnik załamania krzemionki i daje jej nowe możliwości zastosowań. Cienkie warstwy SiO_2 stosuje się jako różnego rodzaju powłoki optyczne, warstwy antyrefleksyjne [10,17-19], antykorozyjne, urządzenia sensorowe (np. optyczne czujniki chemiczne, bioczujniki) [20-22], pokrycia implantów medycznych i wiele innych [23-25].

W zależności od ich przeznaczenia, cienkie warstwy krzemionkowe powinny charakteryzować się żądanymi właściwościami strukturalnymi i fizycznymi, a w tym optycznymi. W przypadku wszelkiego rodzaju zastosowań optycznych, ważne są takie parametry, jak współczynnik załamania światła, absorpcji oraz odbicia, ale także grubość warstwy i jej chropowatość.

2. Cel i zakres pracy

Głównym celem pracy było określenie właściwości i parametrów optycznych cienkich warstw krzemionkowych (SiO_2) o różnych grubościach otrzymywanych metodą zol-żel przy pomocy dwóch metod optycznych, tj. elipsometrii i spektrofotometrii. Uzupełnieniem badań optycznych były badania strukturalne otrzymanych próbek.

Realizacja pracy przebiegała w następujących etapach:

1. Wytworzenie cienkich warstw krzemionkowych w procesie zol-żel i naniesienie ich na podłoża szklane i krzemowe metodą zanurzeniową.
2. Zbadanie morfologii powierzchni warstw krzemionkowych przy zastosowaniu różnych metod pomiarowych, takich jak mikroskopia sił atomowych (Atomic Force Microscopy - AFM), skaningowa mikroskopia elektronowa (Scanning Electron Microscopy - SEM) oraz obrazowanie z kontrastem interferencyjnym (Nomarskiego).
3. Wyznaczenie podstawowych właściwości i parametrów optycznych oraz grubości warstw za pomocą spektrofotometrii i elipsometrii oraz porównanie wyników otrzymanych za pomocą obu metod.
4. Określenie wpływu parametrów technologicznych na właściwości geometryczne i optyczne badanych warstw.

Kolejne rozdziały pracy, w tym rozdziały 3 i 4, zawierające informacje istotne w analizie i interpretacji wyników doświadczalnych, są następujące:

- W rozdziale trzecim przedstawiono różnorodne metody wytwarzania cienkich warstw oraz mechanizmy ich wzrostu.
- Rozdział czwarty zawiera opis podstawowych zjawisk i parametrów optycznych, służących do scharakteryzowania badanych warstw, w tym metodę wyznaczania współczynników odbicia oraz transmisji dla układu warstwa/szkło/warstwa oraz metodę wyznaczania drogi optycznej w oparciu o wyniki pomiarów widm odbiciowych i transmisyjnych.
- Rozdział piąty stanowi część doświadczalną pracy i opisuje technologię zol-żel zastosowaną do wytwarzania cienkich warstw krzemionkowych oraz wyniki badań strukturalnych tych warstw.

- Rozdział szósty stanowi zasadniczą część pracy i zawiera wyniki badań optycznych, uzyskanych za pomocą spektrofotometrii i elipsometrii, oraz ich analizę i interpretację. Zawartość tego rozdziału obejmuje kompleksową charakterystykę zarówno cienkich warstw krzemionkowych na podłożach szklanych i krzemowych, jak i samych podłoży.
- W rozdziale siódmym przedstawiono krótkie podsumowanie pracy.

Cienkie warstwy krzemionkowe wytwarzano w Katedrze Optoelektroniki na Wydziale Elektrycznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach.

Badania elipsometryczne oraz badania spektrofotometryczne warstw na podłożach szklanych przeprowadzono w Instytucie Fizyki Politechniki Krakowskiej, natomiast pomiary spektrofotometryczne dla warstw na krzemie wykonano w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze, gdzie przeprowadzono również badania przy pomocy mikroskopu sił atomowych.

Badania przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego oraz mikroskopu z kontrastem interferencyjnym przeprowadzone zostały w Akademickim Centrum Materiałów i Nanotechnologii AGH w Krakowie.

3. Metody wytwarzania i mechanizmy wzrostu cienkich warstw

Cienkie warstwy są obiektami, których grubość jest drastycznie zredukowana w porównaniu z pozostałymi rozmiarami geometrycznymi [26]. Obecnie znajdują one zastosowanie w wielu dziedzinach, m.in. w optoelektronice i fotowoltaice, ale także w medycynie czy wojskowości.

Zwykle, terminem „cienkie” określa się warstwy o grubości od kilku nanometrów do kilku mikrometrów. Parametry optyczne cienkich warstw mogą różnić się diametralnie od parametrów odpowiadającym im materiałów litych (bulk) [27]. Dzięki połączeniu różnych substancji wyjściowych, istnieje możliwość otrzymania materiałów, które znajdują zupełnie inne zastosowania niż tworzące je składniki [28].

Właściwości cienkich warstw zależą od metody ich wytwarzania, co wpływa na parametry geometryczne (np. grubość czy chropowatość) i parametry optyczne (np. współczynnik załamania i absorpcji). W przypadku warstw optycznych, których zadaniem jest, m.in., zmiana natężenia światła odbijanego bądź przechodzącego przez materiał, jednym z ważniejszych zjawisk w nich zachodzących jest interferencja promieniowania elektromagnetycznego.

Istnieją różne kryteria klasyfikacji cienkich warstw, jednak najczęściej stosuje się podział ze względu na rodzaj materiału z jakiego zostały wytworzone [29]. Mówi się zatem o warstwach metalicznych, półprzewodnikowych oraz dielektrycznych, którym jest poświęcona jest niniejsza praca.

3.1. Metody wytwarzania cienkich warstw

Bardzo ważnym czynnikiem, mającym ogromny wpływ na właściwości fizyczne cienkich warstw, jest metoda ich wytwarzania oraz parametry poszczególnych etapów tego procesu. Nanoszenie warstwy na podłoże może odbywać się różnymi sposobami [30]. Do najbardziej popularnych należą, m.in., metody chemicznego i fizycznego nanoszenia z fazy gazowej [31-39], osadzanie z fazy ciekłej [40-42], metody zol-żel [3-16], a także metody nanoszenia warstw epitaksjalnych [43-45]. Wybór metody wytwarzania cienkiej warstwy często zależy od rodzaju materiału z jakiego warstwa ma być wytworzona, od wielkości powierzchni którą warstwa ma pokrywać; ważne są również względy ekonomiczne związane z samym procesem produkcji cienkich warstw.

3.1.1. Fizyczne osadzanie z gazy gazowej

Fizyczne osadzanie z fazy gazowej (Physical Vapor Deposition – PVD) polega na nanoszeniu warstw powstających z par osadzających się na podłożu, przy czym pary te są wynikiem różnych procesów fizycznych zachodzących w gazie. Nie występują tu żadne reakcje chemiczne, a zachodzące procesy opierają się jedynie na zmianie stanów skupienia nanoszonej substancji. Powłoki mogą być nanoszone na podłoża zimnie lub podgrzewane [33]. Nanoszenie warstw metodą PVD odbywa się zwykle w trzyetapowym procesie:

- 1) wytworzenie par nanoszonego materiału
- 2) transport par w kierunku podłoża
- 3) osadzanie par na podłożu.

Do procesów PVD należy między innymi naporowanie i rozpylanie [31] oraz wiele odmian każdej z tych metod. Naporowanie (evaporation) jest jedną z najstarszych technik nanoszenia cienkich warstw i jest nadal szeroko stosowane do osadzania warstw metali i stopów metali [30].

Rozpylanie (sputtering) polega na wytworzeniu par w wyniku rozpylania metalowej elektrody (katody) jonami gazu szlachetnego [46]. Najczęściej stosowanym gazem jest argon. Bardzo popularną techniką nanoszenia cienkich warstw jest rozpylanie magnetronowe (magnetron sputtering), które polega na zwiększeniu gęstości prądu na katodzie dzięki zastosowaniu pola magnetycznego równoległego do katody, podwyższającego intensywność jonizacji, co skutkuje szybszym rozpylaniem.

Obecnie coraz więcej technik nanoszenia powłok jest modyfikowanych; powstają tzw. technologie hybrydowe wykorzystujące plazmę, dzięki której możliwe jest, m.in., zwiększenie energii cząstek, co powoduje poprawę przyczepności warstw do podłoża.

3.1.2. Chemiczne osadzanie z fazy gazowej

Metoda chemicznego osadzania z fazy gazowej (Chemical Vapor Deposition – CVD) opiera się na reakcjach chemicznych zachodzących w gazie, w obszarze znajdującym się blisko podłoża lub na samym podłożu, w wyniku których powstaje cienka warstwa. Warstwy wytwarzane tą metodą mogą być jedno- bądź wieloskładnikowe i charakteryzują się dużą czystością (purity).

Istnieje kilka technik nanoszenia warstw metodą CVD. Można je podzielić na techniki niewspomagane oraz wspomagane. Do technik niewspomaganych należą, m.in., APCVD (Atmospheric pressure CVD) oraz LPCVD (Low-Pressure CVD), w których ciśnienie potrzebne do termicznej aktywacji środowiska gazowego wynosi od kilku do kilkunastu hPa.

Wśród wspomaganych technik CVD można wyróżnić MOCVD (Metalorganic CVD), PECVD (Plasma-Enhanced CVD), PACVD (Plasma Assisted CVD), oraz LECVD (Laser-Enhanced CVD) [31]. Technika MOCVD jest techniką, w której jako prekursorów używa się związków metaloorganicznych, co umożliwia nanoszenie bardzo cienkich warstw, głównie półprzewodnikowych, i dzięki temu znalazła ona szerokie zastosowanie w elektronice i optoelektronice.

Techniki wykorzystujące plazmę do aktywacji środowiska gazowego (PECVD i PACVD), pozwalają na obniżenie temperatury procesu nanoszenia warstw poniżej 600 °C. Możliwe jest wytwarzanie powłok wielowarstwowych zarówno na podłożach przewodzących, jak i nieprzewodzących, a także wrażliwych na wysoką temperaturę.

Chemiczne osadzanie z fazy gazowej wspomagane laserowo (LECVD) polega na wzbudzeniu składników gazowych poprzez ich oddziaływanie z wiązką laserową.

3.1.3. Metody nanoszenia warstw epitaksjalnych

Epitaksja jest techniką wzrostu warstw monokrystalicznych na monokrystalicznych podłożach. Może być stosowana do wytwarzania warstw metali czy izolatorów, jednak najczęściej tą metodą nanoszone są powłoki półprzewodnikowe.

Istnieją dwa rodzaje epitaksji:

1. homoepitaksja – gdy nanoszona warstwa jest z takiego materiału jak samo podłoże, np. warstwa krzemu na krzemowym podłożu;
2. heteroepitaksja – materiał warstwy jest różny od materiału podłoża [31].

Jeżeli różnica stałych sieciowych (lattice mismatch) osadzonej warstwy i podłoża przekracza kilka procent, nie jest możliwe wystąpienie epitaksji.

Do głównych metod epitaksji należą między innymi:

- epitaksja z wiązki molekularnej (Molecular Beam Epitaxy, MBE)
- epitaksja z fazy gazowej (Vapor Phase Epitaxy, VPE)
- epitaksja z fazy ciekłej (Liquid Phase Epitaxy, LPE)

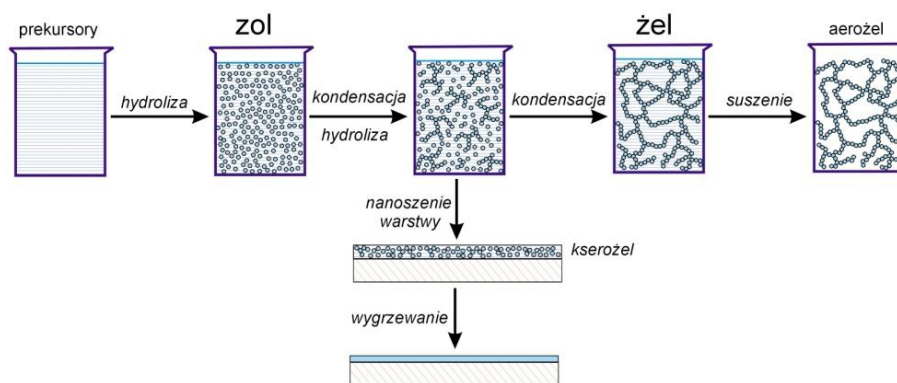
- epitaksja z wykorzystaniem związków metaloorganicznych (MOCVD, p. pkt 3.1.2).

3.1.4. Osadzanie z fazy ciekłej; technologia zol-żel otrzymywania cienkich warstw krzemionkowych

Metody osadzania warstw z fazy ciekłej (Liquid Phase Deposition – LPD) powstały jako alternatywa dla metod próżniowych. Najważniejszym elementem procesu jest przygotowanie roztworu, z którego jest nanoszona cienka warstwa. Samo osadzanie warstwy polega zwykle na zanurzeniu podłoża w roztworze. LPD stosuje się zazwyczaj do nanoszenia powłok tlenkowych.

Obecnie jedną z najbardziej popularnych i ciągle rozwijających się metod wytwarzania cienkich warstw z fazy ciekłej jest metoda zol-żel [47]. Polega ona na powstawaniu zoli, które są zawiesiną cząstek ciała stałego o rozmiarach od 1 nm do 1 μ m w cieczy, powstałą w wyniku reakcji hydrolizy i kondensacji użytych prekursorów. Kolejne reakcje hydrolizy i kondensacji oraz odparowanie rozpuszczalnika prowadzą do otrzymania żelu, będącego rodzajem układu koloidalnego (tj. układu dwóch substancji, w którym jedna jest zawieszona w drugiej), w wyniku łączenia się cząstek fazy rozproszonej koloidu w większe agregaty, tworzące fazę ciągłą o nieregularnej strukturze (koagulacja zolu) [48]. Żele poddane procesom suszenia i wygrzewania mogą utworzyć cienkie warstwy lub powłoki ceramiczne i szklane.

Metoda zol-żel jest procesem wieloetapowym, a jego olbrzymią zaletą jest możliwość kontrolowania wytwarzanej struktury w różnych momentach jego przebiegu. Poszczególne etapy technologii wytwarzania warstwy metodą zol-żel ilustruje rys. 3.1.



Rys. 3.1. Procesy w technologii zol-żel.

Początki badań nad procesem zol-żel sięgają połowy XIX wieku, kiedy to w wyniku całkowitego przypadku, Ebelmen i Graham zaobserwowali zmianę estru krzemowego w „przejrzystą, stałą masę” [49]. Pomimo wielu osiągnięć laboratoryjnych, głównie w dziedzinie zoli krzemionkowych, technologia zol-żel nie cieszyła się dużym zainteresowaniem. Zmieniło się to dopiero w latach 70-tych XX wieku, gdy w pełni poznano procesy towarzyszące żelowaniu i znacznie je przyspieszono. Zaczęto otrzymywać zole wieloskładnikowe, dzięki którym rozszerzyły się możliwości zastosowań wytwarzanych materiałów. Dziś technologia zol-żel jest stosunkowo łatwą i taną metodą stosowaną do produkcji, m. in., czujników optycznych czy elektrycznych, powłok antyrefleksyjnych [6,16,21,50-52] a, także, coraz częściej, warstw ochronnych na różnego rodzaju implantach wykorzystywanych do celów medycznych [15,53-55].

W metodzie zol-żel wytwarzania cienkich warstw wyróżnia się następujące etapy:

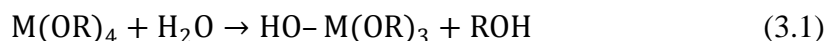
- przygotowanie roztworu prekursora,
- reakcje hydrolizy i kondensacji prekursorów,
- żelowanie,
- suszenie żelu,
- spiekanie i zagęszczenie żelu,
- nanoszenie cienkich warstw na podłoża,

które opisano szczegółowo poniżej.

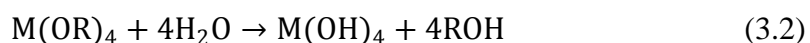
Przygotowanie roztworu prekursora

Pierwszy etap metody zol-żel jest etapem najważniejszym i najtrudniejszym, gdyż od niego zależą późniejsze właściwości wytworzonego żelu. Bardzo ważna jest dokładność wykonywania poszczególnych kroków przygotowania roztworu, gdyż nawet drobne niedociągnięcia skutkują niepożądanym efektem końcowym.

Jako prekursorów używa się zarówno związków nieorganicznych, jak i organicznych. Najczęściej stosowanymi związkami organicznymi są alkoksylany (ROM , R – grupa alkilowa, M – atom metalu) ze względu na ich łatwość ulegania reakcjom hydrolizy. Reakcje te mogą zachodzić całkowicie lub częściowo:



lub



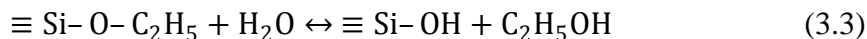
M może być atomem metalu lub niemetalu (np. Si). To, czy reakcja hydrolizy zachodzi częściowo czy całkowicie zależy od ilości wody i obecności katalizatora.

W procesie wytwarzania zolu krzemionkowego najczęściej stosuje się tetraalkoksylany. Najbardziej popularnymi są tetraetoksylian (TEOS) oraz tetrametoksylian (TMOS). Prekursorem użytym do wytworzenia cienkich warstw krzemionkowych omówionych w niniejszej pracy był tetraetoksylian (TEOS), o wzorze chemicznym $Si(OC_2H_5)_4$.

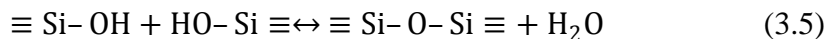
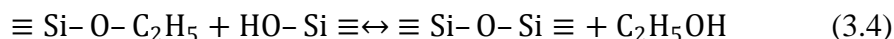
W celu uzyskania wysokiej porowatości krzemionki, wymagane jest suszenie nadkrytyczne żelu lub dodanie do wyjściowego roztworu prekursora niejonowego surfaktantu, czyli środka powierzchniowo czynnego, który zmniejsza napięcie powierzchniowe rozpuszczalników, powodując spadek ciśnienia kapilarnego i prowadząc do kolapsu struktury warstwy [47]. Metoda ta jest bardzo często stosowana ze względu na niskie koszty oraz brak konieczności stosowania wysokich temperatur, a także ze względów bezpieczeństwa.

Reakcje hydrolizy i kondensacji prekursorów

Istnieje kilka odmian metody zol-żel, a wśród nich najpopularniejszą jest metoda alkoholowa. W wyniku procesu hydrolizy, grupa hydroksylowa *OH* zastępuje grupę alkoksylową *OR*. Proces hydrolizy tetraetoksylanu TEOS przebiega zgodnie z równaniem:



Jeszcze przed zakończeniem hydrolizy opisanej wzorem (3.3) rozpoczyna się reakcja kondensacji. Polega ona na wytworzeniu wiązań siloksanowych ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$), które odpowiadają za utrzymanie spójności powstającego żelu. Oprócz wiązań siloksanowych, wynikiem kondensacji są produkty uboczne w postaci alkoholu *ROH* lub wody. Reakcja kondensacji prowadząca do powstania wiązań $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ przebiega w następujący sposób:



W sytuacji, gdy reakcje (3.3)-(3.5) przeprowadzane są w temperaturze pokojowej, jako rozpuszczalnika używa się alkoholu, gdyż w tej temperaturze woda i alkoksylany nie mieszają się ze sobą. Stosowanie rozpuszczalników nie jest jednak konieczne, gdyż żele można otrzymywać z mieszaniny samej wody i alkoksylanów krzemu. Alkohol, będący produktem ubocznym hydrolizy, wystarcza do homogenizacji początkowego związku. Szybkość przebiegu reakcji hydrolizy i kondensacji ma znaczący wpływ na strukturę powstającego żelu. Na ostateczne właściwości uzyskanej struktury krzemionkowej duży wpływ mają użyte katalizatory przyspieszające przebieg reakcji hydrolizy. Jako katalizatorów używa się, m.in., HF, HCl, HNO₃ i H₂SO₄.

Żelowanie

Żel jest klasterem wypełniającym całą objętość naczynia, w którym jest wytwarzany. Żelowaniem natomiast zwykło nazwać się proces wzrostu mniejszych klasterów w wyniku kondensacji polimerów i agregacji cząstek, prowadzący do powstania jednego dużego klastra. W czasie formowania się żelu (żelowania), wiele klasterów znajduje się w fazie zolu. Moment, w którym powstaje ostatecznie wiązanie między dwoma dużymi klasterami nazywa się punktem żelowania, w którym znacznie wzrasta lepkość i elastyczność powstałego żelu. Szybkość zwiększania się lepkości zależy, m.in., od rodzaju użytych katalizatorów, rozpuszczalników czy stężenia poszczególnych składników użytych do wytworzenia zolu. W zależności od zastosowanego katalizatora, czas żelowania krzemionki może wynosić 12, 600, a nawet 1000 godzin [56].

Począwszy od punktu żelowania rozpoczyna się starzenie się żelu. Głównym zjawiskiem zachodzącym podczas starzenia się żelu jest synereza. Polega ona na kurczeniu się sieci żelu w wyniku usuwania cieczy z porów powstałych w materiale.

Suszenie żelu

Powstały na drodze reakcji hydrolizy i kondensacji żel nie jest jeszcze wystarczająco suchy. Może zawierać w sobie, m.in., wodę i alkohol, powstałe jako produkty uboczne przeprowadzonych reakcji. Suszenie polega na usunięciu jak największej ilości cieczy z wilgotnego żelu. Kolejne stadia procesu charakteryzuje:

- 1) stała szybkość odparowania,
- 2) punkt krytyczny,
- 3) pierwsze zmniejszenie szybkości odparowania,
- 4) drugie zmniejszenie szybkości odparowania.

Etapy te można opisać następująco:

- 1) Na początku procesu suszenia żel kurczy się. Zmniejszenie jego objętości jest równe objętości odparowanej cieczy, a szybkość odparowania jest niezależna od czasu.
- 2) Skurcz ulega zatrzymaniu i pojawia się ryzyko pęknięcia żelu.
- 3) Gdy materiał jest już zbyt sztywny, żeby się kurczyć, ciecz cofa się do wewnątrz żelu, w wyniku czego przy powierzchni ciała pozostają pory wypełnione

powietrzem. Szybkość odparowania, która zależy od ciśnienia pary i temperatury otoczenia, zmniejsza się.

- 4) W ostatnim etapie, ciecz pozostaje wewnątrz żelu, a suszenie polega na jej odparowaniu i dyfuzji na zewnątrz materiału. Po raz drugi zmniejsza się szybkość odparowania, a warunki zewnętrzne mają na nią mniejszy wpływ niż w etapie poprzednim.

Spiekanie i zagęszczenie żelu

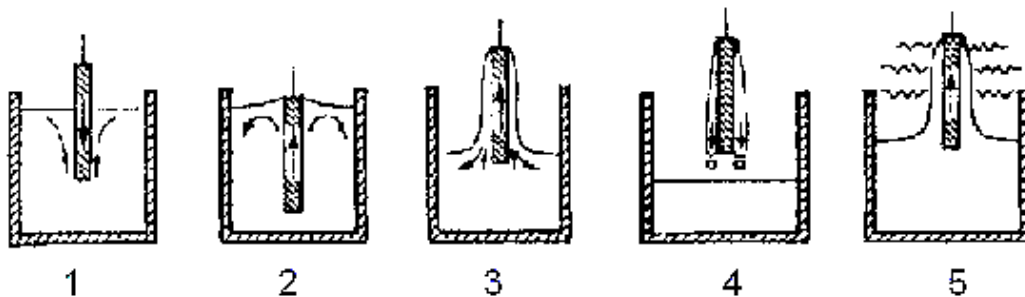
Wysuszony żel należy poddać wypalaniu w celu jego zagęszczenia. Proces ten przebiega w temperaturach znacznie wyższych niż temperatura suszenia. Skutkiem spiekania żelu jest usunięcie resztek grup OH lub OR oraz zanikanie porów, prowadzące do zmniejszania się objętości materiału.

Aby całkowicie usunąć pozostającą w żelu wodę, podgrzewa się go do temperatury 120 – 190 °C. Po takim podgrzaniu, w przypadku żeli krzemionkowych, pozostają jeszcze powierzchniowe grupy SiOH. Ich usunięcie jest możliwe dopiero w temperaturze 400 °C, a dodatkowo, w trakcie podgrzewania, usuwane są niektóre grupy hydroksylowe, znajdujące się wewnątrz struktury. W celu usunięcia pozostałych grup hydroksylowych, żel jest podgrzewany do temperatury ok. 900 °C. W temperaturach powyżej 900°C następuje spiekanie żelu. W tym etapie dochodzi do wyraźnego zmniejszenia porów oraz zagęszczenia całej struktury. W wyniku spiekania otrzymuje się trwały materiał.

Nanoszenie cienkich warstw na podłoża

Najczęściej stosowaną metodą nanoszenia cienkich warstw w technologii zol-żel, obok metody rozwirowania (spin-coating), jest metoda zanurzeniowa (dip-coating). Polega ona na zanurzaniu podłoża w zolu, a następnie wyciąganiu go z odpowiednią prędkością.

Schemat nanoszenia warstwy metodą zanurzeniową przedstawiono na rys. 3.2.

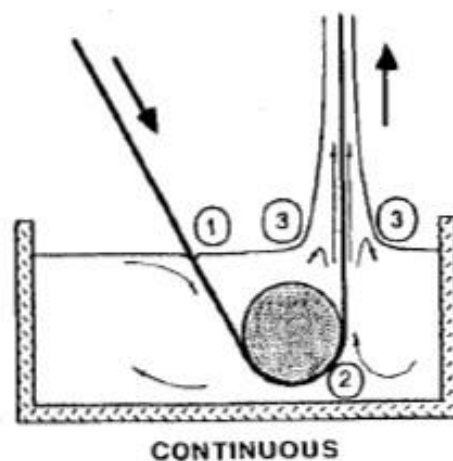


Rys. 3.2. Schemat nanoszenia zanurzeniowego [57].

Cały proces dip-coatingu można podzielić na następujące etapy [57]:

- 1) zanurzanie,
- 2) wynurzenie,
- 3) nanoszenie i początek ociekania,
- 4) ociekanie,
- 5) odparowanie.

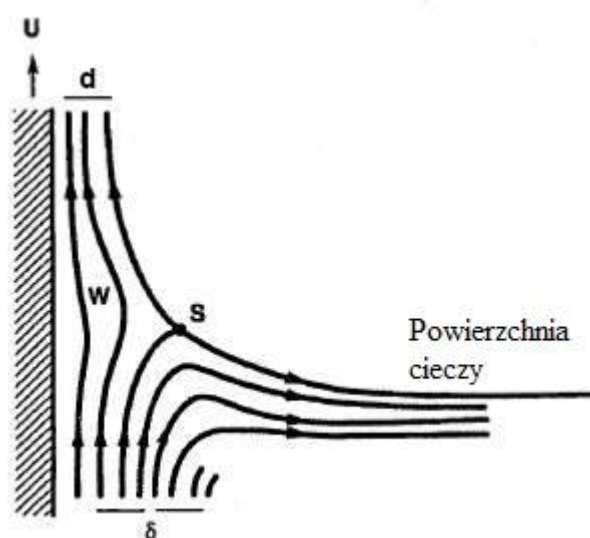
Jeżeli jako rozpuszczalnika używa się alkoholu, proces odparowania rozpoczyna się już w trakcie wynurzania podłoża z zolu; towarzyszy on więc prawie wszystkim kolejnym etapom nanoszenia warstwy. Aby uprościć proces i jak najbardziej zredukować efekt odparowania, stosuje się metodę ciągłego nanoszenia zanurzeniowego (rys. 3.3).



Rys. 3.3. Schemat ciągłego nanoszenia zanurzeniowego (continuous dip-coating) [47].

Podłoże zanurzane w zolu (1) nabiera pewną graniczną warstwę (2) przylegającej cieczy i unosi ją w kierunku obszaru nanoszenia (3), w którym warstwa

zaczyna dzielić się na dwie. Podział warstwy, odbywający się w trakcie wynurzania podłoża ilustruje rys. 3.4 [47].



Rys. 3.4. Przepływ cieczy w trakcie wynurzania podłoża w procesie ciągłego nanoszenia zanurzeniowego: U - szybkość wynurzania podłoża, S - punkt stagnacji cieczy, δ - warstwa graniczna, d - grubość nanoszonej warstwy [47].

Grubość d nanoszonej warstwy można powiązać z położeniem linii podziału rozdzielającej ciecz na dwie warstwy - warstwę wynurzającą się wraz z podłożem oraz warstwę spływającą w dół. Ostateczny wpływ na grubość powłoki mają siły działające na obszar nanoszenia, takie jak siła ciężkości, siły bezwładności działające na warstwę graniczną, wypadkowa sił napięcia powierzchniowego działająca we wklęsłym menisku oraz siła lepkości wyciągania cieczy ku górze wraz z podłożem.

W przypadku, gdy zol wykazuje własności cieczy niutonowskiej, a jego lepkość oraz szybkość wynurzania podłoża są wystarczająco duże, by zmniejszyć krzywiznę menisku; grubość nanoszonej warstwy d równoważy siłę ciężkości ($\rho g d$) i lepki opór ($a\eta U/d$) i wynosi:

$$d = c_1 \left(\frac{\eta U}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (3.6)$$

gdzie: η jest lepkością zolu, U - szybkością wynurzania podłoża, ρ - koncentracją zolu, g - przyspieszeniem ziemskim, a parametr $c_1 \approx 0,8$.

Jeżeli natomiast szybkość U jest niewystarczająca do zmniejszenia krzywizny menisku, wyrażenie na zależność grubości warstwy od prędkości wynurzania podłoża przyjmuje postać równania Landaua – Levicha [58]:

$$d = 0,94 \frac{(\eta U)^{2/3}}{\gamma_{L,V}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad (3.7)$$

gdzie $\gamma_{L,V}$ jest napięciem powierzchniowym pary.

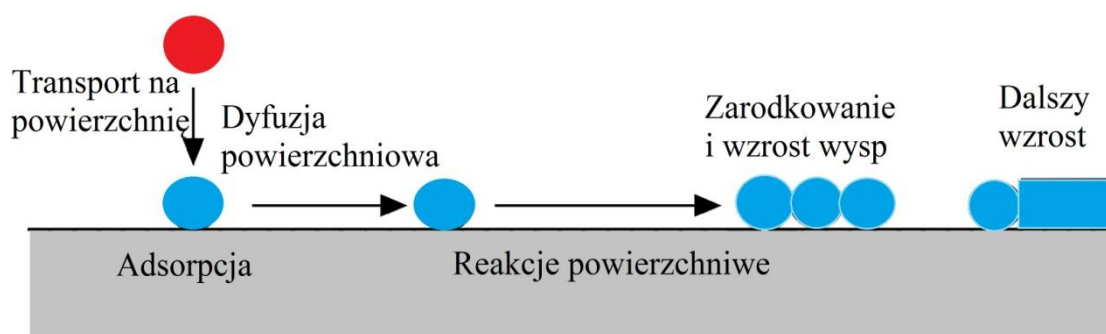
Warstwa naniesiona na podłoże, w kolejnym etapie, musi zostać wysuszona i wygrzana w temperaturze kilkuset stopni. Procesy te prowadzą do znacznego zmniejszenia grubości powłoki. W pracy [58], uwzględniając procesy zachodzące w wysokich temperaturach, wprowadzono czynnik skurczu powłoki, który w oparciu o wyrażenia (3.6) i (3.7) pozwala uzależnić grubość cienkiej warstwy od szybkości wynurzania podłoża w postaci:

$$d = a\xi U^w \quad (3.8)$$

gdzie: $\xi = 1(\text{cm}/\text{min})^{-w}$ jest czynnikiem skalującym, a a - stałą. Typowe wartości wykładnika w mieszczą się w zakresie 0,50 – 0,67 [58–60].

3.2. Mechanizmy wzrostu cienkich warstw

Niezależnie od tego, jaka metoda jest stosowana do wytworzenia cienkiej warstwy, zjawiska zachodzące podczas osadzania się atomów na podłożu są takie same. Trafiając na podłoże, atomy tracą swoją energię kinetyczną. Niektóre z nich mogą ulec desorpcji (odparowaniu) a pozostałe przesuwiają się po podłożu, by w efekcie związać się z nim na stałe (rys. 3.5).



Rys. 3.5. Procesy powierzchniowe związane z zarodkowaniem i wzrostem cienkich warstw.

Cały proces tworzenia się warstwy można podzielić na kilka etapów [31]:

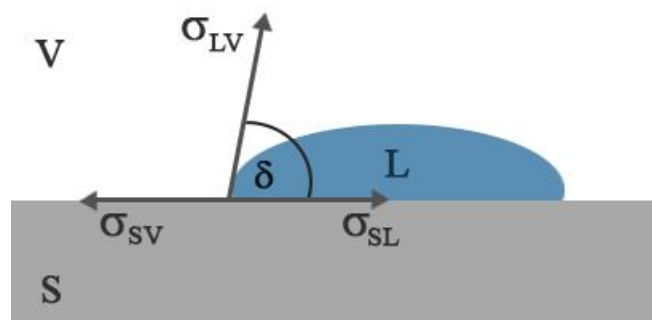
1. akomodacja termiczna,
2. związanie z podłożem,
3. dyfuzja powierzchniowa,
4. zarodkowanie,
5. wzrost wysp lub warstw,
6. łączenie się wysp,
7. dalszy wzrost warstwy.

Z nukleacją (zarodkowaniem) mamy do czynienia wtedy, gdy wędrujący po powierzchni atom połączy się z innym atomem, tworząc zarodek nowej wyspy, do którego następnie przyłączać się będą inne migrujące atomy. Pojedynczy atom może także przyłączyć się do już istniejącej wyspy i tym samym spowodować jej wzrost. Istnieje pewne prawdopodobieństwo, z jakim wyspa może rozpaść się na pojedyncze atomy, ale to prawdopodobieństwo maleje wraz ze wzrostem wyspy.

Rozrastające się wyspy obniżają swoją energię swobodną, dążąc do pewnego minimum (stanu równowagi). Jeżeli proces wzrostu warstwy odbywa się w pobliżu stanu równowagi termodynamicznej, można go opisać za pomocą teorii zwilżania [61]. Przyjmując, że tworząca się warstwa ma postać kopyły (kropki na podłożu), to minimum energii swobodnej powierzchni (miejsca zetknięcia się warstwy z podłożem) opisane jest równaniem Younga:

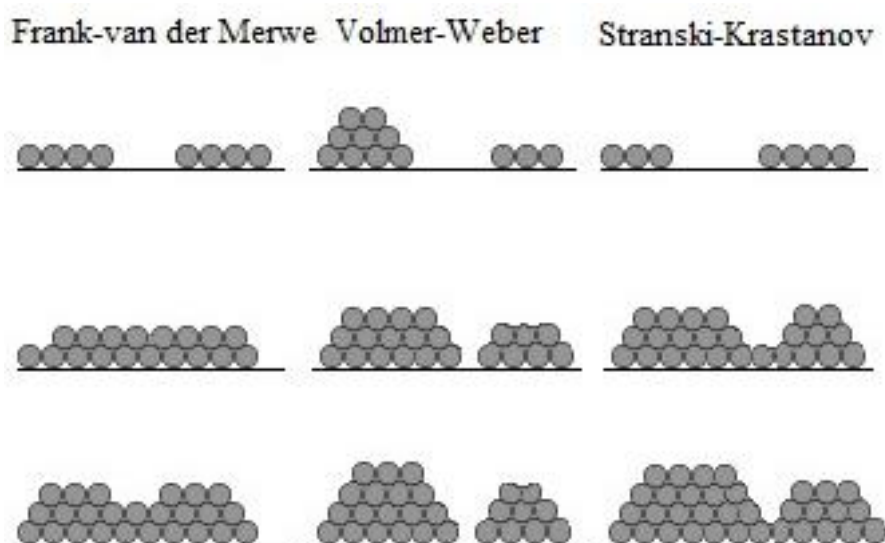
$$\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV} \cdot \cos \delta \quad (3.9)$$

gdzie σ_{SV} , σ_{SL} i σ_{LV} to odpowiednio powierzchniowe energie swobodne podłoże (S)–para (V), podłoże–warstwa (L) oraz warstwa–para, a δ – to kąt zwilżania (rys. 3.6).



Rys. 3.6. Mechanizm zwilżania.

Zgodnie z teorią zwilżania, można wyróżnić trzy mechanizmy wzrostu warstwy przedstawione na rys. 3.7 [31].



Rys. 3.7. Rodzaje mechanizmu wzrostu warstw.

Jeżeli atomy osadzanego materiału są silniej przyciągane przez podłoże niż przez same siebie, to mówimy o mechanizmie wzrostu Franka-van-der-Merwego [62] (wzrost warstwowy). W tym przypadku, wzrost kolejnej warstwy rozpoczyna się dopiero wtedy, gdy poprzednia warstwa zostanie cała zapełniona. Kąt zwilżania dąży do zera.

W sytuacji odwrotnej, czyli gdy atomy silniej przyciągają się między sobą, mamy do czynienia ze wzrostem wyspowym, nazywanym także wzrostem Volmera-Webera [63]. Obszar pokrycia powierzchni będzie zminimalizowany, a zatem kąt zwilżania dąży do 90° .

Trzecim typem wzrostu jest wzrost Stranskiego – Krastanowa [64], który jest połączeniem dwóch poprzednich przypadków. Na początku wzrostu warstwy występuje mechanizm warstwowy, a po osiągnięciu pewnej krytycznej grubości, rozpoczyna się wzrost wyspowy. Przyczyną takiego wzrostu jest wystąpienie naprężeń w sieci krystalicznej.

Należy pamiętać, że teoria wprowadzona przez Bauera [61] odnosi się do osadzania się warstw w stanie równowagi termodynamicznej, który w rzeczywistości jest nieosiągalny. Istnieje wiele czynników, które trzeba uwzględnić w opisie wzrostu warstw (np. wpływ podłoża, energia kinetyczna atomów, czy różnego rodzaju procesu

dyfuzyjne). Opisane powyżej mechanizmy wzrostu mogą być stosowane do prostych warstw homoepitaksjalnych, w których występuje jedynie wzrost warstwowy.

3.3. Cienkie warstwy porowate

Materiały porowate znane są już od wieków (kości, skały), jednak dopiero w ostatnich trzydziestu latach zainteresowanie nimi znacznie wzrosło i zaczęto je wytwarzać na skalę przemysłową. Znajdują swoje zastosowanie np. w medycynie, gdyż wytworzone z nich implanty bardzo dobrze łączą się z naturalną tkanką, która wrasta w pory, lub w przemyśle samochodowym i lotniczym, pozwalając na zmniejszenie ciężaru maszyn, zachowując przy tym wytrzymałą strukturę.

Zgodnie z IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), materiał porowaty to „materiał posiadający pory, tj. dziury, kanały lub szczeliny, których głębokość jest większa niż szerokość” [65]. W zależności od wielkości porów, materiały porowate można podzielić na [66]:

- a) makroporowate – o szerokości porów przekraczającej 50 nm,
- b) mezoporowate – o szerokości porów między 2 a 50 nm,
- c) mikroporowate – o szerokości porów nie przekraczającej 2 nm.

W przypadku cienkich warstw porowatych, podział ten jest umowny; często warstwy posiadające pory o rozmiarach kilku nanometrów określa się warstwami nanoporowatymi [67-69], a szerokości porów warstw mezoporowatych mogą wynosić nawet kilka mikrometrów [70]. W niniejszej pracy zastosowano podział ustalony przez IUPAC.

Istnieje jeszcze drugi podział warstw porowatych - ze względu na stopień porowatości. W tym przypadku wyróżnić można kserożele i aerożele. Kserożele są materiałami charakteryzującymi się stosunkowo dużą porowatością (ok. 25%) i porami o rozmiarach do 10 nm [47]. Aerożele natomiast, często nazywane pianami, otrzymywane w wyniku nadkrytycznego suszenia żelu [71], posiadają porowatość od 85 do nawet 99% i stanowią jedne z najlżejszych znanych materiałów.

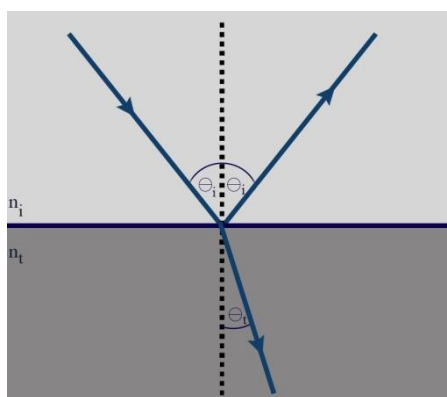
Kserożele krzemionkowe, ze względu na dużą porowatość, charakteryzują się niskim współczynnikiem załamania światła i dzięki temu znajdują zastosowanie w układach optycznych czy fotowoltaicznych jako warstwy zmniejszające odbicie. Mogą także stanowić izolację termiczną w detektorach podczerwieni, gdyż posiadają

dobre właściwości termoizolacyjne [72]; mogą być stosowane w planarnych strukturach światłowodowych, gazowych czujnikach chemicznych czy selektywnych membranach.

4. Oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z materią

4.1. Zjawisko odbicia i załamania fali elektromagnetycznej na granicy dwóch ośrodków

Fala elektromagnetyczna padająca na granicę rozdzielającą dwa ośrodki o różnych parametrach optycznych może przejść przez tę granicę i ulec załamaniu lub powrócić do ośrodka, z którego została wysłana, ulegając odbiciu (rys. 4.1).



Rys. 4.1. Fala elektromagnetyczna na granicy dwóch ośrodków.

Odbicie światła może być zwierciadlane, dyfuzyjne (rozproszone we wszystkich kierunkach) lub może być połączeniem obu tych odbić. Odbicie zwierciadlane może zachodzić jedynie dla idealnie gładkiej powierzchni [73,74]. Dla tego rodzaju odbicia spełnione jest prawo odbicia, kąt pod jakim pada wiązka promieniowania elektromagnetycznego na granicę rozdzielającą dwa ośrodki jest równy kątowi odbicia wiązki od tej granicy. Jednak w przypadku rzeczywistych powierzchni mamy zazwyczaj do czynienia z odbiciem dyfuzyjnym. Najlepszym przykładem odbicia dyfuzyjnego, jest odbicie (rozpraszanie) od kartki papieru. Dzięki rozpraszaniu światła wszystkie przedmioty są widzialne dla ludzkiego oka. Gdyby istniało jedynie odbicie zwierciadlane, nie byłibyśmy w stanie nic zobaczyć.

Światło, które przechodzi przez granicę ośrodków podlega prawu załamania światła wprowadzonemu przez Snella (Snelliusa) w XVII wieku. Prawo to określone jest równaniem:

$$n_i \sin \theta_i = n_t \sin \theta_t \quad (4.1)$$

gdzie n_i, n_t – odpowiednio współczynnik załamania ośrodka z którego promieniowanie zostało wysłane (incidence) i do którego wniknęło (transmission), θ_i – kąt pod jakim pada wiązka promieniowania na granicę ośrodków, θ_t – kąt pod jakim wiązka się załamuje.

W szczególnym przypadku, jeżeli $n_i > n_t$, dla pewnego kąta padania θ_i kąt załamania θ_t będzie równy 90° . Taki kąt padania nazywamy kątem granicznym, a dla wszystkich kątów większych od niego, promień świetlny ulega jedynie odbiciu. Zjawisko to nosi nazwę całkowitego wewnętrznego odbicia, a warunek na kąt graniczny wyraża się wzorem:

$$\sin \theta_{gr} = \frac{n_t}{n_i} \quad (4.2)$$

4.2. Polaryzacja światła

Duża część badań właściwości optycznych cienkich warstw przedstawiona w niniejszej pracy została wykonana metodą elipsometryczną. Elipsometria opiera się na zjawisku zmiany stanu polaryzacji fali świetlnej po odbiciu od cienkiej warstwy. Poniżej przedstawiono opis polaryzacji liniowej oraz kołowej a także zasadę powstawania elipsy stanu polaryzacji.

Polaryzacja to własność każdej fali w której drgania ośrodka odbywają się prostopadle do kierunku rozchodzenia się fali (fala poprzeczna). Do zdefiniowania stanu polaryzacji wybiera się zwykle wektor pola elektrycznego \vec{E} [75], a samą polaryzację określa się jako uporządkowanie drgań tego właśnie wektora w konkretnym kierunku.

Rozważając superpozycję dwóch harmonicznym fal świetlnych spolaryzowanych liniowo, rozchodzących się w tym samym kierunku, których wektory pól elektrycznych tworzą kąt 90° , wynikiem może być, ale nie musi, zaburzenie wypadkowe spolaryzowane liniowo.

Zaburzenia składowe można określić jako:

$$\vec{E}_x(z, t) = \hat{i}E_{0x} \cos(kz - \omega t) \quad (4.3)$$

$$\vec{E}_y(z, t) = \hat{j}E_{0y} \cos(kz - \omega t + \delta) \quad (4.4)$$

gdzie ω to częstość kątowna ($\omega = 2\pi f$, gdzie f jest częstotliwością), a δ - względna różnica faz składowych zaburzeń. Wypadkowe zaburzenie jest sumą zaburzeń składowych:

$$\vec{E}(z, t) = \vec{E}_x(z, t) + \vec{E}_y(z, t) \quad (4.5)$$

Jeżeli zaburzenia składowe są względem siebie w fazie (δ jest całkowitą wielokrotnością $\pm 2\pi$), to wynikowe zaburzenie jest spolaryzowane liniowo i ma postać:

$$\vec{E}(z, t) = (\hat{i}E_{0x} + \hat{j}E_{0y}) \cos(kz - \omega t) \quad (4.6)$$

W przypadku gdy δ jest nieparzystą wielokrotnością $\pm\pi$, tzn. składowe zaburzenia są w przeciwfazie, zaburzenie wypadkowe, podobnie jak w poprzednim przypadku, również jest spolaryzowane liniowo, jednak płaszczyzna drgań jest obrócona. Zaburzenie wynikowe przyjmuje postać:

$$\vec{E}(z, t) = (\hat{i}E_{0x} - \hat{j}E_{0y}) \cos(kz - \omega t) \quad (4.7)$$

Jeżeli różnica faz zaburzeń składowych $\delta = -\frac{\pi}{2} + 2m\pi$, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, a ich amplitudy drgań są równe ($E_{0x} = E_{0y} = E_0$), to składowe te można przedstawić jako:

$$\vec{E}_x(z, t) = \hat{i}E_0 \cos(kz - \omega t) \quad (4.8)$$

$$\vec{E}_y(z, t) = \hat{j}E_0 \sin(kz - \omega t) \quad (4.9)$$

Natomiast zaburzenie wynikowe ma postać:

$$\vec{E}(z, t) = E_0[\hat{i} \cos(kz - \omega t) + \hat{j} \sin(kz - \omega t)] \quad (4.10)$$

W takim przypadku, amplituda fali wynikowej jest stała i równa E_0 , natomiast wektor \vec{E} może się obracać zgodnie z kierunkiem wskazówek zegara i nie jest już ograniczony do jednej płaszczyzny, jak to było w przypadku światła spolaryzowanego liniowo. Taka polaryzacja nazywana jest polaryzacją kołową prawoskrętną.

Ze światłem spolaryzowanym kołowo lewoskrętnie mamy do czynienia, wtedy gdy różnica faz zaburzeń składowych wynosi $\delta = \frac{\pi}{2} + 2m\pi$, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$.

Zarówno polaryzacja liniowa jak i polaryzacja kołowa są szczególnymi przypadkami polaryzacji eliptycznej. Fala świetlna spolaryzowana eliptycznie charakteryzuje się tym, że jej amplituda nie jest stała, a wektor pola elektrycznego może się obracać. W celu znalezienia równania elipsy należy przekształcić równania na E_x oraz E_y do postaci $\frac{E_x}{E_{0x}}$ i $\frac{E_y}{E_{0y}}$ i połączyć ze sobą otrzymując:

$$\frac{E_y}{E_{0y}} - \frac{E_x}{E_{0x}} \cos \delta = -\sin(kz - \omega t) \sin \delta \quad (4.11)$$

Na podstawie równania (4.8)

$$\sin(kz - \omega t) = \sqrt{1 - \left(\frac{E_x}{E_{0x}}\right)^2}$$

równanie (4.11) przyjmuje postać:

$$\left(\frac{E_y}{E_{0y}} - \frac{E_x}{E_{0x}} \cos \delta\right)^2 = \left[1 - \left(\frac{E_x}{E_{0x}}\right)^2\right] \sin^2 \delta$$

która po przekształceniach prowadzi ostatecznie do równania elipsy:

$$\left(\frac{E_y}{E_{0y}}\right)^2 + \left(\frac{E_x}{E_{0x}}\right)^2 - 2\left(\frac{E_x}{E_{0x}}\right)\left(\frac{E_y}{E_{0y}}\right) \cos \delta = \sin^2 \delta \quad (4.12)$$

Elipsę opisaną równaniem (4.12) przedstawia rys. 4.2. Zostały na nim zaznaczone parametry opisujące stan polaryzacji eliptycznej światła. Należą do nich:

- kąt przekątnej $\alpha = \arctg\left(\frac{E_{0y}}{E_{0x}}\right)$ (kąt między osią x układu współrzędnych a przekątną prostokąta opisanego na elipsie) $\alpha \in \langle 0; \frac{\pi}{2} \rangle$

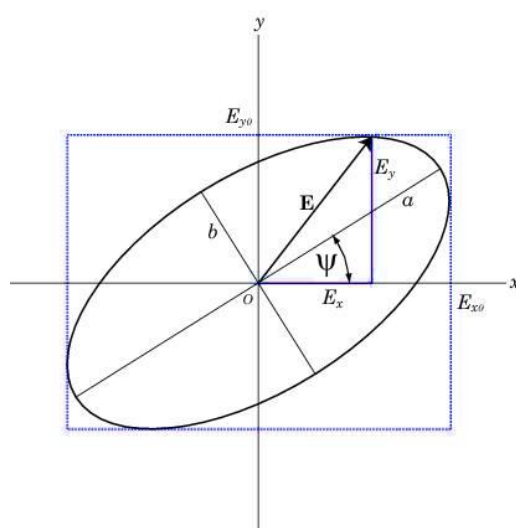
- azymut ψ – kąt między osią x układu współrzędnych a dużą osią elipsy,

$$\operatorname{tg}(2\psi) = \frac{2E_{0x}E_{0y}}{E_{0x}^2 - E_{0y}^2} \cos \delta; \quad \psi \in \langle -\alpha; \alpha \rangle \quad (4.13)$$

$$\operatorname{tg}(2\psi) = \operatorname{tg}(2\alpha) \cos \delta; \quad \psi \in \langle 0; \pi \rangle \quad (4.14)$$

- skrętność:
 - polaryzacja prawoskrętna, gdy $\delta \in (0; \pi)$, $\sin \delta > 0$
 - polaryzacja lewoskrętna, gdy $\delta \in (\pi; 2\pi)$, $\sin \delta < 0$
- eliptyczność – stosunek małej i dużej osi elipsy $\left(\frac{b}{a}\right)$
 - kąt eliptyczności $\vartheta = \arctg\left(\frac{b}{a}\right)$

$$\sin(2\vartheta) = \sin(2\alpha) \sin \delta, \quad \vartheta \in \left(-\frac{\pi}{4}; \frac{\pi}{4}\right) \quad (4.15)$$



Rys. 4.2. Elipsa stanu polaryzacji.

4.2.1. Polaryzacja przez odbicie

Jak zostało wspomniane w rozdziale 4.1, światło padające na granicę rozdzielającą dwa ośrodki o różnych współczynnikach załamania ulega odbiciu i załamaniu. W wyniku odbicia światła od ośrodka dielektrycznego powstaje światło częściowo spolaryzowane (jest to najpowszechniejszy sposób uzyskiwania światła spolaryzowanego) [76]. Istnieje jednak pewien kąt padania, dla którego wiązka odbita jest całkowicie spolaryzowana.

Jeżeli fala padająca jest niespolaryzowana, odbiciu ulega tylko składowa prostopadła do płaszczyzny padania i jest ona spolaryzowana liniowo. Współczynnik odbicia składowej równoległej do płaszczyzny padania wynosi zero. Kąt padania dla którego występuje to zjawisko nazywany jest kątem Brewstera lub kątem polaryzacji.

Doświadczalnie stwierdzono, że w takim przypadku suma kątów padania i załamania wynosi 90° (rys. 4.3):

$$\theta_B + \theta_t = 90^\circ$$

gdzie θ_B jest kątem Brewstera, a θ_t – kątem załamania. Zgodnie z prawem Snella:

$$n_i \sin \theta_B = n_t \sin \theta_t$$

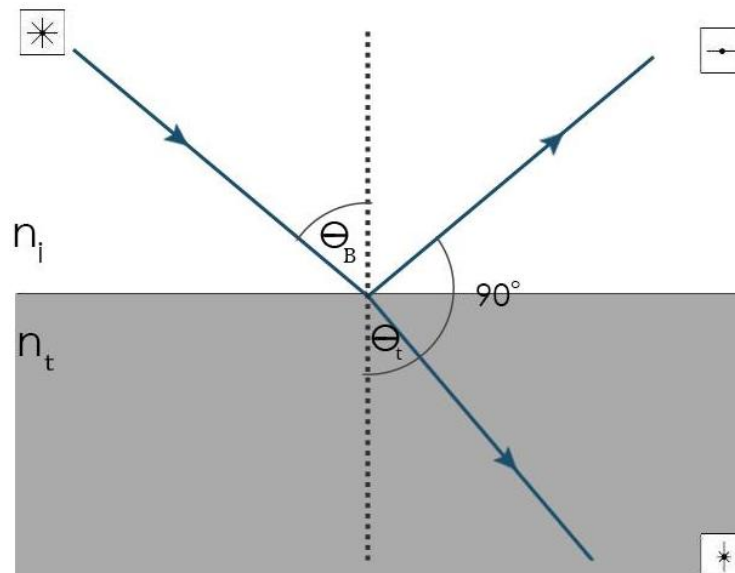
pamiętając, że $\theta_t = 90^\circ - \theta_B$ i wtedy:

$$n_i \sin \theta_B = n_t \cos \theta_B$$

a zatem

$$\operatorname{tg} \theta_B = \frac{n_t}{n_i} \quad (4.16)$$

Równanie (4.16) nazywane jest prawem Brewstera.



Rys. 4.3 Prawo Brewstera.

4.3. Parametry optyczne

4.3.1. Zespolony współczynnik załamania i zespolona stała dielektryczna

Do opisu propagacji światła w materiałach przezroczystych wystarczające jest zastosowanie współczynnika załamania światła $n = c/v$, gdzie c jest prędkością światła w próżni, a v – prędkością światła w danym ośrodku. Jeżeli rozważany materiał posiada zdolność absorbowania promieniowania elektromagnetycznego należy wprowadzić również współczynnik ekstynkcji k . Współczynniki załamania oraz ekstynkcji danego materiału łączą się ze sobą w tzw. zespolony współczynnik załamania dany wzorem:

$$N = n - ik \quad (4.17)$$

Zespolony współczynnik załamania jest związany z zespoloną stałą dielektryczną:

$$\varepsilon = N^2 \quad (4.18)$$

Zespoloną stałą dielektryczną definiuje się analogicznie jak zespolony współczynnik załamania jako:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 \quad (4.19)$$

Powyższe równania pozwalają otrzymać wyrażenia na część rzeczywistą i urojoną zespolonej stałej dielektrycznej ε :

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (4.20)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (4.21)$$

Możliwe jest także wyznaczenie zespolonego współczynnika załamania na podstawie znajomości ε_1 oraz ε_2 :

$$n = \left[\frac{\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2}}{2} \right]^{1/2} \quad (4.22)$$

$$k = \left[\frac{-\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2}}{2} \right]^{1/2} \quad (4.23)$$

Współczynnik ekstynkcji k wiąże się ze współczynnikiem absorpcji α , który można wyznaczyć doświadczalnie, za pomocą relacji:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (4.24)$$

gdzie λ jest długością fali elektromagnetycznej.

Przy przejściu światła przez warstwę o grubości dx , zmiana natężenia dI spowodowana absorpcją będzie równa:

$$dI = -\alpha I dx \quad (4.25)$$

Rozdzielając zmienne we wzorze (4.25), a następnie całkując stronami otrzymuje się wzór, zwany prawem Bouguera lub Bouguera-Lamberta:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (4.26)$$

gdzie I_0 jest natężeniem światła padającego, a d – grubością próbki.

4.3.2. Współczynniki Fresnela odbicia i transmisji

Jeżeli światło padające na badany materiał jest liniowo spolaryzowane, to:

- polaryzacja typu p – oznacza światło, którego wektor pola elektrycznego drga w płaszczyźnie równoległej do płaszczyzny padania,
- polaryzacja typu s – wektor pola elektrycznego drga prostopadle do płaszczyzny padania.

W przypadku, gdy światło pada pod kątem θ_i na granicę dwóch ośrodków o znanych współczynnikach załamania N_i i N_t , możliwe jest wyznaczenie tzw. amplitudowych współczynników Fresnela odbicia i transmisji dla obu rodzajów polaryzacji [46]:

$$r_p = \frac{N_t \cos \theta_i - N_i \cos \theta_t}{N_t \cos \theta_i + N_i \cos \theta_t} \quad (4.27)$$

$$r_s = \frac{N_i \cos \theta_i - N_t \cos \theta_t}{N_i \cos \theta_i + N_t \cos \theta_t} \quad (4.28)$$

$$t_p = \frac{2N_i \cos \theta_i}{N_t \cos \theta_i + N_i \cos \theta_t} \quad (4.29)$$

$$t_s = \frac{2N_i \cos \theta_i}{N_i \cos \theta_i + N_t \cos \theta_t} \quad (4.30)$$

gdzie θ_t jest kątem załamania.

Korzystając z prawa załamania światła, można przekształcić powyższe wzory tak, aby współczynniki Fresnela zależały jedynie od kątów padania i załamania:

$$r_p = \frac{\operatorname{tg}(\theta_i - \theta_t)}{\operatorname{tg}(\theta_i + \theta_t)} \quad (4.31)$$

$$r_s = -\frac{\sin(\theta_i - \theta_t)}{\sin(\theta_i + \theta_t)} \quad (4.32)$$

$$t_p = \frac{2 \sin \theta_t \cos \theta_i}{\sin(\theta_i + \theta_t) \cos(\theta_i - \theta_t)} \quad (4.33)$$

$$t_s = \frac{2 \sin \theta_t \cos \theta_i}{\sin(\theta_i + \theta_t)} \quad (4.34)$$

Na podstawie współczynników Fresnela można wyznaczyć energetyczne współczynniki odbicia ρ_p i ρ_s oraz transmisji τ_p i τ_s :

$$\rho_p = |r_p|^2 \quad (4.35)$$

$$\rho_s = |r_s|^2 \quad (4.36)$$

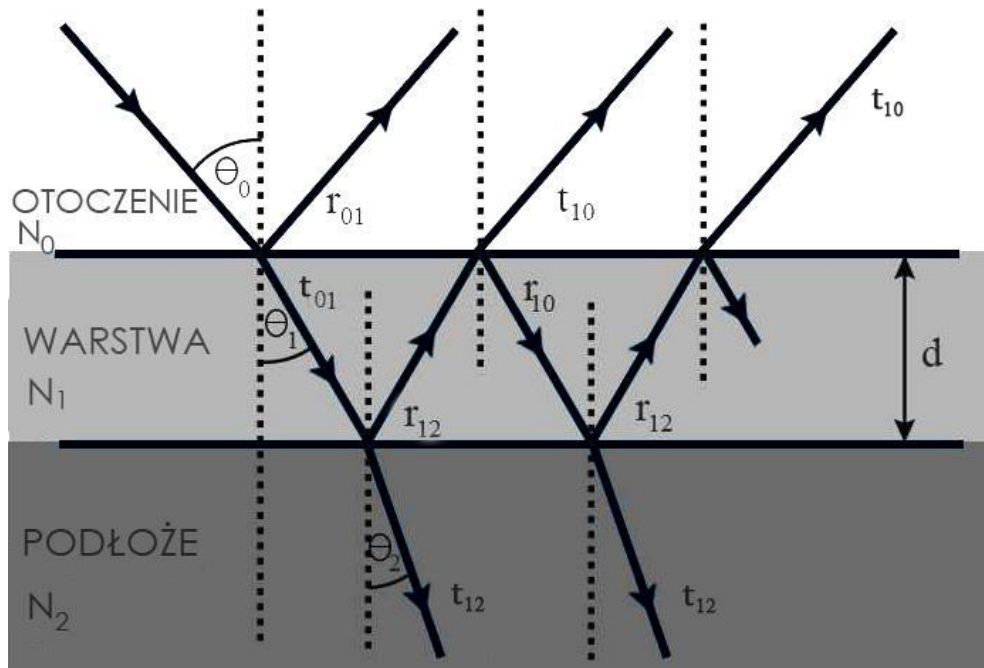
$$\tau_p = \frac{n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i} |t_p|^2 \quad (4.37)$$

$$\tau_s = \frac{n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i} |t_s|^2 \quad (4.38)$$

Odbiciowe współczynniki Fresnela, dane równaniami (4.27) i (4.28) stanowią podstawę równania elipsometrii przedstawionego w rozdz. 5.3.2.

4.4. Interferencja światła w cienkich warstwach

Rozważmy cienką, nieabsorbującą warstwę o grubości d i współczynniku załamania N_1 naniesioną na podłoże o współczynniku załamania N_2 . Współczynnik załamania ośrodka z którego wysłana została wiązka światła wynosi N_0 . Sytuację ilustruje rys. 4.4.



Rys. 4.4. Interferencja światła w cienkiej warstwie.

Zgodnie z prawami odbicia i załamania, część wiązki świetlnej odbija się od cienkiej warstwy, a część wnika do niej ulegając załamaniu. Część wiązki, która uległa załamaniu ponownie załamuje się na granicy warstwa/podłoże, a część od tej granicy się odbija i przechodząc przez granicę warstwa/ośrodek, powraca do ośrodka z którego została wysłana. W ośrodku pojawiają się zatem dwie wiązki odbite, które ze sobą interferują [2,31,46,77]. Na rys. 4.4, r_{ij} są amplitudowymi współczynnikami odbicia od poszczególnych granic, natomiast t_{ij} to amplitudowe współczynniki transmisji, wyznaczone w pkt. 4.3.2.

Dla polaryzacji typu p , amplitudowe współczynniki odbicia i transmisji określone są wzorem:

$$r_{ij,p} = \frac{N_j \cos \theta_i - N_i \cos \theta_j}{N_j \cos \theta_i + N_i \cos \theta_j}, \quad t_{ij,p} = \frac{2N_i \cos \theta_i}{N_j \cos \theta_i + N_i \cos \theta_j} \quad (4.39)$$

natomiast dla polaryzacji typu s :

$$r_{ij,s} = \frac{N_i \cos \theta_i - N_j \cos \theta_j}{N_i \cos \theta_i + N_j \cos \theta_j}, \quad t_{ij,s} = \frac{2N_i \cos \theta_i}{N_i \cos \theta_i + N_j \cos \theta_j} \quad (4.40)$$

Całkowite współczynniki amplitudowe $r_{012,p}$ oraz $r_{012,s}$, są sumą poszczególnych współczynników odbicia oraz transmisji. Przyjmując, że różnica faz wynosi $e^{-2i\frac{2\pi d}{\lambda}N_1 \cos \theta_1}$ i wprowadzając wielkość $\beta = \frac{2\pi d}{\lambda}N_1 \cos \theta_1$, całkowite współczynniki amplitudowe wynoszą:

$$r_{012} = r_{01} + t_{01}t_{10}r_{12}e^{-2i\beta} + t_{01}t_{10}r_{10}r_{12}^2e^{-4i\beta} + t_{01}t_{10}r_{10}^2r_{12}^3e^{-6i\beta} + \dots \quad (4.41)$$

$$t_{012} = t_{01}t_{12}e^{-i\beta} + t_{01}t_{12}r_{10}r_{12}e^{-3i\beta} + t_{01}t_{12}r_{10}^2r_{12}^2e^{-5i\beta} + \dots \quad (4.42)$$

Suma nieskończonego szeregu geometrycznego w postaci $y = a + ar + ar^2 + ar^3 + \dots$ wynosi $y = \frac{a}{1-r}$, a zatem:

$$r_{012} = r_{01} + \frac{t_{01}t_{10}r_{12}e^{-2i\beta}}{1-r_{10}r_{12}e^{-2i\beta}} \quad (4.43)$$

Jeżeli przyjmiemy $r_{10} = -r_{01}$ oraz $t_{10} = \frac{1-r_{01}^2}{t_{01}}$ [75], wtedy:

$$r_{012} = \frac{r_{01}+r_{12}e^{-2i\beta}}{1+r_{01}r_{12}e^{-2i\beta}} \quad (4.44)$$

$$t_{012} = \frac{t_{01}t_{12}e^{-i\beta}}{1+r_{01}r_{12}e^{-2i\beta}} \quad (4.45)$$

Energetyczne współczynniki odbicia, wyrażone wzorami (4.35) i (4.36), dla nieabsorbującej warstwy na podłożu są w tym przypadku kwadratami całkowitych współczynników amplitudowych $r_{012,p}$ oraz $r_{012,s}$:

$$\rho_p = |r_{012,p}|^2 \quad (4.46)$$

$$\rho_s = |r_{012,s}|^2 \quad (4.47)$$

Przedstawione powyżej formuły dla jednej, nieabsorbującej warstwy na podłożu można uogólnić na układ wielu nieabsorbujących warstw [77].

4.4.1. Parametry optyczne przezroczystej warstwy na przezroczystym podłożu

Sytuacja opisana w tej części pracy odnosi się do warstwy na półnieskończonym podłożu. W takim przypadku, pod uwagę bierze się jedynie odbicia od granic powietrze/warstwa i warstwa/podłoże, a pomijane są odbicia od dolnej granicy podłoże/powietrze. W przypadku, gdy promień świetlny pada na warstwę wzdłuż normalnej, energetyczne współczynniki odbicia oraz transmisji mogą być opisane przez współczynniki załamania powietrza $n_0 = 1$, warstwy n oraz podłoża n_s [78] jako:

$$R = \frac{(n_s^2 + n^2)(n^2 + 1) - 4n^2 n_s + (n_s^2 - n^2)(n^2 - 1) \cos 2\beta}{(n_s^2 + n^2)(n^2 + 1) + 4n^2 n_s + (n_s^2 - n^2)(n^2 - 1) \cos 2\beta} \quad (4.48)$$

$$T = \frac{8n^2 n_s}{(n_s^2 + n^2)(n^2 + 1) + 4n^2 n_s + (n_s^2 - n^2)(n^2 - 1) \cos 2\beta} \quad (4.49)$$

Czynnik trygonometryczny $\cos 2\beta$ ($\beta = 2\pi nd/\lambda$) we wzorach (4.48) i (4.49) sprawia, że zarówno T , jak i R mają charakter oscylacyjny; dla materiałów badanych w tej pracy $n_s > n > 1$, co oznacza, że T osiąga maksimum a R – minimum, gdy $\cos 2\beta = -1$, tzn. kiedy:

$$2\beta = \frac{4\pi nd}{\lambda} = \left(l + \frac{1}{2}\right) \cdot 2\pi; \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (4.50)$$

Z kolei, T osiąga minimum a R – maksimum, gdy $\cos 2\beta = 1$, tzn. kiedy:

$$2\beta = \frac{4\pi nd}{\lambda} = l \cdot 2\pi \quad (4.51)$$

Podstawiając $\cos 2\beta = -1$ do wzorów (4.48) i (4.49), otrzymujemy wielkość transmisji maksimum interferencyjnego (T_M) i odpowiadające mu minimum w odbiciu (R_m) jako:

$$T_M = n_s \left(\frac{2n}{n^2 + 1}\right)^2 \quad (4.52)$$

$$R_m = \left(\frac{n^2 - n_s}{n^2 + n_s} \right)^2 \quad (4.53)$$

Rozwiązując równanie (4.52), otrzymujemy współczynnik załamania warstwy jako:

$$n = \left(1 + \sqrt{1 - T_M} \right) \sqrt{\frac{n_s}{T_M}} \quad (4.54)$$

Jeśli chodzi o równanie (4.53), to należy uwzględnić dwie możliwości: $n^2 > n_s$ i $n^2 < n_s$. W przypadku $n^2 > n_s$ (co ma miejsce dla warstw krzemionki naniesionej na szkło):

$$n = \sqrt{n_s \frac{1 + \sqrt{R_m}}{1 - \sqrt{R_m}}} \quad (4.55)$$

natomiast, gdy $n^2 < n_s$ (dla warstw krzemionki na podłożu krzemowym):

$$n = \sqrt{n_s \frac{1 - \sqrt{R_m}}{1 + \sqrt{R_m}}} \quad (4.56)$$

Z kolei, podstawiając $\cos 2\beta = 1$ do wzorów (4.48) i (4.49), otrzymujemy wielkość transmisji minimum interferencyjnego (T_m) i odpowiadające mu maksimum w odbiciu (R_M), które są zależne tylko od współczynnika załamania podłoża:

$$T_m = n_s \left(\frac{2}{n_s + 1} \right)^2 \quad (4.57)$$

$$R_M = \left(\frac{n_s - 1}{n_s + 1} \right)^2 \quad (4.58)$$

W istocie, wzory (4.57) i (4.58), potraktowane jako funkcje ciągłe długości fali, czy też energii fotonów opisują transmisję i odbicie od górnej powierzchni półnieskończonego, nieabsorbującego podłoża i stanowią odpowiednio dla minimum i maksimum w transmisji i maksimum w odbiciu warstwy naniesionej na to podłoże.

Warunki (4.57) i (4.58), określające, kiedy odbicie osiąga maksimum a transmisja - minimum i odwrotnie można połączyć w jedno równanie, które wiąże

położenie m -tego ekstremum interferencyjnego E_m z drogą optyczną $n_m d$, w postaci [79]:

$$4n_m d = m\lambda_m = m \frac{hc}{E_m} \quad (4.59)$$

gdzie λ_m jest długością fali w ekstremum, a $m = 1, 2, 3, \dots$ – numerem interferencji. Dla warstw krzemionki na podłożu szklanym czy krzemowym, $n < n_s$ i wtedy liczby parzyste ($m = 2, 4, 6, \dots$) odpowiadają maksimum w odbiciu i minimum w transmisji, natomiast liczby nieparzyste ($m = 1, 3, 5, \dots$) – odwrotnie, co ilustruje rys. 4.7.

Przedstawianie widm optycznych w funkcji energii fotonów (zamiast w funkcji długości fali λ) ma tę zaletę, że w obszarze słabej dyspersji współczynnika załamania położenia ekstremów interferencyjnych są prawie równoodległe, a dodatkowo, przy wyższych energiach, ekstrema są znacznie lepiej rozdzielone.

Z równania (4.59) wynika, że położenie m -tego ekstremum jest określone wzorem:

$$E_m = m \frac{hc}{4n_m d} \quad (4.60)$$

a położenie kolejnego ekstremum to:

$$E_{m+1} = (m + 1) \frac{hc}{4n_{m+1} d} \quad (4.61)$$

Łącząc równania (4.60) i (4.61), otrzymuje się:

$$m = \frac{E_m n_m}{E_{m+1} n_{m+1} - E_m n_m} \quad (4.62)$$

Eksperymentalnie, numer interferencji można łatwo wyznaczyć w obszarze słabej dyspersji współczynnika załamania z położenia dwóch sąsiednich ekstremów interferencyjnych (tj. maksimum i minimum lub odwrotnie) E_m i E_{m+1} , przyjmując, że $n_{m+1} \approx n_m$, co upraszcza wzór (4.62) do postaci:

$$m_{\text{exper}} = \frac{E_m}{E_{m+1} - E_m} \quad (4.63)$$

Tak otrzymaną wartość zaokrągla się do najbliższej liczby naturalnej, a mając ustalony numer interferencji dla m -tego ekstremum, można łatwo ponumerować pozostałe ekstrema.

W przypadku materiałów nieabsorbujących, R i T wyrażają się poprzez (rzeczywiste) współczynniki załamania n_s i n oraz grubość d samej warstwy; jeżeli warstwa i podłoże absorbują promieniowanie, n_s i n we wzorach 4.48 i 4.49 należy zastąpić przez zespolone współczynniki załamania, co znacznie komplikuje obliczenia [46].

4.4.2. Parametry optyczne warstwy swobodnej

Warstwę swobodną (free-standing film), czyli warstwę niewymagającą podtrzymującego ją podłoża, można potraktować jako szczególny przypadek struktury powietrze/warstwa/podłoże z rys. 4.4, jeżeli podłoże o współczynniku załamania n_s zastąpimy powietrzem o współczynniku załamania $n_0 = 1$. Samą warstwę traktujemy jako warstwę absorbującą, scharakteryzowaną zespolonym współczynnikiem załamania $N = n - ik$.

Na granicy powietrze/szkło, część fali świetlnej zostanie odbita, część zaabsorbowana przez materiał, a pozostała część przeniknie przez niego. Energia musi być zawsze zachowana, a więc odbicie (R), absorpcja (A) i transmisja (T) muszą spełniać warunek:

$$R + A + T = 1 \quad (4.64)$$

Całkowite odbicie R oraz całkowita transmisja T będą sumami natężeń wiązek opuszczających odpowiednio górną i dolną powierzchnię szkła. Zakładając, że światło pada na próbkę wzdłuż normalnej ($\theta_i = \theta_t = 0^\circ$), można przedstawić wzory na R i T w zwartej postaci jako [80-82]:

$$R = \frac{R_1(1 - 2e^{-\alpha d} \cos 2\beta + e^{-2\alpha d})}{1 - 2R_1e^{-\alpha d} \cos 2\beta + R_1^2 e^{-2\alpha d}} \quad (4.65)$$

$$T = \frac{(1 - R_1)^2 e^{-\alpha d}}{1 - 2R_1e^{-\alpha d} \cos 2\beta + R_1^2 e^{-2\alpha d}}, \quad (4.66)$$

gdzie:

$$R_1 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (4.67)$$

jest odbiciem tylko od górnej powierzchni, a:

$$\beta = \frac{2\pi nd}{\lambda} \quad (4.68)$$

W przypadku dowolnego kąta padania wzory (4.65) i (4.66) znaczenie się komplikują [46]. Jednak wykonane w ramach niniejszej pracy badania spektrofotometryczne przeprowadzone zostały dla normalnego kąta padania i dlatego też ograniczono się do przedstawienia wyrażeń na całkowite odbicie i transmisję jedynie dla takiej wartości kąta θ_i .

Jak można zauważyć, w wyrażeniach na R i T pojawiają się człony trygonometryczne zależne od długości fali λ ; powodują one występowanie interferencji w widmach odbicia i transmisji w zakresie słabej absorpcji. Wraz ze wzrostem grubości warstwy, wzrasta liczba ekstremów interferencyjnych, które można zaobserwować w widmach R i T . Jeżeli jednak zdolność rozdzielcza spektrofotometru staje się mniejsza niż odległość między ekstremami interferencyjnymi, następuje ich automatyczne uśrednienie i w wyniku uzyskuje się gładkie widma. Matematycznie, odpowiada to uśrednieniu wzorów (4.65) i (4.66) po wszystkich możliwych wartościach kąta β , co daje [80,81]:

$$\bar{T} = \frac{(1-R_1)^2 e^{-\alpha d}}{1-R_1^2 e^{-2\alpha d}} \quad (4.69)$$

$$\bar{R} = R_1(1 + \bar{T}e^{-\alpha d}) \quad (4.70)$$

Mierząc odbicie tylko od górnej powierzchni (R_1) oraz transmisję daną wzorem (4.69), możemy wyznaczyć współczynnik absorpcji α . Podstawiając $e^{-\alpha d} = \tau$ i przekształcając równanie (2.69) otrzymujemy równanie kwadratowe ze zmienną τ :

$$R_1^2 \bar{T} \tau^2 + (1 - R_1)^2 \tau - \bar{T} = 0 \quad (4.71)$$

Dodatni pierwiastek powyższego równania ma postać:

$$\tau = \frac{(1-R_1)^2}{2R_1^2\bar{T}} \left(\sqrt{1 + \left(\frac{2R_1\bar{T}}{(1-R_1)^2} \right)^2} - 1 \right) \quad (4.72)$$

Pamiętając, że $\tau = e^{-\alpha d}$, można wyznaczyć współczynnik absorpcji α , a następnie współczynnik ekstynkcji k :

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \tau = \frac{4k\pi}{\lambda} \Rightarrow k = -\frac{\lambda \ln \tau}{4d\pi} \quad (4.73)$$

Podobnie, przekształcając i rozwiązując równanie (4.70), można wyprowadzić wzory na współczynniki załamania $n(\lambda)$ i ekstynkcji $k(\lambda)$ dla podłoża szklanego o grubości d . Z równania (4.70) otrzymujemy:

$$R_1 = \frac{\bar{R}}{(1+\bar{T}x)} \quad (4.74)$$

gdzie $x = e^{-\alpha d}$. Następnie wyrażenie (4.74) podstawiamy do (4.69) i po przekształceniach otrzymujemy równanie kwadratowe ze zmienną x :

$$\bar{T}x^2 + [(1-\bar{R})^2 - \bar{T}^2]x - \bar{T} = 0 \quad (4.75)$$

którego dodatni pierwiastek wynosi:

$$x = \frac{-[(1-\bar{R})^2 - \bar{T}^2] + \sqrt{[(1-\bar{R})^2 - \bar{T}^2]^2 + 4\bar{T}^2}}{2\bar{T}} \quad (4.76)$$

Wprowadzając nową zmienną $X = \frac{(1-\bar{R})^2 - \bar{T}^2}{2\bar{T}}$, pierwiastek x można wyrazić jako:

$$x = \sqrt{X^2 + 1} - X \quad (4.77)$$

Znając x , można wyznaczyć współczynnik absorpcji ekstynkcji k ze wzoru (4.73), a także R_1 ze wzoru (4.74) i, ostatecznie, współczynnik załamania n na podstawie wzoru (4.67):

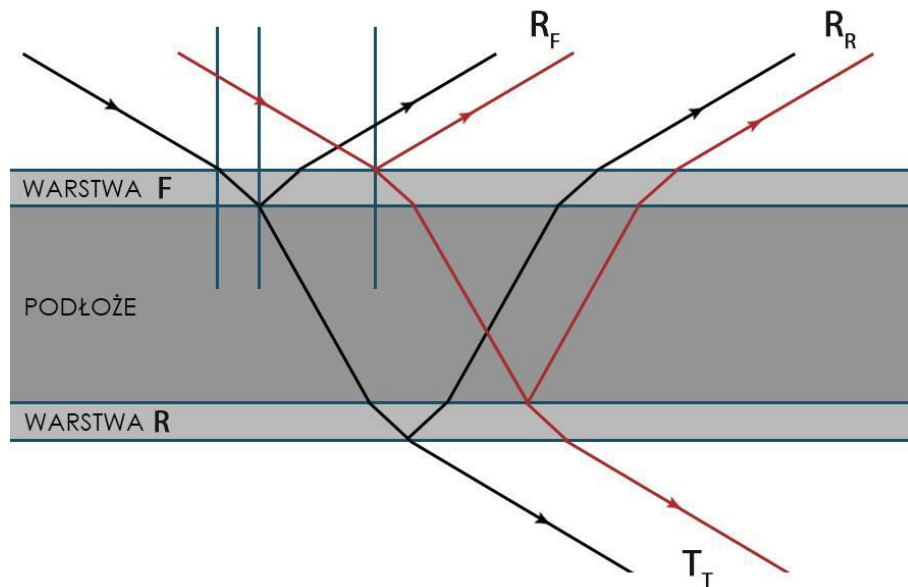
$$n = \frac{1+R_1}{1-R_1} + \sqrt{\left(\frac{1+R_1}{1-R_1} \right)^2 - 1 - k^2} \quad (4.78)$$

W obszarze o niskiej absorpcji, gdzie $k \approx 0$, wyrażenie na współczynnik załamania n można uprościć do postaci:

$$n = \frac{1+R_1+2\sqrt{R_1}}{1-R_1} = \frac{(1+\sqrt{R_1})^2}{(1+\sqrt{R_1})(1-\sqrt{R_1})} = \frac{1+\sqrt{R_1}}{1-\sqrt{R_1}} \quad (4.79)$$

4.4.3. Odbicie i transmisja dla układu warstwa/szkło/warstwa

Część pomiarów spektrofotometrycznych wykonanych w tej pracy przeprowadzono dla warstw krzemionki znajdujących się po obu stronach polerowanego podłoża szklanego, co prowadzi do wielokrotnych odbić na wszystkich powierzchniach granicznych, jak to ilustruje rys. 4.6.



Rys. 4.6. Przezroczyste, polerowane podłoże pokryte dwustronnie przezroczystymi cienkimi warstwami; F – warstwa przednia, R – warstwa tylna.

Jeżeli dwustronnie polerowane podłoże jest pokryte transparentnymi warstwami z dwóch stron, to całkowite odbicie R_T od układu warstwa/podłoże/warstwa można wyrazić jako [83]:

$$R_T = \frac{R_F + R_R - 2R_F R_R}{1 - R_F R_R} \quad (4.80)$$

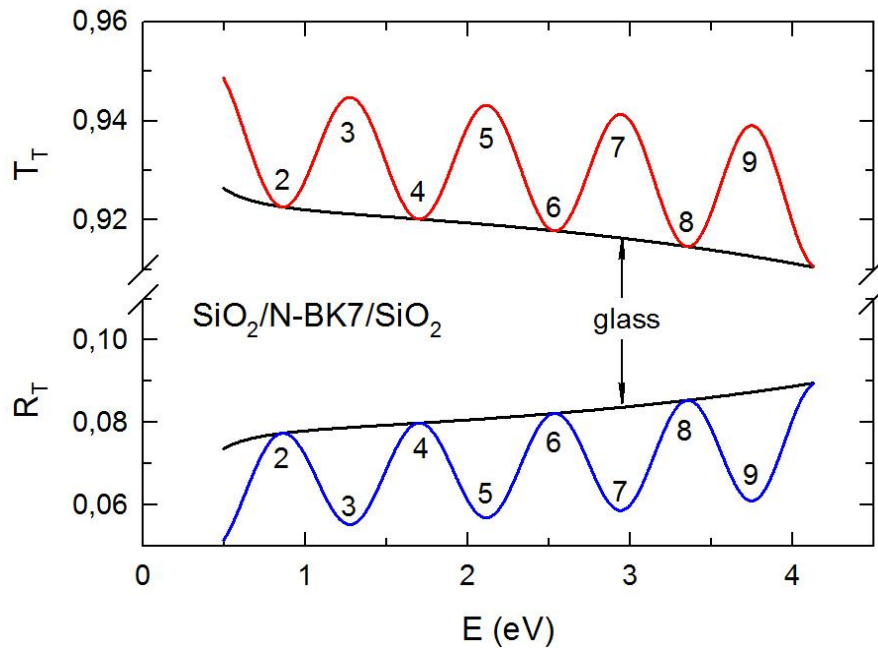
gdzie R_F i R_R reprezentują odbicie odpowiednio od przedniej (front) i tylnej (rear) powierzchni warstwy. Jeżeli warstwy z obu stron są identyczne, to całkowite odbicie może być wyrażone tylko przez odbicie od jednej warstwy R i wtedy:

$$R_T = \frac{2R}{1+R} \quad (4.81)$$

Z kolei, całkowita transmisja T_T jest równa:

$$T_T = \frac{T}{2-T} \quad (4.82)$$

Aby zilustrować rozważania przeprowadzone w tym rozdziale, wygenerowano widma odbicia i transmisji dla gęstej, termicznej krzemionki, pokrywającej obie strony wypolerowanych powierzchni dobrze znanego szkła N-BK7. Zależność dyspersyjną współczynnika załamania dla szkła zaczerpnięto ze strony internetowej [84], a dla krzemionki - z pracy [85]. Wyniki tej symulacji, dla warstw krzemionki o hipotetycznej grubości $d = 500$ nm każda, przedstawia rys. 4.7.



Rys. 4.7. Symulacja widma transmisji (krzywa czerwona) i odbicia (krzywa niebieska) dla hipotetycznych warstw gęstej krzemionki o grubości 500 nm każda, znajdujących się po obu stronach dwustronnie polerowanego szkła N-BK7, którego transmisję i odbicie przedstawiają krzywe czarne. Liczby numerują kolejne ekstrema interferencyjne.

Jak widać, transmisja szkła jest obwiednią dla minimów transmisji całkowitej, natomiast odbicie szkła jest obwiednią dla maksimów odbicia od całej struktury.

5. Część doświadczalna

W pracy wykorzystano metody eksperymentalne dotyczące głównie badań właściwości optycznych, ale dodatkowo, również techniki pozwalające określić morfologię badanych powierzchni. Wszystkie metody opisano w kolejnych punktach tego rozdziału.

5.1. Przygotowanie warstw krzemionkowych na podłożach szklanych i krzemowych

Cienkie warstwy krzemionkowe zostały naniesione na podłoża metodą zanurzeniową (dip-coating) z różnymi prędkościami wynurzania podłoża.

Jako podłoża szklanego użyto dwustronnie polerowanego szkła mikroskopowego Menzel-Gläser o wymiarach $76 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$. Podłożem krzemowym były jednostronnie polerowane płytki krzemu o grubości 0,5 mm domieszkowanego borem na typ p (Si:B). Właściwości optyczne czystego podłoża szklanego, wyznaczone na podstawie badań spektrofotometrycznych i elipsometrycznych, przedstawiono w pkt. 6.1.1, natomiast właściwości optyczne podłoża krzemowego oraz koncentrację boru - w pkt. 6.2.1. Przed naniesieniem warstwy, podłoża zostały dokładnie wyczyszczone. Proces czyszczenia podłoża przebiegał w następujących etapach:

1. mycie w wodzie z detergentem,
2. płukanie w wodzie dejonizowanej,
3. moczenie w 5% wodnym roztworze amoniaku,
4. płukanie w wodzie dejonizowanej,
5. płukanie w acetonie,
6. suszenie.

Roztwory wyjściowe dla wszystkich warstw przedstawionych w niniejszej pracy zostały przygotowane z następujących składników: tetraetoksylian (TEOS) jako prekursor krzemionki rozpuszczony w alkoholu etylowym $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, kwas solny (HCl) jako katalizator oraz woda. Stosunki molowe składników zolu dla wszystkich próbek zamieszczono w tabeli 5.1. Dodatkowo do wyjściowego roztworu został dodany środek powierzchniowo czynny Triton X-100 (TX). Wartości stosunków objętościowych $\text{TX:TEOS} = \Gamma$ zawiera również tabela 5.1. Po wymieszaniu składników roztworu wyjściowego rozpoczęto kształtowanie zolu krzemionkowego polegające na mieszaniu

powstałej substancji przy użyciu ultradźwięków przez 3 godziny w zamkniętym naczyniu w temperaturze 50 °C. Następnym krokiem było schłodzenie zolu oraz przefiltrowanie go przez filtry iniekcyjne o porach wielkości 0,2 µm. Tak otrzymany zol przelano do zlewki, którą osłonięto szklanym cylindrem w celu wyeliminowania niechcianych, przypadkowych ruchów powietrza mogących wystąpić w trakcie zanurzania i wynurzania podłoża w zolu. W efekcie pozwoliło to na uzyskanie warstw jednorodnych ze względu na ich grubość.

W tabeli 5.1 zamieszczono wartości prędkości U wynurzania podłoża z zolu. Prędkość wynurzania jest bardzo ważnym parametrem technologicznym, gdyż pozwala na kontrolowanie grubości nanoszonych warstw, zgodnie ze wzorem (3.8). Otrzymane struktury poddano procesowi wygrzewania, a temperaturę i czas wygrzewania poszczególnych warstw przedstawiono w tabeli 5.1. Wygrzewanie prowadzi do usunięcia resztek rozpuszczalnika z warstwy oraz powoduje zapadanie się struktury w wyniku wzrostu ciśnienia kapilarnego.

Tabela 5.1. Warunki technologiczne procesu wytwarzania warstw krzemionkowych metodą zol-żel.

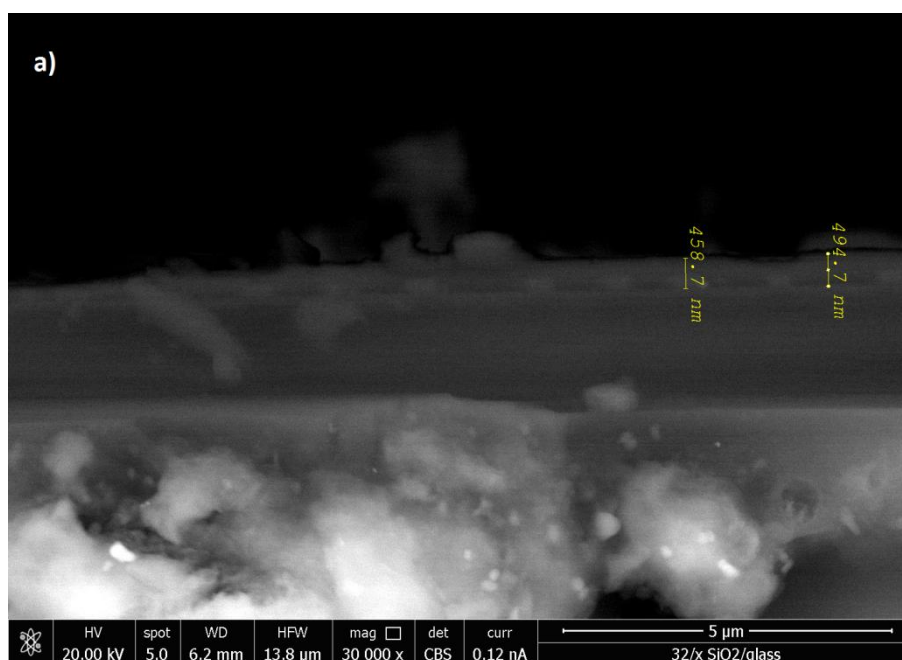
Nr próbki	TEOS:EtOH: H ₂ O:HCl	$\Gamma =$ TRITON X- 100:TEOS	Szybkość wynurzania podłoża, U (cm/min)	Temperatura wygrzewania (°C)	Czas wygrzewania (min)
G0	1:12:8:0,44	–	3,555	500	60
G1	1:4:8:0,02	0,6	3,235	500	40
G2	1:4:4:0,02	0,6	3,970	500	40
G3	1:4:4:0,02	0,6	5,517	500	40
G4	1:4:4:0,02	0,6	7,273	500	40
S1	1:4:4:0,02	0,7	3,250	430	60
S2	1:4:4:0,02	0,7	4,100	430	60
S3	1:4:4:0,02	0,7	7,100	430	60

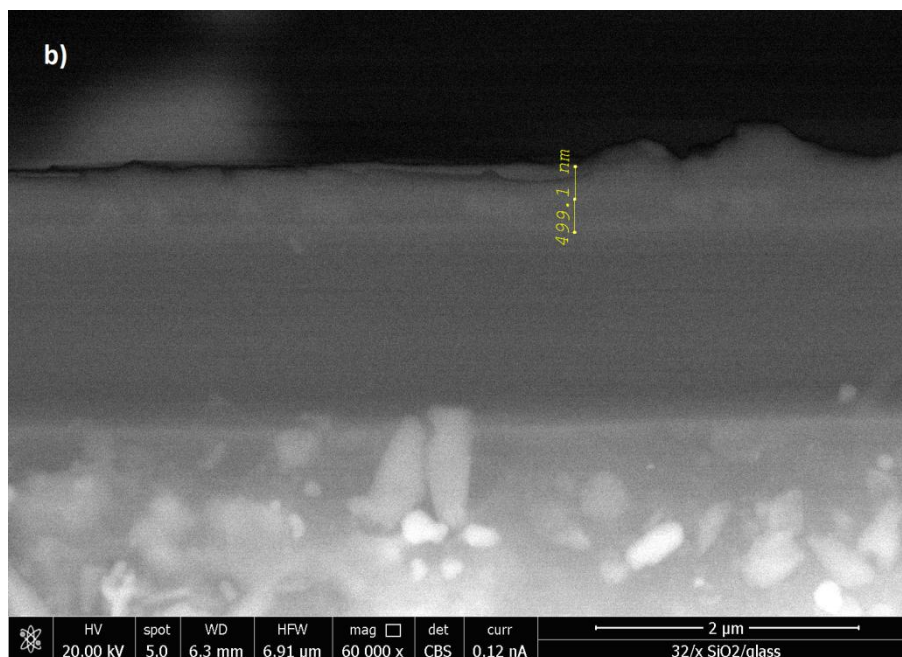
5.2. Badania strukturalne

5.2.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa

Metodą zastosowaną do obserwacji powierzchni oraz określenia przekrojów warstw krzemionkowych na szklanych podłożach była skaningowa mikroskopia elektronowa (Scanning Electron Microscopy - SEM). Ideą tej metody jest skanowanie powierzchni wiązką elektronową, pod wpływem której emitowane są elektrony wtórne rejestrowane przez detektor; analiza otrzymanego sygnału pozwala na otrzymanie obrazu badanej powierzchni [86].

W niniejszej pracy do określenia przekrojów cienkich warstw oraz analizy ich powierzchni wykorzystano mikroskop skaningowy z kolumną jonową (FIB) – FEI VERSA 3D. Na rys.5.1. przedstawiono obrazy przekrojów poprzecznych typowej warstwy krzemionkowej na szklanym podłożu dla dwóch obszarów skanowania, tj. 5 i 2 μm .





Rys. 5.1. Obraz przekroju poprzecznego warstwy krzemionkowej o grubości ok. 500 nm na szklanym podłożu w obszarze skanowania a) 5 μm , b) 2 μm .

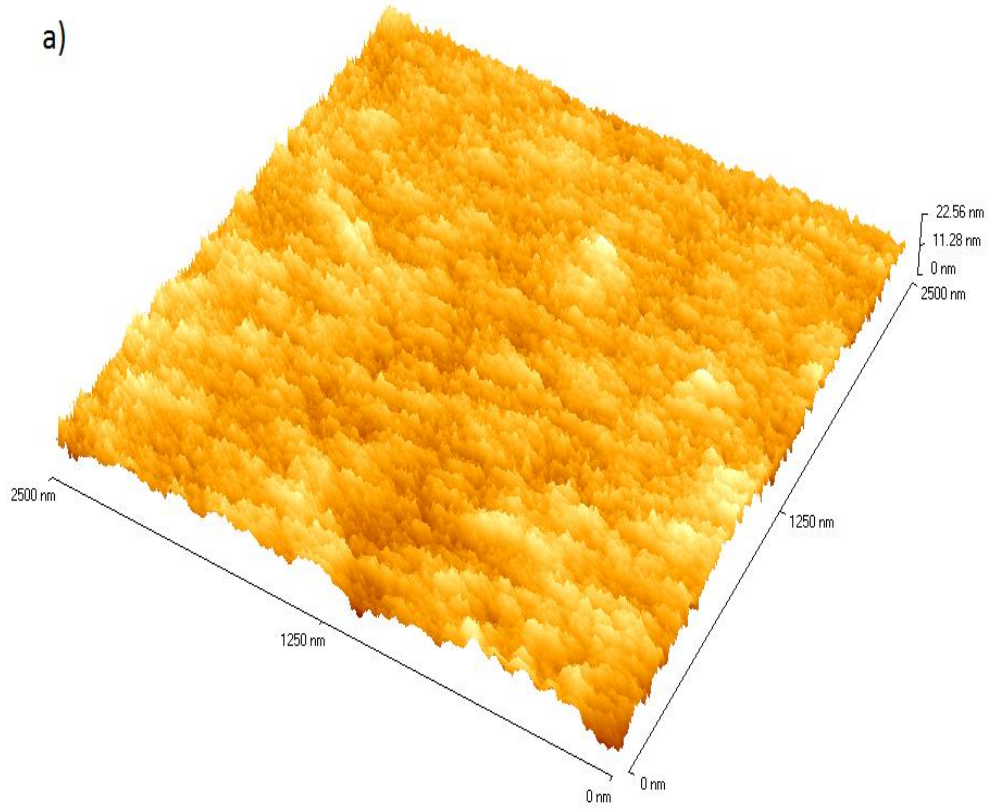
Grubość przedstawionej na rys. 5.1. warstwy oszacowano na ok. 500 nm, co jest w dobrej zgodności z grubością wyznaczoną z pomiarów elipsometrycznych.

5.2.2. Mikroskopia sił atomowych

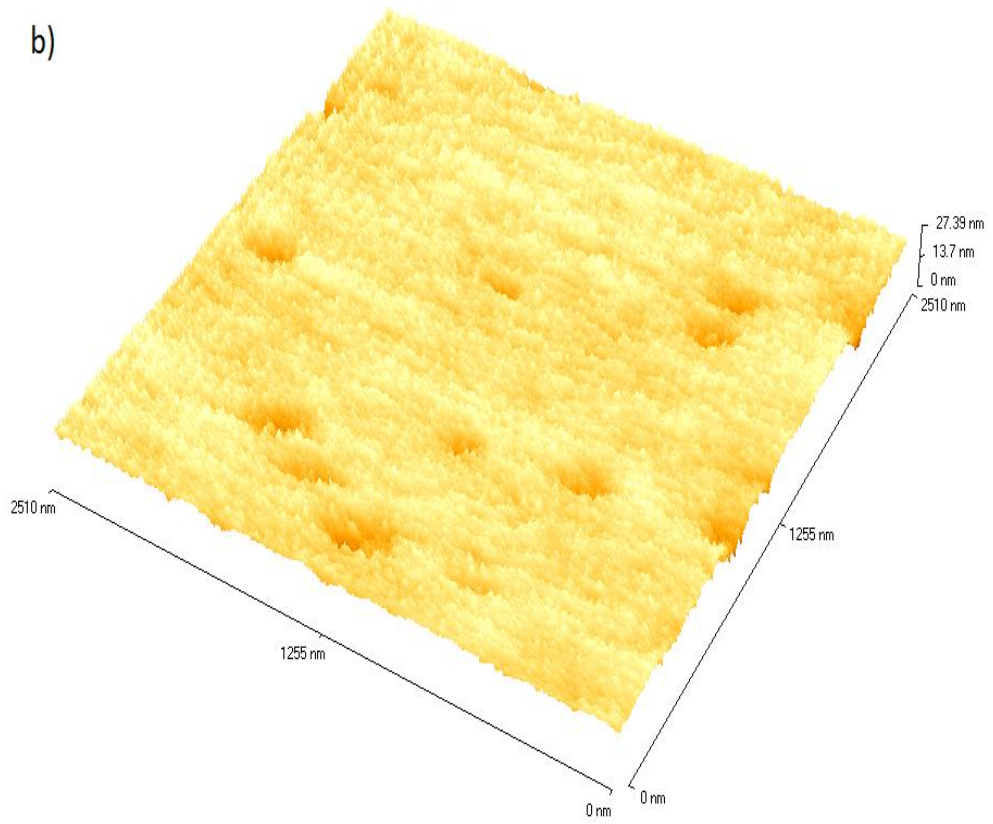
Metodą użytą do badania morfologii i chropowatości cienkich warstw krzemionkowych była mikroskopia sił atomowych (Atomic Force Microscopy (AFM)). Polega ona na wykorzystaniu oddziaływań międzyatomowych zachodzących między badaną próbką a ostrzem mikroskopu [87]. W badaniach korzystano z mikroskopu sił atomowych typu Explorer TopoMetrix 2000.

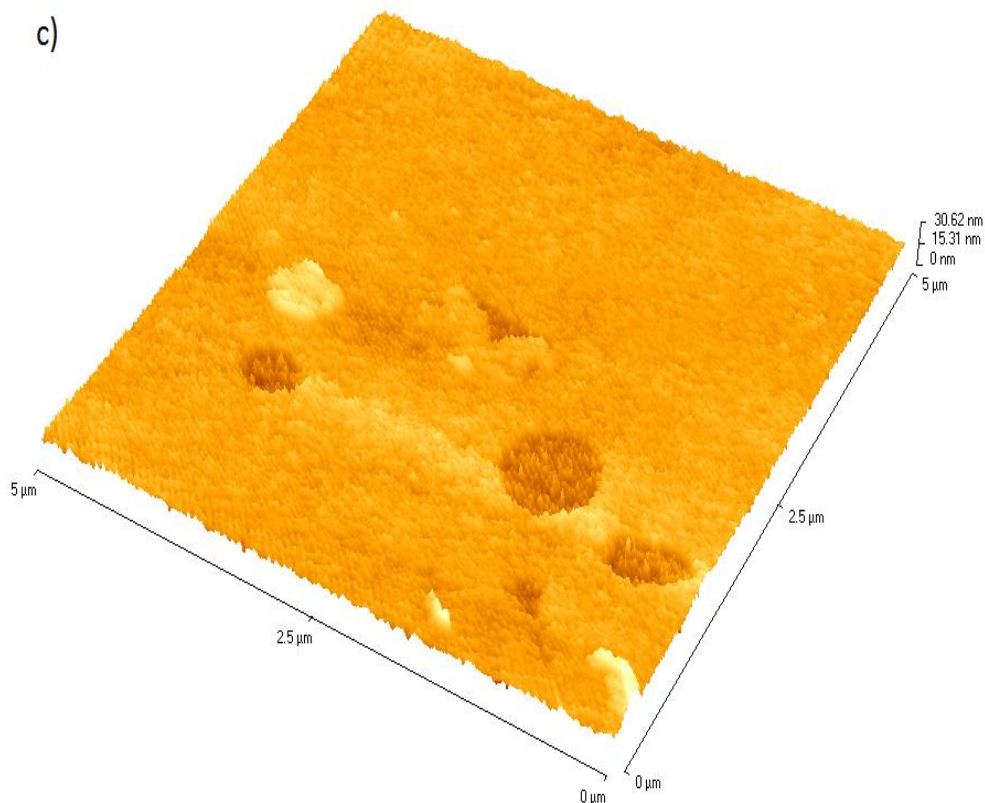
Badania wykonane za pomocą AFM pozwoliły na oszacowanie chropowatości powierzchni cienkich warstw. Rys. 5.2a-c przedstawiają przykładowe wyniki dla jednej wybranej próbki - warstwy krzemionkowej, naniesionej na polerowane podłoże krzemowe.

a)



b)





Rys. 5.2. Obrazy 3D AFM cienkiej warstwy krzemionkowej na podłożu krzemowym (próbka S3) zarejestrowane w trzech różnych punktach.

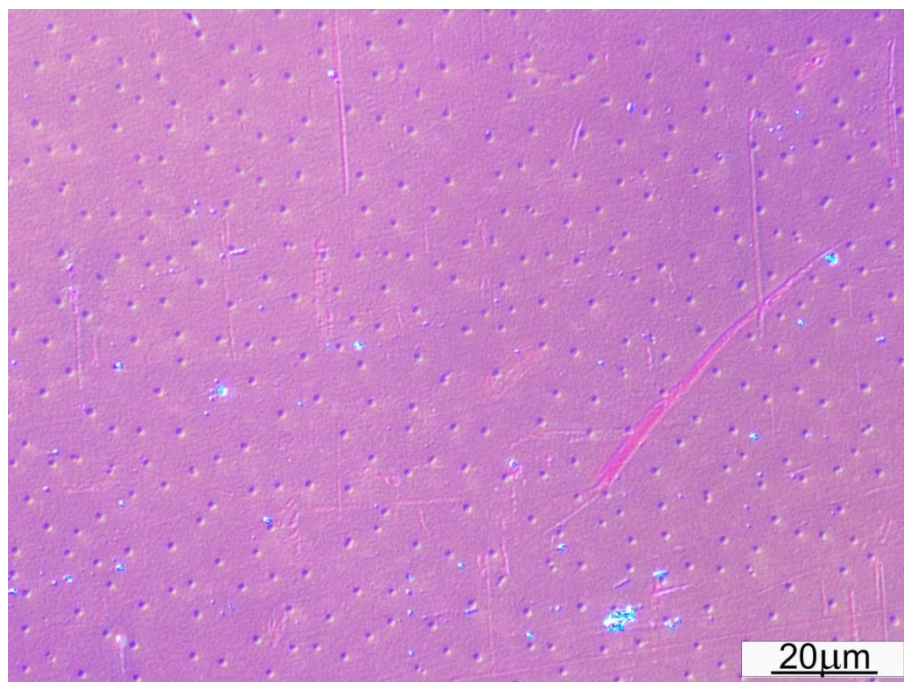
Wyznaczona w kilku przypadkowych punktach i w różnych obszarach skanowania ($2,5 \mu\text{m} \times 2,5 \mu\text{m}$ i $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$), chropowatość średnia kwadratowa [(root mean square - RMS) roughness] jest niewielka i mieści się w granicach 2,0 – 2,7 nm.

Rys. 5.2 przedstawia obrazy AFM w trzech przypadkowo wybranych punktach; rys. 5.2a nie wykazuje obecności makroporów, natomiast są one widoczne na rys. 5.2b (o rozmiarach ok. 90 – 150 nm) i pokrywają ok. 3% skanowanej powierzchni. Natomiast na rys 5.2c można zaobserwować makropory o znacznie większych rozmiarach (ok. 370 – 740 nm) pokrywających ok. 1% skanowanej powierzchni.

5.2.3. Obrazowanie z kontrastem interferencyjnym (mikroskop Nomarskiego)

Oprócz scharakteryzowania powierzchni warstw przy pomocy AFM, wykonano obrazowanie za pomocą mikroskopu metalograficznego NIKON ECLIPSE LV150N pozwalającego na prowadzenie obserwacji w świetle odbitym i w kontraście interferencyjnym, tzw. kontraście Nomarskiego, co umożliwia otrzymywanie obrazów przestrzennych badanych próbek. Obrazowanie wykonano dla warstwy krzemionki

porowatej o grubości ok. 500 nm naniesionej na podłoże szklane. Rys. 5.3 przedstawia obraz powierzchni tej warstwy.



Rys. 5.3. Obraz warstwy krzemionkowej na szkło uzyskany przy pomocy mikroskopu z kontrastem interferencyjnym.

Otrzymany obraz pokazuje wyraźnie obecność makroporów, których średni rozmiar wynosi ok. $1,3 \mu\text{m}$, co pozwala oszacować zajmowaną przez nie powierzchnię próbki na ok. 2,5%. Zakładając, że makropory są rozmieszczone przypadkowo i w miarę równomiernie w całej objętości możemy przyjąć, że stanowią co najwyżej 2,5% objętości warstwy krzemionkowej. Jeżeli uwzględnić obecność mniejszych makroporów obserwowanych za pomocą AFM, to porowatość spowodowaną obecnością wszystkich makroporów można oszacować na ok. 5%.

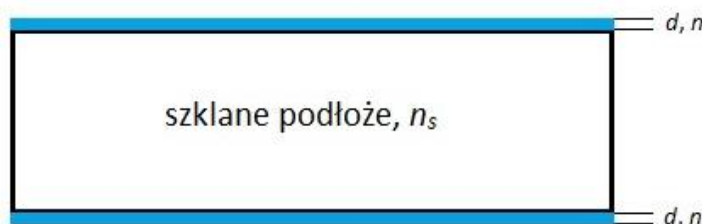
5.3. Metody optyczne

5.3.1. Spektrofotometria

W celu wyznaczenia transmisji i odbicia dla warstw na szklanych podłożach wykonano pomiary na spektrofotometrze Perkin-Elmer Lambda 900 UV/VIS/NIR, pracującym w zakresie długości fali 200 – 2500 nm. Natomiast pomiary odbicia dla warstw na podłożach krzemowych przeprowadzono na dwuwiązkowym spektrofotometrze JASCO V-570, pracującym w zakresie 190 – 2500 nm. Zastosowany

jako detektor nadfioletu czuły fotopowielacz umożliwił otrzymanie wiarygodnych wyników transmisji do poziomu 0,1%.

Spektrofotometryczne pomiary odbicia i transmisji dla warstw krzemionkowych na szkle przeprowadzono dla próbek, w których warstwy (o grubości d i współczynniku załamania n) znajdowały się po obu stronach polerowanego podłoża o współczynniku załamania n_s (rys. 5.4).



Rys. 5.4. Podłoże szklane z identycznymi cienkimi warstwami po obu stronach.

Wyniki pomiarów spektrofotometrycznych oraz ich analizę i interpretację przedstawiono w rozdziale 6.

5.3.2. Elipsometria spektroskopowa

Jak opisano w rozdziale 2, elipsometria opiera się na zjawisku zmiany stanu polaryzacji światła odbitego od badanej powierzchni. Spolaryzowana liniowo wiązka światła po odbiciu od powierzchni zmienia swoją polaryzację na eliptyczną [88]. Zmiana stanu polaryzacji wiązki światła zależy od parametrów optycznych badanego materiału, kąta padania, długości fali padającego światła, a w przypadku cienkich warstw, także od ich grubości [77]. Celem elipsometrii jest zatem wyznaczenie stałych optycznych i strukturalnych cienkich warstw i płaskich powierzchni.

Zaletami elipsometrii spektroskopowej są możliwości wykonywania pomiarów w czasie rzeczywistym, szybkość pomiaru i duży zakres długości fali. Bardzo ważną zaletą jest również bezkontaktowość metody, gdyż badana próbka nie zostaje zniszczona w trakcie pomiaru. W niektórych przypadkach, wadą tej techniki jest konieczność dopasowania *a priori* właściwego modelu teoretycznego do wyników eksperymentalnych, pozwalającego uzyskać poprawne wartości stałych optycznych (n , k), grubości czy chropowatości badanych struktur.

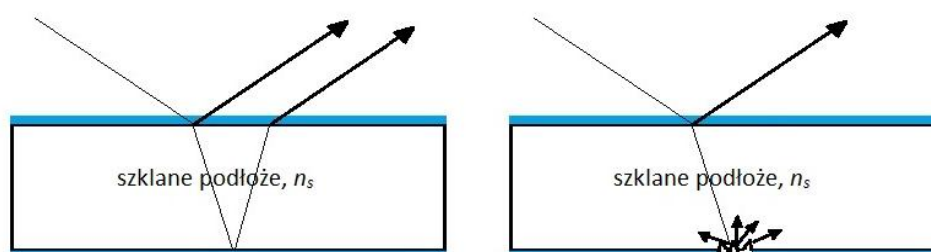
Wynikiem pomiaru elipsometrycznego są tzw. kąty elipsometryczne Ψ i Δ , spełniające podstawowe równanie elipsometrii [77]:

$$\rho = \operatorname{tg}\Psi \exp(i\Delta) = \frac{r_p}{r_s} \quad (5.1)$$

gdzie Ψ i Δ są odpowiednio stosunkiem amplitud i różnicą faz fal odbitych o polaryzacji typu p i typu s, natomiast r_p i r_s są współczynnikami odbicia Fresnela (pkt. 4.3.2).

Badania elipsometryczne wykonano na elipsometrze spektroskopowym M-2000 firmy J.A. Woollam. Polegały one na wyznaczeniu kątów elipsometrycznych Ψ i Δ w zakresie długości fali 190 – 1700 nm, dla trzech kątów padania, tj. 60, 65 i 70°. Znajomości Ψ i Δ pozwoliła, poprzez dopasowanie odpowiedniego modelu teoretycznego, wyznaczyć parametry optyczne badanych cienkich warstw oraz ich grubości. Dopasowanie modelu teoretycznego było możliwe dzięki oprogramowaniu CompleteEASE, v. 4.1, dołączonemu do elipsometru.

W przypadku warstw na podłożach szklanych, jedną stroną próbki zmatowiono przy pomocy kulistego pilnika o małej ziarnistości, zamontowanego do wiertarki. Pozwoliło to uzyskać strukturę warstwa/szkło zamiast szkła dwustronnie pokrytego warstwą oraz wyeliminować wsteczne odbicie od dolnej powierzchni podłoża (rys. 5.5). Warstwy krzemionkowe na podłożu krzemowym nie wymagały takich zabiegów, gdyż dolna powierzchnia użytego podłoża była matowa.



Rys. 5.5. Eliminacja odbicia wstecznego poprzez zmatowienie dolnej powierzchni.

Wyniki pomiarów elipsometrycznych oraz ich analizę i interpretację dla warstw krzemionkowych na podłożach szklanych i krzemowych przedstawiono w rozdziale 6.

6. Wyniki badań optycznych i ich interpretacja

Część wyników uzyskanych w prezentowanej pracy, obejmująca sposób wytwarzania cienkich warstw krzemionki porowatej metodą zol-żel oraz badania strukturalne została zaprezentowana w rozdziale 5. W niniejszym rozdziale przedstawione zostaną wyniki dotyczące głównego celu pracy, czyli kompleksowego scharakteryzowania właściwości optycznych cienkich warstw krzemionkowych na podłożach szklanych i krzemowych oraz wyznaczenia stałych optycznych badanych materiałów, w oparciu o wyniki badań spektrofotometrycznych oraz elipsometrycznych.

Niniejszy rozdział składa się z trzech podrozdziałów, tj. podrozdziału 6.1, w którym zamieszczono wyniki badań optycznych podłoża szklanego oraz warstw krzemionkowych na tych podłożach, w podrozdziale 6.2 omówiono wyniki badań optycznych podłoża krzemowego oraz warstw krzemionkowych na tych podłożach, natomiast w podrozdziale 6.3 przedstawiono korelację między warunkami technologicznymi a właściwościami warstw krzemionkowych na obu podłożach.

6.1. Cienkie warstwy krzemionki na podłożu szklanym

W ramach tego podrozdziału, w pkt. 6.1.1, przedstawiono optyczną charakterystykę podłoża szklanego, natomiast w pkt. 6.1.2 opisano wyniki badań elipsometrycznych i spektrofotometrycznych cienkich warstw krzemionki na podłożu szklanym, a także porównanie wyników uzyskanych przy pomocy obu metod.

6.1.1. Właściwości optyczne podłoża szklanego

Jako podłoża do osadzania warstw krzemionki porowatej zastosowano standardowe szkło mikroskopowe sodowo-wapniowo-krzemionkowe o wymiarach $76 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$ (Menzel Gläser). Przed przystąpieniem do wyznaczenia parametrów optycznych cienkich warstw krzemionkowych, wykonano charakterystykę samego podłoża szklanego.

Na początku wykonano pomiary elipsometryczne, w zakresie długości fali 190 – 1700 nm, dla trzech kątów padania (60° , 65° i 70°) w celu wyznaczenia kątów elipsometrycznych ψ i Δ . Następnie, dzięki specjalnym nakładkom montowanym do elipsometru M-2000, zmierzono transmisję szkła przy zerowym kącie padania.

Dołączenie pomiaru transmisji do pomiarów kątów elipsometrycznych umożliwiło dopasowanie modelu teoretycznego w całym, dostępnym, zakresie długości fali (190 – 1700 nm). Użyty model, zaimplementowany w programie CompleteEASE, ma postać następujących zależności dyspersyjnych współczynnika załamania n i współczynnika ekstynkcji k :

$$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4} \quad (6.1a)$$

$$k(E) = A_k \exp[\beta(E - E_g)] \quad (6.1b)$$

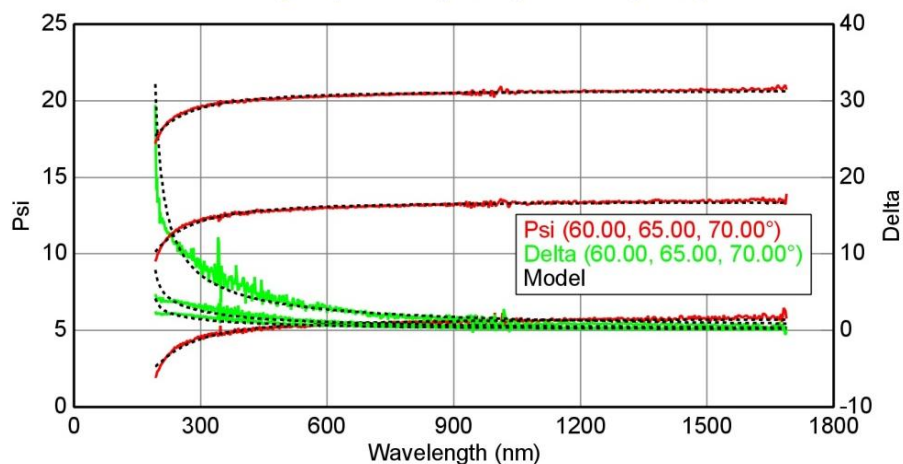
gdzie A_n , B_n i C_n we wzorze (6.1a) są parametrami dopasowania dla modelu Cauchy'ego, natomiast wzór (6.1b) jest zależnością typu Urbacha, opisującą absorpcję promieniowania (o energii $E = hc/\lambda$, gdzie h jest stałą Plancka, a c – prędkością światła w próżni) w materiałach amorficznych, przy czym E_g jest pewną miarą przerwy energetycznej, której (ustaloną) wartość dla badanego szkła przyjęto jako energię odpowiadającą długości fali odcięcia (wavelength cut-off - $\lambda_{cut-off}$), a pozostałe dwa parametry, tj. A_k i β są parametrami dopasowania [91]. W oparciu o dane z rys. 6.2 otrzymano $\lambda_{cut-off} = 280$ nm (4,43 eV), poprzez liniową ekstrapolację środkowej części stromego fragmentu widma transmisji do zera. W istocie, E_g nie jest parametrem dopasowania, ponieważ równanie (6.1b) można zapisać jako równanie dwuparametrowe w postaci:

$$k(E) = C_k \exp(\beta E) \quad (6.1c)$$

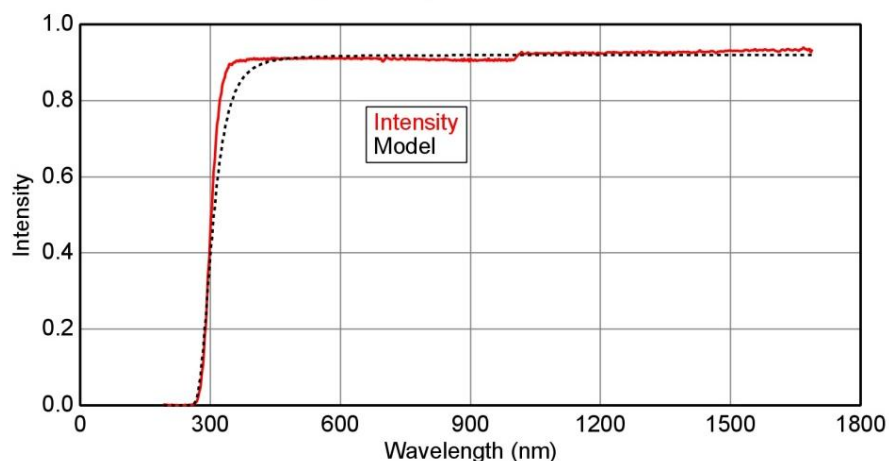
przy czym $C_k = A_k \exp(-\beta E_g)$.

Należy podkreślić, że długość fali odcięcia dla krzemionki jest, zależnie od jej rodzaju, niemniejsza niż $\lambda_{cut-off} = 160$ nm (7,75 eV) [87, 88], a więc jest dużo mniejsza niż dla podłoża szklanego, co sprawia, że badane warstwy krzemionki są przezroczyste w całym, maksymalnym zakresie długości fali używanym w tej pracy (190 – 2500 nm), a absorpcja promieniowania poniżej ok. 300 nm zachodzi w podłożu szklanym.

Rys. 6.1 i 6.2 przedstawiają zmierzone zależności kątów elipsometrycznych oraz transmisji w funkcji długości fali wraz z dopasowanym modelem teoretycznym.



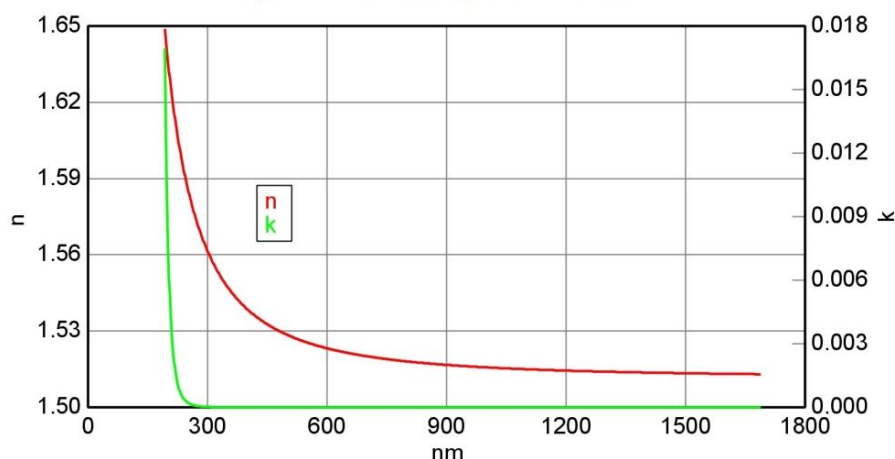
Rys. 6.1. Kąty elipsometryczne w funkcji długości fali wraz z dopasowaniem opartym na wzorach (6.1) dla podłoża szklanego.



Rys. 6.2. Transmisja w funkcji długości fali wraz z dopasowaniem opartym na wzorach (6.1) dla podłoża szklanego (uskok przy ok. 1000 nm jest spowodowany automatyczną zmianą detektora).

Jak widać, zgodność modelu z danymi doświadczalnymi jest bardzo dobra, z wyjątkiem obszaru 300 – 400 nm, gdzie istnieje rozbieżność między wyliczoną a zmierzoną transmisją, wynikająca z prostoty zastosowanego modelu.

W oparciu o dopasowanie wzorów (6.1) do danych elipsometrycznych wyznaczono zespolony współczynnik załamania podłoża, którego częścią rzeczywistą jest współczynnik załamania, a częścią urojoną – współczynnik ekstynkcji (rys. 6.3).



Rys. 6.3. Zależność dyspersyjna współczynnika załamania (n) i współczynnika ekstynkcji (k) dla podłoża szklanego.

Jak widać, współczynnik ekstynkcji jest, powyżej 300 nm, praktycznie równy zero, natomiast poniżej tej długości fali gwałtownie rośnie, co świadczy o wejściu w obszar krawędzi absorpcji promieniowania przez szkło.

Wartości parametrów dopasowania, średniego błędu kwadratowego (MSE - Mean Squared Error), a także wartości współczynnika załamania i ekstynkcji przy standardowej długości fali 632,8 nm przedstawiono w tabeli 6.1.

Tabela 6.1. Parametry modelu dla podłoża szklanego, opisanego wzorami (6.1), oraz średni błąd kwadratowy (MSE).

A_n	B_n (μm^2)	C_n (μm^4)	A_k	β (eV^{-1})	MSE
1,512	0,00408	$3,6741 \times 10^{-5}$	$2,0337 \times 10^{-5}$	2,904	3,00

Tradycyjnie, formułę Urbacha przedstawia się jako zależność współczynnika absorpcji od energii w formie $\alpha = \alpha_0 \exp(E/E_U)$, gdzie α_0 jest stałą, a E_U – tzw. energią Urbacha, która jest miarą nieporządku w materiałach amorficznych. Porównując tę formułę ze wzorem (6.1c), występujący w nim parametr β można potraktować jako odwrotność energii Urbacha i w ten sposób otrzymać $E_U = 0,34$ eV - wartość porównywalną co do rzędu wielkości z energiami Urbacha, wyznaczonymi dla różnego rodzaju szkieł.

Dopasowanie modelu opisanego wzorami (6.1) do danych doświadczanych pozwoliło na oszacowanie wartości współczynnika ekstynkcji k szkła w całym badanym zakresie długości fal (p. rys. 6.3). Biorąc pod uwagę występowanie w szkłe silnej

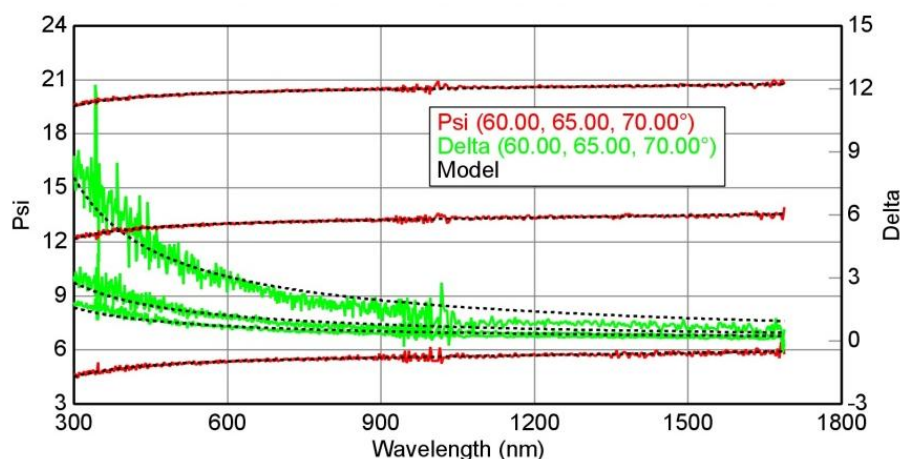
absorpcji promieniowania w obszarze poniżej 300 nm, analizę właściwości optycznych cienkich warstw krzemionkowych na podłożu szklanym ograniczono do zakresu $\lambda \geq 300$ nm, przyjmując model przezroczystej warstwy na przezroczystym podłożu. Z tego względu, wykonano dopasowanie modelu teoretycznego do wartości eksperymentalnych ψ i Δ dla podłoża szklanego, zawężając obszar dopasowania do obszaru, w którym współczynnik ekstynkcji jest praktycznie równy zero.

W przypadku braku absorpcji, odpowiednim modelem teoretycznym dla podłoża szklanego może być jeden z wariantów modelu Sellmeiera w postaci [85,91]:

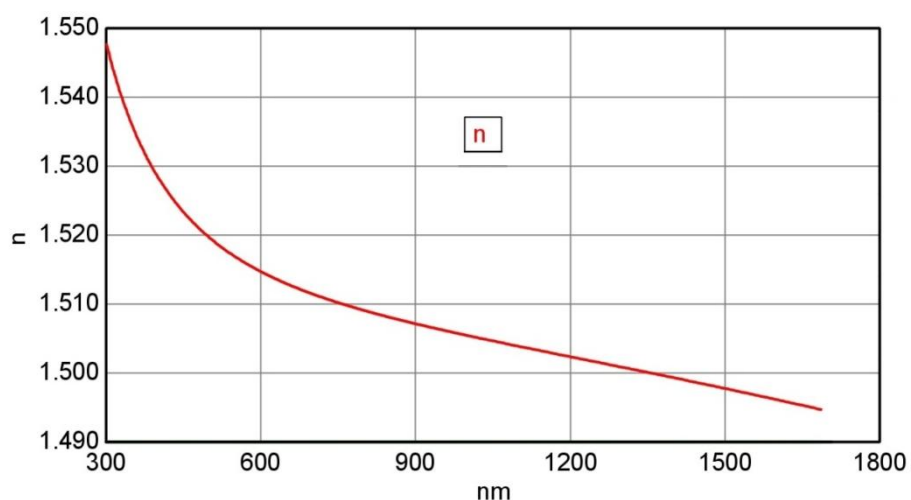
$$n(\lambda) = \left(A + \frac{B\lambda^2}{\lambda^2 - C^2} - D\lambda^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6.2)$$

gdzie A , B , C i D są parametrami dopasowania.

Rys. 6.4 i 6.5 przedstawiają odpowiednio zależności kątów elipsometrycznych oraz współczynnika załamania w funkcji długości fali w zakresie 300 – 1700 nm wyznaczone w oparciu o wzór (6.2).



Rys. 6.4. Kąty elipsometryczne w funkcji długości fali wraz z dopasowaniem opartym na modelu Sellmeiera dla podłoża szklanego.



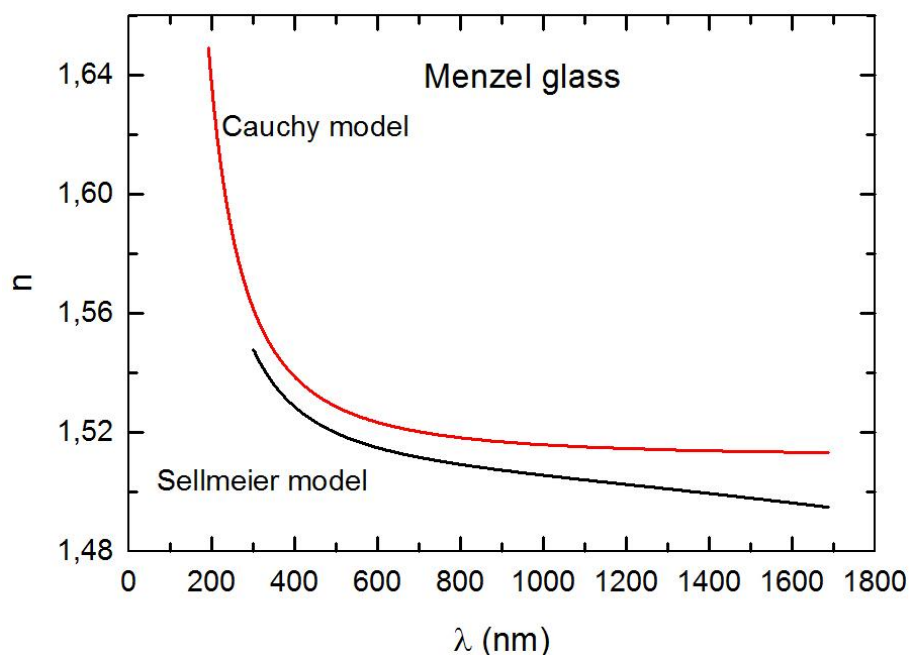
Rys. 6.5. Zależność dyspersyjna współczynnika załamania (n) dla podłoża szklanego.

Parametry modelu Sellmeiera, średni błąd kwadratowy oraz współczynnik załamania dla standardowej długości fali $\lambda = 632,8$ nm dla podłoża szklanego zamieszczono w tabeli 6.2.

Tabela 6.2. Parametry modelu Sellmeiera, średni błąd kwadratowy oraz współczynnik załamania dla podłoża szklanego.

A	B	C (μm)	D (μm^{-2})	MSE	n ($\lambda = 632,8$ nm)
1,00	1,270	0,09067	0,01377	2,003	1,514

Na rys. 6.6 przedstawiono porównanie zależności dyspersyjnych współczynnika załamania n wyznaczonych na podstawie obu modeli teoretycznych - Cauchy'ego i Sellmeiera.

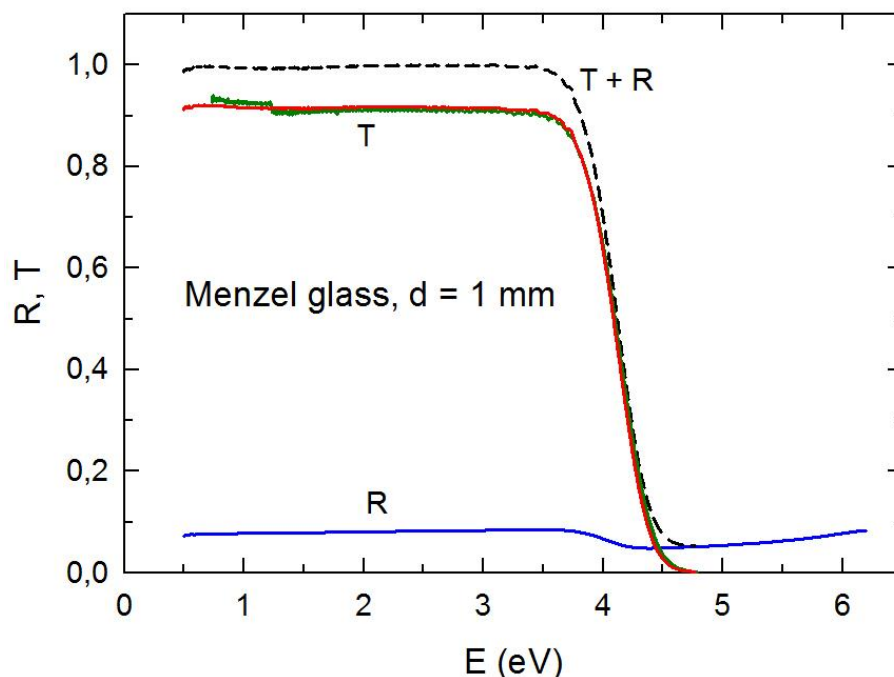


Rys. 6.6. Porównanie dyspersji współczynnika załamania dla podłoża szklanego wyznaczonej w oparciu o model Cauchy'ego (krzywa czerwona) i Sellmeiera (krzywa czarna).

W obszarze fal krótkich, różnica między obu modelami jest niewielka (poniżej $\Delta n = 0,01$), natomiast wraz ze wzrostem długości fali różnica ta powiększa się. Dodatkowo, charakterystyczną cechą modelu Cauchy'ego jest wywłaszczanie się zależności $n(\lambda)$ w obszarze długofalowym, dążącej do stałej wartości $n = 1,512$ przy $\lambda \rightarrow \infty$ (p. tab. 6.1).

W przeciwieństwie do zależności Cauchy'ego, zależność Sellmeiera przechodzi przez punkt przegięcia (przy ok. 1300 nm), a wartość współczynnika załamania spada poniżej 1,5 dla fal długich, co jest związane z absorpcją promieniowania przez szkło w obszarze bliskiej podczerwieni (near infra-red - NIR) i zgodne z wynikami pomiarów bezpośrednich współczynnika załamania (p. rys. 6.8). Należy przy tym nadmienić, że, z uwagi na człon „ $-D\lambda^2$ ” we wzorze (6.2), stosowanie modelu Sellmeiera w tej postaci jest ograniczone, od strony fal długich, do obszaru bliskiej podczerwieni [85].

Oprócz pomiarów elipsometrycznych, wykonano także pomiary spektrofotometryczne podłoża szklanego przy padaniu normalnym promieniowania w przypadku transmisji i niewielkim kącie ($5^\circ - 8^\circ$) - przy odbiciu. Wyniki tych pomiarów (w funkcji energii fotonów) przedstawiono na rys. 6.7, na którym, dla porównania, zamieszczono także dane elipsometryczne z rys. 6.2.

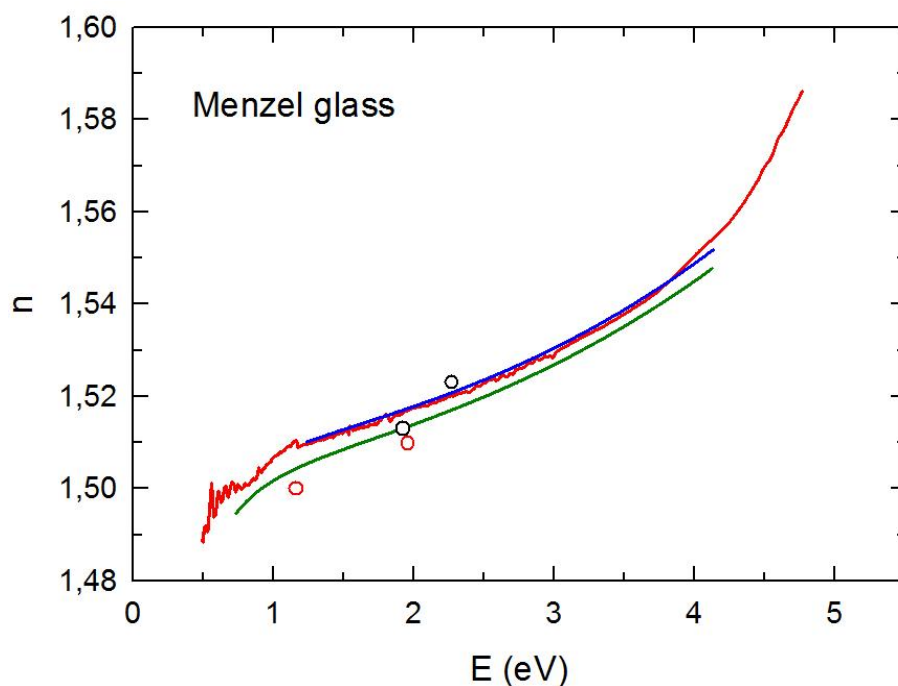


Rys. 6.7. Spektrofotometryczne widmo transmisji (krzywa czerwona) i odbicia (krzywa niebieska) oraz ich suma (krzywa czarna przerywana) dla podłoża szklanego. Linia zielona przedstawia transmisję zmierzoną przy pomocy elipsometru.

Jak widać, zgodność obu wyników pomiarów transmisji, spektrofotometrycznego i elipsometrycznego, jest bardzo dobra i potwierdza dane z rys. 6.3, z których wynika, że przy energii większej od ok. 4 V (poniżej 300 nm), w szkle występuje silna absorpcja promieniowania.

Przedstawiona na rys. 6.7 suma transmisji i odbicia ($T + R$) jest, w zakresie przezroczystości szkła (0,5 – 3,5 V), bardzo bliska 100%, co świadczy o tym, że w badanym szkle praktycznie nie występuje dyfuzyjne rozpraszanie promieniowania, które pojawia się w przypadku niejednorodności w objętości, jak i/lub chropowatości powierzchni.

Spektrofotometryczny pomiar transmisji i odbicia pozwala na wyznaczenie dyspersji współczynnika załamania w oparciu o wzory przedstawione w podrozdz. 4.4 i jej porównanie z danymi elipsometrycznymi oraz danymi literaturowymi, co przedstawia rys. 6.8.



Rys. 6.8. Dyspersja współczynnika załamania podłoża szklanego: krzywa czerwona - dane spektrofotometryczne, krzywa zielona - dane elipsometryczne. Pozostałe dane zaczerpnięto z literatury: krzywa niebieska – [92], kółka czerwone – [93], kółka czarne – [94].

Wobec braku powszechnie dostępnych danych producenta szkła (Menzel Gläser) dotyczących współczynnika załamania, zachodzi potrzeba jego wyznaczenia przez poszczególne grupy badawcze, czego rezultatem jest niewielki rozrzut wartości tego współczynnika, co uwidacznia rys. 6.8. Dane uzyskane w tej pracy oboma metodami są bardzo zbliżone zarówno do siebie, jak i danych zaczerpniętych z literatury, co potwierdza ich wiarygodność.

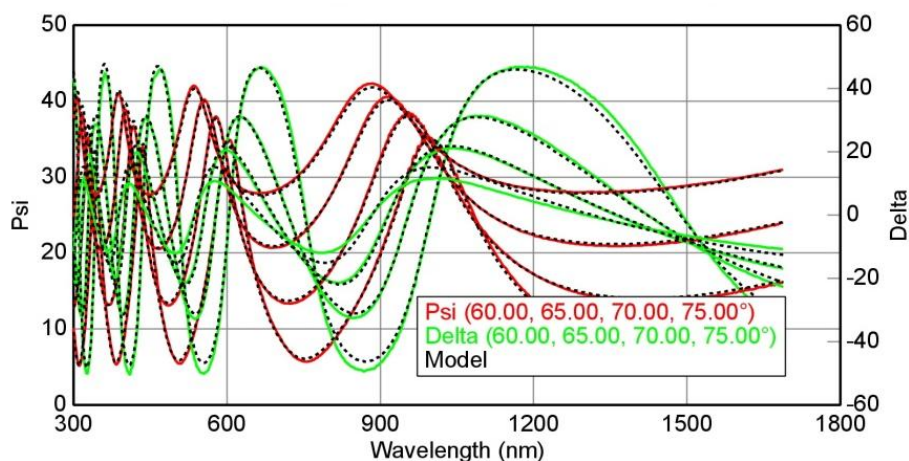
6.1.2. Właściwości optyczne cienkich warstw krzemionki na podłożu szklanym

Podobnie jak dla w przypadku podłoża szklanego, badania właściwości optycznych cienkich warstw krzemionki na tym podłożu rozpoczęto od pomiarów elipsometrycznych. Wyniki tych badań posłużyły do wyznaczenia zależności dyspersyjnych współczynnika załamania dzięki dopasowaniu odpowiedniego modelu teoretycznego do zmierzonych kątów elipsometrycznych ψ oraz Δ (p. pkt 5.3.2). Model teoretyczny „przezroczysta warstwa na przezroczystym podłożu” wybrano z bazy modeli CompleteEASE, wchodzącego w skład oprogramowania elipsometru M-2000.

Badania elipsometryczne (jak również spektrofotometryczne) przeprowadzono dla wielu próbek krzemionki na podłożu szklanym, przy czym w niniejszej pracy

przedstawiono reprezentatywne wyniki otrzymane dla czterech próbek krzemionki o znacznie różniących się grubościach, których wartości zamieszczono w tabeli 6.3.

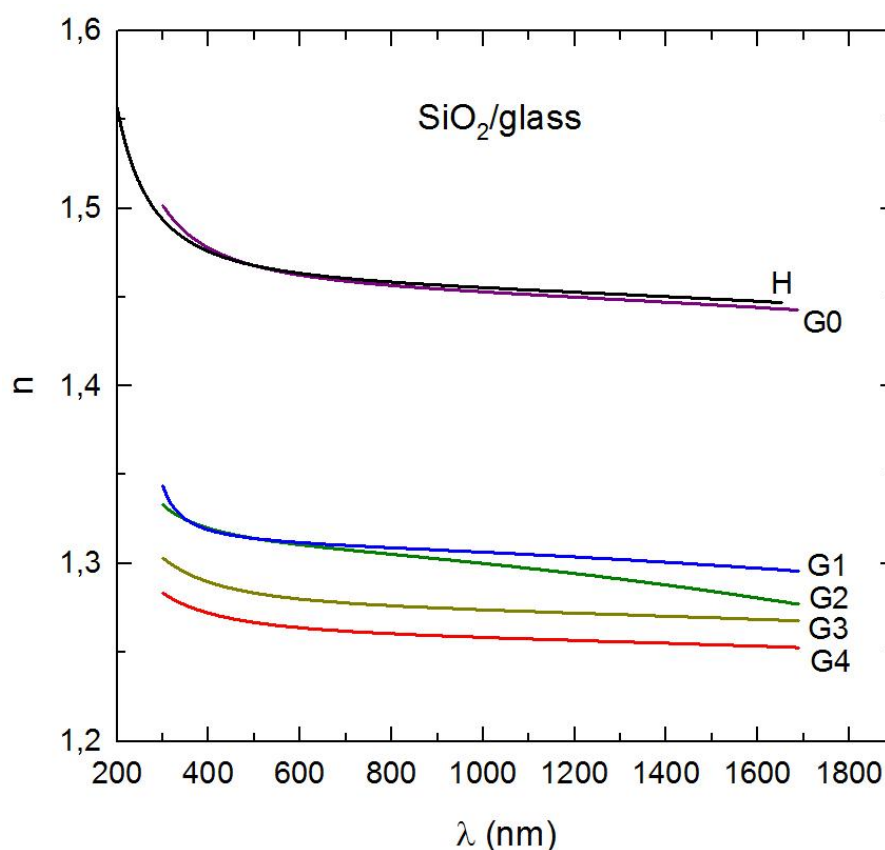
Na rys. 6.9 przedstawiono wynik dopasowania modelu teoretycznego do danych doświadczalnych dla przykładowej próbki G4.



Rys. 6.9. Kąty elipsometryczne ψ i Δ w funkcji długości fali dla próbki G4 wraz z dopasowanym modelem Sellmeiera.

Biorąc pod uwagę fakt, że w obszarze długości fali λ poniżej 300 nm występuje silna absorpcja związana nie z warstwą a z podłożem, przy analizie danych elipsometrycznych ograniczono się do zakresu 300 - 1700 nm, w którym, jak to już wspomniano, cała struktura warstwa/podłoże jest przezroczysta.

Dopasowanie modelu Sellmeiera do danych elipsometrycznych, otrzymanych dla wszystkich prezentowanych w tej pracy próbek krzemionki na podłożu szklanym (dla którego również zastosowano ten sam model Sellmeiera z parametrami z tab. 6.3.), pozwoliło na wyznaczenie dla nich zależności dyspersyjnych współczynnika załamania, co przedstawia rys. 6.10.



Rys. 6.10. Zależności dyspersyjne współczynnika załamania dla cienkich warstw krzemionki na podłożu szklanym. Charakterystykę warstw G0-G4 zawiera tabela 7.3, natomiast krzywa H reprezentuje dane dla gęstej, termicznej warstwy SiO_2 na krzemie z pracy [85]. Wszystkie zależności otrzymano w oparciu o dopasowanie modelu Sellmeiera do danych elipsometrycznych.

Rys. 6.10, oprócz zależności współczynnika załamania od długości fali dla warstw krzemionkowych na szkle (próbki G0 – G4), przedstawia również zależność $n(\lambda)$ wyznaczoną dla termicznej warstwy SiO_2 na krzemie, czyli tzw. gęstej krzemionki (dense silica) [85]. Jak widać, zależności dyspersyjne współczynnika załamania dla próbek G1 – G4 leżą znacznie niżej niż zależność reprezentowana przez krzywą H dla gęstej krzemionki. Powodem tak dużej różnicy jest występowanie w warstwach G1 – G4 porów, które obniżają wartość współczynnika załamania. Z drugiej strony, dyspersja współczynnika załamania dla najcieńszej próbki G0 niemal pokrywa się z danymi dla gęstej krzemionki, co oznacza, że warstwa G0 charakteryzuje się bardzo niewielkim stopniem porowatości; problem porowatości warstw krzemionkowych zarówno na szkle, jak i na podłożu krzemowym, opisano szczegółowo w podrozdziale 6.2.

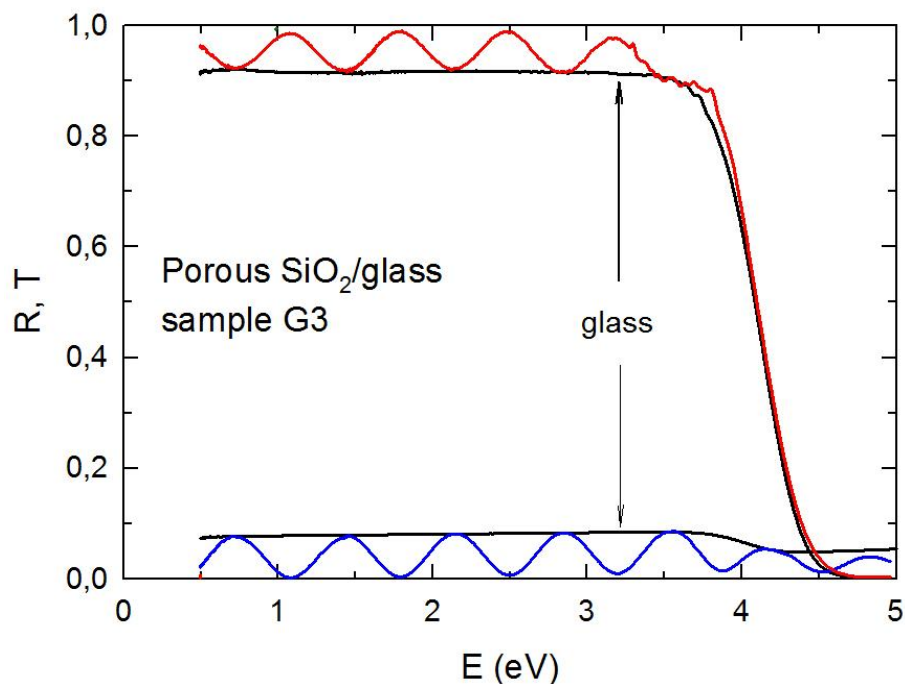
W tabeli 6.3 przedstawiono wartości grubości oraz parametry modelu Sellmeiera dla warstw krzemionkowych wyznaczone na podstawie badań elipsometrycznych.

Tabela 6.3. Grubości oraz parametry modelu Sellmeiera wyznaczone dla warstw krzemionkowych na podłożach szklanych w oparciu o dane elipsometryczne.

Nr próbki	<i>d</i> (nm)	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i> (μm)	<i>D</i> (μm^2)
G0	113	1,692	0,414	0,15713	0,02120
G1	385	1,684	0,035	0,25448	0,01412
G2	546	1,655	0,055	0,21747	0,030510
G3	681	1,00	0,615	0,09823	0,00848
G4	827	1,00	0,577	0,09377	0,00719

Spektrofotometryczne badania widm odbicia i transmisji (przy padaniu normalnym światła) przeprowadzono na tych częściach próbek, na których warstwy krzemionki znajdują się po obu stronach wypolerowanego podłoża szklanego. Przy takiej geometrii, dochodzi do wielokrotnych odbić na granicach powietrze/warstwa, warstwa/podłoże, podłoże/warstwa i warstwa/powietrze, czego wynikiem są interferencje zarówno w odbiciu, jak i transmisji opisane w rozdziale 4.

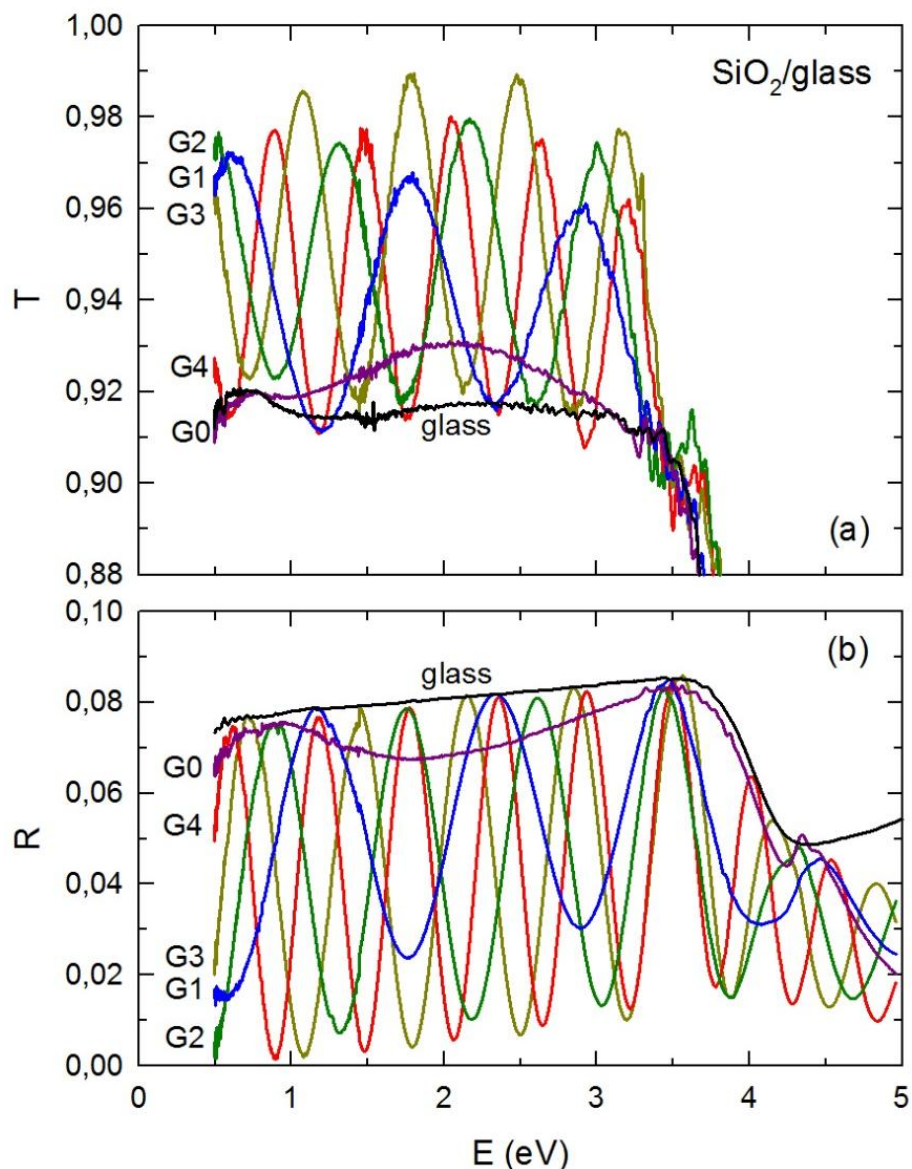
Przykład pełnego widma transmisji i odbicia (na tle widma samego podłoża szklanego) przedstawia rys. 6.11.



Rys. 6.11. Widmo transmisji (krzywa czerwona) i odbicia (krzywa niebieska) dla warstwy krzemionkowej G3 na szkle, którego transmisję i odbicie przedstawiają krzywe czarne.

Jak widać, interferencje w odbiciu występują w całym, badanym zakresie energii fotonów, natomiast interferencje w transmisji zanikają powyżej 3,5 eV na skutek wejścia w obszar absorpcji światła przez podłoże szklane. Interferencje są regularne, co świadczy o tym, że warstwy krzemionki z obu stron podłoża mają identyczną grubość. Można również zauważyć, że, zgodnie z opisem przedstawionym w rozdziale 4, minima transmisji warstwy krzemionki pokrywają się z widmem transmisji podłoża szklanego; podobnie, widmo odbiciowe szkła jest obwiednią dla maksimów odbicia od warstwy krzemionki. Można zatem wywnioskować, że cienka warstwa porowatej krzemionki, naniesiona na podłoże szklane, zachowuje się jak warstwa antyrefleksyjna, zmniejszając uśrednione odbicie i tym samym zwiększając uśrednioną transmisję.

Na rys. 6.12. przedstawiono bardziej szczegółowo fragmenty widm transmisji oraz odbicia dla wszystkich próbek (G0-G4), ponumerowanych wg wzrastającej grubości (p. tab. 6.3).

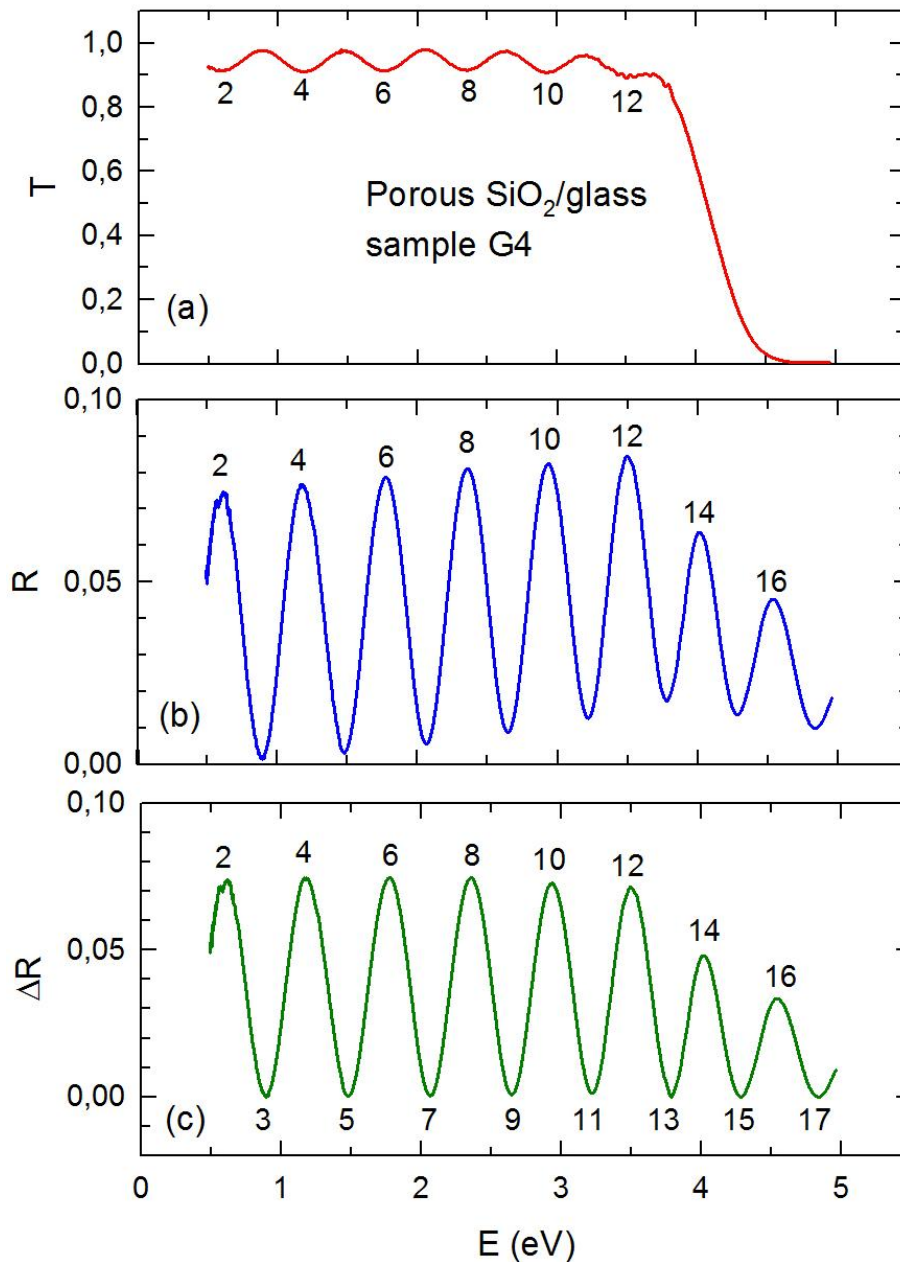


Rys. 6.12. Widmo transmisji (a) oraz odbicia (b) dla warstw krzemionkowych o różnych grubościach na podłożu szklanym.

Rys. 6.12 pokazuje wyraźnie, że liczba obserwowanych interferencji rośnie wraz z grubością: dla najcieńszej próbki G0 ($d = 113$ nm), obserwujemy tylko pojedyncze ekstremum interferencyjne (jedno maksimum w transmisji i odpowiadające mu minimum w odbiciu o numerze interferencyjnym $m = 1$ przy ok. 2 eV), natomiast dla najgrubszej próbki G4 ($d = 827$ nm) można zaobserwować 12 ekstremów interferencyjnych w transmisji oraz 16 – w odbiciu (p. rys. 6.13).

Jak już wspomniano, absorpcja światła (powyżej 3,5 eV) przez podłoże szklane powoduje zanik interferencji w widmie transmisji, natomiast w widmie odbicia interferencje, choć zmniejszone na skutek absorpcji, są w dalszym ciągu obserwowane,

czego ilustracją jest rys. 6.13 pokazujący bardziej szczegółowo widmo odbicia najgrubszej próbki G4 oraz, dla porównania, pełne widmo transmisji.

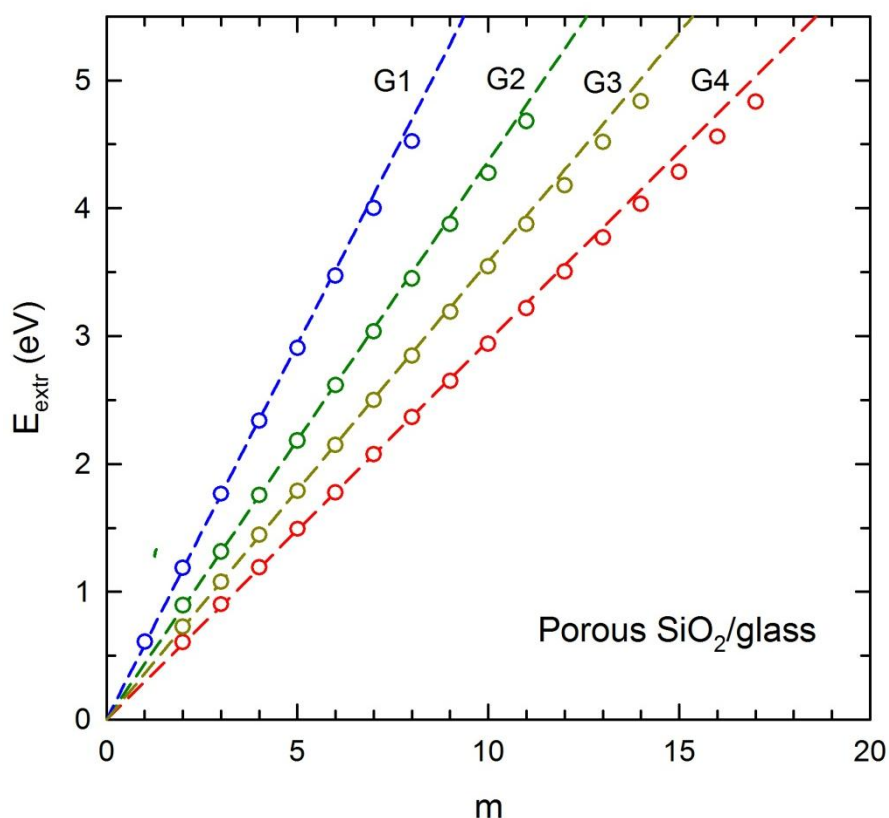


Rys. 6.13. Transmisja (a), odbicie (b) oraz odbicie po odjęciu tła (c) dla próbki G4. Liczby numerują kolejne ekstrema interferencyjne, przy czym liczby parzyste odpowiadają minimum w transmisji i maksimum w odbiciu, a liczby nieparzyste – odwrotnie.

Do widm optycznych warstw krzemionki na szkle (czego przykładem są widma dla próbki G4 pokazane na rys. 6.13) zastosowano procedurę opisaną w rozdziale 4, która pozwala na bezpośrednie wyznaczenie dyspersyjnej zależności drogi optycznej $l_{opt} = nd$, w oparciu o znajomość położenia ekstremów interferencyjnych w widmie odbicia, które są widoczne w dużo szerszym zakresie energii fotonów, niż w widmie transmisji.

Jednakże, jak widać na rys. 6.13b, wysokości maksimów interferencyjnych w odbiciu najpierw rosną wraz z energią fotonów (do ok. 3,5 V), a następnie maleją (na skutek absorpcji przez szkło), co sprawia, że położenia tych maksimów są przesunięte, odpowiednio w stronę wyższych lub niższych energii, w porównaniu do położenia określonych przez wzór (4.60). Ażeby, w znacznej części, wyeliminować to przesunięcie, wyznaczano poziom tła, tj. krzywą przechodzącą przez minima w odbiciu, poprzez dopasowanie odpowiednich wielomianów; odjęcie nieoscylacyjnego tła od zmierzonego współczynnika odbicia daje względną zmianę odbicia ΔR (pokazaną dla warstwy G4 na rys. 6.13c), na podstawie której określano położenia ekstremów interferencyjnych.

Stosując powyższą opisaną procedurę do warstw G1-G4, wyznaczono zależności $E_{extr}(m)$, czyli poszczególnym numerom interferencyjnym ekstremów m przypisano odpowiadającą im wartość energii E_m ; otrzymane zależności przedstawia rys. 6.14.

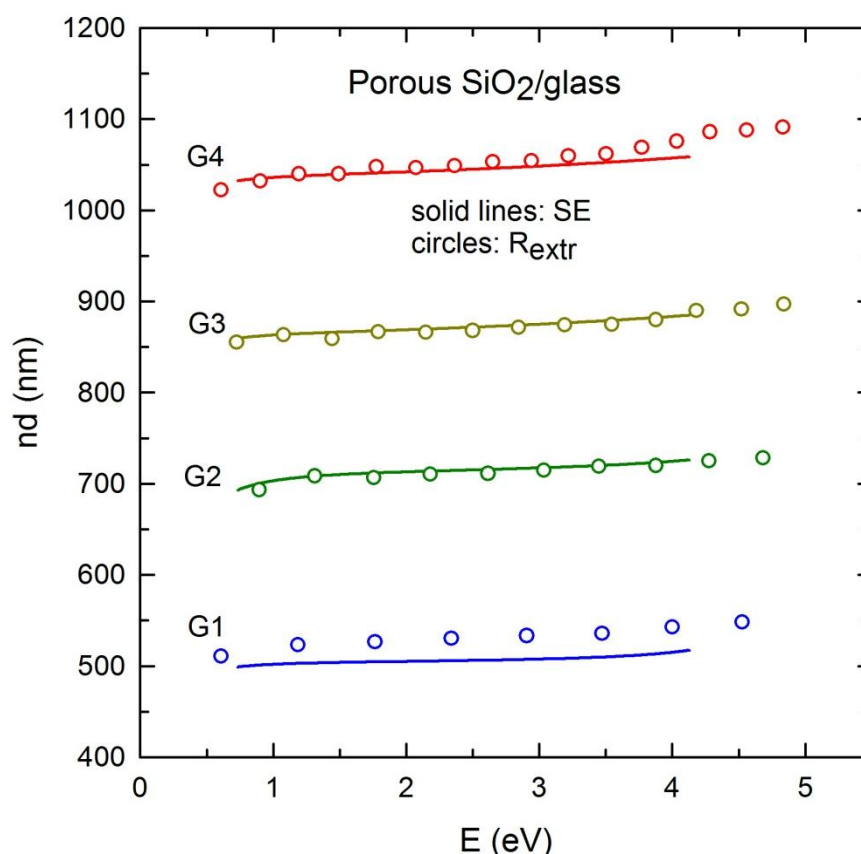


Rys. 6.14. Energie ekstremów w odbiciu w funkcji numeru interferencji dla warstw krzemionki porowatej o różnych grubościach na podłożu szklanym. Linie przerywane reprezentują proste, dopasowane do danych eksperymentalnych w zakresie 0,9 – 2,5 eV.

Z równania (4.60) wynika, że w obszarze słabej dyspersji współczynnika załamania, energie ekstremów E_{extr} są liniową funkcją numeru interferencji m ,

co ilustrują linie przerywane na rys. 6.14 przedstawiające dopasowanie do wyników eksperymentalnych w zakresie 0,9 – 2,5 eV (1400 – 500 nm; p. rys. 6.14). Poniżej 0,9 eV, dyspersja współczynnika załamania jest nieco większa, co sprawia, że proste z rys. 6.14 nie schodzą się dokładnie w punkcie (0,0); z kolei, w obszarze wyższych energii, punkty doświadczalne zaczynają odchyłać się od prostych, co świadczy o wzrastającej dyspersji zależności $n(E)$.

Wyznaczone, w oparciu o wzór (4.60), zależności drogi optycznej od energii padającego promieniowania dla próbek G1-G4 można porównać z wynikami badań elipsometrycznych, które pozwoliły, w oparciu o program CompleteEASE i zaimplementowany w nim model Sellmeiera, na oddzielne wyznaczenie zarówno grubości d , jak i dyspersji współczynnika załamania $n(\lambda)$. Iloczyn tych wielkości, czyli drogę optyczną, można bezpośrednio porównać z dyspersyjną zależnością tej drogi otrzymaną na podstawie pomiarów spektrofotometrycznych, co przedstawia rys. 6.15.



Rys. 6.15. Zależność drogi optycznej od energii promieniowania dla próbek krzemionki porowatej o różnych grubościach naniesionych na podłoże szklane. Kółka reprezentują dane spektrofotometryczne (R_{extr}), a linie ciągłe – dane elipsometryczne (SE).

Wartości dróg optycznych wyznaczone na podstawie położenia ekstremów interferencyjnych w odbiciu są, generalnie, w bardzo dobrej zgodności z wartościami

wyznaczonymi z pomiarów elipsometrycznych. Pewną różnicę można zauważyć jedynie w przypadku najcieńszej próbki G1, jednakże różnica ta nie przekracza 3%.

Grubości próbek z tab. 6.3 zostały wyznaczone na podstawie danych elipsometrycznych, ale istnieje również możliwość ich wyznaczenia z wartości iloczynu nd poprzez określenie n na podstawie pomiarów spektrofotometrycznych, a konkretnie w oparciu o wartość odbicia w minimum interferencyjnym [wzór (4.55)], czy też wartość transmisji w maksimum interferencyjnym [wzór (4.54)], w obszarze słabej absorpcji.

Otrzymane, w oparciu o te wzory, wartości współczynnika załamania w ekstremach interferencyjnych oraz, obliczone na tej podstawie, średnie wartości grubości wraz z ich całkowitymi niepewnościami, przedstawia tab. 6.4.

Tabela 6.4. Położenia ekstremów interferencyjnych (E_{extr}), wartości drogi optycznej ($l_{opt} = nd$), współczynnika załamania podłoża szklanego (n_s), odbicia (R_{min}), transmisji (T_{Max}) współczynnika załamania warstwy krzemionkowej w ekstremach [$n(R_{min})$ i $n(T_{Max})$], grubości warstwy (d) obliczone w ekstremach [$d(R_{min})$ i $d(T_{Max})$] oraz uśrednione wartości grubości (d_{aver}) wraz z całkowitymi niepewnościami, wyznaczone dla cienkich warstw krzemionkowych na podłożu szklanym w oparciu o spektrofotometryczny pomiar odbicia i transmisji.

Nr próbki	E_{extr} (eV)	nd (nm)	n_s	R_{min}	T_{Max}	$n(R_{min})$	$n(T_{Max})$	$d(R_{min})$ (nm)	$d(T_{Max})$ (nm)	d_{aver} (nm)
G1	0,607	510,6	1,499	0,015	0,962	1,334	1,350	382,7	378,3	384 ± 15
	1,766	526,7	1,515	0,024	0,966	1,367	1,346	385,3	391,4	
	2,906	533,3	1,528	0,030	0,959	1,400	1,370	380,9	389,2	
G2	1,313	708,4	1,511	0,007	0,974	1,339	1,378	529,1	514,1	519 ± 21
	2,182	710,4	1,519	0,010	0,980	1,365	1,364	520,4	520,8	
	3,035	714,8	1,530	0,015	0,974	1,398	1,387	511,3	515,4	
G3	1,077	863,2	1,508	0,019	0,980	1,267	1,320	681,5	654,0	669 ± 27
	1,789	866,5	1,516	0,040	0,984	1,288	1,313	672,9	660,0	
	2,500	867,9	1,522	0,069	0,983	1,308	1,317	663,6	658,8	
G4	0,887	1048,7	1,503	0,016	0,977	1,262	1,324	831,0	792,0	802 ± 31
	1,483	1045,1	1,512	0,031	0,977	1,280	1,328	817,0	787,0	
	2,064	1051,2	1,518	0,057	0,979	1,300	1,325	808,7	793,1	
	2,645	1054,6	1,524	0,088	0,975	1,320	1,337	799,1	788,6	

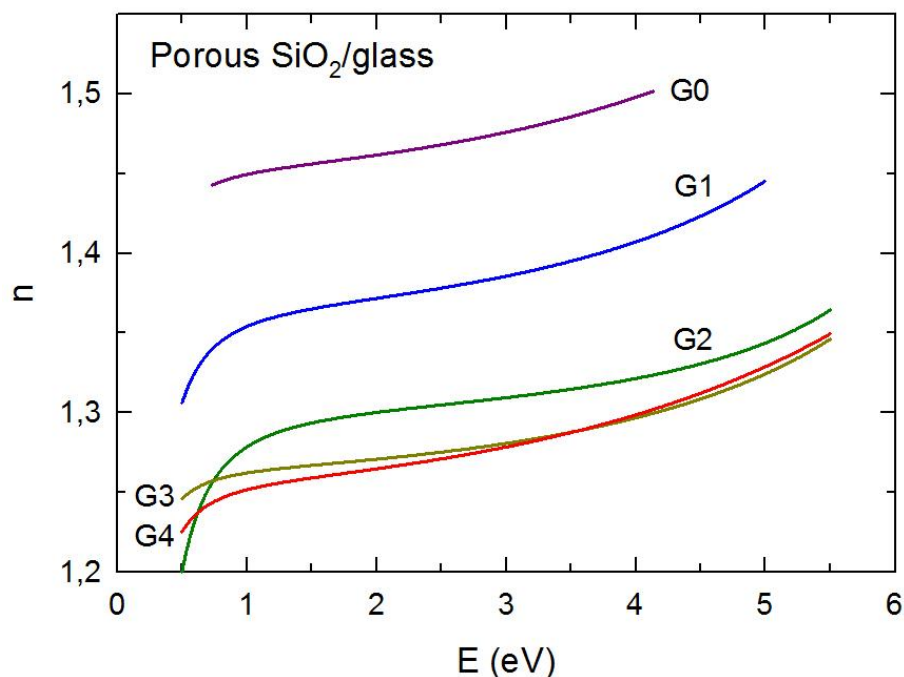
Całkowite niepewności grubości warstw krzemionkowych uwidocznione w ostatniej kolumnie tab. 6.4 oszacowano biorąc pod uwagę zarówno (niewielkie)

niepewności przypadkowe (rzędu 2 – 3 nm), jak i (dużo większe) niepewności systematyczne, wynikające z niepewności pomiarów transmisji T i odbicia R (zmiana o $\Delta T \approx \Delta R \approx 0,01$ powoduje zmianę współczynnika załamania o $\Delta n \approx 0,04$).

Generalnie, grubości warstw krzemionkowych otrzymane w oparciu o dane spektrofotometryczne są w dobrej zgodności z danymi elipsometrycznymi (p. tab. 6.3) - względne różnice $\Delta d/d$ nie przekraczają 5,2%.

Należy dodać, że wzory opisujące transmisję i odbicie zostały wyprowadzone dla jednorodnych, gładkich warstw o jednakowej grubości, a co więcej, obie wielkości powinny być zmierzone z bardzo dużą dokładnością, co wymaga posiadania doskonałych wzorców (które, z upływem czasu, ulegają degradacji) i bardzo starannej, okresowej, kalibracji spektrofotometru przez specjalistyczny serwis. W realnych warunkach, wymagania dotyczące sprzętu oraz samych cienkich warstw są bardzo rzadko spełnione i mogą prowadzić do znaczących błędów przy obliczaniu stałych optycznych i grubości warstw w oparciu o pomiary transmisji i odbicia [79]. W przeciwieństwie do obu tych wielkości, położenia ekstremów interferencyjnych można wyznaczyć z dużą dokładnością i niezależnie od czynników wpływających na wysokość tych ekstremów, co pozwala na wiarygodne i bezpośrednie określenie dyspersji drogi optycznej.

Biorąc pod uwagę powyższe rozważania, w dalszej analizie, przyjęto wartości grubości otrzymane dla warstw krzemionkowych z analizy danych elipsometrycznych, gdyż wyznaczone na podstawie tych danych drogi optyczne są w bardzo dobrej zgodności z danymi spektrofotometrycznymi (p. rys. 6.15). Z kolei, uwzględniając fakt, że dane spektrofotometryczne są danymi bezpośrednimi i pokrywają większy zakres energii fotonów niż dane elipsometryczne, końcowe zależności dyspersyjne $n(\lambda)$ dla próbek G1-G4 wyznaczono w oparciu o dopasowanie modelu Sellmeiera [wzór (6.2)] do danych spektrofotometrycznych. Wyniki tego dopasowania przedstawia rys. 6.16 uzupełniony, dla zachowania kompletności, o dane elipsometryczne dla najcieńszej próbki G0.



Rys. 6.16. Dyspersja współczynnika załamania otrzymana z dopasowania modelu Sellmeiera do danych spektrofotometrycznych dla próbek krzemionki porowatej o różnych grubościach naniesionych na podłoże szklane.

Jak już wspomniano, powodem różnic między zależnościami dyspersyjnymi badanych warstw krzemionkowych jest występowanie w nich porów, których efektywność w obniżaniu wartości współczynnika załamania rośnie wraz ze wzrostem grubości warstwy. Porowatość P , określona jako stosunek objętości porów (pustek) do objętości całkowitej, można powiązać ze współczynnikiem załamania i wyznaczyć na podstawie wzoru [95]:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = (1-P) \frac{n_d^2-1}{n_d^2+2} \quad (6.3)$$

gdzie n_d , w przypadku warstw krzemionkowych, jest współczynnikiem załamania gęstej krzemionki ($n_d \approx 1,46$). Stąd:

$$P = 1 - \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{n_d^2+2}{n_d^2-1} \quad (6.4)$$

Stosowanie wzoru (6.4) do wyznaczenia wartości porowatości jest słuszne przy założeniu, że pory są wypełnione powietrzem, dla którego przyjmuje się $n_0 = 1$.

W tabeli 6.5 przedstawiono wartości grubości, parametry modelu Sellmeiera oraz współczynnik załamania dla standardowej długości fali 632,8 nm (1,96 eV), a także wartości porowatości wyznaczone dla tej długości fali.

Tabela 6.5. Grubości, parametry modelu Sellmeiera, współczynnik załamania przy $\lambda = 632,8$ nm oraz porowatość warstw krzemionkowych na podłożach szklanych.

Nr próbki	d (nm)	A	B	C (μm)	D (μm^{-2})	n ($\lambda = 632,8$ nm)	P %
G0	113	1,692	0,414	0,15713	0,02120	1,457	0
G1	385	1,552	0,318	0,12811	0,04139	1,371	17
G2	546	1,574	0,122	0,13825	0,06433	1,299	31
G3	681	1,341	0,261	0,12154	0,01264	1,271	38
G4	827	1,005	0,577	0,09863	0,02043	1,264	39

Jak widać, wartość współczynnika załamania dla próbki G0 jest zbliżona do wartości współczynnika załamania gęstej krzemionki n_d co oznacza, że warstwa charakteryzuje się praktycznie zerowym stopniem porowatości.

Z tabeli 6.5 wynika, że istnieje wyraźna korelacja między grubością warstw krzemionki a ich porowatością i wartością współczynnika załamania; oba te parametry maleją ze wzrostem grubości warstw, co zostanie przedyskutowane w podrozdziale 6.3.

6.2. Cienkie warstwy krzemionki na podłożu krzemowym

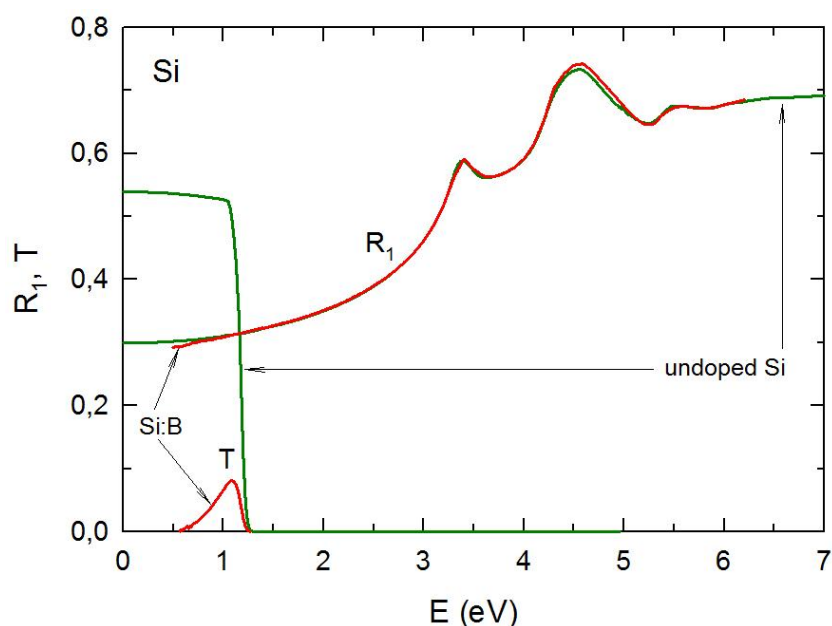
W ramach tego podrozdziału, w pkt. 6.2.1, przedstawiono optyczną charakterystykę podłoża krzemowego, natomiast w pkt. 6.2.2 - wyniki badań elipsometrycznych i spektrofotometrycznych cienkich warstw krzemionki na podłożu krzemowym, a także porównanie wyników uzyskanych przy pomocy obu metod.

6.2.1. Właściwości optyczne podłoża krzemowego

Drugim, po szkle, podłożem do osadzania warstw krzemionki porowatej zastosowanym w tej pracy były jednostronnie polerowane płytki krzemu o grubości 0,5 mm domieszkowanego na typ p borem (Si:B). W przypadku jednostronnie polerowanej

powierzchni, dochodzi do wielokrotnych odbić tylko na dwóch granicach, tj. powietrze/warstwa i warstwa/podłoże, czego wynikiem są interferencje w odbiciu.

Przed przystąpieniem do wyznaczenia parametrów optycznych cienkich warstw wykonano badania samego podłoża Si:B, którego widma transmisji i odbicia przedstawia rys. 6.17 wraz z danymi (w zakresie 0 – 7 eV) zaczerpniętymi z pracy [96], której autor, poza własnymi badaniami, dokonał krytycznego przeglądu literaturowego nt. stałych optycznych samoistnego krzemu.



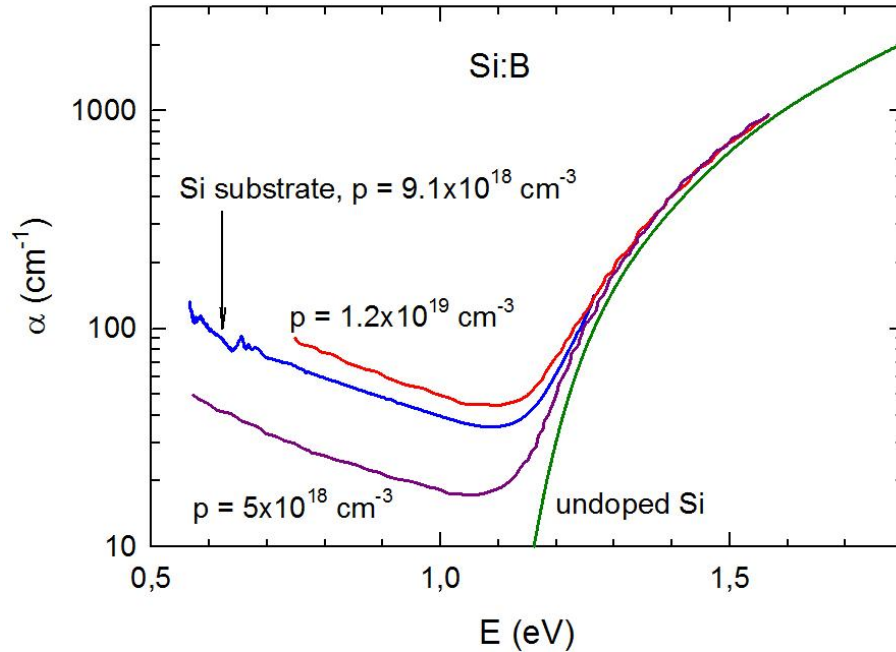
Rys. 6.17. Transmisja i odbicie dla domieszkowanego podłoża Si:B (krzywe czerwone) na tle danych dla krzemu niedomieszkowanego (krzywe zielone) [96].

Widmo odbicia jednostronnie polerowanego domieszkowanego podłoża krzemowego (R_1) użytego w tej pracy jest zbliżone do widma samoistnego krzemu z pracy [96], z wyjątkiem obszaru niskich energii fotonów (poniżej 1 eV). Wynika to z faktu, że w pracy [96], odbicie w obszarze słabej absorpcji ($R_1 = [(n - 1)/(n + 1)]^2$) ekstrapolowano do $E = 0$ przyjmując dyspersję współczynnika załamania w postaci formuły Cauchy'ego (wzór (6.1)), a tym samym zaniedbano absorpcję sieciową i absorpcję przez swobodne nośniki prądu w domieszkowanym krzemie, co nieznacznie wpływa na kształt widma odbicia w obszarze poniżej przerwy energetycznej krzemu, tj. $E_g = 1,1$ eV [97,98].

Wpływ absorpcji energii promieniowania przez swobodne nośniki prądu uwidacznia się dużo bardziej w widmie transmisji: dla krzemu niedomieszkowanego, poniżej E_g , transmisja wynosi ok. 53%, podczas gdy dla Si:B, maksimum transmisji nie

przekracza 8%. Z drugiej strony, wspólną cechą obu widm transmisji jest ich gwałtowny spadek do zera, spowodowany przejściami międzypasmowymi powyżej E_g .

Widma odbicia i transmisji dla Si:B z rys. 6.17 pozwoliły na wyznaczenie dyspersyjnej zależności współczynnika absorpcji dla tego podłoża w oparciu o wzory z podrozdz. 4.4, co przedstawia rys. 6.18, na którym, dla porównania, zamieszczono również dane literaturowe [97].



Rys. 6.18. Dyspersja współczynnika absorpcji domieszkowanego podłoża Si:B (krzywa niebieska) na tle danych literaturowych dla Si:B o różnych koncentracjach dziur (krzywe czerwona i fioletowa) oraz dla niedomieszkowanego krzemu (krzywa zielona) [97].

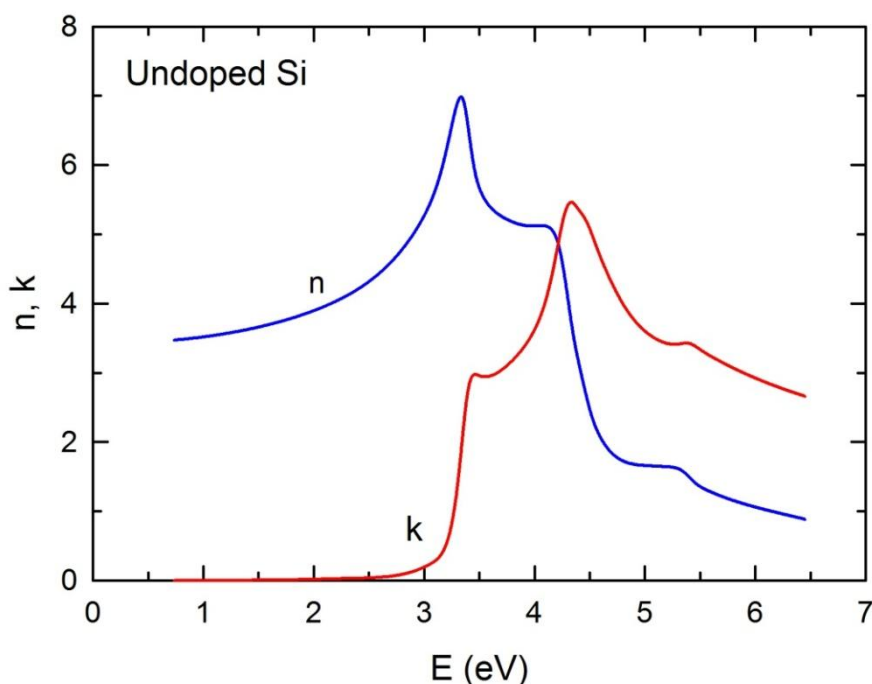
Jak widać, charakter zależności współczynnika absorpcji od energii fotonów $\alpha(E)$ dla podłoża Si:B użytego w tej pracy jest bardzo podobny do danych literaturowych [97] i świadczy o absorpcji energii promieniowania przez swobodne dziury poniżej E_g , co można opisać ilościową zależnością bazującą na klasycznym modelu Drudego w postaci [99]:

$$\alpha \cong 2,7 \times 10^{-18} \lambda^2 p = 4,15 \times 10^{-18} \frac{p}{E^2} \quad (6.5)$$

przy czym λ jest w μm , koncentracja dziur p – w cm^{-3} , E – w eV, a α – w cm^{-1} .

Dla podłoża Si:B, przy $E = 0,8$ eV, $\alpha = 59,3$ cm^{-1} co, w oparciu o wzór (6.5), pozwala na oszacowanie koncentracji dziur na $p \approx 9 \times 10^{18}$ cm^{-3} , w dobrej zgodności z danymi literaturowymi (p. rys. 6.18).

Powyżej $E = 1,2$ eV, krzywe absorpcji dla próbek Si:B zaczynają się asymptotycznie zbliżać do krzywej absorpcji dla krzemu niedomieszkowanego, co świadczy o bardzo szybko wzrastającej roli przejść międzypasmowych w procesie absorpcji promieniowania. Przebieg tego procesu w szerokim zakresie energii fotonów (0,6 – 6,5 V) ilustrują, przedstawione na rys. 6.19 zależności dyspersyjne stałych optycznych samoistnego krzemu, zaimplementowane w programie CompleteEASE i służące do wyznaczania stałych optycznych różnego rodzaju warstw naniesionych na podłożu krzemowe [85].



Rys. 6.19. Dyspersja stałych optycznych samoistnego krzemu [85].

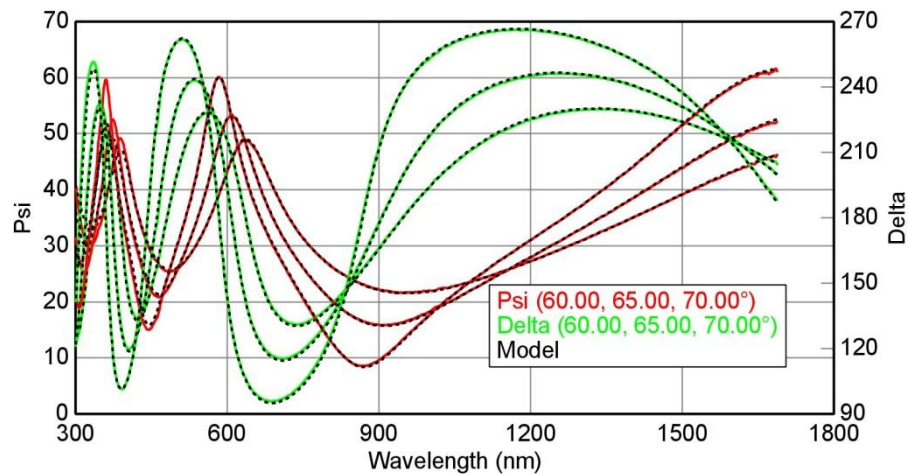
Jak widać, współczynnik ekstynkcji k w zakresie energii promieniowania do ok. 3 eV jest niewielki, co jest skutkiem międzypasmowych przejść skośnych; powyżej 3 eV, k zaczyna gwałtownie rosnąć na skutek międzypasmowych przejść prostych w centrum strefy Brillouina [100].

6.2.2. Właściwości optyczne cienkich warstw krzemionki na podłożu krzemowym

Podobnie, jak w przypadku cienkich warstw krzemionkowych na podłożach szklanych, badania parametrów optycznych warstw na podłożach krzemowych rozpoczęto od wyznaczenia wartości współczynnika załamania na podstawie wyników pomiarów elipsometrycznych. Przyjmując model przezroczystej warstwy

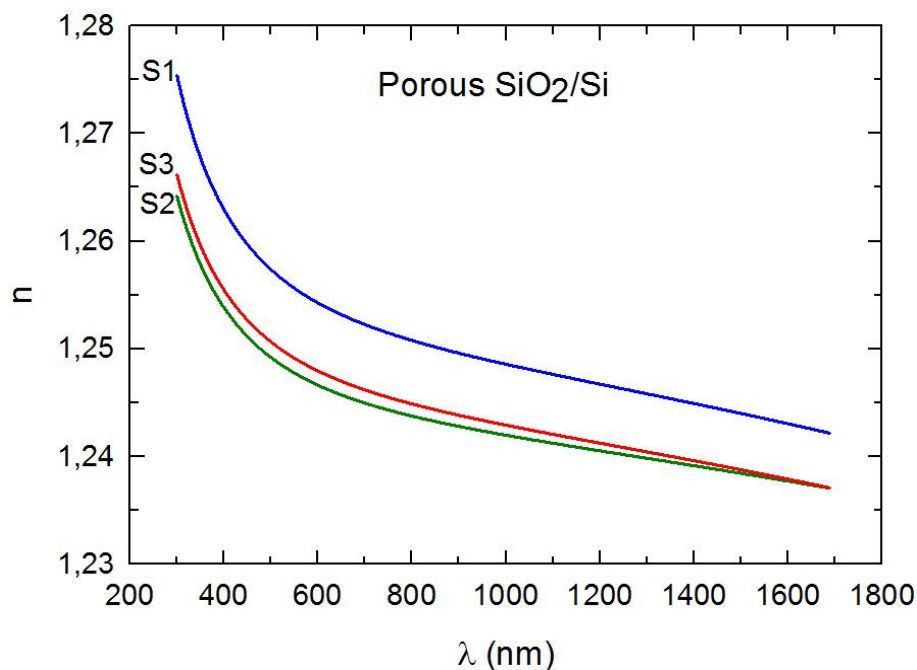
na absorbującym podłożu, dopasowano wzór Sellmeiera do danych pomiarowych kątów elipsometrycznych ψ i Δ na podłożu krzemowym (którego stałe optyczne przedstawiono w pkt. 6.2.1), co pozwoliło na wyznaczenie dyspersji współczynników załamania poszczególnych warstw.

Na rys. 6.20 przedstawiono, na przykładzie próbki S1, wynik dopasowania zastosowanego modelu do danych doświadczalnych.



Rys. 6.20. Kąty elipsometryczne ψ i Δ w funkcji długości fali dla przykładowej próbki S1.

Uzyskaną, na podstawie analizy danych elipsometrycznych zależność współczynnika załamania od długości fali dla badanych próbek S1 – S3 przedstawia rys. 6.21.



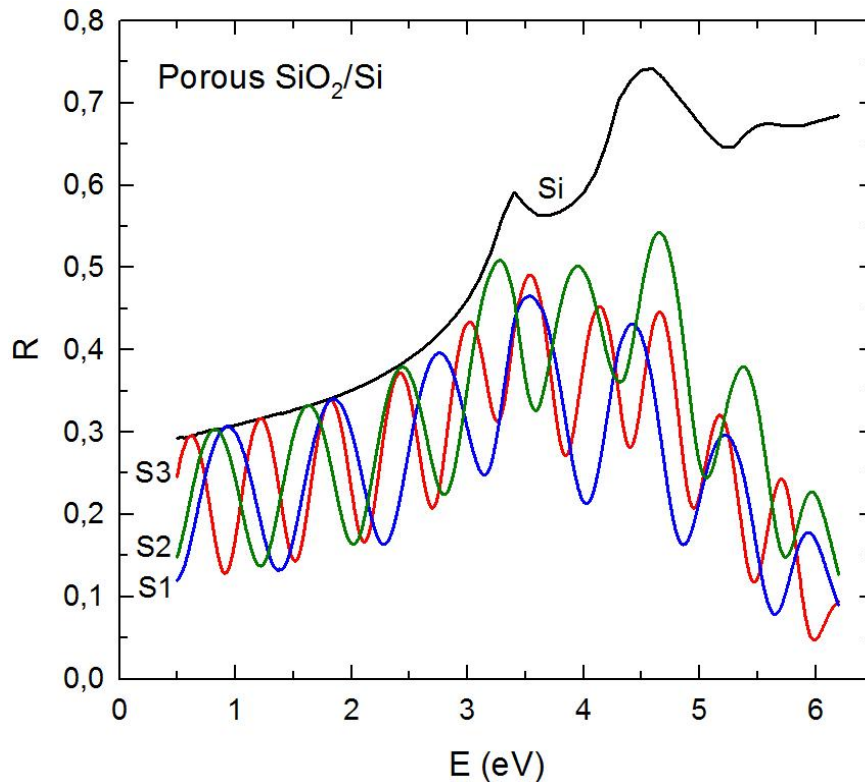
Rys. 6.21. Zależności dyspersyjne współczynników załamania n dla cienkich warstw krzemionki na podłożach krzemowych otrzymane w oparciu o dopasowanie modelu Sellmeiera do danych elipsometrycznych.

W tabeli 6.6 zamieszczono wartości grubości oraz parametrów modelu Sellmeiera, dla warstw krzemionkowych na krzemie.

Tabela 6.6. Grubości i parametry modelu Sellmeiera warstw krzemionkowych na podłożach krzemowych wyznaczone na podstawie pomiarów elipsometrycznych.

Nr próbki	d (nm)	A	B	C (μm)	D (μm^{-2})
S1	527	1,00	0,560	0,09828	0,00669
S2	593	1,00	0,543	0,09163	0,00498
S3	819	1,00	0,546	0,09270	0,00613

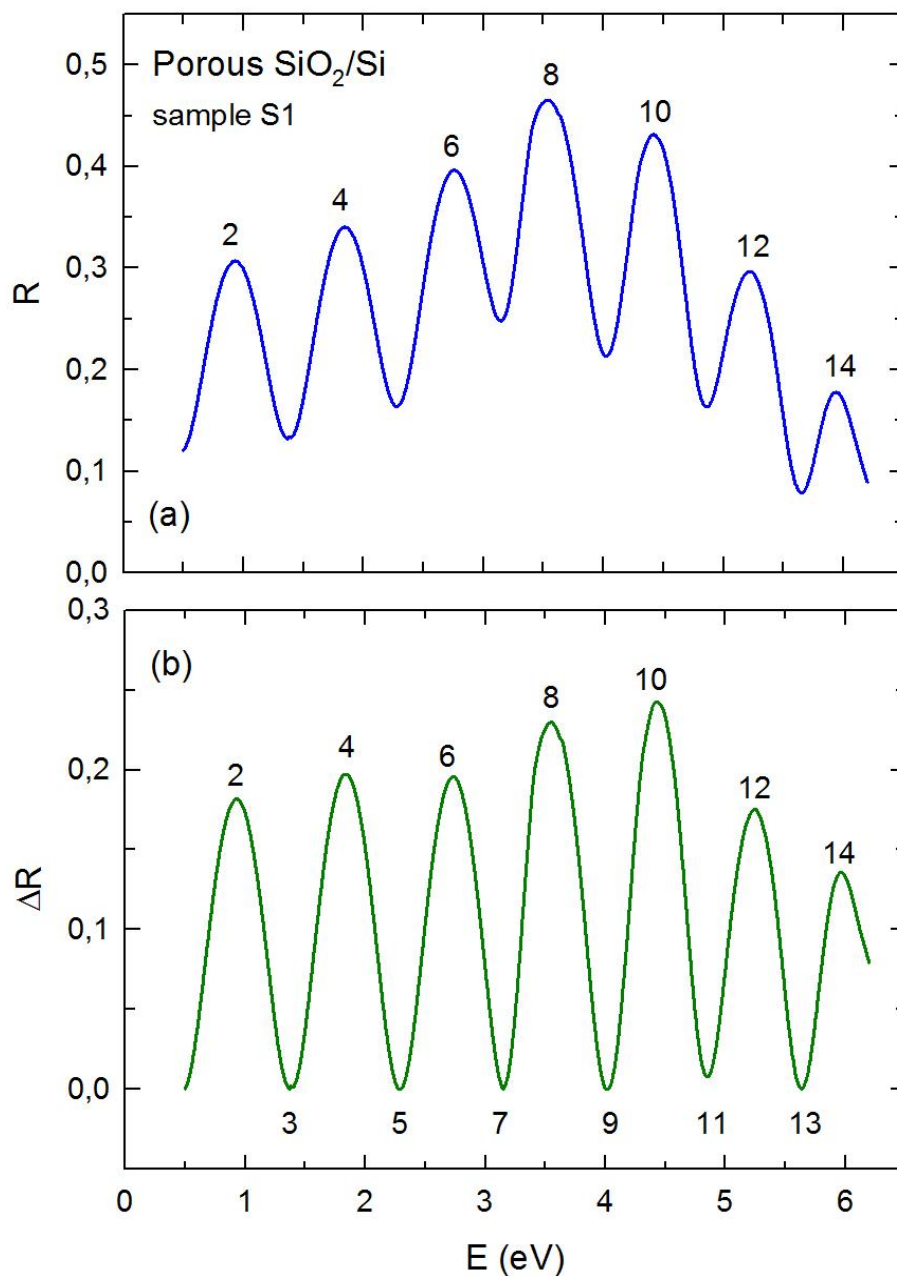
Wyniki spektrofotometrycznych pomiarów odbicia dla badanych warstw krzemionkowych na krzemie (S1-S3), na tle widma odbicia samego podłoża, przedstawia rys. 6.22.



Rys. 6.22. Zależność odbicia od energii padającego promieniowania dla cienkich warstw krzemionkowych na podłożu krzemowym oraz samego podłoża krzemowego.

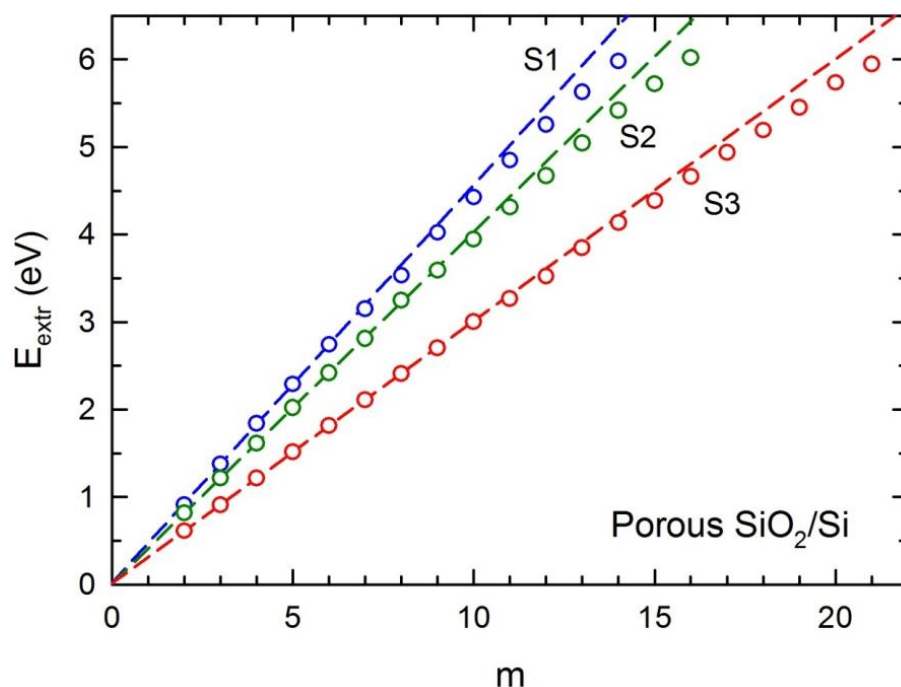
Dla energii padającego promieniowania mniejszej od 3,5 eV, krzywa przedstawiająca zależność odbicia od energii dla czystego krzemu stanowi obwiednię dla wartości odbicia od cienkich warstw krzemionki; powyżej tej energii, wysokość maksimów interferencyjnych zaczyna odbiegać od krzywej dla krzemu, na skutek silnie wzrastającej absorpcji promieniowania przez podłoże krzemowe (p. rys. 6.19). W minimach interferencyjnych, pokrycie krzemu warstwą krzemionki porowatej powoduje redukcję odbicia o ok. 65%.

Dla widm z rys. 6.22 zastosowano tę samą procedurę odjęcia tła, jak dla warstw krzemionki na szkle, opisaną w pkt. 6.1.2. Rys. 6.23 przedstawia wynik zastosowania tej procedury dla wybranej próbki S1, wraz z zaznaczonymi numerami ekstremów wyliczonymi ze wzoru (4.63).



Rys. 6.23. Odbicie (a) i odbicie po odjęciu tła (b) dla próbki S1.

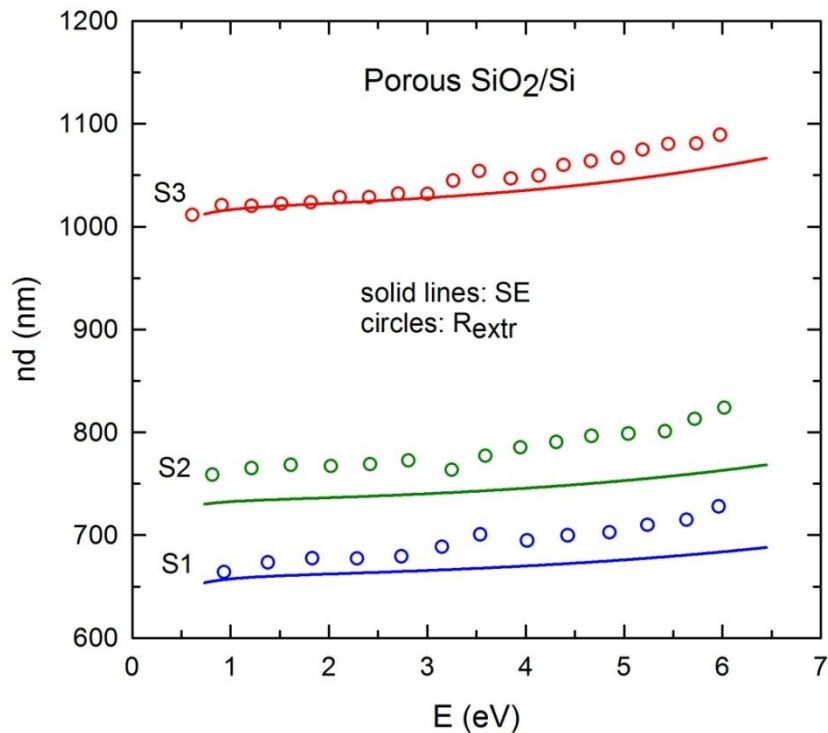
Na rys. 6.24 przedstawiono zależność energii kolejnych ekstremów E_{extr} od numerów m tych ekstremów dla wszystkich próbek na podłożach krzemowych (S1 – S3).



Rys. 6.24. Zależność energii ekstremów interferencyjnych od numeru interferencji dla próbek krzemionki porowatej naniesionych na podłoże krzemowe.

Jak już wspomniano, w obszarze słabej dyspersji współczynnika załamania, energie ekstremów E_{extr} są liniową funkcją numeru interferencji m , co ilustrują linie przerywane na rys. 6.24 przedstawiające dopasowanie do wyników eksperymentalnych w zakresie 0,9 – 2,5 eV (1400 – 500 nm; p. rys. 6.21). Poniżej 0,9 V, dyspersja współczynnika załamania jest nieco większa, co sprawia, że proste z rys. 6.24 nie schodzą się w punkcie (0,0), natomiast w obszarze wyższych energii, punkty doświadczalne zaczynają odchyłać się od prostych, potwierdzając wzrastającą dyspersję zależności $n(E)$.

Podobnie jak w przypadku warstw krzemionki na szkle, wyznaczoną z pomiarów elipsometrycznych drogę optyczną dla warstw krzemionki na podłożu krzemowym porównano z dyspersyjną zależnością tej drogi otrzymaną na podstawie pomiarów spektrofotometrycznych; porównanie to przedstawiono na rys. 6.25.



Rys. 6.25. Zależność drogi optycznej od energii promieniowania dla próbek krzemionki porowatej o różnych grubościach naniesionych na podłoże krzemowe. Kółka reprezentują dane spektrofotometryczne (R_{extr}), a linie ciągłe – model Sellmeiera dopasowany do danych elipsometrycznych.

Wartości dróg optycznych wyznaczone na podstawie położenia ekstremów interferencyjnych w odbiciu są, generalnie, w zadowalającej zgodności z wartościami wyznaczonymi z pomiarów elipsometrycznych w zakresie do ok. 4 eV; w przypadku próbki S3 wartości drogi optycznej wyznaczone z elipsometrii i spektrofotometrii są niemal identyczne. Dla próbek S1 i S2 można zaobserwować rozbieżności między wynikami otrzymanymi obu metodami, jednak nie są one duże i nie przekraczają 3% dla próbki S1 oraz 4% dla próbki S2. Różnice te rosną wraz z wzrostem energii fotonów, co może wynikać z faktu, że stałe optyczne zastosowanego w tej pracy podłoża Si:B różnią się od stałych samoistnego krzemu użytych do analizy danych elipsometrycznych w oparciu o program CompleteEASE.

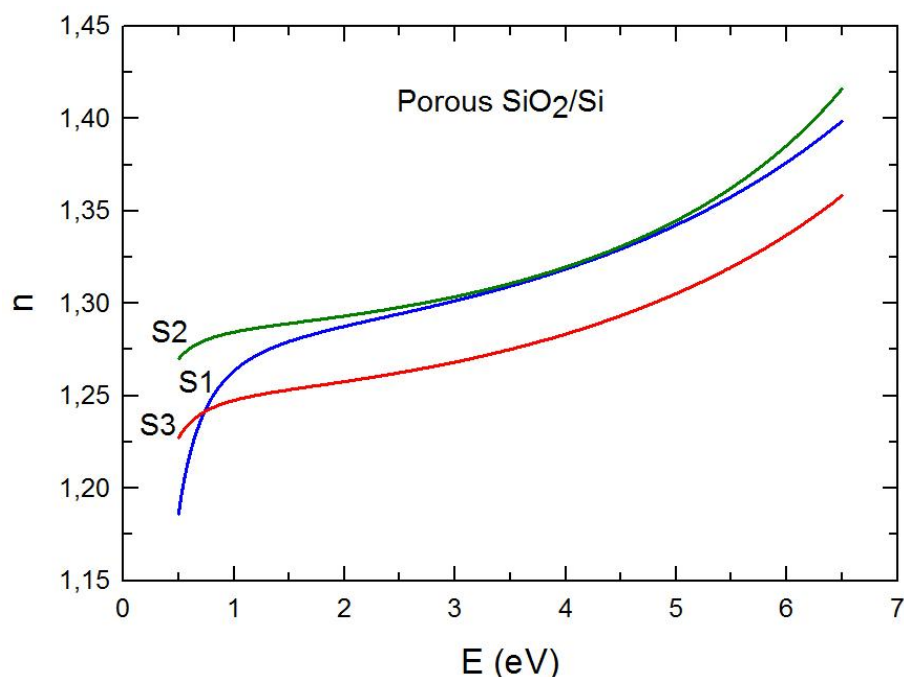
Grubości próbek wyznaczono także, podobnie, jak dla próbek krzemionki na szkle, w oparciu o dane spektrofotometryczne, a konkretnie w oparciu o wartość odbicia w minimum interferencyjnym [wzór (4.56)] w obszarze słabej absorpcji, co przedstawia tabela 6.6.

Tabela 6.6. Położenia minimów interferencyjnych (E_{min}), wartości drogi optycznej ($l_{opt} = nd$), współczynnika załamania podłoża krzemowego (n_s), odbicia (R_{min}), współczynnika załamania warstwy krzemionkowej [$n(R_{min})$] i grubości warstwy [$d(R_{min})$] obliczone w minimach oraz uśrednione wartości grubości (d_{aver}) wraz z całkowitymi niepewnościami, wyznaczone dla cienkich warstw krzemionkowych na podłożach krzemowych w oparciu o spektrofotometryczny pomiar odbicia.

Nr próbki	E_{min} (eV)	nd (nm)	n_s	R_{min}	$n(R_{min})$	$d(R_{min})$ (nm)	d_{aver} (nm)
S1	1,381	673,3	3,618	0,133	1,298	518,7	516 ± 16
	2,289	677,2	4,106	0,164	1,319	513,3	
S2	1,215	765,1	3,566	0,137	1,280	597,7	595 ± 18
	2,020	767,1	3,911	0,164	1,288	595,7	
	2,809	772,4	4,778	0,224	1,307	591,2	
S3	0,911	1020,8	3,495	0,130	1,282	796,5	794 ± 24
	1,516	1022,1	3,666	0,144	1,285	795,4	
	2,110	1028,4	3,970	0,166	1,292	796,0	
	2,703	1032,0	4,587	0,208	1,310	787,9	

Podobnie jak w przypadku próbek krzemionki na szkle, różnicę między wartościami grubości otrzymanymi z pomiarów elipsometrycznych i spektrofotometrycznych można wytłumaczyć zarówno niedoskonałością samych próbek, jak i niepewnościami pomiarowymi i w tej sytuacji, przyjęto za bardziej wiarygodne grubości otrzymane dla warstw krzemionkowych z analizy danych elipsometrycznych, gdyż wyznaczone na podstawie tych danych drogi optyczne, w obszarze małej energii fotonów, są w bardzo dobrej zgodności z danymi spektrofotometrycznymi, co przedstawia rys. 6.25.

Tak, jak w przypadku warstw krzemionkowych na szkle, końcowe zależności dyspersyjne $n(\lambda)$ próbek S1-S3 wyznaczono w oparciu o dopasowanie modelu Sellmeiera [wzór (6.2)] do danych spektrofotometrycznych, z uwagi na to, że są one danymi bezpośrednimi. Wyniki tego dopasowania przedstawia rys. 6.26.



Rys. 6.26. Dyspersja współczynnika załamania otrzymana z dopasowania modelu Sellmeiera do danych spektrofotometrycznych dla próbek krzemionki porowatej o różnych grubościach naniesionych na podłoża krzemowe.

Otrzymane, w oparciu o dane spektrofotometryczne, wartości współczynnika załamania dla próbek S1-S3 są, generalnie, o kilka % wyższe od danych elipsometrycznych (p. rys. 6.21).

W tabeli 6.7 przedstawiono wartości grubości, parametry modelu Sellmeiera oraz współczynnik załamania dla standardowej długości fali 632,8 nm, a także wartości porowatości wyznaczone dla tej długości fali.

Tabela 6.7. Grubości, parametry modelu Sellmeiera, współczynnik załamania przy $\lambda = 632,8$ nm oraz porowatość warstw krzemionkowych na podłożach krzemowych.

Nr próbki	d (nm)	A	B	C (μm)	D (μm^2)	n ($\lambda = 632,8$ nm)	P %
S1	527	1,000	0,653	0,08776	0,006181	1,287	34
S2	593	1,258	0,398	0,10512	0,01130	1,293	33
S3	819	1,000	0,568	0,08818	0,01560	1,257	41

Przy przejściu od próbki najcieńszej do najgrubszej można zaobserwować niewielki spadek współczynnika załamania i niewielki wzrost porowatości, natomiast trudno mówić o jakiejś korelacji z uwagi na małą liczbę badanych próbek i zbliżone grubości dwóch pierwszych z nich.

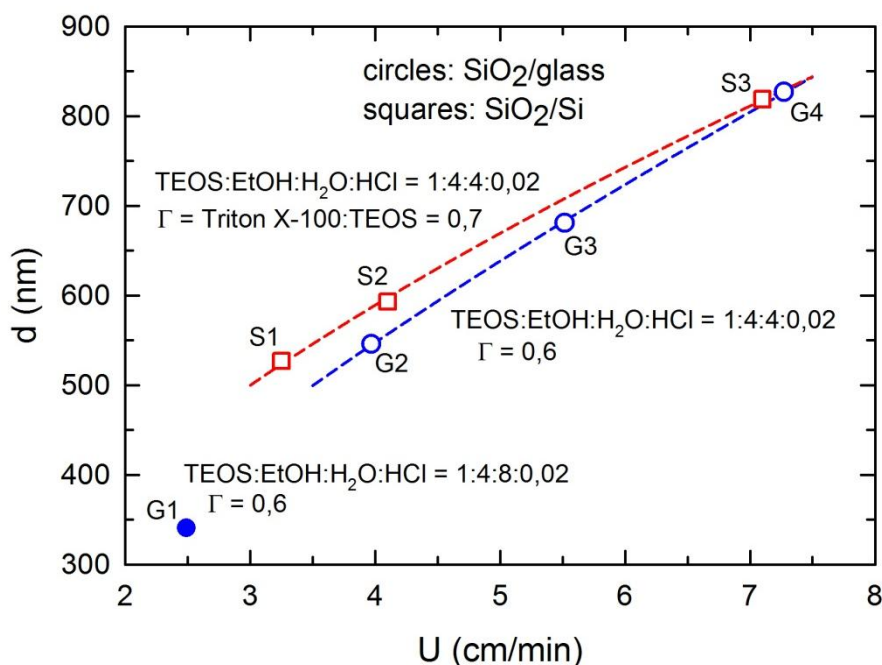
6.3. Korelacja między warunkami technologicznymi a właściwościami porowatych warstw krzemionkowych

Analiza danych optycznych, przedstawiona w poprzednich podrozdziałach, pozwoliła na wyznaczenie podstawowych wielkości charakteryzujących badane warstwy krzemionki, takich jak ich grubość, porowatość oraz współczynnik załamania. W tym podrozdziale przedstawiono korelację między tymi wielkościami a warunkami technologicznymi, w jakich wytwarzano badane warstwy.

Na rys. 6.27 pokazano zależność grubości badanych warstw krzemionki od szybkości wynurzania U podłoża z zolu. Kółkami zaznaczono punkty eksperymentalne odpowiadające warstwom krzemionkowym na podłożu szklanym, a kwadracikami – na podłożu krzemowym. Linie przerywane reprezentują dopasowanie, które w oparciu o wzór (3.8), można zapisać jako równanie dwuparametrowe w postaci:

$$d = C_d U^w \quad (6.6)$$

gdzie stała C_d i wykładnik w są parametrami dopasowania.

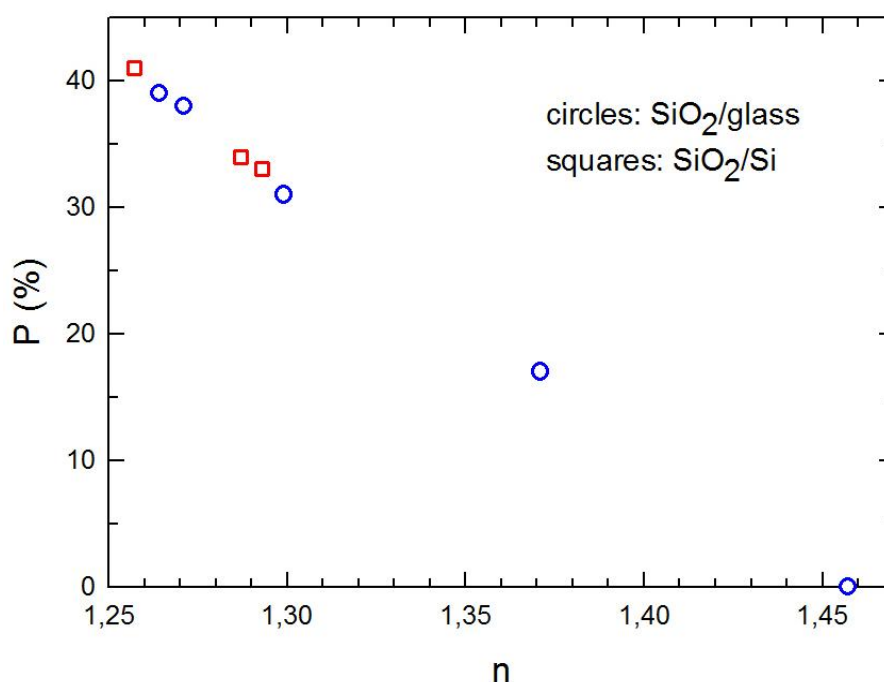


Rys. 6.27. Zależność grubości warstwy od szybkości wynurzania podłoża z zolu dla warstw krzemionkowych otrzymanych w różnych warunkach technologicznych (tab. 5.1). Linie przerywane reprezentują dopasowanie do wzoru (6.6).

Biorąc pod uwagę różnicę w warunkach technologicznych (p. tab. 5.1), dopasowanie przeprowadzono osobno dla serii warstw krzemionkowych na podłożu krzemowym (S1, S2 i S3) oraz dla serii warstw na podłożu szklanym (G2, G3 i G4). W przypadku warstw krzemionki na szkle, w dopasowaniu pominięto warstwę G1 (niebieskie pełne kółko na rys. 6.27) ze względu na dużą różnicę w składzie zolu.

Zgodnie z równaniem (6.6), grubości warstw d rosną wraz ze wzrostem szybkości wynurzania U , a otrzymane z dopasowania wykładniki α wynoszą odpowiednio 0,57 i 0,69 dla warstw na podłożu krzemowym i szklanym, co świadczy o quasi-Newtonowskim charakterze zoli (dla cieczy doskonale Newtonowskiej, $w = 0,5$) [59].

Parametry technologiczne procesu wytwarzania warstw mają wpływ nie tylko na ich grubości, ale także na porowatość. Wyznaczona, w oparciu o badania optyczne, korelacja między porowatością a współczynnikiem załamania [wzór (6.4)] zarówno dla warstw krzemionkowych na szkle (próbki G0-G4, tab. 6.5), jak i na krzemie (próbki S1-S3, tab. 6.7), została przedstawiona na rys. 6.28.

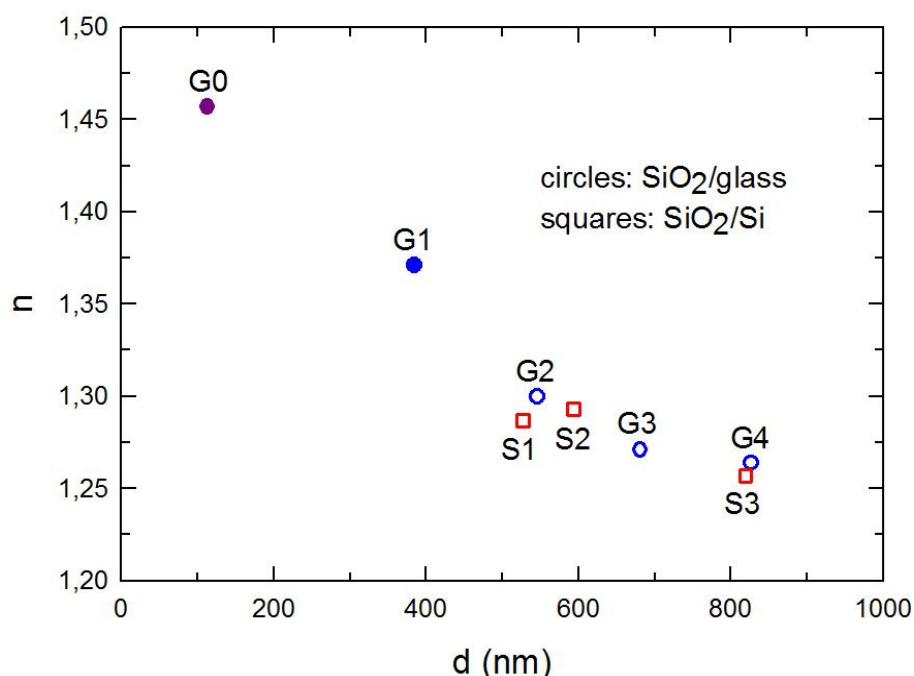


Rys. 6.28. Korelacja między porowatością a współczynnikiem załamania dla warstw krzemionkowych na podłożach szklanych i krzemowych.

Jak widać, wyznaczone z badań optycznych dane układają się praktycznie na linii prostej, co sugeruje, że współczynnik załamania jest, z dobrym przybliżeniem, liniową funkcją porowatości.

Porowatość wyznaczona z badań optycznych jest pewną wielkością uśrednioną, na którą ma wpływ obecność różnego rodzaju porów w warstwach krzemionkowych. Jak pokazano w rozdziale 5, wkład makroporów (tj. porów o rozmiarach powyżej 50 nm; p. rozdz. 3) do całkowitej porowatości, mimo dużych rozmiarów (nawet do ok. 1,3 μm ; p. rozdz. 5), jest mały i nie przekracza 5%. W tej sytuacji, głównym czynnikiem wpływającym na obniżenie współczynnika załamania jest występowanie mikro- i mezoporów (o rozmiarach do 50 nm), powodujących znaczący wzrost porowatości badanych warstw krzemionkowych. Bardzo małe pory (o rozmiarach 2 – 5 nm) w tego rodzaju warstwach obserwowano używając transmisyjnego mikroskopu elektronowego wysokiej rozdzielczości (High Resolution Transmission Electron Microscope – HR TEM) [101,102].

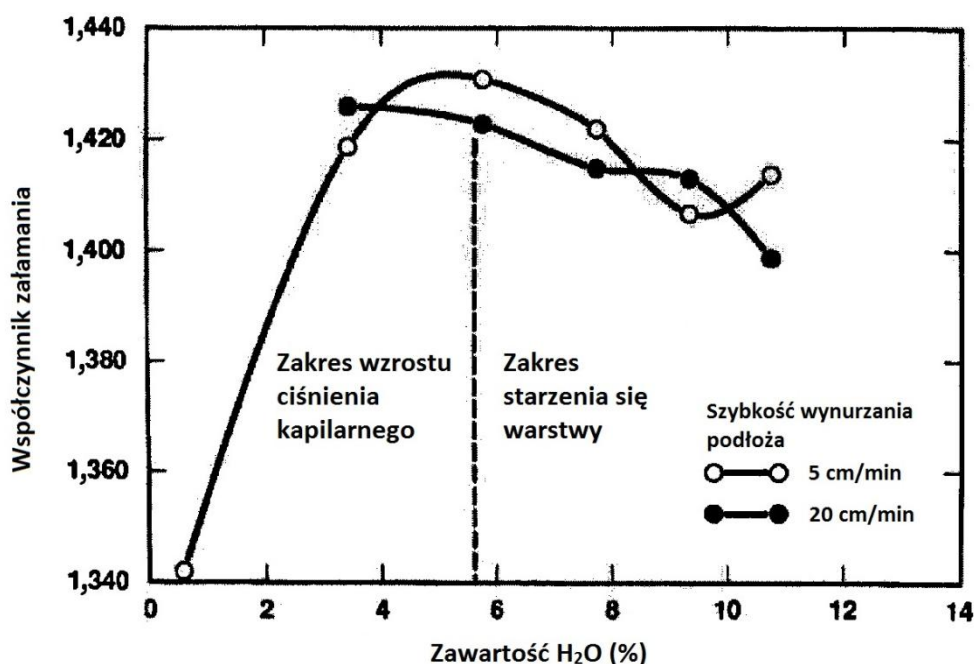
Rozpatrując łącznie zależności dyspersyjne współczynnika załamania warstw krzemionkowych zarówno na podłożu szklanym (rys. 6.16), jak i krzemowym (rys. 6.26) można zaobserwować tendencję do zmniejszania się wartości współczynnika załamania warstw wraz ze zwiększaniem się ich grubości. Na rys. 6.29 przedstawiono zależność $n(d)$ (przy standardowej długości fali $\lambda = 632,8$ nm) dla wszystkich, omawianych w tej pracy, próbek krzemionki.



Rys. 6.29. Korelacja między współczynnikiem załamania warstw krzemionkowych a ich grubością; kółka niebieskie - warstwy na szkle, kwadraty czerwone - warstwy na krzemie.

Rys. 6.29 pokazuje wyraźną korelację między współczynnikiem załamania n a grubością warstw d , mimo różnic w składach zoli (p. tab. 5.1). Wraz ze wzrostem grubości następuje malenie n z tendencją do wyplaszczania się zależności $n(d)$ i ustalenia się wartości n na poziomie ok. 1,25 dla grubych warstw krzemionki porowatej, niezależnie od rodzaju podłoża.

Najważniejszy wpływ na zmiany wartości współczynnika załamania mają parametry technologiczne; w pierwszej kolejności sposób przygotowania zolu, następnie temperatura wygrzewania i szybkość wynurzania podłoża. Szybkość kondensacji zolu polimerowego jest związana ze zmianami pH roztworu, które wynikają z ilości użytej wody lub kwasu solnego. Poddanie naniesionej na podłoże warstwy procesowi wygrzewania prowadzi do wystąpienia dwóch konkurujących ze sobą procesów mających wpływ na zmianę współczynnika załamania i przedstawionych na rys. 6.30 [59].



Rys. 6.30. Zależność współczynnika załamania warstw krzemionkowych od objętości wody w zolu [59].

Pierwszym procesem jest wzrost ciśnienia kapilarnego prowadzący do kolapsu struktury warstwy, jej zagęszczenia, a co za tym idzie do wzrostu współczynnika załamania. Drugi proces jest to starzenie się warstwy prowadzące do usunięcia resztek rozpuszczalnika, wody oraz środka powierzchniowo czynnego (Triton X-100) z wygrzewanej struktury. W efekcie współczynnik załamania maleje. Większa ilość wody zawarta w roztworze wyjściowym zolu odparowując prowadzi do zwiększenia

porowatości warstwy, a tym samym do zmniejszenia wartości współczynnika załamania.

7. Podsumowanie

Głównym celem pracy było określenie właściwości optycznych cienkich warstw krzemionkowych o różnych stopniach porowatości wytwarzanych metodą zol-żel na podłożach szklanych i krzemowych oraz wyznaczenie na tej podstawie stałych optycznych badanych warstw. Badania optyczne przeprowadzono przy zastosowaniu spektrofotometrii i elipsometrii, przy czym bardzo ważnym elementem pracy było porównanie wyników badań otrzymanych oboma metodami. Badania te uzupełniono o badania strukturalne, obejmujące skaningową mikroskopię elektronową (SEM), mikroskopię sił atomowych (AFM), a także mikroskopię z kontrastem interferencyjnym (Nomarskiego), umożliwiającą trójwymiarowe obrazowanie powierzchni.

Najważniejsze wyniki uzyskane w ramach niniejszej pracy można streścić następująco:

1. Badania strukturalne wykazały obecność makroporów (o rozmiarach 90 – 1300 nm), przy czym ich wkład do całkowitej porowatości warstwach krzemionkowych oszacowano na ok. 5%.
2. Badania elipsometryczne i spektrofotometryczne podłoża szklanego pozwoliły na wyznaczenie jego krawędzi absorpcji [$\lambda_{cut-off} = 280$ nm (4,43 eV)], energii Urbacha ($E_U = 0,34$ eV), będącej miarą nieporządku w materiałach amorficznych, oraz dyspersyjnej zależności współczynnika załamania, którą można opisać formułą Sellmeiera.
3. W oparciu o spektrofotometryczne badania odbicia i transmisji dla warstw na podłożach szklanych oraz samego odbicia dla warstw na krzemie stwierdzono, że warstwy krzemionkowe zachowują się jak warstwy antyrefleksyjne znacznie obniżając uśrednione odbicie, a tym samym zwiększając uśrednioną transmisję.
4. Łączna analiza wyników badań elipsometrycznych i spektrofotometrycznych uzyskanych dla warstw krzemionkowych na szkle pozwoliła na wyznaczenie ich grubości oraz zależności dyspersyjnych współczynników załamania, które można opisać formułą Sellmeiera. Stwierdzono przy tym, że różnice między wartościami dróg optycznych wyznaczonych oboma metodami są niewielkie i nie przekraczają 4%. Wartości współczynników załamania okazały się znacznie niższe niż wartość tego współczynnika dla termicznej krzemionki, co spowodowane jest porowatością badanych warstw w zakresie 17 – 39%.

5. Badania spektrofotometryczne podłoża krzemowego domieszkowanego na typ p (Si:B) pozwoliły na wyznaczenie dyspersyjnej zależności współczynnika absorpcji, która wskazuje na mechanizm absorpcji energii promieniowania elektromagnetycznego przez swobodne nośniki prądu (dziury) w zakresie energii poniżej przerwy energetycznej krzemu ($E_g = 1,1$ eV).
6. Łączna analiza wyników badań elipsometrycznych i spektrofotometrycznych uzyskanych dla warstw krzemionkowych na krzemie pozwoliła na wyznaczenie ich grubości oraz zależności dyspersyjnych współczynników załamania, które można opisać formułą Sellmeiera. Stwierdzono przy tym, że różnice między wartościami dróg optycznych wyznaczonych oboma metodami nie przekraczają 4% w zakresie energii do 4 eV, ale powyżej tej energii różnice te rosną wraz z energią fotonów, co może wynikać z różnicy między stałymi optycznymi zastosowanego w tej pracy podłoża Si:B i stałych samoistnego krzemu użytych w analizie danych elipsometrycznych. Podobnie jak dla warstw krzemionki na szkle, wartości współczynników załamania dla warstw krzemionki na krzemie okazały się znacznie niższe niż wartość tego współczynnika dla termicznej krzemionki, co jest spowodowane obecnością porów w objętości badanych warstw, których porowatość zawiera się w przedziale 33 – 41%.
7. Wyniki badań pozwoliły na ustalenie korelacji między warunkami technologicznymi a parametrami geometrycznymi i optycznymi badanych warstw. Z jednej strony, współczynnik załamania jest, w dobrym przybliżeniu, liniową funkcją porowatości, natomiast z drugiej strony, współczynnik załamania maleje wraz ze wzrostem grubości warstw, dążąc do stałej wartości ($n \approx 1,25$) dla warstw grubszych (powyżej 800 nm).
8. Porównanie całkowitej porowatości wyznaczonej z badań optycznych (17 – 41%) z porowatością oszacowaną na podstawie badań strukturalnych (ok. 5%) wskazuje na to, że duży wkład do porowatości warstw krzemionkowych wnosi obecność porów o rozmiarach poniżej 100 nm.

Przeprowadzone pomiary oraz analiza i interpretacja danych doświadczalnych pozwoliły na określenie właściwości oraz parametrów geometrycznych i optycznych, a także ich korelacji z warunkami wytwarzania cienkich warstw krzemionkowych metodą zol-żel i tym samym w pełni zrealizować cel przedstawionej pracy.

Niniejsza praca pokazała, że efektywna i tania metoda zol-żel wytwarzania cienkich warstw krzemionki porowatej pozwala na znaczne i kontrolowane obniżenie współczynnika załamania, a tym samym daje możliwość ich zastosowań jako warstw antyrefleksyjnych w różnego rodzaju systemach optycznych.

Część wyników badań warstw krzemionkowych została przedstawiona w następujących publikacjach (Edyta **Oziębło** - panięskie nazwisko: **Skoczek**):

1. J. Jaglarz, P. Karasiński, **E. Skoczek**, *Optical properties of silica antireflective films formed in sol-gel processes*, Phys. Stat. Sol. C **8**, 2645–2648 (2011).
2. **E. Skoczek**, J. Jaglarz, P. Karasiński, *Ellipsometric and spectrophotometric investigations of porous silica thin films produced by sol-gel method*, Acta Phys. Pol. A **120**, 732-735 (2011).
3. P. Karasiński, J. Jaglarz, M. Reben, **E. Skoczek**, J. Mazur, *Porous silica xerogel films as antireflective coatings –Fabrication and characterization*, Opt. Mater. **33**, 1989-1994 (2011).
4. **E. Skoczek**, J. Cisowski, P. Karasiński, J. Jaglarz, B. Jarzabek, *Parametry optyczne cienkich warstw krzemionkowych na podłożach krzemowych*, Materiały Ceramiczne, **64** (2) 1505-1269 (2012).
5. **E. Skoczek**, J. Jaglarz, P. Karasiński, *Noncoherent scattering phenomena in antireflective porous silica films obtained by sol-gel method*, J. Nano Research - wysłane do druku.

oraz osobiście na konferencjach:

1. J. Jaglarz, P. Karasinski, **E. Skoczek**, *Właściwości optyczne porowatych warstw krzemionkowych otrzymywanych metodą zol-żel*, XII Krajowa Konferencja ŚWIATŁOWODY I ICH ZASTOSOWANIE, Białystok – Białowieża 2011 - wystąpienie.
2. **E. Skoczek**, J. Jaglarz, P. Karasiński, *Ellipsometric and spectrophotometric investigations of the optical properties of porous silica thin films produced by sol-gel method*, INTEGRATED OPTICS – Sensors, Sensing Structures and Methods, Szczyrk 2011 - wystąpienie.
3. **E. Skoczek**, J. Jaglarz, P. Karasiński, *Noncoherent scattering phenomena in antireflective porous silica films obtained by sol-gel method*, 6th International Meeting on Developments in Materials, Processes and Applications of Emerging Technologies, Alvor, Portugal 2011 - poster.
4. J. Jaglarz, **E. Skoczek**, P. Karasinski, *Scattering phenomena in porous silica thin films obtained by sol-gel method*, The Third International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials, Gdańsk 2011 - poster.
5. **E. Skoczek**, J. Cisowski, P. Karasiński, J. Jaglarz, B. Jarzabek, *Parametry optyczne cienkich warstw krzemionkowych na podłożach krzemowych*, Konferencja Naukowo-Techniczna pod hasłem: Szkło-materiał XXI wieku, Katedra Technologii Szkl i Powłok Amorficznych, AGH, Kraków 2012 - poster.

6. J. Jaglarz, **E. Oziębło**, P. Karasiński, *Thermo-optical properties of porous silica thin films obtained by sol-gel method*, The 7th Conference on Integrated Optics - Sensors, Sensing Structures and Methods, Szczyrk 2013 - poster.

Inne artykuły:

1. J. Szewczenko, J. Jaglarz, M. Basiaga, **E. Skoczek**, J. Kurzyk, Z. Paszenda, *Topografia i grubość warstw pasywnych na utlenianym anodowo stopie Ti6Al4V*, Przegląd Elektrotechniczny Nr12b, 228-231 (2012).
2. A. Chrzanowska, P. Fornal, N. Nosidlak, G. Lewińska, **E. Oziębło**, J. Sanetra, *An ellipsometric model for establishing thickness of thin water nanolayers on the silicon wafers*, Nanocomposites, Nanophotonics, Nanobiotechnology, and Applications **156**, 139-145 (2015).

Publikacje w przygotowaniu:

1. J. Jaglarz, **E. Oziębło**, P. Karasiński, *Thermo-optical properties of porous silica thin films obtained by sol-gel method*.
2. **E. Oziębło**, J. Cisowski, P. Karasiński, J. Jaglarz, *Optical properties of thin silica films deposited on glass substrate by sol-gel process*.

8. Bibliografia

- [1] A. Franks, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **20**, 1442–1451 (1987).
- [2] O.S. Heavens, *Thin Film Physics* Methuen, Edinburg 1970.
- [3] C. McDonagh, F. Sheridan, T. Butler, B.D. MacCraith, *J. Non-Cryst. Solids* **194**, 72–77 (1996).
- [4] Y. Liu, W. Ren, L. Zhang, X. Yao, *Thin Solid Films* **353**, 124–128 (1999).
- [5] M. Verdenelli, S. Parola, F. Chassagneux, J.M. Letoffe, H. Vincent, J.P. Scharff, J. Bouix, *J. European Ceramic Society* **23**, 1207–1213 (2003).
- [6] L. Ye, Y. Zhang, X. Zhang, T. Hu, R. Ji, B. Ding, B. Jiang, *Solar Energy Mater. Solar Cells* **111**, 160–164 (2013).
- [7] H.M. Shang, Y. Wang, S.J. Limmer, T.P. Chou, K. Takahashi, G.Z. Cao, *Thin Solid Films* **472**, 37–43 (2005).
- [8] D. Saygin-Hinczewski, K. Koc, I. Sorar, M. Hinczewski, F.Z. Tepehan, G.G. Tepehan, *Solar Energy Mater. Solar Cells* **91**, 1726–1732 (2007).
- [9] Y.J. Guo, X.T. Zu, X.D. Yuan, X.D. Jiang, *Optik* **123**, 479–484 (2012).
- [10] Y. Xu, C. Peng, C. Xin, J. Wu, *Mater. Lett.* **94**, 89–91 (2013).
- [11] E.S. Kang, T.H. Lee, B.S. Bae, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1438–1440 (2002).
- [12] O. Trabelsi, L. Tighzert, O. Jbara, A. Hadjadj, *J. Non-Cryst. Solids* **357**, 3910–3916 (2011).
- [13] S. Pandey, S. B. Mishra, *J. Sol-Gel Sci. Technology* **59**, 73–94 (2011).
- [14] C.J. Brinker, R. Sehgal, S.L. Hietala, R. Deshpande, D.M. Smith, D. Loy, C.S. Ashley, *J. Membrane Sci.* **94**, 85–102 (1994).
- [15] L.D. Piveteau, M.I. Girona, L. Schlapbach, P. Barboux, J.P. Boilot, B. Gasser, *J. Mater. Sci.: Materials in Medicine* **10**, 161–167 (1999).
- [16] Ö. Kesmez, H.E. Camurlu, E. Burunkaya, E. Arpac, *Solar Energy Mater. Solar Cells* **93**, 1833–1839 (2009).
- [17] P. Nostell, A. Roos, B. Karlsson, *Solar Energy Mater. Solar Cells* **54**, 223–233 (1998).
- [18] M.C. Bautista, A. Morales, *Solar Energy Mater. Solar Cells* **80**, 217–225 (2003).
- [19] S. Sakka, *Sol-gel coating films for optical and electronic application*, in *Optical and Electronic Phenomena in Sol-Gel Glasses and Modern Application*, Series *Structure and Bonding* **85**, 1–49 (2007).
- [20] A. Palaniappan, X.S. Francis, E.H. Tay, *J. Electroceram.* **16**, 503–505 (2006).
- [21] P.C.A. Jeronimo, A.N. Araujo, M. Conceicao B.S.M. Montenegro, *Talanta* **72**, 13–27 (2007).
- [22] P. Karasiński, C. Tyszkiewicz, *Elektronika: konstrukcje, technologie, zastosowania* **51**, 119–122 (2010).
- [23] D.Y. Kim, G.R. Kowach, D.W. Johnson Jr., S. Bhandarkar, H. Du, *J. Non-Cryst. Solids* **342**, 18–24 (2004).
- [24] U. Vijayalakshmi, A. Balamurugan, S. Rajeswari, *Trends in Biomaterials and Artificial Organs* **18**, 101–105 (2005).
- [25] P. Karasiński, *Acta Phys. Pol. A* **116**, 114–116 (2009).
- [26] *Cienkie warstwy metaliczne*, praca zb. pod red. W. Romanowskiego, PWN, Warszawa 1974.

- [27] G. E. Jellison, F. A. Modine *Appl. Phys. Lett.* **69**, 371–373 (1996); *ibid.* **69**, 2137 (1996).
- [28] H. Bach, D. Krause, *Thin Films on Glass*, Springer, Berlin 1997.
- [29] K. N. Chopra, A. K. Maini, *Thin Films and Their Applications in Military and Civil Sectors*, Defence Research and Development Organisation, New Delhi 2010.
- [30] *Handbook of thin-film deposition processes and techniques - Principles, Methods, Equipment and Applications*, Ed. K. Seshan, Noyes Publ., Norwich 2002.
- [31] M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, San Diego 1992.
- [32] A. Mahdjoub, L. Zighed *Thin Solid Films* **478**, 299–304 (2005).
- [33] L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska–Danikiewicz, *Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich*, Open Access Library **5** (2011).
- [34] E. Márquez, J.B. Ramírez-malo, P. Villares, R. Jiménez-Garay, R. Swanepoel, *Thin Solid Films* **254**, 83–91 (1995).
- [35] L. Sun, P. Hou, *Thin Solid Films* **455-456**, 525–529 (2004).
- [36] F. Lai, Y. Wang, M. Li, H. Wang, Y. Song, Y. Jiang, *Thin Solid Films* **515**, 4763–4767 (2007).
- [37] J. Domaradzki, D. Kaczmarek, E.L. Prociów, D. Wojcieszak, K. Sieradzka, M. Mazur, M. Łapiński, *Optica Applicata* **39**, 815–823 (2009).
- [38] F. Mitsugi, A. Matsuoka, Y. Umeda, T. Ikegami, *Thin Solid Films* **518**, 6330–6333 (2010).
- [39] N. Ehrmann, R. Reineke-Koch, *Thin Solid Films* **519**, 1475–1485 (2010).
- [40] S. Deki, H.Y.Y Ko, T. Fujita, K. Akamatsu, M. Mizuhata, A. Kajinami, *Eur. Phys. J. D* **16**, 325–328 (2001).
- [41] Y. Sakai, H. Norimatsu, Y. Saito, H. Inomata, T. Mizuno, *Solid Films* **392**, 294–298 (2001).
- [42] N. Malvadkar, W.J. Dressick, M.C. Demirel, *J. Mater. Chem.* **19**, 4796–4804 (2009).
- [43] M. Leskelä, M. Ritala, *J. Phys. IV France* **5**, C5 937–951 (1995).
- [44] D. Franta, I. Ohlídal, P. Klapetek, A. Moutaigne-Ramil, A. Bonanni, D. Stifter, H. Sitter, *Thin Solid Films* **468**, 193–202 (2004).
- [45] M.J. Dicken, K. Diest, Y. Park, H.A. Atwater, *J. Crystal Growth* **300**, 330–335 (2007).
- [46] O.S. Heavens, *Optical Properties of Thin Solid Films*, Dover Publ., New York 1954.
- [47] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol–gel Science: The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing*, Academic Press, San Diego 1990.
- [48] J.M. Tomczak, *Nanosłownik*, **2011**.
- [49] A. Kłonkowski, *Od roztworu przez zol i żel do szkła*, Wiadomości Chemiczne **47**, 497-519 (1993).
- [50] B.D. Mac Craith, C. Mc Donagh, A.K. McEvoy, T. Butler, G. O'Keeffe, V. Murphy, *J. Sol-Gel Sci. Technology* **8**, 1053–1061 (1997).

- [51] D. Saygin-Hinczewski, M. Hinczewski, F.Z. Tepehan, G.G. Tepehan, *Solar Energy Mater. Solar Cells* **87**, 181–196 (2005).
- [52] A. Samadi-Maybodi, V. Rezaei, S. Rastegarzadeh, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **136**, 832–837 (2015).
- [53] D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen, *Titanium in Medicine. Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications*, Springer, Berlin 2001.
- [54] D.M. Liu, Q. Yang, T. Troczynski, *Biomaterials* **23**, 691–698 (2002).
- [55] J. Katić, M. Metikoš-Huković, R. Babić, M. Marčiuš, *Int. J. Electrochemical Sci.* **8**, 1394–1408 (2013).
- [56] J. Głuszec, *Tlenkowe powłoki ochronne otrzymywane metodą zol-żel*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 1998.
- [57] L.E. Scriven, *Ceramics through Chemistry III*; C.J. Brinker, D.E. Clark, D.R. Ulrich, *Mat. Res. Soc.* pp. 717–72 (1988).
- [58] I. Strawbridge, P.F. James, *J. Non-Cryst. Solids* **86**, 381–393 (1986).
- [59] C. J. Brinker, G. C. Frye, A. J. Hurd, C. S. Ashley, *Thin Solid Films* **201**, 97–108 (1991).
- [60] P. Karasiński, *Optica Applicata* **35**, 117–128 (2005).
- [61] E. Bauer, *Z. Kristallogr.* **110**, 372–431 (1958).
- [62] F.C. Frank, J.H. van der Merwe, *Proc. Roy. Soc. London A* **198**, 205–216 (1949).
- [63] M. Volmer, A. Weber, *Z. Phys. Chem.* **119**, 277–301 (1926).
- [64] I.N. Stranski, Von L. Krastanow, *Akad. Wiss. Lit. Mainz Math.-Natur. Kl. IIB* **146**, 797–810 (1939).
- [65] J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger, *Pure Appl. Chem.* **66**, 1739–1758 (1994).
- [66] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure & Appl. Chem.* **57**, 603–619 (1985).
- [67] J.N. Sun, Y.F. Hu, W.E. Frieze, D.W. Gidley, *Radiation Physics and Chemistry* **68**, 345–349 (2003).
- [68] O. Šauša, M. Iskrová, V. Majerník, J. Krištiak, K. Jesenák, M. Vargová, *Acta Phys. Pol. A* **113**, 1517–1522 (2008).
- [69] D.B. Mahadik, R.V. Lakshmi, Harish C. Barshilia, *Solar Energy Mater. Solar Cells* **140**, 61–68 (2015).
- [70] H. Hoffmann, M. Meyer, I. Zeitler, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **291**, 117–127 (2006).
- [71] H. Fan, H.R. Bentley, K.R. Kathan, P. Clem, Y. Lu, C.J. Brinker, *J. Non-Cryst. Solids* **285**, 79–83 (2001).
- [72] L. Li, L. Zhang, X. Yao, *Ceram. Int.* **30**, 1842–1846 (2004).
- [73] C.A. Bennett, A. John, *Principles of physical optics*, Wiley, Danvers (USA) 2008.
- [74] J.C. Stover, *Optical Scattering, Measurement and Analysis*, SPIE, Bellingham (USA) 1995.
- [75] R.M.A. Azzam, N.M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland 1977.

- [76] E. Hecht, *Optics*, Addison-Wesley, San Francisco 2001.
- [77] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*, Wiley, Chichester (UK) 2003.
- [78] O. S. Heavens *Measurement of optical constants of thin films*, in *Physics of Thin Films: Advances in Research and Development* (Eds. G. Hass, R. E. Thun) Vol. **2**, 193–238 (1964).
- [79] J. Cisowski, B. Jarzabek, J. Jurusik, M. Domański, *Optica Applicata* **42**, 181–192 (2012).
- [80] S. Cunsolo, P. Dore, C.P. Varsamis, *Appl. Opt.* **31**, 4554–4558 (1992).
- [81] F.J.P. Soler, *Optics Commun.* **139**, 165–169 (1997).
- [82] S.Y. El-Zaiat, *Optik* **124**, 157–161 (2013).
- [83] M. Sreemany, S. Sen, *Mater. Chem. Phys.* **83**, 169–177 (2004).
- [84] <http://refractiveindex.info/>
- [85] C.M. Herzinger, B. Johs, W.A. McGahan, J.A. Woollam, *J. Appl. Phys.* **83**, 3323–3336 (1998).
- [86] <http://www.seallabs.com/how-sem-works.html>
- [87] T. Kruk, *LAB Laboratoria, Aparatura, Badania*, **18** 40–50 (2013).
- [88] A. Rothen, *Rev. Sci. Instrum.* **16**, 26–30 (1945).
- [89] H. Hosono, M. Mizuguchi, H. Kawazoe, T. Ogawa, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2755–2757 (1999).
- [90] R. Kitamura, L. Pilon, M. Jonasz, *Appl. Opt.* **46**, 8118–8133(2007).
- [91] J. A. Woollam Co., Inc. *CompleteEASE Data Analysis Manual* (2009).
- [92] T. Lindstrom, J. Isidorsson, G.A. Niklasson, *J. Appl. Phys.* **87**, 4562–4571 (2000).
- [93] J.P. Hole, *Ph.D. Thesis*, Univ. of Southampton (UK) 2005.
- [94] <http://www.bio-optica.it>
- [95] D.E. Aspnes, *Thin Solid Films* **89**, 249–262 (1982).
- [96] M.A. Green, *Solar Energy Mater. Solar Cells* **92**, 1305–1310(2008).
- [97] P.E. Schmid, *Phys. Rev. B* **23**, 5531–5536 (1981).
- [98] L. Vina, M. Cardona, *Phys. Rev. B* **29**, 6739– (1984).
- [99] D.K. Schroder, R.N. Thomas, J.C. Swartz, *IEEE Trans. Electron Devices* **25**, 254–261 (1978).
- [100] S. Adachi, *Phys. Rev. B* **38**, 12966–12976 (1988).
- [101] C.L. Glaves, G.C. Frye, D.M. Smith, C.J. Brinker, A. Datye, A.J. Ricco, S.J. Martin, *Langmuir* **5**, 459–466 (1989).
- [102] J.Y. Bae, S.H. Choi, B.S. Bae, *Bull. Korean Chem. Soc.* **27**, 1562–1566 (2006).