

**Szilícium alapú nanokristályos szerkezetek
minősítése spektroszkópiai ellipszometriával**

PhD téziszfüzet

AGÓCS EMIL

Témavezető: Dr. Petrik Péter

Pannon Egyetem, Molekuláris- és Nanotechnológiák Doktori Iskola
Természettudományi Kutatóközpont, Műszaki Fizikai és
Anyagtudományi Intézet
Budapest
2013

Kutatásaim motivációja és céljai

Napjainkban a nanotechnológia rohamosan fejlődik és már nemcsak a félvezetőiparban, hanem a kémia, biológia és orvostudomány számos területén alkalmazásra talált. A nanotartományban megfigyelt sajátos fizikai és kémiai tulajdonságoknak köszönhetően folyamatosan bővülnek az alkalmazási lehetőségek, a technológia fejlődésével pedig az ipar egyre jobb minőségben képes előállítani egyre speciálisabb rendszereket, melyeket egyre fejlettebb vizsgálati módszereknek lehet alávetni.

Az ellipszometria felületérzékeny optikai vizsgálati módszer, melyben minden olyan fizikai és kémiai tulajdonságot vagy folyamatot lehetőség van vizsgálni, mely kihat az anyag felületének illetve felület közeli (néhány mikronig terjedő) tartományának optikai tulajdonságaira.

A mérési elv már több, mint 100 éve ismert, mégis igazán csak a 90-es években kezdett elterjedni, mikor is a számítástechnika olyan szintre fejlődött, hogy ki tudta szolgálni ennek a módszernek a számítási igényeit. Ennek oka az, hogy a kiértékelés indirekt módon, numerikus módszerekkel történik. A számítástechnikai lehetőségek kibővülésével a félvezetőipar ill. különböző, vékonyrétegekkel, felületekkel foglalkozó iparágak előszeretettel kezdték alkalmazni az ellipszometriát. Leginkább a gyártósorok különböző szakaszaiba beépítve, egyfajta minőségellenőrző szerepet betöltve.

Az ellipszometria terjedésével párhuzamosan a módszer is folyamatosan fejlődik. Az első null-ellipszométerek után megjelentek a nagyobb pontosságot lehetővé tevő forgóanalizátoros majd a forgókompenzátoros ellipszométerek. Az egy hullámhosszas vizsgálatokat leváltotta a több hullámhosszt is alkalmazó spektroszkópiai ellipszometria, mely idővel egyre szélesebb hullámhossztartományt volt képes lefedni a mély ultraibolyától (UV) a távoli infravörösig (IR). Kifejlődtek a szórási ellipszométerek illetve a több forgó kompenzátort alkalmazó, a minta anizotróp tulajdonságát is vizsgálni képes ellipszométerek.

A munkámnak a fő célkitűzése az volt, hogy különböző, speciális nanoszerkezetű vékonyrétegekről a lehető legtöbb információt határozzam meg az ellipszometriai mérési módszer segítségével. A megfelelő minták megválasztását követően ez döntően optikai modellfejlesztést jelentett az adott mintasorozathoz optimalizálva. A különösen összetett modellek esetén viszont egy paraméteranalizáló és –illesztő algoritmust is fejlesztettem.

A félvezetőiparban használt legismertebb és legelterjedtebb félvezető anyag a szilícium. Tulajdonságai közül kiemelendő, hogy szobalevegőn stabil oxid (azaz szigetelő) réteg képződik a felületén. Nagy tisztaságban, egykristály formában előállítható és nagy mennyiségben megtalálható a Földön. Ennek köszönhetően megfigyelhető az a döntően gazdasági érdek az iparban, hogy bizonyos technológiákat, mint pl. a napelem vagy világítástechnika lehetőség szerint igyekeznek elsődlegesen szilícium alapon vagy szilícium alapon is kifejleszteni. Az ehhez szükséges fizikai

tulajdonságokat pedig többek közt a szilícium más anyagokkal való „adalékolásával”, a szerkezet módosításával vagy adott struktúrában való kialakításával igyekeznek elérni. A széles körű alkalmazási területeknek és a bőséges elméleti háttértudásnak köszönhetően esett a választásom erre az anyagra. Emellett az MFA Ellipszometria Labor számos futó projektje ehhez az anyagrendszerhez és témakörhöz kötődött.

Ebben a munkában három különböző nanoszerkezetű vékonyréteg rendszer ellipszometriai vizsgálatát végeztem el. Egyrészt elektrokémiai úton előállított porózus szerkezetekkel foglalkoztunk. A porozitás hatására megváltozik az anyag sávszerkezete, így fizikai, kémiai tulajdonsága is, az alkalmazások szempontjából pedig kiemelkedően fontos, hogy megnő az anyag fajlagos felülete. Ez a szerkezet pedig a félvezetőiparon és napelemtechnológián túl, számos más területen is (mint például a gyógyszeripar, optika, és szenzorika) új alkalmazási lehetőségeket rejt magában.

Széles körben folytatnak kutatásokat a dielektrikumokba ágyazott nanokristályos szilícium szerkezetekben, főleg az információt megőrző memória eszközök területén, mint töltéstároló anyag, a szilícium alapú fény emittáló diódáknál, vagy a szenzorikában. Második mintasorozatunkként többréteges, memória alkalmazásokhoz fejlesztett szerkezetek kialakulásának hőkezeléstől való függését vizsgáltam.

A szilícium nanokristályok elektronsávszerkezete eltér a tömbi anyagtól, köszönhetően a kvantum bezártságnak és az

elektronok szemcsehatárokon való szóródásának. Diszkrét energia szinteket mutat a sáv szerkezet mind a vezetési, mind a valenciasávban, ami erősen függ a szilícium nanokristályok szemcseméretétől. A 3-5 nm-es méter tartományban az elektromos, és transzport tulajdonságok, illetve a töltéshordozók jellemzői egyaránt megváltoznak, és erősen függenek a szemcsemérettől. A dielektromos függvényt elemezve értékes információkhoz juthatunk a sáv szerkezetéről, mivel a dielektromos függvény képzetes része közvetlen kapcsolatban áll a elektronállapot-sűrűséggel félvezető kristályok esetén. Végezetül munkám során olyan polikristályos mintasorozatot tanulmányoztam, melyet jól meghatározott szemcseméretű nanorészecskék jellemeztek. Ily módon a szemcseméret és a dielektromos függvény közti párhuzamot volt alkalmam megvizsgálni.

A dolgozatban ismertetett munkámat a Pannon Egyetem Molekuláris- és Nanotechnológiák Doktori Iskolájának hallgatójaként a Magyar Tudományos Akadémia Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézetében, a Fotonika osztály Ellipszometria Laboratóriumában végeztem.

Tudományos eredményeimet az alábbi tézispontokban foglaltam össze:

Tudományos eredményeim

1. Olyan paraméterelemző és paraméterillesztő algoritmust fejlesztettem az ellipszometriai spektrumok számára,

amely azok kiértékelésénél alkalmazza a gradiens iterációt és a rácskeresést, egyúttal a paraméterek érzékenységehez dinamikusan alkalmazkodó értelmezési tartományt használ. Ennek a tulajdonságnak köszönhetően a módszer alkalmassá vált arra, hogy a rendszer paraméterei közt felfedjem az érzéketlen, illetve az egymással korreláló paramétereket, amelyek a további illesztések során rögzíthetők vagy csatolhatók, ezzel jelentősen növelve az illesztett paraméterek érzékenységet és a sokparaméteres rendszerben a globális minimum megtalálásának esélyét. A módszer olyan rétegrendszerek vizsgálatára is kiválóan alkalmas, amelyekről kevés vagy bizonytalan információ áll rendelkezésre, így szükség van a széles értelmezési tartományban végzett paraméterkeresésre [T1][T5][T6].

2. Kifejlesztettem egy porózus szilícium vékonyrétegek mennyiségi és minőségi jellemzésére alkalmas optikai modellt. A porózus rétegek törésmutatóját az effektív közeg közelítéssel, egykristályos szilícium valamint üreg komponensek ismert törésmutatóinak felhasználásával, a komponensek térfogatarányának illesztésével számoltam ki. A szerkezet mélységbeli változását oly módon vettem figyelembe, hogy a lehető legtöbb, még kezelhető számú réteget vezettem be az optikai modellbe. Ennek eredményeképp a porózus szerkezetre meghatároztam a felületi érdesség mértékét, vastagságát, a porózussá vált réteg vastagságát, a porozitás mértékét illetve annak mélységbeli változását [T1][T5][T6].

3. Elsőként alkalmaztam a Johs-Herzinger-féle parametrikus polinom modellt porózus szilícium dielektromos függvényének leírására. Rámutattam, hogy a szemcseméretet egy alkalmas referenciamódszerrel meghatározva és az eredményt referenciaként felhasználva az ellipszometria alkalmas a szemcseméret érzékeny indirekt meghatározására [T1][T5][T6].

4. Különböző hőmérsékleten hőkezelt magas szilícium tartalmú nem-sztöchiometrikus szilícium-oxid (SRO) és SiO_2 rétegpárokból felépülő sokréteges mintákra optikai modellt fejlesztettem, melynek segítségével a hőkezelés során lejátszódó szerkezeti- és fázis megváltozások ellipszometriai mérés technikával nyomon követhetőek. Megmutattam, hogy a tíz rétegpárból álló szuperrács struktúra modellezhető a rétegpárok vastagságának és optikai tulajdonságainak csatolt illesztésével. Ezzel jelentősen csökkentettem az illesztett paraméterek számát, ami szükséges volt a paraméter korrelációk elkerüléséhez. Az általam alkotott optikai modell felhasználásával megmutattam, hogy a rétegpárok a hőkezelési hőmérséklet növelésével zsugorodnak (szinterelődés), az SRO alrétegek vastagsága csökken, a SiO_2 fázis szeparálódik, az amorf szilícium fázis mennyisége csökken és a nanokristályos szemcsék mérete növekszik [T2][T7][T8][T9].

5. Optikai modelleket alkottam szisztematikusan változó szemcseméretű, alacsony nyomású kémiai gőzfázisú

leválasztással növesztett oxidált nanokristályos szilícium vékonyrétegek ellipszometriai vizsgálatára az effektív közeg közelítés továbbfejlesztésével. A szemcseszerkezetet leíró nanokristályosságot az effektív közeg modell egykristályos és nanokristályos komponenseinek arányával minősítettem. Az általam felállított modellekkel számolt és mért spektrumok között jó egyezés található. Megmutattam, hogy az ellipszometriai mérésből kvantitatív módon meghatározható nanokristályosságra jellemző paraméter a referencia-módszerek eredményeivel összhangban szisztematikus csökkenést mutat a nanokristályos réteg vastagságának és a szemcseméret növekedésének függvényében [T3][T4][T10][T11] [T12][T13]

6. Optikai modellt alkottam különböző vastagságú nanokristályos szilícium vékonyrétegek ellipszometriai vizsgálatára az Adachi által felállított dielektromos függvény parametrizálással. Érzékenység és korrelációelemzés alkalmazásával szisztematikus eljárást dolgoztam ki az illesztett paraméterek számának csökkentésére, amellyel meghatározhatók a paramétercsatolások és rögzítések értékei. A modell alkalmazásával meghatároztam a nanokristályos szilícium vékonyrétegek dielektromos függvényét a kritikus pontokhoz tartozó oszcillátor paraméterek illesztésével. A szemcsehatárokra való elektronszóródás és élettartam kiszélesedés elméletével összhangban korrelációt mutattam ki a szemcseméret és az abszorpciós csúcsok paraméterei (kiszélesedés, pozíció, amplitúdó) között [T3][T9][T11].

A tézispontokhoz közvetlenül kapcsolódó publikációk

[T1] **E. Agocs**, P. Petrik, S. Milita, L. Vanzetti, S. Gardelis, A. G. Nassiopoulou, G. Pucker, R. Balboni, T. Lohner, M. Fried, „*Optical Characterization of Nanocrystals in Silicon Rich Oxide Superlattices and Porous Silicon*”, Thin Solid Films 519 (2011) 3002, DOI: 10.1016/j.tsf.2010.11.072.

[T2] **E. Agocs**, P. Petrik, M. Fried, A. G. Nassiopoulou, „*Optical characterization using ellipsometry of Si nanocrystal thin layers embedded in silicon oxide*”, MRS Online Proceedings Library, part of Cambridge Journals Online, (2011) DOI: 10.1557/opl.2011949.

[T3] **Emil Agocs**, Androula G. Nassiopoulou, Silvia Milita, Peter Petrik, „*Model dielectric function analysis of the critical point features of silicon nanocrystal films in a broad parameter range*”, Thin Solid Films, 541 (2013) 83-86, DOI: 10.1016/j.tsf.2012.10.126.

[T4] P. Petrik, **E. Agocs**, „High Sensitivity Optical Characterization of Thin Films with Embedded Si Nanocrystals”, ECS Transactions, volume 53, issue 53, p. 43-52 (2013), DOI: 10.1149/05304.0043ecst

A tézispontokhoz közvetlenül kapcsolódó konferencia előadások és poszterek

[T5] **E. Agócs**, P. Petrik, „*Szilícium alapú nanoszerkezetek vizsgálata spektroszkópiai ellipszométerrel*”, 38. Műszaki Kémiai Napok, 2010. április 27-29., Veszprém, *szóbeli előadás*.

[T6] **E. Agócs**, P. Peter, S. Milita, L. Vanzetti, S. Gardelis, G. Pucker, R. Balboni, T. Lohner, M. Fried, and A. G. Nassiopoulou, „*Characterization of Nanocrystals in Silicon Rich Oxide Superlattices and Porous Silicon*”, 5th. International Conference on Spectroscopic Ellipsometry, 2010. május 23-28., Albany, NY USA, *szóbeli előadás*.

[T7] **Emil Agocs**, Peter Petrik, Spiros Gardelis and Androula G. Nassiopoulou, „*Ellipsometric investigation of Si nanocrystal thin films within SiO₂ prepared by low pressure chemical vapor deposition and oxidation*”, 4th International Conference on Micro-Nanoelectronics, Nanotechnology and MEMS, 2010. december 12-15., NCSR Demokritos, Atheén, Görögország, *poszter*.

[T8] **Emil Agocs**, Peter Petrik, Miklos Fried, and Androula G. Nassiopoulou, „*Optical Characterization Using Ellipsometry of Si Nanocrystal Thin Layers Embedded in silicon Oxide*”, MRS Spring Meeting, 2011. április 25-29., San Francisco, USA, *poszter*.

[T9] **Emil Agocs**, Peter Petrik, Androula G. Nassiopoulou, Spiros Gradelis, and Silvia Milita, „*Ellipsometric investigation of nanocrystalline Si thin films*”, EuroNanoForum, 2011. május 30 – június 1., Budapest, *poszter*.

[T10] **Emil Agocs**, Androula G. Nassiopoulou, and Peter Petrik, „*A global search method using parameter analysis in a broad*

range for silicon nanocrystals”, 7th. Workshop Ellipsometry, 2012. március 5-7., Lipcse, Németország, *poszter*.

[T11] **Emil Agocs**, Androula G. Nassiopoulou, and Peter Petrik, „*Model dielectric function analysis of the critical point features of silicon nanocrystal films in a broad parameter range*”, European Materials Research Society, 2012. május 14-18., Strasbourg, Franciaország, *poszter*.

[T12] **Agócs Emil**, Petrik Péter, „*Nanokristályos vékonyrétegek dielektromos függvényének vizsgálata spektroszkópiai ellipszometriával*”, Kálmán Erika Doktori Konferencia, 2012. szeptember 18-20., Mátraháza, *szóbeli előadás*.

[T13] Péter Petrik, **Emil Agócs**, „High sensitivity optical characterization of thin films with embedded Si nanocrystals”, 223rd ECS Meeting, 2013. május 12-16., Torontó, ON, Kanada, *szóbeli előadás*.