



POLITECHNIKA KOSZALIŃSKA
Wydział Elektroniki i Informatyki

**SYSTEM SPEKTROSKOPII ELIPSOMETRYCZNEJ
W ZASTOSOWANIU DO BADAŃ WŁASNOŚCI
SZEROKOPASMOWYCH MATERIAŁÓW
OPTOELEKTRONICZNYCH**

Krzysztof Dorywalski

ROZPRAWA DOKTORSKA

wykonana pod kierunkiem:
prof. dr hab. Aleksy Patryn

Koszalin 2014

Spis treści

Przedmowa	v
1. Wprowadzenie	1
1.1. Motywacja i cel pracy	2
2. Spektroskopia elipsometryczna - podstawy	7
2.1. Polaryzacja światła	8
2.2. Idea pomiaru elipsometrycznego/definicja parametrów (Ψ, Δ)	10
2.3. Interpretacja wyników eksperymentalnych	13
2.3.1. Procedura analizy danych pomiarowych	14
2.3.2. Elipsometria materiałów warstwowych	16
2.3.3. Wpływ niejednorodności powierzchni – modelowanie chro- powatości	18
2.3.4. Elipsometria materiałów optycznie anizotropowych	22
3. Synchrotronowy VUV system spektroskopii elipsometrycznej	27
3.1. Budowa ogólna	28
3.2. Pomiary temperaturowe	31
3.3. Polaryzacja promieniowania synchrotronowego	33
3.4. Detekcja i przetwarzanie sygnału pomiarowego	35
3.5. Instalacja systemu na linii eksperymentalnej BESSY II	39
3.6. Kalibracja systemu i procedura pomiarowa	41
4. VUV system elipsometryczny w badaniach własności optycznych	45
4.1. Materiały podłożowe SrTiO_3 oraz NdGaO_3	45
4.1.1. Charakterystyka materiałów	45
4.1.2. Przebieg eksperymentu	47
4.1.3. Analiza danych elipsometrycznych	47
4.1.4. Analiza wyników badań	51
4.2. Własności optyczne materiałów grupy $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$	57
4.2.1. Charakterystyka materiałów	57
4.2.2. Przebieg eksperymentu	59
4.2.3. Analiza danych elipsometrycznych	60
4.2.4. Analiza wyników badań	62

Spis treści

4.3. Własności optyczne materiałów warstwowych $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$. . .	71
4.3.1. Charakterystyka materiałów	71
4.3.2. Przebieg eksperymentu	72
4.3.3. Analiza danych elipsometrycznych	72
4.3.4. Analiza wyników badań	74
5. VUV system spektroskopii elipsometrycznej w badaniach struktural- nych przemian fazowych	79
5.1. Wprowadzenie	79
5.2. Szczegóły badań	81
5.3. Analiza wyników badań	82
6. Technika spektroskopii elipsometrycznej w diagnostyce materiałów	89
6.1. Diagnostyka jakości powierzchni materiałów optoelektronicznych . .	89
6.2. Diagnostyka składu kompozycyjnego materiałów $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$. .	93
6.3. Diagnostyka domieszkowania Ce^{3+} w materiałach $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$.	98
7. Podsumowanie i wnioski	103
Bibliografia	116
A. Funkcja dielektryczna	117
B. Parametry oscylatorów funkcji dielektrycznych	121
C. Parametry modelu JDOS	123
Streszczenie	127
Abstract	129

Przedmowa

Prezentowana rozprawa doktorska jest efektem mojej aktywności naukowej, prowadzonej w latach 2010–2014 w obszarze badań nad materiałami do zastosowań optoelektronicznych. Część eksperymentalna pracy zrealizowana została dzięki ściślejszej współpracy z Instytutem Nauk Analitycznych (Leibniz-Institut für Analytische Wissenschaften – ISAS – e.V.) w Berlinie, która to owocowała półrocznym stażem naukowym oraz późniejszą realizacją autorskiego projektu naukowego (finansowanie Niemieckiej Centrali Wymiany Akademickiej DAAD) w grupie zajmującej się spektroskopią optyczną, w tym przede wszystkim unikatowym na skalę światową systemem elipsometrycznym na zakres spektralny nadfioletu próżniowego, wykorzystującym źródło promieniowania synchrotronowego trzeciej generacji BESSY II w Berlinie. Wyniki eksperymentalne uzyskane zostały również dzięki realizacji 7 grantów pomiarowych na synchrotronie BESSY II kierowanych z kilku ośrodków naukowych (3 granty – WEiI Politechniki Koszalińskiej; 3 – WE Politechniki Częstochowskiej; 1 – IF Akademii J. Długosza), finansowanych w ramach funduszy unijnych (program FP7 ELISA).

Realizacja przedkładanej pracy nie byłaby możliwa, gdyby nie wsparcie szeregu osób, którym w tym miejscu pragnę serdecznie podziękować:

prof. Aleksy Patryn, przede wszystkim za „zarażenie” mnie pasją naukową. Dziękuję za wsparcie okazane podczas realizacji pracy, również, a może przede wszystkim, to poza merytoryczne oraz przy wspólnie realizowanych grantach pomiarowych na BESSY II.

prof. Bohdan Andriyevsky (WEiI, Politechnika Koszalińska), za poszerzenie horyzontów naukowych podczas dyskusji przy wspólnie realizowanych grantach pomiarowych na BESSY II oraz nieocenione wsparcie merytoryczne udzielone poza nimi.

dr Christoph Cobet (ISAS, Uniwersytet w Linz), specjalne podziękowania za opiekę merytoryczną i nie tylko, wprowadzenie do techniki elipsometrii i synchrotronowego systemu elipsometrycznego oraz za możliwość pracy w prowadzonej przez niego grupie spektroskopii optycznej ISAS (special thanks to dr Christoph Cobet for the scientific assistance, introduction to the ellipsometry and VUV spectroscopic

Przedmowa

ellipsometry setup as well as for possibility of working in his group in ISAS)

prof. Norbert Esser (ISAS), za możliwość pracy w wiodącym ośrodku naukowym, jakim jest ISAS, oraz pracownikom ISAS za wsparcie i stymulującą atmosferę pracy podczas moich pobytów w ISAS (prof. Norbert Esser for the possibility of working in the leading scientific centre – ISAS, and all the staff of ISAS for the support and stimulating friendly atmosphere during my research stays)

dr Michał Piasecki (Instytut Fizyki, Akademia J. Długosza) oraz prof. dr hab. Ivan Kityk (Zakład Optoelektroniki, Politechnika Częstochowska), za możliwość realizacji grantów pomiarowych na BESSY II oraz wspólną pracę naukową i wsparcie przy realizacji prezentowanej pracy doktorskiej

prof. Mirosław Maliński, dziekan WEiI, za możliwość pracy i wsparcie podczas realizacji badań prowadzących do prezentowanej rozprawy

prof. Tomasz Krzyżyński, dyrektor ITiE, za wsparcie udzielone w ostatnich dwóch latach i warunki pozwalające ukończyć rozprawę oraz kolegom z Zakładu Mechatroniki i Mechaniki Stosowanej ITiE za przyjazną i stymulującą atmosferę pracy

prof. Tadeusz Łukasiewicz (Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych) oraz prof. Jan Dec (Uniwersytet Śląski), za dostarczenie próbek SBN

dr Andrzej Majchrowski (Wojskowa Akademia Techniczna), za dostarczenie próbek NGO oraz PGO

dr Nathalie Lemee (Université de Picardie), za dostarczenie próbek STO/PTO (acknowledgement to dr Nathalie Lemee for providing STO/PTO samples)

Szczególne podziękowania kieruję żonie Agacie i córce Jagodzie oraz całej mojej rodzinie, za bezgraniczną wyrozumiałość, wsparcie i znoszenie moich częstych nieobecności.

Krzysztof Dorywalski

Lębork, Koszalin
Maj 2014

Część przedstawionych w rozprawie wyników badań została opublikowana w następujących artykułach naukowych:

1. K. Dorywalski, A. Patryn, B. Andriyevsky, C. Cobet, N. Esser, *Synchrotron-based VUV spectroscopic ellipsometry system in application to optical properties studies of wide-bandgap materials for optoelectronics*. Przegląd Elektrotechniczny 3 (2014) 243-246
2. K. Dorywalski, B. Andriyevsky, M. Piasecki, N. Lemee, A. Patryn, C. Cobet, N. Esser, *Ultraviolet vacuum ultraviolet optical functions for SrTiO_3 and NdGaO_3 crystals determined by spectroscopic ellipsometry*. Journal of Applied Physics 114 (2013) 043513
3. K. Dorywalski, B. Andriyevsky, M. Piasecki, I.V. Kityk, C. Cobet, N. Esser, A. Patryn, *Structural phase transitions in ferroelectric crystals and thin films studied by VUV spectroscopic ellipsometry with synchrotron radiation*. Phase Transitions 86 (2013) 932-940
4. K. Dorywalski, B. Andriyevsky, C. Cobet, M. Piasecki, I.V. Kityk, N. Esser, T. Łukasiewicz, A. Patryn, *Ellipsometric study of near band gap optical properties of $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ crystals*. Optical Materials, 35 (2013) 887-892
5. B. Andriyevsky, A. Patryn, K. Dorywalski, C. Cobet, M. Piasecki, I. Kityk, N. Esser, T. Łukasiewicz, J. Dec, *Electronic and optical properties of strontium barium niobate single crystals*. Ferroelectrics, 426 (2012) 194-205
6. B. Andriyevsky, K. Dorywalski, I. Kityk, M. Piasecki, T. Łukasiewicz, M. Świrkowicz, A. Patryn, J. Dec, N. Esser, C. Cobet, *Spectral ellipsometry study of SBN single crystals in visible and ultraviolet region*. Ferroelectrics 417 (2011) 14-19
7. B. Andriyevsky, K. Dorywalski, A. Patryn, M. Piasecki, I. Kityk, *Electronic band structure and nonlinear optical features of $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ crystals*. Microelectronic Materials and Technology vol. 2, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2012, 315-326
8. K. Dorywalski, B. Andriyevsky, A. Patryn. *Dyspersja przenikalności dielektrycznej kryształów SBN w zakresie spektralnym światła widzialnego i nadfioletu*. Zeszyty Naukowe WEiI PK 2 (2010) 65-76
9. K. Dorywalski, *Elipsometria spektroskopowa na zakres widmowy nadfioletu i nadfioletu próżniowego w badaniach własności materiałów dla optoelektroniki*. Inwestycja w innowacje Tom I, s. 61-66. Wojewódzki Urząd Pracy, Szczecin 2013

10. K. Dorywalski, A. Patryn, *Technika elipsometrii spektroskopowej jako metoda monitorowania jakości powierzchni materiałów grupy $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$* . Przegląd Elektrotechniczny – zaakceptowane do publikacji

Pozostałe publikacje naukowe:

1. B. Andriyevsky, M. Piasecki, K. Dorywalski, C. Cobet, N. Esser, M. Świrko-wicz, A. Majchrowski, L.R. Jaroszewicz, I.V. Kityk, *Specific features of Yb^{3+} ions in electronic band structure and optical functions of $RbNd(WO_4)_2$ crystals: synchrotron ellipsometry measurement and DFT simulations*. Journal of Alloys and Compounds 577 (2013) 237-246
2. B. Andriyevsky, K. Dorywalski, M. Jaskólski, Z. Czapla, A. Patryn, N. Esser, *Spectral ellipsometry study in the range of electronic excitations and band structure of $[(CH_3)_2CHNH_3]_4Cd_3Cl_{10}$ crystals*. Materials Chemistry and Physics, 139 (2013) 770-774
3. B. Andriyevsky, A. Patryn, C. Cobet, J. Przesławski, B. Kosturek, N. Esser, K. Dorywalski, *Electronic properties of KDP and DKDP crystals: Ab-initio calculations and spectral ellipsometry experiment*. Ferroelectrics 417 (2011) 20-24
4. B. Andriyevsky, A. Patryn, K. Dorywalski, C. Cobet, M. Piasecki, I. Kityk, N. Esser. *Optical Properties of $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ Crystals in UV and VUV Photon Energy Range*. Proceedings of 35th International Conference of IMAPS - CPMT IEEE Poland Gdańsk-Sobieszewo, September 21-24, 2011, pp. 3 - 9

Prezentacje na konferencjach naukowych:

1. K. Dorywalski, A. Patryn, *Technika elipsometrii spektroskopowej jako metoda monitorowania jakości powierzchni materiałów grupy $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$* . Krajowa Konferencja Elektroniki, Darłówko Wsch. 2014
2. K. Dorywalski, D. J. Gawryluk, R. Schmidt-Grund, L. Fricke, M. Grundmann, M. Berkowski, M. Piasecki, *Optical features of $FeTe_{1-x}Se_x$ superconductors probed by spectroscopic ellipsometry*. 8th Workshop Ellipsometry, Drezno, Niemcy 2014
3. K. Dorywalski, B. Andriyevsky, M. Piasecki, N. Lemee, A. Patryn, C. Cobet, N. Esser, *VUV optical functions of $SrTiO_3$ and $NdGaO_3$ crystals determined by spectroscopic ellipsometry*. Fifth Joint BER II and BESSY II User's Meeting, Berlin, Niemcy 2013

4. K. Dorywalski, B. Andriyevsky, M. Piasecki, I. Kityk, C. Cobet, N. Esser, A. Patryn, *Structural phase transitions in ferroelectrics crystals and thin films studied by VUV spectroscopic ellipsometry with synchrotron radiation*. Fourth Joint BER II and BESSY II User's Meeting, Berlin, Niemcy 2012
5. K. Dorywalski, M. Jaskólski, B. Andriyevsky, Z. Czapla, A. Patryn, N. Esser, *Spectral ellipsometry study of $[(CH_3)_2CHNH_3]_4Cd_3Cl_{10}$ crystals in the range of electronic excitations*. II Lithuanian-Ukrainian-Polish Meeting on Ferroelectrics Physics, Lwów, Ukraina 2012
6. K. Dorywalski, M. Piasecki, B. Andriyevsky, I. Kityk, A. Patryn, N. Lemee, C. Cobet, N. Esser, *Vacuum ultraviolet spectroscopic ellipsometry of $PbTiO_3$ thin films on $SrTiO_3$ substrates*. Third Joint BER II and BESSY II User's Meeting, Berlin 2011
7. K. Dorywalski, B. Andriyevsky, I. Kityk, M. Piasecki, T. Łukasiewicz, A. Majchrowski, A. Patryn, C. Cobet, N. Esser, *VIS/UV optical ellipsometry of ferroelectric crystals*. 6th Workshop Ellipsometry, Berlin 2011
8. B. Andriyevskyy, A. Patryn, C. Cobet, N. Esser, K. Dorywalski, *Electronic structure of KDP and DKDP crystals from spectral ellipsometry study in the photon energy range 5-18 eV*. Second Joint BER II and BESSY II Users' Meeting, Berlin 2010
9. B. Andriyevsky, K. Dorywalski, I. Kityk, M. Piasecki, C. Cobet, N. Esser, A. Patryn, T. Łukasiewicz, M. Świrkowicz, *Spectral elipsometry study of SBN single crystals in visible and ultrafiolet region*. I Lithuanian-Ukrainian-Polish Meeting on Ferroelectrics Physics, Taujenai, Litwa 2010

Wykaz ważniejszych skrótów i oznaczeń

α	współczynnik absorpcji światła
β_i	współczynnik zmiany fazy fali światła po przejściu przez i -tą warstwę
χ	kąt pomiędzy płaszczyzną polaryzacji a płaszczyzną padania światła
χ_s	odchylenie od teoretycznego kąta pomiędzy płaszczyzną polaryzacji a płaszczyzną padania światła
Δ	zmiana współczynnika fazowego po odbiciu składowych pola elektrycznego równoległej i prostopadłej do płaszczyzny padania światła
η	wielkość nieidealności układu elektronicznej detekcji sygnału pomiarowego
Γ	współczynnik poszerzenia punktu krytycznego
λ	długość fali
$\langle \varepsilon \rangle(E)$	zespółona funkcja pseudo-dielektryczna
ω	częstość kołowa
ϕ	współczynnik fazowy punktu krytycznego
Ψ	zmiana współczynnika amplitudowego po odbiciu składowych pola elektrycznego równoległej i prostopadłej do płaszczyzny padania światła
ρ	zespółony współczynnik elipsometryczny
ρ_0	kierunek pomiaru wzdłuż osi optycznej
θ_0	kąt padania światła
θ_B	kąt Brewstera
θ_i	kąt załamania światła przy przejściu do i -tej warstwy
ε	zespółona przenikalność dielektryczna

ε_0 (N_0)	zespolona przenikalność dielektryczna (współczynnik załamania światła) otoczenia
ε_1	część rzeczywista zespolonej przenikalności dielektrycznej
ε_2	część urojona zespolonej przenikalności dielektrycznej
ε_e (N_e)	zespolona przenikalność dielektryczna (współczynnik załamania światła) promienia nadzwyczajnego światła
ε_i (N_i)	zespolona przenikalność dielektryczna (współczynnik załamania światła) i -tej warstwy
ε_o (N_o)	zespolona przenikalność dielektryczna (współczynnik załamania światła) promienia zwyczajnego światła
ε_r	przenikalność dielektryczna warstwy chropowatości powierzchni
ε_s (N_s)	zespolona przenikalność dielektryczna (współczynnik załamania światła) podłoża
$\vec{E}$	wektor natężenia pola elektrycznego
A	amplituda (siła) oscylatora
$A(t)$	kąt obrotu analizatora
A_S	odchylenie kąta obrotu analizatora od wartości teoretycznej
c	prędkość światła w próżni
c_2, s_2	znormalizowane współczynniki Fouriera
d_i	grubość i -tej warstwy
d_r	grubość warstwy chropowatości powierzchni
E	energia fotonu
E_C	punkt centralny (energia rezonansowa) oscylatora
E_g	przerwa energetyczna
$E_g^{(d)}$	prosta przerwa energetyczna
$E_g^{(i)}$	skośna przerwa energetyczna

E_{Ck}	energia centralna (rezonansowa) punktu krytycznego
E_{ip}	składowa pola elektrycznego światła padającego w kierunku p
E_{is}	składowa pola elektrycznego światła padającego w kierunku s
E_{rp}	składowa pola elektrycznego światła odbitego w kierunku p
E_{rs}	składowa pola elektrycznego światła odbitego w kierunku s
I	natężenie promieniowania na detektorze
I_R	natężenie wiązki synchrotronowej odbitej od powierzchni próbki
k	część urojona zespolonego współczynnika załamania światła (współczynnik ekstynkcji)
m	wymiar punktu krytycznego
N	zespolony współczynnik załamania światła
n	część rzeczywista zespolonego współczynnika załamania światła
p	kierunek równoległy do płaszczyzny padania światła
R	współczynnik odbicia światła
r_p	zespolony współczynnik odbicia Fresnela dla p -polaryzacji światła
R_q	miara średniokwadratowa odchylenia profilu powierzchni od linii średniej
r_s	zespolony współczynnik odbicia Fresnela dla s -polaryzacji światła
s	kierunek prostopadły do płaszczyzny padania światła
t	czas
T_C	temperatura przemiany fazowej
AFM	mikroskopia sił atomowych
BESSY	synchrotron elektronowy w Berlinie
CP	punkt krytyczny
EMA	model Bruggemana chropowatości powierzchni
FD	zespolona funkcja dielektryczna $\varepsilon(E) = \varepsilon_1(E) + i\varepsilon_2(E)$

ICP-OES optyczna spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej

JDOS model łącznej gęstości stanów elektronowych

KDP KH_2PO_4

NGO NdGaO_3

PGO $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$

PTO PbTiO_3

RAE elipsometr z obracającym się analizatorem

RAS spektroskopia anizotropii odbicia

SBN: x niobian strontowo barowy $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$

SE spektroskopia elipsometryczna

SPF strukturalna przemiana fazowa

STO SrTiO_3

UHV ultrawysoka próżnia

UV zakres widmowy nadfioletu

VIS zakres widmowy światła widzialnego

VUV zakres widmowy nadfioletu próżniowego

1. Wprowadzenie

Współczesny rozwój technologiczny jednoznacznie związany jest z dynamicznym postępem w dziedzinie przetwarzania i przesyłania informacji. Zapoczątkowany w drugiej połowie XX wieku niezwykle szybki proces rozwoju technologii informacyjnych był w ostatnich latach, jest i prawdopodobnie będzie tym czynnikiem, który nadaje ton ewolucji człowieka. Szeroko pojęte technologie informacyjne są dziś obecne w niemal każdym obszarze życia człowieka, przyczyniając się w istotny sposób również do zmian społecznych.

Wspomniany postęp technologiczny nie byłby możliwy, gdyby nie m. in. wykorzystanie specyficznych własności światła do uzyskiwania, przetwarzania, przesyłania i prezentacji informacji. Działania te, noszące miano optoelektroniki, są dziś kluczowym obszarem rozwoju technologicznego. Jako prominentne przykłady tej dyscypliny wystarczy wymienić technikę światłowodową, laserową, LED-owe źródła światła, wyświetlacze czy detektory optyczne i inne. Należy tutaj wspomnieć również o wyraźnie zyskującej na znaczeniu w ostatnich latach dziedzinie optoelektroniki, jaką jest energetyka słoneczna (fotowoltaika), czy mogącą w przyszłości zrewolucjonizować sposób przetwarzania informacji dziedzina optoelektroniki informatycznej.

Wszystkie te działania bezpośrednio związane są z postępem w dziedzinie materiałów optoelektronicznych. Dynamiczny rozwój w tym obszarze wymusza stosowanie nowych i nieustanne ulepszanie istniejących narzędzi i metod wytwarzania, oceny jakości oraz charakteryzacji własności fizycznych tychże materiałów. Ponadto, projektowanie nowych i optymalizacja istniejących urządzeń optoelektronicznych wymaga dokładnych danych na temat parametrów optycznych materiałów stosowanych do ich konstrukcji, takich jak dyspersja zespolonego współczynnika załamania światła, wartość przerwy energetycznej i inne. W kontekście możliwości aplikacyjnych i kontrolowanego doboru odpowiednich parametrów poszczególnych materiałów, decydujące jest dogłębne poznanie strukturalnych mechanizmów obserwowanych własności makroskopowych. Kluczowe staje się więc sukcesywne badanie własności optycznych nowych materiałów, jak i wypełnianie luk w wiedzy dla materiałów znanych. Ma to znaczenie tak z punktu widzenia czysto aplikacyjnego – dane takie niezbędne są do kontrolowanego doboru odpowiednich wielkości istotnych dla konkretnych zastosowań i procesów technologicznych wytwarzania materiałów, jak i poznawczego, gdzie dane o własnościach optycznych dają dostęp do fundamentalnych własności strukturalnych badanych materiałów, przyczyniając

1. Wprowadzenie

się tym samym do lepszego zrozumienia szeregu własności fizycznych. Informacja na temat parametrów optycznych może być również znakomitym kryterium oceny jakości uzyskiwanych materiałów, takich jak chociażby stopień krystaliczności, jakość przygotowania powierzchni, skład kompozycyjny, stopień domieszkowania i inne.

Jednym z najpotężniejszych narzędzi, służącym badaniom własności optycznych materiałów, jest dziś technika elipsometrii. Technika ta, bazując na pomiarze zmiany stanu polaryzacji światła po odbiciu od powierzchni badanej próbki, umożliwia szybkie i nieinwazyjne określenie parametrów optycznych materiałów w szerokim zakresie widmowym, typowo od obszaru podczerwieni do nadfioletu. Jako jedno z najważniejszych cech tej techniki należy wymienić bardzo wysoką czułość, dzięki której możliwe jest badanie również struktur niskowymiarowych (układy cienkowarstwowe, nanostruktury) oraz możliwość jednoczesnego określenia tak części rzeczywistej, jak i urojonej zespolonej przenikalności dielektrycznej (współczynnika załamania światła) z jednego cyklu pomiarowego. To ostatnie, w połączeniu ze względnie krótkim czasem pomiaru sprawia, że elipsometria coraz częściej znajduje zastosowanie również do monitorowania *in-situ* (w czasie rzeczywistym – ang. *real-time monitoring*) zmiennych procesów technologicznych, w tym przede wszystkim w kontrolowaniu grubości warstwy podczas nanoszenia czy składu kompozycyjnego podczas przygotowywania materiału. Możliwie jest to dzięki uniwersalnemu charakterowi tej techniki badawczej, a mianowicie, jak już wspomniano wcześniej, określane parametry optyczne związane są z własnościami strukturalnymi materii. Dzięki temu możliwe jest badanie szeregu własności fizyko-chemicznych przy zastosowaniu techniki elipsometrii; wymienić tutaj można własności mechaniczne (naprężenia), chemiczne (procesy korozyjne, adsorpcyjne) czy elektryczne (przewodność elektryczna, koncentracja i ruchliwość ładunków itp.) i wiele innych związanych ze zmianą „odpowiedzi optycznej” badanego materiału.

1.1. Motywacja i cel pracy

Wspomniany szeroki obszar zastosowań elipsometrii stał się przyczyną wyraźnego wzrostu zainteresowania tą techniką badawczą w ostatnich latach, tak ze strony naukowców, jak i przede wszystkim inżynierów. Technika ta stała się rutynową dla wielu zastosowań nie tylko w laboratoriach badawczych, lecz również w przemyśle produkcji materiałów półprzewodnikowych, w tym w szczególności materiałów dla optoelektroniki i fotowoltaiki. Sprzyja temu zapoczątkowany w latach 90-tych XX wieku dynamiczny rozwój w zakresie jej komercjalizacji. Obecnie dostępne są wysokiej klasy urządzenia do zastosowań w tym obszarze badań. Jednakże, zakres spektralny typowych urządzeń ograniczony jest w kierunku krótkofalowym w wyniku absorpcji przez powietrze promieniowania o długości fali krótszej niż około

190 nm. Dodatkowo, ewentualne pomiary elipsometryczne w zakresie widmowym nadfioletu próżniowego (ang. *vacuum-ultraviolet*, VUV) napotykają na szereg problemów natury technicznej, takich jak brak odpowiednio wydajnych konwencjonalnych źródeł światła oraz polaryzatorów krystalicznych przezroczystych w tym zakresie widmowym. Wszystko to uniemożliwia wykorzystanie komercyjnych elipsometrów dla wielu ważnych aplikacji, takich jak badania własności optycznych materiałów w obszarze krótkofalowym dla rozwoju w zakresie procesów fotolitoграфии, w badaniu fundamentalnych wzbudzeń elektronowych materiałów szerokopasmowych, badaniach materiałów dla niebieskich i ultrafioletowych źródeł światła oraz detektorów i wielu innych zastosowań dla półprzewodników szerokopasmowych i dielektryków w dziedzinie optoelektroniki, mikroelektroniki czy przemysłu układów pamięciowych.

W badaniach własności optycznych w zakresie widmowym VUV od wielu lat stosowana jest głównie metoda spektroskopii odbicia (ang. *reflectance spectroscopy*) z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego. Podstawową niedogodnością tej metody w stosunku do metody elipsometrii jest konieczność przekształceń Kramersa-Kroniga, celem uzyskania tak części rzeczywistej $\varepsilon_1(E)$, jak i urojonej $\varepsilon_2(E)$ widma zespolonej przenikalności dielektrycznej (zespolonego współczynnika załamania światła). Z natury tych przekształceń wynika możliwość uzyskania jedynie przybliżonych wartości tych wielkości. Jak już wspomniano, metoda elipsometrii pozwala na wyznaczenie jednocześnie $\varepsilon_1(E)$ oraz $\varepsilon_2(E)$ bezpośrednio z parametrów pomiarowych w ogólności z bardzo dużą dokładnością, czułością oraz, dodatkowo, widma w określonych kierunkach krystalograficznych. Te m. in. cechy uzasadniają starania zastosowania tej techniki do charakteryzacji optycznej półprzewodników szerokopasmowych i dielektryków w zakresie widmowym powyżej fundamentalnego progu absorpcji.

Podążając za tytułem, prezentowana praca poświęcona jest zastosowaniu synchrotronowego systemu spektroskopii elipsometrycznej do badań własności wybranych materiałów szerokopasmowych, atrakcyjnych dla zastosowań optoelektronicznych. Przez materiały szerokopasmowe rozumiane są tutaj półprzewodniki szerokoprzerwowe oraz dielektryki, czyli materiały charakteryzujące się szerokim pasmem wzbronionym E_g , zgodnie z teorią pasmową ciał stałych.

W związku z powyższym, ogólnym celem pracy doktorskiej jest implementacja techniki elipsometrii do badań spektroskopowych w zakresie widmowym VUV własności szeregu wybranych materiałów o atrybutach atrakcyjnych z punktu widzenia zastosowań przede wszystkim optoelektronicznych. Do realizacji tego zadania wykorzystany zostanie unikalny na skalę światową system spektroskopii elipsometrycznej pracujący z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego (teoretyczny zakres widmowy 2–35 eV).

Pierwszym, szczegółowym celem pracy jest dostosowanie systemu pod kątem

1. Wprowadzenie

prowadzonych badań na linii monochromatora synchrotronu elektronowego BES-SY II (ang. *Berlin Electron Storage Ring for Synchrotron Radiation*) w Berlinie, Niemcy. Zadanie to wymaga szczegółowej wiedzy i rozwiązania szeregu problemów technicznych z dziedziny optyki, generacji ultra-wysokiej próżni oraz elektronicznej detekcji i przetworzenia optycznych sygnałów pomiarowych, jak również elektronicznej akwizycji danych i sterowania urządzeniem. Zainstalowany system pozwoli na pomiary w zakresie widmowym niedostępnym dla konwencjonalnych urządzeń tego typu oraz, dzięki zastosowaniu promieniowania synchrotronowego, ze znakomitą rozdzielczością spektralną i przestrzenną. Wykonanie tej części pracy umożliwia realizację następnego celu pracy, jakim jest uzyskanie eksperymentalnych widm elipsometrycznych dla badanych w pracy materiałów w szerokim zakresie widmowym, odpowiadającym fundamentalnej absorpcji.

Kolejnym etapem pracy jest implementacja programowa modeli teoretycznych, umożliwiających uzyskanie parametrów optycznych materiałów na bazie pomiarów elipsometrycznych, uwzględniając przy tym niejednorodności powierzchni oraz ewentualną niską symetrię strukturalną badanych materiału. Wykonanie tej części pracy związane jest z realizacją kolejnego celu pracy, jakim jest uzyskanie nowych, dla badanych w toku realizacji pracy materiałów, danych eksperymentalnych z zakresu własności optycznych, strukturalnych oraz użytkowych parametrów optycznych (dyspersja zespolonego współczynnika załamania światła, współczynnik absorpcji, wartość i charakter przerwy energetycznej, charakter wzbudzeń elektronowych i inne).

Szczegółowym celem prezentowanej pracy doktorskiej jest również próba zastosowania VUV systemu elipsometrycznego do badań strukturalnych przemian fazowych materiałów. Zakłada się także analizę możliwości zastosowania techniki elipsometrii jako nieinwazyjnej i szybkiej metody oceny jakości (stopnia chropowatości powierzchni, składu kompozycyjnego, stopnia domieszkowania) badanych wybranych materiałów optoelektronicznych.

Różne aspekty i wyniki pracy przedstawione zostały w następujący sposób:

- Po wprowadzeniu, w Rozdziale 2 przybliżono podstawy techniki elipsometrii, w tym podstawy fizyczne pomiaru, ideę interpretacji elipsometrycznych danych pomiarowych i podstawowe modele przy tym wykorzystywane;
- Rozdział 3 zawiera opis budowy, sposobu funkcjonowania oraz instalacji, kalibracji i procesu pomiarowego synchrotronowego systemu elipsometrycznego na zakres widmowy VUV;
- W Rozdziale 4 zaprezentowano wyniki badań własności optycznych wybranych materiałów. Pokazano sposób uzyskania oraz omówiono wyznaczone parametry optyczne przy założeniu stopniowo rosnącego stopnia komplikacji procesu analizy danych eksperymentalnych: od monokryształu izotropowego

optycznie, przez monokryształ optycznie anizotropowy do układu warstwowego;

- W Rozdziale 5 omawiane są możliwości zastosowania elipsometrii spektroskopowej z promieniowaniem synchrotronowym w zakresie badań strukturalnych przemian fazowych, w szczególności powierzchniowych przemian fazowych;
- Rozdział 6 poświęcony jest możliwości wykorzystania techniki elipsometrii jako szybkiej i nieinwazyjnej metody diagnostyki jakości powierzchni, składu kompozycyjnego oraz stopnia domieszkowania wybranych materiałów optoelektronicznych;
- Podsumowanie oraz wnioski z realizacji pracy zebrane są w ostatnim, siódmym rozdziale.

2. Spektroskopia elipsometryczna - podstawy

Elipsometria wykorzystuje zjawisko zmiany stanu polaryzacji światła w wyniku oddziaływania z próbką badanego materiału do określenia parametrów „układu optycznego” wywołujących te zmiany. Technika spektroskopii elipsometrycznej (SE) realizuje pomiary elipsometryczne w funkcji długości fali sondującego światła (pomiary widmowe). SE tradycyjnie wykorzystywana jest do określania podstawowych parametrów optycznych materiałów oraz grubości warstw materiałów warstwowych. Jednakże, jej uniwersalny charakter powoduje, że technika ta znajduje zastosowanie do badań wielu własności fizyko-chemicznych generalnie związanych ze zmianą odpowiedzi optycznej [1].

Wyniki pomiaru elipsometrycznego wyrażane są poprzez dwa parametry, Ψ , Δ , opisujące zmierzoną elipsę stanu polaryzacji światła. Te wielkości z kolei związane są z zespolonymi współczynnikami odbicia Fresnela r_p i r_s dla odpowiednio p - oraz s -spolaryzowanego światła:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \exp(i\Delta) \quad (2.1)$$

Równanie 2.1 nosi miano podstawowego równania elipsometrii. To, że w pomiarze elipsometrycznym wyznaczany jest stosunek dwóch wielkości, który w ogólności ma charakter zespolony zawierając informację na temat fazy (parametr Δ), wyjaśnia bardzo dużą dokładność i czułość tej techniki badawczej.

Idea pomiaru elipsometrycznego znana jest już od ponad stu lat, kiedy to, pod koniec XIX wieku, Paul Drude (1863–1906) nie tylko opracował teoretyczne podstawy elipsometrii, lecz również zbudował urządzenie i uzyskał pierwsze wyniki eksperymentalne [2]. Jednakże, przez kolejne blisko 75 lat, za wyjątkiem kilku raportów [3] [4], technika ta nie była stosowana. Dopiero rozwój elektroniki, w tym przede wszystkim minikomputerów w późnych latach 60-tych i wynikająca z tego automatyzacja pomiaru elipsometrycznego [5] spowodowała gwałtowny wzrost zainteresowania tą techniką wśród badaczy. To, wraz z późniejszą jej komercjalizacją spowodowało, że technika SE jest dziś standardową dla wielu zastosowań naukowych i przemysłowych w obszarze charakteryzacji materiałów i struktur dla elektroniki.

2. Spektroskopia elipsometryczna - podstawy

Technika SE została szeroko opisana w kilku podręcznikach dedykowanych tej metodzie; wymienić należy tradycyjny autorstwa Azzam i Bashara [6], czy znakomitą najnowszą pozycję Fujiwary [1] i inne [7–9]. W związku z tym, w tym miejscu zaprezentowane zostaną jedynie podstawowe zagadnienia związane z badaniami przy wykorzystaniu techniki elipsometrii. Bazując na formalizmie matematycznym dotyczącym polaryzacji światła oraz zachowania się światła spolaryzowanego na granicy dwóch ośrodków, przedstawione zostaną podstawy fizyczne elipsometrii, idea i technika pomiaru oraz sposób interpretacji uzyskanych eksperymentalnie parametrów elipsometrycznych. Informacje te są uzupełnione o wyjaśnienie postępowania w przypadku badań materiałów cienkowarstwowych, anizotropowych optycznie i o niejednorodnej powierzchni. Wyjaśniono również podstawy analizy i modelowania eksperymentalnych danych elipsometrycznych celem uzyskania żądanych parametrów optycznych. Przedstawiony zasób wiedzy będzie, w opinii autora, niezbędny i wystarczający do zrozumienia procedur pomiarowych i wyników pomiarów elipsometrycznych prezentowanych w dalszej części pracy dla czytelnika wcześniej niezaznajomionego z techniką SE.

2.1. Polaryzacja światła

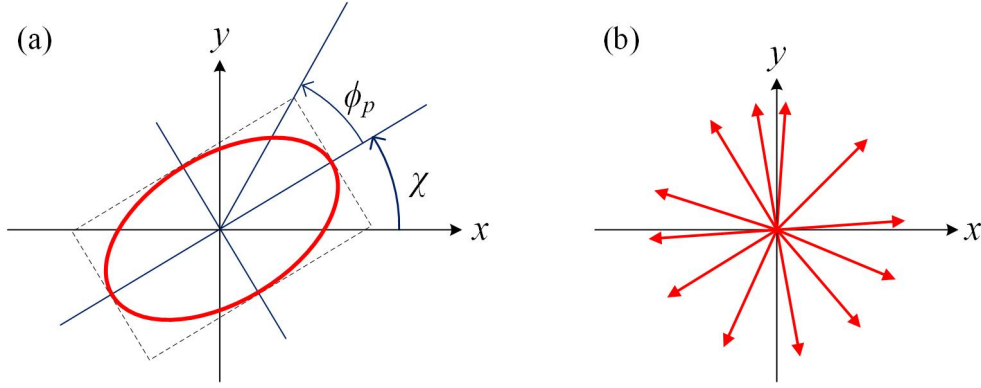
Jak już wspomniano powyżej, istotą eksperymentu elipsometrycznego jest określenie zmiany stanu polaryzacji światła po odbiciu od powierzchni badanego materiału. W związku z tym, wyjaśnienie idei pomiaru elipsometrycznego sprowadza się przede wszystkim do przybliżenia zagadnień związanych z polaryzacją światła.

Zgodnie z teorią Maxwella (załącznik A), światło można interpretować jako płaską falę elektromagnetyczną, opisaną przy pomocy dwóch wzajemnie prostopadłych wektorów: wektora natężenia pola elektrycznego $\vec{E}$ oraz wektora natężenia pola magnetycznego $\vec{B}$, obu z kolei prostopadłych do kierunku propagacji fali. Mając na uwadze, że wektor $\vec{B}$ jest zawsze prostopadły do wektora $\vec{E}$, z punktu widzenia opisu stanu polaryzacji światła, przedstawienie fali elektromagnetycznej zwyczajowo upraszcza się do zespolonego opisu jedynie propagacji pola elektrycznego [10]:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \exp\left(i\frac{2\pi N}{\lambda}\right) \vec{q}\vec{r} \exp(i\omega t) \quad (2.2)$$

gdzie $\vec{q}$ jest wektorem jednostkowym wzdłuż kierunku propagacji fali, $N = n - ik$ zespolonym współczynnikiem załamania światła ośrodka, w którym rozchodzi się fala, λ długością fali światła, ω częstością kołową i $\vec{E}_0$ oznacza amplitudę zespoloną natężenia pola elektrycznego.

Przyjmując kartezjański układ współrzędnych i propagację fali w kierunku $z = \vec{q} \cdot \vec{r}$, przez polaryzację światła rozumiemy zmianę w czasie kierunku wektora $\vec{E}$ w płaszczyźnie xy prostopadłej do kierunku z w pewien określony sposób. Dla



Rysunek 2.1.: Przykładowa trajektoria wektora pola elektrycznego $\vec{E}$ w płaszczyźnie xy prostopadłej do kierunku propagacji dla: (a) fali światła spolaryzowanego; (b) fali światła niespolaryzowanego

w pełni spolaryzowanego światła, wektor natężenia pola elektrycznego $\vec{E}$ w ogólności kreśli elipsę w płaszczyźnie xy charakteryzowaną przez jej eliptyczność (kąt przekątnej) ϕ_p oraz azymut χ jak pokazano na rysunku 2.1a.

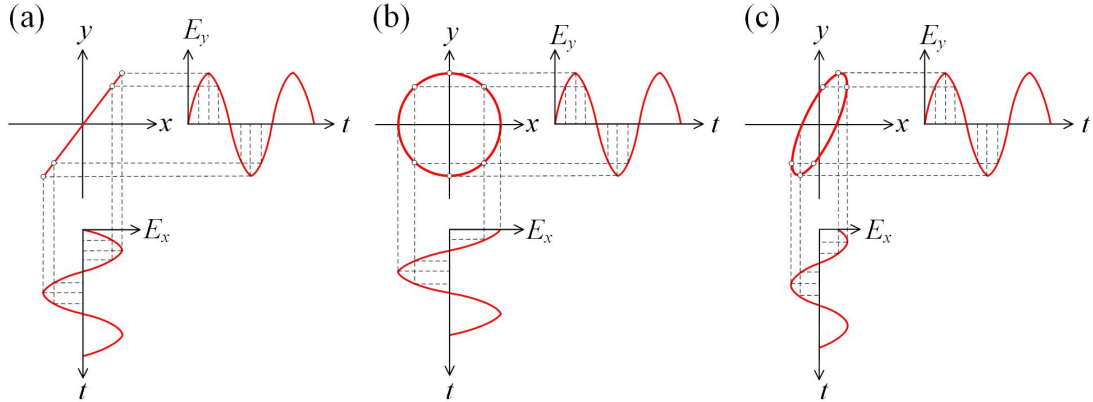
Szczególnymi przypadkami polaryzacji eliptycznej jest polaryzacja liniowa ($\phi_p = 0^\circ$) i kołowa ($\phi_p = 45^\circ$). W odróżnieniu od światła spolaryzowanego, w świetle niespolaryzowanym oscylacje wektora $\vec{E}$ dookoła osi z zachodzą z jednakową amplitudą we wszystkich kierunkach prostopadłych do kierunku rozchodzenia się fali 2.1b. W związku z tym, falę niespolaryzowaną można traktować jako nałożenie bardzo wielu fal spolaryzowanych w różny sposób.

Z analizy równań Maxwella wynika [10, 11], że wektor natężenia pola elektrycznego $\vec{E}$ ma wzajemnie prostopadłe składowe, które w odniesieniu do układu kartezjańskiego i z uwzględnieniem fazy δ można opisać w następujący sposób:

$$\begin{aligned} \vec{E} &= [E_x + E_y + E_z] \\ &= \left[E_{0x} \cos \left(\frac{2\pi N}{\lambda} z - \omega t + \delta_x \right) + E_{0y} \cos \left(\frac{2\pi N}{\lambda} z - \omega t + \delta_y \right) + 0 \right] \end{aligned} \quad (2.3)$$

Z punktu widzenia opisu stanu polaryzacji fali światła, istotna staje się różnica faz $\Delta = \delta_y - \delta_x$ (lub $\Delta = \delta_x - \delta_y$) dla obu składowych pola elektrycznego. Na rysunku 2.2 pokazano zmianę stanu polaryzacji światła wraz ze zmianą różnicy faz Δ . Dla $\Delta = 0$ nie występuje przesunięcie fazowe pomiędzy składową pola elektrycznego E_x oraz E_y (Rys. 2a). Sytuacja taka odpowiada polaryzacji liniowej w płaszczyźnie xy (dodatkowo pod kątem 45° przy założeniu $E_x = E_y$). Innymi słowy, falę elektromagnetyczną spolaryzowaną pod kątem 45° w płaszczyźnie xy można przedstawić za pomocą dwóch składowych będących w fazie i oscylujących z jednakową amplitudą w płaszczyźnie prostopadłej do odpowiednio osi x

2. Spektroskopia elipsometryczna - podstawy



Rysunek 2.2.: Stany polaryzacji fali elektromagnetycznej oraz odpowiadające im składowe pola elektryczne E_x , E_y odpowiednio wzdłuż osi x oraz y : (a) polaryzacja liniowa; (b) polaryzacja kołowa; (c) polaryzacja eliptyczna

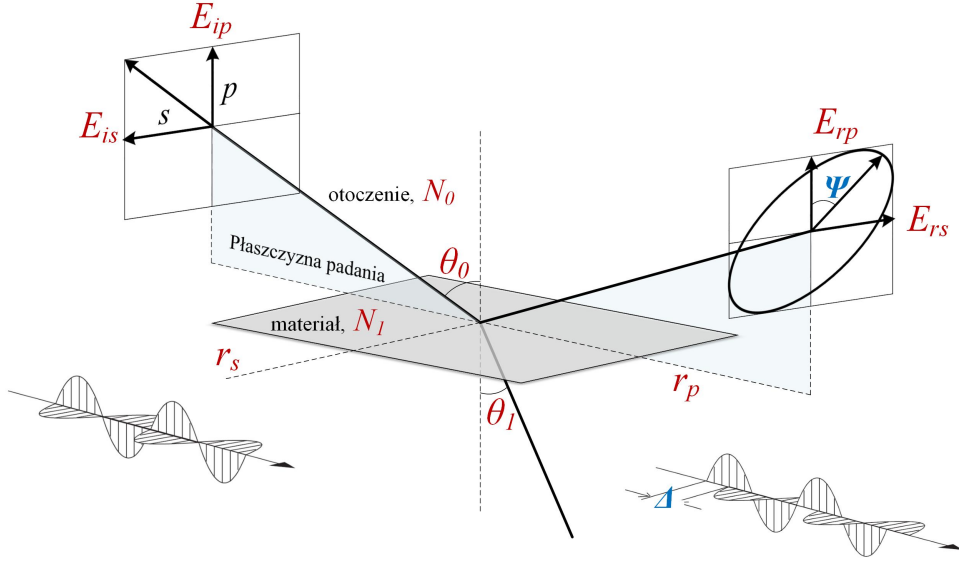
i y . Generalnie, jeżeli różnica faz Δ jest równa wielokrotności $\pm\pi$ ($\Delta = m\pi$, gdzie $m = 0; \pm 1; \pm 2; \dots$) fala elektromagnetyczna (światło) jest spolaryzowana liniowo. Sytuacja, gdy amplitudy składowych $E_x = E_y$ i Δ jest wielokrotnością $\pm\pi/2$ ($\delta = m\pi/2, m = 0; \pm 1; \pm 2; \dots$) odpowiada drugiemu szczególnemu przypadkowi polaryzacji fali elektromagnetycznej – polaryzacji kołowej, przy czym rozróżnić można polaryzację kołową prawoskrętną, gdy wektor pola elektrycznego obraca się w płaszczyźnie xy zgodnie z ruchem wskazówek zegara ($\Delta = +\pi/2$), oraz lewoskrętną dla sytuacji przeciwnej ($\Delta = -\pi/2$). Pozostałe przypadki odpowiadają ogólnemu stanowi polaryzacji światła – polaryzacji eliptycznej 2.2.

2.2. Idea pomiaru elipsometrycznego/definicja parametrów (Ψ, Δ)

W eksperymencie elipsometrycznym przyjmuje się orientację składowych pola elektrycznego E_x oraz E_y w taki sposób, że pokrywają się one z tzw. kierunkami p oraz s , jak pokazano na rysunku 2.3. Kierunek p jest definiowany jako zawierający płaszczyznę padania światła (równoległy do płaszczyzny padania, p od ang. *perpendicular*). Kierunek s natomiast jest prostopadły do płaszczyzny padania (s od niem. *senkrecht* – prostopadły).

Bezpośrednim zadaniem pomiaru elipsometrycznego jest pomiar pary wielkości (Ψ, Δ) określających elipsę stanu polaryzacji (czemu technika ta zawdzięcza swą nazwę [4]) światła odbitego od powierzchni badanego materiału. Mierzona próbka

2.2. Idea pomiaru elipsometrycznego/definicja parametrów (Ψ, Δ)



Rysunek 2.3.: Idea i geometria pomiaru elipsometrycznego

oświetlana jest pod określonym kątem światłem o znanej polaryzacji. Kąt padania światła θ_0 definiowany jest jako kąt pomiędzy kierunkiem padania światła, a normalną do powierzchni badanej próbki. Generalnie, w pomiarze elipsometrycznym wykorzystywany jest fakt, że dla θ_0 większego niż 0° oraz mniejszego niż 90° , p -spolaryzowane i s -spolaryzowane światło odbija się w inny sposób.

Dla najprostszego przypadku idealnie gładkiej i płaskiej powierzchni dostatecznie grubej optycznie¹ izotropowej próbki, odbicie światła definiowane jest przez dwa zespolone współczynniki odbicia: r_p oraz r_s , dla kierunków polaryzacji odpowiednio równoległego i prostopadłego do płaszczyzny padania światła. Odpowiednie składowe pola elektrycznego odbitego światła można przedstawić w postaci macierzowej:

$$\begin{bmatrix} E_{rp} \\ E_{rs} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{ip} \\ E_{is} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} |r_p| \exp(i\delta_p) & 0 \\ 0 & |r_s| \exp(i\delta_s) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{ip} \\ E_{is} \end{bmatrix} \quad (2.4)$$

gdzie E_{ip} oraz E_{is} oznaczają składowe pola elektrycznego światła padającego w kierunku odpowiednio p oraz s , natomiast E_{rp} oraz E_{rs} analogiczne składowe $\vec{E}$ dla światła odbitego. Zespolone współczynniki odbicia r_p i r_s związane są z zespolonym współczynnikiem załamania światła $N = n - ik$ i odpowiadającą zespoloną przenikalnością dielektryczną $\varepsilon = N^2$ poprzez znane równania Fresnela opisujące odbicie światła na granicy dwóch ośrodków o zespolonych współczynnikach zała-

¹grubość próbki $> \sim 5/\alpha$, gdzie α jest współczynnikiem absorpcji światła

2. Spektroskopia elipsometryczna - podstawy

mania światła N_0 i N_1 jak na rysunku 2.3:

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{N_1 \cos \theta_0 - N_0 \cos \theta_1}{N_1 \cos \theta_0 + N_0 \cos \theta_1} \quad r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{N_0 \cos \theta_0 - N_1 \cos \theta_1}{N_0 \cos \theta_0 + N_1 \cos \theta_1} \quad (2.5)$$

gdzie θ_0 i θ_1 oznaczają odpowiednio kąt padania i załamania światła jak pokazano na rysunku 2.3. Przyjmując dla powietrza $N_0 = 1$ oraz korzystając z prawa Snell'a $N_0 \sin \theta_0 = N_1 \sin \theta_1$ i własności $\sin^2 \theta + \cos^2 \theta = 1$, równanie 2.5 można przedstawić w następującej formie [1]:

$$r_p = \frac{N_{10}^2 \cos \theta_0 - \sqrt{N_{10}^2 - \sin^2 \theta_0}}{N_{10}^2 \cos \theta_0 + \sqrt{N_{10}^2 - \sin^2 \theta_0}} \quad r_s = \frac{\cos \theta_0 - \sqrt{N_{10}^2 - \sin^2 \theta_0}}{\cos \theta_0 + \sqrt{N_{10}^2 - \sin^2 \theta_0}} \quad (2.6)$$

gdzie $N_{10} = N_1/N_0$.

Zapisując r_p oraz r_s w postaci zespolonej uzyskuje się podstawowe równanie elipsometrii (równanie 2.1), które przedstawione w rozszerzonej formie wyjaśnia znaczenie parametrów elipsometrycznych (Ψ, Δ) :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{|r_p| \exp(i\delta_p)}{|r_s| \exp(i\delta_s)} = \frac{|r_p|}{|r_s|} \exp[i(\delta_p - \delta_s)] = \frac{|r_p|}{|r_s|} \exp(i\Delta) = \tan \Psi \exp(i\Delta) \quad (2.7)$$

Zgodnie z równaniem 2.7, wielkości (Ψ, Δ) określają odpowiednio zmianę współczynnika amplitudowego i przesunięcie fazowe po odbiciu od powierzchni badanej próbki składowych pola elektrycznego równoległej i prostopadłej do płaszczyzny padania światła.

Wykorzystując równania 2.7 oraz 2.5, z określonych w pomiarze elipsometrycznym parametrów (Ψ, Δ) możliwe jest bezpośrednie wyznaczenie zespolonej przenikalności dielektrycznej:

$$\langle \varepsilon \rangle = \sin^2 \theta_0 \left[1 + \tan^2 \theta_0 \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \right] \quad (2.8)$$

Pamiętać należy jednak, że równanie 2.8 obowiązuje jedynie dla najprostszego przypadku tzw. modelu dwufazowego (odbicie światła na granicy dwóch ośrodków izotropowych optycznie), zakładającego idealnie płaską, jednorodną powierzchnię. Powyższe założenie nie jest wystarczające aby uzyskać precyzyjne dane na temat parametrów optycznych rzeczywistych materiałów. Wysoka czułość techniki elipsometrii powoduje, że nawet ultracienka warstwa (rzędu pojedynczych warstw atomowych) na powierzchni próbki postaci tlenków materiału, zanieczyszczeń, jak również pewien stopień chropowatości badanej powierzchni, znacząco wpływają na dokładność uzyskiwanych parametrów optycznych i dalej wyznaczanych wielkości

fizycznych. Niemniej jednak, równanie 2.8 jest często wykorzystywane do przybliżonego prezentowania wyników pomiarów elipsometrycznych, a wyznaczona w ten sposób funkcja dielektryczna (zależność dyspersyjna przenikalności dielektrycznej) nosi miano przenikalności pseudo-dielektrycznej i oznaczana jest nawiasami klamrowymi $\langle \varepsilon \rangle$ (ang. *pseudo-dielectric*).

2.3. Interpretacja wyników eksperymentalnych

Jak przedstawiono w poprzednim punkcie, rezultatem spektroskopowego pomiaru elipsometrycznego jest zestaw par parametrów (Ψ, Δ) opisujących zmianę polaryzacji światła w wyniku oddziaływania z próbką badanego materiału. Zmiana ta zależy w ogólności od własności fizyko-chemicznych badanej próbki, w tym przede wszystkim jej parametrów optycznych oraz grubości warstwy w przypadku materiału warstwowego przezroczystego optycznie w mierzonym zakresie widmowym. W związku z tym, wykorzystanie techniki elipsometrii do wyznaczania stałych optycznych i grubości warstw jest klasycznym obszarem zastosowań tej techniki. Jednakże, dzięki temu, że parametry optyczne materii ściśle związane są z jej szeroko rozumianymi własnościami fizyko-chemicznymi (lub odwrotnie, parametry optyczne wynikają z własności fizyko-chemicznych), zakres stosowania techniki elipsometrii jest bardzo szeroki. Generalnie, technika elipsometrii może być wykorzystana do wyznaczenia dowolnych parametrów fizyko-chemicznych materiału związanych z własnościami optycznymi, takich jak przykładowo: stopień krystaliczności, stopień i rodzaj domieszkowania, skład kompozycyjny, temperatura, naprężenia mechaniczne, anizotropia optyczna, badania powierzchni, własności strukturalne i wiele innych. Oczywiście nie oznacza to, że technika elipsometrii jest najlepszą metodą dla każdego z wymienionych zagadnień. Niemniej jednak, dzięki przede wszystkim podkreślanej już wysokiej czułości, technika ta dynamicznie rozszerza zakres swych zastosowań i staje się istotną dla wielu dziedzin nauki i techniki. W związku z tym, poszukiwanie nowych i rozwijanie istniejących obszarów zastosowań elipsometrii staje się dziś kluczowym zagadnieniem dla naukowców i inżynierów zajmujących się tą techniką.

Jednakże, punktem wyjścia w badaniach elipsometrycznych jakichkolwiek własności fizyko-chemicznych materiału jest określenie w pierwszej kolejności jego parametrów optycznych na podstawie zmierzonych parametrów elipsometrycznych (Ψ, Δ) . Za wyjątkiem najprostszego przypadku zakładającego badanie optycznie izotropowej jednorodnej i nieprzezroczystej optycznie próbki o idealnej powierzchni (równanie 2.8), nie jest możliwe obliczenie zespolonej przenikalności dielektrycznej ε (zespolonego współczynnika załamania N) bezpośrednio z uzyskanych wielkości (Ψ, Δ) . Dla rzeczywistych próbek, konieczna staje się w ogólności nietrywialna analiza numeryczna z wykorzystaniem odpowiedniego modelu optycznego wystarcza-

2. Spektroskopia elipsometryczna - podstawy

jąco dokładnie reprezentującego badaną próbkę. Wynikający z tego niebezpośredni charakter pomiaru elipsometrycznego stanowi największą niedogodność techniki SE.

W tej części pracy scharakteryzowana zostanie ogólna procedura analizy eksperymentalnych danych pomiarowych z pomiaru elipsometrycznego oraz przedstawione wybrane modele optyczne. Modele te będą wykorzystane w dalszej części pracy do uzyskania zależności dyspersyjnych zespolonej przenikalności dielektrycznej $\varepsilon(E)$ lub odpowiednio współczynnika załamania światła $N(E)$, gdzie $E = h\nu$ (ν – częstotliwość fali światła, h – stała Plancka) oznacza energię fotonu sondującego światła. Widma $\varepsilon(E)$, noszące miano funkcji dielektrycznych (FD), będą mogły być w dalszej kolejności poddane odpowiedniej analizie celem uzyskania informacji na temat żądanych własności badanych materiałów.

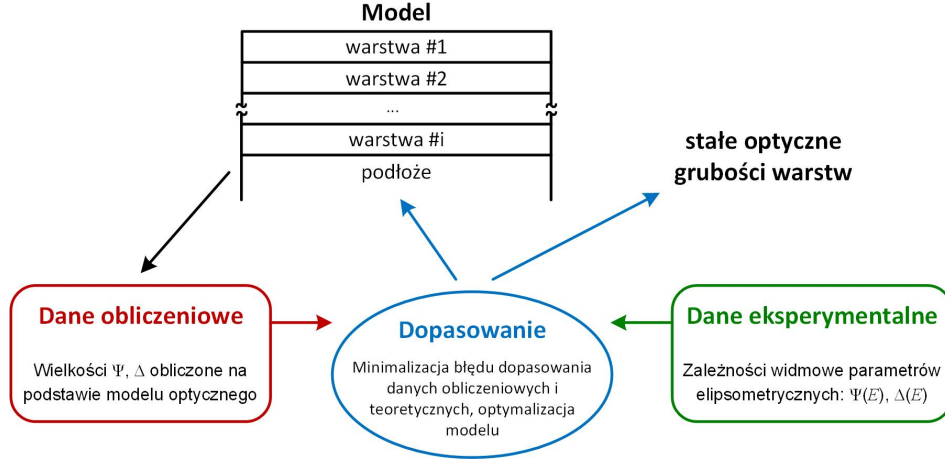
2.3.1. Procedura analizy danych pomiarowych

Analiza elipsometrycznych danych pomiarowych jest najczęściej przeprowadzana metodą regresji nieliniowej, w której parametry optyczne badanej próbki wyznaczone są w procesie minimalizacji błędu dopasowania obliczonego z danej funkcji błędu dopasowania. W odróżnieniu od bezpośredniego obliczania odpowiednich wielkości z danego modelu matematycznego, zagadnienie analizy eksperymentalnych danych elipsometrycznych można określić mianem problemu odwrotnego – posiadając określony zestaw danych eksperymentalnych należy odpowiedzieć na pytanie, jakie parametry modelu (ściślej parametry optyczne i strukturalne modelu reprezentującego próbkę) „produkują” dane wynikowe zgodne z danymi eksperymentalnymi?

Procedura analizy elipsometrycznych danych pomiarowych pokazana jest na rysunku 2.4. Po uzyskaniu zestawu parametrów (Ψ, Δ) z pomiaru elipsometrycznego, konstruowany jest model układu optycznego odpowiednio precyzyjnie przedstawiającego badaną próbkę. Model taki może składać się z warstwy lub warstw osadzonych na podłożu, charakteryzowanych przez stałe optyczne N_i i grubości d_i , gdzie indeks i oznacza i -tą warstwę, oraz stałe optyczne podłoża N_s . W kolejnym kroku, na podstawie zbudowanego modelu oraz równań Fresnela opisujących zachowanie światła spolaryzowanego na granicy ośrodków, obliczane są teoretyczne wartości parametrów (Ψ, Δ) dla zadanej energii fotonu E oraz kąta padania θ_0 sondującego światła. Dane teoretyczne (Ψ, Δ) są następnie porównywane z odpowiednimi danymi eksperymentalnymi oraz jednocześnie określany jest błąd dopasowania σ . W przypadku niezadawalającego dopasowania danych teoretycznych i eksperymentalnych, korygowane są parametry modelu lub również sam model. Procedura powtarzana jest tak długo, aż wyznaczone zostaną wartości N_i , N_s oraz d_i odpowiadające najmniejszej możliwej wartości błędu dopasowania σ .

W technice SE z reguły równolegle analizowane są całe widma $\Psi(E), \Delta(E)$ za-

2.3. Interpretacja wyników eksperymentalnych



Rysunek 2.4.: Diagram procedury analizy elipsometrycznych danych pomiarowych (rysunek na podstawie [12])

miast iteracyjnej analizy osobno dla każdego punktu pomiarowego. Widma te często uzyskiwane są dla różnych kątów padania sondującego światła. Poszukiwane funkcje dielektryczne $\varepsilon(E)$ dla badanej próbki są w tym przypadku opisywane za pomocą modeli matematycznych odpowiednich ze względu na rodzaj badanego materiału i zakres widmowy, w którym przeprowadzana jest analiza. Opis typowych modeli funkcji dielektrycznych można znaleźć w tradycyjnych podręcznikach poświęconych elipsometrii [1,6]. Modele wykorzystywane w tej pracy zostaną przedstawione w kolejnych rozdziałach, przy okazji prezentowania poszczególnych wyników badań. Opisane podejście zdecydowanie zwiększa szansę na znalezienie „prawdziwych” FD, gdzie w analizie punkt po punkcie możliwe jest znalezienie więcej niż jednego zestawu poszukiwanych parametrów modelu generujących zbliżone wyniki.

W procesie minimalizacji błędu dopasowania zmierzonych danych elipsometrycznych i zamodelowanych, w technice SE najczęściej wykorzystywany jest algorytm Levenberga–Marquardta [13]. Algorytm ten jest stosowany również w tej pracy. Spośród wielu funkcji błędu dopasowania używanych w technice SE [14–16], w prezentowanych badaniach wykorzystywana jest zależność bazująca na obliczaniu błędu średniokwadratowego [17]:

$$MSE = \frac{1}{\sqrt{M - L - 1}} \sqrt{\sum_{i=1}^M \left[\left(\frac{\Psi_{exp}(E_j) - \Psi_{mod}(E_j)}{\sigma_{\Psi}(E_j)} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_{exp}(E_j) - \Delta_{mod}(E_j)}{\sigma_{\Delta}(E_j)} \right)^2 \right]} \quad (2.9)$$

gdzie indeksy *exp* oraz *mod* oznaczają odpowiednio wielkości eksperymentalne

2. Spektroskopia elipsometryczna - podstawy

i zamodelowane dla j -tego punktu pomiarowego (j -tej energii fotonu E_j), M liczbę punktów pomiarowych, L liczbę parametrów modelu a σ_Ψ oraz σ_Δ odchylenie standardowe dla odpowiednio Ψ i Δ . Wielkości σ_Ψ oraz σ_Δ wyznaczone są na podstawie kilkukrotnego pomiaru w każdym punkcie eksperymentalnym. Normalizacja różnicy pomiędzy danymi eksperymentalnymi a obliczonymi poprzez odchylenie średniokwadratowe powoduje, że punkty charakteryzowane większym błędem pomiaru (większym σ) są brane pod uwagę w mniejszym stopniu w procesie dopasowania od punktów pomiarowych o mniejszym błędzie. Własność ta jest podstawową zaletą wynikającą z zastosowania zależności 2.9 do oceny stopnia dopasowania danych teoretycznych i eksperymentalnych.

2.3.2. Elipsometria materiałów warstwowych

Dzięki podkreślanej wcześniej wysokiej czułości techniki elipsometrii, bardzo ważnym obszarem zastosowań pomiarów elipsometrycznych jest badanie materiałów cienkowarstwowych. Formalizm dotyczący interpretacji zmierzonych parametrów elipsometrycznych (Ψ, Δ) dla materiałów warstwowych prezentowany w tym miejscu, zostanie wykorzystany w dalszej części pracy w badaniach układów składających się z jednej cienkiej warstwy osadzonej na podłożu oraz do modelowania niejednorodności powierzchni badanych próbek.

Zagadnienie interpretacji wyników pomiaru elipsometrycznego układów warstwowych wynika z faktu, że badana próbka nie może być dłużej traktowana jako dostatecznie gruba optycznie. Konieczne staje się uwzględnienie odbicia światła nie tylko na granicy otoczenie/próbka, lecz również na styku warstwa/warstwa i/lub warstwa/podłoże. Tym samym, zmiana stanu polaryzacji światła jest w ogólności wynikiem oddziaływania z próbką jako całością, składającą się z różnych materiałów, o różnych własnościach optycznych.

Na rysunku 2.5 zilustrowane jest zagadnienie odbicia światła dla przypadku izotropowego układu cienka, dostatecznie przezroczysta optycznie warstwa/optycznie grube podłoże. Użyto notację z indeksami 0; 1; 2 dla odpowiednio otoczenia, warstwy oraz podłoża. Współczynnik elipsometryczny $\rho = r_p/r_s$ takiego układu może być wyznaczony rozważając lokalnie odbicie światła na każdym złączu i sumując „wychodzące” promienie światła [6]:

$$\rho_{012} = \frac{r_{01p} + r_{12p} e^{i2\beta_1}}{1 + r_{01p} r_{12p} e^{i2\beta_1}} \frac{1 + r_{01s} r_{12s} e^{i2\beta_1}}{r_{01s} + r_{12s} e^{i2\beta_1}} \quad (2.10)$$

gdzie współczynniki odbicia $r_{01p/s}$ oraz $r_{12p/s}$ dla odbić na granicy odpowiednio otoczenie/warstwa oraz warstwa/podłoże określone są przez równania Fresnela 2.5, a $e^{i2\beta_1}$ określa zmianę fazy fali światła powodowaną różnicą dróg optycznych su-

2.3. Interpretacja wyników eksperymentalnych

mowanych promieni:

$$\beta_1 = 2\pi \frac{d_1}{\lambda} \sqrt{N_1^2 - N_0^2 \sin^2 \theta_0} \quad (2.11)$$

przy czym d_1 oznacza grubość warstwy.

Podobna procedura może być zastosowana dla układu o dowolnej liczbie warstw. Dla przypadku tzw. układu 4-fazowego składającego się z dwóch warstw na podłożu (otoczenie/warstwa/warstwa/podłoże), współczynnik elipsometryczny ρ może zostać przedstawiony w następującej formie [1]:

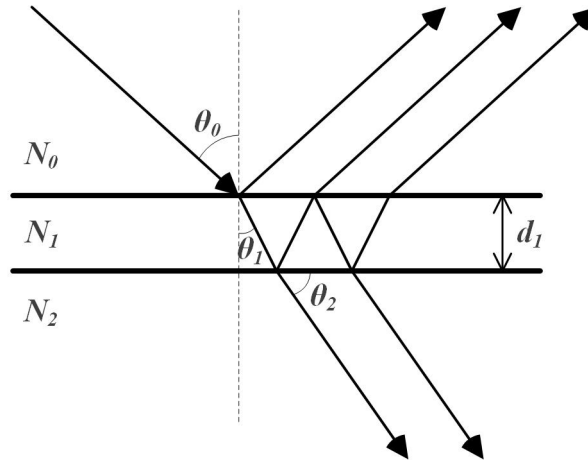
$$\rho_{0123} = \frac{r_{01} + r_{12} e^{i2\beta_1} + (r_{01}r_{12} + e^{i2\beta_1})r_{23} e^{i2\beta_2}}{1 + r_{01}r_{12} e^{i2\beta_1} + (r_{12}r_{01} e^{i2\beta_1})r_{23} e^{i2\beta_2}} \quad (2.12)$$

gdzie:

$$\beta_2 = 2\pi \frac{d_2}{\lambda} N_2 \cos \theta_2 \quad (2.13)$$

oraz d_2 i N_2 oznaczają odpowiednio grubość i zespolony współczynnik załamania drugiej warstwy, θ_2 natomiast kąt załamania światła przy przejściu do drugiej warstwy (rysunek 2.5).

Prezentowane w tej części zależności pozwalają wyznaczyć polaryzację światła (parametry elipsometryczne Ψ, Δ) będącą wynikiem oddziaływania światła o znanej polaryzacji z układem warstwowym określonym przez parametry optyczne każdego ośrodka wchodzącego w jego skład i przy znanym kącie padania światła. Rozważania te zachowują ważność przy założeniu wzajemnie równoległych złącz pomiędzy poszczególnymi ośrodkami.

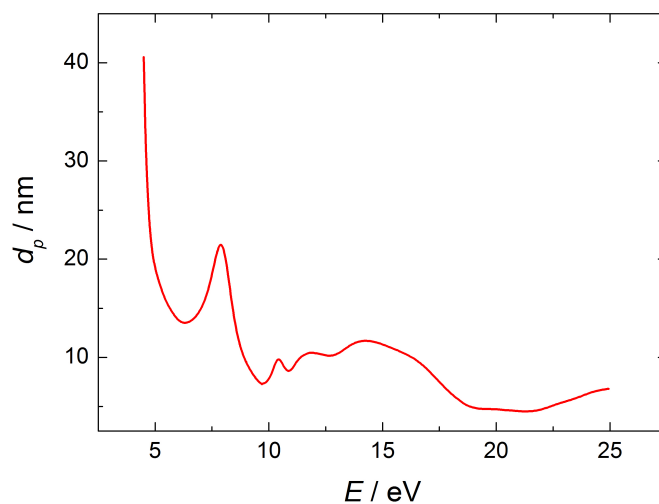


Rysunek 2.5.: Ilustracja propagacji światła w materiale warstwowym

2.3.3. Wpływ niejednorodności powierzchni – modelowanie chropowatości

W prezentowanej pracy, elipsometria z promieniowaniem synchrotronowym wykorzystywana jest do badań własności materiałów szerokopasmowych przede wszystkim w zakresie widmowym fundamentalnej absorpcji. W obszarze tym głębokość wnikania sondującego światła $d_p = 1/\alpha$, gdzie $\alpha = 4\pi k/\lambda$ jest współczynnikiem absorpcji, przyjmuje wartości rzędu od kilku do kilkudziesięciu nm w zależności od własności optycznych badanego materiału i punktu widmowego.

Na rysunku 2.6 pokazana jest przykładowa zależność współczynnika wnikania światła w zakresie powyżej progu absorpcji obliczona dla monokryształu niobianu strontowo-barowego $\text{Sr}_{61}\text{Ba}_{39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN:61) – materiału, dla którego wyniki badań będą prezentowane w dalszej części pracy. Zakładając czułość techniki elipsometrii nie przekraczającą wielkości $\sim 5d_p$ [18], rysunek 2.6 obrazuje, że w zakresie widmowym fundamentalnej absorpcji w wyznaczeniu odpowiedzi optycznej badanego materiału bierze udział przede wszystkim obszar przypowierzchniowy wielkości rzędu 10–100 warstw atomowych. Ta cecha techniki elipsometrii powoduje, że jest ona znakomitym narzędziem do badań powierzchni i ultra cienkich warstw. Z drugiej jednak strony, wszelkie niejednorodności powierzchni postaci tlenków materiałów, zanieczyszczeń czy nierówności powierzchni istotnie komplikują badania własności materiałów objętościowych. Kluczowe staje się więc odpowiednie przygotowanie badanej powierzchni oraz ewentualne matematyczne wykluczenie wpływu niejednorodności powierzchni w procesie numerycznej analizy danych po-



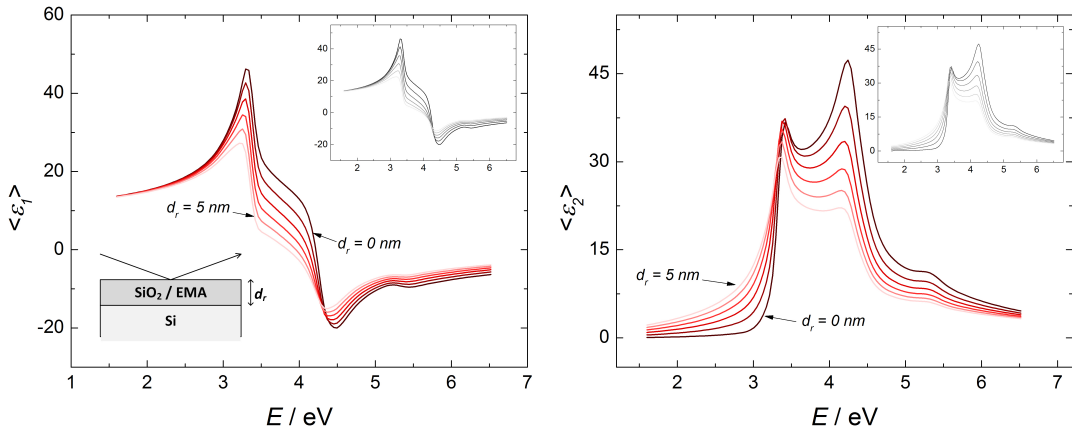
Rysunek 2.6.: Przykładowa zależność widmowa współczynnika wnikania światła d_p powyżej progu absorpcji obliczona dla $\text{Sr}_{61}\text{Ba}_{39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (polaryzacja światła promienia nadzwyczajnego ε_e)

2.3. Interpretacja wyników eksperymentalnych

miarowych.

Wpływ niejednorodności powierzchni na uzyskiwane funkcje dielektryczne prezentowany jest na rysunku 2.7 na przykładzie krystalicznego krzemu c-Si. Na rysunku tym pokazana jest obliczona funkcja pseudo-dielektryczna $\langle \epsilon \rangle(E)$ przy zastosowaniu równania 2.8 bezpośrednio do modelu zakładającego różnej grubości utlenioną warstwę SiO_2 na powierzchni krzemu. Podobne rozważania przeprowadzono biorąc pod uwagę wpływ chropowatości powierzchni zamodelowanych w sposób przedstawiony w dalszych akapitach tej części pracy (wstawka do rysunku 2.7). W obu przypadkach widać wyraźną zmianę obliczonych widm wraz ze zwiększaniem grubości warstwy przypowierzchniowej w zakresie do 5 nm. Charakterystyczne jest spłaszczenie widma części urojonej FD w zakresie wysokiej absorpcji. Obserwowany jest również wpływ modelowanych niejednorodności powierzchni w zakresie widmowym poniżej progu absorpcji. Różna od zera wartość urojonej części zespolonej przenikalności dielektrycznej ϵ_2 w obszarze oczekiwanej przezroczystości materiału jest jasnym wyznacznikiem konieczności uwzględnienia wpływu warstwy przypowierzchniowej.

W sytuacji, gdy wiadoma jest obecność i rodzaj warstwy powierzchniowej (znane jej parametry optyczne – podobnie jak w prezentowanym przykładzie SiO_2), wpływ takiej warstwy można stosunkowo łatwo wykluczyć w procesie numerycznej analizy danych elipsometrycznych. Problem staje się trudniejszy, jeżeli parametry optyczne warstwy powierzchniowej nie są znane lub, co gorsza, sam fakt istnienia niejednorodności powierzchni nie jest wiadomy. Dla materiałów badanych w tej pracy, niejednorodności powierzchni z reguły objawiają się w postaci organicznych



Rysunek 2.7.: Część rzeczywista $\langle \epsilon_1 \rangle$ i urojona $\langle \epsilon_2 \rangle$ funkcji pseudo-dielektrycznej krzemu krystalicznego (c-Si) obliczona dla różnej grubości warstwy utlenionej na powierzchni (SiO_2) oraz warstwy chropowatości powierzchni (wstawka). Dane do obliczeń na podstawie [17]

2. Spektroskopia elipsometryczna - podstawy

zanieczyszczeń powierzchniowych i nierówności powierzchni. Wpływ tych pierwszych eliminowany jest poprzez empirycznie potwierdzone odpowiednie chemiczne czyszczenie powierzchni oraz ewentualne wygrzewanie próbek w komorze próżniowej. To, w połączeniu z realizacją pomiarów w ultrawysokiej próżni (ang. *ultra-high vacuum* – UHV), eliminuje wpływ zanieczyszczeń nieznanego pochodzenia na uzyskiwane dane eksperymentalne. Szczegóły procedury przygotowania powierzchni podane są w dalszej części pracy, przy okazji prezentowania wyników badań poszczególnych materiałów.

Wpływ nierówności powierzchni na mierzone widma elipsometryczne można natomiast wykluczyć w procesie analizy danych pomiarowych, o ile tylko wielkość tych nierówności nie jest nadmierna. Eksperyment elipsometryczny wymaga stosunkowo dobrze wypolerowanej powierzchni. Przyjmuje się, że stopień chropowatości powierzchni nie powinien przekraczać około 30 % długości fali sondującego światła [19]. Powierzchnia o większym stopniu chropowatości, obok osłabienia natężenia odbitego światła, powoduje depolaryzację światła w wyniku częściowego rozproszenia na nierównościach powierzchni, istotnie wpływając na precyzję pomiaru elipsometrycznego.

Modelowanie chropowatości powierzchni

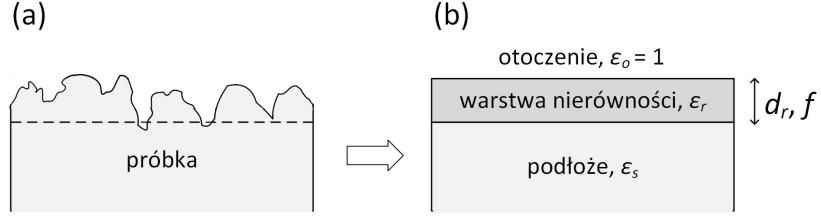
W technice elipsometrii, chropowatość powierzchni reprezentowana jest w modelu teoretycznym badanego materiału jako jednorodna warstwa (rysunek 2.8), której własności optyczne opisane są przy pomocy teorii EMT (ang. *effective medium theory*). Ten sposób przedstawienia parametrów optycznych (przenikalności dielektrycznej) warstwy powierzchniowej wywodzi się z rozwiązania równania Clausiusa-Mossotti dla materiałów wieloskładnikowych (kompozytowych), przy założeniu sferycznych dielektryków jednego lub więcej materiałów zawartych w macierzy innego materiału [20]:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_h}{\varepsilon + 2\varepsilon_h} = f_a \frac{\varepsilon_a - \varepsilon}{\varepsilon_a + 2\varepsilon} + f_b \frac{\varepsilon_b - \varepsilon}{\varepsilon_b + 2\varepsilon} \dots \quad (2.14)$$

gdzie ε_a , ε_b , ε_h oraz f_a , f_b oznaczają odpowiednio przenikalności dielektryczne i udział objętościowy materiału a oraz b wtrąconego do materiału h , ε wypadkową (makroskopową) przenikalność dielektryczną. Bazując na ogólnym równaniu 2.14, zaproponowano różne podejścia opisu parametrów optycznych materiałów mieszanych [7, 20]. Do najważniejszych należą:

- model Lorentz-Lorentz, gdzie $\varepsilon_h = 1$, co oznacza wybór materiału otoczenia jako powietrze: model ten zakłada, że poszczególne materiały składowe wymieszane są ze sobą w skali atomowej;
- model Maxwella-Garnetta, który zakłada strukturę, w której materiał b jest otoczony przez materiał a ($\varepsilon_a = \varepsilon_h$): model ten sprawdza się najlepiej, gdy

2.3. Interpretacja wyników eksperymentalnych



Rysunek 2.8.: Schematyczna ilustracja próbki z nierównościami powierzchni (a) i odpowiadający jej model optyczny (b): d_r oznacza grubość warstwy nierówności, f stosunek objętościowy otoczenia i materiału podłoża w warstwie nierówności

objętość materiału otoczenia jest wyraźnie większa od materiału wtrąconego (przykładowo modelowanie nanokryształów w matrycy innego materiału [21, 22]);

– model Bruggemana, gdzie $\epsilon = \epsilon_h$ [23]:

$$0 = f_a \frac{\epsilon_a - \epsilon}{\epsilon_a + 2\epsilon} + f_b \frac{\epsilon_b - \epsilon}{\epsilon_b + 2\epsilon} \quad (2.15)$$

W powyższym modelu, określanym mianem EMA (ang. *effective medium approximation*), f_a ($f_b = 1 - f_a$) reprezentuje prawdopodobieństwo znalezienia materiału a oraz materiału b w sferycznym dielektryku [24] uniezależniając tym samym wypadkową przenikalność dielektryczną materiału wieloskładnikowego od wyboru materiału otoczenia. Cecha ta czyni model EMA najczęściej stosowanym do opisu chropowatości powierzchni przy analizowaniu danych elipsometrycznych. Model ten stosowany jest również w niniejszej pracy.

Równanie 2.15 może zostać zapisane w następującej formie [8, 9]:

$$\begin{aligned} \epsilon^2 + z\epsilon - \frac{\epsilon_a\epsilon_b}{2} &= 0, \\ z &= \frac{(f-2)\epsilon_b + (1-2f)\epsilon_a}{2(f+1)}, \quad f = \frac{f_a}{f_b} \end{aligned} \quad (2.16)$$

dla którego rozwiązaniem jest para zespolona

$$\begin{aligned} \text{Re}[\epsilon] &= \frac{1}{2} \left(-\text{Re}[z] + \text{Re} \left[\sqrt{z^2 + 2\epsilon_a\epsilon_b} \right] \right) \\ \text{Im}[\epsilon] &= \frac{1}{2} \left(-\text{Im}[z] + \text{Re} \left[\sqrt{z^2 + 2\epsilon_a\epsilon_b} \right] \right) \end{aligned} \quad (2.17)$$

Zakładając przenikalność dielektryczną otoczenia równą 1 (powietrze lub próżnia) i przyjmując zwyczajowo parametr $f = 50\%$, zespoloną przenikalność dielek-

2. Spektroskopia elipsometryczna - podstawy

tryczną modelowanej warstwy chropowatości powierzchni zapisać można w następującej, uproszczonej formie [25]:

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}[\varepsilon] &= \frac{1}{8} \left(1 + \operatorname{Re}[\varepsilon_s] + \operatorname{Re} \left[\sqrt{1 + 34\varepsilon_s + \varepsilon_s^2} \right] \right) \\ \operatorname{Im}[\varepsilon] &= \frac{1}{8} \left(\operatorname{Im}[\varepsilon_s] + \operatorname{Re} \left[\sqrt{1 + 34\varepsilon_s + \varepsilon_s^2} \right] \right) \end{aligned} \quad (2.18)$$

gdzie ε_s oznacza zespoloną przenikalność dielektryczną materiału podłoża jak pokazano na rysunku 2.8. Warstwa reprezentująca chropowatość powierzchni badanej próbki, opisana przez jej funkcję dielektryczną przy pomocy równania 2.18 oraz grubość d_r , może następnie zostać wykorzystana zgodnie z formalizmem przedstawionym w punkcie 2.3.2 do budowy modelu warstwowego reprezentującego badaną próbkę w procesie analizy danych elipsometrycznych.

2.3.4. Elipsometria materiałów optycznie anizotropowych

Parametry optyczne materiałów anizotropowych zależne są od kierunku propagacji światła. Ścisłej, odpowiedź optyczna materiału anizotropowego zmienia się wraz ze zmianą orientacji próbki względem sondującego światła, a do opisu parametrów optycznych takiego materiału w ogólnym przypadku konieczne jest użycie tensora drugiego rzędu postaci:

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} N_{xx}^2 & N_{xy}^2 & N_{xz}^2 \\ N_{yx}^2 & N_{yy}^2 & N_{yz}^2 \\ N_{zx}^2 & N_{zy}^2 & N_{zz}^2 \end{bmatrix} \quad (2.19)$$

W konsekwencji, elementy poza główną przekątną macierzy współczynników Fresnela w równaniu 2.4 przyjmują wartości niezerowe:

$$\begin{bmatrix} E_{rp} \\ E_{rs} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_{pp} & r_{ps} \\ r_{sp} & r_{pp} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{ip} \\ E_{is} \end{bmatrix} \quad (2.20)$$

gdzie r_{ps} oraz r_{sp} opisują odpowiednio wielkość składowej p po odbiciu od powierzchni próbki wywołaną padającą składową s pola elektrycznego fali świetlnej i odwrotnie, a r_{pp} i r_{ss} odpowiadają izotropowym współczynnikom odpowiednio r_p i r_s .

Zespolone współczynniki załamania światła (zespolone przenikalności dielektryczne) materiału anizotropowego optycznie mogą zostać przedstawione w kartezjańskim układzie współrzędnych, gdzie N_x , N_y , N_z oznaczają odpowiednie składowe wzdłuż osi x , y , z . Biorąc pod uwagę relację pomiędzy wielkościami N_x , N_y , N_z , materiały anizotropowe optycznie klasyfikowane są dwóch podstawowych grupach: jednoosiowe, gdzie $N_x = N_y \neq N_z$ (*ang.* uniaxial), oraz dwuosiowe (*ang.* biaxial), gdzie $N_x \neq N_y \neq N_z$.

2.3. Interpretacja wyników eksperymentalnych

Dla każdego materiału anizotropowego optycznie można wyróżnić taki kierunek, w którym prędkość propagacji światła jest niezależna od polaryzacji (kierunku drgań $\vec{E}$). Kierunek ten nosi miano osi optycznej i w przypadku materiału jednoosiowego optycznie, biorąc pod uwagę zależność $N_x = N_y \neq N_z$ wyraźnie widać, że kierunek ten pokrywa się z kierunkiem osi z ($v = c/N_x = c/N_y$, gdzie v oznacza prędkość światła w ośrodku). Ogólnie, prędkość propagacji światła jest stała, gdy kierunek drgań $\vec{E}$ jest prostopadły do osi optycznej i taki promień światła określany jest mianem promienia zwyczajnego (ang. *ordinary*), a jego współczynnik załamania oznaczany jako N_o . W sytuacji, gdy kierunek oscylacji $\vec{E}$ jest równoległy do płaszczyzny zawierającej oś optyczną, prędkość propagacji takiego promienia światła zmienia się wraz ze zmianą kierunku $\vec{E}$ i jest on określany mianem promienia nadzwyczajnego (ang. *extraordinary*), a jego współczynnik załamania światła oznaczany N_e . W związku z powyższym, w przypadku materiału jednoosiowego optycznie: $N_x = N_y = N_o$ oraz $N_z = N_e$.

Równania Fresnela dla materiału optycznie anizotropowego

Ogólny sposób, umożliwiający wyznaczenie wszystkich zespolonych współczynników Fresnela materiału anizotropowego optycznie, nosi miano metody macierzy 4×4 [1, 6]. Metoda ta umożliwia wyznaczenie wszystkich elementów macierzy w równaniu 2.20 dla dowolnej konfiguracji podstawowych współczynników załamania światła N_x , N_y , N_z względem współrzędnych eksperymentalnych.

Jednakże, w przypadku gdy N_x , N_y , N_z pokrywają się ze współrzędnymi eksperymentalnymi (x' , y' , z'), gdzie x' , y' są odpowiednio kierunkami równoległym i prostopadłym do płaszczyzny padania światła, a z' kierunkiem normalnej do powierzchni próbki jak pokazano na rysunku 2.9, macierz w równaniu 2.20 przyjmuje postać diagonalną, nawet jeżeli materiał jest anizotropowy [1, 6]:

$$\begin{bmatrix} E_{rp} \\ E_{rs} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_{pp} & 0 \\ 0 & r_{ss} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{ip} \\ E_{is} \end{bmatrix} \quad (2.21)$$

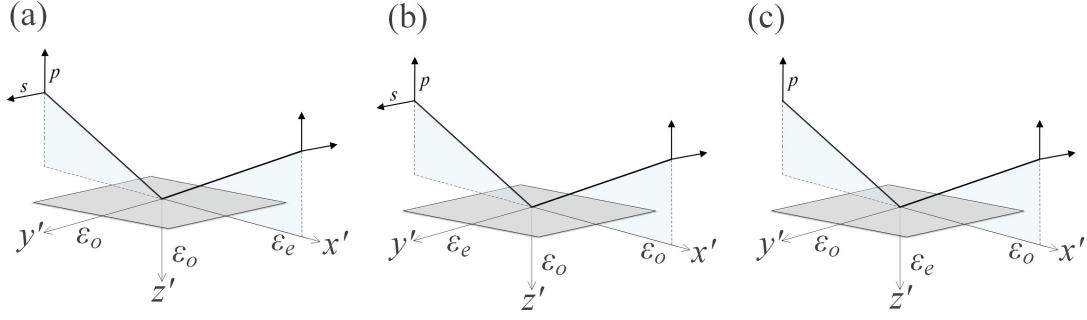
W sytuacji tej, zespolone współczynniki Fresnela r_{pp} oraz r_{ss} dla materiału anizotropowego mogą zostać wyznaczone przy wykorzystaniu następujących zależności [1, 6]:

$$r_{pp} = \frac{N_x N_z \cos \theta_0 - \sqrt{N_y^2 - N_0^2 \sin^2 \theta_0}}{N_x N_z \cos \theta_0 + \sqrt{N_y^2 - N_0^2 \sin^2 \theta_0}} \quad (2.22)$$

$$r_{ss} = \frac{N_0 \cos \theta_0 - \sqrt{N_y^2 - N_0^2 \sin^2 \theta_0}}{N_0 \cos \theta_0 + \sqrt{N_y^2 - N_0^2 \sin^2 \theta_0}} \quad (2.23)$$

gdzie N_0 oznacza współczynnik załamania światła izotropowego otoczenia, a θ_0 kąt padania światła.

2. Spektroskopia elipsometryczna - podstawy



Rysunek 2.9.: Konfiguracje eksperymentalne, w których macierz zespolonych współczynników odbicia Fresnela dla materiału jednoosiowego optycznie przyjmuje postać diagonalną: (a) oś optyczna równoległa do płaszczyzny padania światła i w płaszczyźnie próbki; (b) oś optyczna prostopadła do kierunku padania światła i w płaszczyźnie próbki; (c) oś optyczna prostopadła do płaszczyzny próbki

W przypadku materiału anizotropowego jednoosiowego, warunek zerowych współczynników Fresnela r_{ps} oraz r_{sp} oznacza konfigurację eksperymentalną, w której oś optyczna jest równoległa do kierunku x' lub y' lub z' . Konfiguracje te zilustrowane są na rysunku 2.9. Posiadając próbkę pomiarową umożliwiającą uzyskanie przynajmniej jednej z konfiguracji pokazanych na rysunku 2.9, możliwe jest wyznaczenie parametrów N_o , N_e wykorzystując znacznie prostszy, w porównaniu do metody macierzy 4×4 , rachunek bazujący na równaniach 2.22 oraz 2.23.

W praktyce jednak, w zakresie absorpcji materiału trudne jest wyznaczenie w procesie dopasowania danych modelowych do eksperymentalnych w sumie co najmniej czterech parametrów (części rzeczywiste i urojone zespolonych współczynników załamania $n_o - ik_0$, $n_e - ik_e$) dysponując jedynie parą zmierzonych wielkości (Ψ , Δ). Z pomocą może tutaj przyjść zwiększenie ilości informacji pomiarowych poprzez uzyskanie par (Ψ , Δ) dla różnych kątów padania światła. Jednakże, i ten sposób nie zawsze jest skuteczny. W związku z tym, chcąc scharakteryzować parametry optyczne materiału anizotropowego jednoosiowego, najkorzystniej jest wykonać pomiary dla próbki zorientowanej w taki sposób, że oś optyczna jest równoległa do jej powierzchni. W tej sytuacji, możliwe jest wykonanie pomiarów dla dwóch symetrycznych orientacji próbki: (a) gdy oś optyczna jest równoległa oraz (b) prostopadła do płaszczyzny padania światła. Orientacje te oznaczone są odpowiednio ρ_0 oraz $\rho_{pi/2}$. Biorąc dodatkowo pod uwagę, że odpowiedź optyczna materiału związana jest przede wszystkim ze współczynnikami załamania światła N_e oraz N_o dla odpowiednio konfiguracji ρ_0 i $\rho_{pi/2}$ [26], taki sposób pomiaru umożliwia pełne scharakteryzowanie anizotropowych parametrów optycznych ma-

2.3. Interpretacja wyników eksperymentalnych

teriału.

W prezentowanej pracy badane są materiały anizotropowe, jednoosiowe optycznie, z osią optyczną równoległą do powierzchni próbki. Po podstawieniu do równań 2.22, 2.23 wielkości $\varepsilon_o = N_o^2$ oraz $\varepsilon_e = N_e^2$ zgodnie z ilustracjami pokazanymi na rysunkach 2.9a i 2.9b oraz $N_o = 1$, współczynniki r_{pp} , r_{ss} przyjmują postać:

– dla konfiguracji ρ_0 :

$$r_{pp} = \frac{\sqrt{\varepsilon_e}\sqrt{\varepsilon_o}\cos\theta_0 - \sqrt{\varepsilon_o - \sin^2\theta_0}}{\sqrt{\varepsilon_e}\sqrt{\varepsilon_o}\cos\theta_0 + \sqrt{N_o^2 - \sin^2\theta_0}} \quad r_{ss} = \frac{\cos\theta_0 - \sqrt{\varepsilon_o - \sin^2\theta_0}}{\cos\theta_0 + \sqrt{\varepsilon_o - \sin^2\theta_0}} \quad (2.24)$$

– dla konfiguracji $\rho_{\pi/2}$:

$$r_{pp} = \frac{\varepsilon_o \cos\theta_0 - \sqrt{\varepsilon_e - \sin^2\theta_0}}{\varepsilon_o \cos\theta_0 + \sqrt{\varepsilon_e - \sin^2\theta_0}} \quad r_{ss} = \frac{\cos\theta_0 - \sqrt{\varepsilon_e - \sin^2\theta_0}}{\cos\theta_0 + \sqrt{\varepsilon_e - \sin^2\theta_0}} \quad (2.25)$$

Wyznaczenie zespolonych funkcji dielektrycznych $\varepsilon_o(E)$, $\varepsilon_e(E)$ dla odpowiednio promienia światła o współczynniku załamania N_o , N_e sprowadza się więc do zamodelowania odpowiedzi optycznej w modelu optycznym reprezentującym próbkę pomiarową zgodnie z zależnościami 2.24 oraz 2.25 dla dwóch symetrycznych orientacji pomiarowych, oraz jednoczesnym dopasowaniu tak uzyskanych krzywych modelowych do danych eksperymentalnych.

3. Synchrotronowy VUV system spektroskopii elipsometrycznej

Pierwsza próba zastosowania pomiarów elipsometrycznych w zakresie widmowym nadfioletu próżniowego i dalekiego nadfioletu VUV została zaprezentowana w roku 1970 [27]. W pomiarach tych wykorzystano źródło promieniowania synchrotronowego DESY (niem. *Deutsches Elektron-Synchrotron*) w Hamburgu, Niemcy. W późniejszym czasie, idea pomiarów elipsometrycznych w obszarze VUV pozostawała martwa aż do połowy lat 80-tych XX wieku, kiedy to rozpoczęto prace nad VUV systemem elipsometrycznym pracującym z wykorzystaniem źródła promieniowania synchrotronowego BESSY I (ang. *Berlin Electron Storage Ring for Synchrotron Radiation*) w Berlinie [28,29]. Od tego czasu, system ten był sukcesywnie ulepszany i z powodzeniem stosowany w obszarze charakteryzacji własności optycznych szeregu kluczowych technologicznie i naukowo materiałów. Pomimo rozpowszechnienia w ostatnich latach komercyjnie dostępnych systemów elipsometrycznych na zakres VUV motywowanych koniecznością badań nad materiałami dla procesów fotolitografii, jak również pracami nad nowej generacji systemem elipsometrycznym na zakres VUV prowadzonymi w Institute for Analytical Sciences (Leibniz-Institut für Analytische Wissenschaften – ISAS – e.V., Berlin, Niemcy) oraz zakres XUV (Physikalisch-Technische Bundesanstalt – PTB, Berlin, Niemcy), omawiany system wciąż pozostaje jedynym w pełni funkcjonalnym urządzeniem oferującym możliwość pomiaru elipsometrycznego w zakresie energii fotonu $E > 9\text{ eV}$.

Obecnie, wspomniany system elipsometryczny wykorzystuje źródło promieniowania synchrotronowego BESSY II, następcy BESSY I. Właścicielem urządzenia jest Leibniz-Institut für Analytische Wissenschaften – ISAS – e.V., Berlin, Niemcy. Implementacja pomiarów elipsometrycznych w obszarze $E > 10\text{ eV}$ jest generalnie nietrywialnym zadaniem. Podstawowe trudności związane są z zapewnieniem odpowiednich warunków dla eksperymentu elipsometrycznego, takich jak wysoki stopień polaryzacji światła czy chociażby stabilność mechaniczna całego układu pomiarowego. To, w połączeniu z brakiem odpowiednich polaryzatorów krystalicznych przezroczystych w tym zakresie widmowym, stosowaniem promieniowania synchrotronowego i koniecznością zamknięcia układu pomiarowego w ultrawysokiej próżni, wyjaśnia relatywnie wysoki stopień zaawansowania omawianego systemu elipsometrycznego.

3. Synchrotronowy VUV system spektroskopii elipsometrycznej

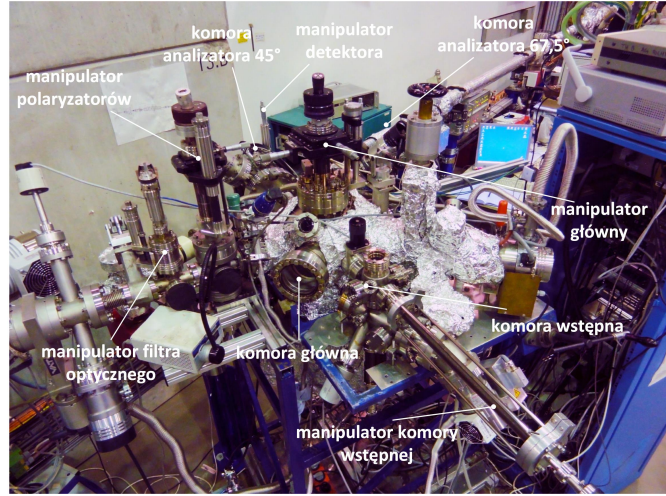
W tym miejscu pracy przedstawiony jest obecny stan rozwoju synchrotronowego VUV systemu elipsometrycznego: jego ogólna budowa, sposób polaryzacji sondującego światła oraz detekcji i akwizycji sygnałów pomiarowych, uzupełniony o opis modyfikacji przeprowadzonych w ostatnim czasie. W dalszej kolejności opisany jest proces instalacji i kalibracji systemu elipsometrycznego na linii monochromatora BESSY II, celem przeprowadzenia badań własności optycznych i strukturalnych szeregu wybranych materiałów optoelektronicznych, których wyniki prezentowane są w dalszej części pracy. Wyjątkowość prezentowanego systemu elipsometrycznego wynika nie tylko z jego szerokiego zakresu pomiarowego, lecz również związana jest z unikalnymi cechami promieniowania synchrotronowego, takimi jak jasność i światłość przewyższającą o wiele rzędów wielkości wszelkie inne źródła światła, czy też wysoka kolimacja i niska emitancja wiązki synchrotronowej.

3.1. Budowa ogólna

Widok ogólny oraz szkic budowy zasadniczej części synchrotronowego VUV systemu spektroskopii elipsometrycznej, wraz z jego podstawowymi komponentami, pokazane są odpowiednio na rysunkach 3.1 oraz 3.2. W komercyjnych VUV elipsometrach, celem uniknięcia absorpcji przez tlen promieniowania o energii fotonu $E > 6$ eV, pomiary przeprowadzane są w atmosferze gazów szlachetnych: argonu lub azotu, które to umożliwiają przesunięcie linii absorpcyjnych otoczenia w stronę wyższych energii. Jednakże, przy pomiarach w zakresie $E > 10$ eV i dodatkowo z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego, niezbędne jest umieszczenie układu pomiarowego w ultrawysokiej próżni. W związku z tym, system podzielony jest na kilka, osobno pompowanych sekcji oddzielonych od siebie aperturą nieprzekraczającą 4 mm.

Wchodzące promieniowanie synchrotronowe przechodzi w pierwszej kolejności przez dwie niewielkie komory: pierwszą zawierającą opcjonalny filtr optyczny dla pomiarów w zakresie $E < 5$ eV oraz przesłone umożliwiającą pomiar prądu ciemnego detektora; oraz drugą, w której umieszczone są polaryzatory. Następnie, wiązka promieniowania odbija się od powierzchni próbki pomiarowej umieszczonej w komorze głównej i przechodzi do komory analizatora. Zespół pomp rotacyjnych, turbomolekularnych oraz pompa jonowa używana dla pomiarów niskotemperaturowych, umożliwiają osiągnięcie próżni rzędu 10^{-9} – 10^{-10} mbar w głównej komorze (10^{-11} – 10^{-12} mbar w przypadku pomiarów niskotemperaturowych). Dodatkowo, system wyposażony jest w komorę wstępną, pozwalającą na wcześniejsze przygotowanie do trzech próbek pomiarowych i ich transfer do głównej komory przez zawór oddzielający przy użyciu odpowiedniego manipulatora. Całość umieszczona jest na metalowym stelażu, który pozwala na obrót całej zasadniczej części systemu w osi wiązki promieniowania. Dzięki temu, możliwy jest obrót płaszczyzny polaryzacji

3.1. Budowa ogólna



Rysunek 3.1.: Widok ogólny od strony komory wstępnej głównej części VUV systemu spektroskopii elipsometrycznej z zainstalowanym manipulatorem dla pomiarów wysokotemperaturowych

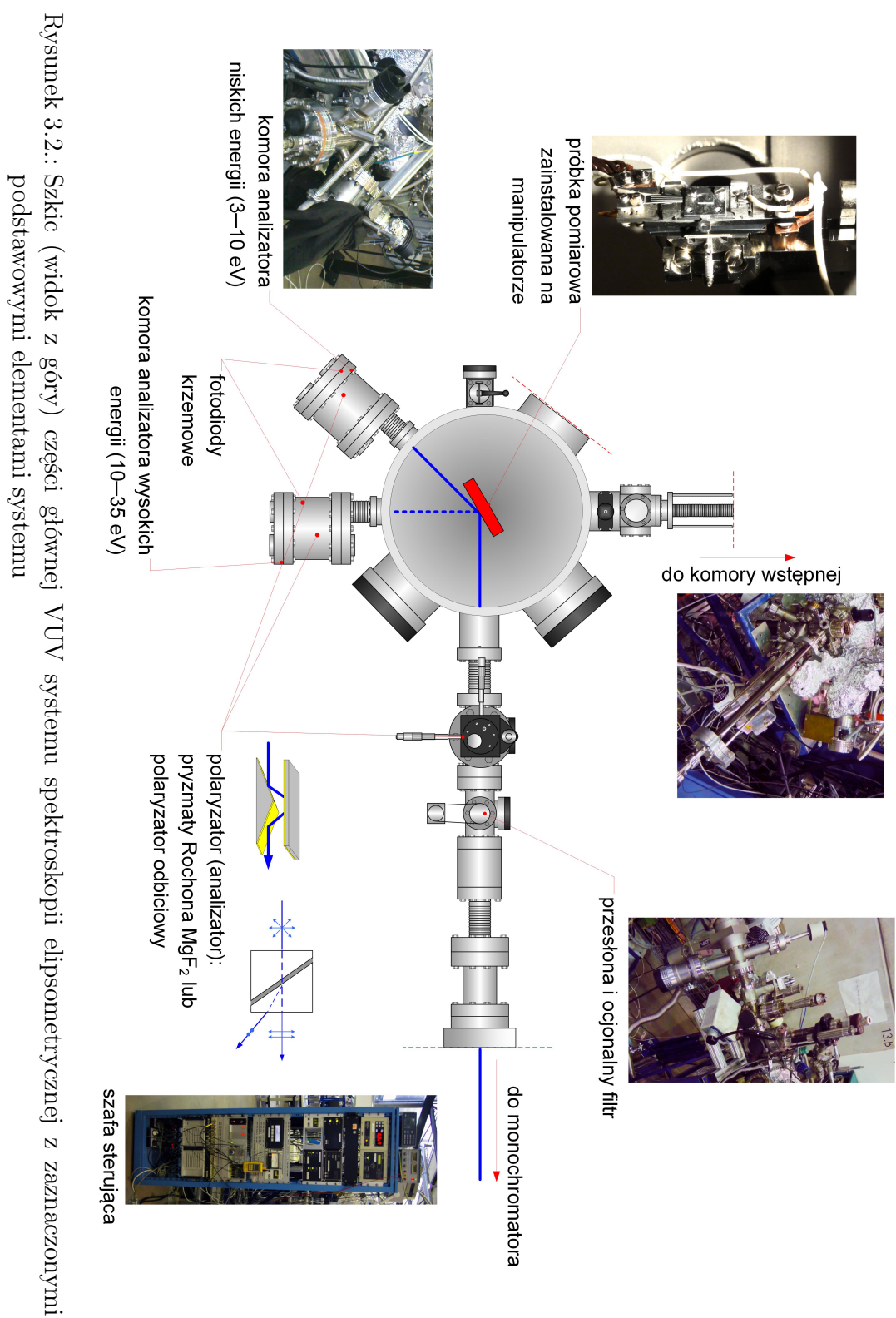
sondującego promieniowania w odniesieniu do płaszczyzny padania. Istotny jest fakt, że w przeciwieństwie do komercyjnych urządzeń, w systemie nie wykorzystywane są żadne dodatkowe lustra lub soczewki w torze optycznym mogące wpłynąć na stan polaryzacji światła i tym samym na wyniki pomiarowe. Modułowa budowa systemu umożliwia ponadto jego sukcesywne modyfikacje.

Jak przedstawiono w rozdziale 2, elipsometria generalnie mierzy stosunek (r_p/r_s) współczynników odbicia światła dla odpowiednio p - oraz s -polaryzacji światła. Celem uzyskania maksymalnej czułości pomiarowej, pomiary elipsometryczne najkorzystniej jest wykonywać przy kącie padania sondującego światła równym kątowi Brewstera θ_B , przy którym różnica pomiędzy r_p i r_s jest maksymalna [1]:

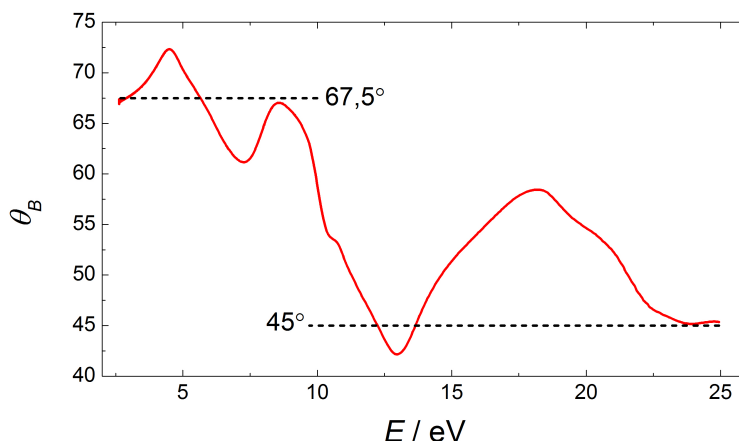
$$\tan \theta_B = \frac{n_1}{n_0} \quad (3.1)$$

gdzie n_0 , n_1 są współczynnikami załamania światła odpowiednio otoczenia i materiału. Jak wynika z równania 3.1, wielkość θ_B ma charakter dyspersyjny, co oznacza, że jej wartość zmienia się wraz długością fali padającego światła. W związku z tym, aby uzyskać optymalne warunki pomiarowe, komercyjnie dostępne urządzenia zwykle umożliwiają pomiary przy kilku wybranych kątach padania światła. Niestety, opisywany system elipsometryczny nie pozwala na wybór dowolnego kąta padania światła. Biorąc pod uwagę, że wielkość θ_B dla typowych półprzewodników i dielektryków przyjmuje wartości zwykle w przedziale około 60° – 70° oraz w okolicy 45° dla zakresu widmowego odpowiednio $E < 10\text{ eV}$ i $E > 10\text{ eV}$, oraz uwzględniając kryterium stabilności mechanicznej całego systemu, jako kompro-

3. Synchrotronowy VUV system spektroskopii elipsometrycznej



Rysunek 3.2.: Szkic (widok z góry) części głównej VUV systemu spektroskopii elipsometrycznej z zaznaczonymi podstawowymi elementami systemu



Rysunek 3.3.: Obliczona zależność kąta Brewstera θ_B dla $\text{Sr}_{61}\text{Ba}_{39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (kierunek polaryzacji promienia nadzwyczajnego światła, dane do obliczeń z rozdziału 4.2) Odpowiednie zależności dla innych materiałów badanych w pracy mają podobny charakter

misowe wybrano kąty padania światła $\theta_0 = 67,5^\circ$ ($E < 10 \text{ eV}$) oraz $\theta_0 = 45^\circ$ ($E > 10 \text{ eV}$). Pomiar dla dwóch różnych θ_0 możliwy jest dzięki dwóm osobnym komorom analizatora dla zakresów odpowiednio $E < 10 \text{ eV}$ oraz $E > 10 \text{ eV}$. Przykładowa zależność widmowa kąta Brewstera θ_B w zakresie $E = 3\text{--}25 \text{ eV}$ pokazana została na rysunku 3.3 dla materiału grupy $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, dla którego wyniki badań będą prezentowane w dalszej części pracy. Rysunek ten pokazuje, że pomiar pod wymienionymi kątami padania światła zapewnia dobre ze względu na czułość warunki pomiaru również dla materiałów badanych w tej pracy.

3.2. Pomiary temperaturowe

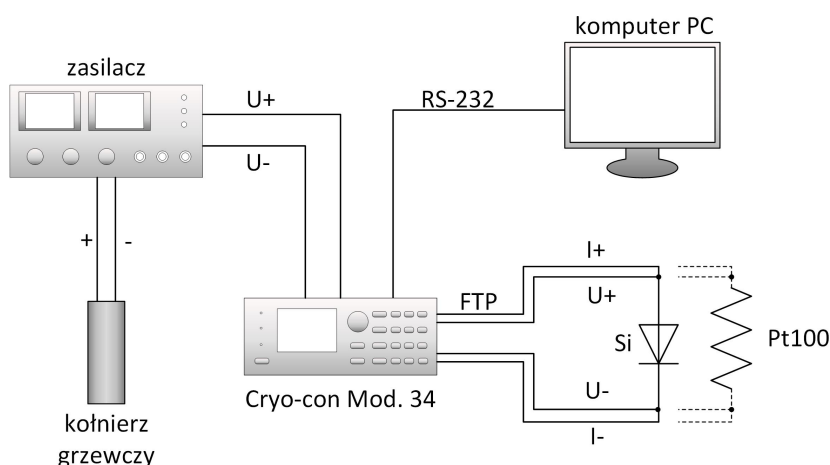
Synchrotronowy VUV system spektroskopii elipsometrycznej umożliwia pomiary temperaturowe w zakresie od temperatur helowych, przez azotowe, aż do około 1100 K. Próbka pomiarowa mocowana jest do stalowej lub molibdenowej (w przypadku pomiarów wysokotemperaturowych) blaszki, umożliwiającej umieszczenie jej na manipulatorze za pośrednictwem ramienia manipulacyjnego. Wcześniej stosowane były dwa manipulatory: (1) umożliwiający pomiary wysokotemperaturowe; (2) wyposażony w kriostat przepływowy dla pomiarów niskotemperaturowych w temperaturach ciekłego azotu LN_2 oraz ciekłego helu LHe . Wiązało się to z koniecznością zamian manipulatorów w przypadku potrzeby pomiarów tak w wysokich, jak i niskich temperaturach. Proces taki powodował kilkudniową przerwę

3. Synchrotronowy VUV system spektroskopii elipsometrycznej

i tym samym utratę cennego czasu pomiarowego na synchrotronie ze względu na konieczność odpompowania głównej komory systemu po każdorazowej zmianie manipulatora. Problem ten został rozwiązany poprzez zastąpienie obu manipulatorów jednym, właściwym dla pomiarów wysoko- i niskotemperaturowych. Grzanie realizowane jest poprzez przepływ prądu o natężeniu do 2 A przez miedziany kołnierz umieszczony w pobliżu próbki pomiarowej. Dla pomiarów niskotemperaturowych stosowany jest kriostat przepływowy, który pozwala osiągnąć minimalną temperaturę około 6 K.

W przypadku grzania, pomiar temperatury realizowany jest przez czujnik rezystancyjny Pt100 umiejscowiony bezpośrednio za próbką pomiarową. W związku z niewystarczającym zakresem pomiarowym czujnika Pt100, dla niskich temperatur stosowana jest spolaryzowana zaporowo półprzewodnikowa dioda krzemowa. Do odczytu i częściowej regulacji temperatury zaproponowany został układ pokazany na rysunku 3.4. W układzie tym wykorzystuje się kontroler Cryo-con Model 34 z wbudowanym regulatorem PID [30]. Celem eliminacji wpływu rezystancji przewodów, do pomiaru rezystancji czujnika temperatury, tak w przypadku Pt100, jak i diody krzemowej, wykorzystuje się metodę czteroprzewodową. Czujniki podłączone są do regulatora temperatury za pośrednictwem skrętki ekranowanej i złącza DB9. Kalibracja czujnika półprzewodnikowego oraz nastawy regulatora PID wykonano zgodnie z instrukcją użytkownika urządzenia [30].

Regulacja temperatury odbywa się za pośrednictwem wyjścia analogowego regulatora połączonego z napięciowym portem sterującym zasilacza kołnierza grzewczego. Do odczytu i archiwizacji temperatury oraz konfiguracji regulatora przygotowany został zestaw instrukcji sterujących za pośrednictwem dedykowanego terminala. W tym samym układzie realizowana jest również regulacja niskich tem-



Rysunek 3.4.: Schemat blokowy układu odczytu i regulacji temperatury

peratur (grzanie przeciw chłodzeniu). Jak wspomniano, ze względu na stosowanie niewystarczająco wydajnego zasilacza, możliwa jest jedynie częściowa regulacja. W przypadku niskich temperatur, konieczna staje się również manualna korekta wielkości przepływu ciekłego helu (azotu), gdy dla uzyskania wysokich temperatur niezbędne jest zastąpienie zasilacza innym, bardziej wydajnym i niestety nie posiadającym możliwości zdalnego sterowania.

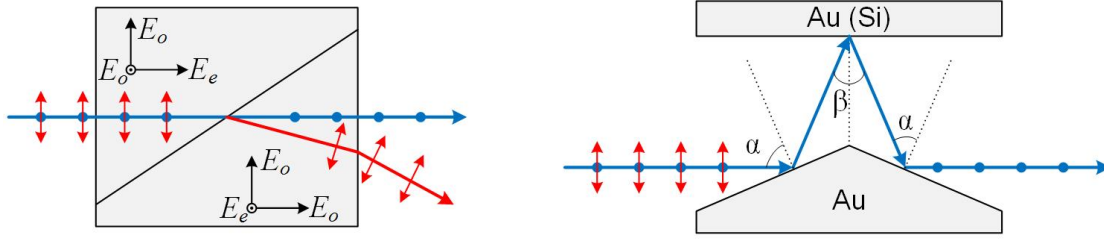
3.3. Polaryzacja promieniowania synchrotronowego

Polaryzacja sondującego światła jest kluczowym zagadnieniem dla techniki spektroskopii elipsometrycznej. Do przeprowadzenia klasycznych pomiarów elipsometrycznych, niezbędne jest w pełni spolaryzowane światło i, co więcej, o znanym stanie polaryzacji. Promieniowanie synchrotronowe jest już w swej naturze wysoce spolaryzowane. Jednakże, aby osiągnąć jeszcze wyższy stopień oraz w pełni kontrolować stan polaryzacji promieniowania synchrotronowego, w VUV systemie spektroskopii elipsometrycznej stosowane są dodatkowe polaryzatory w torze optycznym.

W zakresie spektralnym $E < 10$ eV wykorzystywany jest polaryzator postaci pryzmatów Rochona wykonanych z dwójłomnego optycznie fluorku magnezu MgF_2 . Konstrukcja i idea funkcjonowania takiego polaryzatora pokazana jest na rysunku 3.5. Polaryzator ten składa się z dwóch pryzmatów, których osie optyczne są do siebie prostopadłe. Fala światła, której kierunek oscylacji leży w płaszczyźnie kartki (E_o) przechodzi przez oba pryzmaty bez jakichkolwiek zniekształceń ze względu na takie same współczynniki załamania światła n_o obu pryzmatów dla takiego promienia. Natomiast dla promienia światła o kierunku oscylacji prostopadłej do płaszczyzny kartki, współczynniki załamania światła obu pryzmatów są różne ($n_o \neq n_e$). W związku z tym, promień taki ulega załamaniu. Jako wynikowe otrzymuje się dwie fale świetlne o polaryzacji liniowej równoległej i prostopadłej do płaszczyzny kartki, podczas gdy pozostałe składowe światła o innych polaryzacjach są tłumione. Stosowanie opisanego polaryzatora umożliwia osiągnięcie stopnia polaryzacji o wartości 99,998 % [25]. Achromatyczność, brak aktywności optycznej oraz wysoki stopień transmisji (typowo powyżej 70 %) czynią MgF_2 najlepszym materiałem dla polaryzatorów tego typu.

Polaryzator Rochona może być stosowany jedynie w obszarze widmowym do $E = 10$ eV. Powyżej tego zakresu, polaryzator ten staje się nieprzezroczysty. Górny zakres stosowalności opisywanego polaryzatora ściśle związany jest jakością optyczną materiału. Pojawiające się z czasem defekty w wyniku wystawienia polaryzatora na szczątkowe promieniowanie synchrotronowe o wysokich energiach po-

3. Synchrotronowy VUV system spektroskopii elipsometrycznej



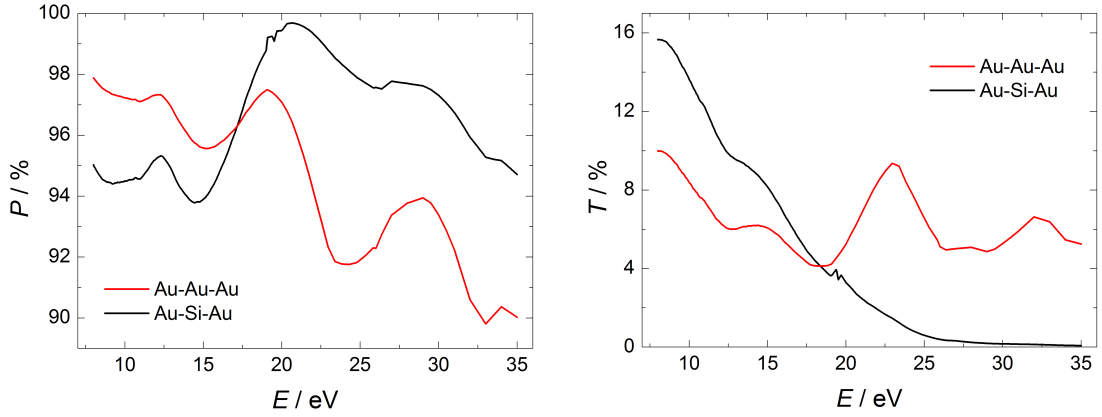
Rysunek 3.5.: Ilustracja budowy i idei funkcjonowania polaryzatora postaci pryzmatów Rochona (z lewej) oraz polaryzatora wykorzystującego potrójne odbicie światła (z prawej)

woduje stopniową degradację struktury polaryzatora i zawężenie zakresu roboczego. Generalnie, nie istnieją polaryzatory krystaliczne przezroczyste dla $E > 10$ eV. Ze względu na to, w zakresie tym podczas eksperymentów z wykorzystaniem źródła promieniowania BESSY I wykorzystywana była naturalna polaryzacja promieniowania synchrotronowego, której stopień sięgał 99 %. Jednakże, eksperymenty prowadzone na BESSY II szybko zmusiły do stawienia czoła problemowi niewystarczającego stopnia i fluktuacji stanu polaryzacji promieniowania synchrotronowego BESSY II [25]. W związku z powyższym, w zakresie $E > 10$ eV stosowane są polaryzatory odbiciowe.

W polaryzatorach odbiciowych, polaryzacja osiągana jest dzięki odbiciu fali światła pod kątem równym kątowi Brewstera θ_B [10]. W polaryzatorach tego typu, z powodu wysokiego współczynnika odbicia, stosowane są najczęściej metale. Ze względu na niewystarczający stopień polaryzacji po jednym odbiciu, zwykle wykorzystuje się wielokrotne kolejne odbicia. To jednakże wiąże się ze stopniowym zmniejszaniem natężenia światła. Jako kompromis pomiędzy wysokim stopniem polaryzacji a zadawalającym stopniem transmisji, w zakresie $E > 10$ eV stosowane są polaryzatory wykorzystujące potrójne odbicie światła [31]. Polaryzator tego typu pokazany jest na rysunku 3.5. Początkowo stosowany był polaryzator wykorzystujący potrójne odbicie światła od warstw Au pod kątami $\alpha - \beta - \alpha$ odpowiednio $67,5^\circ - 45^\circ - 67,5^\circ$ w całym zakresie $E = 10-35$ eV. Obliczony stopień polaryzacji oraz transmisji takiego polaryzatora pokazany jest na rysunku 3.6. Ze względu na wyższy stopień transmisji w stosunku do polaryzatora Au-Au-Au, w ostatnim czasie w zakresie $E \approx 8-18$ eV wykorzystywany jest polaryzator Au-Si-Au ($60^\circ - 30^\circ - 60^\circ$).

W związku z powyższym, pomiary w całym dostępnym zakresie widmowym sprowadzają się do wykorzystania trzech zestawów polaryzatorów (analyzerów): pryzmatów Rochona i polaryzatorów odbiciowych Au-Si-Au oraz Au-Au-Au dla zakresów widmowych odpowiednio 3–10 eV; 8–20 eV; 18–35 eV. Zgodnie z pracą [33], dla kąta padania światła $\theta_0 = 68^\circ$ optymalnym jest wybór kąta polaryzacji χ

3.4. Detekcja i przetwarzanie sygnału pomiarowego



Rysunek 3.6.: Obliczony stopień polaryzacji P (panel lewy) oraz stopień transmisji T (panel prawy) polaryzatora odbiciowego Au-Au-Au oraz Au-Si-Au w zakresie energii fotonu $E = 8\text{--}35\text{ eV}$ (dane do obliczeń na podstawie [32])

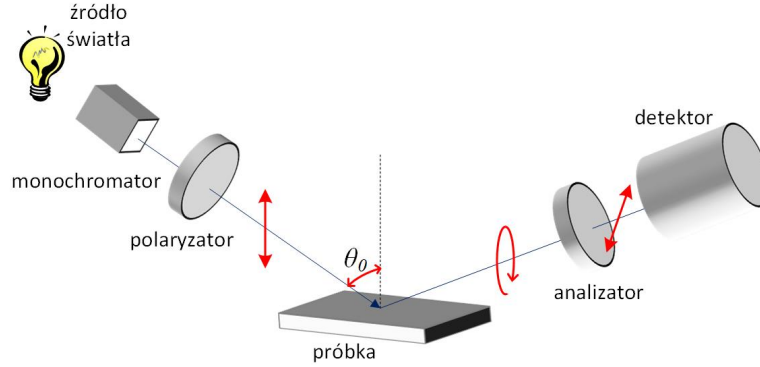
(rysunek 2.1) równego 30° . W związku z tym, że wybór χ w opisywanym systemie osiąga się poprzez obrót głównej komory systemu w osi wiązki światła, biorąc pod uwagę kryterium stabilności mechanicznej, pomiary wykonywane są zwykle dla $\chi = 20^\circ$.

3.4. Detekcja i przetwarzanie sygnału pomiarowego

Spektroskopowe pomiary elipsometryczne realizowane są w kilku różnych konfiguracjach urządzeń pomiarowych [1, 7]. Opisywany tutaj synchrotronowy VUV system elipsometryczny pracuje w tzw. konfiguracji z obracającym analizatorem (ang. *rotating-analyzer ellipsometry* – RAE). Idea funkcjonowania takiego układu zilustrowana jest na rysunku 3.7. W pierwszej kolejności, monochmatyzowane światło zostaje liniowo spolaryzowane przez polaryzator pod kątem χ w stosunku do płaszczyzny padania. Następnie, światło zostaje odbite od próbki pomiarowej pod kątem θ_0 . Obracający się ze stałą częstotliwością analizator „skanuje” elipsę stanu polaryzacji światła odbitego od próbki pomiarowej, przekształcając ją tym samym na zmodulowane natężenie światła I mierzone przez detektor D w funkcji kąta obrotu analizatora i czasu $A(t)$.

W przedstawianym systemie, polaryzator, pracujący teraz jako analizator (pryzmaty Rochona oraz polaryzatory odbiciowe dla odpowiednio $E < 10\text{ eV}$ oraz $E > 10\text{ eV}$), umieszczony jest wewnątrz obracającego się bębna, napędzanego

3. Synchrotronowy VUV system spektroskopii elipsometrycznej



Rysunek 3.7.: Idea elipsometru z obracającym się analizatorem: na badaną próbkę pada spolaryzowane światło, detektor mierzy zmodulowane natężenie światła po przejściu przez obracający się analizator "skanujący" elipsę polaryzacji światła po odbiciu od próbki

za pośrednictwem paska klinowego przez silnik prądu stałego ze stabilizowaną częstotliwością 4,25 Hz. Położenie katowe analizatora mierzone jest przez enkoder (1000 impulsów/obrot) umieszczony bezpośrednio na bębnie. Sygnał z enkodera wyzwala odczyt za pośrednictwem przetwornika analogowo-cyfrowego z detektora umieszczonego za analizatorem. Odczyt dokonywany jest z częstotliwością $N = 50/\text{cykl optyczny}$. Początek jednego cyklu pomiarowego (jednego obrotu analizatora) sygnalizowany jest przez tzw. wyjście Z_0 enkodera. Zaznaczyć należy, że w związku z symetrią elipsy stanu polaryzacji światła, jeden mechaniczny obrót analizatora odpowiada dwóm cyklom optycznym M . W związku z tym, podczas jednego pełnego obrotu analizatora gromadzonych jest $2N$ punktów pomiarowych.

Celem polepszenia współczynnika sygnał/szum, w jednym punkcie pomiarowym gromadzone są dane z kilku cykli optycznych M (zwykle $2M$ mieści się w przedziale od 3 do 5). Uzyskiwane dla kilku cykli optycznych wartości natężenia promieniowania na detektorze I_q ($q = 1, 2, \dots, NM$), gdzie $q = n + (m-1)N$; $m = 1, \dots, M$, uśredniane są zgodnie z zależnością [7]:

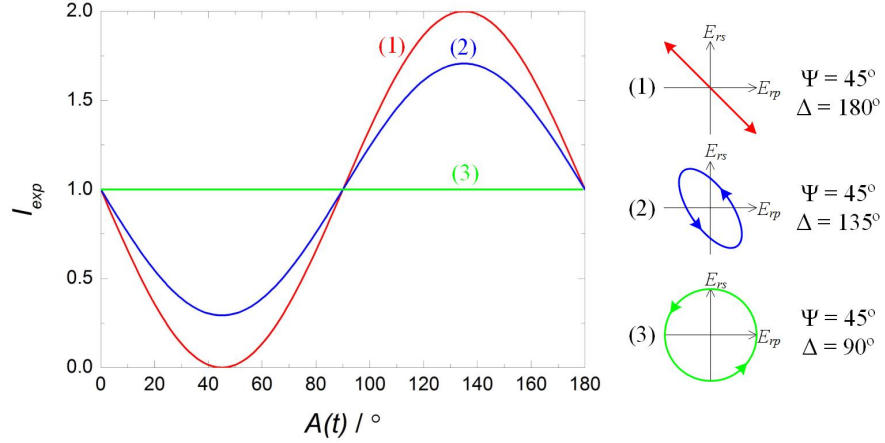
$$\langle I_n \rangle = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M I_{n+(m-1)N} \quad (n = 1, 2, 3, \dots, N) \quad (3.2)$$

W wyniku, dla każdego pomiarowego punktu spektralnego otrzymuje się zestaw N wartości uśrednionych na M cykli optycznych, które w funkcji kąta obrotu analizatora $A'(t)$ opisać można zależnością:

$$I_{exp}[A'(t)] = I'_0 + C'_2 \cos 2A'(t) + S'_2 \sin 2A'(t) \quad (3.3)$$

gdzie I'_0 (składowa stała proporcjonalna do natężenia promieniowania mierzonego przez detektor) oraz C'_2 , S'_2 są współczynnikami Fouriera. W związku ze wspo-

3.4. Detekcja i przetwarzanie sygnału pomiarowego



Rysunek 3.8.: Przykładowe zależności znormalizowanego natężenia światła na detektorze I_{exp} w funkcji kąta obrotu analizatora $A(t)$ dla trzech podstawowych stanów polaryzacji światła: (1) liniowej; (2) eliptycznej; (3) kołowej

mnianą symetrią elipsy stanu polaryzacji światła, C'_2 , S'_2 są współczynnikami drugich harmonicznych. Równanie 3.3 po znormalizowaniu współczynników Fouriera przyjmuje postać:

$$I_{exp}[A'(t)] = I'_0[1 + c'_2 \cos 2A'(t) + s'_2 \sin 2A'(t)] \quad (3.4)$$

gdzie $c'_2 = C'_2/I'_0$, $s'_2 = S'_2/I'_0$. W powyższych równaniach, przy oznaczaniu odpowiednich współczynników Fouriera używany jest symbol apostrofu dla podkreślenia, że są to rzeczywiste wartości eksperymentalne odbiegające od teoretycznych, ze względu na nieidealności w torze elektronicznej detekcji sygnału pomiarowego (rozdział 3.6). $A'(t)$ z kolei jest rzeczywistym kątem obrotu analizatora mierzonym w odniesieniu do płaszczyzny padania światła $A'(t) = \omega t - A_s$, gdzie A_s reprezentuje odchylenie od wartości teoretycznej. Celem wyznaczenia teoretycznych wartości I_0 , c_2 , s_2 , $A(t)$ konieczna jest procedura kalibracji systemu, która to opisana jest w kolejnym podrozdziale pracy.

Znormalizowane współczynniki Fouriera w równaniu 3.4 wyznaczyć można z wykorzystaniem procedury szczegółowo przedstawionej chociażby w podręczniku Fujiwary [1]. Te z kolei związane są z parametrami elipsometrycznymi Ψ , Δ poprzez znane zależności [34]:

$$c_2 = \frac{\tan^2 \Psi - \tan^2 \chi}{\tan^2 \Psi + \tan^2 \chi} \quad s_2 = \frac{2 \tan \Psi \cos \Delta \tan \chi}{\tan^2 \Psi + \tan^2 \chi} \quad (3.5)$$

3. Synchrotronowy VUV system spektroskopii elipsometrycznej

Odpowiednio przekształcając równanie 3.5 otrzymuje się:

$$\tan \Psi = \sqrt{\frac{1+c_2}{1-c_2}} |\tan \chi| \quad \cos \Delta = \frac{s_2}{\sqrt{1-c_2^2}} \quad (3.6)$$

W opisywanym systemie, jako detektory stosowane są półprzewodnikowe fotodiody krzemowe, po jednej dla zakresów pomiarowych odpowiednio $E < 10$ eV oraz $E > 10$ eV. Podstawową zaletą wykorzystania fotodiody krzemowej dla opisywanej aplikacji jest, obok niewysokiego kosztu, wysoka liniowość, niezależność od stanu polaryzacji światła oraz możliwość instalacji w ultra-wysokiej próżni. Pewną niedogodnością detektora postaci fotodiody krzemowej jest natomiast pułapkovanie nośników ładunku w warstwie SiO_2 , prowadzące do całkowitej utraty funkcjonalności, jeżeli detektor wystawiony zostanie na działanie synchrotronowego promieniowania wysokoenergetycznego (przykładowo podczas oświetlenia promieniowaniem rzędu zerowego monochromatora). Aby tego unikać, detektor umieszczony jest na liniowym manipulatorze umożliwiającym jego usunięcie z toru optycznego w kierunku prostopadłym podczas, przykładowo, pozycjonowania próbki pomiarowej (rozdział 3.6).

Przy przetwarzaniu sygnału pomiarowego, pod uwagę brany jest również wpływ światła otoczenia oraz prądu ciemnego detektora na składową stałą I_0 promieniowania mierzonego przez detektor. Pomimo przeprowadzania pomiarów w ciemności przy zakrytych wszystkich oknach optycznych, szczątkowe, niespolaryzowane światło otoczenia docierające do detektora może istotnie wpłynąć na precyzję uzyskiwanych wyników pomiarowych, szczególnie przy względnie niskim natężeniu światła mierzonego przez detektor (niski współczynnik odbicia próbki pomiarowej, graniczny obszar stosowalności polaryzatorów itp.). Dzięki zainstalowanej w torze optycznym komputerowo sterowanej przesłony, obok danych pomiarowych gromadzonych przy otwartej przesłonie $\langle I_n \rangle$, mierzony jest również zestaw danych przy przesłonie zamkniętej $\langle S_n \rangle$, ($n = 1, \dots, N$). Korekcja odbywa się poprzez odjęcie od $\langle I_n \rangle$ danych $\langle S_n \rangle$ gromadzonych w każdym punkcie spektralnym.

Pomiar elipsometryczny i przetwarzanie danych pomiarowych z wykorzystaniem urządzenia w układzie RAE sprowadza się więc do następujących kroków:

- (1) zgromadzenia N uśrednionych na M cykli optycznych danych natężenia światła $\langle I_n \rangle$ zmierzonych na detektorze umieszczonym za obracającym się analizatorem;
- (2) zgromadzenia N danych natężenia światła uśrednionych na typowo $M/10$ cykli optycznych natężenia światła przy zamkniętej przesłonie $\langle S_n \rangle$;
- (3) wyznaczenia eksperymentalnych, znormalizowanych współczynników Fouriera c'_2, s'_2 na podstawie różnicy $\langle I_n \rangle - \langle S_n \rangle$;

3.5. Instalacja systemu na linii eksperymentalnej BESSY II

- (4) korekty wartości c'_2 , s'_2 dzięki dostępnym danym kalibracyjnym urządzenia i obliczenia parametrów elipsometrycznych Ψ, Δ z równań 3.6

Kroki (1)–(3) wykonywane są automatycznie poprzez dedykowaną aplikację sterującą urządzeniem. Dla realizacji kroku (4) przygotowany został dedykowany zestaw skryptów w języku Origin C automatyzujących przetwarzanie danych pomiarowych.

3.5. Instalacja systemu na linii eksperymentalnej BESSY II

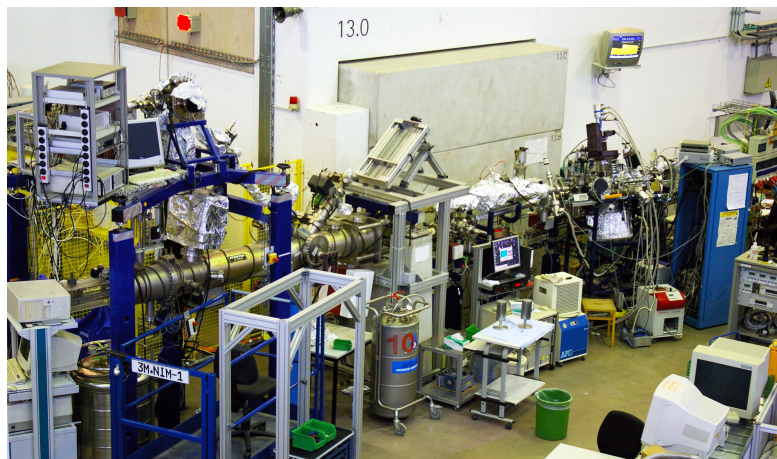
Jak wspomniano wcześniej, opisywany VUV system spektroskopii elipsometrycznej wykorzystuje źródło promieniowania synchrotronowego BESSY II w Berlinie. Instalacja systemu na linii eksperymentalnej synchrotronu elektronowego jest w ogólności nietrywialnym zadaniem, wymagającym spełnienia szczególnych wymagań dla ultrawysokiej próżni, wysokiej mechanicznej stabilności systemu, precyzyjnego pozycjonowania toru optycznego i kalibracji układu pomiarowego.

System elipsometryczny dołączany jest bezpośrednio do synchrotronowej linii eksperymentalnej – brak okien w torze optycznym mogących wpłynąć na stan polaryzacji światła stanowi o istotnej zalecie całego systemu. Opisana wcześniej modułowa budowa systemu oraz łączenie poszczególnych elementów za pomocą flansz próżniowych i częściowo kołnierzy o regulowanych długościach, umożliwia precyzyjną regulację pozycji próbki pomiarowej względem punktu ogniskowej monochromatora. Ważnym etapem instalacji systemu na linii eksperymentalnej jest również precyzyjne dostrojenie osi obrotu głównej komory do linii promieniowania synchrotronowego tak, aby przy obrocie komory zmiana nie ulegała pozycja plamki promieniowania na próbce pomiarowej. Dokonuje się tego poprzez odpowiednią regulację metalowego stelaża, na którym umieszczony jest system, oraz obserwację promieniowania zerowego rzędu wychodzącego z monochromatora przy tzw. konfiguracji *straight through* (brak próbki pomiarowej w torze optycznym). Etap ten obejmuje również odpowiednie pozycjonowanie elementów toru optycznego, takich jak polaryzatory i ewentualne filtry optyczne, oraz wstępne pozycjonowanie komór analizatorów.

Dla wykonania pomiarów, system instalowany był na trzech różnych liniach eksperymentalnych BESSY II. Większość pomiarów wykonano na linii monochromatora 3m-NIM1 (ang. *normal incidence monochromator*, źródło promieniowania: magnes zakrzywiający) wykorzystującego siatkę dyfrakcyjną o stałej 600 rys/mm powlekaną Al/MgF₂ [35]. Monochromator ten umożliwia pomiary z rozdzielczością widmową daną zależnością:

$$\Delta E_{\mu eV} = 0.448 E_{eV}^2 \sqrt{S_{en[\mu m]}^2 + S_{ex[\mu m]}^2} \quad (3.7)$$

3. Synchrotronowy VUV system spektroskopii elipsometrycznej



Rysunek 3.9.: Widok ogólny na VUV system spektroskopii elipsometrycznej zainstalowany na linii monochromatora 3m-NIM1 synchrotronu BES-SYII

gdzie S_{en} oraz S_{ex} oznaczają odpowiednio szerokość szczeliny wejściowej i wyjściowej przy danej energii fotonu E . W pomiarach zwykle ustawiano wartość obu szczelin równą około $100\text{ }\mu\text{m}$, co daje rozdzielczość spektralną w przedziale około 1–6 meV dla zakresu energii fotonu odpowiednio $E = 4\text{--}10\text{ eV}$. System został zainstalowany w taki sposób, aby próbka pomiarowa znajdowała się w punkcie ogniskowej (74,5 cm od ostatniego zaworu linii eksperymentalnej [35]). W ten sposób, na próbce pomiarowej uzyskuje się wysoce skolimowane (dywergencja wiązki $8 \times 50\text{ mrad}$) promieniowanie synchrotronowe o wielkości plamki około $400 \times 50\text{ }\mu\text{m}$ [35]. Tak mała plamka sondującego promieniowania (w typowych urządzeniach komercyjnych rzędu $\sim 3 \times 5\text{ mm}$) umożliwia pomiary dla względnie niewielkich próbek pomiarowych.

Natężenie promieniowania synchrotronowego na przedstawionej wyżej linii eksperymentalnej jest jednakże zbyt małe dla pomiarów elipsometrycznych w zakresie widmowym powyżej energii fotonu 10 eV. Dlatego też, dla pomiarów w tym zakresie, system instalowany był również na linii monochromatora TGM4 (ang. *toroidal grating monochromator*) wyposażonego w siatkę dyfrakcyjną o stałej 2400 rys/mm powlekaną Pt [36]. Monochromator ten umożliwia pomiary w zakresie spektralnym $E = 7\text{--}32\text{ eV}$ z typową rozdzielczością ΔE około 50 meV dla $E = 20\text{ eV}$ (szerokości szczelin około $100\text{ }\mu\text{m}$), przy dywergencji wiązki promieniowania i wielkości plamki w punkcie ogniskowej odpowiednio $3 \times 4\text{ mrad}$ oraz $300 \times 100\text{ }\mu\text{m}$ [36]. Część pomiarów, w tym również wysokoenergetyczne, została wykonana ponadto na linii U125/2 (źródło światła: undulator kwaziperiodyczny) wyposażonej w monochromator 10m-NIM (300 rys/mm, powlekany Au) [37].

Istotnym problemem pomiarów z wykorzystaniem monochromatora siatkowe-

go jest znacząca, w pewnych zakresach widmowych, ilość promieniowania drugiego rzędu obecna w wiązce promieniowania wychodzącej z monochromatora. Aby ograniczyć wpływ promieniowania wyższych rzędów, w zakresie 3–5 eV stosowany jest filtr optyczny (Schott BG24A, 1 mm grubości), podczas gdy polaryzator MgF_2 funkcjonuje również jako filtr promieniowania wyższych rzędów w zakresie 5–10 eV (MgF_2 jest nieprzezroczysty dla $E > 10$ eV). Dla zakresu widmowego 10–12 eV stosowany był również bardzo cienki (100 μm) filtr LiF. Jednakże, ze względu na i tak już ogólnie stosunkowo niewielkie natężenie promieniowania wychodzącego z monochromatora w tym zakresie (rozdział 3.3), konieczna stała się rezygnacja z wymienionego filtra (dalsze osłabienie natężenia promieniowania). W związku z tym, problem obecności promieniowania drugiego rzędu w sondującej wiązce jest szczególnie istotny w zakresie widmowym około 10–14 eV, podczas gdy dla wyższych wartości energii fotonu, refleksyjność próbek pomiarowych generalnie wyraźnie maleje (przykładowo refleksyjność badanej w tej pracy próbki $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ jest około dwukrotnie mniejsza dla $E = 30$ eV w porównaniu do $E = 15$ eV [38]). Dzięki temu, próbka pomiarowa przy wyższych energiach fotonu sama w sobie funkcjonuje jako filtr promieniowania drugiego rzędu wychodzącego z monochromatora. Przedstawiany tutaj problem promieniowania wyższych rzędów zwykle objawia się pewnymi przesunięciami w zakresie 10–14 eV wartości bezwzględnych części rzeczywistych i urojonych zespolonych funkcji optycznych $\varepsilon(E) = \varepsilon_1(E) + i\varepsilon_2(E)$ i tym samym brakiem pełnej zgodności według Kramersa-Kroniga obu krzywych. Problem ten jest szerzej przedstawiony w rozdziale 4.1.

3.6. Kalibracja systemu i procedura pomiarowa

Dla przedstawianego VUV systemu elipsometrycznego wyróżnić można następujące kroki, zmierzające do wykonania widmowego pomiaru elipsometrycznego:

- (1) Przygotowanie próbki pomiarowej (przede wszystkim powierzchni poprzez chemiczne usunięcie ewentualnych zanieczyszczeń), odpowiednie umocowanie próbki na blaszce pomiarowej umożliwiającej jej ułożenie na manipulatorze oraz umieszczenie próbki w komorze wstępnej;
- (2) Odpompowanie komory wstępnej, umieszczenie próbki na manipulatorze głównym oraz precyzyjne pozycjonowanie próbki względem toru optycznego;
- (3) Przeprowadzenie procesu kalibracji elementów toru optycznego i wyznaczenie wielkości η charakteryzującej nieidealność układu elektronicznej detekcji sygnału pomiarowego;
- (4) Po wybraniu odpowiednich parametrów pomiaru (m. in. zakresu widmowego, rozdzielczości pomiaru, liczby obrotów analizatora i inne) w aplikacji

3. Synchrotronowy VUV system spektroskopii elipsometrycznej

sterującej, uruchomienie pomiaru.

Precyzyjne pozycjonowanie próbki pomiarowej jest kluczowym zagadnieniem dla prawidłowego pomiaru elipsometrycznego. W geometrii pomiaru elipsometrycznego, linie po których wędruje promieniowanie po stronie polaryzatora oraz analizatora tworzą płaszczyznę padania (rysunek 2.3). Celem procesu pozycjonowania jest umieszczenie próbki w punkcie przecięcia obu wirtualnych linii. W opisywanym systemie elipsometrycznym realizowane jest to dzięki możliwości precyzyjnej regulacji położenia próbki na manipulatorze głównym w osiach x , y , z (rysunek 2.3). Nowo zainstalowany manipulator pozwala ponadto na regulację kąta nachylenia próbki pomiarowej oraz obrót dookoła osi z . To ostatnie szczególnie ułatwia pomiary próbek anizotropowych (rozdział 2.3.4). Wstępne pozycjonowanie próbek wykonywane jest manualnie przy wykorzystaniu promieniowania rzędu zerowego (światło widzialne) wychodzącego z monochromatora. Proces ten obejmuje również precyzyjne ustalenie kąta padania promieniowania sondującego θ_0 oraz regulację położenia komory analizatora. Ostateczne pozycjonowanie przeprowadzane jest dla zadanych pomiarowych punktów spektralnych po umieszczeniu detektora w torze optycznym. Obserwowany jest sygnał z detektora I_{exp} rejestrowany w funkcji kąta obrotu analizatora $A(t)$. O odpowiednim pozycjonowaniu próbki pomiarowej (odbite światło pada na centralny punkt detektora) świadczy pokrywanie się krzywych zarejestrowanych dla poszczególnych cykli optycznych M oraz zerowe harmoniczne innych rzędów niż drugie c_2 , s_2 .

Celem procesu kalibracji systemu jest wyznaczenie odchylenia położenia osi głównych analizatora A_s i polaryzatora χ_s od wartości nominalnych oraz określenie wielkości η wpływu nieidealności w torze elektronicznej detekcji sygnału optycznego. Pomiar elipsometryczny zakłada znajomość kąta, jaki tworzą oś główna polaryzatora χ i analizatora A z płaszczyzną padania sondującego promieniowania definiującą tzw. kąt 0° . Przy pomiarze elipsometrycznym w układzie RAE, kąt χ jest stały i równy z góry założonej wartości (w przypadku opisywanego systemu $\chi = 20^\circ$). Jednakże, nawet stosunkowo niewielkie odchylenie rzeczywistego kąta $\chi' = \chi + \chi_s$ jaki tworzy oś główna polaryzatora z płaszczyzną padania sondującego promieniowania od wartości nominalnej χ istotnie wpływa na precyzję wyznaczenia parametrów elipsometrycznych Ψ, Δ . Dla układu RAE, wielkość A_s z kolei reprezentuje odchylenie osi głównej analizatora od pozycji 0° w której następuje rozpoczęcie próbkowania sygnału detektora $I_{exp} [A(t=0)]$, podczas gdy η określa wielkość tłumienia składowych harmonicznych sygnału c_2 , s_2 w stosunku do składowej stałej I_0 w wyniku zniekształceń powodowanych przez układ wzmacniacza sygnału pomiarowego ($\eta = 1$ w przypadku idealnego toru detekcji).

Równanie 3.4 opisujące sygnał mierzony przez detektor umieszczony za obracającym się analizatorem, po uwzględnieniu wielkości A_s oraz η , zapisać można

3.6. Kalibracja systemu i procedura pomiarowa

w następującej formie [5, 39]:

$$I[A(t)] = I_0 \left\{ 1 + \frac{1}{\eta} c_2 \cos 2[A(t) - A_s] + \frac{1}{\eta} s_2 \sin[A(t) - A_s] \right\} \quad (3.8)$$

Porównując równanie 3.8 z równaniem 3.4 oraz wykonując odpowiednie przekształcenia trygonometryczne, wartości teoretyczne znormalizowanych współczynników Fouriera c_2 , s_2 powiązać można z odpowiednimi wielkościami eksperymentalnymi c'_2 , s'_2 poprzez następującą zależność:

$$\begin{bmatrix} c'_2 \\ s'_2 \end{bmatrix} = \frac{1}{\eta} \begin{bmatrix} \cos 2A_s & -\sin 2A_s \\ \sin 2A_s & \cos 2A_s \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_2 \\ s_2 \end{bmatrix} \quad (3.9)$$

oraz odpowiednio przekształcając:

$$\begin{bmatrix} c_2 \\ s_2 \end{bmatrix} = \eta \begin{bmatrix} \cos 2A_s & \sin 2A_s \\ -\sin 2A_s & \cos 2A_s \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c'_2 \\ s'_2 \end{bmatrix} \quad (3.10)$$

Jak wynika z równania 3.10, konieczna jest korekcja zmierzonych wartości współczynników Fouriera c'_2 , s'_2 przy pomocy wielkości A_s oraz η celem uzyskania teoretycznych wielkości c_2 , s_2 , a następnie na ich podstawie poprawnych parametrów elipsometrycznych Ψ , Δ . Ponadto, precyzyjna wartość kąta polaryzacji światła χ jest niezbędna dla dalszego przetwarzania danych elipsometrycznych.

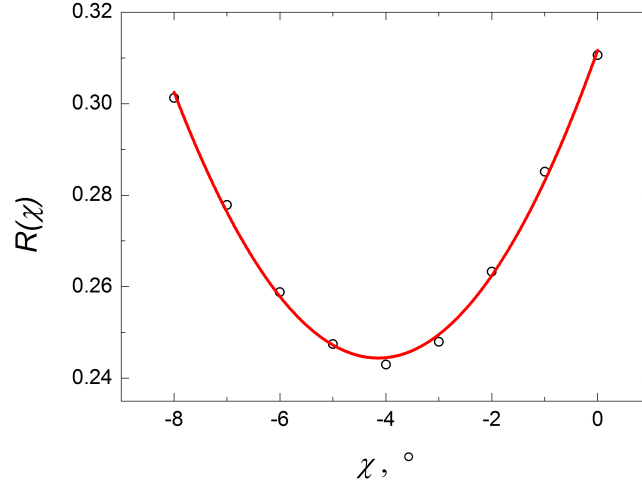
Dla opisywanego systemu wykorzystywana jest tzw. rezydualna metoda kalibracji (ang. *residual calibration method*) [5, 39, 40]. W metodzie tej wykorzystywany jest fakt, że jeżeli próbka pomiarowa zostanie oświetlona p -spolaryzowanym (rysunek 2.3) światłem ($\chi = 0$), światło odbite pozostanie również p -spolaryzowane. Innymi słowy, jeżeli oś główna polaryzatora pokrywa się z kierunkiem składowej p polaryzacji światła, po odbiciu od próbki zmierzona zostanie liniowa polaryzacja światła również pokrywająca się z kierunkiem p (przy założeniu próbki absorbującej, dla której $k \neq 0$), podczas gdy dla przypadku odchylenia osi głównej polaryzatora od kierunku p w ogólności zmierzona zostanie polaryzacja eliptyczna.

W opisywanej metodzie kalibracji, pozycja 0° polaryzatora wyznaczana jest z wykorzystaniem funkcji danej równaniem [11, 14, 86]:

$$R(\chi) = 1 - (c'^2_2 + s'^2_2) = 1 - \frac{1}{\eta^2} (c^2_2 + s^2_2) \quad (3.11)$$

Pomiar elipsometryczny przeprowadzany jest dla kilku kątów polaryzacji światła χ w pobliżu kąta 0° (obróć komory głównej systemu). Przykładowa krzywa kalibracyjna VUV systemu elipsometrycznego pokazana jest na rysunku 3.10. Wartości funkcji $R(\chi)$ wyznaczone na podstawie eksperymentalnych c'_2 , s'_2 uzyskanych dla kilku χ są następnie dopasowywane do funkcji kwadratowej postaci $a_0 + a_1\chi + a_2\chi^2$,

3. Synchrotronowy VUV system spektroskopii elipsometrycznej



Rysunek 3.10.: Przykładowe zmierzone wartości funkcji kalibracyjnej $R(\chi)$ (symbole) VUV systemu elipsometrycznego dla kątów polaryzacji światła χ w zakresie $-8 \dots 0^\circ$ z krokiem co 1° ($E = 7 \text{ eV}$, próbka SrTiO_3) oraz krzywa dopasowana (linia ciągła). Wyznaczone parametry kalibracyjne: $\chi_s = -4, 15$; $\eta = 1, 15$.

gdzie a_{0-2} oznaczają dopasowywane współczynniki. Obliczane jest minimum funkcji $R(\chi)$, $\chi_{min} = -a_1/(2a_2)$. W związku z tym, że dla $\chi = 0$ wielkości c_2, s_2 przyjmują wartości odpowiednio 1 oraz 0, wielkość $\chi_s = \chi_{min}$ oraz $\eta = 1/\sqrt{1 - R(\chi_{min})}$. Ponadto, dla χ_{min} ($c_2 = 1, s_2 = 0$) równanie 3.11 przyjmuje postać:

$$\begin{bmatrix} c'_2 \\ s'_2 \end{bmatrix} = \eta \begin{bmatrix} \cos 2A_s \\ \sin 2A_s \end{bmatrix} \quad (3.12)$$

Równanie 3.12 może być następnie wykorzystane do wyznaczenia wielkości A_s w punkcie χ_{min} :

$$A_s = \frac{1}{2} \tan^{-1} \left(\frac{s'_2}{c'_2} \right) \quad (3.13)$$

Kalibracja systemu opisaną metodą przeprowadzana jest rutynowo dla każdej próbki pomiarowej, po wcześniejszym odpowiednim jej wypozyjonowaniu.

4. VUV system elipsometryczny w badaniach własności optycznych

Jak przedstawiono we wprowadzeniu (rozdział 1), znajomość własności optycznych materiałów jest kluczowa w kontekście aplikacyjnym. Informacja na temat widm optycznych w zakresie spektralnym fundamentalnej absorpcji jest ponadto podstawą dla badań teoretycznych własności strukturalnych (elektronowych) materii i, tym samym, dla zrozumienia mikroskopowych mechanizmów obserwowanych własności makroskopowych.

Prezentowany rozdział pracy pokazuje możliwości synchrotronowego systemu elipsometrycznego w obszarze badań własności optycznych w szerokim zakresie widmowym $E = 2\text{--}25\text{ eV}$ wybranych materiałów, atrakcyjnych z punktu widzenia zastosowań przede wszystkim optoelektronicznych. Pokazany jest sposób przetworzenia danych pomiarowych przy pomocy odpowiedniego modelu optycznego celem uzyskania widm zespolonej przenikalności dielektrycznej $\varepsilon(E) = \varepsilon_1(E) + i\varepsilon_2(E)$, przy stopniowo rosnącym stopniu komplikacji procesu analizy danych eksperymentalnych: od monokryształu izotropowego optycznie, przez monokryształy anizotropowe optycznie do materiału warstwowego. Uzyskane widma optyczne są następnie omawiane i analizowane.

4.1. Materiały podłożowe SrTiO_3 oraz NdGaO_3

4.1.1. Charakterystyka materiałów

Materiały tlenkowe o strukturze perowskitu (ferroelektryki, piezoelektryki, nadprzewodniki wysokotemperaturowe i inne) są jednymi z najważniejszych dla zastosowań we współczesnej elektronice. Pośród nich, SrTiO_3 (STO) oraz NdGaO_3 (NGO), obok innych interesujących własności dla elektroniki i optoelektroniki, pełnią szczególną rolę, a mianowicie są podstawowymi materiałami podłożowymi dla epitaksjalnego wzrostu gamy tlenkowych materiałów cienkowarstwowych istotnych dla zastosowań w obszarze mikroelektroniki i optoelektroniki [41, 42]. Szczególnie monokryształ NGO zyskuje na popularności w tej dziedzinie w ostatnich latach.

4. VUV system elipsometryczny w badaniach własności optycznych

Dzięki m. in. niewielkim różnicom pomiędzy stałymi sieciowymi NGO a najpopularniejszym obecnie cienkowarstwowym nadprzewodnikiem wysokotemperaturowym $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (YBCO), jak również zbliżonym współczynnikom rozszerzalności cieplnej, NGO jest aktualnie uważanym za najlepszy materiał podłożowy dla YBCO. Ponadto, NGO jest również obiecującym podłożem dla azotku galu GaN – jednego z najważniejszych materiałów we współczesnej optoelektronice. W związku z tym, precyzyjne dane na temat dyspersji podstawowych stałych optycznych STO oraz NGO są kluczowe dla badań spektroskopowych nad strukturami cienkowarstwowymi wykorzystującymi te materiały.

Pierwsza praca dotycząca podstawowych własności optycznych STO przedstawiona została przez Cardonę [43]. W pracy tej, stałe optyczne STO zostały wyznaczone w zakresie spektralnym 0–20 eV bazując na pomiarach widm współczynnika odbicia światła $R(E)$ w zakresie 2–22 eV oraz transformacji Kramersa-Kroniga. W późniejszej pracy [44], Bäuerle *et al.* wykorzystał tę samą technikę do otrzymania widm optycznych w analogicznym zakresie widmowym. Dane z wymienionych wyżej raportów zostały następnie zebrane w pracy [32] i od tego czasu są podstawowym źródłem referencji, jeśli chodzi o stałe optyczne STO. W ostatnim czasie, uzyskano również widma optyczne dla STO przy pomocy takich technik, jak spektroskopia strat energii elektronów walencyjnych (ang. *valence electron-energy loss spectroscopy* – VEELS) [45] oraz elipsometria (zakres widmowy do 8,5 eV) [45, 46]. Te ostatnie, jednakże, w pewnym stopniu odbiegają od widm prezentowanych we wczesnych pracach. To, w połączeniu z generalną poprawą jakości próbek w ostatnich latach, inspirowało do weryfikacji wcześniejszych wyników dla STO.

W przeciwieństwie do STO, niewiele jest prac poświęconych własnościom optycznym NGO. W pracy [47] raportowane jest widmo współczynnika załamania światła dla NGO w zakresie widmowym poniżej progu fundamentalnej absorpcji 1,65–4,96 eV. Ponadto, w pracach [48] oraz [49] prezentowane są wyniki widmowych pomiarów elipsometrycznych w zakresie widmowym 2–18 eV uzyskane przy pomocy wykorzystywanego również tutaj synchrotronowego systemu elipsometrycznego. Jednakże, wyniki w pracach [48, 49] prezentowane są w postaci funkcji pseudodielektrycznej obliczonej bezpośrednio z parametrów elipsometrycznych przy użyciu równania 2.8. Oznacza to, że nie uwzględniają one wpływu spodziewanych niejednorodności powierzchni (nierówności) badanych próbek oraz ewentualnej anizotropii optycznej NGO. W konsekwencji, widma w pracach [48, 49] nie są odpowiednio precyzyjne, aby mogły być wykorzystane jako referencja w odniesieniu do stałych optycznych NGO.

W związku z tym, istotnym celem tej części pracy jest dostarczenie precyzyjnych danych na temat własności optycznych STO oraz NGO, które mogą zostać wykorzystane w badaniach spektroskopowych materiałów warstwowych zawierających STO lub NGO jako podłoże.

4.1.2. Przebieg eksperymentu

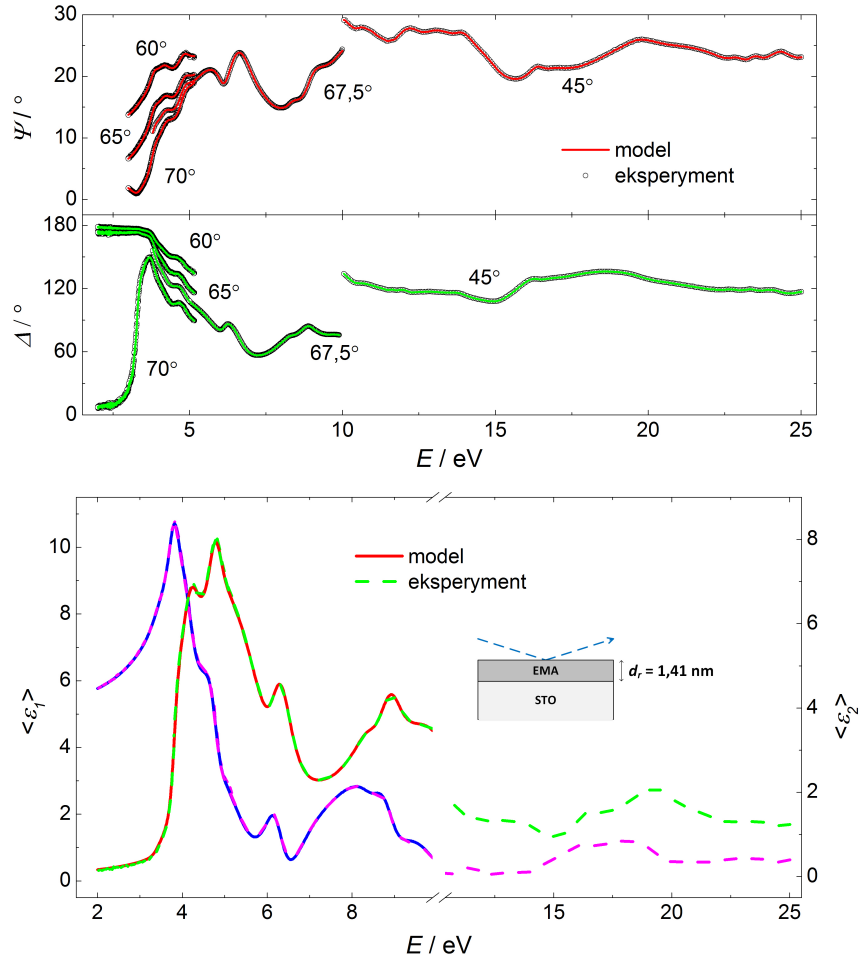
Uzyskane metodą Czochralskiego próbki STO oraz NGO przygotowano w formie płytek płasko-równoległościennych o płaszczyznach zgodnych z płaszczyznami krytalograficznymi (001) oraz (100) dla odpowiednio STO i NGO. Pomiar widm elipsometrycznych $\Psi(E)$ oraz $\Delta(E)$ zostały wykonane przy wykorzystaniu synchrotronowego systemu elipsometrycznego w zakresie spektralnym 3–25 eV dla dwóch nominalnych kątów padania światła: $67,5^\circ$ w zakresie 3–10 eV (monochromator 3m-NIM1) oraz 45° w zakresie 10–25 eV (monochromatory TGM-4 oraz U125/2-NIM dla odpowiednio próbek NGO oraz STO). Widma zmierzono w temperaturze otoczenia 296 K z typową rozdzielczością spektralną 0,02 eV. Uzupełniające pomiary w zakresie widmowym 2–5 eV wykonano przy pomocy komercyjnego elipsometru SENTECH SE 801 wyposażonego w autoretarder. Przed pomiarami próbki oczyszczono z możliwych zanieczyszczeń powierzchniowych pochodzenia organicznego, poprzez umieszczenie ich w alkoholu izopropylenowym w wanience ultradźwiękowej.

4.1.3. Analiza danych elipsometrycznych

Na rysunkach 4.1 oraz 4.2 pokazano dla próbek odpowiednio STO oraz NGO zmierzone widma elipsometryczne $\Psi(E)$, $\Delta(E)$ (panełe górne, symbole) oraz zespoloną funkcję pseudo-dielektryczną $\langle \epsilon \rangle(E)$ (dolny panel, linia przerywana) obliczoną bezpośrednio z parametrów elipsometrycznych Ψ , Δ przy zastosowaniu najprostszego 2-fazowego modelu optycznego otoczenie/próbka (równanie 2.8). Widma zmierzone dla dwóch prostopadłych względem siebie orientacji próbki NGO wykazują jedynie niewielkie różnice. W związku z tym, w przypadku NGO pokazano widma dla tylko jednej orientacji (równoległej do osi krytalograficznej c) celem większej przejrzystości rysunku. Pasma transmisji polaryzatorów użytych podczas pomiarów (rozdział 3.3) niestety nie pokryły wąskiego zakresu widmowego $\sim 9,9\text{--}10,4$ eV – stąd widoczna przerwa na prezentowanych widmach odpowiadająca temu zakresowi. Polaryzator postaci pryzmatów Rochona narażony jest na napromieniowanie szczątkowym promieniowaniem synchrotronowym z zakresu krótkofalowego niedostatecznie tłumionym przez monochromator. Wynikiem tego jest stopniowa degradacja struktury polaryzatora, objawiająca się zmniejszeniem pasma roboczego. W przypadku odbiciowego polaryzatora Au-Si-Au, nawet w warunkach ultrawysokiej próżni powierzchnie płytek odbijających ulegają stopniowemu utlenieniu, czego wynikiem jest również ograniczenie pasma przenoszenia. W związku z tym, zaobserwowana przerwa widoczna w zmierzonych widmach wskazuje na konieczność rychłej wymiany obu polaryzatorów.

Niezerowe wartości części urojonej funkcji pseudo-dielektrycznej $\langle \epsilon_2 \rangle(E)$ w zakresie spodziewanej przezroczystości kryształów jasno wskazują na obecność nie-

4. VUV system elipsometryczny w badaniach własności optycznych

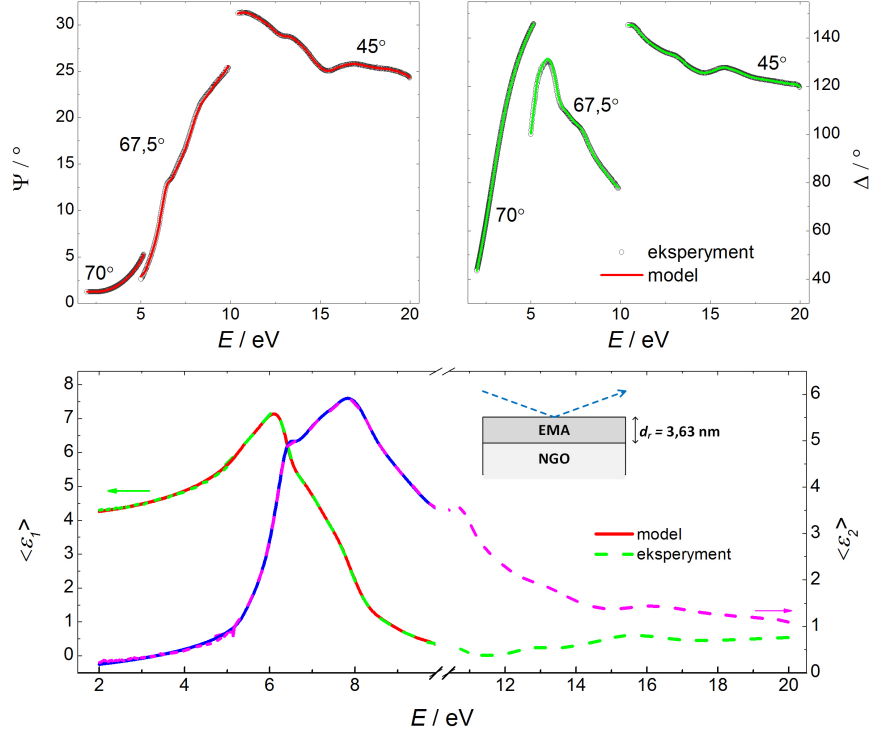


Rysunek 4.1.: Zmierzone dla STO widma elipsometryczne $\Psi(E)$, $\Delta(E)$ (panełe górne, symbole) oraz odpowiadająca im funkcja pseudodielektryczna $\langle \epsilon \rangle(E)$ (panel dolny, linia przerywana). Linia ciągłą oznaczono krzywe zamodelowane

pożądanym defektów powierzchni – nierówności powierzchni w połączeniu z ewentualnymi zanieczyszczeniami pochodzenia organicznego – mających wpływ na całe zmierzone widma. W związku z tym, konieczne jest przetworzenie uzyskanych wyników pomiarów poprzez zamodelowanie warstwy przypowierzchniowej reprezentujących niejednorodności powierzchni (rozdział 2.3.3) celem wyznaczenia „prawdziwych” funkcji dielektrycznych samego materiału.

W procesie przetwarzania danych pomiarowych wykorzystano metodę określaną jako inwersja matematyczna [1]. Procedura analizy danych może zostać streszczona w następujących krokach. W pierwszym, zakładając brak absorpcji ($\epsilon_2 = 0$)

4.1. Materiały podłożowe SrTiO_3 oraz NdGaO_3



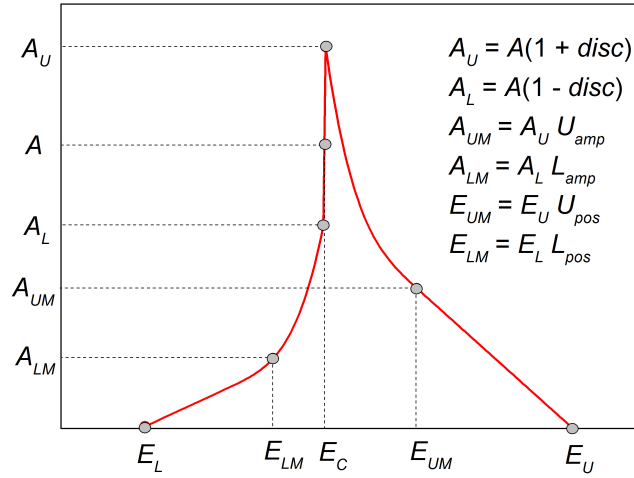
Rysunek 4.2.: Zmierzone dla NGO widma elipsometryczne $\Psi(E)$, $\Delta(E)$ (panele górne, symbole) oraz odpowiadająca im funkcja pseudodielektryczna $\langle \epsilon \rangle(E)$ (panel dolny, linia przerywana). Linia ciągłą oznaczono krzywe zamodelowane

w zakresie spodziewanej przezroczystości kryształów (~ 3 eV oraz ~ 4 eV dla odpowiednio STO i NGO), funkcje optyczne próbek zostały opisane za pomocą zależności dyspersyjnej Cauchy’ego postaci:

$$n(\lambda) = \sqrt{\epsilon_1(\lambda)} = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}, \quad \epsilon_2 = 0 \quad (4.1)$$

gdzie A , B , C są parametrami. Defekty powierzchniowe przedstawiono jako warstwę EMA zgodnie z teorią Bruggemana (rozdział 2.3.3). Tak skonstruowany 3-fazowy model otoczenie/EMA/próbka został poddany procedurze dopasowania krzywych teoretycznych, wyznaczonych przy pomocy równań Fresnela dla odbicia światła na dwóch złączach, do zależności eksperymentalnych zgodnie z teorią przedstawioną w rozdziale 2.3.2. Grubość warstwy przypowierzchniowej d_r oraz parametry modelu Cauchy’ego określono jako parametry dopasowania na tym etapie analizy. Następnie, wykorzystując wyznaczoną wartość parametru d_r (1,41 nm oraz 3,63 nm dla odpowiednio STO i NGO), proces dopasowania wykonano w całym

4. VUV system elipsometryczny w badaniach własności optycznych



Rysunek 4.3.: Struktura pojedynczego punktu krytycznego opisana oscylatorem Herzinger-Johsa. Szczegółowe wyjaśnienie poszczególnych parametrów w pracy [50]

zmierzonym zakresie, osobno dla każdego punktu pomiarowego. Rezultatem jest wyznaczenie części rzeczywistej $\varepsilon_1(E)$ i urojonej $\varepsilon_2(E)$ "rzeczywistej" zespolonej funkcji dielektrycznej materiałów.

Ostatecznie, uzyskane funkcje dielektryczne dla STO oraz NGO zostały opisane w zakresie 2–9,9 eV modelem parametrycznym bazującym na oscylatorach Herzinger-Johsa [50]. Model ten jest znany ze swej skuteczności w opisie danych elipsometrycznych dla różnych materiałów, bez potrzeby wprowadzania dodatkowych oscylatorów pomiędzy punktami krytycznymi w urojonej części funkcji optycznych $\varepsilon_2(E)$. Pojedynczy oscylator utworzony jest przez cztery krzywe wielomianowe czwartego rzędu jak pokazano na rysunku 4.3. Punkt centralny E_C odpowiada energii opisywanego punktu krytycznego, E_L oraz E_U są odpowiednio lewym oraz prawym punktem ograniczającym oscylator, a E_{LM} i E_{UM} punktami łączenia krzywych. Więcej szczegółów na temat znaczenia poszczególnych parametrów można znaleźć w pracy [50].

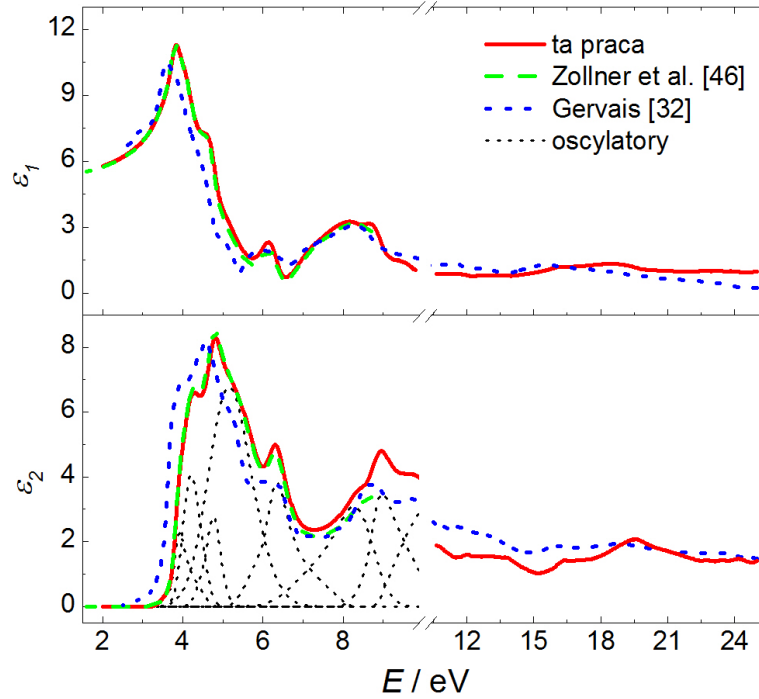
Przedstawiony wyżej model teoretyczny został dopasowany z wykorzystaniem algorytmu Levenberga-Marquardta [13] do wyznaczonej urojonej części funkcji dielektrycznej dla obu próbek. Proces dopasowania rozpoczął się z minimalną liczbą oscylatorów tworzących model i w najprostszej formie ($disc = L_{2d} = U_{2d} = 0$), stopniowo dodając kolejne, aż do uzyskania zadowalającego dopasowania krzywych teoretycznych i eksperymentalnych. Część rzeczywistą funkcji dielektrycznych wyznaczono za pomocą zależności Kramersa-Kroniga. W przypadku próbki NGO, niezbędne okazało się wprowadzenie dodatkowych oscylatorów Sellmeira [1] celem

zasymulowania absorpcji poza zmierzonym zakresem.

4.1.4. Analiza wyników badań

Rezultat procedury dopasowania modelu do danych eksperymentalnych pokazany jest na rysunkach 4.1 oraz 4.2, gdzie linie ciągłe oznaczają krzywe modelowe. Wyznaczone parametry modelu są natomiast zgrupowane w tabelach 4.1 oraz 4.2 dla odpowiednio STO oraz NGO. Zaznaczyć należy, że użyto konwencji, według której parametry E_L i E_U odnoszą się do wartości E_C oscylatorów, których numery wskazwane są przez wartości tychże (oscylatory łączą się z sąsiadami w ich punktach centralnych). Uzyskano wartości błędy średniokwadratowego MSE równe 1,8 oraz 0,58 dla odpowiednio STO i NGO.

Opisane wyżej podejście umożliwiło wyznaczenie gładkich, zgodnych według Kramersa-Kroniga widm części rzeczywistej i urojonej zespolonej funkcji dielek-



Rysunek 4.4.: Część rzeczywista ε_1 i urojona ε_2 zespolonej funkcji dielektrycznej dla kryształu (001) SrTiO_3 wyznaczona z pomiarów elipsometrycznych i następującej po nich analizy danych pomiarowych oraz udział poszczególnych oscylatorów w strukturze absorpcyjnej dla $E < 9,9 \text{ eV}$

4. VUV system elipsometryczny w badaniach własności optycznych

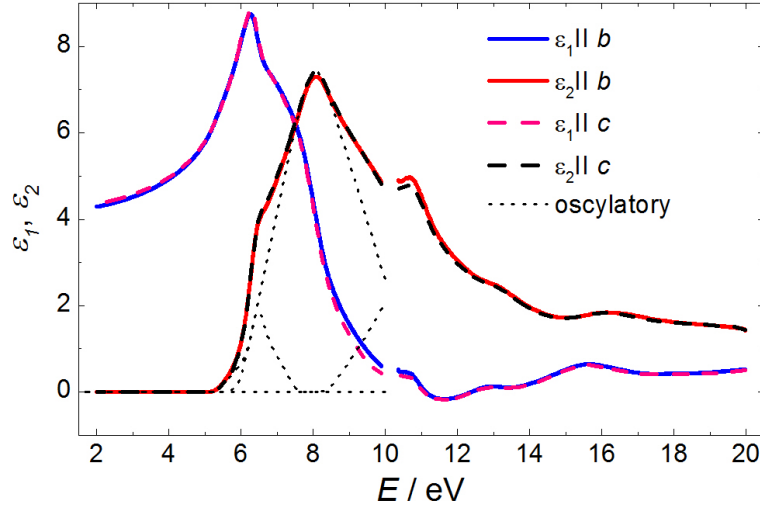
Tabela 4.1.: Wyznaczone parametry oscylatorów Herzinger-Johsa [50] funkcji dielektrycznych STO

#	E_L	E_U	E_C	A	Σ	$disc$	L_{pos}	L_{amp}	L_{2d}	U_{pos}	U_{amp}	U_{2d}
0	0	1	3.312									
1	0	3	3.848	3.294	87.89	0	0.804	0.160	0	0.239	0.122	0
2	1	3	4.218	6.991	156.29	0	0.674	0.556	0	0.732	0.440	0
3	2	4	4.727	6.292	133.38	0	0.982	0.322	0	0.043	0.006	0
4	3	5	5.290	4.999	543.99	0	0.088	0.601	0	0.489	0.529	0
5	4	6	6.246	5.675	170.80	0	0.851	0.364	0	0.335	0.130	0
6	5	7	8.123	2.222	420.12	0	0.914	0.999	0	0.233	0.934	0
7	6	8	8.848	4.604	177.66	0	0.437	0.144	0	0.412	0.324	0
8	7	9	10.351	2.353	83.52	0	0.207	0.406	0	0.448	0.906	0
9	8	9	22.620									

Tabela 4.2.: Wyznaczone parametry oscylatorów Herzinger-Johsa funkcji dielektrycznych NGO [50] dla polaryzacji światła promienia nadzwyczajnego (część górna) oraz zwyczajnego (część dolna) oraz odpowiednie parametry oscylatorów Sellmeiera (pozycja/amplituda)

#	E_L	E_U	E_C	A	Σ	$disc$	L_{pos}	L_{amp}	L_{2d}	U_{pos}	U_{amp}	U_{2d}
osc. Sell. poz./amp.: (1) 13.01/123.41 and (2) 40.41/538.61												
0	0	1	5.296									
1	0	2	6.414	3.842	127.60	0	0.073	0.021	0	0.532	0.488	0
2	1	3	7.998	7.933	237.50	0	0.531	0.488	0	0.567	0.519	0
3	2	4	11.067	9.446	231.10	0	0.772	0.276	0	0.308	1.867	0
4	3	4	0.010									
osc. Sell. poz./amp.: (1) 21.59/94.49 and (2) 32.49/789.77												
0	0	1	5.272									
1	0	2	6.430	4.015	121.70	0	0.007	0.01	0	0.541	0.489	0
2	1	3	7.906	7.906	208.50	0	0.543	0.505	0	0.528	0.495	0
3	2	4	11.305	14.105	209.20	0	0.566	0.116	0	0.940	0.736	0
4	3	4	0.706									

4.1. Materiały podłożowe SrTiO_3 oraz NdGaO_3



Rysunek 4.5.: Część rzeczywista ε_1 i urojona ε_2 zespolonej funkcji dielektrycznej dla kryształu (100) NdGaO_3 , wyznaczona z pomiarów elipsometrycznych i następującej po nich analizy danych pomiarowych oraz udział poszczególnych oscylatorów w strukturze absorpcyjnej dla $E < 9,9 \text{ eV}$. Linie ciągłe oznaczają widma otrzymane dla kierunku wzdłuż osi krystalograficznej b oraz, podczas gdy linie przerywane wzdłuż osi krystalograficznej c

trycznej (rysunki 4.4 oraz 4.5), eliminując tym samym ewentualne artefakty pomiarowe. Praktycznym efektem jest również zredukowanie ilości wielkości niezbędnych do opisu funkcji optycznych materiałów – zamiast tabelarycznego zestawienia parametrów (ε_1 , ε_2) lub (n , k) w zadanym zakresie widmowym, wystarczy dostarczenie parametrów modelu w z reguły znacznie mniejszej liczbie. Niestety, dla obu próbek niemożliwe okazało się odpowiednie dopasowanie zgodnych według Kramersa-Kroniga widm części rzeczywistej i urojonej w zakresie powyżej 10 eV. Bezwzględne wartości danych eksperymentalnych $\langle \varepsilon_2 \rangle(E)$ są mniejsze od zamodelowanych w zakresie widmowym około 10,4–15 eV. Jest to najprawdopodobniej skutkiem wyraźnego spadku natężenia odbitego od powierzchni próbek promieniowania. Zjawisko to jest powodowane głównie przez wspomniane już zanieczyszczenie powierzchni polaryzatora odbiciowego w połączeniu z ogólnym zmniejszeniem natężenia światła wychodzącego z monochromatora w tym zakresie spektralnym. Problem ten jest mniej widoczny w zakresie większych energii fotonu. W związku z powyższym, funkcje dielektryczne w zakresie powyżej 10 eV wyznaczone zostały jedynie przy pomocy odpowiednich obliczeń w każdym punkcie pomiarowym z wykorzystaniem równań Fresnela. Skutkiem tego, odpowiednie wartości parametrów

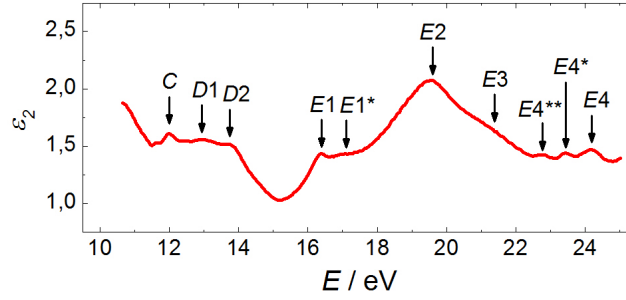
4. VUV system elipsometryczny w badaniach własności optycznych

optycznych mogą zawierać pewne odchylenie względem „rzeczywistych” wartości. Jednakże, opisane problemy nie powinny mieć wpływu na generalny kształt uzyskanych krzywych $\varepsilon_1(E)$ oraz $\varepsilon_2(E)$. Aby tego dowiedzieć, uzyskane widma zostaną w kolejnej części pracy porównane do dostępnych eksperymentalnych i teoretycznych danych dla STO.

Uzyskana struktura absorpcyjna STO odpowiada wzbudzeniom elektronowym z pasm walencyjnych, tworzonych głównie przez orbitale $2pO$. Ponadto, wpływ na widma $\varepsilon(E)$ może mieć również struktura fononowa [51] oraz obecność wewnętrznych tlenowych stanów defektowych (wakancje tlenowe) [52]. Funkcje dielektryczne dla STO są generalnie zgodne z odpowiednimi wyznaczonymi w pracy [46] (linia przerywana na rysunku 4.4). Większe różnice można zaobserwować jedynie w zakresie widmowym powyżej 7,5 eV. Biorąc pod uwagę, że pomiary w pracy [46] zostały wykonane przy pomocy systemu elipsometrycznego, w którym, celem ograniczenia absorpcji przez powietrze promieniowania z zakresu nadfioletu, pomiary wykonywano w otoczeniu jedynie suchego azotu, wspomniane różnice w zakresie powyżej 7,5 eV mogą być powodowane obecnością pewnej pozostałej ilości tlenu i wody mających wpływ na widma absorpcyjne uzyskane w pracy [46]. Od problemu tego wolny jest synchrotronowy VUV system elipsometryczny, gdzie próbka pomiarowa montowana jest w ultrawysokiej próżni rzędu 10^{-10} mbar, co wyklucza wpływ jakichkolwiek pozostałości na mierzone widma. Ponadto, widoczny jest dodatkowy wyraźny pik w strukturze absorpcyjnej w punkcie $E=8,83$ eV, będący poza zakresem pomiarowym danych z pracy [46]. Wczesne dane zgromadzone przez Gervaisa [32] zostały również wykreślone na rysunku 4.4 (linia kropkowana). Dane te pochodzą z pomiarów współczynnika odbicia światła i późniejszej transformacji Kramersa-Kroniga [44]. Ogólnie, widma z pracy [32] mają zbliżoną strukturę do tych uzyskanych w tej pracy oraz pracy [46] przy pomocy techniki elipsometrii. Widoczne jest natomiast wyraźne przesunięcie części widma z zakresu $E=2-6$ eV w kierunku mniejszych energii w porównaniu do widm elipsometrycznych oraz pewne różnice w bezwzględnych wartościach ε_2 .

Szczegółowa analiza uzyskanej struktury absorpcyjnej i odpowiadających jej wzbudzeń elektronowych (punktów krytycznych) możliwa jest przykładowo poprzez odpowiednią analizę pochodnych widm $\varepsilon_2(E)$ [53]. Jednakże, analiza taka pozostanie poza zakresem tej pracy. Porównując natomiast wartości E_C oscylatorów użytych do opisu struktury absorpcyjnej z eksperymentalnymi i teoretycznymi danymi dotyczącymi elektronowych wzbudzeń międzypasmowych raportowanych wcześniej [45], można zauważyć generalnie dobrą zgodność tych zestawów danych (tabela 4.3). Aby zweryfikować twierdzenie, że opisane wcześniej problemy eksperymentalne w zakresie widmowym około 10,4–15 eV nie mają wpływu na kształt struktury absorpcyjnej, a jedynie na bezwzględne wartości ε_2 , pozycje widmowe poszczególnych pików widocznych we widmie $\varepsilon_2(E)$ (4.6) zostały porównane z da-

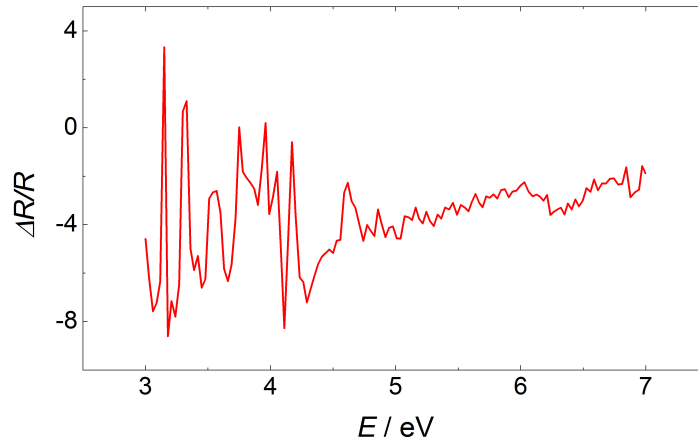
4.1. Materiały podłożowe SrTiO_3 oraz NdGaO_3



Rysunek 4.6.: Część urojona ε_2 zespolonej funkcji dielektrycznej dla kryształu (001) SrTiO_3 w zakresie widmowym $E > 10,4 \text{ eV}$ oraz oznaczone poszczególne maksima absorpcyjne (notacja za pracę [45])

nymi otrzymanymi przez van Benthem'a i współpracowników [45] technikami VUV spektroskopii odbicia (ang. *VUV reflectance spectroscopy*), VEELS, obliczeniami teoretycznymi DFT oraz z pomiarami odbiciowymi [44]. Zgodność porównywanych danych jest w ogólności dobra. Potwierdza to wiarygodność pomiarów elipsometrycznych z wykorzystaniem synchrotronowego VUV systemu elipsometrycznego również w zakresie spektralnym $E > 10 \text{ eV}$. Dodatkowe, stosunkowo niewielkie maksima w strukturze absorpcyjnej STO powyżej $E > 10 \text{ eV}$ ujawnione dzięki prezentowanym tutaj pomiarom oznaczono asteryksami na rysunku 4.6.

Porównując funkcje dielektryczne wyznaczone dla dwóch różnych orientacji kryształu NGO (linia ciągła i przerywana na rysunku 4.5), zauważyć można jedynie niewielkie różnice pomiędzy oboma widmami. Różnice te są w zakresie zbliżonym



Rysunek 4.7.: Widmo anizotropii odbicia dla NGO. Różny od zera sygnał RAS wskazuje na anizotropię optyczną

4. VUV system elipsometryczny w badaniach własności optycznych

Tabela 4.3.: Porównanie energii oscylatorów (eV) wyznaczonych dla STO z energiami międzypasmowych przejść elektronowych raportowanymi w pracach [45] oraz [44] (objaśnienie poszczególnych przejść w pracy [45], elips. – elipsometria)

	Ta praca	elips. [45]	spektr. VUV [45]	VEELS [45]	LDFT [45]	spektr. odb. [44]
A1	4,21	4,2	4,2	-	-	4,0
A2	4,73	4,9	4,8	5,0	5,1	4,86
A3	5,29	5,4	5,3	-	-	5,5
A4	6,24	6,3	6,3	6,4	6,7	6,52
B1	8,83	-	9,1	-	-	9,2
B2	10,33	-	9,9	9,7	9,7	10,2
C	11,99	-	11,9	11,8	11,8	12,0
D1	12,90	-	12,9	12,7	-	13,0–13,8
D2	13,75	-	13,7	13,2	13,1	13,0–13,8
E1	16,40	-	16,4	16,1	16,7	16,4
E1*	17,10	-	-	-	-	-
E2	19,60	-	19,7	18,7	20,0	19,6
E3	21,20	-	21,7	21,7	-	-
E4**	22,80	-	-	-	-	-
E4*	23,40	-	-	-	-	-
E4	24,20	-	24,2	23,6	-	-

do zakresu dokładności metody elipsometrii. W związku z tym, nie jest możliwe jednoznaczne rozstrzygnięcie, czy są one wynikiem anizotropii optycznej kryształu. Argumentem przemawiającym za tym ostatnim są natomiast wyniki obliczeń teoretycznych struktury pasmowej dla NGO [48], w których to uzyskano podobnej wielkości różnice w widmach optycznych wzdłuż osi krystalograficznych b oraz c powodowane anizotropią optyczną. Aby zweryfikować postulat o anizotropowym charakterze badanych funkcji optycznych NGO, wykonane zostały dodatkowe pomiary w zakresie widmowym 3–7 eV przy pomocy techniki spektroskopii anizotropii odbicia (ang. *reflectance anisotropy spectroscopy* – RAS, pomiary na urządzeniu Technische Universität Berlin). Uzyskane wyniki eksperymentalne (rysunek 4.7) potwierdzają niewielką anizotropię funkcji dielektrycznych NGO w mierzonym zakresie. W związku z tym, założyć można, że różnicę w uzyskanych widmach elipsometrycznych dla dwóch różnych orientacji próbki są wynikiem anizotropii optycznej. Tak więc, wyniki te, ponadto, obrazują możliwości techniki elipsometrii w zakresie detekcji nawet niewielkiej anizotropii optycznej.

Ogólnie, zespolone funkcje dielektryczne dla kryształu STO uzyskane w tej pracy

w szerokim zakresie spektralnym (do $E = 25$ eV) zgodne są z odpowiednimi danymi otrzymanymi techniką elipsometrii w zakresie $E < 8,5$ eV oraz są pierwszymi elipsometrycznymi pomiarami dla STO w zakresie $E > 8,5$ eV. Precyzyjne dane eksperymentalne na temat funkcji dielektrycznych dla kryształu NGO w zakresie widmowym 2–20 eV uzyskano po raz pierwszy. Dane te mogą zostać wykorzystane m. in. jako referencyjne dla teoretycznych badań struktury pasmowej oraz, dzięki dostarczonym danym modelu precyzyjnie opisującym widma, do modelowania struktur cienkowarstwowych opartych o STO i NGO.

4.2. Własności optyczne materiałów grupy $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$

4.2.1. Charakterystyka materiałów

Zjawiska optyki nieliniowej budzą prawdopodobnie największe zainteresowanie we współczesnej optoelektronice. Lasery, niebieskie źródła światła, przełączniki i filtry optyczne, modulatory elektro-optyczne można wymienić jako podstawowe i kluczowe dla dzisiejszej techniki przykłady zastosowań zjawisk optyki nieliniowej. Pośród potencjalnych nieliniowo-optycznych materiałów, fotorefrakcyjne kryształy tlenkowe z grupy niobianu strontowo-barowego $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (SBN: x , gdzie $0,25 \leq x \leq 0,75$), należące do rodziny bezołowiowych materiałów o własnościach ferroelektrycznych, przyciągają szczególną uwagę. Zainteresowanie tymi materiałami dla celów tak badań podstawowych, jak i aplikacyjnych, wynika przede wszystkim z ich nadzwyczaj wysokiego współczynnika elektro-optycznego, uznawanego za największy pośród obecnie znanych materiałów (r_{33} do ~ 1400 pm/V [54]) – około 50 razy większy od odpowiedniego współczynnika dla kryształu $LiNbO_3$, będącego aktualnie podstawowym materiałem dla zastosowań elektro-optycznych w przemyśle [55]. W związku z tym, przykładowo zastąpienie $LiNbO_3$ kryształem SBN mogłoby prowadzić do znacznego zmniejszenia rozmiarów takiego modulatora, co jest niezwykle ważne z punktu widzenia zastosowań w urządzeniach optoelektroniki zintegrowanej. Istotne dla zastosowań są również własności piroelektryczne [56] oraz piezoelektryczne [57] SBN.

SBN posiada strukturę tetragonalną typu brązu wolframowego, charakteryzującą się możliwością stosunkowo łatwego domieszkowania. Na szczególną uwagę zasługuje tutaj możliwość domieszkowania jonami metali ziem rzadkich RE^{3+} oraz metali przejściowych, co prowadzi do uzyskiwania nowych, interesujących aplikacyjnie własności. Wyróżnić tutaj należy możliwość uzyskania akcji laserowej dla SBN domieszkowanych jonami Nd^{3+} oraz Yb^{3+} [58–61], czy zwiększenie efektu fotorefrakcyjnego dzięki domieszkowaniu Ce [62, 63]. Ponadto, SBN reprezentuje szczególną grupę tzw. ferroelektryków relaksorowych, cechujących się rozmy-

4. VUV system elipsometryczny w badaniach własności optycznych

tym przejściem fazowym (dyspersyjny charakter maksimum przenikalności dielektrycznych dla punktu przemiany fazowej ferroelektryk-paraelektryk) oraz odznacza się względnie niską wartością temperatury ferroelektrycznej przemiany fazowej T_c i stosunkowo szerokim jej zakresem temperaturowym. Raportowano wartości T_c w zakresie od 50 do 150 °C w zależności od $x=\text{Sr}/(\text{Ba}+\text{Sr})$ [64]. Istotna jest również wyraźna zależność własności materiału od składu kompozycyjnego, od typowych dla klasycznego ferroelektryka dla $x=40$, do skrajnie relaksorowych dla $x=75$ (SBN:61 jest kompozycją stechiometryczną). Cecha ta umożliwia „dostrajanie” oczekiwanych parametrów materiału w zależności od potrzeb aplikacyjnych, poprzez przygotowanie odpowiedniej kompozycji.

Wymienione wyżej własności czynią SBN atrakcyjnym dla aplikacji, w szczególności w dziedzinie optoelektroniki [65]. Podejmowane są próby wykorzystania efektu fotorefrakcyjnego kryształu w takich aplikacjach jak, przykładowo, pamięci optyczne (holograficzne) [66, 67], oraz przede wszystkim zastosowania w obszarze telekomunikacji światłowodowej (sprzęgacze optyczne [68], modulatory [69]), solitony optyczne [70, 71], generacja drugiej i trzeciej harmonicznej światła [72]). Jednakże, pomimo postępu w ostatnich latach w dziedzinie uzyskiwania dobrej jakości kryształów SBN [73], te wciąż pozostają trudne i kosztowne do hodowania. W związku z tym, obserwuje się rosnące znaczenie materiałów niskowymiarowych na bazie SBN o równie atrakcyjnych aplikacyjnie własnościach [74–77].

Dla badań aplikacyjnych materiałów do zastosowań optoelektronicznych, kluczowa jest znajomość ich parametrów optycznych. Dodatkowo, wyznaczone parametry optyczne dla materiału objętościowego są referencją dla badań pochodnych materiałów niskowymiarowych. Dyspersja współczynnika załamania światła w zakresie spektralnym od podczerwieni do zakresu światła widzialnego (1600–425 nm) została zaprezentowana pierwszy raz dla SBN:25; SBN:50 oraz SBN:75 w pracy [78]. Dane te były wykorzystywane przez niemal dwie dekady jako referencyjne dla SBN. Późniejsze prace poświęcone były jedynie stechiometrycznemu SBN:61, prawdopodobnie z powodu najłatwiejszego uzyskiwania kryształów o odpowiedniej jakości optycznej w tej kompozycji [79, 80]. Zgodnie z wymienionymi badaniami, SBN jest kryształem optycznie jednoosiowym ujemnym ($n_o > n_e$). Obszerne badania zmian współczynnika załamania światła wraz ze zmianą składu kompozycyjnego (parametr x) przeprowadzono w pracy [81]. Zgodnie z nią, współczynnik załamania promienia nadzwyczajnego światła n_e jest wyraźnie zależny od parametru x , podczas gdy dla współczynnika załamania promienia zwyczajnego n_o podobna zależność jest niemal niezauważalna.

W przeciwieństwie do badań nad dyspersją współczynnika załamania światła w zakresie przezroczystości i wąskim obszarze powyżej progu absorpcji, obszar fundamentalnej absorpcji nie został zbadany w wystarczający sposób. Istnieją jedynie wczesne wyniki eksperymentalne dyspersji zespolonej przenikalności dielektrycznej

4.2. Własności optyczne materiałów grupy $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$

w zakresie widmowym 1–35 eV uzyskane dla SBN:75 z użyciem techniki spektroskopii odbicia połączonej z przekształceniem Kramersa-Kroniga [38] oraz teoretyczno-empiryczne rozważania na temat możliwej struktury absorpcyjnej szerszej klasy materiałów zawierających grupy NbO_6 (niobiany) [82]. Brakuje również szczegółowych badań dla progu fundamentalnej absorpcji E_g , w szczególności jej precyzyjnej wartości oraz zależności od kierunku krystalograficznego i składu kompozycyjnego, jak również charakteru wzbudzeń elektronowych w jej pobliżu. W jedynej znanej pracy na ten temat [81], wartość E_g została przybliżona jako wartość energii fotonu dla ustalonej wartości współczynnika absorpcji α .

W tej części pracy prezentowane są oryginalne rezultaty badań elipsometrycznych kryształów SBN o składzie kompozycyjnym z zakresu $x = 0,40$ – $0,75$ w obszarze spektralnym przezroczystości kryształu i fundamentalnej absorpcji.

4.2.2. Przebieg eksperymentu

Monokryształy SBN o nominalnym składzie kompozycyjnym $x = 40; 50; 61; 65; 75$ (oznaczenia odpowiednio SBN:40; SBN:50; SBN:61; SBN:65; SBN:75) uzyskano metodą Czochralskiego w Instytucie Materiałów Elektronicznych ITME (grupa prof. T. Łukasiewicza) [73]. Wzrost kryształów odbywał się w kierunku krystalograficznym [001]. Wysoka jakość optyczna kryształów została potwierdzona przy pomocy mikroskopu polaryzacyjno-interferencyjnego [83]. Rzeczywistą kompozycję uzyskanych monokryształów zbadano przy wykorzystaniu techniki optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w płazmie indukcyjnie sprzężonej ICP-OES (ang. *inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy*) [73] i wynosi ona odpowiednio $Sr_{0,42}Ba_{0,59}Nb_2O_6$ (SBN:40), $Sr_{0,51}Ba_{0,48}Nb_2O_{5,98}$ (SBN:50), $Sr_{0,59}Ba_{0,38}Nb_2O_{5,97}$ (SBN:61) oraz $Sr_{0,72}Ba_{0,25}Nb_2O_{5,97}$ (SBN:75). Próbkki pomiarowe zostały przygotowane w formie płytek płasko-równoległościennych o wymiarach około $8 \times 8 \times 0,5$ mm, wyciętych wzdłuż osi optycznej (*a-cut*) i wypolerowanych mechanicznie. Odchylenie osi optycznej od kierunku równoległego do krawędzi próbki nie przekracza 1° , co sprawdzono przy pomocy mikroskopu polaryzacyjnego.

Pomiary widm $\Psi(E)$, $\Delta(E)$ z wykorzystaniem synchrotronowego systemu elipsometrycznego wykonano w zakresie spektralnym 3–10 eV (monochromator 3m-NIM1) dla wszystkich próbek oraz dodatkowo w zakresie 10–25 eV dla próbki SBN:61 (monochromator U125/2 10-NIM). Standardowa rozdzielczość pomiarowa to 0,02 eV. Wszystkie pomiary przeprowadzono w temperaturze otoczenia wynoszącej około 296 K. Uzupełniające pomiary w zakresie widmowym 2–5 eV wykonano dla trzech kątów padania światła θ_0 równego odpowiednio 60° ; 65° ; 70° przy pomocy komercyjnego elipsometru spektroskopowego SENTECH SE 801 wyposażonego w autoretarder. Tradycyjnie, przed pomiarami próbki oczyszczono z możliwych zanieczyszczeń powierzchniowych pochodzenia organicznego poprzez umieszczenie ich w alkoholu izopropylenowym w wanience ultradźwiękowej. Aby uniknąć ewen-

4. VUV system elipsometryczny w badaniach własności optycznych

tualnych niepożądanych odbić światła w zakresie przezroczystości kryształu na granicy dolna krawędź próbki/podłoże na którym umocowano próbkę, dolne powierzchnie próbek zostały intencjonalnie uszkodzone poprzez przeszlifowanie drobnopięknoziarnistym papierem ściernym.

W związku ze spodziewanym anizotropowym charakterem odpowiedzi optycznej próbek SBN, pomiary wykonano dla dwóch azymutalnych orientacji każdej z próbek, gdzie oś optyczna c była równoległa (ρ_0) i prostopadła ($\rho_{\pi/2}$) do płaszczyzny padania światła. Takie podejście umożliwiło uzyskanie zespolonych funkcji dielektrycznych SBN z wykorzystaniem formalizmu przedstawionego w rozdziale 2.3.4, biorąc przy tym pod uwagę anizotropię optyczną.

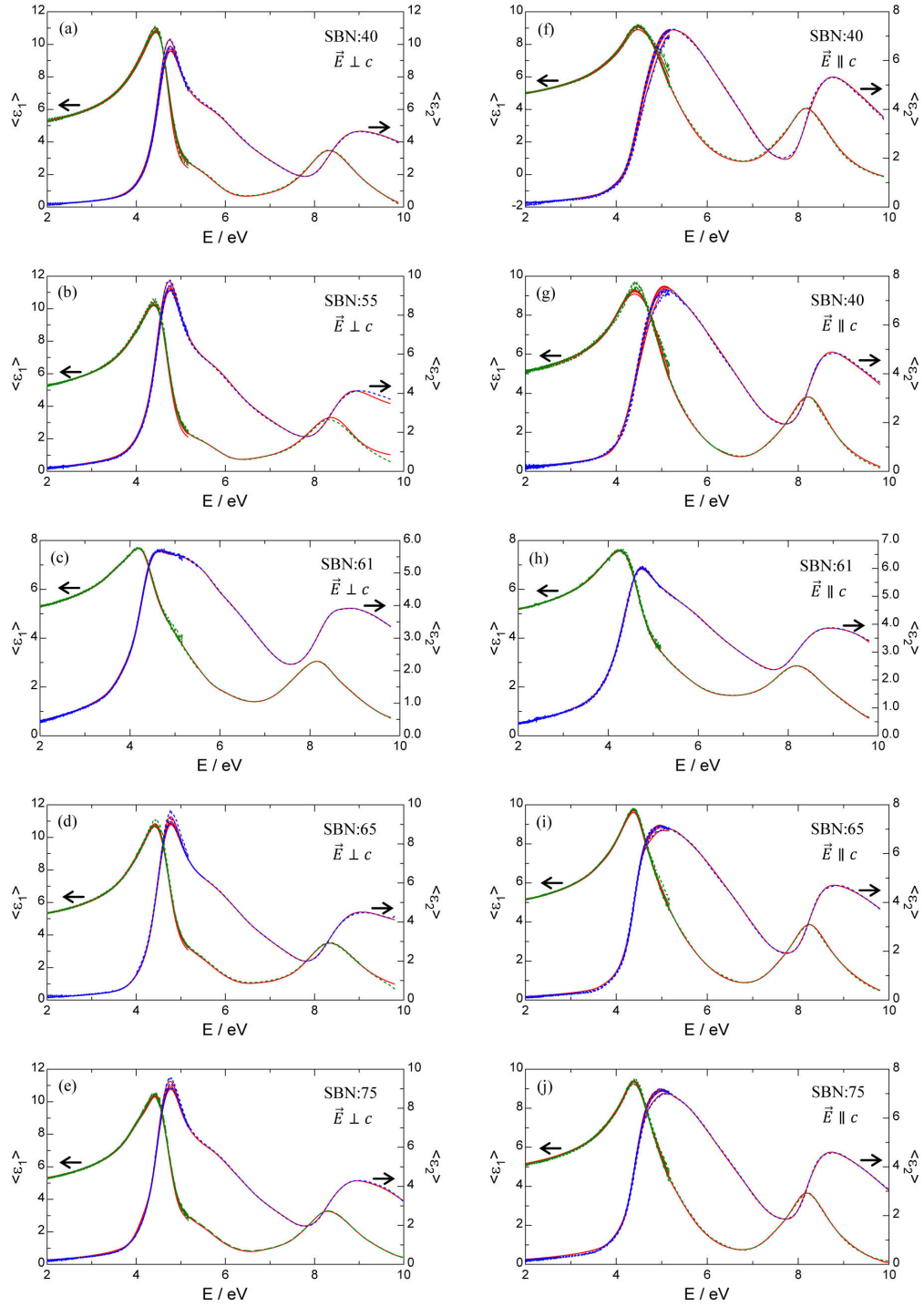
4.2.3. Analiza danych elipsometrycznych

Uzyskane wyniki pomiarów przedstawiono na rysunku 4.8 w formie funkcji pseudo-dielektrycznych (linie przerywane) dla kierunków pomiarów odpowiednio wzdłuż (panel prawy) i prostopadle do osi optycznej (panel lewy). Wyraźne różnice pomiędzy widmami ρ_0 oraz $\rho_{\pi/2}$ potwierdzają optycznie anizotropowy charakter SBN. Widma w zakresie spektralnym niskiej energii, zmierzone przy pomocy komercyjnego elipsometru spektroskopowego dla trzech różnych kątów padania światła, nie nakładają się na siebie, co również jest wynikiem anizotropii (różne drogi optyczne dla różnych kątów padania światła). Niezerowa wartość urojonej części funkcji pseudo-dielektrycznej wskazuje, ponadto, na konieczność uwzględnienia niejednorodności powierzchni celem uzyskania rzeczywistych funkcji dielektrycznej materiału.

W związku z powyższym, otrzymane dane elipsometryczne zostały poddane przetworzeniu z wykorzystaniem 3-fazowego modelu optycznego otoczenie/niejednorodności powierzchni/materiał, w którym niejednorodności powierzchni przedstawiono jako warstwę EMA (rozdział 2.3.3). Odpowiedź optyczną SBN zamodelowano z wykorzystaniem rozszerzonego opisu Fresnela dla materiału anizotropowego (rozdział 2.3.4). Wykorzystano podobną procedurę jak wcześniej dla materiałów podłożowych STO i NGO (rozdział 4.1). W pierwszej kolejności, wyznaczono grubości warstwy EMA d_r modelując odpowiedź optyczną SBN jako zależność dyspersyjną Cauchy'ego i zakładając brak absorpcji ($\varepsilon_2=0$) w zakresie spektralnym 2–3,2 eV. Następnie, znając wartości parametrów d_r dla każdej z próbek, przeprowadzono dopasowanie krzywych modelowych i eksperymentalnych w całym zakresie pomiarowym, osobno dla każdego punktu eksperymentalnego. Rezultatem tego są rzeczywiste, zespolone funkcje dielektryczne $\varepsilon(E) = \varepsilon_1(E) + i\varepsilon_2(E)$ dla SBN uzyskane z uwzględnieniem anizotropii optycznej i niejednorodności powierzchni próbek pomiarowych.

W ostatnim kroku, aby wyeliminować ewentualny szum pomiarowy i uzyskać zgodne według Kramersa-Kroniga części rzeczywiste i urojone zespolonych funkcji

4.2. Własności optyczne materiałów grupy $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$



Rysunek 4.8.: Część rzeczywista $\langle \epsilon_1 \rangle$ i urojona $\langle \epsilon_2 \rangle$ zmierzonej zespolonej funkcji pseudo-dielektrycznej kryształów SBN (linie przerywane) dla płaszczyzny padania światła prostopadłej (a)–(e) i równoległej (f)–(i) do osi optycznej c oraz krzywe zamodelowane (linie ciągłe)

4. VUV system elipsometryczny w badaniach własności optycznych

dielektrycznych, wyznaczone widma zostały opisane parametrycznym modelem bazującym na oscylatorach Herzinger-Johsa [50]. Zamodelowane krzywe teoretyczne przedstawione są na rysunku 4.8 jako linie ciągłe. Szczegółowe dane wyznaczone w procesie dopasowania krzywych teoretycznych i eksperymentalnych, w tym parametry poszczególnych oscylatorów, zebrane są w załączniku B.

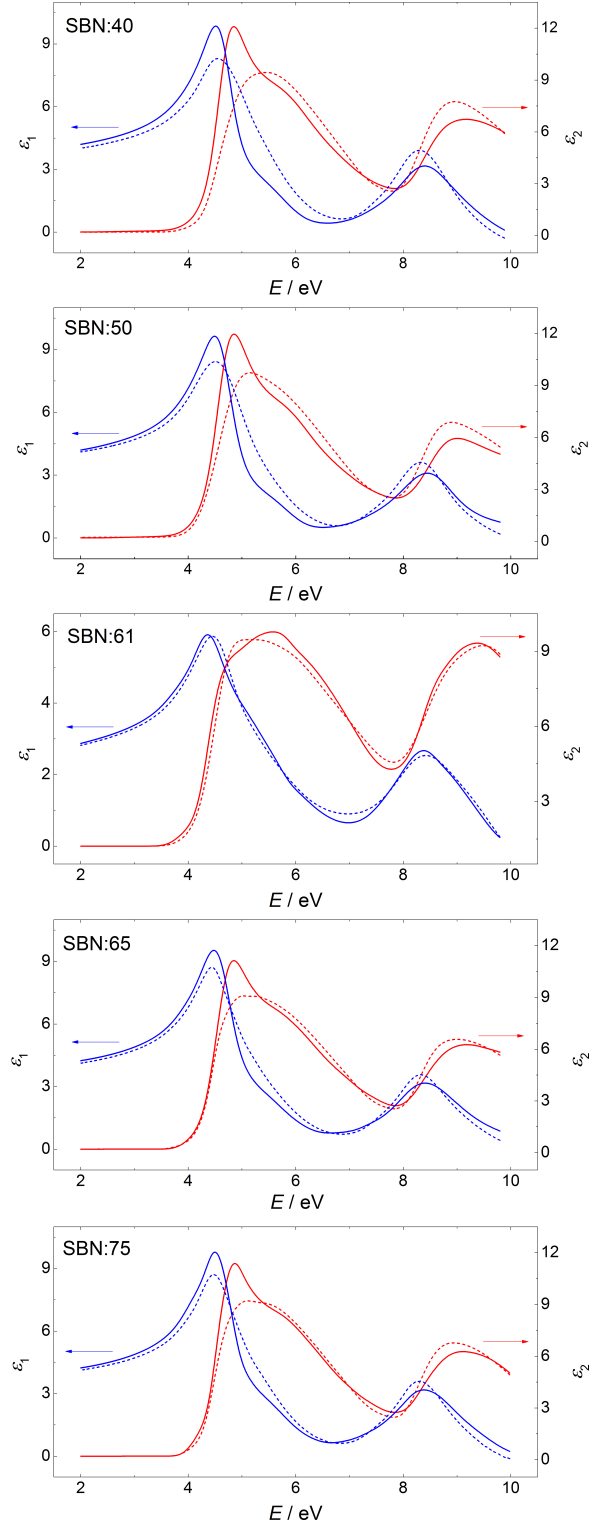
4.2.4. Analiza wyników badań

Funkcje dielektryczne

Zespolone funkcje dielektryczne $\varepsilon(E) = \varepsilon_1(E) + i\varepsilon_2(E)$ w zakresie widmowym 2–10 eV uzyskane dla kryształów SBN:40; SBN:50; SBN:61; SBN:65; SBN:75, pokazane są na rysunku 4.9. Widma $\varepsilon_{1,2o}(E)$ oraz $\varepsilon_{1,2e}(E)$ oznaczają widma przenikalności dielektrycznej dla odpowiednio zwyczajnego i nadzwyczajnego promienia światła. Dla widm $\varepsilon_2(E)$ w tym zakresie spektralnym charakterystyczne są dwa szerokie pasma absorpcyjne zlokalizowane odpowiednio w pobliżu punktów widmowych 5 eV i 9 eV. Taki kształt widm absorpcyjnych jest zgodny z przewidywaniami teoretycznymi dotyczącymi struktury pasmowej szerokiej klasy ferroelektryków tlenkowych typu ABO_3 zawartymi w klasycznej pracy DiDomenico i Wemple [82]. Zgodnie z pracą [82], za strukturę elektronową tego typu materiałów w prezentowanym zakresie widmowym odpowiadają wzbudzenia elektronowe pomiędzy dolnym pasmem przewodnictwa, a górnym pasmem walencyjnym. Wzbudzenia te związane są przede wszystkim z grupami BO_6 , gdzie B jest jonem metali przejściowych (Nb, Ta lub Ti). Teza ta znalazła późniejsze potwierdzenie w badaniach eksperymentalnych [38, 84] i teoretycznych [85, 86]. Precyzyjniej, zgodnie z obliczeniami teoretycznymi struktury elektronowej SBN metodami chemii kwantowej [86], górna część pasma walencyjnego formowana jest przez orbitale elektronowe p tlenu (blisko 90 %) oraz p i d niobu (około 10 %), podczas gdy dno pasma przewodnictwa tworzone jest przede wszystkim przez orbitale d niobu ($\sim 75\%$) i p tlenu ($\sim 24\%$), co odpowiada pierwszemu szerokiemu pasmu absorpcyjnemu w pobliżu 5 eV. Drugiemu pasmu absorpcyjnemu zlokalizowanemu w pobliżu 9 eV odpowiadają wzbudzenia elektronowe z górnej części pasma walencyjnego do kolejnych poziomów pasm przewodnictwa, tworzonych przez orbitale s ($\sim 9\%$), p ($\sim 20\%$) oraz d ($\sim 71\%$) wszystkich wymienionych atomów.

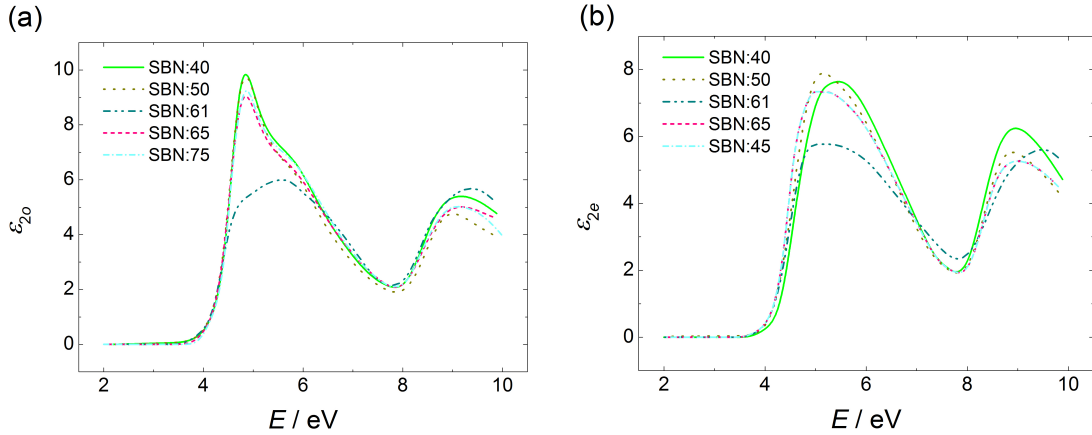
Do opisu widm $\varepsilon_2(E)$ użyto czterech oscylatorów Herzinger-Johsa, których wartości energii w punktach centralnych E_C zebrane są w załączniku B. Dla składu kompozycyjnego $x = 65$ oraz $x = 75$ konieczne okazało się wprowadzenie dwóch dodatkowych oscylatorów dla funkcji dielektrycznych promienia zwyczajnego $\varepsilon_{2o}(E)$ i nadzwyczajnego $\varepsilon_{2e}(E)$. Na prezentowanych widmach, zauważyć można wyraźnie różne, w porównaniu do innych kompozycji, wartości E_C dla stechiometrycznej kompozycji SBN:61. Porównując widma $\varepsilon_{2o}(E)$ i $\varepsilon_{2e}(E)$, charakterystyczne jest

4.2. Własności optyczne materiałów grupy $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$



Rysunek 4.9.: Część rzeczywista ϵ_1 i urojona ϵ_2 funkcji dielektrycznej $\epsilon(E)$ kryształów SBN dla kierunków polaryzacji światła promienia zwyczajnego ϵ_o (linie ciągłe) i nadzwyczajnego ϵ_e (linie przerywane)

4. VUV system elipsometryczny w badaniach własności optycznych



Rysunek 4.10.: Porównanie widm części urojonej $\varepsilon_2(E)$ funkcji dielektrycznej $\varepsilon(E)$ dla różnych wartości parametru składu kompozycyjnego x : (a) polaryzacja promienia światła zwyczajnego; (b) polaryzacja promienia światła nadzwyczajnego

zmniejszenie maksimum absorpcyjnego $\varepsilon_{2e}(E)$ widocznego w przedziale około 4,5–5 eV.

Aby porównać różnice w widmach $\varepsilon_2(E)$ dla różnego składu kompozycyjnego odpowiadające ewolucji struktury elektronowej związanej z grupami NbO_6 wraz ze zmianą parametru x , odpowiednie zależności wykreślono na jednym rysunku (rysunek 4.10). Potwierdza się wyraźnie różny charakter stechiometrycznego SBN:61 (najmniejsze wartości maksimów absorpcyjnych i najmniejsza anizotropia). Może być to związane z większym stopniem delokalizacji stanów elektronowych w SBN:61, co potwierdza większa ilość wspólnych stanów elektronowych w tej kompozycji [87]. Twierdzenie to jest zgodne ze stechiometrycznym charakterem SBN:61. Krzywe $\varepsilon_{2o}(E)$ mają generalnie zbliżony przebieg, różniąc się jedynie wartościami bezwzględnymi i nieznacznie lokalizacją poszczególnych pików absorpcyjnych. Dla widm $\varepsilon_{2e}(E)$ widoczne jest z kolei przesunięcie poszczególnych pików absorpcyjnych w kierunku niskich energii w stosunku do SBN:40, przy czym krzywe $\varepsilon_{2e}(E)$ dla $x = 65$ oraz $x = 75$ dla tego kierunku propagacji światła niemal całkowicie się pokrywają. Ze względu na omawiany związek struktury absorpcyjnej w prezentowanym zakresie spektralnym z grupami NbO_6 , stwierdzić można, że zaobserwowane różnice pomiędzy poszczególnymi widmami $\varepsilon_2(E)$ pochodzą od pewnych zniekształceń tychże oktaedrycznych grup. Zniekształcenia te powodowane są oddziaływaniem z sąsiadującymi atomami Sr i Ba umieszczonymi na różnych pozycjach dla różnych x i tym samym w różnych odległościach od pozostałych grup w sieci krystalicznej typu tetragonalnego brązu wolframowego.

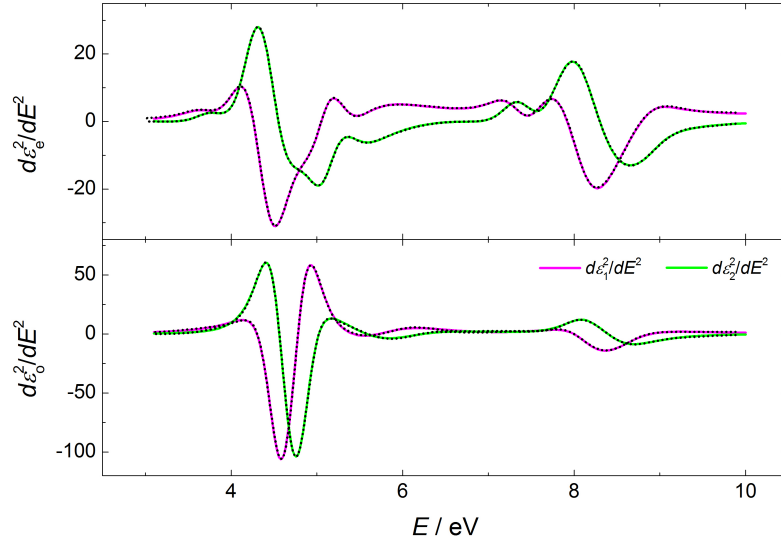
Omawiane, szerokie pasma absorpcyjne SBN (rysunki 4.9, 4.10) w zakresie 2–

4.2. Własności optyczne materiałów grupy $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$

10 eV mają charakter złożony w tym sensie, że powinny być rozpatrywane jako superpozycja wielu międzypasmowych wzbudzeń elektronowych [82]. Teza ta znajduje potwierdzenie również w obliczeniach teoretycznych [87], gdzie na obrazie otrzymanej struktury elektronowej zaobserwować można wiele nakładających się pasm o relatywnie niskiej dyspersji. Celem większego uwydatnienia osobiowości widm $\varepsilon_2(E)$ (wyszczególnienia pików absorpcyjnych odpowiadających elektronowym przejściom międzypasmowym), obliczono drugie pochodne $d^2\varepsilon/dE^2$ funkcji optycznych. Otrzymane zależności zostały następnie przeanalizowane z wykorzystaniem modelu łącznej gęstości stanów elektronowych (ang. *joint density of states*, JDOS), zgodnie z którym, funkcje dielektryczne mogą być rozpatrywane jako wynik sumy dozwolonych elektronowych przejść międzypasmowych, tzw. punktów krytycznych (ang. *critical points*, CP's), opisanych zależnością [88]:

$$\varepsilon(E) = C - Ae^{i\phi}(E - E_{Ck} + i\Gamma)^m \quad (4.2)$$

gdzie A oznacza amplitudę, E_{Ck} energię centralną (rezonansową) punktu krytycznego, Γ współczynnik poszerzenia, ϕ współczynnik fazowy opisujący wpływ ekscytonowy. Parametr m może przyjąć wartości: $-\frac{1}{2}$; 0 [$\varepsilon(E) = \ln(E - E_{Ck} - i\Gamma)$]; $\frac{1}{2}$ dla odpowiednio jedno- (1D), dwu- (2D), trójwymiarowego (3D) punktu krytycznego, gdzie wymiar określa liczbę skończonych mas efektywnych [89]. Parametr $m = 1$ przedstawia ekscyton dyskretny.



Rysunek 4.11.: Przykładowe widma drugich pochodnych funkcji dielektrycznych dla SBN:40 (linie przerywane) oraz wynik dopasowania teoretycznego modelu JDOS (linie ciągłe). Wyznaczone parametry punktów krytycznych umieszczono w załączniku C

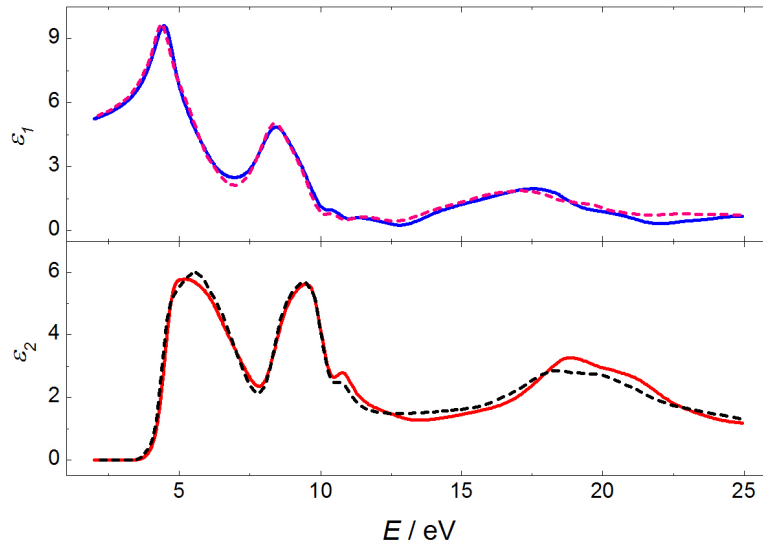
4. VUV system elipsometryczny w badaniach własności optycznych

Druga pochodna zależności 4.2 postaci:

$$\frac{d^2\varepsilon}{dE^2} = \begin{cases} -m(m-1)Ae^{i\phi}(E - E_{Ck} + i\Gamma)^{m-2} & \text{gdy } m \neq 0 \\ Ae^{i\phi}(E - E_{Ck} + i\Gamma)^{-2} & \text{gdy } m = 0 \end{cases} \quad (4.3)$$

została następnie dopasowana z wykorzystaniem algorytmu Levenberga-Marquardta [13] do obliczonych drugich pochodnych widm optycznych SBN. Przykładowe wyniki dopasowania pokazane są na rysunku 4.11, a odpowiednie wielkości E_{Ck} zgromadzone są w załączniku C. Przeprowadzona analiza potwierdza złożoność widm absorpcyjnych SBN. Uzyskane dane mogą posłużyć jako referencyjne dla badań teoretycznych przejść elektronowych w kryształach SBN i podobnych. Zadanie to, jednakże, pozostanie poza zakresem prezentowanej pracy.

Dodatkowo do pomiarów w zakresie widmowym 2–10 eV, uzyskano funkcje dielektryczne dla stechiometrycznego SBN:61 w obszarze 10–25 eV (rysunek 4.12). Widma te wyznaczono w wyniku przetworzenia danych elipsometrycznych z wykorzystaniem modelu optycznego uwzględniającego nierówności powierzchni próbki pomiarowej oraz anizotropię optyczną SBN. Dla funkcji dielektrycznych SBN:61 w zakresie wysokoenergetycznym, charakterystyczne jest szerokie pasmo absorpcyjne w obszarze około 15–25 eV. Pasma to należałoby rozpatrywać jako wynik wielu wzbudzeń elektronowych z niższych poziomów pasma walencyjnego [38].



Rysunek 4.12.: Część rzeczywista ε_1 i urojona ε_2 funkcji dielektrycznej SBN:61 w zakresie wysokoenergetycznym dla polaryzacji światła promienia nadzwyczajnego (linie ciągłe) oraz zwyczajnego (linie przerywane)

Własności optyczne w pobliżu progu absorpcji

Jak przedstawiono wyżej, w literaturze brak jest szczegółowych badań własności optycznych w pobliżu progu fundamentalnej absorpcji dla kryształów SBN. Precyzyjne określenie wartości przerwy energetycznej E_g oraz jej zależności od kierunku krystalograficznego i składu kompozycyjnego, jak również zbadanie charakteru wzbudzeń elektronowych w jej pobliżu, ma kluczowe znaczenie dla praktycznego wykorzystania materiałów grupy SBN.

Przerwa energetyczna SBN została zbadana przy założeniu tak jej prostego, jak i skośnego charakteru. Wykorzystane zostały znane zależności Tauc'a [90]:

- dla prostej przerwy energetycznej $E_g^{(d)}$

$$\alpha E \propto A(E - E_g)^{1/2} \quad (4.4)$$

gdzie A jest stałą, E oznacza energię fotonu oraz $\alpha = 4\pi k/\lambda$ jest współczynnikiem absorpcji;

- dla skośnej przerwy energetycznej $E_g^{(i)}$

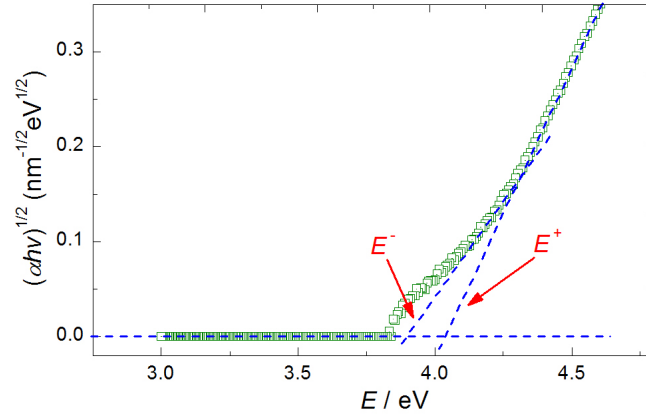
$$\alpha E \propto \begin{cases} A(E - E_g^{(i)} \pm \hbar\Omega)^2 & \text{dla } E_g^{(i)} \pm \hbar\Omega \\ 0 & \text{gdy inaczej} \end{cases} \quad (4.5)$$

gdzie $\hbar\Omega$ jest energią absorbowanego (+) lub emitowanego (-) fononu [90].

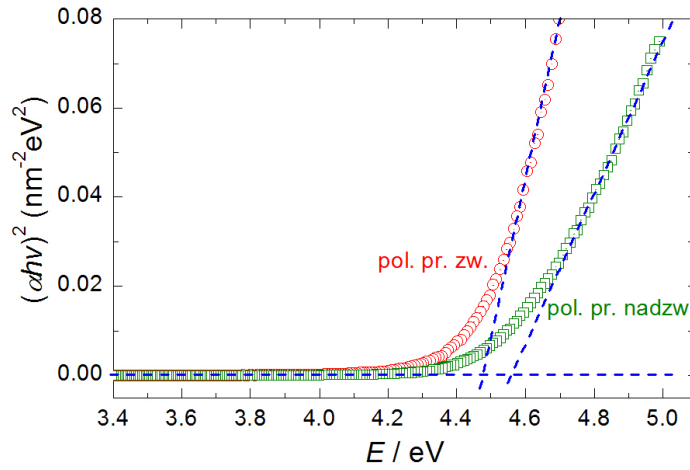
Na rysunku 4.13 pokazana jest przykładowa zależność $(\alpha E)^{1/2}$ od energii fotonu padającego światła E dla SBN:40. Na rysunku tym wyróżnić można dwa sąsiadujące obszary o liniowym charakterze zależności $(\alpha E)^{1/2} \sim E$. Obszary te odpowiadają absorpcji fotonu w połączeniu z absorpcją lub emisją fononu (drgań sieci krystalicznej) przy wzbudzeniu elektronowym. Wraz ze zwiększaniem energii fotonu światła padającego na materiał, rozpoczyna się absorpcja w punkcie energii fotonu $E^- = E_g^{(i)} + \hbar\Omega$ wraz z absorpcją fononu. Gdy energia fotonu osiągnie wartość $E^+ = E_g^{(i)} + \hbar\Omega$, następuje absorpcja fotonu w połączeniu z emisją fononu o energii $\hbar\Omega$. Wartości E^- , E^+ , $E_g^{(i)}$ mogą zostać wyznaczone jako punkty przecięcia z osią energii fotonu ($\alpha = 0$) prostych dopasowanych do odpowiednich liniowych obszarów zależności $(\alpha E)^{1/2} \sim E$. (rysunek 4.13). Na rysunku 4.13 zaobserwować można również odchylenie od oczekiwanej liniowej zależności dla punktów pomiarowych o energii poniżej punktu przecięcia prostej E^- . Zachowanie to może wskazywać na udział ekscytonu w procesie absorpcji w tym zakresie spektralnym dodatkowo do wzbudzeń międzypasmowych [91].

W celu wyznaczenia prostej przerwy energetycznej $E_g^{(d)}$ w zakresie energii powyżej $E_g^{(i)}$, wykreślone zostały zależności $(\alpha E)^2$ w funkcji E . Sposób wyznaczenia

4. VUV system elipsometryczny w badaniach własności optycznych



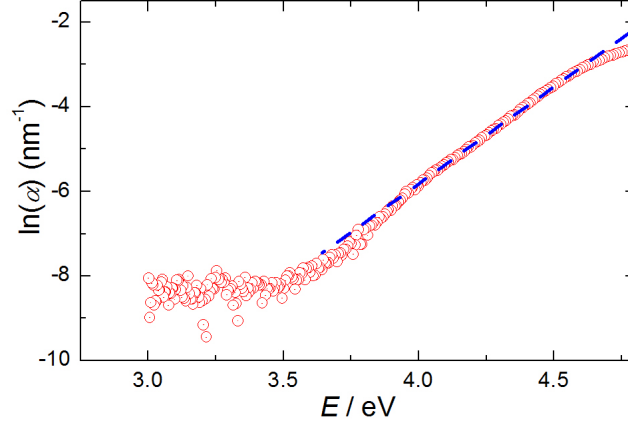
Rysunek 4.13.: $(\alpha E)^{1/2}$ w funkcji energii fotonu sondującego światła E dla SBN:40 (polaryzacja promienia nadzwyczajnego). E^+ , E^- oznaczają odpowiednio absorpcję i emisję fononu



Rysunek 4.14.: $(\alpha E)^2$ w funkcji energii fotonu sondującego światła E dla SBN:40. Wartość prostej przerwy energetycznej $E_g^{(d)}$ wyznaczona jest jako punkt przecięcie prostej dopasowanej do liniowej części zależności z osią E . Kółka odpowiadają polaryzacji światła dla promienia zwyczajnego, kwadraty – promienia nadzwyczajnego

wielkości $E_g^{(d)}$ pokazany jest na rysunku 4.14 dla SBN:40. Zaznaczyć należy, że odpowiednie zależności dla pozostałych SBN: x mają podobny charakter. W związku z tym prezentowane są jedynie odpowiednie zależności dla SBN:40 jako przykładowe. Na rysunku 4.15 pokazana została również wyznaczona przykładowa zależność logarytmu współczynnika absorpcji $\ln(\alpha)$ w funkcji energii fotonu sondującego

4.2. Własności optyczne materiałów grupy $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$



Rysunek 4.15.: Zależność $\ln(\alpha)$ od energii fotonu sondującego światła E dla SBN:40 (polaryzacja promienia nadzwyczajnego)

światła E . Na rysunku tym zaobserwować można obszar o liniowym charakterze zależności $\ln \alpha \sim E$ w zakresie pomiędzy $E_g^{(i)}$ a $E_g^{(d)}$. Takie zachowanie omawianej krzywej wskazuje na eksponencjalny charakter procesu absorpcji i wynikający z tego tzw. ogon Urbacha opisany zależnością [92, 93]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{E - E_0}{k_B T}\right) \quad (4.6)$$

w której α_0 , E_0 są parametrami materiałowymi, k_B stałą Boltzmanna, T temperaturą oraz σ określa wielkość nachylenia krzywej absorpcji w obszarze ogonu Urbacha:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{2k_B T}{\hbar \Omega} \cdot \tanh\left(\frac{\hbar \Omega}{2k_B T}\right) \quad (4.7)$$

gdzie σ_0 jest niezależnym temperaturowo parametrem odwrotnie proporcjonalnym do siły oddziaływania elektron-fonon:

$$\sigma_0^{-1} = E_U \frac{2}{\hbar \Omega} \cdot \tanh\left(\frac{\hbar \Omega}{2k_B T}\right) \quad (4.8)$$

oraz

$$E_U = k_B T / \sigma \quad (4.9)$$

jest energią Urbacha.

Charakterystyczne parametry SBN wyznaczone przy pomocy zależności 4.4, 4.5, 4.8 oraz 4.9 zgromadzone są w tabeli 4.4 oraz 4.5. Uzyskane wartości energii fononu $\hbar \Omega$ odpowiadające skośnej przerwie energetycznej $E_g^{(i)}$ porównywalne są z dwoma głównymi częstotliwościami fononowymi grup NbO_6 obserwowanymi eksperymentalnie [81, 94–96] (dla $x = 0,4$ – $0,76$ odpowiednio 643 – 632 cm^{-1} , 602 – 586 cm^{-1}).

4. VUV system elipsometryczny w badaniach własności optycznych

Ponadto, wielkości $\hbar\Omega$ zbliżone są do odpowiednich uzyskanych dla kryształów LiNbO_3 [97] zawierających podobne do SBN grupy NbO_3 . Wielkości parametru energii Urbacha E_U oraz σ^{-1} są jednakże wyraźnie różne od odpowiednich dla LiNbO_3 . Zakładając zbliżone wartości $\hbar\Omega$, różnice dla E_U oraz σ^{-1} pomiędzy SBN a LiNbO_3 mogą wskazywać na większy stopień oddziaływania elektron-fonon w SBN w porównaniu do LiNbO_3 [91]. Prawdopodobnie związane jest to z większą liczbą defektów struktury krystalicznej SBN w stosunku do LiNbO_3 [91]. W związku z tym, prezentowane wyniki pokazują możliwość zastosowania techniki spektroskopii elipsometrycznej jako metody badań jakości optycznej kryształów.

Tabela 4.4.: Parametry optyczne w obszarze progu fundamentalnej absorpcji dla kryształów SBN oraz LiNbO_3 (w temperatura otoczenia $T = 295 \text{ K}$, kierunek polaryzacji dla promienia zwyczajnego dla SBN, światło niespolaryzowane dla LiNbO_3). Dokładność wyznaczenia prostej i skośnej przerwy energetycznej na poziomie $\pm 0.01\text{--}0.02 \text{ eV}$.

	$E_g^{(i)}$ (eV)	$E_g^{(d)}$ (eV)	$E_g^{(d)} - E_g^{(i)}$ (meV)	$\hbar\Omega$ (cm^{-1})	$\hbar\Omega$ (meV)	E_U (meV)	σ_0^{-1}
SBN:40	3.91	4.47	557	568	70.4	212	6.0
SBN:50	3.85	4.44	597	968	120	238	4.0
SBN:61	3.67	4.28	613	847	105	249	4.7
SBN:75	3.88	4.47	585	718	88.9	225	5.1
CLN [97]	3.77	3.93	160	726	90	78	1.7
nSLN(flux) [97]	3.84	4.01	170	645	80	82	2.1
nSLN(VTE) [97]	3.85	4.12	270	686	85	96	2.2

Tabela 4.5.: Parametry optyczne w obszarze progu fundamentalnej absorpcji dla kryształów SBN (temperatura otoczenia $T = 295 \text{ K}$, kierunek polaryzacji dla promienia nadzwyczajnego). Dokładność wyznaczenia prostej i skośnej przerwy energetycznej na poziomie $\pm 0.01\text{--}0.02 \text{ eV}$.

	$E_g^{(i)}$ (eV)	$E_g^{(d)}$ (eV)	$E_g^{(d)} - E_g^{(i)}$ (meV)	$\hbar\Omega$ (cm^{-1})	$\hbar\Omega$ (meV)	E_U (meV)	σ_0^{-1}
SBN:40	3.96	4.55	590	536	66.4	160	4.8
SBN:50	3.89	4.43	540	484	60.0	224	7.5
SBN:61	3.72	4.39	662	667	82.6	208	5.0
SBN:75	3.94	4.44	505	383	47.5	209	8.8

Uzyskane tutaj eksperymentalnie rezultaty zgodne są z wynikami obliczeń teoretycznych *ab initio* struktury elektronowej, według których, najmniejsza różnica

między dnem pasma przewodnictwa a wierzchołkiem pasma walencyjnego może być scharakteryzowana jako skośna przerwa energetyczna $E_g^{(i)}$ [87]. Wyznaczone wielkości $E_g^{(i)}$, $E_g^{(d)}$ są jednakże większe od odpowiednich wyznaczonych teoretycznie [87], co powodowane jest znaną niedokładnością w szacowaniu progu fundamentalnej absorpcji dla obliczeń metodą funkcjonału gęstości stanów elektronowych DFT (wartości E_g uzyskiwane teoretycznie są zwykle wyraźnie mniejsze od wartości eksperymentalnych).

4.3. Własności optyczne materiałów warstwowych $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$

4.3.1. Charakterystyka materiałów

Trwający postęp w miniaturyzacji systemów elektronicznych wymusza stosowanie materiałów funkcyjnych, spełniających określone wymagania aplikacyjne w coraz mniejszej skali. Tlenkowe ferroelektryki cienkowarstwowe o strukturze perowskitu są obecnie jedną z najważniejszych grup materiałów dla zastosowań we współczesnej elektronice i optoelektronice. Jako prominentne przykłady zastosowań tychże materiałów wystarczy wymienić: dynamiczne oraz nieulotne pamięci RAM (DRAM, NvFRAM), tranzystory polowe (FET), zastosowania w układach mikro-elektromechanicznych (MEMS), modulatory elektro-optyczne, detektory podczerwieni [98–102] czy zyskujące w ostatnich latach na znaczeniu zastosowania w obszarze inżynierii domowej [103, 104] oraz fotowoltaiki [105, 106] i inne [107–109]. Pośród nich, cienkowarstwowy tytanian ołowiu PbTiO_3 (PTO) wyróżnia dodatkowo wysoka wartość współczynnika elektro-optycznego oraz znakomite własności fotorefrakcyjne [110], co czyni materiał ten szczególnie interesującym dla optoelektroniki.

Powszechnie znanym jest, że własności fizyko-chemiczne materiałów cienkowarstwowych wyraźnie różnią się od objętościowych. Ponadto, własności te zależne są od takich czynników, jak przykładowo: rodzaj materiału podłożowego, metoda uzyskiwania materiału, stopień krystaliczności, czy wreszcie naprężenia w wyniku niedopasowania stałych sieciowych podłoża i warstwy. To pokazuje, jak ważne jest systematyczne badanie własności optycznych, elektrycznych, magnetycznych i interakcji pomiędzy nimi dla tychże materiałów, tak z punktu widzenia zastosowań, jak i badań poznawczych nad wyjaśnieniem źródeł zmian własności materiałów niskowymiarowych w stosunku do objętościowych.

Pomimo wielu prac poświęconych własnościom elektrycznym i ferroelektrycznym, w przeciwieństwie do klasycznych półprzewodników, stosunkowo niewiele jest raportów dotyczących badań własności optycznych tlenkowych ferroelektryków cienkowarstwowych, a takie badania kluczowe są dla zastosowań w obszarze

4. VUV system elipsometryczny w badaniach własności optycznych

optoelektroniki. Nie inaczej jest w przypadku PTO osadzonym na podłożu SrTiO_3 (STO), dla którego funkcje optyczne $\varepsilon(E)$ raportowano jedynie w zakresie widmowym $E < 6$ eV oraz dla warstw PTO grubości około 40 nm [111, 112].

W tej części pracy prezentowane są oryginalne wyniki badań elipsometrycznych układu cienkowarstwowego PTO/STO w zakresie energii fotonu $E = 2\text{--}9,8$ eV oraz dla dwóch próbek o nominalnej grubości warstwy PTO d_{PTO} 150 nm (próbka S1) oraz 290 nm (próbka S2). Pokazano sposób przetworzenia pomiarowych danych elipsometrycznych celem uzyskania funkcji optycznych warstwy PTO z wykorzystaniem 4-fazowego modelu: otoczenie/warstwa chropowatości powierzchni/warstwa PTO/podłoże STO.

4.3.2. Przebieg eksperymentu

Cienkie warstwy PTO zostały osadzone epitaksjalnie na monokryształe STO o orientacji krystalograficznej (001) z wykorzystaniem metody PLD (*ang.* pulsed laser deposition). Próbkę przygotowano w grupie N. Lemee na Uniwersytecie w Amiens, Francja. Warstwy osadzono w temperaturze 650 °C w otoczeniu tlenu o ciśnieniu 0,1 mbar z wykorzystaniem wiązki laserowej o powierzchniowej gęstości energii 2 J/cm² i częstotliwości impulsów 2 Hz. Do badań wybrano dwie próbki: o grubości nominalnej 150 nm (S1) pierwsza oraz 290 nm (S2) druga.

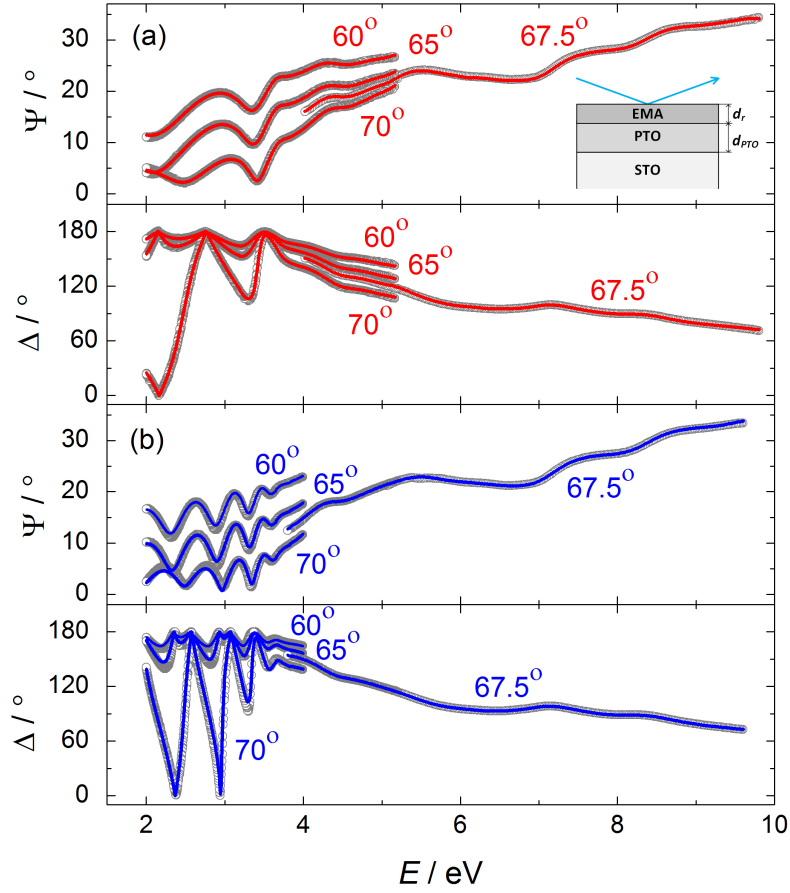
Pomiary elipsometryczne z wykorzystaniem synchrotronowego VUV systemu elipsometrycznego wykonano w zakresie energii fotonu $E = 3\text{--}9,8$ eV ze standardową rozdzielczością 0,02 eV. Zmierzono widma $\Psi(E)$, $\Delta(E)$ w trzech różnych temperaturach: 295 K; 80 K; 6 K. Do pomiarów w zakresie $E = 2\text{--}5$ eV wykorzystano dodatkowo komercyjny elipsometr SENTECH SE 801, przy pomocy którego zmierzono widma elipsometryczne w temperaturze otoczenia dla trzech kątów padania światła: 60 °; 65 °; 70 °.

4.3.3. Analiza danych elipsometrycznych

Zmierzone widma elipsometryczne $\Psi(E)$, $\Delta(E)$ dla dwóch próbek S1, S2 o nominalnej grubości warstwy PTO odpowiednio 150 nm oraz 290 nm pokazane są na rysunku 4.16. Widma te w zakresie niskich energii (do około 4 eV) zdominowane są przez tzw. oscylacje Fabry’ego-Perota będące wynikiem interferencji fal światła odbitych od powierzchni próbki oraz powierzchni podłoża. W związku z tym, celem uzyskania funkcji optycznych warstw PTO, konieczne jest przetworzenie danych eksperymentalnych z wykorzystaniem warstwowego modelu optycznego, po uwzględnieniu chropowatości powierzchni, postaci: otoczenie/warstwa chropowatości powierzchni/warstwa PTO/podłoże STO.

Do opisanie własności optycznych podłoża STO, w procesie modelowania wykorzystano dane wyznaczone w rozdziale 4.1. Zakładając przezroczystość warstwy

4.3. Własności optyczne materiałów warstwowych $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$



Rysunek 4.16.: Zmierzone (symbole) oraz modelowe (linie ciągłe) widma elipsometryczne $\Psi(E)$, $\Delta(E)$ warstw PTO na podłożu STO: (a) próbka S1; (b) próbka S2

PTO w zakresie około 2–3,2 eV ($\varepsilon_2(E) = 0$), dyspersja przenikalności dielektrycznej warstwy PTO w tym obszarze opisana została przy pomocy zależności Cauchy’ego (równanie 4.1). Wyznaczona odpowiedź optyczna tak skonstruowanego modelu warstwowego została następnie dopasowana do krzywych eksperymentalnych. Ze względu na dość dużą liczbę dopasowywanych parametrów (parametry modelu Cauchy’ego, grubość warstwy PTO d_{PTO} , grubość warstwy chropowatości powierzchni d_r), jako startowe wartości d_r wykorzystano wielkości chropowatości powierzchni określone parametrem R_q , uzyskane z pomiarów topograficznych przy pomocy mikroskopu sił atomowych (Park System, tryb bezkontaktowy). Po uzyskaniu przybliżonych wartości parametrów modelu optycznego dopasowywanych na tym etapie przetwarzania danych pomiarowych, przeprowadzono dopasowanie jednocześnie wszystkich parametrów. Następnie, po uzyskaniu parametrów d_{PTO}

4. VUV system elipsometryczny w badaniach własności optycznych

Tabela 4.6.: Wyznaczone wielkości grubości warstw PTO d_{PTO} oraz warstwy chropowatości powierzchni d_r

	S1	S2
d_{PTO}	$117 \pm 0,00$	$313 \pm 0,00$
d_r	$2,74 \pm 0,00$	$3,12 \pm 0,00$

oraz d_r , w procesie dopasowania danych modelowych i eksperymentalnych poszukiwane były wielkości zespolonej przenikalności dielektrycznej warstwy PTO dla każdego punktu pomiarowego.

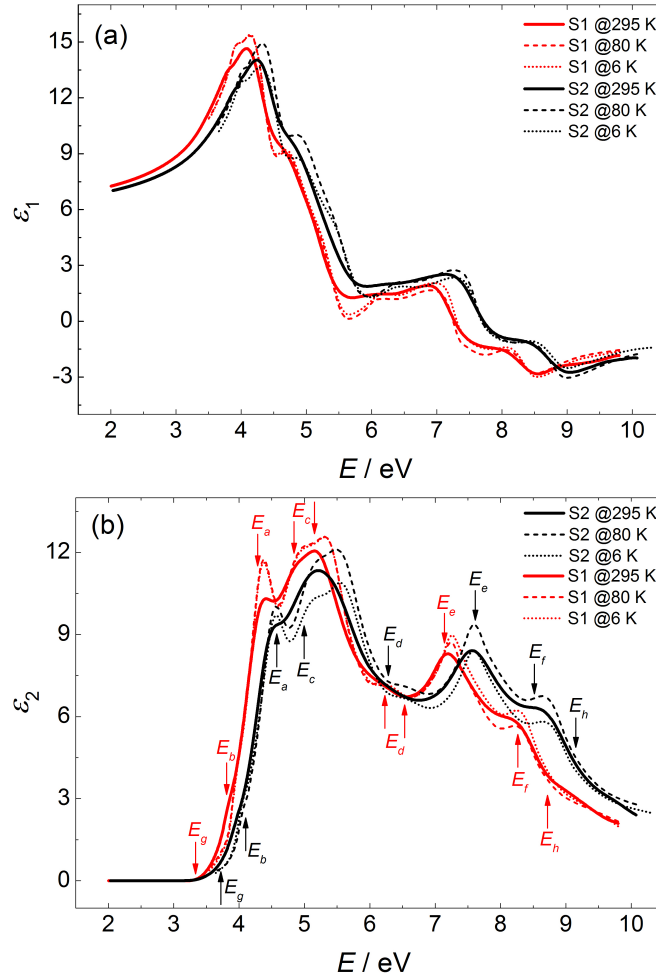
W zakresie widmowym powyżej 5 eV, w związku z szybko narastającą wartością części urojonej funkcji pseudo-dielektrycznej wskazującą na wyraźną absorpcję, warstwa PTO traktowana była jako wystarczająco gruba optycznie. W związku z tym, w omawianym zakresie spektralnym ograniczono się do 3-fazowego modelu nie uwzględniającego interakcji sondującego światła z materiałem podłożowym. Na ostatnim etapie przetwarzania danych eksperymentalnych, podobnie jak dla pozostałych materiałów badanych w tej pracy, funkcje optyczne cienkowarstwowego PTO zostały opisane przy pomocy modelu parametrycznego bazującego na oscylatorach Herzinger-Johsa [50]. Rezultaty dopasowania modelu pokazane są na rysunku 4.16 (linie ciągłe), a wynikowe parametry zebrane są w załączniku B. Uzyskane wielkości grubości warstwy chropowatości oraz grubości warstwy PTO przedstawione są w tabeli 4.6.

4.3.4. Analiza wyników badań

Wynikowe funkcje dielektryczne $\varepsilon(E)$ warstw PTO uzyskane w trzech różnych temperaturach pokazano na rysunku 4.17. Wartości współczynnika załamania światła w zakresie przezroczystości materiału zbliżone są do odpowiednich raportowanych w literaturze: 2,69; 2,65 (2 eV) dla odpowiednio próbek S1, S2 oraz 2,56 (1,96 eV; $d_{PTO} = 35,5$ nm; wzrost techniką MBE [112]) i 2,63 (2 eV; $d_{PTO} = 50$ nm; wzrost techniką MOCVD [111]). Krzywe $\varepsilon_2(E)$ uzyskane w niskich temperaturach charakteryzują się znacznie wyraźniejszą strukturą absorpcyjną w wyniku osłabienia drgań sieci krystalicznej. Ponadto, krzywe uzyskane dla dwóch próbek o różnych grubościach istotnie różnią się od siebie. Widmo części urojonej $\varepsilon_2(E)$ FD dla grubszej warstwy PTO przesunięte jest w stronę wyższych energii w stosunku do cieńszej warstwy PTO.

Celem wyznaczenia precyzyjnych wartości punktów krytycznych FD warstw PTO, podobnie jak w przypadku materiałów grupy SBN, obliczone drugie pochodne widm optycznych w temperaturze pokojowej poddane zostały analizie z wykorzystaniem odpowiedniego modelu teoretycznego (rozdział 4.2.4). Wyniki dopa-

4.3. Własności optyczne materiałów warstwowych $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$



Rysunek 4.17.: Część rzeczywista ϵ_1 (a) i urojona ϵ_2 (b) zespolonej funkcji dielektrycznej $\epsilon(E)$ warstw $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ w temperaturze otoczenia (295 K), ciekłego azotu (80 K) oraz ciekłego helu (6 K) dla dwóch różnych grubości warstwy PbTiO_3 : 117 nm (S1) oraz 313 nm (S2). Strzałkami na rysunku (b) oznaczono punkty krytyczne (tabela 4.6)

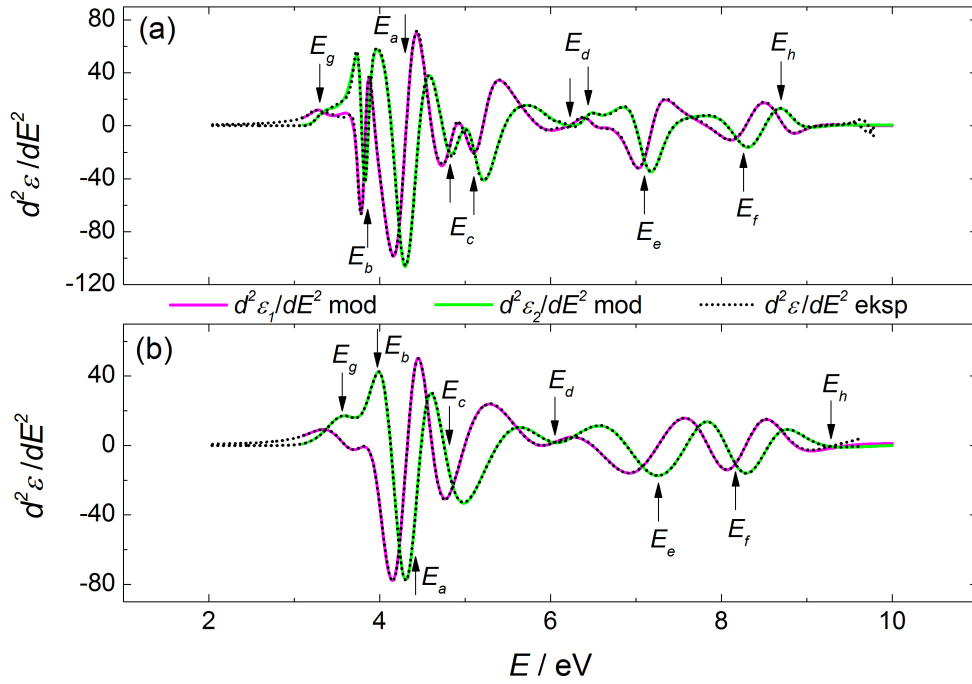
sowania krzywych eksperymentalnych i teoretycznych pokazano na rysunku 4.18, a parametry modelu zebrano w załączniku C. Wyznaczone energie punktów krytycznych porównano w tabeli 4.6 z danymi literaturowymi. Wartość energii punktu krytycznego E_g (3,30 eV oraz 3,57 eV dla odpowiednio próbki S1 i S2) zbliżona jest do wartości przerwy energetycznej monokryształu PbTiO_3 (3,4 eV [113]). Ponadto, dla cieńszej warstwy PTO, w temperaturze pokojowej charakterystyczne jest rozszczenie pasma w pobliżu energii fotonu około 5 eV oznaczonego jako E_c na

4. VUV system elipsometryczny w badaniach własności optycznych

dwa maksima absorpcyjne. Podobna sytuacja ma miejsce dla punktu E_d .

Tabela 4.7.: Wyznaczone punkty krytyczne widm optycznych warstw PTO. Użyto notacji wprowadzonej w pracy [112]

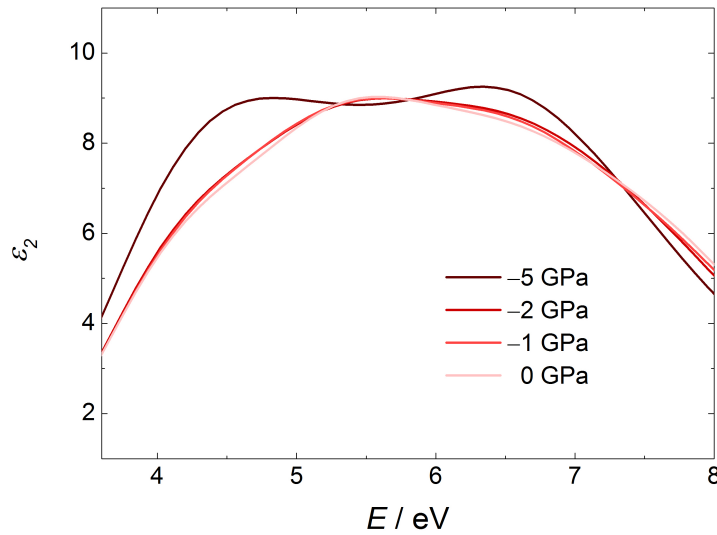
	$d_{PTO} = 117 \text{ nm}$	$d_{PTO} = 313 \text{ nm}$	$d_{PTO} = 35,5 \text{ nm}$ [112]
E_g	3,30	3,57	-
E_b	3,81	3,96	3,81
E_a	4,28	4,38	4,11
E_c	4,80	4,76	5,20
E_d	6,19	6,06	-
	6,46		
E_e	7,12	7,23	-
E_f	8,29	8,16	-
E_h	8,73	8,71	-



Rysunek 4.18.: Wynik dopasowania modelu (linie ciągłe) łącznej gęstości stanów elektronowych (rozdział 4.2.4) do drugich pochodnych eksperymentalnych funkcji dielektrycznych (linie przerywane) warstw PTO: (a) warstwa o grubości 117 nm; (b) warstwa o grubości 313 nm

4.3. Własności optyczne materiałów warstwowych $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$

Obserwowane różnice pomiędzy widmami wyznaczonymi dla warstw PTO o różnej grubości interpretować można jako powodowane przede wszystkim różnym wpływem na strukturę elektronową naprężeń powstałych na złączu warstwa/podłoże w wyniku niedopasowania stałych sieciowych a , b PTO i STO. Wraz z oddalaniem od złącza warstwa/podłoże, spodziewać można się relaksacji naprężeń i tym samym zmniejszenia deformacji struktury elektronowej grubszej warstwy. Aby sprawdzić proponowane wyjaśnienie, wykonane zostały symulacje *ab initio* przy użyciu kodu CASTEP wpływu naprężeń mechanicznych w płaszczyźnie xy na funkcje optyczne PTO (rysunek 4.19). Na rysunku 4.19 widać, że rozciągnięcie stałych sieciowych a , b PTO powoduje charakterystyczne rozdzielenie pasma absorpcyjnego około 5–6 eV na dwa osobne maksima, w sposób podobny, jak ma to miejsce w przypadku cieńszej warstwy PTO. Biorąc pod uwagę mniejszą wartość stałych sieciowych a , b kryształu PTO w porównaniu do STO, wyjaśnia to pochodzenie omawianych różnic dla widm optycznych warstw PTO różniących się grubością. Omawiane wyniki pokazują również możliwości techniki SE w zakresie badań naprężeń mechanicznych.



Rysunek 4.19.: Wpływ naprężeń mechanicznych w płaszczyźnie warstwy $x-y$ na część urojoną $\epsilon_2(E)$ funkcji dielektrycznej PTO. Ujemne wartości ciśnienia odpowiadają rozszerzeniu komórki elementarnej kryształu PTO. Symulacja wykonana przy pomocy obliczeń *ab initio* z użyciem kodu CASTEP

5. VUV system spektroskopii elipsometrycznej w badaniach strukturalnych przemian fazowych

5.1. Wprowadzenie

Zmiana struktury krystalicznej przy zmianie temperatury lub ciśnienia jest atrybutem stosunkowo dużej grupy materiałów. Dla części strukturalnych przemian fazowych (SPF), ich wpływ na makroskopowe własności fizyczne materiału jest niewielki. Innym z kolei towarzyszą wyraźne zmiany makroskopowych własności magnetycznych czy elektrycznych materiału. Do tych ostatnich SPF należą przejścia ferroelektryczne, cechujące się pojawieniem spontanicznej polaryzacji dielektrycznej w kryształach (moment dipolowy nawet przy braku zewnętrznego pola elektrycznego). Ferroelektryki są niezwykle istotną grupą materiałów, tak z punktu widzenia badań teoretycznych, jak i, a może przede wszystkim, dla zastosowań praktycznych. Spośród najważniejszych zastosowań ferroelektryków wymienić można: kondensatory wykorzystujące nadzwyczaj wysoką wartość przenikalności dielektrycznej ε (maksimum ε w temperaturze T_C przemiany fazowej), różnego rodzaju przetworniki pracujące dzięki efektowi piezoelektrycznemu oraz piroelektrycznemu obserwowanym w ferroelektrykach, elementy optoelektroniczne wykorzystujące efekty elektrooptyczne czy wreszcie elementy pamięciowe bazujące na polaryzacji spontanicznej [114].

Ze względu na stosunkowo wysoki koszt uzyskiwania monokryształów, tradycyjne urządzenia bazują na materiałach ferroelektrycznych postaci ceramiki. Postępująca miniaturyzacja w przemyśle elektronicznym nie omija również materiałów tego typu [115]. Potrzeba materiałów ferroelektrycznych w coraz mniejszej skali znakomicie widoczna jest w zastosowaniach jako elementy pamięciowe. Z definicji materiał jest ferroelektrykiem, jeżeli posiada dwie fundamentalne własności: (1) wspomnianą już polaryzację spontaniczną (ściślej, spontanicznie spolaryzowane obszary – domeny); (2) możliwość zmiany kierunku momentu dipolowego poprzez przyłożone zewnętrzne pole elektryczne $\vec{E}$ o odpowiednim natężeniu. Cechy te czy-

5. VUV system spektroskopii elipsometrycznej w badaniach SPF

nią ferroelektryki znakomitymi kandydatami właśnie dla elementów pamięciowych. Jednakże, aby odwrócić kierunek polaryzacji typowego ferroelektryka, potrzebne jest pole elektryczne $\vec{E}$ o natężeniu około 50 kV/cm. Oznacza to, że dla ferroelektrycznej ceramiki grubości około 1 mm, do przepolaryzowania niezbędne jest napięcie wartości około 5 kV. Tak więc, aby wartość napięcia przepolaryzującego mieściła się w rozsądnych dla przemysłu elektronicznego granicach, niezbędne są materiały o grubości rzędu nanometrów.

Rozwój technik przygotowywania cienkowarstwowych ferroelektrycznych materiałów tlenkowych, przyspieszony w drugiej połowie lat 80-tych XX wieku dzięki poszukiwaniom wysokotemperaturowych nadprzewodników, spowodował, że komercyjnie dostępne są dzisiaj ferroelektryczne pamięci nieulotne FeRAM cechujące się niewielkim poborem energii oraz wysoką szybkością działania. Problemem pozostaje natomiast wciąż znacznie mniejsza, w porównaniu do innych dostępnych elementów pamięciowych, tzw. gęstość bitowa pamięci FeRAM (względnie duży rozmiar pojedynczego bitu). Dlatego też, dla aplikacji pamięciowych ferroelektryków, podobnie jak dla innych współczesnych zastosowań tychże materiałów, miniaturyzacja do rozmiarów nano staje się kluczowa. Jednakże, dla tej grupy materiałów zagadnienie miniaturyzacji jest szczególnie trudnym zadaniem. Własności ferroelektryczne ściśle zależne są od fizycznych rozmiarów materiału oraz warunków brzegowych (inne własności przy powierzchni materiału) [116]. Początkowo, redukcji rozmiarów towarzyszył zanik użytecznych własności ferroelektrycznych. Trwające badania nad fizycznymi podstawami obserwowanych zmian własności ferroelektrycznych wraz ze zmianą rozmiarów doprowadziły do miejsca, w którym negatywny wpływ na własności ferroelektryczne udało się zminimalizować lub nawet wykluczyć. Co więcej pojawiają się nowe zjawiska obserwowane jedynie w małej skali.

Postępujące badania wymagają stosowania nowych i ulepszania istniejących technik charakteryzacji materiałów ferroelektrycznych w skali nano. Jedną z ważniejszych technik badawczych w tym obszarze stała się w ostatnim czasie mikroskopia sił atomowych (ang. *atomic force microscopy* – AFM), pozwalająca na bezpośrednią obserwację struktury domenowej i jej zmian pod wpływem różnych czynników zewnętrznych, takich jak temperatura czy przyłożone pole elektryczne [117, 118]. Co więcej, możliwość manipulacji strukturą domenową przy pomocy techniki AFM prowadzi do interesujących nowych możliwości zastosowań materiałów ferroelektrycznych [119]. Do badań strukturalnych przemian fazowych w ferroelektrykach w skali nano stosowane są ponadto takie techniki jak: skaningowa kalorymetria różnicowa (ang. *differential scanning calorimetry* – DSC), generacja drugiej harmonicznej światła (ang. *second harmonic generation* – SHG) oraz fotoindukowana SHG, dyfrakcja elektronów niskich energii (ang. *low energy electron diffraction* – LEED), czy spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (ang.

nuclear magnetic resonance – NMR) [120–123].

W ostatnim czasie, spektroskopia elipsometryczna znalazła zastosowanie również jako metoda badań strukturalnych przemian fazowych [124–126]. Wspomniana już wysoka czułość techniki elipsometrii oraz możliwość uzyskania tak części rzeczywistej $\varepsilon_1(E)$, jak i urojonej $\varepsilon_2(E)$ zespolonej funkcji dielektrycznej $\varepsilon(E)$ bezpośrednio ze zmierzonych parametrów elipsometrycznych Ψ , Δ , szczególnie predysponuje technikę tą do nieinwazyjnych badań SPF w małej skali, tj. powierzchniowych SPF oraz SPF cienkich i ultracienkich warstw. Wykorzystywany jest tutaj fakt, że SPF w ciałach stałych towarzyszą zmiany w strukturze elektronowej, które z kolei odzwierciedlane są poprzez pewne anomalie obserwowane w zależnościach temperaturowych własności optycznych w zakresie spektralnym światła widzialnego oraz nadfioletu i nadfioletu próżniowego (UV–VUV) [87, 124–128].

W tej części pracy prezentowana jest unikalne wykorzystanie techniki elipsometrii spektroskopowej z promieniowaniem synchrotronowym do badań SPF w materiałach ferroelektrycznych. Pokazane są wstępne wyniki badań temperaturowych dla wybranej grupy trzech materiałów cechujących atrakcyjne własności dla zastosowań optoelektronicznych: tytanianu germanu $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ (PGO), diwodorofosforanu potasu KH_2PO_4 (KDP) oraz cienkowarstwowego tytanianu ołowiu PbTiO_3 (PTO) na podłożu krystalicznego tytanianu strontu SrTiO_3 (STO).

5.2. Szczegóły badań

Zależności temperaturowe parametrów elipsometrycznych Ψ , Δ oraz natężenie wiązki odbitego od próbki promieniowania synchrotronowego I_R zostały zarejestrowane dla ustalonych punktów widmowych w obszarze temperatur SPF badanych próbek. Wszystkie pomiary wykonano przy pomocy VUV systemu spektroskopii elipsometrycznej zainstalowanego na linii monochromatora 3m-NIM1 synchrotronu BESSY II. Przed pomiarami, wszystkie próbki zostały oczyszczone z ewentualnych zanieczyszczeń powierzchniowych poprzez kąpiel w alkoholu izopropylowym w waniecie ultradźwiękowej. Dodatkowe badania przy pomocy mikroskopu sił atomowych (Park System, tryb bezkontaktowy) pokazały, że typowy stopień chropowatości badanych próbek R_q określony miarą błędu średniokwadratowego nie przekracza wartości około 2 nm.

Biorąc pod uwagę, że typowym zachowaniem przy pomiarach temperaturowych jest przesunięcie w kierunku krótko- bądź długofalowym widma funkcji dielektrycznej $\varepsilon(E)$ wzdłuż osi energii fotonu E , pomiary temperaturowe $\varepsilon(E, T)$ wykonano dla punktów widmowych wybranych z części funkcji dielektrycznej $\varepsilon(E)$ charakteryzującej się możliwie największym nachyleniem krzywej $\varepsilon(E)$. Wybór ten poprzedzony był pomiarem widmowym dla wszystkich próbek w zakresie energii fotonu $E = 3\text{--}9.8\text{ eV}$ oraz w temperaturze otoczenia około 295 K. Przedstawione

5. VUV system spektroskopii elipsometrycznej w badaniach SPF

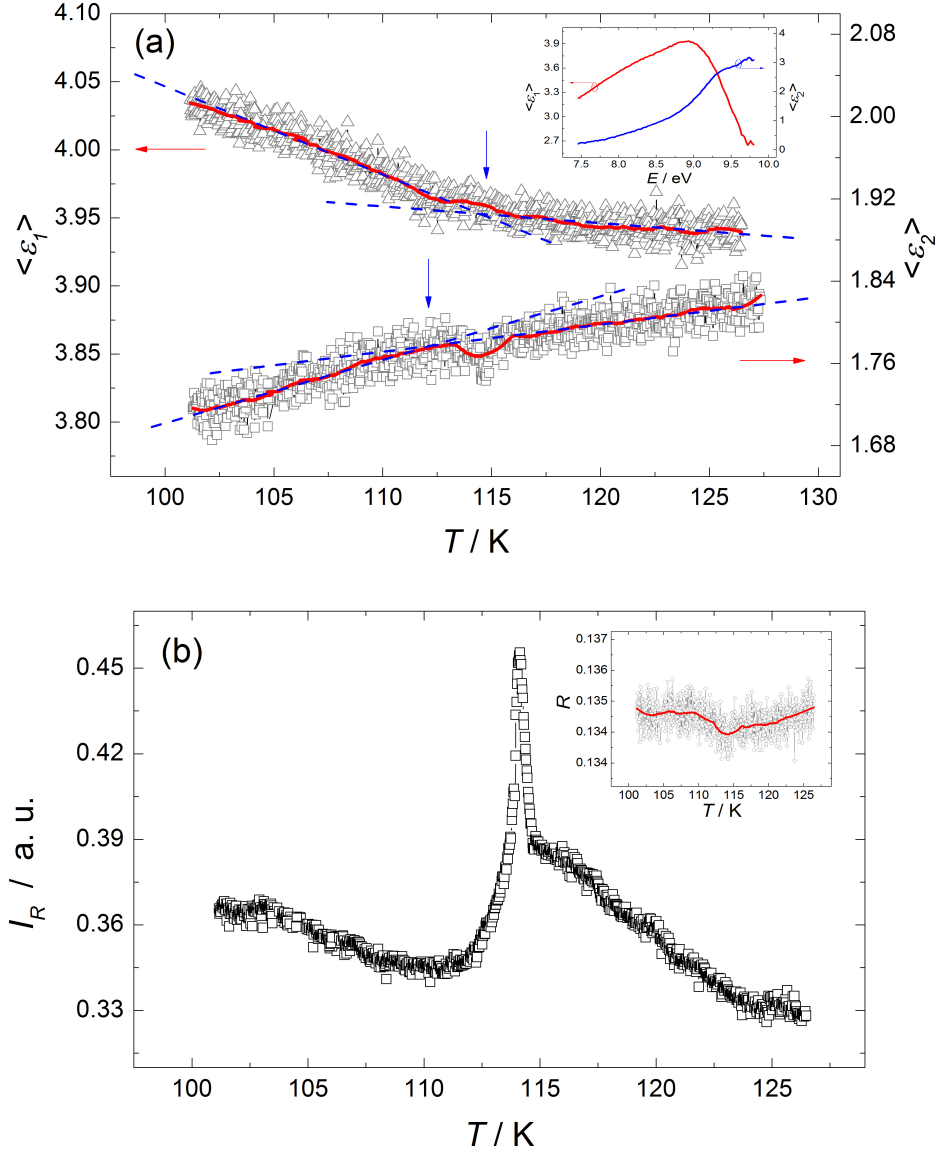
podejście pozwala spodziewać się największych możliwych zmian ε wraz ze zmianą temperatury (największego nachylenia krzywej $\varepsilon(T)$), co powinno wzmocnić ewentualne anomalie w zależności $\varepsilon(T)$ w pobliżu punktów temperaturowych T_C odpowiadającym SPF. Wszystkie zależności prezentowane są w formie zespolonych tzw. funkcji pseudo-dielektrycznych $\langle\varepsilon\rangle(T)$ obliczonych bezpośrednio z wielkości Ψ, Δ przy założeniu dwufazowego modelu optycznego otoczenie/próbka (równanie 2.8). Biorąc pod uwagę, że w badaniach temperaturowych interesujące są względne zmiany w mierzonych widmach raczej, niż wartości bezwzględne samych stałych optycznych, nie uwzględnienie niejednorodności powierzchni poprzez odpowiednią analizę danych elipsometrycznych jest uzasadnione.

5.3. Analiza wyników badań

Na rysunku 5.1 pokazane są zależności temperaturowe funkcji pseudo-dielektrycznej $\langle\varepsilon\rangle(T)$ (panel górny) oraz natężenia odbitego od próbki promieniowania synchrotronowego $I_R(T)$ (panel dolny) dla kryształu KDP, zarejestrowane podczas ogrzewania próbki z temperatury ciekłego azotu (77 K) do temperatury otoczenia (~ 295 K) przy ustalonym punkcie widmowym $E = 9$ eV. Pomiaru te obejmują obszar przemiany ferro-paraelektrycznej z ortorombowej przestrzennej grupy symetrii $Fdd2$ do tetragonalnej $I42d$ ($T_C = 123$ K) [129]. Na otrzymanych zależnościach zauważyć można dwie osobliwości: (1) odchylenie krzywej $\langle\varepsilon\rangle(T)$ od typowej dla ciał stałych zależności liniowej; (2) ostre maksimum w zależności $I_R(T)$. Biorąc pod uwagę znaną niezależność wyznaczania parametrów elipsometrycznych Ψ, Δ od natężenia sondującego promieniowania, uzasadnione jest analizowanie zależności $\langle\varepsilon\rangle(T)$ oraz $I_R(T)$ niezależnie od siebie.

Podobne odchylenia od typowej liniowej zależności $n(T)$ ($n = \sqrt{\varepsilon}$) w obszarze SPF dla zakresu widmowego przezroczystości kryształów łączone są z wpływem polaryzacji spontanicznej na współczynnik załamania światła poprzez efekt elektrooptyczny [130–132]. Punkty przecięcia prostych dopasowanych do dwóch obszarów liniowej zależności $\langle\varepsilon_1\rangle(T)$ oraz $\langle\varepsilon_2\rangle(T)$ (rysunek 5.1a) są jednakże przesunięte o około 10 K w stosunku do znanej temperatury T_C monokryształu KDP [129]. Biorąc pod uwagę silną absorpcję próbki w mierzonym zakresie widmowym oraz wynikającą z tego niewielką głębokość wnikania d_p sondującego promieniowania, omawiane anomalie dla kryształu KDP mogą być traktowane jako dowód znanej dla innych kryształów powierzchniowej SPF, której temperatura T_C przesunięta jest o około 10 K w stronę niskich temperatur w stosunku do objętościowej SPF KDP.

Interesujące jest również, że punkty przecięcia prostych dla części rzeczywistej $\langle\varepsilon_1\rangle$ oraz urojonej $\langle\varepsilon_2\rangle$ są nieco przesunięte względem siebie. Pamiętając, że obie zależności, $\langle\varepsilon_1\rangle(T)$ oraz $\langle\varepsilon_2\rangle(T)$, wyznaczone zostały bezpośrednio z parametrów elip-



Rysunek 5.1.: Zależności temperaturowe T dla: (a) części rzeczywistej $\langle \varepsilon_1 \rangle$ oraz urojonej $\langle \varepsilon_2 \rangle$ funkcji pseudo-dielektrycznej oraz (b) natężenia odbitego od próbki promieniowania synchrotronowego I_R zarejestrowane dla kryształu KDP podczas ogrzewania próbki pomiarowej z temperatury ciekłego azotu 77 K do temperatury otoczenia ~ 295 K ($0,174$ K/min $^{-1}$, $E = 9$ eV, płaszczyzna padania $\parallel$ [001]). Proste przerywane aproksymują dwa liniowe obszary zależności $\langle \varepsilon \rangle(T)$, pionowe strzałki wskazują miejsce przecięcia obu prostych. Wstawka do rysunku (a) pokazuje zmierzoną funkcję pseudo-dielektryczną $\langle \varepsilon \rangle(E)$ dla kryształu KDP, podczas gdy wstawka do rysunku (b) obliczony współczynnik odbicia R

5. VUV system spektroskopii elipsometrycznej w badaniach SPF

sometrycznych Ψ, Δ zmierzonych jednocześnie dla każdego pomiarowego punktu temperaturowego, przyjąć można, że różnice obserwowane dla obu zależności mają charakter nieprzypadkowy (nie wynikający z błędu metody). Omawianą różnicę, $\Delta T = T(\varepsilon_2) - T(\varepsilon_1) \approx 2,4 \text{ K}$, można powiązać z różnicą pomiędzy zależnościami temperaturowymi polaryzacji elektronowej reprezentowanej przez część rzeczywistą ε_1 zespolonej przenikalności dielektrycznej, a przewodnictwem optycznym proporcjonalnym do części urojonej ε_2 . Dodatkowo, punkt przecięcia prostych przybliżających liniowe obszary poprzedza wyraźną anomalię (dołek) krzywej $\langle \varepsilon_2 \rangle(T)$ w punkcie temperaturowym odpowiadającym zmianie kąta nachylenia liniowych obszarów krzywej $\langle \varepsilon_1 \rangle(T)$. Tak więc, omawiany punkt odchylenia od liniowości krzywej $\langle \varepsilon_2 \rangle(T)$ można traktować jako anomalię poprzedzającą [132] wskazującą na fakt, że powierzchniowa SPF w kryształach KDP może dokonywać się w pewnym skończonym zakresie temperatury.

Analizując drugą wspomnianą osobliwość w uzyskanych zależnościach temperaturowych, a mianowicie ostre maksimum w zależności $I_R(T)$ (rysunek 5.1b), zauważyć można, że znormalizowana amplituda $\Delta I_R/I_R \approx 24\%$ omawianego piksu jest wyraźnie większa od odpowiedniej dla współczynnika odbicia światła pod kątem prostym do powierzchni próbki $\Delta R/R$, obliczonego na podstawie zmierzonych parametrów optycznych:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (5.1)$$

gdzie:

$$n = \sqrt{\frac{\varepsilon_1 + \sqrt{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)}}{2}}, \quad k = \sqrt{\frac{-\varepsilon_1 + \sqrt{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)}}{2}} \quad (5.2)$$

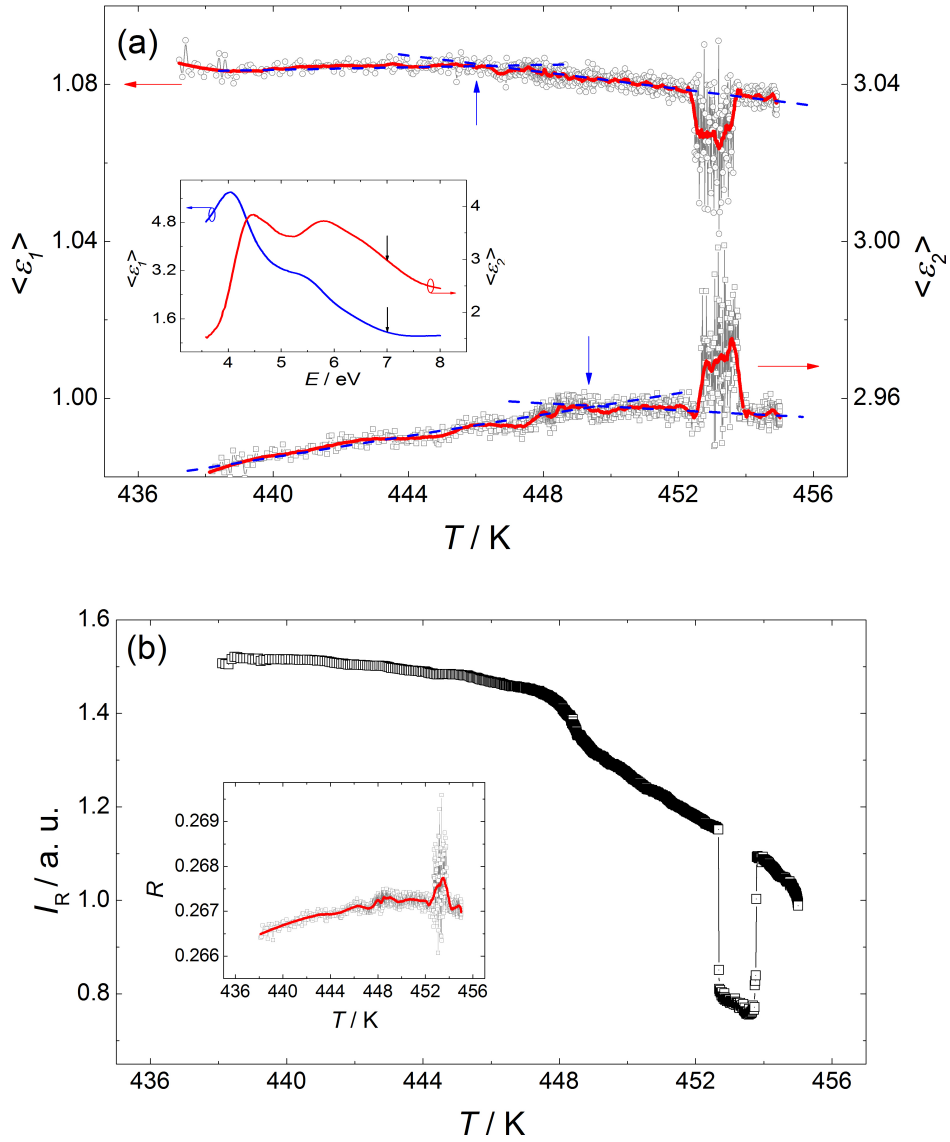
Podobne zachowanie krzywych $I_R(T)$, uzyskanych na podstawie pomiarów elipsometrycznych z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego, obserwowano również dla kryształów $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [128], TGS [127] oraz DKDP [84]. W pracach [84, 127, 128], Andriyevsky *et al.* zaproponował wyjaśnienie omawianej osobliwości, jako wynik oddziaływania promieniowania synchrotronowego z ferroelektryczną strukturą domenową oraz/lub pewnymi niejednorodnościami fazowymi powierzchni próbek. Zgodnie z zaproponowaną teorią, maksimum w zależności $I_R(T)$ może być wynikiem wzmocnienia odbitego promieniowania synchrotronowego powodowanego interferencją części fali światła odbitych od sąsiadujących domen ferroelektrycznych o różnych kierunkach polaryzacji spontanicznej i przez to różnych wysokościach [133]. Wyjaśnienie to może poprzeć fakt znanego, dużego rozdrobienia domen ferroelektrycznych w obszarze temperatur T_C oraz wysoka kolimacja promieniowania synchrotronowego i wynikające z tego stosunkowo niewielkie rozmiary plamki sondującego światła (rozdział 3). Dodać należy, że dla niektórych próbek ferroelektrycznych [128, 134], podobnie jak dla próbki PGO (rysunek 5.2b),

obserwowano ostre minimum zależności $I_R(T)$. Analogicznie do wyjaśnienia zaproponowanego wyżej, minimum to można interpretować jako tym razem osłabiające interferencje fal światła odbitych od sąsiadujących domen ferroelektrycznych. Podobnego efektu można oczekiwać również w wyniku niekoherentnego rozpraszania światła na nierównościach powierzchni powodowanych ewolucją struktury domenowej obszarze temperatur T_C . To ostatnie wyjaśnienie może dowodzić stosunkowo niewielką aperturę detektora sprawiającą, że rozproszone promienie światła odchyłone o więcej niż zaledwie około $0,3^\circ$ od głównej wiązki nie docierają do detektora. W przypadku ostrego minimum zależności $I_R(T)$, rozważyć należy również odchylenie odbitej wiązki światła powodowane utratą optymalnego pozycjonowania w wyniku naprężeń mechanicznych próbki powstałych przy temperaturze T_C . Tak więc, konieczne są dalsze badania, celem jednoznacznego wyjaśnienia obserwowanych anomalii zależności temperaturowych odbitego promieniowania synchrotronowego w obszarze temperatur T_C .

Analogiczne zależności temperaturowe uzyskano również dla kryształu PGO (rysunek 5.2). Podobnie jak dla KDP, zauważyć można zmianę kąta nachylenia prostej aproksymującej krzywe $\langle \varepsilon_1 \rangle(T)$ oraz $\langle \varepsilon_2 \rangle(T)$. Punkt temperaturowy, w którym to następuje, pokrywa się z raportowaną dla PGO temperaturą T_C [135, 136]. W związku z tym założyć można, że osobliwość ta związana jest z objętościową SPF kryształu PGO. Tutaj również, różnica pomiędzy punktami temperaturowymi zmiany kąta nachylenia prostej aproksymującej dla $\langle \varepsilon_1 \rangle(T)$ oraz $\langle \varepsilon_2 \rangle(T)$ wskazuje na pewien skończony zakres temperaturowy, $\Delta T \approx 3,3$ K, w którym zachodzi SPF dla PGO.

Jednakże, omawiane wyżej własności poprzedzają wyraźne anomalie w zależnościach $\langle \varepsilon_1 \rangle(T)$, $\langle \varepsilon_2 \rangle(T)$ oraz $I_R(T)$ przy temperaturze około 3–6 K wyższej, niż raportowana T_C . Ze względu na wysoką absorpcję kryształu PGO przy energii fotonu $E = 7$ eV (głębokość wnikania sondującego światła $d_P \approx 14$ nm), podobnie jak dla kryształu KDP, sensowne wydaje się wiązanie omawianych anomalii z powierzchniową SPF. Z literatury znane jest, że temperatura SPF w warstwie przypowierzchniowej kryształu może być przesunięta względem objętościowej SPF [137]. Na przesunięcie wielkości T_C powierzchniowej SPF wpływ ma generalnie jakość powierzchni badanej próbki (m. in. defekty, dyslokacje powierzchniowe, zaadsorbowane cząsteczki czy naprężenia mechaniczne). Znacznie wyraźniejsza dla PGO anomalia w zależnościach temperaturowych oraz większe przesunięcie punktu temperaturowego owych anomalii od temperatury objętościowej SPF w porównaniu do KDP może wskazywać na większe niejednorodności powierzchni PGO w stosunku do KDP, w którym omawiany efekt przesunięcia powierzchniowej T_C jest prawdopodobnie mniejszy. Dejneka *et al.* w pracy [126] pokazał, że defekty powierzchni silnie wpływają na zależności temperaturowe współczynnika załamania światła przy powierzchni kryształu SrTiO_3 . Zgodnie z pracą [126], nawet stosunkowo niewielkie

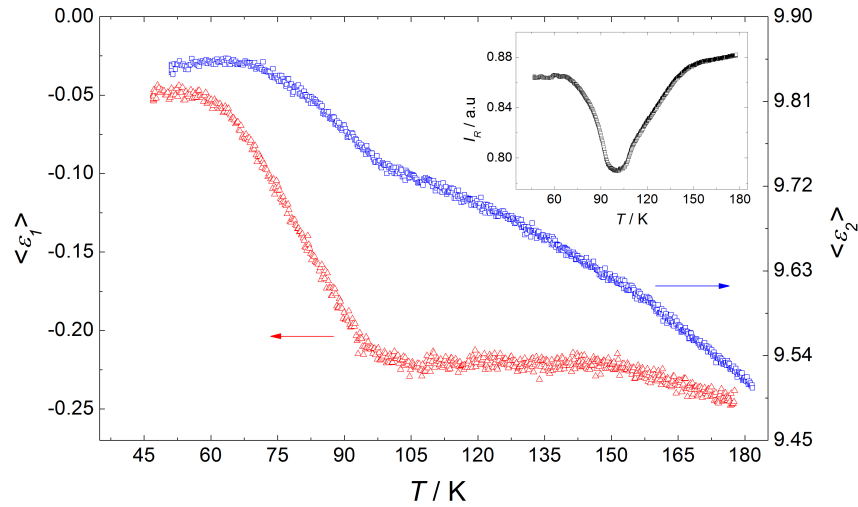
5. VUV system spektroskopii elipsometrycznej w badaniach SPF



Rysunek 5.2.: Zależności temperaturowe T dla: (a) części rzeczywistej $\langle \epsilon_1 \rangle$ oraz urojonej $\langle \epsilon_2 \rangle$ zespolonej funkcji pseudo-dielektrycznej oraz (b) natężenia odbitego od próbki promieniowania synchrotronowego I_R zarejestrowane dla kryształu PGO podczas ogrzewania próbki pomiarowej od temperatury otoczenia ~ 295 K ($0,4$ K/min $^{-1}$, $E = 7$ eV, płaszczyzna padania $\parallel [1\bar{1}0]$). Proste przerywane aproksymują dwa liniowe obszary zależności $\langle \epsilon \rangle(T)$, pionowe strzałki wskazują miejsce przecięcia obu prostych. Wstawka do rysunku (a) pokazuje zmierzoną funkcję pseudodielektryczną $\langle \epsilon \rangle(E)$ dla kryształu PGO, podczas gdy wstawka do rysunku (b) obliczony współczynnik odbicia R

niedoskonałości powierzchni mogą wywołać wyraźne zmiany współczynnika załamania światła przy powierzchni materiału w pobliżu temperatury T_C . Idąc tym tokiem rozumowania, przyjąć można również podobne wyjaśnienia dla kryształu KDP. Mianowicie, zmianę kąta nachylenia prostej aproksymującej $\langle\epsilon\rangle(T)$ (rysunek 5.1a) należałoby wiązać z objętościową SPF, natomiast następujący później „dołek” z SPF powierzchniową. W tej sytuacji nie można wykluczyć, że przesunięcie o około 10 K w skali temperaturowej omawianych anomalii dla KDP wynika z błędnego określenia temperatury powierzchni próbki, co powodowane może być znaną dość słabą przewodnością cieplną KDP (czujnik temperatury umieszczony jest w pobliżu spodniej części próbki). Aby jednoznacznie rozstrzygnąć omawiany problem, konieczne będą dalsze badania.

Zaskakujące rezultaty otrzymano również podczas badań termo-optycznych przeprowadzonych dla warstwy PTO o grubości 117 nm osadzonej epitaksjalnie na podłożu (001) STO (rozdział 4.3). Zaobserwowano anomalie zależności $\langle\epsilon\rangle(T)$ oraz wyraźne minimum krzywej $I_R(T)$ w punkcie temperaturowym około 105 K (rysunek 5.3). Temperatura ta odpowiada ferroelektrycznej SPF monokryształu SrTiO_3 ze struktury kubicznej do tetragonalnej. W związku z powyższym, oraz biorąc pod



Rysunek 5.3.: Zależności temperaturowe części rzeczywistej $\langle\epsilon_1\rangle$ oraz urojonej $\langle\epsilon_2\rangle$ funkcji pseudo-dielektrycznej zarejestrowane dla warstwy PTO o grubości 117 nm, naniesionej epitaksjalnie na (001) STO. Krzywe uzyskane podczas ogrzewania próbki z temperatury ciekłego azotu 77 K do temperatury otoczenia ~ 295 K ($1,12 \text{ K/min}^{-1}$, $E = 5,35 \text{ eV}$). Wstawka pokazuje zależność temperaturową natężenia wiązki odbitego od próbki promieniowania synchrotronowego I_R

5. VUV system spektroskopii elipsometrycznej w badaniach SPF

uwagę, że sondujące światło nie dociera do materiału podłożowego ($d_p \approx 8,7$ nm), oczekiwać można, że omawiane osobliwości krzywych $\langle \varepsilon \rangle(T)$ oraz $I_R(T)$ są wynikiem pojawienia się dodatkowych naprężeń na złączu warstwa/podłoże indukowanymi podczas przemiany struktury krystalicznej podłoża STO. Pewien wpływ na omawiane naprężenia mechaniczne może mieć również ewolucja struktury nieidealności powierzchni STO w otoczeniu temperatury T_C [126].

Przedstawione w tej części pracy wyniki badań temperaturowych ferroelektrycznych SPF wskazują interesujący kierunek dla zastosowań synchrotronowego VUV systemu elipsometrycznego oraz generalnie techniki spektroskopii elipsometrycznej w tego typu badaniach, szczególnie w zakresie charakteryzacji niskowymiarowych SPF. Wynikają one przede wszystkim z cechy techniki elipsometrii, jaką jest rejestrowanie jednocześnie dwóch parametrów pomiarowych, które przy pomocy najprostszego modelu powiązać można bezpośrednio z częścią rzeczywistą ε_1 oraz urojoną ε_2 zespolonej funkcji dielektrycznej $\varepsilon(E)$. Pozwala to na pomiar w czasie rzeczywistym ewolucji wymienionych parametrów i badanie ich przyczyn fizycznych. Nie bez znaczenia jest również wykorzystywanie promieniowania synchrotronowego, dzięki cechom którego możliwe jest znacznie wyraźniejsze obserwowanie różnego rodzaju anomalii zależności temperaturowych w stosunku do dotychczasowych badań z wykorzystaniem konwencjonalnych urządzeń elipsometrycznych [124–126]. Prezentowane rezultaty traktować należy jako wstępne, co oznacza potrzebę dalszych badań, celem jednoznacznego wyjaśnienia obserwowanych osobliwości.

6. Technika spektroskopii elipsometrycznej w diagnostyce materiałów

Jakość uzyskiwanych materiałów pełni kluczową rolę w przemyśle elektronicznym. To od niej, w dużej mierze, zależy niezawodność urządzeń. W związku z tym, istotne jest kontrolowanie pożądanych parametrów użytkowych materiałów, tak na etapie ich uzyskiwania, jak i gotowych materiałów.

Z faktu ścisłej zależności między makroskopowymi własnościami optycznymi materiału a jego własnościami mikrostrukturalnymi, wynika uniwersalność techniki spektroskopii elipsometrycznej. To, w połączeniu z takimi cechami elipsometrii jak chociażby wymieniana już wysoka czułość oraz bezinwazyjny charakter, czyni technikę tą atrakcyjną dla badań różnych własności fizyko-chemicznych materiałów. Przykładowo, dzięki temu, że struktura elektronowa materiałów zmienia się wraz takimi czynnikami, jak skład kompozycyjny, temperatura, stopień krystaliczności i inne, elipsometria w zakresie widmowym UV–VUV może być z powodzeniem stosowana do badań wymienionych własności.

W tej części pracy analizowana jest możliwość wykorzystania techniki elipsometrii jako narzędzia spektroskopowej diagnostyki wybranych parametrów użytkowych materiałów badanych w pracy: badań jakości powierzchni materiałów optoelektronicznych oraz kontroli składu kompozycyjnego i domieszkowania uzyskanych materiałów SBN

6.1. Diagnostyka jakości powierzchni materiałów optoelektronicznych

Stopień chropowatości powierzchni istotnie wpływa na funkcjonalność materiałów optoelektronicznych – zbyt duży powoduje straty w natężeniu oraz depolaryzację światła w wyniku rozpraszania. Dlatego też, istotna jest systematyczna kontrola jakości powierzchni uzyskiwanych materiałów optoelektronicznych. W tej części pracy pokazana jest możliwość zastosowania techniki SE jako szybkiej i nieinwazyjnej metody badania stopnia chropowatości powierzchni gładkich materiałów

6. Technika spektroskopii elipsometrycznej w diagnostyce materiałów

optoelektronicznych.

Jak omówiono w rozdziale 2, wyniki widmowego pomiaru elipsometrycznego mogą zostać przedstawione w postaci tzw. funkcji pseudo-dielektrycznej $\langle \varepsilon \rangle(E)$ obliczonej bezpośrednio ze zmierzonych parametrów elipsometrycznych przy pomocy równania 2.8. Zależność 2.8 reprezentuje rzeczywistą funkcję dielektryczną materiału jedynie w przypadku pojedynczego odbicia sondującego światła na granicy ośrodków (grubość próbki większa od głębokości wnikania światła d_p) i przy założeniu idealnej powierzchni oraz izotropowości optycznej obu ośrodków. Różnica pomiędzy funkcją dielektryczną samego, izotropowego i dostatecznie grubego optycznie materiału, a funkcją pseudo-dielektryczną badanej rzeczywistej próbki wynika z wpływu niedoskonałości powierzchni tejże próbki, w tym przede wszystkim chropowatości powierzchni (rysunek 2.7). W związku z tym, zależność $\langle \varepsilon \rangle(E)$ dla próbki rzeczywistej określa parametry optyczne próbki jako całości, wraz z jej niedoskonałościami powierzchni, co też często podkreślane jest poprzez określanie zależności 2.8 mianem efektywnej funkcji dielektrycznej. Oznacza to, że zmierzone widma zawierają informację na temat nie tylko parametrów optycznych samego materiału, lecz również jakości powierzchni mierzonej próbki. Kluczowe staje się więc wyekstrahowanie tej informacji z uzyskiwanych widm.

Do tego celu możliwe jest wykorzystanie warstwowego modelu optycznego zgodnie z formalizmem przedstawionym w punktach 2.3.2 oraz 2.3.3. W modelu tym, chropowatość powierzchni reprezentowana jest jako warstwa o grubości d_r , której stałe optyczne są pewną wypadkową stałych optycznych materiału oraz otoczenia (powietrza), opisanymi zgodnie z zależnością 2.18. Zakładając znane, referencyjne dane na temat parametrów optycznych materiału, wyznaczenie stopnia chropowatości badanej powierzchni sprowadza się do numerycznego rozwiązania dla każdego punktu pomiarowego równania 2.10 względem wielkości d_r , przy czym parametr zmiany fazy fali światła β_1 dany równaniem 2.11 zapisać można w następującej formie:

$$\beta_1 = 2\pi \frac{d_r}{\lambda} \sqrt{\varepsilon_r - \sin^2 \theta_0} \quad (6.1)$$

gdzie ε_r oznacza przenikalność dielektryczną warstwy nierówności powierzchni daną równaniem 2.18, a θ_0 jest kątem padania sondującego światła. Współczynniki Fresnela w równaniu 2.10, po podstawieniu odpowiednich symboli reprezentujących stałe optyczne w modelu warstwowym (rysunek 2.5), przyjmują postać:

$$\begin{aligned} r_{01_p} &= \frac{\sqrt{\varepsilon_r} \cos \theta_0 - \cos \theta_1}{\sqrt{\varepsilon_r} \cos \theta_0 + \cos \theta_1} & r_{01_s} &= \frac{\sqrt{\varepsilon_r} \cos \theta_0 - \cos \theta_1}{\cos \theta_0 + \sqrt{\varepsilon_r} \cos \theta_1} \\ r_{12_p} &= \frac{\sqrt{\varepsilon_s} \cos \theta_1 - \sqrt{\varepsilon_r} \cos \theta_2}{\sqrt{\varepsilon_s} \cos \theta_1 + \sqrt{\varepsilon_r} \cos \theta_2} & r_{12_s} &= \frac{\sqrt{\varepsilon_s} \cos \theta_1 - \sqrt{\varepsilon_s} \cos \theta_2}{\sqrt{\varepsilon_r} \cos \theta_1 + \sqrt{\varepsilon_s} \cos \theta_2} \end{aligned} \quad (6.2)$$

gdzie ε_s oznacza referencyjne dane przenikalności dielektrycznej materiału (podłoża), a znaczenie odpowiednich kątów padania/załamania $\theta_{0/1/2}$ pokazane jest na

6.1. Diagnostyka jakości powierzchni materiałów optoelektronicznych

rysunku 2.5.

Opisane podejście przetestowane zostało poprzez badania stopnia chropowatości powierzchni wybranych próbek materiałów. Wykorzystano 5 próbek monokryształów SBN o różnym składzie kompozycyjnym oraz próbkę materiału warstwowego PbTiO₃/SrTiO₃ o grubości warstwy PTO 117 nm.

Wyniki widmowych pomiarów elipsometrycznych w zakresie $E = 2\text{--}5\text{ eV}$, uzyskanych przy pomocy konwencjonalnego elipsometru (SENTECH SE 801), przedstawiono w postaci funkcji pseudo-dielektrycznych. Obliczone wartości parametrów d_r dla każdego punktu pomiarowego uśredniono na cały zakres pomiarowy. Jako referencyjne przyjęto dane na temat parametrów optycznych badanych materiałów wyznaczone we wcześniej części pracy (Rozdział 4). Poprawność obliczeń sprawdzono, porównując w każdym punkcie pomiarowym obliczoną odpowiedź optyczną modelu (funkcję dielektryczną) z eksperymentalną funkcją pseudo-dielektryczną, uzyskując dobrą zgodność obu zestawów danych (rysunek 6.1). Uzyskane wartości parametru d_r zostały następnie porównane w tabeli 6.1 z wielkościami R_q określającymi stopień chropowatości powierzchni zmierzonymi przy pomocy mikroskopu sił atomowych AFM dla tych samych próbek (Park System, tryb bezkontaktowy), gdzie R_q jest miarą średniokwadratową odchylenia profilu powierzchni od linii średniej.

Tabela 6.1.: Zestawienie wyznaczonych wielkości grubości warstwy chropowatej d_r techniką elipsometrii oraz współczynnika chropowatości R_q przy pomocy AFM

próbka	d_r [nm]	R_q [nm]
SBN:40	1,80	1,72
SBN:50	2,33	2,35
SBN:61	5,16	5,68
SBN:65	1,62	1,40
SBN:75	2,50	2,70
PTO/STO ^a	2,74	2,78

^agrubość warstwy PTO 117 nm

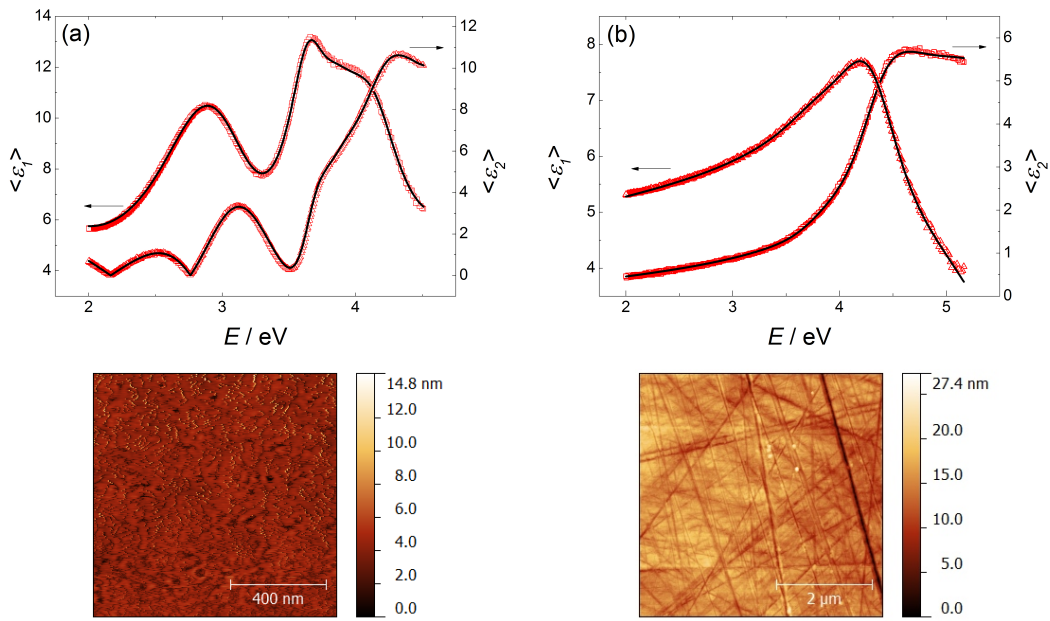
Wyniki badań stopnia chropowatości powierzchni uzyskane obiema metodami są generalnie zbliżone (6.1). Potwierdza to skuteczność techniki elipsometrii w proponowanym zastosowaniu. W związku ze względnie dużym obszarem powierzchni, dla którego wykonywany jest pomiar elipsometryczny (rozmiar plamki sondującego światła dla konwencjonalnego elipsometru typowo około $3 \times 5\text{ mm}$), wyznaczaną wielkość stopnia chropowatości powierzchni można traktować jako wartość uśrednioną dla całego skanowanego obszaru próbki. Jest to odmienna cecha proponowanej metody w stosunku do techniki AFM, gdzie rozmiar skanowanego obszaru

6. Technika spektroskopii elipsometrycznej w diagnostyce materiałów

zwykle nie przekracza wielkości rzędu μm .

Dzięki dość krótkiemu czasowi pomiaru elipsometrycznego, proponowane zastosowanie techniki tej można określić jako szybką i nieinwazyjną optyczną metodę wyznaczania stopnia chropowatości powierzchni. Ograniczenie punktów pomiarowych jeszcze bardziej zwiększy szybkość metody nie wpływając istotnie na jej precyzję (rozrzut pomiędzy wielkościami d_r w badanym zakresie spektralnym dla badanych próbek w przedziale nie większym niż ok. 5 %). Co więcej, możliwe wydają się pomiary elipsometryczne dla tylko jednej długości fali światła. Takie rozwiązanie korzystnie wpłynęłoby na uproszczenie układu pomiarowego (zastosowanie np. lasera jako źródła światła) oraz pozwoliło uzyskać szybkość pomiaru rzędu pojedynczych sekund. To jednakże pozostanie przedmiotem oddzielnych badań.

Prezentowane tutaj zastosowanie techniki elipsometrii ma charakter uniwersalny, co oznacza, że z powodzeniem może być stosowane również do charakteryzowania stopnia chropowatości powierzchni gładkich materiałów innych, niż prezentowane



Rysunek 6.1.: Część rzeczywista (ϵ_1) i urojona (ϵ_2) zmierzonej przykładowej funkcji pseudo-dielektrycznej (symbole) dla (a) $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ o grubości warstwy 117 nm oraz (b) SBN:61 (płaszczyzna padania światła równoległa do osi krystalograficznej c) i odpowiednie krzywe modelowe (linie) oraz, poniżej, odpowiadające obrazy topograficzne AFM dla tych samych próbek (skanowana powierzchnia $1 \times 1 \mu\text{m}$ oraz $5 \times 5 \mu\text{m}$ dla odpowiednio PTO oraz SBN)

w pracy. Generalnym ograniczeniem techniki jest to, że może ona być zastosowana do charakteryzowania powierzchni, których stopień chropowatości nie przekracza około 0,3 długości fali sondującego światła [19].

6.2. Diagnostyka składu kompozycyjnego materiałów $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$

Skład kompozycyjny, $x = Sr/(Ba+Sr)$, uzyskiwanych kryształów SBN różni się w pewnym stopniu w odniesieniu do proporcji materiałów wejściowych użytych do zainicjowania procesu wzrostu kryształu [73]. Biorąc pod uwagę pokazaną w rozdziale 4.2 ścisłą zależność własności fizycznych SBN od składu kompozycyjnego, różnica ta może być istotna w kontekście kontrolowanego doboru parametrów materiału pożądanego dla konkretnych aplikacji (parametry fizyczne uzyskanego materiału mogą być różne od zakładanych w wyniku odchylenia rzeczywistego składu kompozycyjnego od planowanego). W związku z tym, kluczowa staje się weryfikacja składu kompozycyjnego uzyskiwanych materiałów SBN.

Z reguły nieinwazyjny charakter, względna prostota oraz szybkość pomiaru nacechowały metody optyczne jako jedne z najbardziej atrakcyjnych dla tego typu zastosowań. Dzięki swej wysokiej czułości, technika SE wykazała już swą skuteczność jako metoda analizy składu kompozycyjnego stopów półprzewodnikowych takich jak chociażby $Al_xGa_{1-x}As$ [138] i innych [139–141]. W tej części pracy analizowana jest możliwość zastosowania techniki SE jako narzędzia monitorowania składu kompozycyjnego materiałów SBN. Wykorzystywany jest fakt wyraźnej zależności funkcji optycznych SBN od parametru x .

Proponowana, optyczna metoda monitorowania składu kompozycyjnego kryształów SBN bazuje na wyraźnej, w przybliżeniu liniowej zależności od x części rzeczywistej współczynnika załamania światła SBN dla polaryzacji promienia nadzwyczajnego w obszarze poniżej progu fundamentalnej absorpcji (monotoniczny wzrost n_e wraz z x , dla n_o brak wyraźnej zależności od x) [78, 81]. W pracy [81], David *et. al.* przeprowadził kompleksowe badania zależności od x współczynnika załamania światła promienia nadzwyczajnego n_e oraz zwyczajnego n_o w obszarze przezroczystości kryształu. Wykonano pomiary widmowe $n_e(\lambda)$, $n_o(\lambda)$ w zakresie $\lambda = 400\text{--}1600\text{ nm}$ przy wykorzystaniu metody pomiaru kąta najmniejszego odchylenia (dokładność powyżej $\pm 0,002$) dla jedenastu próbek SBN o kompozycji w przedziale od $x = 0,32$ do $x = 0,79$, przy czym wartość parametru x określono przy pomocy techniki fluorescencji rentgenowskiej [97]. Zaproponowano, ponadto, zmodyfikowane o zależność od parametru x równanie Sellmeiera dla współczynnika

6. Technika spektroskopii elipsometrycznej w diagnostyce materiałów

Tabela 6.2.: Wartości parametru kompozycyjnego $x=\text{Sr}/(\text{Ba}+\text{Sr})$ kryształu SBN wyznaczone techniką SE oraz ICP-OES (standardowy błąd dopasowania przy technice SE nie przekracza wartości 0,001)

nominalna	ES	ICP-OES [73]
0,40	0,42	0,42
0,50	0,40	0,51
0,61	0,62	0,59
0,75	0,68	0,72

załamania światła promienia nadzwyczajnego [81]:

$$n_e^2(x, \lambda) = A_0 + A_1x + \frac{B_0 + B_1x}{\lambda^2 - C_0 - C_1x} - (D_0 + D_1x)\lambda^2 \quad (6.3)$$

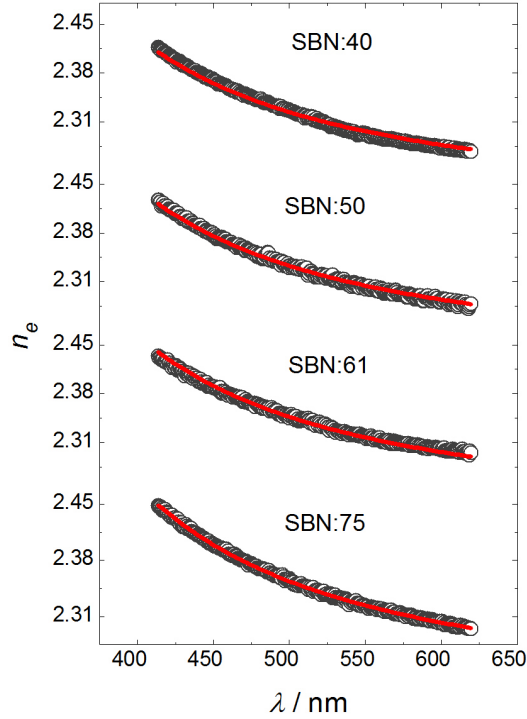
gdzie A_i, B_i, C_i oraz D_i ($i=0,1$) są współczynnikami.

Równanie 6.3 zostało dopasowane z wykorzystaniem algorytmu Levenberga-Marquardta [13] do uzyskanych z pomiarów elipsometrycznych widm $n_e(E)$, wybierając x jak parametr dopasowywany. Widma elipsometryczne $\Psi(E), \Delta(E)$ zmierzono przy pomocy konwencjonalnego elipsometru spektroskopowego SENTECH SE 801 (układ RAE), a następnie poddano przetworzeniu zgodnie z procedurą przedstawioną w rozdziale 4.2 z użyciem warstwowego modelu optycznego celem wyznaczenia zależności $n_e(E), n_o(E)$, biorąc przy tym pod uwagę wpływ chropowatości powierzchni oraz anizotropię optyczną. Wynik procesu dopasowania równania 6.3 oraz danych eksperymentalnych pokazany jest na rysunku 6.2, a wyznaczone wielkości parametru x zgromadzono w tabeli 6.2.

Uzyskane krzywe $n_e(E)$ zgodne są z odpowiednimi danymi referencyjnymi [81] (rysunek 6.2). Porównując wyznaczone wielkości parametru kompozycyjnego x z wartościami nominalnymi, zauważyć można odchylenie wielkości x w kierunku stechiometrycznej kompozycji $x = 61$. Biorąc pod uwagę znany fakt dążenia kryształu do uzyskania stechiometrycznej kompozycji podczas wzrostu, wyniki te mogą potwierdzać poprawność uzyskanych rezultatów. Wyznaczone wielkości x porównano ponadto z odpowiednimi wynikami uzyskanymi wcześniej dla tych samych próbek przy pomocy techniki ICP-OES [73]. Pewne różnice pomiędzy wyznaczonymi parametrami oboma metodami skłaniają do zastanowienia nad dokładnością i wiarygodnością proponowanej metody bazującej na technice SE.

Przyjmując precyzję pomiarów elipsometrycznych $(\delta\Delta, \delta\Psi) = (\pm 0,0005^\circ, \pm 0,001^\circ)$ oraz odpowiednio $\delta n \approx 0,0005$ [5], teoretyczną czułość proponowanej metody wyznaczania składu kompozycyjnego SBN wykorzystującej technikę SE oraz równanie 6.3 określić można jako $\delta x \pm 0,003$. Jednakże, zaznaczyć należy, że na precyzję metody wpływ mają również ewentualne błędy pomiarowe zależne od takich czynników, jak zakres spektralny w którym wykonywane są pomiary, konfiguracja układu

6.2. Diagnostyka składu kompozycyjnego materiałów $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$



Rysunek 6.2.: Wynik dopasowania równania 6.3 (linie ciągłe, x parametrem dopasowania) do części rzeczywistej zespolonego współczynnika załamania światła promienia nadzwyczajnego n_e w zakresie przezroczystości kryształu SBN (symbole), wyznaczonego przy pomocy techniki ES

pomiarowego, jakość próbek, czy wreszcie błędy związane z procesem przetwarzania widm eksperymentalnych $\Psi(E)$, $\Delta(E)$. Niebezpośredni charakter metody powoduje, że na różnice pomiędzy wyznaczonymi widmami $n_e(E)$ dla różnych kompozycji SBN wpływ mogą mieć również pewne niedoskonałości badanych próbek (przykładowo defekty struktury krystalicznej), na które technika SE może być czuła. Niemniej jednak, prezentowane wyniki pokazują obiecujący kierunek zastosowania techniki SE w omawianej dziedzinie.

W tym miejscu należy wymienić kilka generalnych ograniczeń związanych z omawianym zastosowaniem techniki SE. Ze względu na dyskutowaną wysoką czułość techniki SE, jakiegokolwiek przypowierzchniowe warstwy obce, takie jak zanieczyszczenia pochodzenia organicznego itp., mogą istotnie wpłynąć na uzyskiwane rezultaty. Dlatego też, konieczne jest ostrożne obchodzenie się z powierzchnią badanych próbek celem zachowania ich odpowiedniej czystości. To zalecenie dotyczy generalnie pomiarów elipsometrycznych. Podczas badań wielokrotnie spotkano się

6. Technika spektroskopii elipsometrycznej w diagnostyce materiałów

z problemem istotnego przekłamania rezultatów pomiarów w wyniku obecności bliżej niezidentyfikowanej warstwy przypowierzchniowej, której obecność łączyć można z wystawieniem próbek na dłuższe działanie otoczenia oraz/lub pozostałościami po procesie polerowania powierzchni. Skuteczną i prostą metodą radzenia sobie z tym problemem okazało się czyszczenie powierzchni próbek przy pomocy alkoholu izopropylowego w wanience ultradźwiękowej przez około 10–20 minut.

Drugim istotnym ograniczeniem dla proponowanej aplikacji techniki SE jest generalnie znana niższa precyzja pomiarów w zakresie spektralnym przezroczystości materiału w stosunku do obszaru absorpcji. Ograniczenie to dotyczy często spotykanego układu pomiarowego z obracającym się analizatorem (RAE). Problem ten można wyrazić ograniczyć, stosując urządzenie wyposażone w komputerowo sterowaną płytkę ćwierćfalową (autoretarder), która to jest obecnie standardowym wyposażeniem komercyjnie dostępnych elipsometrów spektralnych. Innym sposobem może być również rozszerzenie zakresu pomiarowego na obszar absorpcji materiału. Dla tego celu, szczegółowo przeanalizowana została zależność kompozycyjna funkcji dielektrycznych kryształów SBN w całym mierzonym w pracy zakresie widmowym (2–10 eV).

W przypadku materiałów stopowych, pozycje energetyczne maksimów absorpcyjnych zwykle ściśle zależne są od składu kompozycyjnego [138]. W związku z tym, możliwe jest dopasowanie parametrów krzywej wielomianowej w taki sposób, aby opisywała ona zależność omawianych maksimów od składu kompozycyjnego. Następnie, poprzez wyznaczenie pozycji pików absorpcyjnych badanego materiału i porównanie ich z krzywą opisującą zależność tychże pików od składu kompozycyjnego dla danego materiału, uzyskać można informację na temat kompozycji badanej próbki materiału stopowego.

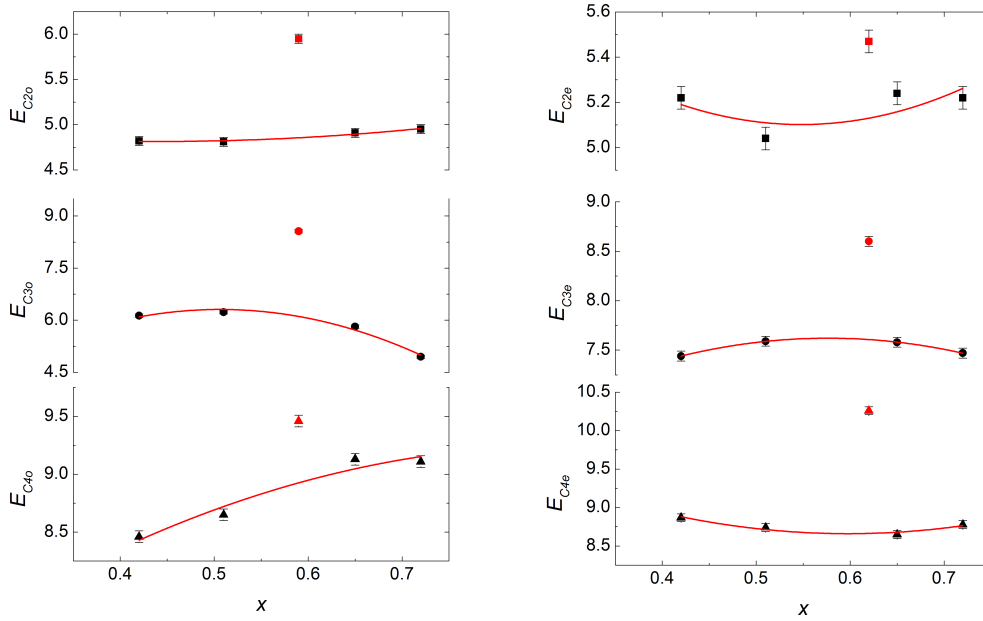
Podobne podejście zastosowano dla materiałów grubych SBN. Przebadano zależności od parametru kompozycyjnego x pozycji energetycznych E_C wyznaczonych oscylatorów opisujących krzywe $\varepsilon_{2e}(E)$ oraz $\varepsilon_{2o}(E)$ (rozdział 4.2). Wyniki analizy pokazane są na rysunku 6.3. Przyjęto wartości parametru x zgodnie z pracą [73] oraz typowy błąd wyznaczenia parametru E_C nie większy niż ± 0.05 . Do punktów E_C dopasowana została krzywa wielomianowa drugiego stopnia:

$$E_C(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 \quad (6.4)$$

gdzie a_0, a_1, a_2 są współczynnikami. Wartości odpowiednich współczynników zgromadzone są w tabeli 6.3

Kolejny raz potwierdza się wyraźnie różny charakter stechiometrycznego SBN:61 [84, 87, 91]. Wartości parametrów E_C dla tej kompozycji wyraźnie odbiegają od odpowiednich dla pozostałych badanych. Dlatego też, przy dopasowywaniu krzywej wielomianowej pominięto punkty E_C dla SBN:61. Niestety, stosunkowo niewielka liczba dostępnych próbek pomiarowych o różnych kompozycjach nie pozwala jednoznacznie stwierdzić poprawności wyznaczonych krzywych opisujących zależności

6.2. Diagnostyka składu kompozycyjnego materiałów $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$



Rysunek 6.3.: Zależności od parametry kompozycyjnego $x = Sr/(Ba+Sr)$ pozycji oscylatorów $E_{C\#}$ użytych do opisu widm $\varepsilon_{2o}(E)$, $\varepsilon_{2e}(E)$ kryształów SBN dla odpowiednio promienia zwyczajnego i nadzwyczajnego

Tabela 6.3.: Parametry krzywej wielomianowej drugiego stopnia dopasowanej do zależności od składu kompozycyjnego pozycji oscylatorów $E_{C\#}$ opisujących widma $\varepsilon_{2o}(E)$, $\varepsilon_{2e}(E)$ kryształów SBN dla odpowiednio promienia zwyczajnego i nadzwyczajnego

	a_0	a_1	a_2
E_{C2o}	5,16	-1,60	1,82
E_{C3o}	-1.05	29.09	-28.72
E_{C4o}	6.23	6.87	-3.92
E_{C2e}	6,72	-5,91	5,40
E_{C3e}	5.16	8.51	-7.38
E_{C4e}	11.14	-8.31	6.95

$E_C(x)$. Nie można wykluczyć, że w związku ze znaną wyraźną zmianą charakteru materiałów SBN wraz ze składem kompozycyjnym (od typowego ferroelektryka dla $x = 40$ do relaksora dla $x = 75$), uzasadniony byłby podział na dwa osobno analizowane obszary: $x < 61$ oraz $x > 61$. W związku z tym, konieczna jest weryfikacja wyznaczonych krzywych $E_C(x)$ przy dyspozycji większą ilością próbek SBN o innych od badanych kompozycjach. Niemniej jednak, pokazany sposób

6. Technika spektroskopii elipsometrycznej w diagnostyce materiałów

może być skuteczną metodą analizy składu kompozycyjnego SBN przy wykorzystaniu faktu zmian widm optycznych wraz ze zmianą parametru kompozycyjnego $x = \text{Sr}/(\text{Ba} + \text{Sr})$.

6.3. Diagnostyka domieszkowania Ce^{3+} w materiałach $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$

Jak wiadomo, wprowadzenie obcych jonów/atomów do sieci krystalicznej materiału istotnie wpływa na jego strukturę elektronową i tym samym generalnie na własności fizyko-chemiczne materiału. Tak więc, zależność od stopnia i rodzaju domieszkowania funkcji optycznych w obszarze widmowym światła widzialnego i nadfioletu, może być znakomitym kryterium ilościowej oceny wymienionych wyżej czynników. Tym samym, spektroskopowe metody optyczne stają się interesującym narzędziem dla diagnostyki stopnia i rodzaju domieszkowania w półprzewodnikach [142–145].

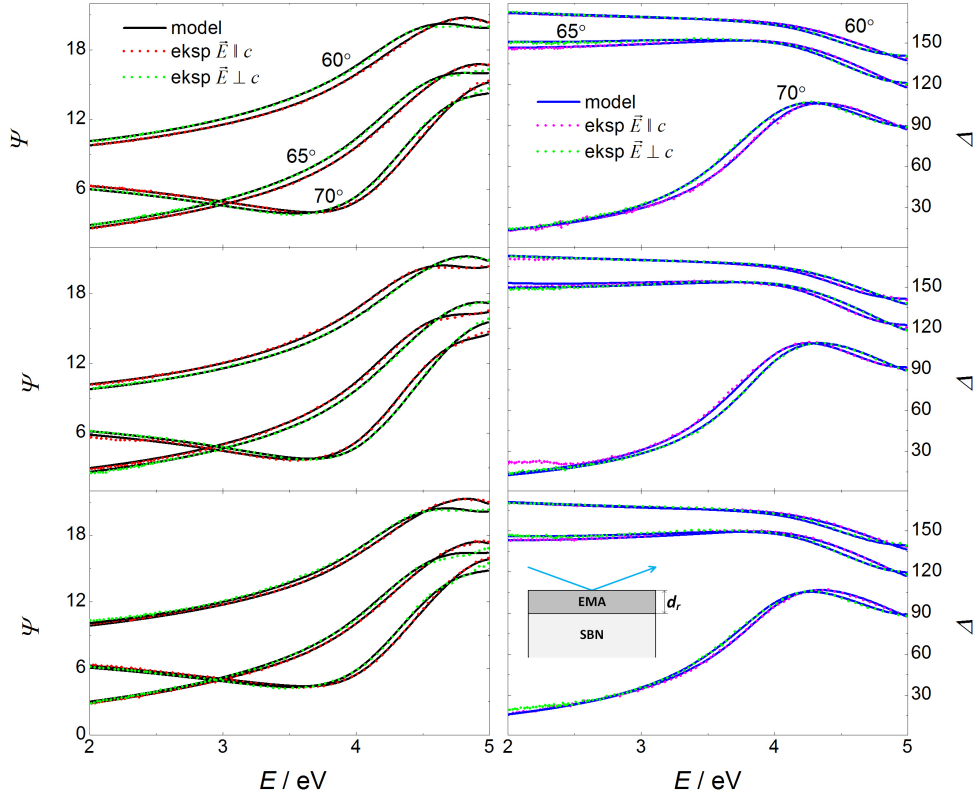
Jak wspomniano, struktura materiałów grupy $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ pozwala na dość „łatwe” domieszkowanie. Ze względów aplikacyjnych, dla SBN najważniejsze jest domieszkowanie trójwartościowymi jonami metali ziem rzadkich RE^{3+} (rozdział 4.2). Pośród nich, domieszkowanie jonami Ce^{3+} jest szczególnie istotne, gdyż pozwala zwiększyć czułość fotorefrakcyjną SBN o około dwa rzędy wielkości w porównaniu do materiału niedomieszkowanego [62, 63].

Celem wyznaczenia widm optycznych materiałów SBN domieszkowanych Ce^{3+} , wykonano widmowe pomiary elipsometryczne w zakresie $E = 2\text{--}5\text{ eV}$ (konwencjonalny elipsometr SENTECH SE 801, płaszczyzna padania światła odpowiednio równoległa i prostopadła do osi optycznej) dla dwóch próbek SBN:61, w których jony Ce^{3+} zostały podstawione w miejsce Sr z koncentracją odpowiednio 0,14 at% (0,05 wt%) oraz 1,4 at% (0,5 wt%) [73]. Ze względu na możliwość najłatwiejszego uzyskania kryształów o odpowiedniej jakości optycznej, domieszkowane materiały SBN w stechiometrycznej kompozycji SBN:61 są najważniejsze z punktu widzenia aplikacyjnego. Zmierzone widma elipsometryczne $\Psi(E)$, $\Delta(E)$ pokazane są na rysunku 6.4 (symbole). Podobnie jak dla SBN niedomieszkowanych, wyniki pomiaru zostały następnie przetworzone przy użyciu warstwowego modelu optycznego z uwzględnieniem wpływu jakości powierzchni oraz anizotropii optycznej zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 4.2. Wyznaczone widma optyczne parametryzowano z wykorzystaniem oscylatorów Gaussa, gdzie:

$$\varepsilon_2(E) = A \exp \left[- \left(\frac{E - E_C}{\sigma} \right)^2 \right] - A \exp \left[- \left(\frac{E + E_C}{\sigma} \right)^2 \right], \quad \sigma = \frac{B_r}{2\sqrt{\ln(2)}} \quad (6.5)$$

oraz A jest amplitudą (siłą) oscylatora, E_C jego energią centralną, B_r szerokością

6.3. Diagnostyka domieszkowania Ce^{3+} w materiałach $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$

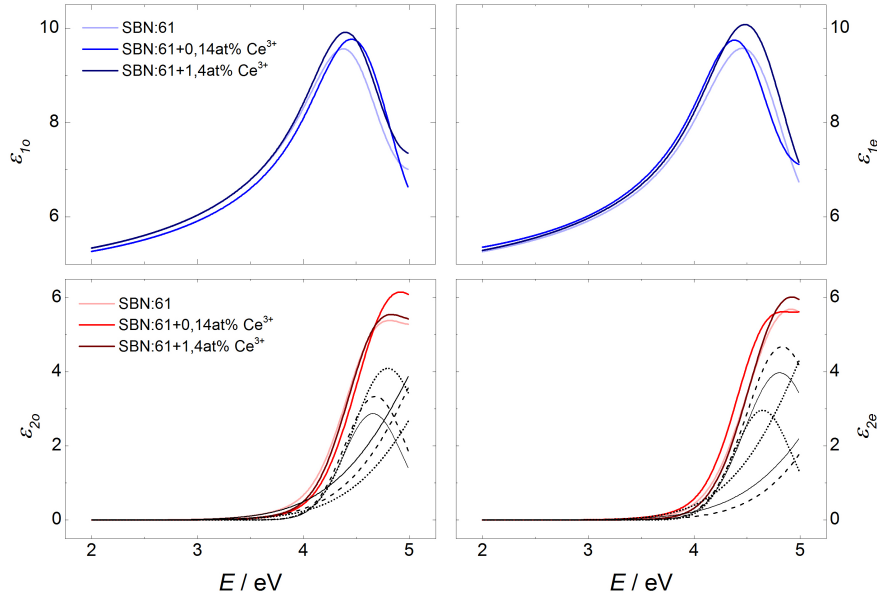


Rysunek 6.4.: Zmierzone widma elipsometryczne $\Psi(E), \Delta(E)$ (symbole, trzy kąty padania światła: 60° ; 65° ; 70°) oraz krzywe modelowe (linie ciągłe) dla SBN:61, SBN:61+0,14 at% Ce^{3+} , SBN:61+1,4 at% Ce^{3+} (odpowiednio panele od góry do dołu).

oscylatora mierzoną w połowie amplitudy (FWHM), a część rzeczywista $\varepsilon_1(E)$ funkcji dielektrycznej wyznaczona jest przy pomocy przekształcenia Kramersa-Kroniga (załącznik A). Oscylatory te znakomicie predysponowane są do opisu szerokiego pasma absorpcyjnego charakterystycznego dla SBN w mierzonym zakresie spektralnym. Uzyskane funkcje dielektryczne, wraz z odpowiednimi oscylatorami pokazane są na rysunku 6.5. Wyraźne różnice pomiędzy widmami SBN:61 niedomieszkowanym a domieszkowanymi, oraz domieszkowanymi w różnym stopniu, otwierają pole do spektroskopowej diagnostyki domieszkowania SBN z wykorzystaniem techniki elipsometrii.

Wyznaczone parametry oscylatorów Gaussa, tak dla SBN:61 domieszkowanych, jak i niedomieszkowanego, zebrane zostały w tabeli 6.4. Parametry te mogą zostać wykorzystane jako referencyjne w diagnostyce domieszkowania SBN:61 jonami Ce^{3+} , a mianowicie, poprzez dopasowanie wyznaczonych parametrów modelu do zmierzonych widm optycznych danej próbki i tym samym porównanie z widmami

6. Technika spektroskopii elipsometrycznej w diagnostyce materiałów



Rysunek 6.5.: Część rzeczywista ε_1 oraz urojona ε_2 funkcji dielektrycznej SBN:61 niedomieszkowanego oraz domieszkowanego Ce^{3+} . Cienkie linie ciągłe, przerywane oraz kropkowane oznaczają składowe oscylatory dla odpowiednio SBN:61, SBN:61+0,14at% Ce^{3+} oraz SBN:61+1,4at% Ce^{3+}

Tabela 6.4.: Parametry oscylatorów Gaussa użytych do opisu funkcji optycznych SBN:61 niedomieszkowanego oraz domieszkowanego Ce^{3+} o dwóch różnych stopniach koncentracji jonów Ce^{3+} .

at%		#	A	E_C	Br
0	ε_o	1	$9,06 \pm 0,03$	$6,15 \pm 0,01$	$2,10 \pm 0,01$
		2	$2,86 \pm 0,02$	$4,65 \pm 0,00$	$0,65 \pm 0,00$
	ε_e	1	$9,21 \pm 0,06$	$6,58 \pm 0,03$	$2,24 \pm 0,02$
		2	$3,92 \pm 0,05$	$4,80 \pm 0,00$	$0,78 \pm 0,00$
0,14	ε_o	1	$8,36 \pm 0,06$	$6,21 \pm 0,04$	$2,02 \pm 0,03$
		2	$3,82 \pm 0,10$	$4,78 \pm 0,00$	$0,73 \pm 0,01$
	ε_e	1	$8,82 \pm 0,04$	$5,87 \pm 0,01$	$1,83 \pm 0,01$
		2	$2,75 \pm 0,04$	$4,63 \pm 0,00$	$0,61 \pm 0,00$
1,4	ε_o	1	$10,23 \pm 0,07$	$6,17 \pm 0,02$	$1,94 \pm 0,02$
		2	$3,28 \pm 0,05$	$4,67 \pm 0,00$	$0,66 \pm 0,00$
	ε_e	1	$12,07 \pm 0,36$	$6,64 \pm 0,04$	$1,87 \pm 0,07$
		2	$4,96 \pm 0,16$	$4,84 \pm 0,00$	$0,81 \pm 0,01$

6.3. Diagnostyka domieszkowania Ce^{3+} w materiałach $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$

wzorcowymi, możliwe jest kontrolowanie domieszkowania jonami Ce^{3+} w kryształach SBN:61 po ich uzyskaniu. Proponowana metoda może zostać rozszerzona na diagnostykę domieszkowania Ce^{3+} w SBN również o innych koncentracjach oraz innych jonów RE^{3+} . Do tego celu konieczne jest jednakże wyznaczenie danych referencyjnych dla szerszej gamy materiałów, zróżnicowanych pod względem koncentracji i rodzaju domieszki, co możliwe byłoby przy dyspozycji odpowiednimi próbkami pomiarowymi. Co więcej, możliwe jest wtedy również parametryzowanie funkcji optycznych SBN pod względem stopnia domieszkowania. W związku z powyższym, konieczne jest kontynuowanie przedstawionych badań celem przedstawienia kompleksowej, optycznej metody diagnostyki stopnia domieszkowania Ce^{3+} w całym istotnym zakresie koncentracji domieszki. Badania te pozwolą również na precyzyjne określenie czułości proponowanej metody.

7. Podsumowanie i wnioski

W wyniku realizacji prezentowanej pracy doktorskiej, eksperymentalna technika elipsometrii zastosowana została do badań spektroskopowych w zakresie widmowym światła widzialnego, nadfioletu i nadfioletu próżniowego (VIS–UV–VUV) własności wybranych materiałów szerokopasmowych, atrakcyjnych dla aplikacji optoelektronicznych. Do realizacji tego celu, na linii eksperymentalnej synchrotronu elektronowego BESSY II dostosowano pod kątem badanych materiałów unikalny system elipsometryczny. Zaproponowano przy tym układ regulacji temperatury próbki w kriostacie azotowo-helowym. System ten umożliwił uzyskanie nowych danych eksperymentalnych na temat własności optycznych i strukturalnych badanych w pracy materiałów.

Zaimplementowano programowo modele teoretyczne pozwalające na uzyskanie danych na temat funkcji optycznych materiałów w zakresie energii fotonu E do 25 eV, z uwzględnieniem nieidealności powierzchni oraz ewentualnej anizotropii optycznej badanych materiałów.

Dla materiałów podłożowych SrTiO_3 oraz NdGaO_3 , technika UV–VUV spektroskopii elipsometrycznej umożliwiła uzyskanie zespolonych funkcji dielektrycznych $\varepsilon(E) = \varepsilon_1(E) + i\varepsilon_2(E)$ w szerokim zakresie spektralnym 2–25 eV, z uwzględnieniem wpływu niejednorodności powierzchni badanych próbek. Widma dla SrTiO_3 zgodne są z odpowiednimi wcześniejszymi zależnościami w zakresie $E < 8,5$ eV oraz są pierwszymi danymi z pomiarów elipsometrycznych dla $E > 8,5$ eV. Pomiary te wykazały kilka, wcześniej nie obserwowanych pików absorpcyjnych w zależnościach $\varepsilon_2(E)$.

Precyzyjne dane na temat funkcji dielektrycznej NdGaO_3 w zakresie 2–20 eV uzyskano pierwszy raz przy uwzględnieniu niejednorodności powierzchni badanej próbki oraz anizotropii optycznej na etapie przetwarzania danych pomiarowych. Technika spektroskopii elipsometrycznej pozwoliła zaobserwować niewielką anizotropię optyczną, co potwierdzają wcześniejsze obliczenia teoretyczne DFT oraz wykonane w tej pracy uzupełniające pomiary techniką spektroskopii anizotropii odbicia.

Widma dla SrTiO_3 oraz NdGaO_3 opisano przy pomocy odpowiedniego modelu parametrycznego, dostarczając tym samym precyzyjne dane do wykorzystania jako referencyjne m. in. dla teoretycznych badań struktury pasmowej oraz do modelowania struktur cienkowarstwowych opartych o SrTiO_3 i NdGaO_3 .

Dla materiałów grupy $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ o różnym składzie kompozycyjnym, przy

7. Podsumowanie i wnioski

pomocy techniki spektroskopii elipsometrycznej oraz UV–VUV systemu elipsometrycznego otrzymano zespolone funkcje dielektryczne w zakresie widmowym 2–10 eV. Widma części urojonej FD zdominowane są przez dwa szerokie pasma absorpcyjne, które interpretowane są jako zawierające wiele międzypasmowych przejść elektronowych. Kształt widm absorpcyjnych zgodny jest z przewidywaniami teoretycznymi. Po raz pierwszy wyznaczono wartości energetyczne oraz scharakteryzowano skośną i prostą przerwę energetyczną E_g SBN. UV–VUV system elipsometryczny pozwolił dodatkowo na otrzymanie dla stechiometrycznego $\text{Sr}_{61}\text{Ba}_{39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ zespolonej FD w zakresie spektralnym 2–25 eV.

Dla materiału cienkowarstwowego $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$, przy pomocy techniki elipsometrii wyznaczono i przeanalizowano z wykorzystaniem odpowiedniego modelu teoretycznego zespolone FD oraz grubość warstwy d_{PTO} dla próbek różniących się wartością d_{PTO} . Różnice pomiędzy widmami dla różnych grubości warstwy interpretowane są jako wynik wpływu różnej wielkości naprężeń na styku warstwa/podłoże.

Wysoka czułość techniki elipsometrii, możliwość rejestracji w czasie rzeczywistym tak części rzeczywistej ε_1 , jak i urojonej ε_2 przenikalności dielektrycznej oraz wykorzystanie promieniowania synchrotronowego pozwoliło na otrzymanie oryginalnych wyników badań zależności temperaturowych parametrów optycznych materiałów ferroelektrycznych w obszarze temperatur strukturalnych przemian fazowych. Obserwowane anomalie w zależnościach temperaturowych w pobliżu strukturalnych przemian fazowych łączone są powierzchniowymi przemianami fazowymi w badanych materiałach. Wyniki te wskazują unikalne możliwości UV–VUV systemu elipsometrycznego z promieniowaniem synchrotronowym dla tego typu badań, w szczególności badań niskowymiarowych przemian fazowych.

Przeanalizowano możliwość zastosowania techniki elipsometrii jako narzędzia spektroskopowej diagnostyki wybranych parametrów użytkowych materiałów badanych w pracy. Przedstawiono idee badania jakości powierzchni gładkich materiałów optoelektronicznych przy pomocy techniki elipsometrii. Wyniki oszacowania stopnia chropowatości powierzchni techniką elipsometrii zgodne są z odpowiednimi wielkościami otrzymanymi techniką mikroskopii sił atomowych. Zaproponowano technikę elipsometrii jako szybką i nieinwazyjną metodę badania składu kompozycyjnego oraz domieszkowania w materiałach $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

Bibliografia

- [1] H. Fujiwara, Spectroscopic Ellipsometry, Principles and Applications, John Wiley & Sons Ltd, 2007.
- [2] K. Vedam, Spectroscopic ellipsometry: a historical overview, Thin Solid Films 313–314 (1998) 1–9.
- [3] L. Tronstad, The investigation of thin surface films on metals by means of reflected polarized light, Trans. Faraday Soc. 29 (1933) 502–514.
- [4] A. Rothen, The ellipsometer, an apparatus to measure thicknesses of thin surface films, Rev. Sci. Instrum. 16 (1945) 26–30.
- [5] D. E. Aspnes, A. A. Studna, High precision scanning elipsometer, Appl. Opt. 14 (1975) 220–228.
- [6] R. M. A. Azzam, N. B. Bashara, Ellipsometry and Polarized Light, North-Holland Personal Library, New York, 1987.
- [7] H. G. Tompkins, E. U. Irene, Handbook of ellipsometry, William Andrew Publishing, Springer-Verlag GmbH Co. KG, 2005.
- [8] A. Röseler, Infrared spectroscopic ellipsometry, Akademie-Verlag, Berlin, 1990.
- [9] H. G. Tompkins, A User's Guide to Ellipsometry, Academic Press, San Diego, 1993.
- [10] M. Born, E. Wolf, Principles of Optics, Cambridge University Press, Cambridge, 1999.
- [11] F. Ratajczak, Dwójłomność i polaryzacja optyczna, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2000.
- [12] J. A. Woollam, B. J. Johs, C. M. Herzinger, J. Hilfiker, R. Synowicki, C. L. Bungay, Overview of Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry (VASE), Part I: Basic Theory and Typical Applications, Crit. Rev. Op. 72 (2000) 3–27.

Bibliografia

- [13] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, Numerical Recipes in C++: The Art of Scientific Computing, Cambridge University Press, Cambridge, 2002.
- [14] J. G. E. Jellison, Use of the biased estimator in the interpretation of spectroscopic ellipsometry data, *Appl. Opt.* 30 (1991) 3354–3360.
- [15] J. G. E. Jellison, Data analysis for spectroscopic ellipsometry, *Thin Solid Films* 234 (1993) 416–422.
- [16] K. Vedam, P. J. McMarr, J. Narayan, Nondestructive depth profiling by spectroscopic ellipsometry, *Appl. Phys. Lett.* 47 (1985) 339–341.
- [17] C. M. Herzinger, B. Johs, W. A. McGahan, J. A. Woollam, W. Paulson, Ellipsometric determination of optical constants for silicon and thermally grown silicon dioxide via a multi-sample, multi-wavelength, multi-angle investigation, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 3323–3336.
- [18] M. Wakagi, H. Fujiwara, R. W. Collins, Real time spectroscopic ellipsometry for characterization of the crystallization of amorphous silicon by thermal annealing, *Thin Solid Films* 313–314 (1998) 464–468.
- [19] J. Lee, P. I. Rovira, R. W. Collins, Rotating-compensator multichannel ellipsometry: Application for real time Stokes vector spectroscopy of thin film growth, *Rev. Sci. Instrum.* 69 (1998) 1800–1810.
- [20] D. E. Aspnes, Optical properties of thin-films, *Thin Solid Films* 89 (1982) 249–262.
- [21] H. C. Graham, Fundamental limit to the use of effective medium theories in optics, *Opt. Lett.* 38 (2013) 3057–3060.
- [22] S. Chen, H. Wang, T. Chang, Absorption coefficient modeling of microcrystalline silicon thin film using Maxwell-Garnett effective medium theory, *Opt. Express* 20 (2012) A197–A204.
- [23] D. A. G. Bruggeman, Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen, *Ann. Phys. (Leipzig)* 24 (1935) 636–679.
- [24] G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, O. Hunderi, Effective medium models for the optical-properties of inhomogeneous materials, *Appl. Opt.* 20 (1981) 26–30.
- [25] C. Cobet, Linear optical properties of III-nitride semiconductors between 3 and 30 eV. *Praca doktorska*, Technische Universität Berlin, 2005.

- [26] G. Rossbach, M. Feneberg, M. Röppischer, C. Werner, N. Esser, C. Cobet, T. Meisch, K. Thonke, A. Dadgar, J. Bläsing, A. Krost, R. Goldhahn, Influence of exciton-phonon coupling and strain on the anisotropic optical response of wurtzite AlN around the band edge, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 195202.
- [27] M. Schledermann, M. Skibowski, Determination of the ellipticity of light and of optical constants by use of two reflection polarizers, *Appl. Opt.* 10 (1971) 321–326.
- [28] J. Barth, L. R. Johnson, S. Logetheidis, M. Cardona, Spectroscopic Ellipsometry with synchrotron radiation: latest developments, *SPIE Proc.* 733 (1986) 265–271.
- [29] J. Barth, L. R. Johnson, M. Cardona, w: Handbook of Optical Constants of Solids II, edited by E. D. Palik, Academic Press, San Diego, 1998.
- [30] User's Guide Model34 Cryogenic Temperature Controller.
- [31] V. G. Horton, E. T. Arakawa, R. N. Hamm, M. W. Williams, A Triple Reflection Polarizer for Use in the Vacuum Ultraviolet, *Apl. Opt* 8 (1974) 667–670.
- [32] Handbook of Optical Constants of Solids II, edited by E. D. Palik, Academic Press, San Diego, 1991.
- [33] D. E. Aspnes, Optimizing precision of rotating-analyzer ellipsometers, *J. Opt. Soc. Am.* 64 (1974) 639–646.
- [34] B. Johs, Regression calibration method for rotating element ellipsometers, *Thin Solid Films* 234 (1993) 395–398.
- [35] G. Reichardt, T. Noll, I. Packe, P. Rotter, J.-S. Schmidt, W. Gudat, Adaption of the BESSY I-3m-Normal Incidence Monochromators to the BESSY II Source, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 467 (2001) 458–461.
- [36] TGM4 Handbook, 2003.
- [37] G. Reichardt, J. Bahrtdt, J.-S. Schmid, W. Gudat, A. Ehresmann, R. Müller-Albrecht, H. Molter, H. Schmoranzner, M. Martins, N. Schwentner, S. Sasaki, A 10 m-normal incidence monochromator at the quasi-periodic undulator U125-2 at BESSY 2, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 467 (2001) 462–465.

Bibliografia

- [38] A. M. Mamedov, Optical properties of ferroelectrics with the tetragonal potassium-tungsten bronze structure in the fundamental absorption band, *Physica* 123B (1984) 156–168.
- [39] R. W. Collins, Automatic rotating element ellipsometers: calibration, operation, and real-time application, *Rev. Sci. Instrum.* 61 (1990) 2029–2062.
- [40] D. E. Aspnes, Effects of component optical activity in data reduction and calibration of rotating-analyzer ellipsometers, *J. Opt. Soc. Am.* 64 (1974) 812–819.
- [41] M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto, H. Koinuma, Atomic Control of the SrTiO₃ Crystal Surface, *Science* 266 (1994) 1540–1542.
- [42] K. H. Young, J. Z. Sun, Synthesis of in-plane aligned *a*-axis YBa₂Cu₃O_{7- δ} thin films, *Appl. Phys. Lett.* 59 (1991) 2448.
- [43] M. Cardona, Optical Properties and Band Structure of SrTiO₃ and BaTiO₃, *Phys. Rev.* 140 (1965) A651.
- [44] D. Bäuerle, W. Braun, V. Saile, G. Sprüssel, E. E. Koch, Vacuum ultraviolet reflectivity and band structure of SrTiO₃ and BaTiO₃, *Z. Phys. B* 29 (1978) 179–184.
- [45] K. van Benthem, C. Elsässer, R. H. French, Bulk electronic structure of SrTiO₃: Experiment and theory, *J. Appl. Phys* 90 (2001) 6156–6164.
- [46] S. Zollner, A. A. Demkov, R. Liu, P. L. Fejes, R. B. Gregory, J. A. Curless, Z. Yu, J. Ramdani, R. Droopad, T. E. Tiwald, J. N. Hilfiker, J. A. Woollam, Optical properties of bulk and thin-film SrTiO₃ on Si and Pt, *J. Vac. Sci. Technol. B* 18 (2000) 2242–2254.
- [47] B. J. Gibbons, S. Trolrier-McKinstry, Dielectric functions of common YBCO substrate materials determined by spectroscopic ellipsometry, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 7 (1997) 2177–2180.
- [48] A. H. Reshak, M. Piasecki, S. Auluck, I. V. Kityk, R. Kheneta, B. Andriyevsky, C. Cobet, N. Esser, M. Majchrowski, M. Swirkowicz, R. Diduszko, W. Szyrski, Effect of U on the Electronic Properties of Neodymium Gallate (NdGaO₃): Theoretical and Experimental Studies, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 15237–15242.

- [49] M. Piasecki, B. Andriyevsky, C. Cobet, N. Esser, I. V. Kityk, M. Świrkowicz, A. Majchrowski, Detection of Yb impurities in the VUV spectral range of NdGaO₃ crystals, *Opt. Commun.* 20 (2010) 3998–4003.
- [50] C. M. Herzinger, B. D. Johs, U.S. patent 5,796,983 (1995).
- [51] M. I. Kolinko, I. V. Kityk, A. S. Krochuk, Band energy parameters and density functions of orthorhombic TII, *J. Phys. Chem. Solids* 53 (1992) 1315–1320.
- [52] I. V. Kityk, M. Makowska-Janusik, A. Majchrowski, Influence of non-stoichiometric defects on electrooptics in KNbO₃, *Phys. Status Solidi B* 221 (2000) 815–829.
- [53] P. Lautenschlager, M. Garriga, L. Vina, M. Cardona, Temperature dependence of the dielectric function and interband critical points in silicon, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 4821.
- [54] P. V. Lenzo, E. G. Spencer, A. A. Ballman, Electro-optic coefficients of ferroelectric strontium barium niobate, *Appl. Phys. Lett.* 11 (1967) 23.
- [55] A. Miotello, P. M. Ossi, *Laser Interactions for New Materials Production*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2010.
- [56] A. M. Glass, Investigation of the electrical properties of Sr_{1-x}Ba_xNb₂O₆ with special reference to pyroelectric detection, *J. Appl. Phys.* 40 (1969) 4699.
- [57] R. R. Neurgaonkar, W. K. Cory, J. R. Oliver, Growth and application of ferroelectric tungsten bronze family crystals, *Ferroelectrics* 51 (1983) 3–8.
- [58] J. J. Romero, D. Jaque, A. A. K. L. E. Bausá, J. G. Solé, Spectroscopic and laser properties of Nd³⁺ in SBN, *J. Lumin* 87–89 (2000) 877–879.
- [59] M. O. Ramírez, D. Jaque, L. Ivleva, L. E. Bausá, Evaluation of ytterbium doped strontium barium niobate as a potential tunable laser crystal in the visible, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 6185.
- [60] J. G. Solé, E. M. Rodríguez, D. Jaque, R. Pankrath, Laser action from Yb³⁺ ions in the ferroelectric and paraelectric phases of strontium barium niobate, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 181107.
- [61] M. O. Ramírez, P. Molina, L. E. Bausá, Multifunctional solid state lasers based on ferroelectric crystals, *Opt. Mater.* 34 (2012) 524–535.
- [62] R. R. Neurgaonkar, W. K. Cory, Progress in photorefractive tungsten bronze crystals, *J. Opt. Soc. Am. B* 3 (1986) 274–282.

Bibliografia

- [63] K. Megumi, H. Kozuka, M. Kobayashi, Y. Furuhashi, High-sensitive holographic storage in Ce-doped SBN, *Appl. Phys. Lett.* 30 (1977) 631–633.
- [64] K. Megumi, N. Nagatsuma, Y. Ksawhiwada, Y. Furuhashi, The congruent melting composition of strontium barium niobate, *J. Mater. Sci.* 11 (1976) 1583–1592.
- [65] P. G. J. P. Huignard, *Photorefractive materials and their applications* 3, Springer Verlag, New York, 2007.
- [66] L. Hasselink, M. Bashaw, Optical memories implemented with photorefractive media, *Opt. Quant. Electron.* 25 (1993) S611–S661.
- [67] C. Wood, G. J. Salamo, G. L. Wood, R. J. Anderson, D. J. McGee, Fixed three-dimensional holographic images, *Appl. Opt. Am.* 41 (2002) 6796–6801.
- [68] M. J. Weber, *Handbook of optical materials*, CRC Press, 2003.
- [69] W. C. Liu, C. L. Mak, K. H. Wong, Thermo-optic properties of epitaxial $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ waveguides and their application as optical modulator, *Opt. Express* 17 (2009) 13677–13684.
- [70] D. Wolfersberger, D. Tranca, 2D infrared self-focusing in bulk photorefractive SBN, *Opt. Mater. Express* 1 (2011) 1178–1184.
- [71] P. Zhang, J. L. Zhao, C. Lou, X. Y. Tan, Y. H. Gao, Q. Liu, D. X. Yang, J. J. xu, Z. G. Chen, Elliptical solitons in nonconventionally biased photorefractive crystals, *Opt. Express* 15 (2007) 536–544.
- [72] P. Molina, M. O. Ramírez, L. E. Bausá, Strontium Barium Niobate as a Multifunctional Two-Dimensional Nonlinear “Photonic Glass”, *Adv. Funct. Mater* 18 (2008) 709–715.
- [73] T. Lukasiewicz, M. A. Swirkowicz, J. Dec, W. Hofman, W. Szyrski, Strontium–barium niobate single crystals, growth and ferroelectric properties, *J. Cryst. Growth* 310 (2007) 1464–1469.
- [74] E. M. Rodríguez, A. Speghini, F. Piccinelli, L. Nodari, M. Bettinelli, D. Jaque, J. G. Solé, Multicolour second harmonic generation by strontium barium niobate nanoparticles, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 102003.
- [75] E. M. Rodríguez, K. U. Kumar, A. Speghini, F. Piccinelli, L. Nodari, C. Canas, M. Bettinelli, D. Jaque, J. G. Solé, Non-linear niobate nanocrystals for two-photon imaging, *Opt. Mater.* 33 (2011) 258–266.

- [76] W. C. Liu, A. D. Li, C. L. Mak, K. H. Wong, Fabrication and Electro-optic Properties of Ferroelectric Nanocrystal/Polymer Composite Films, *J. Phys. Chem. C* 36 (2008) 14202–14208.
- [77] Y. B. Yao, W. C. Liu, C. L. Mak, K. H. Wong, H. L. Tam, K. W. Cheah, Optical properties of rare-earth doped epitaxial $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ thin films grown by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films* 519 (2010) 52–57.
- [78] E. L. Venturini, E. G. Spencer, P. V. Lenzo, A. A. Bllman, Refractive indices of strontium barium niobate, *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 343.
- [79] D. Kip, S. Aulkemeyer, K. Buse, F. Mersch, R. Pankrath, E. Kratzig, Refractive indices of $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ single crystals, *Phys. Status. Solidi A* 154 (1996) K5–K7.
- [80] T. Woike, T. Granzow, U. Dorfler, C. Poetsch, M. Wohlecke, R. Pankrath, Refractive indices of congruently melting $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$, *Phys. Status. Solidi A* 186 (2001) R13–R15.
- [81] C. David, A. Tunyagi, K. Betzler, M. Wohlecke, Compositional dependence of optical and vibrational properties of strontium barium niobate ($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$), *Phys. Status Solidi B* 244 (2007) 2127–2137.
- [82] M. D. Jr., S. H. Wemple, Oxygen-Octahedra ferroelectrics. I. Theory of Electro-optical and nonlinear optical effects, *J. Appl. Phys.* 40 (1969) 720–734.
- [83] T. L. J. Dec, M. Świrkowicz, M. Heckhoff, W. Kleemann, Optical Homogeneity of Czochralski-Grown Strontium-Barium Niobate Single Crystals, *Ferroelectrics* 373 (2008) 109–113.
- [84] B. Andriyevsky, K. Dorywalski, I. Kityk, M. Pisiaecki, T. , M. Świrkowicz, A. Patryn, J. Dec, N. Esser, C. Cobet, Spectral ellipsometry study of SBN single crystals in visible and ultraviolet region, *Ferroelectrics* 417 (2011) 14–19.
- [85] W. Y. Ching, Z. Q. Gu, Y. N. Xu, First-principles calculation of the electronic and optical properties of LiNbO_3 , *Phys. Rev. B* 50 (1994) 1992.
- [86] B. Andriyevsky, K. Dorywalski, A. Patryn, M. Piasecki, I. Kityk, *Microelectronic Materials and Technology*, Vol. 2, 2012, Ch. Electronic band structure and nonlinear optical features of $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ crystals, pp. 315–326.

Bibliografia

- [87] B. Andriyevsky, A. Patryn, K. Dorywalski, C. Cobet, M. Piasecki, I. Kityk, N. Esser, T. , J. Dec, Electronic and Optical Properties of Strontium Barium Niobate Single Crystals, *Ferroelectrics* 426 (2012) 194–205.
- [88] D. E. Aspnes, Handbook on Semiconductors, Vol. 2, 1980, Ch. Modulation Spectroscopy/Electric Field Effect on the Dielectric Function of Semiconductors, pp. 109–154.
- [89] D. E. Aspnes, Optical properties of solids: new development, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1975.
- [90] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, *Phys. Status Solidi B* 15 (1966) 627–637.
- [91] K. Dorywalski, B. Andriyevsky, C. Cobet, M. Piasecki, I. V. Kityk, N. Esser, T. , A. Patryn, Ellipsometric study of near band gap optical properties of $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ crystals, *Opt. Mater.* 35 (2013) 887–892.
- [92] F. Urbach, The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids, *Phys. Rev.* 92 (1953) 1324.
- [93] M. V. Kurik, Urbach rule, *Phys. Status Solidi A* 8 (1971) 9–45.
- [94] A. Speghini, M. Bettinelli, M. O. Ramírez, D. Jaque, L. E. Bausá, J. G. Solé, Phase transition in $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ferroelectric crystals probed by Raman spectroscopy, *Phys. D* 39 (2006) 4930–4934.
- [95] J. L. B. Faria, P. T. C. Freire, A. P. Ayala, F. E. A. Melo, J. M. Filho, C. W. A. Paschoal, I. A. Santos, J. A. Eiras, Low-temperature Raman spectra of $\text{Sr}_{0.66}\text{Ba}_{0.34}\text{Nb}_2\text{O}_6$ single-crystal fibers, *J. Raman Spectrosc.* 34 (2003) 826–830.
- [96] R. E. Wilde, Raman spectrum of $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$, *J. Raman Spectrosc.* 22 (1991) 321–325.
- [97] R. Bhatt, I. Bhaumik, S. Ganesamoorthy, A. K. Karnal, M. K. Swami, H. S. Patel, P. K. Gupta, Urbach tail and bandgap analysis in near stoichiometric LiNbO_3 crystals, *Phys. Status Solidi A* 209 (2012) 176–180.
- [98] A. I. Kingon, S. K. Streiffer, Ferroelectric films and devices, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 4 (1999) 39–44.
- [99] C. A.-P. de Araujo, J. D. Cuchiaro, L. D. McMillan, M. C. Scott, J. F. Scott, Fatigue-free ferroelectric capacitors with platinum electrodes, *Nature* 374 (1995) 627–629.

- [100] R. W. Whatmore, Q. Zhang, Z. Huang, R. A. Dorey, Ferroelectric thin and thick films for microsystems, *Mater. Sci. Semicond. Process* 5 (2002) 65–78.
- [101] P. Muralt, Ferroelectric thin films for micro-sensors and actuators: a review, *J. Micromech. Microeng.* 10 (2000) 136–146.
- [102] D. S. Jeong, R. Thomas, R. S. Katiyar, J. F. Scott, H. Kohlstedt, C. S. Hwang, Emerging memories: resistive switching mechanisms and current status, *Rep. Prog. Phys.* 75 (2012) 076502.
- [103] A. Gruverman, D. Wu, H. J. Fan, J. F. Scott, Vortex ferroelectric domains, *J. Phys-Condens. Mat.* 20 (2008) 342201.
- [104] G. Catalan, J. Seidel, J. F. Scott, R. Ramesh, Domain wall nanoelectronics, *Rev. Mod. Phys.* 84 (2012) 119–156.
- [105] D. Darancin, M. Highland, H. Wen, Ultrafast photovoltaic response in ferroelectric nanolayers, *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012) 087601.
- [106] R. M. Swanson, Photovoltaics power up, *Science* 324 (2009) 891–892.
- [107] A. Chanthbouala, A. Crassous, V. Garcia, K. Bouzehouane, S. Fusil, et al, Solid-state memories based on ferroelectric tunnel junctions, *Nat. Nanotechnol.* 7 (2012) 101–104.
- [108] A. S. Mischenko, Q. Zhang, J. F. Scott, R. W. Whatmore, N. D. Mathur, Giant electrocaloric effect in thin-film $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$, *Science* 311 (2006) 1270–1271.
- [109] J. F. Scott, H. J. Fan, S. Kawasaki, J. Banys, M. Ivanov, A. Krotkus, J. Macutkevicius, R. Blinc, V. V. Laguta, P. Cevc, J. S. Liu, A. L. Kholkin, Terahertz emission from tubular $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ nanostructures, *Nano Lett.* 8 (2008) 4404–4409.
- [110] J. F. Scott, C. A. P. de Araujo, Ferroelectric Memories, *Science* 246 (1989) 1400–1405.
- [111] M. P. Moret, M. A. C. Devillers, K. W. Orloff, P. K. Larsen, Optical properties of PbTiO_3 , $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ and PbZrO_3 films deposited by metalorganic chemical vapor on SrTiO_3 , *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 468–474.
- [112] T. D. Kang, H. Lee, G. Xing, N. Izumskaya, V. Avrutin, B. Xiao, H. Morkoc, Dielectric functions and critical points of PbTiO_3 , PbZrO_3 and $\text{PbZr}_{0.57}\text{Ti}_{0.43}\text{O}_3$ grown on SrTiO_3 substrate, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 022918.

Bibliografia

- [113] J. F. Scott, *Ferroelectric Memories*, Springer Verlag, Heidelberg, 2000.
- [114] K. Uchino, *Ferroelectric Devices*, CRC Press, 2010.
- [115] J. F. Scott, Application of Modern Ferroelectrics, *Science* 315 (2007) 954–959.
- [116] K. M. Rabe, H. C. Ahn, J.-M. Triscone, *Physics of Ferroelectrics. A Modern Perspective.*, Springer, 2007.
- [117] D. A. Bonnell, S. V. Kalinin, A. L. Kholkin, A. Gruverman, Piezoresponse Force Microscopy: A Window into Electromechanical Behavior at the Nano-scale, *MRS Bull.* 34 (2009) 648–657.
- [118] L. Tian, D. A. Scrymgeour, V. Gopalan, Real-time study of domain dynamics in ferroelectric $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 114111.
- [119] P. Paruch, Atomic force microscopy studies of ferroelectric domains in epitaxial $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ thin films and the static and dynamic behavior of ferroelectric domain walls. *Praca doktorska*, Université de Genève, 2003.
- [120] Z. Salaman, R. F. Kiefl, K. H. Chow, M. D. Hossain, T. A. Keeler, S. R. Kreitzman, C. D. P. Levy, R. I. Miller, T. J. Parolin, M. R. Pearson, H. Saadaoui, J. D. Schultz, M. Smadella, D. Wang, W. A. MacFarlane, Near-Surface Structural Phase Transition of SrTiO_3 Studied with Zero-Field β -Detected Nuclear Spin Relaxation and Resonance, *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 147601–147604.
- [121] D. Wellwe, S. F. Alvarado, W. Gudat, K. Schröder, M. Campagna, Observation of Surface-Enhanced Magnetic Order and Magnetic Surface Reconstruction on $\text{Gd}(0001)$, *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985) 1555–1558.
- [122] M. Piasecki, I. V. Kityk, P. Bragiel, K. Ozga, V. Kapustianyk, B. Saharaoui, Non-linear optical monitoring of melting processes in $(\text{TEA})\text{-CoCl}_2\text{Br}_2$ ferroelectric nanocrystallinities incorporated into polymer matrices, *Chem. Phys. Lett.* 433 (2006) 136–139.
- [123] E. D. Mishina, A. I. Morozov, A. S. Sigov, N. E. Sherstyuk, O. A. Aktsipetrov, V. V. Lemanov, T. Rasing, A Study of the Structural Phase Transition in Strontium Titanate Single Crystal by Coherent and Incoherent Second Optical Harmonic Generation, *J. Exp. Theor. Phys.* 94 (2002) 552–567.
- [124] A. Dejneka, I. Aulika, V. Trepakov, J. Krepelka, L. Jastrabik, Z. Hubicka, A. Lynnyk, Spectroscopic ellipsometry applied to phase transitions in solids: possibilities and limitations, *Opt. Express* 17 (2009) 14322–14338.

- [125] I. Aulika, A. Dejneka, A. Lynnyk, V. Zauls, M. Kundzins, Thermo-optical investigations of NaNbO_3 thin films by spectral ellipsometry, *Phys. Status Solidi C* 6 (2009) 2765–2768.
- [126] A. Dejneka, V. Trepakov, L. Jastrabik, Spectroscopic ellipsometry of SrTiO_3 crystals applied to antiferrodistortive surface phase transition, *Phys. Status Solidi B* 247 (2010) 1951–1955.
- [127] B. Andriyevsky, A. Patryn, C. Cobet, B. Mytsyk, N. Esser, Ellipsometric study of electronic excitations in triglycine sulphate and triglycine selenate crystals, *Phys. Status Solidi B* 246 (2009) 2337–2340.
- [128] B. Andriyevsky, C. Cobet, A. Patryn, N. Esser, Dielectric properties of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ crystals in the range of electronic excitations, *J. Synchrotron Rad.* 16 (2009) 260–263.
- [129] E. Nakamura, M. Komukae, T. Osaka, *Springer materials – the Landolt–Börnstein database 36B1*, Springer-Verlag, 2004.
- [130] G. Burns, F. H. Dacol, J. P. Remeika, W. Taylor, Classical behavior of the index of refraction in two ferroelectrics in the high-temperature phase, *Phys. Rev. B* 26 (1982) 2707–2709.
- [131] J. Fousek, J. Petzelt, Changes of refractive indices of crystals induced by structural phase transitions, *Phys. Status Solidi A* 55 (1979) 11–40.
- [132] W. Kleeman, F. J. Schafer, M. D. Fontain, Crystal optical studies of spontaneous and precursor polarization in KNbO_3 , *Phys. Rev. B* 30 (1984) 1148–1154.
- [133] H. Bluhm, R. Wiesendanger, K. P. Meyser, Surface structure of ferroelectric domains on the triglycine sulfate (010) surface, *J. Vac. Sci. Technol. B* 14 (1996) 1180–1183.
- [134] B. Andriyevsky, A. Patryn, C. Cobet, J. Przesławski, B. Kosturek, N. Esser, K. Dorywalski, Electronic Properties of KDP and DKDP crystals: ab-initio calculations and spectral ellipsometry experiment, *Ferroelectrics* 417 (2011) 20–24.
- [135] H. Iwasaki, K. Sugii, T. Yamada, N. Niizeki, $5\text{PbO}_3\text{GeO}_2$ crystal: a new ferroelectric, *Appl. Phys. Lett.* 18 (1971) 444–445.
- [136] S. Nanamatsu, H. Sugiyama, K. Doi, Y. Kondo, Ferroelectricity in $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$, *J. Phys. Soc. Jpn.* 31 (1971) 616–617.

Bibliografia

- [137] G. B. Burns, F. H. Dacol, Glassy polarization behavior in ferroelectric compounds lead magnesium niobium oxide ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$) and lead zinc niobium oxide ($\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$), *Solid State Commun.* 48 (1983) 853–856.
- [138] D. E. Aspnes, S. M. Kelso, R. A. Logan, R. Bhat, Optical properties of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, *J. Appl. Phys.* 60 (1986) 754–767.
- [139] B. Johs, M. Herzinger, J. H. Dinan, A. Cornfeld, J. D. Benson, Development of a parametric optical constant model for $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ for control of composition by spectroscopic ellipsometry during MBE growth, *Thin Solid Films* 313–314 (1998) 137–142.
- [140] Y. S. Ihn, T. J. Kim, T. H. Ghong, Y. D. Kim, D. E. Aspnes, J. Kossut, Parametric modeling of the dielectric functions of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ alloy films, *Thin Solid Films* 455–456 (2004) 222–227.
- [141] R. Schmidt-Grund, M. Schubert, B. Rheinländer, D. Fritsch, H. Schmidt, E. M. Kaidashev, M. Lorenz, C. M. Herzinger, M. Grundmann, UV–VUV spectroscopic ellipsometry of ternary $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.53$) thin films, *Thin Solid Films* 455–456 (2004) 500–504.
- [142] L. V. na, M. Cardona, Optical constant of pure and heavily doped silicon and germanium: electronic interband transitions, *Physica B* 117 and 118 (1983) 356–358.
- [143] L. V. na, M. Cardona, Optical properties of pure and ultraheavily doped germanium: theory and experiment, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 2586–2597.
- [144] D. E. Aspnes, A. A. Studna, K. Kinsborn, Dielectric properties of heavily doped crystalline and amorphous silicon from 1.5 to 6.0 eV, *Phys. Rev. B* 29 (1984) 768–779.
- [145] B. Andriyevsky, M. Piasecki, K. Dorywalski, C. Cobet, N. Esser, M. Świrlikowicz, A. Majchrowski, L. R. Jaroszewicz, I. V. Kityk, Specific features of Yb^{3+} ions in electronic band energy structure and optical functions of $\text{RbNd}(\text{WO}_4)_2$ crystals: Synchrotron ellipsometry measurements and DFT simulations, *J. Alloy. Compd.* 577 (2013) 237–246.

A. Funkcja dielektryczna

Definicja funkcji dielektrycznej wywodzi się z podstawowych zależności elektromagnetyzmu, jakimi są równania Maxwella. Równania te wiążą wielkości opisujące pole elektromagnetyczne: wektor natężenia pola elektrycznego $\vec{E}$, wektor indukcji elektrycznej $\vec{D}$, wektor natężenia pola magnetycznego $\vec{H}$, wektor indukcji magnetycznej $\vec{B}$ oraz wektor gęstości prądu elektrycznego $\vec{j} = \sigma \vec{E}$. Dla badanych w pracy półprzewodników i dielektryków (gęstość ładunku swobodnego $\rho = 0$), równania Maxwella mogą zostać zapisane w następującej formie:

$$\begin{aligned} \text{rot} \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \text{rot} \vec{H} &= \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{j} \\ \text{div} \vec{D} &= 0 \\ \text{div} \vec{B} &= 0 \end{aligned} \tag{A.1}$$

Funkcja dielektryczna $\varepsilon(\omega)$ charakteryzuje zależność oddziaływanie fali elektromagnetycznej z materią. Ścisłej, funkcja dielektryczna jest współczynnikiem proporcjonalności pomiędzy przyłożonym zewnętrznym polem elektrycznym $\vec{E}$, a wywołaną przez te pole polaryzacją ośrodka:

$$\vec{D}(\omega) = \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) \vec{E}(\omega) \tag{A.2}$$

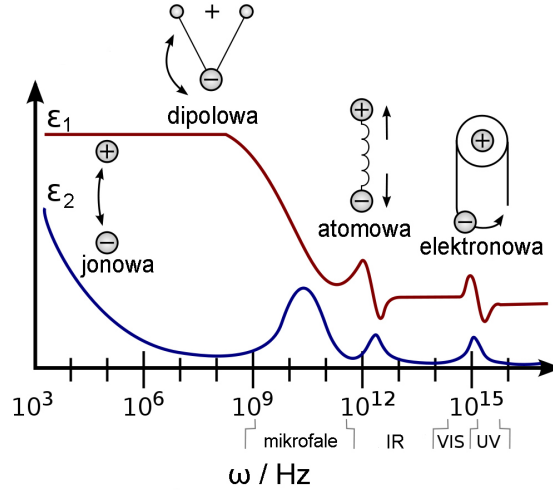
gdzie ε_0 jest przenikalnością dielektryczną próżni. W ośrodkach anizotropowych, wektory $\vec{E}$ oraz $\vec{D}$ mogą być nierównoległe. Dla takich ośrodków, wielkość ε jest w ogólności tensorem.

Wielkość $\varepsilon(\omega)$ jest parametrem materiałowym, wynikającym z podatności danego ośrodka na działanie pola elektrycznego (polaryzowalności). Makroskopowa polaryzowalność związana jest zaś z polaryzowalnością wewnętrzną materiału $\vec{P}$ proporcjonalną do gęstości indukowanych dipoli elektrycznych:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E}(\omega) + \vec{P}(\omega) \tag{A.3}$$

$$\vec{P}(\omega) = (\varepsilon(\omega) - 1) \varepsilon_0 \vec{E}(\omega) = \chi_e(\omega) \varepsilon_0 \vec{E}(\omega) \tag{A.4}$$

A. Funkcja dielektryczna



Rysunek A.1.: Część rzeczywista ε_1 oraz urojona ε_2 zespolonej przenikalności dielektrycznej w funkcji częstotliwości ω dla typowego dielektryka. Od prawej widoczne są trzy maksima w zależności $\varepsilon_2(\omega)$: polaryzacja elektronowa, polaryzacja atomowa i orientacyjna polaryzacja dipolowa, oraz wzrost w zakresie niskich energii wywołany przewodnictwem elektrycznym (na podstawie: *Wikipedia*)

gdzie wielkość χ_e nosi miano podatności dielektrycznej. Mikroskopowe źródła polaryzowalności materiałów pokazane są rysunku A.1. W obszarze widmowym światła widzialnego, nadfioletu i nadfioletu próżniowego, polaryzowalność ośrodka wynika przede wszystkim ze zdolności do przemieszczania się elektronów względem jąder atomów w polu elektrycznym (polaryzowalność elektronowa). Tak więc, ze względu na związek w badanym zakresie spektralnym ze wzbudzeniami elektronowymi, w niniejszej pracy funkcja dielektryczna prezentowana jest w formie zależności przenikalności dielektrycznej ε od energii fotonu $E = \hbar\omega$.

Przenikalność dielektryczna ma w ogólności charakter zespolony: $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$. Wielkość ta związana jest z zespolonym współczynnikiem załamania światła $N = n - ik$ poprzez zależności:

$$\begin{aligned}\varepsilon_1 &= n^2 - k^2 \\ \varepsilon_2 &= 2nk\end{aligned}\tag{A.5}$$

lub

$$\begin{aligned}n &= \left[\frac{\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2}}{2} \right]^{1/2} \\ k &= \left[\frac{-\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2}}{2} \right]^{1/2}\end{aligned}\tag{A.6}$$

Część rzeczywista oraz urojona stałych optycznych związane są ze sobą poprzez relacje Kramersa-Kroniga:

$$\begin{aligned}\varepsilon_1(\omega) - 1 &= \frac{2}{\pi} \mathbf{P} \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \\ \varepsilon_2(\omega) &= -\frac{2}{\pi} \mathbf{P} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'\end{aligned}\tag{A.7}$$

gdzie $\mathbf{P}$ jest wartością główną całki w sensie Cauchy'ego.

B. Parametry oscylatorów funkcji dielektrycznych

Tabela B.1.: Parametry oscylatorów dla funkcji dielektrycznych SBN ($disc = L_{2d} = U_{2d} = 0$)

	#	E_C	A	E_L	E_U	Γ	L_{pos}	L_{amp}	U_{pos}	L_{amp}	
SBN:40	ε_o	1	4,36	1,76	2,18	4,62	0,166	0,50	0,02	0,62	0,67
		2	4,82	9,63	4,45	8,04	0,193	0,37	0,66	0,50	0,26
		3	6,13	2,48	4,57	13,2	0,348	0,50	0,95	0,50	0,25
		4	8,46	3,66	7,36	12,7	0,300	0,50	0,18	0,50	0,86
	ε_e	1	4,53	1,00	3,76	5,19	0,183	0,50	0,37	0,49	0,80
		2	5,22	7,42	4,32	8,03	0,183	0,50	0,61	0,50	0,64
		3	7,44	0,36	7,44	8,78	0,193	0,57	0,47	0,47	0,93
		4	8,87	6,39	7,88	11,74	0,338	0,50	0,69	0,50	0,57
SBN:50	ε_o	1	4,28	1,31	2,36	4,53	0,173	0,50	0,04	0,00	0,00
		2	4,81	9,55	4,45	7,95	0,218	0,50	0,10	0,50	0,23
		3	6,23	2,33	4,24	15,10	0,321	0,50	0,99	0,50	0,24
		4	8,65	4,64	7,31	15,10	0,336	0,50	0,14	0,50	0,41
	ε_e	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		2	5,04	7,19	4,37	8,95	0,349	0,50	0,98	0,50	0,66
		3	7,59	1,14	7,59	8,10	0,346	0,50	0,99	0,92	1,86
		4	8,74	5,63	7,98	11,85	0,330	0,65	0,91	0,30	0,36
SBN:61	ε_o	1	4,43	4,32	3,64	8,00	0,182	0,50	0,12	0,50	0,84
		2	5,95	1,34	4,98	9,40	0,138	0,50	0,68	0,50	0,78
		3	8,56	4,97	7,56	10,06	0,265	0,50	0,29	0,50	0,57
		4	9,46	3,40	8,76	14,26	0,162	0,50	0,52	0,49	0,92
	ε_e	1	4,63	6,86	3,83	5,62	0,264	0,50	0,09	0,50	0,35
		2	5,47	6,50	4,54	8,88	0,416	0,50	0,37	0,50	0,48
		3	8,60	4,38	8,14	10,11	0,418	0,53	0,62	0,50	0,56
		4	10,26	3,79	8,46	16,50	0,507	0,51	1,01	0,14	0,00
ε_o	1	4,67	3,25	3,86	4,83	0,208	0,50	0,36	0,05	0,12	
	2	4,91	8,80	4,38	8,07	0,207	0,50	0,66	0,50	0,45	
	3	5,81	0,67	5,36	6,66	0,225	0,53	0,73	0,49	0,71	

SBN:65

B. Parametry oscylatorów funkcji dielektrycznych

SBN:75	ε_e	4	7,21	0,59	5,92	8,98	0,165	0,50	0,66	0,50	0,93
		5	9,13	5,00	7,88	14,55	0,441	0,49	0,75	0,55	0,60
		1	4,45	1,39	3,56	5,12	0,091	0,50	0,15	0,50	0,99
		2	5,24	7,08	4,25	8,14	0,282	0,50	0,74	0,50	0,61
		3	7,58	0,62	7,58	8,68	0,237	0,50	0,00	0,45	0,77
		4	8,65	5,15	8,01	12,33	0,288	0,51	0,67	0,49	0,63
	ε_o	1	4,63	3,12	3,95	4,75	0,170	0,45	0,44	0,55	1,00
		2	4,95	8,85	4,40	8,10	0,125	0,50	0,69	0,50	0,45
		3	5,93	0,75	5,30	6,81	0,162	0,50	0,66	0,50	0,67
		4	7,19	0,49	6,14	9,23	0,147	0,50	0,64	0,50	0,99
	ε_e	5	9,11	4,85	7,79	11,55	0,362	0,49	0,70	0,50	0,64
		1	4,50	1,77	3,85	5,11	0,150	0,50	0,34	0,50	0,99
		2	5,22	7,26	4,29	8,05	0,146	0,50	0,63	0,50	0,61
		3	7,47	0,47	7,47	9,04	0,220	0,50	0,00	0,42	0,80
		4	8,78	5,30	8,01	11,61	0,319	0,50	0,68	0,50	0,63

Tabela B.2.: Parametry oscylatorów dla funkcji dielektrycznych PTO/STO
($disc = L_{2d} = U_{2d} = 0$)

	#	E_C	A	E_L	E_U	Γ	L_{pos}	L_{amp}	U_{pos}	L_{amp}
S1	1	3,89	7,82	3,16	4,52	0,168	0,50	0,13	0,50	0,14
	2	4,37	14,59	4,01	5,03	0,165	0,50	0,52	0,50	0,09
	3	4,64	5,61	4,35	5,13	0,086	0,50	0,55	0,50	0,65
	4	5,23	13,09	4,70	6,30	0,279	0,50	0,81	0,50	0,49
	5	6,05	2,08	4,94	7,63	0,157	0,50	0,08	0,50	0,99
	6	7,18	7,49	5,72	10,49	0,104	0,50	0,39	0,50	0,53
	7	8,45	1,30	7,96	8,45	0,189	0,50	0,55	0,50	0,36
	8	11,11	2,22	8,89	12,41	0,112	0,50	0,61	0,50	0,99
S2	1	3,84	0,59	3,14	5,36	0,000	0,50	0,68	0,50	0,00
	2	4,26	7,28	3,61	5,07	0,133	0,50	0,41	0,50	0,28
	3	5,19	11,64	3,54	5,98	0,320	0,50	0,82	0,50	0,56
	4	6,06	4,16	5,47	7,10	0,293	0,50	0,99	0,50	0,49
	5	7,18	9,18	4,71	9,06	0,183	0,50	0,47	0,50	0,48
	6	8,45	2,25	7,50	9,56	0,217	0,50	0,99	0,50	0,26
	7	9,08	2,15	8,39	9,60	0,400	0,50	0,99	0,50	0,99
	8	10,29	1,67	7,96	12,28	0,000	0,50	0,99	0,50	0,96

C. Parametry modelu JDOS

Tabela C.1.: Parametry modelu JDOS SBN dla polaryzacji światła promienia nadzwyczajnego

x	#	m	A	ϕ / rad	E_{cv} / eV	Γ / eV
0,40	1	0,5	$1,92 \pm 0,29$	$3,98 \pm 0,16$	$3,76 \pm 0,01$	$0,28 \pm 0,01$
	2	0,5	$16,05 \pm 1,63$	$2,89 \pm 0,10$	$4,23 \pm 0,00$	$0,31 \pm 0,00$
	3	0,5	$18,92 \pm 1,65$	$-0,38 \pm 0,08$	$4,52 \pm 0,00$	$0,31 \pm 0,00$
	4	0,5	$14,02 \pm 1,10$	$1,19 \pm 0,09$	$5,08 \pm 0,00$	$0,29 \pm 0,00$
	5	0	$3,40 \pm 0,53$	$0 \pm 0,00$	$5,32 \pm 0,01$	$0,53 \pm 0,01$
	6	0,5	$5,04 \pm 0,49$	$3,74 \pm 0,10$	$7,32 \pm 0,01$	$0,29 \pm 0,00$
	7	-0,5	$12,43 \pm 3,32$	$0,98 \pm 0,09$	$7,90 \pm 0,02$	$0,67 \pm 0,02$
	8	0	$11,20 \pm 1,43$	$0 \pm 0,00$	$8,09 \pm 0,03$	$0,62 \pm 0,02$
	9	0,5	$8,03 \pm 1,36$	$1,74 \pm 0,09$	$8,81 \pm 0,01$	$0,47 \pm 0,02$
0,50	1	0,5	$50,08 \pm 3,65$	$3,24 \pm 0,04$	$4,23 \pm 0,00$	$0,56 \pm 0,01$
	2	0,5	$95,94 \pm 13,24$	$0,92 \pm 0,12$	$4,85 \pm 0,01$	$0,56 \pm 0,01$
	3	0	$17,99 \pm 1,75$	$0 \pm 0,00$	$5,33 \pm 0,06$	$0,97 \pm 0,08$
	4	0,5	$60,18 \pm 1,68$	$4,79 \pm 0,11$	$7,41 \pm 0,01$	$0,69 \pm 0,03$
	5	-0,5	$154,79 \pm 3,48$	$0,02 \pm 0,13$	$7,70 \pm 0,12$	$1,51 \pm 0,06$
	6	0	$33,97 \pm 9,91$	$0 \pm 0,00$	$8,30 \pm 0,00$	$0,83 \pm 0,04$
	7	0,5	$19,90 \pm 1,58$	$3,97 \pm 0,25$	$9,01 \pm 0,02$	$0,63 \pm 0,06$
0,61	1	0,5	$36,22 \pm 2,65$	$3,66 \pm 0,07$	$4,33 \pm 0,00$	$0,40 \pm 0,00$
	2	0,5	$149,62 \pm 17,0$	$1,89 \pm 0,02$	$4,80 \pm 0,00$	$0,5 \pm 0,01$
	3	0	$57,92 \pm 7,25$	$0 \pm 0,00$	$4,86 \pm 0,01$	$0,87 \pm 0,01$
	4	0,5	$5,44 \pm 1,09$	$-1,76 \pm 0,14$	$5,68 \pm 0,02$	$0,40 \pm 0,02$
	5	0	$41,08 \pm 4,60$	$0 \pm 0,00$	$8,35 \pm 0,01$	$0,96 \pm 0,07$
	6	-0,5	$180,27 \pm 19,9$	$0,85 \pm 0,15$	$8,44 \pm 0,04$	$1,55 \pm 0,16$
	7	0,5	$96,04 \pm 9,17$	$6,37 \pm 0,33$	$9,31 \pm 0,06$	$1,19 \pm 0,02$
0,65	1	0,5	$0,38 \pm 0,04$	$-0,96 \pm 0,09$	$3,65 \pm 0,00$	$0,12 \pm 0,00$
	2	0,5	$46,98 \pm 4,05$	$-0,64 \pm 0,07$	$4,48 \pm 0,00$	$0,21 \pm 0,00$
	3	0,5	$43,78 \pm 5,33$	$2,98 \pm 0,07$	$4,58 \pm 0,02$	$0,31 \pm 0,01$
	4	0	$3,46 \pm 1,78$	$0 \pm 0,00$	$5,10 \pm 0,02$	$0,26 \pm 0,02$
	5	0,5	$16,12 \pm 1,84$	$6,85 \pm 0,46$	$5,21 \pm 0,01$	$0,19 \pm 0,00$
	6	0,5	$151,10 \pm 4,02$	$1,91 \pm 0,31$	$7,32 \pm 0,01$	$0,66 \pm 0,04$

C. Parametry modelu JDOS

	7	-0,5	83,67 $\pm$ 17,86	-1,70 $\pm$ 0,14	7,59 $\pm$ 0,03	0,90 $\pm$ 0,03
	8	0	38,62 $\pm$ 2,85	0 $\pm$ 0,00	8,25 $\pm$ 0,01	0,72 $\pm$ 0,07
	9	0,5	7,53 $\pm$ 1,95	4,34 $\pm$ 0,57	8,77 $\pm$ 0,12	0,78 $\pm$ 0,04
0,75	1	0,5	2,67 $\pm$ 0,39	3,89 $\pm$ 0,09	3,83 $\pm$ 0,09	0,23 $\pm$ 0,01
	2	0,5	28,23 $\pm$ 3,41	3,17 $\pm$ 0,06	4,27 $\pm$ 0,00	0,29 $\pm$ 0,00
	3	0,5	38,72 $\pm$ 3,43	0,48 $\pm$ 0,10	4,58 $\pm$ 0,00	0,29 $\pm$ 0,00
	4	0	10,78 $\pm$ 1,22	0 $\pm$ 0,00	5,01 $\pm$ 0,07	0,84 $\pm$ 0,05
	5	0,5	4,58 $\pm$ 0,25	2,07 $\pm$ 0,09	5,11 $\pm$ 0,00	0,19 $\pm$ 0,00
	6	0,5	28,37 $\pm$ 4,20	2,80 $\pm$ 0,08	7,26 $\pm$ 0,00	0,61 $\pm$ 0,02
	7	-0,5	36,59 $\pm$ 7,58	-0,30 $\pm$ 0,14	7,76 $\pm$ 0,04	0,95 $\pm$ 0,02
	8	0	21,92 $\pm$ 4,06	0 $\pm$ 0,00	8,20 $\pm$ 0,01	0,75 $\pm$ 0,02
	9	0,5	3,01 $\pm$ 0,63	4,51 $\pm$ 0,19	9,12 $\pm$ 0,03	0,44 $\pm$ 0,03

Tabela C.2.: Parametry modelu JDOS SBN dla polaryzacji światła promienia zwy-
czajnego

x	#	m	A	ϕ / rad	E_{cv} / eV	Γ / eV
0,40	1	-0,5	5,56 $\pm$ 0,26	-2,66 $\pm$ 0,05	4,54 $\pm$ 0,00	0,32 $\pm$ 0,00
	2	-0,5	5,69 $\pm$ 0,05	-6,72 $\pm$ 0,05	4,79 $\pm$ 0,00	0,33 $\pm$ 0,00
	3	-1	3,62 $\pm$ 0,32	-0,36 $\pm$ 0,09	5,67 $\pm$ 0,02	1,01 $\pm$ 0,03
	4	-0,5	4,59 $\pm$ 0,43	0,51 $\pm$ 0,11	7,98 $\pm$ 0,14	0,87 $\pm$ 0,10
	5	0	5,21 $\pm$ 0,28	0,18 $\pm$ 0,06	8,44 $\pm$ 0,01	0,52 $\pm$ 0,01
0,50	1	-0,5	7,25 $\pm$ 0,25	-2,42 $\pm$ 0,03	4,55 $\pm$ 0,00	0,35 $\pm$ 0,00
	2	-0,5	4,75 $\pm$ 0,28	-6,43 $\pm$ 0,06	4,84 $\pm$ 0,00	0,37 $\pm$ 0,00
	3	-1	1,16 $\pm$ 0,09	0,08 $\pm$ 0,08	5,89 $\pm$ 0,02	0,76 $\pm$ 0,02
	4	-0,5	7,00 $\pm$ 0,45	3,78 $\pm$ 0,06	8,45 $\pm$ 0,01	0,71 $\pm$ 0,01
	5	0	1,11 $\pm$ 0,23	3,53 $\pm$ 0,02	9,17 $\pm$ 0,04	0,56 $\pm$ 0,04
0,61	1	-0,5	1,52 $\pm$ 0,15	-0,32 $\pm$ 0,07	4,01 $\pm$ 0,04	0,40 $\pm$ 0,04
	2	0	7,77 $\pm$ 1,56	0,16 $\pm$ 0,09	4,39 $\pm$ 0,03	0,36 $\pm$ 0,02
	3	0,5	24,56 $\pm$ 1,24	-3,01 $\pm$ 0,15	4,60 $\pm$ 0,15	0,47 $\pm$ 0,09
	4	0	0,25 $\pm$ 0,03	3,06 $\pm$ 0,12	5,87 $\pm$ 0,01	0,21 $\pm$ 0,01
	5	-1	0,04 $\pm$ 0,02	-1,70 $\pm$ 0,65	7,62 $\pm$ 0,06	0,37 $\pm$ 0,06
	6	0	4,59 $\pm$ 0,9	0,47 $\pm$ 0,45	8,49 $\pm$ 0,06	0,50 $\pm$ 0,07
	7	-1	0,18 $\pm$ 0,02	-3,03 $\pm$ 1,22	8,78 $\pm$ 0,09	0,40 $\pm$ 0,09
	8	0,5	12,76 $\pm$ 1,17	0,64 $\pm$ 0,75	9,56 $\pm$ 0,13	0,54 $\pm$ 0,12
0,65	1	0,5	4,73 $\pm$ 0,91	-1,69 $\pm$ 0,19	3,89 $\pm$ 0,02	0,29 $\pm$ 0,02
	2	-0,5	9,75 $\pm$ 0,99	-3,50 $\pm$ 0,10	4,43 $\pm$ 0,01	0,44 $\pm$ 0,01
	3	-0,5	10,06 $\pm$ 0,66	-6,55 $\pm$ 0,06	4,77 $\pm$ 0,00	0,41 $\pm$ 0,00
	4	-1	5,87 $\pm$ 1,22	1,28 $\pm$ 0,21	6,15 $\pm$ 0,07	1,30 $\pm$ 0,07
	5	-1	0,04 $\pm$ 0,01	2,02 $\pm$ 0,26	7,12 $\pm$ 0,02	0,33 $\pm$ 0,02

	6	-0,5	6,45 $\pm$ 0,86	2,54 $\pm$ 0,11	8,07 $\pm$ 0,02	0,70 $\pm$ 0,02
	7	0	4,00 $\pm$ 0,78	2,20 $\pm$ 0,18	8,86 $\pm$ 0,06	0,97 $\pm$ 0,08
0,75	1	0,5	19,91 $\pm$ 2,55	-2,31 $\pm$ 0,13	3,98 $\pm$ 0,01	0,33 $\pm$ 0,01
	2	-0,5	6,57 $\pm$ 0,28	-3,56 $\pm$ 0,04	4,42 $\pm$ 0,00	0,32 $\pm$ 0,00
	3	-0,5	1,68 $\pm$ 0,12	-5,37 $\pm$ 0,07	4,95 $\pm$ 0,00	0,26 $\pm$ 0,00
	4	-1	21,63 $\pm$ 1,91	1,64 $\pm$ 0,41	5,01 $\pm$ 0,07	1,00 $\pm$ 0,07
	5	-1	35,41 $\pm$ 1,37	-0,26 $\pm$ 0,29	5,35 $\pm$ 0,09	1,43 $\pm$ 0,09
	6	-0,5	5,42 $\pm$ 0,14	3,36 $\pm$ 0,02	8,25 $\pm$ 0,00	0,69 $\pm$ 0,00
	7	0	22,41 $\pm$ 4,91	3,81 $\pm$ 0,21	11,56 $\pm$ 0,33	2,32 $\pm$ 0,33

Tabela C.3.: Parametry modelu JDOS PTO/STO

	#	n	A	ϕ / rad	E_{cv} / eV	Γ / eV
S1	1	0,5	1,58 $\pm$ 0,24	2,82 $\pm$ 0,15	3,30 $\pm$ 0,01	0,15 $\pm$ 0,01
	2	-1	0,06 $\pm$ 0,00	-0,43 $\pm$ 0,02	3,81 $\pm$ 0,00	0,11 $\pm$ 0,00
	3	-1	2,67 $\pm$ 0,05	-0,15 $\pm$ 0,02	4,28 $\pm$ 0,00	0,34 $\pm$ 0,00
	4	-0,5	7,35 $\pm$ 0,68	-1,13 $\pm$ 0,09	4,80 $\pm$ 0,01	0,36 $\pm$ 0,01
	5	-0,5	5,38 $\pm$ 0,55	-1,70 $\pm$ 0,10	5,14 $\pm$ 0,00	0,33 $\pm$ 0,00
	6	-0,5	1,97 $\pm$ 0,08	-0,74 $\pm$ 0,04	6,19 $\pm$ 0,00	0,50 $\pm$ 0,00
	7	-0,5	0,11 $\pm$ 0,03	-4,11 $\pm$ 0,02	6,46 $\pm$ 0,02	0,18 $\pm$ 0,02
	8	-0,5	2,87 $\pm$ 0,08	-1,39 $\pm$ 0,03	7,12 $\pm$ 0,00	0,31 $\pm$ 0,00
	9	-1	0,94 $\pm$ 0,11	-0,13 $\pm$ 0,11	8,29 $\pm$ 0,02	0,47 $\pm$ 0,02
	10	-1	0,31 $\pm$ 0,07	-2,44 $\pm$ 0,22	8,73 $\pm$ 0,02	0,39 $\pm$ 0,02
S2	1	0,5	44,63 $\pm$ 6,77	2,78 $\pm$ 0,15	3,57 $\pm$ 0,02	0,48 $\pm$ 0,02
	2	-1	2,39 $\pm$ 0,69	1,93 $\pm$ 0,03	3,96 $\pm$ 0,02	0,44 $\pm$ 0,02
	3	-1	6,42 $\pm$ 0,92	1,08 $\pm$ 0,14	4,38 $\pm$ 0,01	0,45 $\pm$ 0,01
	4	-0,5	67,20 $\pm$ 11,71	-1,03 $\pm$ 0,17	4,76 $\pm$ 0,04	0,84 $\pm$ 0,04
	5	-0,5	12,77 $\pm$ 3,35	-7,18 $\pm$ 0,26	6,06 $\pm$ 0,05	0,77 $\pm$ 0,05
	6	-0,5	39,97 $\pm$ 7,09	-1,09 $\pm$ 0,17	7,23 $\pm$ 0,04	0,94 $\pm$ 0,04
	7	-1	7,38 $\pm$ 1,65	-0,85 $\pm$ 0,22	8,16 $\pm$ 0,03	0,72 $\pm$ 0,03
	8	-1	14,31 $\pm$ 5,55	-2,14 $\pm$ 0,38	8,71 $\pm$ 0,08	1,06 $\pm$ 0,08

Streszczenie

Praca *System spektroskopii elipsometrycznej w zastosowaniu do badań własności szerokopasmowych materiałów optoelektronicznych* poświęcona jest implementacji techniki spektroskopii elipsometrycznej w zakresie widmowym światła widzialnego, nadfioletu i nadfioletu próżniowego VIS–UV–VUV do badań własności wybranych materiałów dla optoelektroniki. Unikalny system VUV spektroskopii elipsometrycznej z promieniowaniem synchrotronowym został dostosowany i skalibrowany na linii eksperymentalnej synchrotronu BESSY II pod kątem badanych materiałów. System umożliwił uzyskanie oryginalnych wyników badań z zakresu własności optycznych i strukturalnych (własności elektronowe, przemiany fazowe) badanych materiałów.

Prezentowana praca składa się z 7 rozdziałów oraz Przedmowy i 3 załączników.

W rozdziale 1 przedstawione są motywacja i cel pracy.

Rozdział 2 omawia podstawy techniki elipsometrii: ideę i geometrię pomiaru, wyjaśnia wielkości uzyskiwane z pomiaru elipsometrycznego oraz przedstawia sposób przetwarzania danych pomiarowych dla materiałów rzeczywistych. Opis ten dotyczy formalizmu matematycznego, wykorzystywanego do modelowania odpowiedzi optycznej materiałów warstwowych, optycznie anizotropowych oraz o nieidealnej powierzchni.

W Rozdziale 3 przedstawiono obecny stan rozwoju VUV systemu elipsometrycznego wykorzystującego promieniowanie synchrotronowe. Opisano budowę i ideę funkcjonowania systemu oraz sposób instalacji i kalibracji na linii eksperymentalnej synchrotronu BESSY II. Zaproponowano układ regulacji temperatury próbki pomiarowej w kriostacie azotowo-helowym.

W Rozdziale 4 prezentowane są oryginalne wyniki badań własności optycznych wybranych materiałów dla zastosowań optoelektronicznych: materiałów podłożowych SrTiO_3 i NdGaO_3 , fotorefrakcyjnych materiałów grupy $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ oraz materiałów warstwowych $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$. Zaimplementowano programowo modele teoretyczne umożliwiające uzyskanie danych na temat funkcji optycznych materiałów w zakresie energii fotonu E do 25 eV, z uwzględnieniem nieidealno-

ści powierzchni oraz anizotropii optycznej badanych materiałów.

W rozdziale 5 pokazano unikalne możliwości VUV systemu spektroskopii elipsometrycznej w zakresie badań strukturalnych przemian fazowych materiałów ferroelektrycznych, w szczególności niskowymiarowych przemian fazowych. Cechy techniki elipsometrii, takie jak możliwość rejestracji jednocześnie części rzeczywistej i urojonej zespolonej funkcji dielektrycznej oraz wysoka czułość techniki, w połączeniu z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego, umożliwiły obserwacje anomalii w zależnościach temperaturowych w pobliżu punktów strukturalnych przemian fazowych. Anomalie te wiązane są z powierzchniowymi przemianami fazowymi w badanych materiałach.

W rozdziale 6 zaproponowano technikę elipsometrii jako optyczną metodę diagnostyki wybranych parametrów użytkowych materiałów optoelektronicznych: diagnostyki jakości powierzchni materiałów, jak również składu kompozycyjnego i domieszkowania materiałów grupy $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

Rozdział 7 zawiera podsumowanie oraz wnioski z realizacji pracy.

słowa kluczowe: *elipsometria, spektroskopia elipsometryczna, system elipsometryczny, nadfiolet próżniowy, promieniowanie synchrotronowe, własności optyczne, przemiany fazowe, materiały szerokopasmowe*

Abstract

The work *Spectroscopic ellipsometry system in application to the properties studies of wide-bandgap optoelectronic materials* is devoted to the implementation of the spectroscopic ellipsometry in the visible, ultraviolet and vacuum-ultraviolet VIS-UV-VUV spectral range for the properties studies of selected optoelectronics materials. Unique synchrotron-based VUV spectroscopic ellipsometry system was adapted and calibrated at the beamline of the BESSY II synchrotron light source, taking into account studied materials. The system allowed to obtain new results concerning optical and structural (electronic, phase transitions) properties of the studied materials.

The work consists of 7 chapters as well as Preface and 3 appendices.

Scope of the thesis and motivation are presented in Chapter 1.

Chapter 2 introduces the basis of the ellipsometry: concept and geometry of the measurement, clarifies the measured ellipsometric parameters as well as discusses the ellipsometric data evaluation procedure for real materials. This describes mathematical formalisms used for the modeling of optical response of layered and optically anisotropic materials and of non-ideal surface.

Current status of the synchrotron-based VUV ellipsometric system is shown in Chapter 3. The structure and the idea of operation are described as well as the procedure of installation and calibration at the BESSY II beamline. The regulator setup of the temperature in liquid nitrogen-helium cryostat was proposed.

In the Chapter 4, the new results of optical properties for selected materials for optoelectronic applications are shown: substrate materials SrTiO_3 and NdGaO_3 , photorefractive $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ and thin films $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$. Theoretical models were implemented for obtaining the data of materials optical functions in the photon energy range E up to 25 eV, taking into account surface roughness and optical anisotropy.

The unique possibilities of the application of the VUV ellipsometric system for the structural phase transitions studies of ferroelectric materials are presented in

Abstract

the Chapter 5. The ellipsometry features, like a possibility to recording simultaneously of real and imaginary parts of complex dielectric function and high sensitivity, in combination with use of synchrotron radiation, allowed to observe anomalies in the temperature dependencies in the vicinity of structural phase transitions. These anomalies are attributed to the surface phase transitions in the materials under studies.

In the Chapter 6, ellipsometry technique is proposed as an optical method for the diagnostic of chosen parameters of optical materials: the diagnostic of surface quality of the materials as well as composition and doping in $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

The main conclusions of the thesis are summarized in the Chapter 7.

keywords: *ellipsometry, spectroscopic ellipsometry, ellipsometric system, vacuum ultraviolet, synchrotron radiation, optical properties, phase transitions, optoelectronic materials*