

PÉCSI TUDOMÁNYEGYETEM

Fizika Doktori Iskola
Nemlineáris optika és spektroszkópia

Szilícium alapú nanoszerkezetek ellipszometriai vizsgálata

Tézisfüzet

Fodor Bálint



Témavezető:
Dr. Petrik Péter
tudományos tanácsadó

PÉCS, 2018

Háttér és célkitűzések

A múlt század folyamán végrehajtott hihetetlen méretű miniatürizálás mára elvezetett minket a nanotechnológia világába. Az egyre kisebb, gyorsabb, könnyebb, tömörebb és olcsóbb készülékekhez vezető miniatürizálási lépések szorosan összefonódtak a vizsgálati módszerek terén elért párhuzamos fejlődésekkel. Az ellipszometria módszere is követte ezt a fejlődési irányt mind műszertechnikai, mind kiértékelés-módszertani szinten. A legtöbb ma használt ellipszométer spektroszkópiai, többcsatornás detektorrendszerrel, ami gyors mérést tesz lehetővé az egyéb nanovizsgálati módszerekhez képest. Az ellipszometria a fény polarizációs állapotának megváltozását méri, mialatt a fénynyaláb a mintáról visszaverődik vagy azon keresztülhalad [1]. A polarizációs állapot mérésével nemcsak amplitúdó, de fázis információt is szerzünk, ami a fény és a minta kölcsönhatása során fog megváltozni. Ez a figyelemreméltó tulajdonság teszi lehetővé a vékonyrétegek tulajdonságainak nagyérzékenységű mérését nanométer alatti rétegvastagság pontossággal. A vékonyrétegekre való ezen érzékenysége és a gyors és roncsolásmentes mérést lehetővé tevő tulajdonsága miatt kedvelt minősítési eljárásnak számít ipari környezetben egy-egy gyártási folyamat között. Manapság egyre nagyobb az igény *in situ* visszacsatolást biztosító ellipszometriai mérések iránt is. Viszont a jelentős előnyei mellett a módszer nagy

hátránya, hogy közvetett. Bármely, a mintáról származó releváns információt csak optikai modellek felállítása révén, az ellipszometriai spektrumok kiértékelésével szerzünk. Ez legtöbbször szimulálással és iteratív illesztésekkel valósul meg [2].

Az elektronikában tapasztalt miniaturizálás következtében a szilícium alapú félvezető technológia kezdi elérni az elméleti határait, de a szilícium ipar olyan méreteket öltött, hogy nehéz lenne elképzelni a jövőt az alapként szolgáló, egykristályos szilícium nélkül. Az utóbbi két-három évtizedben, számos, szilíciumból formált nanostrukturált anyag látott napvilágot, amiknek számos (lehetséges) alkalmazási területe létezik. Viszont e nanoszerkezetek ellipszométerrel történő kiértékelése ipari környezetben korlátozott, lévén hogy komplex optikai modelleket kell felállítani, amelyek sokszor csak a kutatásban kerülnek felhasználásra.

Az értekezésemben arra törekszem, hogy megmutassam a spektroszkópiai ellipszometria hatékonyságát több különböző nanostrukturált szilícium szerkezet minősítésében. Céloom nem csak a vizsgált szerkezetek alaptulajdonságainak és képződési mechanizmusának jobb megértése, de az optikai modellek felállítása és közzététele révén reményeim szerint elősegítem azok jobb ipari hasznosításának elterjedését.

Módszerek

Spektroszkópai ellipszometriával tanulmányoztam a felületközeli üregeképződést implantációnak alávetett egykristályos szilíciumban [3]. Az üregeket oxid maszkon át történő He implantációval és egy rákövetkező hőkezelés alkalmazásával hoztuk létre. Az eredményeket összevettem transzmissziós elektronmikroszkópiával (transmission electron microscopy – TEM) készült felvételek elemzéséből nyertekkel. Vizsgáltam különböző natív és oxidált pórusos szilícium (porous silicon – PSi) mintákat optikai- és infra-ellipszométerrel. A PSi mintákat elektrokémiai maratással hoztuk létre [4]. Tanulmányoztam továbbá az anizotrop viselkedését PSi vékonyrétegeknek [5] és szilícium nanoszálaknak [6]. Végezetül vizsgáltam a felületi érdességet leíró paraméterek és az SE által leggyakrabban meghatározott effektív rétegvastagság között fennálló kapcsolatot [7] nagyszámú ellipszometriai spektrum végeelem módszerrel történő szimulálása révén.

Az összes vizsgált esetre az effektívközeg elméletre alapuló modell egyik változatát alkalmaztam, mivel ezek a leginkább elterjedt módszerek a mintáról történő strukturális információ meghatározására. Többrétegű izotrop Bruggeman effektív közeg közelítésre (Bruggeman effective medium approximation – B-EMA) alapozott modellt [8] használtam az implantáció miatt létrejövő üregek mélységeloszlásának leírására. A PSi rétegeket jól le tudtam

írni két- vagy háromkomponensű izotrop vagy anizotrop többrétegű B-EMA alapú struktúrákkal [9,10]. A nanoszálakból álló rétegeket viszont legjobban Maxwell-Garnett típusú effektív közegre alapozott többrétegű szerkezettel tudtam jól leírni. A végeelem módszerrel szimulált felületi érdesség ellipszometriai válaszfüggvényét egy egyszerű B-EMA réteggel illesztettem, aminek csak a vastagsága a szabad paraméter.

Tézispontok

Az alábbi, publikációkkal alátámasztott tézispontjaim foglalják össze az értekezésben szereplő saját eredményeimet:

1. Sokréteges, sokparaméteres optikai modellt alkottam, amely segítségével meghatároztam az árnyékoló oxid réteg, a fluencia és a hőkezelés hatását a héliummal implantált egykristályos szilíciumban létrejövő üregek mélységeloszlására. Megmutattam, hogy a spektroszkópiai ellipszometria alkalmas az üregek mélységeloszlásának az elektronmikroszkópiával összemérhető vagy azt meghaladó felbontású meghatározására, és rámutattam, hogy ezáltal a módszer alkalmas ilyen minták gyors, nagyérzékenységű és roncsolásmentes minősítésre. Megállapítottam, hogy növekvő fluencia mellett az üregek teljes térfogati aránya nagymértékben

növekszik és az üregeleszlás sűrűségének csúcsa a felülethez közelebb kerül. [T4, T8].

2. Ultraibolya-közeli-infravörös (191–1690 nm) és közép-infravörös (1.7–16.7 μm) hullámhossztartományokhoz olyan optikai modelleket dolgoztam ki, amelyek révén széles vastagságtartományon (0.7–52 μm) belül tudtam meghatározni pórusos szilícium (PSi) rétegek vastagságát, átlagos porozitását, a porozitás mélységbeli eloszlását, laterális inhomogenitását, felületi érdességét és oxidációs szintjét. Rámutattam a vastag PSi rétegek (25–52 μm) porozitásának ellipszometriával meghatározható egyetlen mélységeloszlására. A pórusos és oxidált térfogatarányok elemzésével megmutattam, hogy a pórusos szerkezet oxidációja ugyanolyan térfogati változást mutat, mint amit sík szilícium rétegek oxidálása esetében kapnánk [T3, T7].

3. Anizotróp pórusos szilícium (PSi) és szilícium nanoszál (SiNW) rétegekhez olyan optikai modelleket és ezekre épülő minősítési eljárást alkottam, amelyek segítségével megállapítottam, hogy az alacsony marási áramsűrűséggel (2–40 mA/cm^2) kialakított PSi rétegek optikai viselkedését a porozitás mélységbeli gradiense dominálja (az átlagos porozitáson és rétegvastagságon túl), viszont a nagy áramsűrűség (200–800 mA/cm^2) mellett létrehozott minták esetén az anizotropia válik optikailag meghatározóvá. Megmutattam, hogy a SiNW-ból álló rétegek erősen anizotrópák, továbbá a leginkább

orientált szálas szerkezet az 1 μm szálhosszúság esetén érhető el. Megmutattam, hogy az általunk előállított SiNW-ból álló rétegek maximum 4 μm vastagságig leírhatók egyszerű effektív közeg közelítéssel, efelett a rétegek fényszórása jelentős a látható-közeli infra tartományban [T1, T5].

4. Megmutattam, hogy a végeselem módszerrel és az effektív közeg közelítéssel számolt ellipszometriai spektrumok Gauss eloszlással rendelkező véletlen érdességű felületekre jó egyezést mutatnak, amennyiben a megvilágítás hullámhossza sokkal nagyobb, mint a négyzetes középmagasság. Kvadratikus kapcsolatot fedtem föl a négyzetes középmagasság és az effektív közegből álló réteg vastagsága között egy adott autokorrelációs hossz esetén. Megmutattam, hogy ezen kvadratikus kapcsolat kifejezhető egy lineáris összefüggéssel az effektív közeg vastagsága (<5 nm esetében) és a négyzetes középmagasságból és közepes dőlésből álló szorzat között [T2, T6].

Publikációs lista

A tézisekhez kapcsolódó publikációk

Referált folyóiratban megjelent publikációk:

- [T1] **B. Fodor**, T. Defforge, E. Agócs, M. Fried, G. Gautier, P. Petrik, “Spectroscopic ellipsometry of columnar porous Si thin films an Si nanowires”, Applied Surface Science, in Press (2016), DOI: [10.1016/j.apsusc.2016.12.063](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.063)
- [T2] **B. Fodor**, P. Kozma, S. Burger, M. Fried, P. Petrik, “Effective medium approximation of ellipsometric response from random surface roughness simulated by finite-element method”, Thin Solid Films 617 (2016) 20, DOI: [10.1016/j.tsf.2016.01.054](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.01.054)
- [T3] **B. Fodor**, E. Agocs, B. Bardet, T. Defforge, F. Cayrel, D. Alquier, M. Fried, G. Gautier, P. Petrik, “Porosity and thickness characterization of porous Si and oxidized porous Si layers – an ultraviolet-visible-mid infrared ellipsometry study”, Microporous and Mesoporous Materials 127: (2016) 112, DOI: [10.1016/j.micromeso.2016.02.039](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.02.039)

- [T4] **B. Fodor**, F. Cayrel, P. Petrik, E. Agocs, D. Alquier, M. Fried: “Characterization of in-depth cavity distribution after thermal annealing of helium-implanted silicon and gallium nitride”, *Thin Solid Films* 571 (2014) 567,
DOI: [10.1016/j.tsf.2014.02.014](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.02.014)

Konferencián bemutatott eredmények:

- [T5] **B. Fodor**, T. Defforge, B. Bardet, E. Agócs, F. Cayrel, M. Fried, G. Gautier, P. Petrik, “Spectroscopic Ellipsometry of Columnar Porous Si Thin Films and Si Nanowires”, ICSE-VII (7th International Conference on Spectroscopic Ellipsometry) konferencián bemutatott poszter, 2016.06.06-10, Berlin, Germany
- [T6] **B. Fodor**, P. Kozma, S. Burger, M. Fried, P. Petrik, “Comparison of effective medium and finite element methods for photonic structures”, EMRS 2015 Spring konferencián bemutatott előadás, 2015.05.11-15, Lille, France
- [T7] **B. Fodor**, E. Agocs, G. Gautier, T. Defforge, B. Bardet, D. Alquier, M. Fried, P. Petrik, “Ellipsometric Characterization of Porous Silicon and Oxidized Porous Silicon Layers within a Wide Spectral Range”, EVC13 (13th European Vacuum

Conference) konferencián bemutatott poszter, 2014.09.08-12, Aveiro, Portugal

- [T8] **B. Fodor**, F. Cayrel, P. Petrik, E. Agocs, D. Alquier, M. Fried, “Characterization of in-depth cavity distribution after thermal annealing of helium-implanted silicon and gallium nitride”, ICSE-VI (6th International Conference on Spectroscopic Ellipsometry) konferencián bemutatott poszter, 2013.05.26-31, Kyoto, Japan

Egyéb publikációk

Referált folyóiratban megjelent publikációk:

- [O1] E. Agocs, Z. Zolnai, A.K. Rossall, J.A. van den Berg, **B. Fodor**, D. Lehninger, L. Khomenkova, S. Ponomaryov, O. Dugymenko, V. Yukhymchuk, B. Kalas, J. Heitmann, P. Petrik, “Optical and structural characterization of Ge clusters embedded in ZrO₂”, Applied Surface Science, 421 (2017) 283, DOI: [10.1016/j.apsusc.2017.03.153](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.153).
- [O2] E. Agócs, P. Kozma, J. Nádor, A. Hámori, M. Janosov, B. Kalas, S. Kurunczi, **B. Fodor**, E. Ehrentreich-Förster, M. Fried, R. Horvath, P. Petrik, “Grating coupled optical waveguide interferometry combined with in situ spectroscopic ellipsometry to monitor surface processes in aqueous solutions”, Applied Surface Science, 421 (2017)

289, DOI: [10.1016/j.apsusc.2016.07.166](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.166).

- [O3] P. Petrik, E. Agocs, B. Kalas, **B. Fodor**, T. Lohner, J. Nador, A. Saftics, S. Kurunczi, T. Novotny, E. Perez-Feró, R. Nagy, A. Hamo-ri , R. Horvath, Z. Hózer, M. Fried, “Nanophotonics of biomaterials and inorganic nanostructures”, J. Phys.: Conf. Ser 794 (2017) 012004, DOI: [10.1088/1742-6596/794/1/012004](https://doi.org/10.1088/1742-6596/794/1/012004).
- [O4] B. Lu, T. Defforge, **B. Fodor**, B. Morillon, D. Alquier, G. Gautier, “Optimized plasma-polymerized fluoropolymer mask for local porous silicon formation”, Journal of Applied Physics, 119 21 (2016) 213301, DOI: [10.1063/1.4953088](https://doi.org/10.1063/1.4953088).
- [O5] P. Petrik, N. Kumar, M. Fried, **B. Fodor**, G. Juhasz, S. F. Pereira, S. Burger, H. P. Urbach, “Fourier ellipsometry - An ellipsometric approach to Fourier scatterometry”, JEOS:RP 10 (2015) 15002, DOI: [10.2971/jeos.2015.15002](https://doi.org/10.2971/jeos.2015.15002).
- [O6] P. Petrik, E. Agocs, B. Kalas, P. Kozma, **B. Fodor**, J. Nador, C. Major, M. Fried, “Multiple angle of incidence, spectroscopic, plasmon-enhanced, internal reflection ellipsometry for the characterization of solid-liquid interface processes”, Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng., 95290W (2015), DOI: [10.1117/12.2184850](https://doi.org/10.1117/12.2184850).
- [O7] P. Petrik, **B. Fodor**, E. Agocs, P. Kozma, J. Nador, N

- Kumar, J. Endres, G. Juhasz, C. Major, S.F. Pereira, T. Lohner, H.P. Urbach, B. Bodermann, M. Fried, “Methods for optical modeling and cross-checking in ellipsometry and scatterometry”, Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng., 95260S (2015), DOI: [10.1117/12.2184833](https://doi.org/10.1117/12.2184833).
- [O8] J. Landwehr, R. Fader, M. Rumler, M. Rommel, A. Bauer, L. Frey, B. Simon, **B. Fodor**, P. Petrik, A. Schiener, B. Winter, E. Spieker, „Optical polymers with tunable refractive index for nanoimprint technologies”, Nanotechnology (2014) 25 505301, DOI: [10.1088/0957-4484/25/50/505301](https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/50/505301).
- [O9] E. Agocs, **B. Fodor**, B. Pollakowski, B. Beckhoff , A. Nutsch, M. Jank, P. Petrik “Approaches to calculate the dielectric function of ZnO around the band gap”, Thin Solid Films (2014), DOI: [10.1016/j.tsf.2014.03.028](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.03.028).
- [O10] P. Petrik, E. Agocs, J. Volk, I. Lukacs, **B. Fodor**, P. Kozma, T. Lohner, S. Oh, Y. Wakayama, T. Nagata, M. Fried, „Resolving lateral and vertical structures by ellipsometry using wavelength range scan”, Thin Solid Films (2014), DOI: [10.1016/j.tsf.2014.02.008](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.02.008).
- [O11] P. Petrik, N. Kumar, G. Juhasz, C. Major, **B. Fodor**, E. Agocs, T. Lohner, S.F. Pereira, H.P. Urbach, M. Fried, “Optical characterization of macro-, micro- and

nanostructures using polarized light”, J. Phys.: Conf. Ser 558 (2014) 012008,
DOI: [10.1088/1742-6596/558/1/012008](https://doi.org/10.1088/1742-6596/558/1/012008).

- [O12] A. Saftics, E. Agócs, **B. Fodor**, D. Patkó, P. Petrik, K. Kolari, T. Aalto, P. Fürjes, R. Horvath, S. Kurunczi, “Investigation of thin polymer layers for biosensor applications”, Applied Surface Science (2013), DOI: [10.1016/j.apsusc.2012.12.042](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.12.042).
- [O13] Szekeres, S. Alexandrova, P. Petrik, **B. Fodor**, S. Bakalova, “Ellipsometric study of crystalline silicon hydrogenated by plasma immersion ion implantation”, Applied Surface Science (2013), DOI: [10.1016/j.apsusc.2012.12.024](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.12.024).
- [O14] P. Petrik, T. Gumprecht, A. Nutsch, G. Roeder, M. Lemberger, G. Juhasz, O. Polgar, C. Major, P. Kozma, M. Janosov, **B. Fodor**, E. Agocs, M. Fried, “Comparative measurements on atomic layer deposited Al₂O₃ thin films using ex situ table top and mapping ellipsometry, as well as X-ray and VUV reflectometry”, Thin Solid Films (2013), DOI: [10.1016/j.tsf.2012.12.091](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.12.091).
- [O15] P. Kozma, **B. Fodor**, A. Deak, P. Petrik, “Optical Models for the Characterization of Silica Nanosphere Monolayers Prepared by the Langmuir-Blodgett Method Using Ellipsometry in the Quasistatic Regime”, Langmuir (2010),

DOI: [10.1021/la1028838](https://doi.org/10.1021/la1028838).

Konferencián bemutatott eredmények:

- [O16] **Fodor B.**, Petrik P., „Szilika nanögömbökből álló vékonyrétegek tanulmányozása ellipszometriával”, MTA TTK Doktori Konferencia, szóbeli előadás, 2014.12.10–12, Budapest, Magyarország.
- [O17] **B. Fodor**, P. Petrik, J. Volk, I. Lukacs, S. Oh, Y. Wakayama, T. Nagata, M. Fried, “Mueller Matrix Ellipsometry of Two-Dimensional Periodic Submicron Structures”, EMRS 2012 Fall konferencián bemutatott poszter, 2012.09.17–21, Warsaw, Poland.
- [O18] **B. Fodor**, P. Kozma, N. Nagy, Z. Zolnai, P. Petrik, M. Fried, “Ellipsometric Characterization of Ion Irradiated Monolayers Prepared from Submicron Silica Particles”, EMRS 2012 Spring konferencián bemutatott előadás, 2012.05.14–18, Strasbourg, France.
- [O19] **B. Fodor**, P. Kozma, A. Deak, N. Nagy, Z. Zolnai, P. Petrik, M. Fried, “Spectroscopic Ellipsometry Investigation of Silica Nanosphere Monolayers before and after Ion Irradiation-induced Shape Transformation”, EuroNanoForum konferencián bemutatott poszter, 2011.05.30–06.01, Budapest, Magyarország.

- [O20] **B. Fodor**, P. Kozma, A. Deak, Z. Zolnai, P. Petrik, M. Fried, “Optical Models for the Characterization of Silica Nanosphere Monolayers investigated by Spectroscopic Ellipsometry”, 6th Workshop Ellipsometry konferencián bemutatott előadás, 2011.02.21–24, Berlin, Germany.

Irodalomjegyzék

- [1] H. Fujiwara, Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications, Wiley, New York, 2007.
doi:10.1002/9780470060193.
- [2] G.E. Jellison, Use of the biased estimator in the interpretation of spectroscopic ellipsometry data., Appl. Opt. 30 (1991) 3354–3360. doi:10.1364/AO.30.003354.
- [3] V. Raineri, M. Saggio, E. Rimini, I. Introduction, Voids in Silicon by He Implantation: From Basic to Applications, J. Mater. Res. 15 (2000) 1449–1477.
doi:10.1557/JMR.2000.0211.
- [4] L. Canham, ed., Handbook of Porous Silicon, Springer International Publishing, Cham, 2014. doi:10.1007/978-3-319-04508-5.
- [5] M. Fujii, J. Diener, Optical Birefringence of Porous Silicon, in: L. Canham (Ed.), Handb. Porous Silicon, Springer

International Publishing, Cham, 2014: pp. 245–253.
doi:10.1007/978-3-319-05744-6_26.

- [6] Z. Huang, N. Geyer, P. Werner, J. De Boor, U. Gösele, Metal-assisted chemical etching of silicon: A review, *Adv. Mater.* 23 (2011) 285–308. doi:10.1002/adma.201001784.
- [7] A. Yanguas-Gil, H. Wormeester, Relationship Between Surface Morphology and Effective Medium Roughness, in: M. Losurdo, K. Hingerl (Eds.), *Ellipsom. Nanoscale*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013: pp. 179–202. doi:10.1007/978-3-642-33956-1.
- [8] P. Petrik, F. Cayrel, M. Fried, O. Polgár, T. Lohner, L. Vincent, D. Alquier, J. Gyulai, Depth distribution of disorder and cavities in high dose helium implanted silicon characterized by spectroscopic ellipsometry, *Thin Solid Films.* 455–456 (2004) 344–348.
doi:10.1016/j.tsf.2004.01.020.
- [9] W. Theiss, The use of effective medium theories in optical spectroscopy, *Adv. Solid State Phys.* 33. 33 (1993) 149–176.
<http://dx.doi.org/10.1007/BFb0107886>.
- [10] H. Krzyżanowska, M. Kulik, J. Żuk, Ellipsometric study of refractive index anisotropy in porous silicon, *J. Lumin.* 80 (1998) 183–186. doi:10.1016/S0022-2313(98)00093-3.