Depolarizációs források és hatásuk vékonyrétegek spektroszkópiai ellipszometriai vizsgálatára

Doktori (Ph. D.) értekezés

Szerző:

Pápa Zsuzsanna

Témavezetők:

Dr. Budai Judit tudományos munkatárs

Dr. Tóth Zsolt tudományos főmunkatárs

Fizika Doktori Iskola Fizikai Intézet SZTE-TTIK

> Szeged 2017

Tartalom

1. Bevezetés	4
2. Tudományos előzmények	6
2.1 Spektroszkópiai ellipszometria	6
2.1.1 Az ellipszometria mérési elve	6
2.1.2 A mért adatok kiértékelése	8
2.1.3 Modellalkotás	9
2.1.4 A kiértékelés bizonytalanságát csökkentő módszerek	13
2.2 Depolarizáció	15
2.2.1 Az ellipszometriában előforduló depolarizációs források	16
2.2.2 Különböző depolarizációs források leírása Müller-mátrix	formalizmus
segítségével	20
3. Célok	26
4. Módszerek	
4.1 Mintakészítés	
4.2 Mintakarakterizálás	
4.2.1 Ellipszometriai mérések, hibaforrások	
4.2.2 Az ellipszometriát kiegészítő mérési módszerek	32
4.2.2.1 Raman-spektroszkópia	32
4.2.2.2 Pásztázó elektronmikroszkópia	
4.2.2.3 Atomi erő mikroszkópia	
5. Eredmények	36
5.1 Különböző kvázi-depolarizációs források általános jellemzőinek összev	etése 36
5.2 Depolarizáció vizsgálata grafén és szén vékonyrétegek esetén	
5.2.1 A termálisan növesztett SiO2 rétegek depolarizációs tulajdonságai	40
5.2.2 Depolarizáció csökkenése a szénréteggel bevont minták esetén	42
5.2.3 A minták ellipszometriai kiértékelése	43
5.2.3.1 Grafén rétegek kiértékelése	44
5.2.3.2 A PLD-vel előállított szénrétegek ellipszometriai kiértékelése	48

5.2.4 A fejezethez kapcsolódó téziseim
5.3 ZnO vékonyrétegek ellipszometriai vizsgálata
5.3.1 Kvázi-depolarizáció és véletlenszerű depolarizáció együttes megjelenése
5.3.2 A véletlenszerű depolarizáció különválasztására alkalmazható korrekciós eljárás
megadása
5.3.3 Az ellipszometriai spektrumok kiértékelése61
5.3.4 A fejezethez kapcsolódó tézisem
5.4 Peptid vékonyrétegek ellipszometriai vizsgálata66
5.4.1 A peptid rétegekre alkalmazott ellipszometriai modellek
5.4.1.1 Átlátszó réteg66
5.4.1.2 Abszorbeáló réteg68
5.4.1.3 Szigetes réteg
5.4.1.4 A peptid réteg leírására alkotott modellek összehasonlítása69
5.4.2 Abszorbancia mérések
5.4.3 AFM vizsgálatok74
5.4.4 A modellek látszólagos ekvivalenciájának diszkussziója77
5.4.5 A fejezethez kapcsolódó téziseim
6. Magyar nyelvű összefoglalás82
7. Angol nyelvű összefoglalás86
8. Saját publikációk
8.1 Tézispontokhoz kötődő publikációk 89
8.2 Egyéb publikációk
9. Köszönetnyilvánítás
10. Irodalomjegyzék

1. Bevezetés

A mindennapi életünk elengedhetetlen kellékei a 21. században a hordozható elektronikai eszközök. Ezek közös jellemzője, hogy integrált áramkörökből épülnek fel. Az integrált áramkörök gyártása során átlagosan 100 monitorozási lehetőséget iktatnak be a gyártósorba, amelyek kb. 80%-ához a spektroszkópiai ellipszometriát hívják segítségül. Kétségtelen tehát, hogy életünk során közvetetten mindannyian számtalanszor találkozunk az ellipszometriával, még ha nem is töltöttünk el annyi időt az ellipszométer mellett, mint a dolgozat szerzője [1, 2].

A spektroszkópiai ellipszometria egy optikai vizsgálati módszer, amely azon a jelenségen alapul, hogy adott mintáról visszaverődő fény polarizációs állapota a mintára jellemző módon megváltozik. Ez lehetőséget biztosít arra, hogy a visszavert fény polarizációs állapotából következtetni tudjunk a mintát felépítő hordozó, illetve vékonyrétegek optikai és szerkezeti tulajdonságaira (rétegek sorrendje és vastagsága, rétegek belső szerkezete). Az eljárás alapjait a vizsgáló fény hullámhosszánál kisebb vastagságú réteggel bevont hordozó esetén Paul Drude már az 1800-as évek végén kidolgozta [3, 4], azonban a módszer indirekt volta (a mért adatokból nem lehet közvetlenül megkapni a minta jellemzőit) olyan számolási és modellezési igényeket támasztott, amelyhez szükséges technológia igazán csak az 1990-es évekre vált elérhetővé. A spektroszkópiai ellipszometria így széles körben ezután terjedt el [5]. A módszer mind méréstechnikai szempontból, mind pedig a modellezési eljárások terén azóta is folyamatosan fejlődik, így a hagyományos felhasználási területek mellett (pl. mikroelektronikai ipar [6, 7]) egyre inkább előtérbe került a biológiai anyagok [8, 9], anizotróp anyagok [10, 11], vagy a manapság egyre szélesebb körben elterjedő 2D anyagok ellipszometriai vizsgálata is [12, 13], akár valósidejű mérések során [14].

A méréstechnika fejlődése tette lehetővé, hogy az ellipszometriai kiértékelésben általában feltételezett tiszta polarizációs állapotú vizsgáló fény mellett a kevert polarizációs állapotú fény tulajdonságai is megfelelően detektálhatóak legyenek [15-17]. Ha a mintáról visszavert fény a minta, vagy a mérőeszköz egyes tulajdonságai folytán kevert polarizációs állapotúvá válik, akkor depolarizáció fellépéséről beszélünk. Ha a depolarizációt nem ismerjük, és ezért nem vesszük figyelembe a mért adatok kiértékelése során, az számos hibaforrást tartogat az egyébként nagy pontosságú ellipszometriai mérésben. A dolgozatomban bemutatott eredmények az ellipszometriában fellépő depolarizációhoz

4

kapcsolódnak. Ismertetni fogom az előforduló depolarizációs forrásokat, amelyek közül többet saját eredményeimen keresztül alaposabban is bemutatok. Megmutatom, hogy a depolarizáció mérésével milyen mintatulajdonságokról nyerhetünk információt, és ez milyen módon lehet segítségünkre az ellipszometriai kiértékelés során, valamint, hogy a depolarizáció elhanyagolása milyen kiértékelési hibákra, pontatlanságokra vezet.

2. Tudományos előzmények

A doktori disszertációmban bemutatandó eredmények közös pontja a spektroszkópiai ellipszometria, azon belül is az ellipszometriai mérések során jelentkező depolarizáció. A következő fejezetben így az ellipszometria és a depolarizáció témaköréhez kapcsolódó alapvető ismereteket, valamint a kutatásaim alapjául szolgáló korábbi eredményeket ismeretem.

2.1 Spektroszkópiai ellipszometria

Az ellipszometria olyan optikai vizsgálati módszer, amelynél a mért adatokból nem kapjuk meg közvetlenül a minta meghatározni kívánt tulajdonságait, el kell végeznünk egy tapasztalatot igénylő kiértékelési eljárást. A mérési elv bemutatása után így azt mutatom meg, hogy a mért adatokból milyen lépéseken keresztül juthatunk el a minta keresett tulajdonságaihoz. Végül ismertetem a modellalkotást, és a kiértékelés pontosságát növelő módszereket.

2.1.1 Az ellipszometria mérési elve

Ellipszometriai mérés során a vizsgálandó mintára ismert polarizációs állapotú fénysugarat bocsátunk, amelynek a visszaverődés során megváltozott polarizációs állapotát detektáljuk. A polarizációs állapot megváltozását a minta optikai viselkedése és szerkezete fogja megszabni a Fresnel-egyenleteken keresztül, így ellipszometriai méréssel ezekről a mintatulajdonságokról kaphatunk információt [18]. A megváltozott polarizációs állapot detektálása többféle mérési elrendezésben lehetséges a null-ellipszométerektől egészen a legmodernebb két forgó kompenzátoros típusokig. Én a méréseimhez egy egyetlen forgó kompenzátoros ellipszométer sematikus rajzát az 1. ábra mutatja.



 ábra: A forgó kompenzátoros ellipszométer sematikus ábrája. Az ábrán jelöltem a polarizációs állapot időbeli változását az egyes optikai elemek után, valamint a detektoron mérhető intenzitást.

A megvilágításhoz használt xenon lámpa fényének polarizációs állapotát a minta előtt a fényútban elhelyezett polarizátor, illetve kompenzátor (az egyes lineárisan poláros komponensek között fáziskülönbséget előidéző optikai elem) segítségével tetszőlegesen tudjuk változtatni. Mivel a mérés során a kompenzátor forog, így a mintát megvilágító fény polarizációs állapota időben változik. A minta után lévő analizátor rögzített helyzetben áll, így a detektoron mérhető intenzitás attól fog függeni, hogy fény visszaverődés utáni polarizációs állapota hogyan viszonyul az analizátor által kijelölt polarizációs irányhoz. Mivel a megvilágító nyaláb polarizációs állapota időben periodikusan változik, így a mintát elhagyó nyaláb polarizációja is periodikusan fog változni, ami az analizátoron való áthaladás után a detektoron periodikus intenzitásváltozást eredményez. Ennek a periodikus jelnek a Fourieranalíziséből tudjuk a szükséges, polarizációs állapotra jellemző mennyiségeket meghatározni [5, 19]. Mivel spektroszkópiai módszerről beszélünk, fontos megemlíteni a fény detektor előtti spektrális bontását, amely az általunk használt készülékben optikai rácsos elrendezéssel valósul meg [20].

Tiszta polarizációs állapotok legegyszerűbb leírásához az elektromos térerősséget két, egymásra merőleges komplex komponensre bontjuk (a komplex formalizmus miatt ezek a mennyiségek fázisjellemzőket is hordoznak): a beeső és a visszavert fénysugár által kijelölt síkkal párhuzamos komponens a p-polarizációs irányhoz tartozik, az erre merőleges komponens pedig az s-polarizációs irányhoz. A komponensek amplitúdó aránya és fázisviszonyai határozzák meg a polarizációs állapotot. Az ellipszométer ezen két kitüntetett polarizációs irányhoz tartozó komplex reflexiók arányát méri, amelyeket a mintán történő visszaverődés utáni és előtti térerősség komponensek hányadosaként definiálunk. A vizsgált

mintára jellemző komplex reflexiós együttható értékét (ρ) a következő kifejezésből kaphatjuk meg:

$$\rho = \frac{\widetilde{R}_{pp}}{\widetilde{R}_{ss}} = \frac{\widetilde{E}_{pk} / \widetilde{E}_{pb}}{\widetilde{E}_{sk} / \widetilde{E}_{sb}}$$

ahol \tilde{R}_{pp} és \tilde{R}_{ss} a p- és s-polarizációs állapothoz tartozó komplex reflexiós együtthatók; \tilde{E}_{pk} , \tilde{E}_{pb} , \tilde{E}_{sk} , \tilde{E}_{sb} pedig rendre a p-polarizációs állapothoz tartozó, a mintáról ki-, illetve arra belépő, valamint az s-polarizációs állapothoz tartozó ki- és belépő komplex térerősség komponensek.

A komplex reflexiós együtthatót az ellipszometriában a térerősség komponensek változása helyett két szöggel (Ψ és Δ) szokás megadni, amelyekkel ρ értéke az ellipszometria alapegyenlete alapján adódik:

$$\rho = tg\Psi \cdot e^{i\Delta},$$

ahol $tg\Psi$ a p- és az s-polarizált térerősség komponensek relatív amplitúdó aránya, Δ pedig a pés az s-polarizált komponensek relatív fáziskülönbsége.

2.1.2 A mért adatok kiértékelése

Az ellipszometriai mérésből a minta szerkezetéről és a mintát felépítő anyagok optikai viselkedéséről szeretnénk információt kapni. Ez azt jelenti, hogy a törésmutatót (*n*) és extinkciós együtthatót (*k*) (illetve az ezekből képzett komplex törésmutatót), vagy ezzel analóg módon a dielektromos függvény valós és képzetes részét (ε_1 és ε_2) szeretnénk meghatározni a hullámhossz (fotonenergia) függvényében. A törésmutató és a dielektromos állandó között a következő összefüggések állnak fenn:

$$\widetilde{\varepsilon} = \varepsilon_1 - i \cdot \varepsilon_2$$
$$\widetilde{n} = n - i \cdot k$$
$$\widetilde{\varepsilon} = \widetilde{n}^2$$

A mért adatokból tömbanyagoknál, illetve ismert optikai viselkedésű tömbanyagon elhelyezkedő átlátszó vékonyréteg esetén lehet közvetlenül kiszámolni a keresett adatokat (tömbanyag optikai függvényei, vékonyréteg törésmutatója és vastagsága). A tömbanyagoknál alkalmazott számolás más esetekben, összetettebb minták esetén is elvégezhető, azonban ekkor az egyes rétegek optikai adatai helyett a teljes rendszerre jellemző, úgynevezett pszeudo optikai adatokat kapjuk eredményül [18, 21]. Ahhoz, hogy az

egyes rétegek jellemzőit felderíthessük, modelleznünk kell a minta felépítését és optikai jellemzőit. Ennek részleteit a 2.1.3 fejezetben ismertetem.

A modell felépítése után következik a modellrendszeren számolt Ψ és Δ spektrumok összevetése a mért adatokkal. Ekkor egy illesztési eljárás folyamán az optikai függvények paramétereit és a rétegvastagságokat addig hangoljuk, amíg a számolt ellipszometriai spektrumok a mérteket minél jobban megközelítik. A mért és illesztett görbék átfedését, azaz az illesztés jóságát az átlagos négyzetes eltérés (Mean Squared Error, MSE) paraméter segítségével jellemezhetjük [22]:

$$MSE = \sqrt{\frac{1}{2N - L} \sum_{i=1}^{N} \left[\left(\frac{\Psi_i^{sz} - \Psi_i^m}{\sigma_i^{\Psi}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_i^{sz} - \Delta_i^m}{\sigma_i^{\Lambda}} \right)^2 \right]},$$

ahol *L* az illesztési paraméterek száma, *N* pedig a mért adatpontok száma (az előforduló hullámhosszak/fotonenergiák száma a spektrumban). A Ψ és Δ esetén a *sz* és *m* indexekkel rendre a számolt és mért értékeket jelöltem. σ^{Ψ} és σ^{Δ} a szórás értékek a Ψ -re és Δ -ra vonatkozóan, amelyek lehetővé teszik, hogy a kisebb bizonytalansággal jellemezhető értékeket nagyobb súllyal vegyük figyelembe a kiértékelés során. Az illesztésnél tehát az MSE minimalizálására törekszünk, azaz addig változtatjuk a modell paramétereit, amíg az MSE egy globális minimum értéket vesz fel. Megfelelő illeszkedés esetén a vizsgált minta keresett tulajdonságait a modellrendszer jellemzőivel azonosíthatjuk.

Azt, hogy a mért adatokat mennyire tudjuk megközelíteni a számolt görbékkel, nagyon sok tényező befolyásolja; többek között a mérési zaj, a minta összetettsége, vagy az, hogy az alkalmazott modell mennyire felel meg a minta tényleges tulajdonságainak. Az illesztést jellemző MSE értékeket minden vizsgált minta esetén bemutatom, fontos azonban megjegyezni, hogy a jó illeszkedés, azaz a kis értékű MSE paraméter önmagában nem tudja egyértelműen alátámasztani azt, hogy alkalmazott modell helyesen írja-e le a mintánk tulajdonságait, így a legtöbb esetben független módszerek eredményeit is felhasználom az ellipszometriai modellek helyességének igazolására.

2.1.3 Modellalkotás

Spektroszkópiai módszer lévén a mintánkat alkotó anyagok optikai viselkedését nem tudjuk egy értékkel jellemezni, hanem az optikai függvények diszperziójának a figyelembe vétele is elengedhetetlen. Egyszerű dolgunk van, ha jól definiált anyaggal dolgozunk (pl. Si hordozó), mert ekkor általában használhatjuk a korábban mért irodalmi, tabulált adatsorokat az optikai jellemzők leírására. A legtöbb esetben azonban matematikai függvényekkel tudjuk közelíteni a vizsgált anyagok diszperzióját. Ekkor a dielektromos állandó képzetes részét definiáljuk, tulajdonképpen az abszorpciós sávok függvényekkel történő közelítésével, ebből a valós részt pedig a Kramers–Kronig-integrál segítségével számolhatjuk ki [23]:

$$\varepsilon_1(E) = \varepsilon_1(\infty) + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{E' \varepsilon_2(E')}{E'^2 - E^2} dE',$$

ahol $\varepsilon(\infty)$ integrálási konstans, mely a dielektromos állandó valós részét írja le nagy fotonenergiákon, *E* és *E*' fotonenergia elektronvoltokban, *P* az integrál főrészét jelöli. Legtöbbször azonban már az alkalmazott modell analitikus formulája megadja a valós részt, így nincs szükség a numerikus integrálás elvégzésére. A következőkben a dolgozatban vizsgált anyagok optikai függvényeinek közelítéséhez általam használt matematikai összefüggéseket veszem sorra.

A vizsgált fotonenergia-tartományon átlátszó anyagoknál a törésmutató diszperzióját az ezen a tartományon kívüli abszorpciós sávok határozzák meg. A tartományon kívül eső abszorpciós sávok hatását a Sellmeier-féle diszperziós relációval modellezhetjük, amelynek a dolgozatban használt definíciója a következő [24]:

$$\varepsilon_1(E) = n^2(E) = \varepsilon_{\infty} + \sum_{n=1}^2 \frac{A_n}{E_n^2 - E^2} \qquad \qquad \varepsilon_2(E) = 0$$

A Sellmeier-féle diszperziós modellben két pólus (szélesség nélküli abszorpciós sáv) helyezkedik el a vizsgált tartományon kívül, amelyek amplitúdójának (A_n) és helyzetének (E_n) hangolásával tudjuk változtatni a törésmutató diszperzióját. A függvény konstans eltolását az $\varepsilon(\infty)$ konstans biztosítja, amely ebben az esetben is a dielektromos állandó valós részét írja le nagy fotonenergiákon. A Sellmeier-modell Kramers–Kronig-konzisztens, azaz biztosak lehetünk benne, hogy megfelelő alkalmazása esetén (amikor a pólusok a vizsgált fotonenergia-tartományon kívül helyezkednek el és az amplitúdójuk pozitív) a törésmutató normális diszperziót követ [25, 26]. Az egyszerűbb és szélesebb körben alkalmazott Cauchyformula [27] esetén ez nincs garantálva.

Abszorbeáló anyagok esetén a vizsgált hullámhossztartományon is definiálnunk kell abszorpciós sávokat. Erre több lehetőség van, leggyakrabban az oszcillátor modelleket szokás használni. Az egyik legelterjedtebb és legrégebben alkalmazott modell a Lorentz-oszcillátor modell, amely az elektromágneses térben kényszerített harmonikus rezgést végző elektronok mozgásához rendelt polarizációból származtatja a dielektromos állandót. A modell klasszikus mechanikai alapokon nyugszik – levezethető az időfüggő elektromágneses térben harmonikus erő által megkötött elektronok mozgásegyenletéből –, ugyanakkor kvantummechanikai meggondolások alapján is igazolható [28]. A Lorentz-modell általam használt alakja a következő [24]:

$$\varepsilon_L(E) = \frac{A_L B r_L E_L}{E_L^2 - E^2 - i B r_L E},$$

ahol A_L az oszcillátor amplitúdója, amely az elektron töltésével, tömegével az elektronok koncentrációjával van kapcsolatban, E_L az oszcillátor energiája – ami a rezonanciához tartozó frekvencia a klasszikus mechanikai modellben –, tulajdonképpen az elektronátmenethez tartozó energiának felel meg, Br_L a csillapításra jellemző állandó, ami az oszcillátor szélességét adja meg elektronvolt egységekben, E pedig a fotonenergia szintén elektronvoltban.

A Lorentz-modell határesetének tekinthető a Drude-modell, amely a fémekre jellemző infravörös tartományba eső abszorpciót írja le. Matematikai alakja annyiban tér el a Lorentzmodelltől, hogy a leírás csak a szabadelektronok járulékát tartalmazza, így az elektronok kötött mozgásához rendelt frekvenciát nullának tekintjük [28]. Ez azt jelenti, hogy az oszcillátor pozícióját jellemző fotonenergia is nullával egyenlő ($E_D = 0$ eV). A Drude-modell kiértékelések során használt alakja tehát:

$$\varepsilon_D(E) = -\frac{A_D B r_D}{E^2 + i B r_D E}$$

ahol A_D az oszcillátor amplitúdója, Br_D a szélesség és E a fotonenergia elektronvoltban.

A Gauss-oszcillátor modell a dielektromos állandó képzetes részében egy Gausseloszlású abszorpciós sávot ír le:

$$\varepsilon_G(E) = A_G e^{-\left[\frac{2\sqrt{\ln(2)}(E-E_G)}{Br_G}\right]} - A_G e^{-\left[\frac{2\sqrt{\ln(2)}(E+E_G)}{Br_G}\right]}$$

ahol A_G , a Gauss-eloszlás amplitúdója, Br_G és E_G a szélessége és pozíciója elektronvolt egységekben. A Gauss-oszcillátor modell a Lorentz-oszcillátorhoz hasonló paraméterekkel jellemezhető, amelyek fizikai jelentése is megegyezik, egyedül az oszcillátorok alakja tér el kismértékben. A Gauss-oszcillátor azonos paraméterek választása esetén nagyobb félértékszélességgel jellemezhető, viszont gyorsabban lecseng a központi energiától távolodva, mint a Lorentz-alakú abszorpciós sáv. Így a vizsgált anyag optikai jellemzői döntik el, hogy melyik alakkal lehet pontosabb leírást adni [29].

A bonyolultabb, strukturáltabb optikai függvényekkel jellemezhető anyagok esetén ezekből az oszcillátorokból többet is tetszőlegesen össze lehet adni a finomstruktúrák pontosabb leírása érdekében, azonban az ε_2 spektrum nagyon éles változásait még gyakran ekkor sem lehet megfelelően modellezni.

Ennek a pontatlanságnak a kiküszöbölésére az oszcillátor modellek mellett az elmúlt évtizedben megjelentek az úgynevezett kritikus pont modellek [30, 31]. Ezek a sávszerkezetben megjelenő kritikus pontok környezetére jellemző gyors változásokat írják le a dielektromos függvényben. Míg az oszcillátor modellek paraméterei legtöbbször fizikai jelentéssel is bírnak, a kritikus pont modellek parametrizált polinom-függvények, amelyeknél a flexibilitáson van a hangsúly. Dolgozatomban a Psemi-M0 elnevezésű kritikus pont modell alkalmaztam. Ennek a tulajdonságai 6 illesztési paraméterrel hangolhatók: *A* (amplitúdó), *Br* (szélesség), E_0 (oszcillátor energiája), ε_{inf} (dielektromos állandó nagy fotonenergiákon), *PR* és *WR* (polinomiális paraméterek). Az oszcillátor alakját gyakorlatilag 3 köztes ponthoz rögzített 4 polinom összeillesztésével kapjuk, így nagyon rugalmasan hangolható, viszont pont emiatt nem igazán lehet a kapott paraméterekhez fizikai jellemzőket társítani [24].

A vizsgált minta optikai függvényének parametrizálására ad további lehetőséget az effektív közeg közelítés (Effective Medium Approximation - EMA) [32] olyan esetekben, amikor a vizsgált tömbanyag vagy réteg nem egy anyagból épül fel, hanem különböző anyagok keveréke. Ezek a különböző anyagok lehetnek klasszikus kompozitoknál az egyes alkotóelemek, de például porózus, vagy felületi érdességgel rendelkező minták esetén a minta anyaga és levegő. Az effektív közeg közelítés akkor alkalmazható, ha az összetevők mérete jóval kisebb, mint a vizsgáló fény hullámhossza, viszont elég nagy ahhoz, hogy a tömbi optikai adatokkal legyenek jellemezhetők. Ekkor az effektív dielektromos függvény az alkotók dielektromos függvényéből (ε_a és ε_b) és a térfogatarányokból (f_a és f_b) a következő módon számolható a Clausius–Mosotti-féle összefüggést felhasználva [5]:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_k}{\varepsilon + 2\varepsilon_k} = f_a \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_k}{\varepsilon_a + 2\varepsilon_k} + f_b \frac{\varepsilon_b - \varepsilon_k}{\varepsilon_b + 2\varepsilon_k},$$

ahol ε_k a környező anyag dielektromos függvénye. Ha az alkotók közel azonos térfogatarányban vannak jelen és a környező teret kitöltő anyag elhelyezkedése véletlenszerű, akkor élhetünk az $\varepsilon = \varepsilon_k$ választással, amely révén a Bruggemann-féle EMA definícióját kapjuk:

$$0 = f_a \frac{\varepsilon_a - \varepsilon}{\varepsilon_a + 2\varepsilon} + (1 - f_a) \frac{\varepsilon_b - \varepsilon}{\varepsilon_b + 2\varepsilon}$$

A felületi érdesség leírására jól alkalmazható ez a formalizmus, ahol a réteg anyagát levegővel keverve definiáljuk az érdesség réteg optikai adatait. Az ellipszométerrel ily módon meghatározott, érdességre jellemző paraméterek atomi erő mikroszkóppal közvetlenül validálhatók [33, S1].

2.1.4 A kiértékelés bizonytalanságát csökkentő módszerek

Az ellipszometriai mérés során mindig arra törekszünk, hogy a lehető legtöbb információt nyerjük a vizsgált mintáról. Ha a réteget alkotó ismeretlen anyag egyszerre több különböző hordozón is rendelkezésre áll, vagy ugyanolyan mintaszerkezetben, de eltérő vastagságokkal jellemezhető mintasor formájában tudjuk vizsgálni, akkor *csatolt, többmintás kiértékelésre* (az angol terminus szerint ún. *multisample analysis* kiértékelésre) van módunk [26, 34, 35]. Ekkor ugyanis feltételezhetjük, hogy a vizsgálandó anyag bizonyos tulajdonságai megegyezek a különböző minták esetén. Ilyenkor több mérési adatsort egyszerre értékelünk ki, egyetlen közös MSE értékkel jellemezve azokat, miközben egyes paramétereket csatolhatunk, azaz úgy állíthatunk be, hogy azok azonos módon hangolódjanak minden mérés kiértékelésnél.

Szintén a mérésből származó információ mennyiségét növelhetjük akkor, ha a vizsgált vékonyréteget egy vastag, jól ismert dielektrikum rétegre visszük fel az ún. *interferencia erősítés módszerét* alkalmazva. Ezt a módszert abszorbeáló vékonyrétegek vizsgálatára dolgozták ki [36, 37]. Mivel a polarizációs állapot megváltozását a réteg aljáról és tetejéről visszaverődő nyalábok optikai úthossz-különbsége ($\Delta = n \cdot d$, ahol n a törésmutató, d pedig a rétegvastagság) fogja megszabni, így az optikai jellemzők és a rétegvastagság korrelált mennyiségek lehetnek. Ez a korreláció 10 nm alatti vékonyrétegeknél a kiértékelés pontatlanságát okozhatja, főleg, ha abszorbeáló vékonyrétegről van szó, amely esetén a törésmutató mellett az extinkciós együttható is az ismeretlenek számát növeli. A korreláció alapvető oka az, hogy ebben a vastagságtartományban a rétegvastagság nem elegendő ahhoz,

hogy jelentősen megváltoztassa a rétegben haladó résznyaláb fázisát, így a mért adatok kevesebb információt hordoznak a rétegről, amelynek tulajdonságai így csak nagyobb bizonytalansággal határozhatóak meg.

Az érzékenységet ebben az esetben a több beesési szögnél elvégzett mérés sem növeli meg, ahogy azt a 2. a) ábrán láthatjuk szilícium hordozóra felvitt vékony (d=8 nm) szénréteg esetén.



2. ábra: a) Szilícium hordozón elhelyezkedő 10 nm alatti rétegvastagságú szénréteg ellipszometriai spektruma.
 A b) esetben a szén és a Si hordozó között egy 515 nm vastag SiO₂ réteg helyezkedik el (saját mérések).

Ezzel szemben, ha a vizsgált abszorbeáló vékonyréteget egy jól ismert, vastag dielektrikum rétegre visszük fel, akkor az ellipszometria érzékenysége növelhető. Erre a célra gyakran alkalmazott anyag a SiO₂, mivel egyszerűen előállítható termális úton, stabil és ellipszometriai viselkedését tekintve is jól ismert anyag [12, 38-40]. A vastag dielektrikum réteg megnöveli az optikai úthossz-különbséget a résznyalábok között, és ez a különbség eltérő beesési szögek esetén eltérő lesz. A 2. b) ábra azt az esetet mutatja, amikor a vékony szénréteg 515 nm vastag SiO₂ rétegen helyezkedik el. A különböző beesési szögeknél mért adatsorok éles elkülönülése mellett azt is megfigyelhetjük, hogy a mért adatsor jól definiált interferencia oszcillációkat tartalmaz. Ez a struktúra a dielektrikum réteg vastagságával van összefüggésben – minél vastagabb a réteg, annál sűrűbbek az oszcillációk –, és ezen oszcillációk helyzetét és amplitúdóját csak abban az esetben írja le megfelelően a modell alapján számolt Ψ spektrum, ha mind az optikai tulajdonságok, mind pedig a rétegvastagság helyes.

2.2 Depolarizáció

Általánosságban feltételezzük, hogy a mintát elhagyó fény jól definiált, tiszta polarizációs állapottal jellemezhető, amelyet kizárólag az befolyásol, hogy az adott mintaszerkezetet leíró reflexiós együtthatók értéke milyen mértékben térnek el a p- és s-polarizációs irányokra. Bizonyos esetekben azonban nem tekinthetünk el attól, hogy a minta, illetve az egyes optikai elemek oly módon változtathatják meg a fény állapotát, hogy lecsökkentik annak polarizációfokát, azaz depolarizációt vezetnek be.

A fénysugár *P* polarizációfoka definíció szerint tiszta polarizációs állapotban *P*=1, természetes (polarizálatlan) fény esetén pedig *P*=0. Depolarizáció fellépése esetén az eredetileg teljesen polarizált fény részlegesen polarizált lesz. Ez azt jelenti, hogy a polarizációfok *P*=1-ről a *D* depolarizáció értékének megfelelő mértékben lecsökken: *P*=1-*D* [41]. Ilyen esetben a fény polarizáltsága már nem írható le egyszerűen a térerősség komponenseivel, át kell térnünk egy másik formalizmusra.

A fény polarizációs állapotát teljesen mértékben jellemzi a 4 komponensű Stokesvektor [42, 43]. A Stokes-vektorok nulla indexű komponense megadja a fény összintenzitását $(S_0=I_x+I_y)$, az egyes indexű komponens valamely derékszögű koordináta rendszer két tengelyére vonatkozó lineáris komponensek intenzitásának különbségeként definiált $(S_1=I_x-I_y)$. A kettes indexű komponens az S_1 komponenstől annyiban tér el, hogy új koordináta rendszert választunk az eredeti koordináta rendszer 45°-os elforgatásával $(S_2=I_{+45}-I_{.45})$. A hármas számmal indexelt 4. komponens a jobbra, illetve balra cirkulárisan poláros komponensek intenzitásának különbségeként adható meg $(S_3=I_J-I_B)$.

A fény polarizációfokát azonosíthatjuk a Stokes-vektor 1, 2 és 3 indexű elemeinek négyzetösszegéből vont négyzetgyökkel, amit az összintenzitásra normálunk:

$$P = \frac{\sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}}{S_0}$$

Ha nem lép fel depolarizáció, akkor a Stokes-vektor elemei között a következő összefüggés áll fenn: $S_0 = \sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}$, tehát P=1 [44]. Ha a fény teljesen polarizálatlan, akkor az egyes polarizációs irányokhoz azonos valószínűséggel fordulnak elő, így a hozzájuk tartozó intenzitások megegyeznek, és a Stokes-vektor 1, 2 és 3 indexű eleme nulla értékű lesz. Ennek megfelelően a polarizációfok is nullát ad. A Stokes-vektorok bevezetésével a polarizációs állapot egy újabb reprezentációját tehetjük meg a Poincaré-gömb segítségével. Ha a Stokes-vektor egyes elemeit egy derékszögű koordinátarendszer tengelyein ábrázoljuk, akkor az így kijelölt gömb felszínének minden pontja egy tiszta polarizációs állapotot fog reprezentálni (3. a) ábra). Ha a polarizációfok nem 1, azaz a fény részlegesen polarizált, akkor egyetlen pont helyett egy eloszlással tudjuk jellemezni a polarizációs állapotot (3. b) ábra). Ha a polarizációfok nulla, azaz teljesen véletlenszerű a polarizációs állapotok időbeli (pl. természetes fény) vagy térbeli (pl. reflexió inhomogén vastagságú rétegről) eloszlása, akkor a tiszta polarizációs állapotok egyenletes eloszlását kapjuk a gömb felszínén (3. c) ábra) [43]. Ha ezután egy értékkel akarjuk jellemezni a polarizációs állapotokat, akkor az eloszlások idő/térbeli átlagát kell vennünk, amely polarizálatlan fény esetén éppen a gömb középpontját fogja kijelölni. Ebből a leírásból is látszik tehát, hogy véletlenszerű polarizációs állapotban $S_1=S_2=S_3=0$.



3. ábra: a) Tiszta polarizációs állapotú, b) részlegesen polarizált, és c) véletlenszerű polarizációs állapotú fény reprezentálása a Poincaré-gömbön.

Az ellipszometriában legtöbbször a polarizációs állapotok térbeli változása eredményez depolarizált nyalábot. A dolgozat további részében ezeket, az ellipszometriában megjelenő depolarizációs forrásokat fogom bemutatni. Azokra a depolarizációs forrásokra, amelyeket a minta, illetve az ellipszométer egyes tulajdonságai pontosan meghatároznak, *kvázi-depolarizáció* néven fogok hivatkozni. *Véletlenszerű depolarizációs* forrásként a felületi struktúrák véletlenszerű elhelyezkedéséből adódó depolarizációt tekintem, ahogy azt a következő fejezetben részletesen is bemutatom.

2.2.1 Az ellipszometriában előforduló depolarizációs források

Az ellipszometriai mérésnél előforduló depolarizációs források megjelenhetnek mind az ellipszométer, mind pedig a minta egyes tulajdonságai folytán. Az ellipszométer tulajdonságaiból eredő depolarizáció egyik forrása lehet *a vizsgáló fény nem megfelelő kollimáltsága*, illetve fókuszáló optika alkalmazása. Ekkor a megvilágító fénynyaláb nem jellemezhető egyetlen beesési szöggel, hanem szélesebb szögtartományból érkező fény vesz részt a mérésben. A különböző beesési szög alatt érkező résznyalábok különböző polarizációjúak lesznek a visszaverődés után, összességük nem írható le egyetlen polarizációs állapottal, azaz kvázi-depolarizációt okoznak (4. a) ábra) [45, T1].



4. ábra: Az ellipszométer tulajdonságai miatt fellépő depolarizációs források: a) fókuszáló optika használatakor megjelenő szögbizonytalanság, és b) a véges sávszélesség paraméter hatása (részben [5] alapján).

A monokromátor, illetve spektrográf által előidézett depolarizáció szintén az ellipszométerhez köthető depolarizációs forrás. Az ellipszométerek spektroszkópiai jellegük révén szükségszerűen tartalmaznak spektroszkópiai bontóelemet a minta előtt vagy után. A *monokromátorok és spektrográfok véges hullámhossztartományra* jellemző adatmennyiséget integrálnak egy adott hullámhosszérték helyett. A 4. b) ábrán látható az az eset, amikor a mintára (a monokromátor kis hibája miatt) különböző hullámhosszal jellemezhető komponensek esnek. Mivel a visszaverődéskor fellépő fázisváltozás a hullámhossztól is függ, ezért eltérő lesz a λ_1 , illetve λ_2 komponensek polarizációja. Mivel a vizsgált anyag által előidézett polarizációs állapot változás az anyag optikai tulajdonságaitól nagymértékben függ, ez a véges hullámhossztartományra történő átlagolás akkor ad jelentős depolarizációs járulékot, ha a vizsgált anyag optikai adatai gyorsan változnak, így például félvezetők esetén az abszorpciós sáv környékén [15], illetve strukturált dielektromos függvénnyel jellemezhető fémötvözeteknél [46]. Hatását azonban más minták esetén is vizsgálni kell [47, T1].

A vizsgált minta is mutathat olyan tulajdonságokat, amelyek révén a vizsgáló fénynyaláb polarizációfoka lecsökken. Ha a megvilágító fényfolt mérettartományában *a réteg*

vastagsága gyorsan változik, akkor a mintára eső nyaláb egyes részei eltérő vastagságú rétegeken haladnak keresztül. Emiatt a sugarak eltérő optikai úthosszakat járnak be, tehát eltérő fázisváltozást szenvednek el a reflexió során. A detektorra ezen, egyenként meghatározott polarizációjú sugarak összessége jut, ami kvázi-depolarizált nyalábot eredményez. (5. a) ábra). Ez a depolarizációs forrás számos esetben kiküszöbölhető a megvilágító fényfolt méretének csökkentésével, azonban ekkor a nyaláb fókuszálása okozhat depolarizációt. Inhomogén rétegvastagságú mintákra vonatkozó mérési eredményeket találunk például a [19, 48, 49, T2] munkákban.



5. ábra: A minta tulajdonságai miatt fellépő depolarizáció forrásai: a) inhomogén rétegvastagság, b) szigetesen elhelyezkedő réteg, c) strukturált felületű minta és d) inkoherens hátoldali reflexió (részben [5] alapján).

A rétegvastagság-inhomogenitás határesetének tekinthető az az eset, amikor *a réteg* nem fedi tökéletesen a hordozót, azaz *szigetes formában helyezkedik* el. Ekkor a mérőfolt egyes részei a minta olyan területeiről verődnek vissza, amely nincs réteggel borítva, míg más részei a réteg és a hordozó együttesét látják (5. b) ábra). A detektorra most is külön-külön meghatározott polarizációjú sugarak összessége jut, ami kvázi-depolarizált nyalábot eredményez [50]. Ez a mintatulajdonság főleg a mikroelektronikai iparban alkalmazott fotolitográfiás technológia egyes lépéseinél jellemző [51], de például biológiai mintáknál is fontos lehet [T3, T4].

Strukturált felületű minták vizsgálatánál is számíthatunk depolarizáció megjelenésére, ha az érdességet adó struktúrák mérete a vizsgáló fény hullámhossztartományába, vagy annál nagyobb mérettartományba esik. Ha a struktúrák mérete meghaladja a vizsgáló fény hullámhosszát, akkor a különböző felületelemekről a visszaverődés más-más irányban történik, a kezdetben párhuzamos nyaláb széttartóvá válik, illetve a nyalábot alkotó sugarak szög szerinti eloszlása véletlenszerűen meg fog változni. Azokat a sugarakat, amelyek nagyobb szöggel térülnek el a reflexió során, a detektorkar apertúrája nem engedi át, így ezek nem vesznek részt a mérésben. A felületelemekre eltérő szögek alatt beeső, illetve a többszörös reflexiót elszenvedő sugarak a Fresnel-egyenletek alapján más-más polarizációjú sugarakat eredményeznek, amelyek összeadva depolarizációt okoznak (5. c) ábra). Mivel mindez a felület véletlenszerű strukturáltságának megfelelően történik, hatásuk egyszerű modellszámításokkal nem követhető nyomon [52]. Ha a struktúrák mérete a vizsgáló fény hullámhosszának nagyságrendjébe esik, akkor a felületelemeken fellépő reflexió nem írható le a Fresnel-formulákkal, a mintát elhagyó fény térerősségét – a felületi struktúrákat gömbökkel modellezve – például a Mie-szórás formuláival lehet közelíteni, és a depolarizáció ebben az esetben is jelentős lehet [53]. Ha a felületi struktúrák kicsik, - általános "ökölszabályként" a vizsgáló fény hullámhossztartományának 1/10 részét szokták megjelölni olyan határértéknek, aminél kisebb struktúrák esetén a felület makroszkopikus skálán homogénnek tekinthető [5], akkor a depolarizáció elhanyagolható, és a felületi érdesség az effektív közeg közelítés eszköztárával jól leírható.

Ha a *hordozó átlátszó* (vagy nagyon kicsi az abszorpciója), akkor előfordulhat, hogy a hordozó hátoldaláról is reflektálódik fény, amely visszajut a detektorba (5. d) ábra). A hátoldalról és az első felületről visszavert sugarak polarizációs állapota eltér, mivel a hátoldalról reflektált nyaláb teljesen más utat jár be a mintán belül. A hátoldalról visszavert sugár a nagy úthossz-különbség miatt már nem is lesz koherens a réteg-hordozó felületről visszaverődő nyalábbal. Így a detektorra jutó résznyalábok inkoherens összege depolarizációt okoz [54]. Mivel ennek a depolarizáció forrásnak a kiszűrése általában egyszerűen megoldható a hátoldal érdesítésével, vagy a hátoldalról visszaverődő nyaláb apertúrázásával, így ennek részletes leírásával nem foglalkozom a dolgozatban.

Ebben a részben a depolarizációs forrásoknak ugyan csak a szemléletes jellemzését adtam meg, azonban már ez alapján is biztosan állítható, hogy ha a hagyományos

ellipszometriai mennyiségek (Ψ és Δ) mellett a depolarizációt is mérjük, akkor több információt nyerhetünk a vizsgált mintáról, illetve arról, hogy az adott minta esetén milyen mérési módot érdemes választani (pl. fókuszált nyaláb alkalmazása) ahhoz, hogy a kiértékelést minél korrektebb módon tudjuk elvégezni. A következő fejezetben a depolarizációs források matematikai formulákkal történő leírási lehetőségeit veszem sorra.

2.2.2 Különböző depolarizációs források leírása Müller-mátrix formalizmus segítségével

A fény polarizációs állapotát leíró Stokes-vektorokat a Müller-mátrixokkal tudjuk összekapcsolni [43, 55, 56]. A Müller-mátrixok 4×4-es mátrixok, amelyek azt mutatják meg, hogy a minta, illetve az egyes optikai elemek hogyan befolyásolják a polarizációs állapotot.

$$\begin{bmatrix} S_{0}'\\S_{1}'\\S_{2}'\\S_{3}'\end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{00} & M_{01} & M_{02} & M_{03}\\M_{10} & M_{11} & M_{12} & M_{13}\\M_{20} & M_{21} & M_{22} & M_{23}\\M_{30} & M_{31} & M_{32} & M_{33} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} S_{0}\\S_{1}\\S_{2}\\S_{3} \end{bmatrix}$$

Ahhoz tehát, hogy a minta teljes körű ellipszometriai jellemzését el tudjuk végezni, érdemes Müller-mátrix formalizmussal dolgozni, mert ez az, amellyel pontosan nyomon követhetjük, hogy a minta miként befolyásolja a fénynyaláb polarizációs állapotát, és így a depolarizációját is.

Egy izotróp, reflektáló mintát a következő Müller-mátrixszal tudunk leírni [57, 58]:

$$\underline{\underline{M}} = R \cdot \begin{bmatrix} 1 & -\cos 2\Psi & 0 & 0 \\ -\cos 2\Psi & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sin 2\Psi \cos \Delta & \sin 2\Psi \sin \Delta \\ 0 & 0 & -\sin 2\Psi \sin \Delta & \sin 2\Psi \cos \Delta \end{bmatrix} =$$

$$= R \cdot \begin{bmatrix} 1 & -N & 0 & 0 \\ -N & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C & S \\ 0 & 0 & -S & C \end{bmatrix},$$
(1)

ahol Ψ és Δ az ellipszometriai szögek, $N=\cos 2\Psi$, $C=\sin 2\Psi\cos \Delta$, $S=\sin 2\Psi\sin \Delta$, R pedig a mintára jellemző reflexió. Ezek a mátrixelemek az elliptikusan poláros fényt reprezentáló Stokes-vektor elemeivel egyeznek meg, tiszta polarizációs állapotban tehát négyzetösszegük

1-et ad. Így a Müller-mátrix ezen elemeiből ki tudjuk fejezni azt, hogy a minta milyen mértékben befolyásolja a fény polarizációfokát:

$$P = \sqrt{N^2 + C^2 + S^2} = \sqrt{M_{01}^2 + M_{22}^2 + M_{23}^2}$$

A Müller-mátrix elemeiből a következő összefüggésekkel adódnak a mintára jellemző ellipszometriai szögek és a depolarizáció:

$$\Psi = \frac{1}{2} \cdot \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{M_{22}^2 + M_{23}^2}}{M_{01}} \right)$$
(2)

$$\Delta = \tan^{-1} \left(\frac{M_{23}}{M_{22}} \right) \tag{3}$$

$$D = 1 - \sqrt{M_{01}^{2} + M_{22}^{2} + M_{23}^{2}}$$
(4)

Véletlenszerű depolarizációt okozó minta leírásához elsőként vizsgáljuk azt az esetet, amikor a minta a ráeső polarizált fényből teljesen polarizálatlan fényt állít elő. Ekkor a mintánkat egy depolarizáló elemnek tekintjük [57]. Teljesen polarizálatlan fényt előállító depolarizáló elem Müller-mátrixa:

Ha ezzel a mátrixszal megszorozzuk a bejövő fény Stokes-vektorát, akkor láthatjuk, hogy S_1 ', S_2 ' és S_3 ' elemek kinullázódnak:

Ez azt jelenti, hogy a vektor definíciójában szereplő polarizációs irányokban azonos lesz a fény intenzitása, tehát a mátrix mindenféle polarizációs állapot azonos valószínűséggel történő megjelenését írja le.

A valóságban a minta általában nem teljesen polarizálatlan fényt reflektál. Ennek megfelelően a mintát jellemző Müller-mátrix felírásában a depolarizáló elem Müller-mátrixa mellet az izotróp, reflektáló minta Müller-mátrixának is szerepelnie kell (1). A keresett Müller-mátrix ezen két mátrix polarizációfokkal súlyozott összegéből áll elő [58]:

ahol *P* a nyaláb polarizációfoka, <u>M</u> a depolarizációt nem okozó minta Müller-mátrixa, <u>D</u> az ideális depolarizáló elemet reprezentáló Müller-mátrix, *R* a mintára jellemző reflexiós együttható, *B* pedig a következő szorzófaktor: $B = \frac{R \cdot P}{(R-1) \cdot P + 1}$.

A fenti leírás a véletlenszerű depolarizációs forrásokra vonatkozik. Fontos azonban hangsúlyozni, hogy ha a mintát külön-külön tiszta polarizációs állapotú sugarak hagyják el, és csak ezek összeadásából adódik a depolarizáció, akkor már nem beszélhetünk véletlenszerűségről, a kvázi-depolarizációt pedig más formalizmussal tudjuk kezelni.

A kvázi-depolarizációs források közül korábban már szemléletes képet adtam a nyaláb fókuszálása miatt fellépő szögbizonytalanság, a véges sávszélesség, a vastagságinhomogenitás és a szigetesen elhelyezkedő réteg hatásáról. Most nézzük meg, hogy ezeket milyen Müller-mátrixok segítségével tudjuk leírni.

Elsőként a *vastagság inhomogenitásából* adódó kvázi-depolarizációt tekintve térjünk vissza az izotróp, reflektáló minta Müller-mátrixára (1), amelyben a Ψ és Δ értékek, valamint a reflexió szerepel. Mivel Ψ és Δ , (azaz N, C, S) és R értéke is függ a d rétegvastagságtól, ezért a Müller-mátrix, és a reflektált fény Stokes-vektora is függ a rétegvastagságtól. Ha a minta a mérőfolton belül nem egy rétegvastagsággal jellemezhető, hanem egy rétegvastagság eloszlással, akkor a mintáról reflektált, azaz a készülék által mért Stokes-vektor a különböző vastagságú részekről reflektált rész-Stokes-vektorok összege (integrálja) lesz [50]:

$$\begin{bmatrix} S_{0} \\ S_{1} \\ S_{2} \\ S_{3} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \int_{d_{1}}^{d_{2}} I_{0}(d) dd \\ \int_{d_{1}}^{d_{2}} (I_{x}(d) - I_{y}(d)) dd \\ \int_{d_{1}}^{d_{2}} (I_{45}(d) - I_{-45}(d)) dd \\ \int_{d_{1}}^{d_{2}} (I_{B}(d) - I_{J}(d)) dd \end{bmatrix} = \int_{d_{1}}^{d_{2}} \begin{bmatrix} I_{0}(d) \\ I_{x}(d) - I_{y}(d) \\ I_{45}(d) - I_{-45}(d) \\ I_{B}(d) - I_{J}(d) \end{bmatrix} dd$$

A mintáról reflektált fény Stokes-vektorát megkapjuk a minta különböző rétegvastagsággal jellemezhető részeihez tartozó Müller-mátrixok ismeretében:

$$\begin{bmatrix} S_0'\\S_1'\\S_2'\\S_3' \end{bmatrix} = \int_{d_1}^{d_2} \begin{bmatrix} M_{00}(d) & M_{01}(d) & M_{02}(d) & M_{03}(d) \\ M_{10}(d) & M_{11}(d) & M_{12}(d) & M_{13}(d) \\ M_{20}(d) & M_{21}(d) & M_{22}(d) & M_{23}(d) \\ M_{30}(d) & M_{31}(d) & M_{32}(d) & M_{33}(d) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} I_0(d) \\ I_x(d) - I_y(d) \\ I_{45}(d) - I_{-45}(d) \\ I_B(d) - I_J(d) \end{bmatrix} dd$$

A kifejezésbe az izotróp minta vastagságtól függő Müller-mátrixát helyettesítve:

$$\begin{bmatrix} S_{0}'\\S_{1}'\\S_{2}'\\S_{3}'\end{bmatrix} = \int_{d_{1}}^{d_{2}} R(d) \cdot \begin{bmatrix} 1 & -N(d) & 0 & 0\\ -N(d) & 1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & C(d) & S(d)\\ 0 & 0 & -S(d) & C(d) \end{bmatrix} \cdot f_{0}(d) \cdot \begin{bmatrix} S_{0}\\S_{1}\\S_{2}\\S_{3}\end{bmatrix} dd =$$
$$= \int_{d_{1}}^{d_{2}} R(d) \cdot \begin{bmatrix} 1 & -N(d) & 0 & 0\\ -N(d) & 1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & C(d) & S(d)\\ 0 & 0 & -S(d) & C(d) \end{bmatrix} \cdot f_{0}(d) dd \cdot \begin{bmatrix} S_{0}\\S_{1}\\S_{2}\\S_{3}\end{bmatrix} =$$
$$= \overline{M} \cdot S$$

Itt \overline{M} már az átlagolt Müller-mátrixot jelöli. A képletben szereplő $f_0(d)$ a vastagság eloszlását megadó függvény, amelyre akkor van szükség, ha a d_1 és d_2 vastagságértékek között a rétegvastagság nem lineárisan változik.

A képletben előforduló integrálokra a következő formalizmust alkalmazva egyszerűbb

formát nyer az összefüggés:
$$\langle R \rangle = \int_{d_1}^{d_2} R(d) \cdot f_0(d) dd$$
, $\langle N \rangle = \frac{\int_{d_1}^{d_2} R(d) \cdot N(d) \cdot f_0(d) dd}{\langle R \rangle}$

$$\langle C \rangle = \frac{\int_{d_1}^{d_2} R(d) \cdot C(d) \cdot f_0(d) dd}{\langle R \rangle}, \qquad \langle S \rangle = \frac{\int_{d_1}^{d_2} R(d) \cdot S(d) \cdot f_0(d) dd}{\langle R \rangle}$$

Visszahelyettesítés után:

$$\begin{bmatrix} S_{0} \\ S_{1} \\ S_{2} \\ S_{3} \end{bmatrix} = \underbrace{\int_{d_{1}}^{d_{2}} R(d) \cdot \begin{bmatrix} 1 & -N(d) & 0 & 0 \\ -N(d) & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C(d) & S(d) \\ 0 & 0 & -S(d) & C(d) \end{bmatrix}}_{\widetilde{M}} \cdot f_{0}(d) dd \cdot \underline{S} = \underbrace{\langle R \rangle \cdot \begin{bmatrix} 1 & -\langle N \rangle & 0 & 0 \\ -\langle N \rangle & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \langle C \rangle & \langle S \rangle \\ 0 & 0 & -\langle S \rangle & \langle C \rangle \end{bmatrix}}_{\widetilde{M}} \cdot \underline{S}$$
(6)

A vastagság-inhomogenitásból származó depolarizációt – a vastagságeloszlás ismeretében – ezzel a formalizmussal le tudjuk írni.

Ha egy szigetesen elhelyezkedő rétegen mért Müller-mátrixot szeretnénk megadni, akkor a vastagság-inhomogenitást leíró integrál egyszerűsödik. Ebben az esetben ugyanis a vastagságeloszlás ($f_0(d)$) egy egységugrás függvénnyel írható le, és az eredő Müller-mátrix meghatározásához a két területre (réteg nélküli terület, valamint réteggel bevont terület) jellemző reflexiós együtthatók és Müller-mátrixok fedettségi aránnyal súlyozott átlagát kell tekinteni. A fedettségi arányt tekinthetjük illesztési paraméternek, vagy például atomi erő mikroszkópos felvételek segítségével becsülhetjük meg.

A szögbizonytalanságból eredő depolarizációt hasonló a formalizmussal tudjuk leírni, mint a vastagság-inhomogenitásból származót. A különbség mindössze annyi, hogy az integrandus a különböző vastagságértékek helyett különböző szögértékeket (θ) tartalmaz, az integrálás pedig nyilvánvalóan a szögtartományra történik. Az $f_{\theta}(\theta)$ függvény azt adja meg, hogy az egyes szögértékek milyen súllyal szerepelnek. Mivel a fókuszált nyaláb tulajdonsága az ellipszométer jellemzője, így ezt az értéket érdemes valamilyen módon megmérni, és később a nyaláb divergenciáját állandó értékkel figyelembe venni a kiértékelések során. Szintén ezzel a módszerrel tudjuk kezelni a véges sávszélesség miatt jelentkező depolarizációt. Az integrálokban ekkor a különböző hullámhosszakat, és az előforduló hullámhosszak $f_0(\lambda)$ eloszlását kell figyelembe venni.

Mivel a depolarizációs források közül általában nem csak egy van jelen a mérésben, így fontos kitérnünk azokra a mátrixokra is, amelyek több depolarizációs forrás együttes jelenlétekor alkalmazhatóak. Ha egyszerre több kvázi-depolarizációs forrás is jelen van a mérés során, akkor ezt úgy kezelhetjük, ha a korábban bemutatott integrál formulákban mindegyik változó (pl. d, θ , λ) szerint elvégezzük az integrálást, ami többszörös integrálok megjelenését eredményezi az átlagolt mátrixban.

3. Célok

Az ellipszometriai módszerek fejlődése folytán a manapság használt készülékekben már rutinszerű a depolarizációs spektrumok mérése, és a kiértékelési formalizmus is nagyrészt rendelkezésre áll. Ennek ellenére az ellipszometria témában megjelenő publikációk elenyésző hányadában tesznek említést a depolarizáció hatásairól, és nem sok tapasztalatunk van arról, hogy milyen mintatípusok és mérési körülmények esetén van jelentős hatása.

Doktori munkám fő célja így az volt, hogy vizsgáljam a különböző tulajdonságú vékonyrétegek ellipszometriai mérésekor fellépő depolarizációs jelenségeket, értelmezzem ezek hatását a mérési adatok kiértékelésére, és a megfelelő kezelésükre leírást adjak. Az általam vizsgált vékonyrétegek kiválasztásánál arra törekedtem, hogy minél szélesebb alkalmazási körből szerepeljenek minták, és ezek minél több depolarizációs forrás demonstrálására biztosítsanak lehetőséget.

Így esett a választásom az egyre szélesebb körben alkalmazási potenciált mutató 2D anyagok közül a *grafénre*, amely ellipszometriai vizsgálata leggyakrabban az interferencia erősítés módszerével valósul meg. Ez a módszer a mérés érzékenyebbé tétele mellett az ellipszométer tulajdonságaiból adódó depolarizációt is felerősíti, ezt azonban az irodalomban vagy csak kvalitatív módon tárgyalják, vagy elhanyagolják [12, 46]. A mért depolarizáció magyarázata mellett így azt vizsgáltam, hogy annak elhanyagolása milyen hibát okoz az ellipszometriai kiértékelésben. Célom volt a grafén minták mellett az ellipszometriában használt tipikus vékonyrétegek vastagságtartományában is megvizsgálni az interferencia erősítés módszerénél fellépő depolarizáció mértékét és hatását, amelyhez saját mintasor készítését tűztem ki célul.

Az ellipszométer tulajdonságaiból fakadó, és a minta által felerősített kvázidepolarizáció értelmezése után a napelem-kutatásban alkalmazott, gyakran erősen érdes *ZnO vékonyrétegekhez* [59, 60] kötődően a minta tulajdonságai miatt fellépő depolarizációs forrásokat vizsgáltam. Célom volt egy olyan eljárás kidolgozása, amely lehetőséget biztosít a kvázi-depolarizációs források és a véletlenszerű depolarizáció különválasztása a mérési adatokban. A módszer alkalmazhatóságát szóró tulajdonságú és inhomogén rétegvastagsággal jellemezhető ZnO vékonyrétegeken elvégzett kísérletekkel szemléltetem.

26

Végül az ellipszometriai vizsgálatok során egyre szélesebb körben alkalmazott *biológiai minták* esetén célul tűztem ki egy újabb mintatulajdonság, a szigetesen elhelyezkedő réteg következtében fellépő depolarizáció vizsgálatát. A bio-anyagokat is tartalmazó szenzorok fejlesztésében nagyon fontos szerepe van a kiválasztott anyag szubsztráthoz való kötődésének és a rétegek strukturális tulajdonságainak [61, 62]. Célom volt megvizsgálni, hogy az ellipszometriai mérésekből hogyan tudunk következtetni ezekre a tulajdonságokra peptid vékonyrétegek esetén. Ehhez a depolarizáció értelmezése mellett azt is demonstrálom, hogy a depolarizáció mérése segítségünkre lehet abban, hogy a különböző ellipszometriai modellek közül kiválasszuk azt, amely a vizsgált minta tulajdonságainak a leginkább megfelel. A helyes modell megtalálása hozzájárul, hogy a peptidek szilíciumfelületekhez történő kötődését, és a kialakult réteg szerkezetét nagy pontossággal jellemezzem.

4. Módszerek

4.1 Mintakészítés

A célkitűzésben megfogalmazott vizsgálatok elvégzéséhez a ZnO rétegeket és a szénrétegeket impulzuslézeres vékonyréteg-építési technikával (Pulsed Laser Deposition - PLD) készítettem, míg a peptid rétegeket oldatba merítéssel. A vizsgált egy-, két és ötrétegű grafén mintákat az ACS Material, LLC gyártotta.

A PLD eljárásban alkalmazott kísérleti elrendezés fő részei a lézerrendszer, a vákuumkamra és a vákuumkamra evakuálását biztosító szivattyúrendszer [63]. A vákuumkamra sematikus rajzát a kiegészítő berendezésekkel a 6. ábra mutatja.



6. ábra: A PLD elrendezés egyszerűsített ábrája.

Rétegépítés során a fókuszált lézerimpulzusok hatására a céltárgy anyagából kiáramló plazma a céltárggyal szemben elhelyezkedő hordozón réteget hoz létre. A módszer előnyei közé tartozik, hogy rendkívül széles azon anyagok köre, amelyekből ilyen módon vékonyrétegek állíthatóak elő, az elrendezés egyes paramétereinek állításával pedig a képződő vékonyréteg tulajdonságai is széles skálán hangolhatók. A PLD azonban szinte kizárólag a tudományos életben alkalmazott módszer, és nem terjedt el az iparban, mivel egyrészt kis felületű minták bevonására alkalmas, másrészt a plazma inhomogenitása miatt a kialakult réteg eltérő vastagságú és összetételű a minta egyes pontjaiban [64]. A kísérleteimnél ez a hátrány azonban előnnyé vált, ugyanis ez tette lehetővé, hogy a ZnO minták esetén részletesen vizsgálhassam a rétegvastagság inhomogenitásából adódó depolarizációt, illetve a szénminták esetén a vastagság változásai miatt a különböző rétegvastagságú területek vizsgálatára egyetlen minta felületén is lehetőségem volt.

Hordozónak mindkét vékonyréteg-típus esetén bórral szennyezett szilíciumlemezből vágott lapokat használtam. Míg a ZnO leválasztása esetén az acetonban és etil-alkoholban megtisztított lapokat egyéb kezelés nélkül felhasználtam, addig a szénrétegek elkészítése előtt 1000°C-os hőkezelésnek vetettem alá a szilíciumot levegő környezetben, hogy SiO₂ réteg alakuljon ki a felületén. A hőkezelés időtartamát 45 perc és 71 óra között változtattam, ezalatt 30 és 660 nm közötti vastagságú termális oxidréteg növekedett. Ennél a mintasorozatnál azért döntöttem a vastag SiO₂ réteg alkalmazása mellett, mert egyrészt a grafén rétegek, amelyekkel összehasonlításban vizsgáltam a vékony szénrétegek viselkedését, szintén vastag SiO₂ réteg alatt lehetőséget ad az interferencia erősítés módszerének kihasználására az ellipszometriai kiértékelés folyamán (2.1.4 fejezet).

Mindkét leválasztási folyamatnál fűtött hordozóval dolgoztam. A minta elektromos kontaktusokkal volt rögzítve, amelyek áram átvezetését tették lehetővé. Az átfolyó áram erősségének szabályozásával tudtam változtatni a hordozó hőmérsékletét, amelyet kalibrált Si-Ge fotodióda párral mértem a kamra egyik betekintő ablakánál összegyűjtve a minta által kibocsátott hőmérsékleti sugárzást. A kontaktusok környékén fellépő nagyobb áramsűrűség lokális hőmérséklet-különbségeket eredményezett. A ZnO és a szénrétegek leválasztásánál alkalmazott anyagokat és kísérleti körülményeket az 1. táblázatban foglaltam össze.

Vékonyréteg	ZnO	szén
lézer	ArF excimer	KrF excimer
átlagos energiasűrűség (J/cm ²)	13	10
hullámhossz (nm)	193	248
céltárgy	ZnO tabletta	üvegszerű szén korong
hordozó	szilícium lap	vastag SiO2 réteggel bevont szilícium lap
hordozó hőmérséklete (°C)	600	750-800
háttérgáz	O ₂	Ar
nyomás (Pa)	1	1
lövésszám	12000	20, illetve 1000

1. táblázat: A ZnO és szénrétegek PLD-vel történő előállításakor alkalmazott anyagok és kísérleti körülmények összefoglalása.

A peptid rétegek esetén az volt a vizsgálatok egyik célja, hogy a különböző peptidek pés n-típusú szilíciumhoz való kötődési tulajdonságait kísérletileg is vizsgáljuk. Így ezekhez a mintákhoz mind bórral (p-típusú), mind pedig foszforral (n-típusú) szennyezett Si lapokat is használtunk. A Si lapokat először 10 percre hidrogén-fluorid 1:10 arányú vizes oldatába mártottuk a felületen lévő natív oxidréteg eltávolítása céljából. Ezt követte egy desztillált vizes öblítés, majd 2 óra kezelés a peptid oldatokban. A mintakészítéshez szükséges oldatokat az együttműködő partner készítette. A leválasztási folyamat végén a nem kötött peptideket desztillált vizes öblítéssel távolítottuk el a felszínről. A dolgozatban a peptid rétegekre a rövid nevük alapján fogok hivatkozni, azonban az ezekhez tartozó szekvenciákat a 2. táblázatban közlöm.

Minta	Peptidek
P1	SVSVGMKPSPRP
P2	LLADTTHHRPWT
P3	SPGLSLVSHMQT
P1-B	SVSVGMKPSPRP-GGSK-biotin
Р3-В	SPGLSLVSHMQT-GGSK-biotin
PC4	SLVSHMQT

2. táblázat: A kísérletekben alkalmazott peptidek rövid neve és a megfelelő szekvenciák.

4.2 Mintakarakterizálás

4.2.1 Ellipszometriai mérések, hibaforrások

Az ellipszometriát az előző fejezetekben már bemutattam, így ebben a részben csak a legfontosabb mérési körülményeket ismertetem. Méréseimet az Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék Woollam M-2000 F forgó kompenzátoros spektroszkópiai ellipszométerével végeztem. Ez az eszköz a 248-1000 nm-es hullámhossztartományban (1,24-5 eV fotonenergia-tartomány) 481 pontban rögzíti a mért adatokat. A méréseknél alkalmazott beállításokat a 3. táblázatban foglaltam össze.

Vékonyréteg	PLD szén/grafén	ZnO	peptid
beesési szög	60°, 65°, 70°	65°, 75°	65°, 70°, 75°
fókuszált nyaláb	\checkmark	\checkmark	×
mérési pontok száma	1-4	1	3
kompenzátor	1000	1000	500
fordulatszám/mérés	1000		

3. táblázat: Az ellipszometriai mérések jellemző paraméterei.

Az ellipszometriai eredmények értelmezésekor mindig figyelembe kell venni a mérés és a kiértékelés során fellépő hibaforrásokat, bizonytalanságokat. Ezek lehetnek véletlen hibák és rendszeres hibák. A véletlen hibák közé tartozik a detektált fotonszám ingadozása, illetve a termális zaj az elektronikai áramkörökben [57]. Ezek több mérés elvégzésével, illetve az integrálási idő növelésével csökkenthetők. Az integrálási idő helyett a Woollam M-2000 F készülékkel történő mérés során azt tudjuk beállítani, hogy a kompenzátor hány fordulatot tegyen meg a mérés során (ld. 3. táblázat). Mérési eredményként pedig az egyes fordulatoknál kapott értékek átlagát kapjuk.

A rendszeres hibák származhatnak az ellipszométer esetleges kalibrációs pontatlanságaiból. A beesési szög nominális értékétől való eltérést a gyártó által kalibrált SiO₂ mintán történt mérés alapján állapítottuk meg, és a kiértékeléseknél a korrigált értéket vettük figyelembe.

A rendszeres hibák a kiértékelés módjától és a vizsgált minta tulajdonságaitól is függenek. Ha inhomogén tulajdonságú mintát vizsgálunk, akkor a legjelentősebb bizonytalanság az egyes mérési pontokban mért adatok eltérése lesz. Ebben az esetben a különböző mérési pontokhoz rendelhető mintajellemzők olyan sokaságot alkotnak, amelyen már lehet szórást és hibát számolni. A peptid vékonyrétegek esetén ezt a módszert követtem.

Mivel a ZnO vékonyrétegek esetén minden vizsgálni kívánt mintatulajdonsághoz egy adott mérési pont tartozik, így ebben az esetben a mérési pontok közötti eltérések nem alkalmasak hiba definiálására. Itt a kiértékelés során, a szoftver által minden illesztési paraméterhez megadott bizonytalanságot tekintettem a hiba megadásához. A grafén rétegeknél és a szén vékonyrétegek kiértékelésekor csatolt környezeteket alkalmaztam, csatolt paraméterekkel, így a szoftver által megadott, az egyes paraméterek bizonytalanságát jellemző értékek helyett más módot kerestem a hiba megadására. Itt a szénrétegek optikai viselkedését leíró oszcillátor modellnél szimmetrikus oszcillátorok különböző típusaival is elvégeztem a kiértékelést (Lorentz-, Gauss- és harmonikus oszcillátor). Mivel az MSE értékek nagyon hasonlónak adódtak a különböző oszcillátor típusokkal elvégzett kiértékeléseknél, és nem is látszódott egyértelmű tendencia a különböző oszcillátor típusokkal kapott eredményekben, így a bemutatott rétegvastagságok és optikai adatok bizonytalanságát a különböző kiértékelések eredményeinek szórásából számolt hibával jellemeztem.

4.2.2 Az ellipszometriát kiegészítő mérési módszerek

Láttuk korábban, hogy az ellipszometriai mérésből néhány kivételtől eltekintve nem tudjuk közvetlenül meghatározni az optikai adatokat és a minták strukturális jellemzőit, hanem modellt kell alkotnunk. Emiatt az eredmények nagyban függenek az alkalmazott modelltől, így mindenképp szükséges és fontos az ellipszometriai vizsgálatokat más módszerekkel kiegészíteni, illetve ezen független módszerek eredményeivel összevetve alátámasztani az alkalmazott modell helyességét. A grafén rétegek és a PLD-vel készített szén vékonyrétegek ellipszometriai vizsgálatát Raman-spektroszkópiai eredményekkel egészítettem ki, amely a szén alapú vékonyrétegek egyik vezető vizsgálati módszere. A ZnO rétegek felület struktúráit és ezen struktúrák méreteloszlását pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltam, míg a peptid rétegek morfológiájáról különböző üzemmódokban felvett atomi erő mikroszkópos képek alapján nyertem információt. A következő részekben ezeket a vizsgálati módszereket és az alkalmazott műszereket mutatom be.

4.2.2.1 Raman-spektroszkópia

A Raman-spektroszkópia alapja a fotonok vizsgált közegben végbemenő rugalmatlan szórása. Ha valamilyen közegre adott frekvenciájú fényt bocsátunk, akkor a közegről szóródott fényben nemcsak az eredeti frekvenciájú, rugalmasan szóródott fotonok jelenhetnek meg (Rayleigh-szóródás), hanem kisebb és nagyobb frekvenciájú komponensek is. Szilárdtestek esetén a gerjesztő és a szórt foton energiakülönbsége megegyezik a kristályrács valamely rácsrezgéséhez tartozó energiával, amit egy, a folyamat során elnyelődő vagy egy keletkező fonon biztosít. A folyamat három, egy időben lejátszódó lépése a következő: i) a szóródó foton a közeg egy elektronját egy virtuális állapotba gerjeszti egy elektron-lyuk párt

32

hozva létre; ii) a virtuális állapotban lévő elektron kölcsönhat a szilárdtest valamely rácsrezgésével, szóródik; iii) végül az elektron-lyuk pár rekombinálódik, miközben kisugározza a szórt fotont. Ha a szóródás során a rácsrezgéshez tartozó fonon megsemmisül, miközben energiája és impulzusa a szóródott foton energiáját és impulzusát növeli, akkor anti-stokesi folyamatról beszélünk, ha fonon keletkezik a szóródott foton energiájának és impulzusának rovására, akkor pedig stokesi folyamatról [65].

A Raman-spektroszkópiai mérés során a közeget adott fotonenergiájú fénnyel gerjesztik, majd a szóródott fény egyes komponenseinek intenzitását mérik. Mivel a Raman-spektroszkópia azt vizsgálja, hogy a stokesi, illetve anti-stokesi vonalak mennyire vannak eltolódva a gerjesztő fényhez képest, ezért a Raman-spektrumokon a detektált intenzitásokat a gerjesztő fény hullámszámától való eltolódás függvényében szokás ábrázolni. Vizsgálataimhoz a Raman-spektrumokat az Ásványtani Tanszéken rendelkezése álló Thermo Scientific DXR Raman-mikroszkóppal vettük fel. A gerjesztő fény 532 nm-es hullámhosszú volt, és a spektrumok 50–1860 cm⁻¹-es tartományban ~3 cm⁻¹-es feloldással lettek rögzítve.

A grafén Raman-spektrumát a vizsgált hullámszám tartományban a G csúcs dominálja, amely 1580 cm⁻¹ környékén helyezkedik el, és a szén atomok közötti sp2 hibridizációjú kötések nyújtási rezgéséhez köthető [66]. A [67, 68] referenciákban megmutatták, hogy a grafén rétegszámának növekedésével a G csúcs a kisebb hullámszámok felé eltolódik. Így tehát a G csúcs helyzetéből következtethetünk a grafén minták rétegszámára.

A grafit Raman-spektrumában a grafénhoz hasonlóan szintén a G csúcs figyelhető meg [66]. A mikrokristályos grafit Raman-spektrumában a G csúcs mellett az ún. D csúcs is megjelenik 1350 cm⁻¹ környékén [69, 70]. Ez azon, sp2 hibridizált szenek által alkotott, hattagú gyűrűk lélegző rezgésének eredménye, melyek szemcsehatáron helyezkednek el [65]. A csúcs félértékszélességéből és struktúrájából a szemcseméretre is következtethetünk [70].

4.2.2.2 Pásztázó elektronmikroszkópia

A felszíni struktúrák elterjedt mikroszkópiai vizsgálati módszere a pásztázó elektronmikroszkópia (Scanning Electron Microscopy - SEM) [71], amely számos üzemmódot kínál a képalkotásra, vagy akár az elemanalízisre is. A pásztázó elektronmikroszkópban nagyfeszültséggel gyorsított, fókuszált elektronsugarat bocsátanak a mintára. Az elektronsugár adott pozíciójában a minta és az elektronsugár kölcsönhatása során

az anyagból másodlagos és visszaszórt elektronok lépnek ki. A visszaszóródó elektronok a minta felső néhány száz nanométer vastagságú rétegéből származnak, míg a másodlagos elektronok ennél vékonyabb felületi rétegből lépnek ki. Emiatt a másodlagos elektron üzemmódban a minta felületéről kaphatunk információt. A detektált elektronok száma határozza meg a képpontok intenzitását. A képpontok összessége alkotja az elektronképet, amelyen a legkorszerűbb készülékekben akár 1 nm alatti laterális felbontással tanulmányozhatóak a struktúrák. A másodlagos elektron üzemmódban működő pásztázó elektronmikroszkóp feloldási határát elvileg az elektronnyalábhoz rendelhető de Broglie hullámhossz (gyorsítófeszültségtől függően $\lambda \sim 0.1-0.01$ nm) limitálja, de mivel a felületre eső nyalábátmérőnél nagyobb térfogatban jön létre a másodlagos elektronok kilökődése, így a laterális feloldási határát a gerjesztett térfogat oldalirányú kiterjedése szabja meg. A gyakorlati feloldási határt emellett jelentősen rontja a SEM mechanikai vibrációkkal és elektromágneses zavarokkal szembeni érzékenysége [72]. Vizsgálataimhoz az SZTE TTIK téremissziós katódú pásztázó elektronmikroszkópját használtuk (Hitachi 4700 S) a jobb feloldást (~ 5 nm) biztosító másodlagos elektron üzemmódban (gyorsítófeszültség: 15 kV).

4.2.2.3 Atomi erő mikroszkópia

A felület érdességét klasszikus értelemben a felületi struktúrák méretével jellemezhetjük. Ennek meghatározására a legközvetlenebb lehetőségünk az atomi erő mikroszkóppal (Atomic Force Microscope - AFM) nyílik, amelyben egy rugólemezen elhelyezkedő, nanométer nagyságrendű görbületi sugarú tű pásztázza a vizsgálandó felületet. A felület és a tű között fellépő erőhatás miatt a rugólemez elhajlik. Az elhajlás mértékét a rugólemezre vetülő és onnan reflektálódó lézersugár helyzetének fotodiódás detektálásából lehet megállapítani. Ebből pedig rekonstruálható a felület topológiája. A mérési elvből következően az AFM nemcsak képalkotásra használható, hanem felületi érdesség mérésére is.

Az AFM két alapvető mérési módja a statikus és a dinamikus mód. A statikus mód legelterjedtebb, kontakt beállítása esetén a tű érintkezik a felülettel, és ténylegesen letapogatja azt. Nem stabil minták esetén (pl. biológiai anyagok) fontos, hogy a tű ne károsítsa a megfigyelni kívánt struktúrákat. Ezt a követelményt a dinamikus mód non-kontakt módja teljesíti, ahol a rugólemez nem érintkezik a felülettel, hanem a sajátfrekvenciájától kismértékben eltérő frekvenciával rezeg a minta felett. Az oszcilláció amplitúdója néhány nanométer. A felület és a rugólemez között ható erők (pl. van der Waals erő, amely a felület feletti 10 nm-es tartományon belül jelentős) a rugólemez rezonanciafrekvenciájának

csökkenését idézik elő. A rezonanciafrekvencia változását a visszacsatoló rendszer figyeli, amely konstans oszcillációs amplitúdót tart fenn a felület-tű távolsághoz alkalmazkodva. A felület-tű távolságot minden (x,y) koordinátájú helyen mérve a kiértékelő szoftver megalkotja a minta felületének topográfiás képét [73]. A konstans amplitúdót fenntartó üzemmód kiegészítéseként mérni lehet a rezgetési jel és a rugólemez elhajlási jele közötti fáziskülönbséget. Az így kialakuló fázisképben megfigyelhető kontraszt a minta anyagi tulajdonságaiban bekövetkezett változást jelez [74].

A peptid mintákról az együttműködő partner által elérhető Molecular Probe 3D kontrollerrel ellátott Asylum MFP-3D készülékkel lettek AFM képek rögzítve a minták $80 \times 80 \ \mu\text{m}^2$, és $20 \times 20 \ \mu\text{m}^2$ -es területeiről (rugólemez rugóállandója: 4 nN/nm, pásztázási sebesség: 1 Hz, felbontás: 512×512 pixel). Minden mintán legalább 3 képet rögzítettünk a rétegek különböző területein, hogy az eredmények kielégítően reprezentálják a rétegek tényleges jellemzőit.

5. Eredmények

A konkrét mintasorokhoz kötődő alfejezetek előtt szeretném szimulációs eredmények felhasználásával megmutatni, hogy adott minta esetén milyen depolarizációs spektrumot eredményeznek az egyes kvázi-depolarizációs források. Úgy gondolom, hogy a később bemutatott mérési eredmények értelmezéséhez ez elengedhetetlen, viszont nem áll rendelkezésre irodalmi forrás, amely ezeket ilyen formán tárgyalja.

5.1 Különböző kvázi-depolarizációs források általános jellemzőinek összevetése

Az előző részben láttuk, hogy ha ismerjük a kvázi-depolarizációs források jellemző paramétereit, azaz inhomogén rétegyastagság esetén a rétegyastagság eloszlását, szigetesen elhelyezkedő réteg esetén a fedettségi arányokat, a nyaláb divergenciáját, illetve a spektrográf jellemzőit, akkor az ezekhez tartozó depolarizációs spektrumokat ki tudjuk számolni. Egy egyszerű modellt feltételezve, szilícium hordozón elhelyezkedő 300 nm vastag SiO₂ rétegnél a 7. ábrán mutatom be a megfigyelhető depolarizáció jellemzőit különböző kvázidepolarizációs források jelenléte esetén. A szimulációkban 65°-os beesési szöget feltételezve a rétegvastagság inhomogenitásánál 2, 4 és 6%-os értékkel számoltam. Ez a százalékos érték a mérőfolton belül előforduló legnagyobb és legkisebb rétegvastagság különbségének és a központi vastagságnak a hányadosaként adódik. A számolásokban a 2, 4 és 6% tehát 300 nmes rétegvastagság esetén 6 nm, 12 nm és 18 nm-es vastagságváltozásnak felel meg. A beesési szög bizonytalanságát jellemző paraméter a fókuszált nyaláb fénykúpjának fél nyílásszöge. A szimulációkban beállított a 2° és 4° közötti tartomány megfelel az ellipszométereknél leggyakrabban alkalmazott fókuszálás paramétereinek. A sávszélesség paramétert 2, 4 és 6 nm-es értékkel vettem figyelembe, míg a szigetesen elhelyezkedő rétegnél az ábrán bemutatott 10%, 30% és 50%-os értékek annak a területnek a százalékos arányát adják meg, ahol a réteg nincs jelen.


7. ábra: Kvázi-depolarizációs forrásokhoz rendelhető depolarizációs görbék a) a vastagság-inhomogenitás, b) beesési szög bizonytalansága, c) a sávszélesség és d) a szigetesen elhelyezkedő réteget jellemző paraméter különböző értékeinél, Si hordozón elhelyezkedő 300 nm-es SiO₂ réteg esetén. Az e) ábrán a minta Ψ spektruma látható.

A 7. ábra alapján elmondható, hogy mind a négy vizsgált esetben 2 csúcs dominálja a depolarizációs spektrumokat. Ezeknek a pozíciója egybeesik a különböző depolarizációs forrásoknál, és megfelel a 300 nm-es SiO₂ réteg ellipszometriai spektrumaiban a rétegvastagságtól függő interferencia oszcillációk helyzetének (7. e) ábra). Az a) és b) ábrák összehasonlításakor szembetűnő, hogy a vastagság inhomogenitása és a beesési szög bizonytalansága nagyon hasonló alakú depolarizációs görbéket eredményez. Ezt a

hasonlóságot azzal magyarázhatjuk, hogy a különböző szög alatt a mintára eső nyalábok a különböző törési szögek miatt kismértékben eltérő úthosszakat járnak be a rétegben. Így gyakorlatilag ugyanaz történik a nyaláb különböző részeivel, mint ha a rétegvastagság lenne eltérő. A beállított paraméterek esetén viszont a vastagság-inhomogenitás nagyobb súllyal szerepel, így bár a csúcsarányok hasonlóak az ábrán, a depolarizáció értéke eltérő.

A véges sávszélesség miatti depolarizációs spektrum (7. c) ábra) is hasonló csúcsokat mutat, azonban itt a csúcsok aránya nagymértékben eltér az a) és b) esetben látható görbéktől. Itt a depolarizáció forrása az, hogy a detektoron véges hullámhossz/fotonenergia-tartomány adatai összegződnek. Így azon a fotonenergia-tartományon lesz jelentősebb hatása ennek a depolarizációnak, ahol a minta tulajdonságai (pl. optikai adatok) nagyobb mértékben változnak, mert ekkor nagyobb eltérések jelentkeznek az egyes hullámhosszú komponenseket jellemző polarizációs állapotokban, amelyek összeadása nagyobb depolarizációt fog eredményezni. Mivel az általam vizsgált anyagok (Si, SiO₂) esetén a gyorsabb változások az UV tartomány felé jellemzőek, így a sávszélesség miatti depolarizáció hozzájárulása nagyobb lesz a spektrum UV tartományhoz közelebbi részén.

Az 7. ábra d) részén bemutatott, szigetesen elhelyezkedő réteghez tartozó depolarizációs spektrum alakja a leginkább eltérő, azonban a rétegvastagságra jellemző csúcsok itt is felfedezhetőek. A depolarizáció ekkor a réteggel bevont és a réteg nélküli területekről visszavert nyalábokat jellemző polarizációs állapotok átlagolásából adódik, mértékét pedig a réteg nélküli és a réteggel borított területek aránya szabja meg.

5.2 Depolarizáció vizsgálata grafén és szén vékonyrétegek esetén

A grafén mintákon és a szén vékonyrétegeken elvégzett méréseim az ellipszométer tulajdonságaira visszavezethető depolarizáció jellemzőinek és hatásainak bemutatására adtak lehetőséget. Azért kezdtem alaposabban foglalkozni a témával, mert az egy-, két- és ötrétegű grafén minták mérésekor jelentős depolarizációt mutattak az ellipszometriai spektrumok (ld. 8. c) ábra), amely magyarázatáról nem találtam kielégítő információt az irodalomban. A 8. ábra emellett az egyrétegű grafén mintán mért egyik ellipszometriai szög (8. a)) és a pszeudo törésmutató különböző beesési szögekhez tartozó spektrumait (8. b)) mutatja.



 ábra: a) Az egyrétegű grafén minták mért egyik ellipszometriai szög, b) a pszeudo törésmutató és c) a depolarizáció különböző beesési szögekhez tartozó spektrumai.

A grafén rétegek a vizsgált mintáknál 300 nm vastag SiO2 rétegen helyezkednek el. Ez általános eljárás a grafén rétegek láthatóvá tételére [75 Blake], és az ellipszometriai szempontjából vizsgálatok is kedvező, interferencia erősítés módszerének az alkalmazhatósága miatt (2.1.4 fejezet). A 8. a) ábrán is jól látható, hogy a vastag dielektrikum rétegre felvitt grafén réteg ellipszometriai spektrumában interferencia oszcillációk figyelhetőek meg. Ezen oszcillációk helye egybeesik a depolarizációs spektrum struktúráinak helyével. Az egyezés még szembetűnőbb, ha a Ψ spektrum helyett a mintát tömbanyagként kezelve kifejezett pszeudo törésmutató struktúráit hasonlítjuk össze a depolarizációs görbékkel. Mivel ezek a struktúrák a vastag dielektrikum réteg jelenléte miatt szerepelnek a mért ellipszometriai spektrumban, arra következtethetünk a depolarizációs görbe hasonló fotonenergiákon megjelenő struktúráiból, hogy a depolarizáció is valamilyen módon a dielektrikum réteg jelenlétéhez köthető, és nem a grafén réteghez. Ezt támasztja alá a [46] közlemény, ahol hasonló depolarizáció megjelenését írták le 200 nm vastag SiO₂ rétegre leválasztott Ni_{1-x}Pt_x vékonyrétegek esetén. Annak érdekében, hogy erre a megfigyelésre magyarázatot tudjak adni, a termálisan növesztett SiO₂ rétegek depolarizációját vizsgáltam elsőként.

5.2.1 A termálisan növesztett SiO2 rétegek depolarizációs tulajdonságai

A 9. ábrán láthatóak a különböző vastagságú termálisan növesztett SiO₂ rétegeken mért depolarizációs spektrumok. A méréseket kollimált és fókuszált nyalábbal is elvégeztem annak érdekében, hogy a mérési körülményekről függő depolarizációs forrásokról is információt nyerjek (9. a) és b) ábra - szimbólumok). Mindkét mérési sorozatnál jelentős depolarizáció adódott. A spektrumokat összehasonlítva elmondható, hogy hasonló periodikus struktúra figyelhető meg mind a kollimált, mind pedig a fókuszált nyalábbal mért adatsorban: a vastagabb rétegek esetén több oszcillációs maximumot látunk, amelyek a két mérési beállítástól függetlenül azonos fotonenergia-értéknél helyezkednek el.



9. ábra: a) Kollimált és b) fókuszált nyalábbal, változó vastagságú oxidréteggel fedett Si szeleteken mért depolarizációs spektrumok. A szimbólumok mutatják a mért adatokat, míg folytonos vonallal ábrázoltam a modell alapján számolt depolarizációkat.

A 2.2.1 fejezetben bemutatott depolarizációs források közül jelen esetben biztosan kizárhatjuk a felületi struktúrák depolarizáló hatását és az inkoherens hátoldali reflexiót, mivel a hordozó elnyelő tulajdonságú a vizsgált hullámhossztartományban. Amit viszont mindenképp ellenőrizni kell, az a spektrográf véges hullámhossztartománya miatti depolarizáció, a fókuszált nyaláb szögbizonytalansága, és az esetleges inhomogenitások a minta tulajdonságaiban.

Elsőként tekintsük a kollimált nyalábbal mért spektrumokat, ebben az esetben ugyanis a szögbizonytalanságot ki lehet zárni. A [76] referenciában közölt érték alapján a készülékünk sávszélesség-bizonytalanságát 4 nm-es értékkel vettem figyelembe. Amikor ezt az egy depolarizációs forrást tekintettem a modellezésnél, akkor a kapott görbék nem illeszkedtek a mért depolarizációs spektrumokra. Nemcsak a struktúrák amplitúdója adódott kisebbnek a mért görbékkel összehasonlítva, de a csúcsok magasságaránya is eltért. A véges sávszélesség figyelembevételével kapott depolarizációs spektrumban ugyanis az UV tartomány felé egyre magasabb csúcsok adódnak (ld. 7. ábra), míg a mért adatsor csúcsai közel azonos amplitúdójúak a teljes tartományon (9. a) ábra). Ez azt mutatja, hogy a sávszélesség paraméter esetleges további növelésével sem lehetne leírni a mért görbéket, tehát szükséges legalább még egy depolarizációs forrás figyelembe vétele.

További depolarizációs forrás lehet a rétegvastagság inhomogenitása. Ennek vizsgálatához vastagságtérképeket vettem fel a különböző vastagságú SiO₂ rétegekről, minden minta 5×5 mm² területének 9 pontján elvégezve az ellipszometriai mérést. A vastagságtérképek tanúsága szerint átlagosan ~ 2 nm-t változik a rétegvastagság a vizsgált 5 mm-es szakaszokon. Ha figyelembe vesszük, hogy a fókuszált nyaláb ellipszisének nagytengelye néhány száz mikron, míg a kollimált nyalábnál ez az érték 1-2 mm az alkalmazott beesési szögeknél, akkor belátható, hogy ez a vastagságváltozás közel sem elég ahhoz, hogy a mért depolarizációt magyarázni lehessen vele. A 7. a) ábrán bemutatott, hasonló mintaszerkezethez tartozó depolarizációknál a merőfolton belüli 12 nm-es vastagváltozással adódtak 5-10% körüli depolarizációs maximumok. Ez alapján megállapíthatjuk, hogy a 9. a) ábra depolarizációs görbéit akkor tudnánk magyarázni a vastagság inhomogenitásával, ha egy nagyságrenddel nagyobb lenne a vastagság változása a kollimált nyalábbal történt mérés esetén.

Hasonló depolarizációs struktúrákat kapunk, ha nem a rétegvastagság inhomogén, hanem a réteg optikai tulajdonságai változnak. Ha feltételezzük, hogy a réteg egyes részeinek törésmutatója kismértékben eltér ($\delta n \sim 0,03$) az irodalmi adatoktól [26], akkor le lehet írni a sávszélesség-bizonytalanságon felül fellépő depolarizációt (ld. 9. a) ábra illesztett görbék). Ilyen eltérések adódhatnának például a termális rétegnövesztésnél a hibahelyek környezetében tapasztalható lokális inhomogenitásokból [77]. Mivel azonban ilyen jellegű inhomogenitások részletes vizsgálata nem volt a kutatásom célja, így a következőkben azt vizsgáltam meg, hogy a minta kisebb területéről adatot gyűjtve, azaz fókuszált nyalábot használva ki lehet-e zárni ezt a depolarizációs forrást.

Ahogy korábban láttuk, fókuszált nyaláb alkalmazása esetén a beesési szög eloszlása depolarizációt okoz. Ebben az esetben az egyes résznyalábok különböző beesési szög alatt esnek a mintára, ennek következtében a törési szög is más lesz a levegő-dielektrikum határfelületen, és különböző optikai úthosszakat járnak be a vastag dielektrikum rétegben. Ennek a depolarizációs forrásnak a mértékére kielégítő becslést lehet adni a nyaláb divergenciájának mérésével. A készülék nyalábja, amellyel a méréseket végeztem, 3°-os divergenciával jellemezhető fókuszáló optika alkalmazása esetén. Ezt az értéket kiterített karállásnál (beesési szög: 90°), CCD kamerával felvett képek alapján határoztam meg, amelyet a fókuszáló lencsétől különböző távolságokban helyeztem el.

A fókuszált nyalábbal mért depolarizációs spektrumok illesztése során tehát 3°-os értéken rögzítettem a szögbizonytalanság paramétert, a sávszélesség paramétert pedig 4 nm-es értékkel vettem figyelembe. A 9. b) ábra esetén összevetve a mért adatsorokat a számolt depolarizációs spektrumokkal megállapítható, hogy ez a két paraméter visszaadja a mért depolarizációs görbéket, ami arra enged következtetni, hogy ebben az esetben más depolarizációs forrás figyelembe vételére nincs szükség. Ennek ellenőrzésére a rétegvastagság-inhomogenitás paramétert illesztési paraméternek állítottam be egy következő kiértékelési ciklusban. Az illesztések elvégzése után a paraméter értéke azonban minden esetben 0,1% alatt maradt, ami alátámasztja a korábbi megállapítást. A továbbiakban így a fókuszált nyalábbal mért adatsorokra vonatkozó eredményeimet mutatom be, mert bár ebben az esetben mindenképp számolnunk kell a szögbizonytalanság miatt fellépő depolarizációval, azonban ez jól modellezhető és ismert depolarizációs forrás.

5.2.2 Depolarizáció csökkenése a szénréteggel bevont minták esetén

Mivel az interferencia erősítés alkalmazása esetén a depolarizáció jelenlététől általában eltekintenek, így ebben a részben azt vizsgáltam meg, hogy ez mennyire jogos, azaz, hogy a SiO₂ rétegeken mért depolarizáció hogyan változik a különböző, az ellipszometriai kiértékelés során tipikusan alkalmazott vastagságú szénrétegek jelenléte esetén. Ehhez minden különböző SiO₂ rétegre szénrétegeket választottam le a 4.1 fejezetben leírtaknak megfelelően, majd kihasználva a PLD-s rétegépítés sajátosságaként fellépő vastagság változást, olyan területeken végeztem el az ellipszometriai méréseket, amelyekhez különböző vastagságú szénréteg tartozik. Az öt különböző SiO₂ minta 6 különböző vastagságú szénrétegén történt mérések így összesen 30 mérési pontot adnak (a mérési pontokhoz tartozó rétegvastagságokat az 5. táblázatban foglaltam össze). Az ezekhez a mérési pontokhoz tartozó depolarizációs

tulajdonságok összehasonlításának egyik módja a mért depolarizációk spektrális átlagának kiszámolása [12]. Ha ezeket az értékeket egy 3D ábrán a SiO₂ és a szénrétegek vastagságának függvényében ábrázoljuk, akkor láthatjuk, hogy ahogy a szénrétegek vastagsága nő, az átlagolt depolarizáció csökken (10. a) ábra). A legnagyobb depolarizáció ahhoz az esethez tartozik, amikor a legvastagabb SiO₂ réteg (660 nm) a legvékonyabb szénréteggel (8 nm) van bevonva. Érdemes megemlíteni, hogy az átlagolt depolarizációk maximális értéke kisebb, mint 4%. Ez az érték elhanyagolhatónak tűnhet, és például a [12] közleményben el is tekintenek az ilyen tartományba eső átlagolt depolarizáció kezelésétől. Ha azonban egy adott SiO₂ mintán, a különböző vastagságú szénrétegeken mért depolarizációk spektrumát ábrázoljuk (10. b) ábra), akkor látható, hogy egyes spektrális tartományokon nagyon jelentős depolarizációs csúcsok mérhetőek, amelyek maximuma jóval meghaladja az átlagos értéket (a 10. b) ábra spektrumai 10%-kal el vannak tolva egymáshoz képest a jobb láthatóság kedvéért). A csúcsok pozícióját főként a SiO₂ réteg vastagsága határozza meg, míg az amplitúdó a szénréteg vastagságával van összefüggésben. Minél vastagabb a szénréteg, az abszorpciója folytán annál kevesebb információt enged át a SiO₂ rétegről, így egyre jobban képes elnyomni a SiO₂ réteg jelenléte miatt felerősített depolarizációt. Ez azt is mutatja, hogy a rendkívül vékony 2D anyagok esetén, mint amilyen a grafén is, semmiképp sem tekinthetünk el a depolarizáció megjelenésétől az interferencia erősítés módszerének alkalmazásakor.



10. ábra: a) Az átlagolt depolarizáció értékek a SiO2 és a szénréteg vastagságának függvényében. b) Az a) ábrán megjelölt pontokhoz tartozó depolarizációs spektrumok (a jobb láthatóság kedvéért az egyes görbék 10%-kal el vannak tolva egymáshoz képest).

5.2.3 A minták ellipszometriai kiértékelése

Az ellipszometriai kiértékelés első lépéseként a hordozóul szolgáló SiO₂ réteggel bevont szilíciumlapokat vizsgáltam. Ugyan a grafén rétegeknél csak 300 nm-es vastagságú

SiO₂ réteg szerepel, viszont a PLD-vel előállított szénrétegeknél a SiO₂ rétegek vastagsága széles tartományon változik (35 nm és 660 nm között), így nem hanyagolható el az optikai tulajdonságok vastagságfüggése. A [26, 78] referenciákkal összhangban azt tapasztaltam, hogy a legvékonyabb (35 nm) SiO₂ réteg optikai viselkedése kismértékben eltér a vastagabb rétegekétől, így a tabulált adatsorok helyett Sellmeier-féle diszperziós formulával modelleztem a SiO₂ rétegek optikai adatait (ld. 2.1.3 fejezet). A Sellmeier-réteg paramétereit rögzítettem, és a grafén valamit a grafitszerű szénrétegek kiértékelése során ezekkel a rögzített paraméterekkel modelleztem a SiO₂ réteget.

5.2.3.1 Grafén rétegek kiértékelése

A grafén rétegeken mért adatsorok kiértékelésénél két modellt alkalmaztam minden esetben annak érdekében, hogy a depolarizáció figyelembe vételével és a depolarizáció elhanyagolásával kapott eredményeket össze tudjam hasonlítani. Mivel a mérések fókuszált nyalábbal történtek, így a 3°-os szögbizonytalanság értékét és a 4 nm-es sávszélesség paramétert vettem figyelembe a depolarizációs források közül. Korábban láttuk, hogy ez a két paraméter a rögzített értékekkel jól leírja a SiO₂ rétegeken mért depolarizációs spektrumokat. A másik optikai modellemben depolarizációs forrást egyáltalán nem vettem figyelembe.

Minden grafén minta 4 különböző pontján mértem, és ezeket a spektrumokat közösen illesztettem meg a *csatolt, többmintás kiértékelés* segítségével (ld.: 2.1.4 fejezet). A grafén esetén a grafén réteget leíró diszperziós függvények paramétereit csatoltam, így a grafén diszperziója ugyan hangolható maradt az illesztési eljárás során, azonban azonosan változott minden mérési pontban. Emellett a grafén réteg vastagsága is közös volt a 4 mérési pontban. Az alkalmazott modell tehát a következőképpen épült fel: szilícium hordozó, amelynek optikai tulajdonságait irodalmi adatsorral írtam le [26], a korábban rögzített Sellmeierparaméterekkel modellezett SiO₂ réteg, amelynek a vastagsága kismértékben változhat a csatolt mérési pontok között, és a grafén réteg, amelynek diszperzióját egy Drude- és két Lorentz-oszcillátorral modelleztem. A kiértékelés bizonytalanságának megállapítása érdekében a 4.2.1 fejezetben leírtak alapján a kiértékeléseket a Lorentz-oszcillátor mellett Gauss- és harmonikus oszcillátorral is elvégeztem. A 4. táblázatban feltüntetett hibák ezeknek a kiértékeléseknek az eltéréseiből adódnak.

A grafén a szerkezete alapján anizotróp viselkedést mutat, a modellben azonban ezt az anizotrópiát nem vettem figyelembe. A [79, 80] referenciák alapján az egytengelyű

kristályokból felépülő vékonyrétegek esetén, ahol az optikai tengely a felületre merőleges irányú, az ellipszometria nem érzékeny az anizotróp viselkedésre. Ezt támasztotta alá az a megfigyelés, hogy a mintát a tárgyasztal síkjára merőleges tengely körül forgatva, a különböző szögeknél felvett ellipszometriai spektrumok nem váltak szét.

A 4. táblázat tartalmazza a depolarizáció figyelembevételével és elhanyagolásával kapott vastagságértékeket és az illesztés jóságát jellemző MSE paraméter értékét. A zárójelben a 4.2.1 részben ismertetett módon, hasonló oszcillátorokat tartalmazó optikai függvényekkel illesztett eredmények sokaságán számolt hibákat tüntettem fel.

Grafén rétegek száma	Rétegvastagság depolarizáció figyelembe vételével (nm)	MSE depolarizáció figyelembe vételével	Rétegvastagság depolarizáció elhanyagolásával (nm)	MSE depolarizáció elhanyagolásával
1	0,313 (0,004)	14,19 (0,07)	0,662 (0,053)	14,83 (0,02)
2	0,643 (0,020)	7,14 (0,13)	0,911 (0,008)	7,42 (0,15)
5	1,657 (0,001)	14,49 (0,06)	1,862 (0,034)	15,83 (0,06)

4. táblázat: A grafén rétegekre vonatkozó kiértékelési eredmények a depolarizációt figyelembe vevő és elhanyagoló modellek esetén 300 nm-es névleges vastagságú oxidréteggel bevont Si hordozó esetén.

A 4. táblázat adatai azt mutatják, hogy bár az illesztés mindkét kiértékelésnél hasonló MSE értékekkel elvégezhető, az eredményül adódó rétegvastagságok nagyban eltérnek. Azért, hogy a kapott vastagságértékeket helyességéről meggyőződjünk, felvettük a grafén rétegek Raman-spektrumát. A 11. ábrán a Raman-spektrumok G csúcsát ábrázoltam, amelynek a pozíciója lineárisan változik a rétegszámmal [67, 68]. A csúcsok helyzete (1588,4 cm⁻¹, 1585,6 cm⁻¹, 1583,6 cm⁻¹ az egy-, két- és ötrétegű grafén esetén) jól egyezik az irodalmi értékekkel. A depolarizáció figyelembe vételével kapott vastagságértékekből a grafén irodalmi vastagsága alapján meghatározhatóak a rétegszámok, amelyek jó egyezést mutatnak a Raman-spektrumokból származtatott rétegszámokkal. További ellenőrzésként az ellipszometriai kiértékelés stabilitását is megvizsgáltam: az MSE értékét rögzített rétegvastagságok esetén, a többi paraméter hangolásával minimalizáltam, és az így kapott minimális MSE értékeket ábrázoltam az előre beállított rétegvastagságok függvényében

(betétábra 11. ábrán). A modell legjobb illeszkedése, azaz a legkisebb MSE a 0,32 nm-es, 0,65 nm-es és 1,66 nm-es vastagságértékekhez tartozik; ezek azok a vastagságok, amik a beállított értékek közül a legközelebb estek az illesztés során kapott vastagságokhoz, alátámasztva az elvégzett kiértékelés helyességét.



11. ábra: A G csúcs pozíciójának változása az 1-, 2- és ötrétegű grafén Raman-spektrumában. A betétábrák grafikonjai az egyes mintákhoz tartozó ellipszometriai kiértékelések minimális MSE értékeit mutatják a rétegvastagság függvényében.

A kiértékelés eredményeként adódó törésmutató és extinkciós együttható értékek a fotonenergia függvényében a 12. ábrán láthatóak. A szaggatott vonalak a depolarizáció elhanyagolásával kapott spektrumokhoz tartoznak, míg folytonos vonallal jelöltem a depolarizációs forrásokat is tartalmazó kiértékelés eredményét. Szürke tartományok mutatják az eredmények bizonytalanságát. Eredményeimet összehasonlítottam más szerzők grafénre vonatkozó ellipszometriai eredményeivel [12, 14, 80-84], amelyeket szintén feltüntettem a 12. ábrán.



12. ábra: A Különböző rétegszámmal jellemezhető grafén minták törésmutató és extinkciós együttható spektrumai a depolarizáció elhanyagolásával (szaggatott vonal) és figyelembe vételével (folytonos vonal) meghatározva. A szimbólumokkal jelölt spektrumok az irodalmi értékekhez tartoznak. Szürke területek jelölik az eredmények bizonytalanságát.

A kétféle kiértékelés eredményeit összehasonlítva azt láthatjuk, hogy a legnagyobb változást az optikai adatokat tekintve az egyrétegű grafénnél adja a depolarizáció elhanyagolása. A grafén rétegek számának növekedésével a két görbe csaknem átfedésbe kerül. A depolarizáció figyelembe vételével és elhanyagolásával kapott diszperziós görbék alakja nagyon hasonló, köztük egy konstans eltolás látható. Az átlagos eltérés a görbék között 0,53 az egyrétegű, 0,18 a kétrétegű és 0,1 az ötrétegű minta esetén a törésmutatóban, míg az

extinkciós együttható értékeire az átlagos eltérések 0,77, 0,27 és 0,1 az egyes mintákra. A 4. táblázat alapján azt is megállapíthatjuk, hogy az optikai tulajdonságok mellett a vastagságértékek is jelentősen eltérnek a két modellnél. Ha figyelembe vesszük a szögbizonytalanságot és a sávszélesség paramétert a kiértékelésnél, akkor a kapott vastagságértékek ~0,3 nm-rel kisebbnek adódnak minden esetben. Ez az érték az egyrétegű grafén vastagságával szinte megegyezik, így arra következtethetünk, hogy az optikai adatoknál tapasztalható nagy eltérés ebből a vastagságkülönbségből ered. Azokban az esetekben, amikor a rétegvastagság jelentősen meghaladja a 0,3 nm-es értéket, akkor már az optikai tulajdonságok eltérése is kevésbé hangsúlyos. Ez azt is előrevetíti, hogy ha a rétegvastagságot egy független mérésből meg tudjuk határozni (pl. AFM), és ezt rögzítjük a kiértékelés során, akkor az optikai adatok a depolarizáció figyelembe vétele nélkül is kielégítő pontossággal meghatározhatóak [14].

A 12. ábra alapján azt is megállapíthatjuk, hogy a depolarizáció elhanyagolása esetén nagyon hasonló optikai adatsorokat kapunk a különböző mintákra. A törésmutatók 1,4 és 2,3 között változnak, az extinkciós együtthatók pedig 0,7 és 0,6 között. A depolarizáció figyelembe vételével kapott értékek az egyrétegű grafén mintánál jóval magasabbak: a törésmutató 1,7 és 3 között, míg az extinkciós együttható 1,5 és 2,5 között változik ebben az esetben. Az optikai adatok ekkor nagyon hasonlóak az irodalomban megtalálható adatokhoz, amelyeket szintén feltüntettem a 12. ábrán. A rétegszám növekedésével csökkenő n és k értékeket kapunk. A kétrétegű grafén optikai adatai átlagosan 0,4-del és 0,6-del kisebbek, mint az egyrétegű grafén törésmutatója és extinkciós együtthatója, míg ugyanezek a különbségek 0,5 és 0,8 az ötrétegű grafén adatait az egyrétegűhöz hasonlítva. Arra számíthatnánk, hogy a rétegszám növekedésével az optikai adatok egyre hasonlóbbá válnak a grafit adataihoz, ez azonban nem következik be a [14, 84] referenciákban bemutatott tendenciákkal összhangban.

5.2.3.2 A PLD-vel előállított szénrétegek ellipszometriai kiértékelése

Az előző fejezetben láttuk, hogy a depolarizációt figyelembe vevő és elhanyagoló kiértékelések eredményeképp adódó optikai függvények nagyban különbözhetnek, ez a különbség azonban a rétegszám növekedésével egyre kevésbé jelentős a grafén rétegek esetén. A megfigyelt tendencia alapján arra következtethetünk, hogy a depolarizáció hatása elhanyagolhatóvá válik az ellipszometriában általában vizsgált vékonyrétegek esetén, amelyek

vastagsága a néhány 10 nm-es tartományba esik. Ennek kísérleti vizsgálatához a PLD-vel készített szénrétegeket is kiértékeltem mindkét módszerrel.

A 13. ábrán a rétegekre jellemző Raman-spektrumot összehasonlítottam a grafit [66] és a mikrokristályos grafit [70] G csúcsának intenzitására normált Raman-spektrumával. A PLDrétegek Raman-spektrumára jellemző intenzív D csúcs alapján a rétegek szerkezete közelebb áll a mikrokristályos grafithoz, amelynél különböző orientációjú kristályos zárványok alkotják a réteget. Emiatt mikrokristályos grafit esetén a grafit anizotrópiája kiátlagolódik, így a modellezés során a szénrétegek esetén is izotróp viselkedést tételeztem fel. A D csúcs eltolódása a mikrokristályos grafit és a PLD rétegek Raman-spektrumában a kismértékben eltérő gerjesztő hullámhosszal magyarázható [69]. A modellezésnél azt is feltételeztem, hogy az azonos rétegvastagságú területekhez azonos optikai viselkedés társul, így minden szénvastagsághoz egy csatolt környezetet építettem fel, ahol az egyes mérési pontoknál a SiO₂ réteg vastagsága volt különböző. A csatolt környezetekhez az 5. táblázat oszlopaiban szereplő mérési pontok tartoznak. A táblázat tartalmazza az ezekben a pontokban mért szénréteg vastagságokat és az egyes környezetre jellemző MSE értékeket.



13. ábra: A PLD-vel készült szénrétegekre jellemző Raman-spektrum, illetve a grafit [66] és a mikrokristályos grafit Raman-spektruma [70].

Mivel a PLD rétegek tulajdonságai eltérhetnek a réteg egyes területein [85], így különböző diszperziós viselkedést tettem lehetővé a különböző szénvastagságokat tartalmazó környezeteknél. Adott csatolt, többmintás környezetben viszont – amelyek adott névleges szénréteg vastagsággal jellemezhető mérési adatsorokat tartalmaztak – csatoltam a szénrétegeket leíró függvényt, így minden mérési pontnál azonos függvény írta le a szénréteg diszperzióját. A diszperziós függvényt ebben az esetben is oszcillátorokkal modelleztem, a

grafén rétegekkel megegyező oszcillátor típusokat feltételezve. A SiO₂ rétegek vastagsága illesztési paraméterként volt beállítva, így változhatott az illesztés során, viszont minden illesztési eljárás után ellenőriztem, hogy az eredményül adódó rétegvastagságok közel maradtak-e a SiO₂ rétegeken a szénréteg leválasztása előtt mért adatokhoz.

Szénréteg						
névleges		45				
vast.	60		30	22	16	8
$\setminus (nm)$	00		50		10	0
SiO ₂						
vast. (nm)						
35	53,13	43,36	32,88	21,37	18,03	11,25
135	58,43	43,14	28,44	20,76	15,20	6,28
300	59,72	44,72	30,52	24,50	10,93	6,45
515	64,15	47,10	31,54	21,78	16,28	6,82
659	62,52	46,42	36,39	20,90	10,64	9,39
MSE	17,57	28,10	23,76	25,74	20,11	21,20

5. táblázat: A PLD-vel készített szénrétegekre vonatkozó kiértékelési eredmények a depolarizációt figyelembe vevő modell esetén.

Az MSE paraméter értékei alapján az illesztések jósága kielégítő, főleg annak ismeretében, hogy a csatolt környezetekben öt mérési adatsor együttes illesztése történik meg. Érdemes még megemlíteni, hogy a depolarizáció figyelembe vételével és elhanyagolásával elvégzett illesztések szinte azonos MSE értékeket adtak a vastagabb rétegek esetén, azonban a 10 nm alatti rétegvastagságoknál átlagosan 5%-kal kisebb MSE értékeket eredményezett a depolarizáció figyelembe vétele, amely a mért és illesztett görbék pontosabb átfedését mutatja.

A PLD-s szénrétegek tipikus diszperziós görbéjét mutatja a 14. ábra. Ugyanezen az ábrán a grafit ordinárius sugárra vonatkozó optikai adatait [86], valamint két különböző porozitású grafit réteg törésmutatóját és extinkciós együtthatóját is feltüntettem. A két porózus réteg esetén az optikai függvényeket effektív közeg közelítést alkalmazva (2.1.3 fejezet), grafit és levegő optikai adatainak felhasználásával, a levegő térfogatarányát 25%-os és 50%-os értékekre beállítva határoztam meg. Látható, hogy a PLD-vel előállított szénrétegek diszperziója hasonló a grafitéhoz, azonban kevésbé kompakt a háttérgázban történő leválasztás miatt [87].



14. ábra: A PLD-vel előállított szénrétegek tipikus diszperziós görbéje a grafit és két különböző porozitású grafitréteg optikai adataival összehasonlítva.

A PLD-vel készített szénrétegek grafénhoz hasonló diszperziós tulajdonsága lehetővé tette a kinyert optikai adatok depolarizációra való érzékenységének összehasonlítását a grafén esetében meghatározott adatokkal. Azért, hogy a két kiértékelés eredményeit össze tudjam hasonlítani, kiszámoltam a depolarizációt figyelembe vevő és figyelmen kívül hagyó modellekkel kapott törésmutató és extinkciós együttható értékek különbségét a spektrum minden egyes hullámhosszára, majd ezeket a különbségeket átlagoltam. Az átlagolt eltéréseket mutatja a 15. ábra mind a PLD szénrétegek, mind a grafén rétegek esetén.



15. ábra: A depolarizációt figyelembe vevő és elhanyagoló modellekből számolt törésmutató és extinkciós együttható értékeinek különbsége a szénréteg vastagságának függvényében grafén (üres szimbólumok) és PLD-s szénrétegek esetén (teli szimbólumok).

A 15. ábra alapján látható, hogy amint a szénréteg vastagsága elér egy bizonyos értéket, a kétféle kiértékelés közötti különbségek gyakorlatilag jelentéktelenné válnak. A szénréteg vastagságának csökkentésével azonban, amikor a mért depolarizáció is egyre hangsúlyosabb, az optikai adatok közötti különbségek is nőnek. Ezek az eredmények arra utalnak, hogy a vastag dielektrikum rétegen lévő vékonyrétegek esetén a depolarizáció semmiképpen nem hanyagolható el a vizsgált réteg adott vastagsága alatt.

A PLD-vel előállított szénrétegek optikai tulajdonságai széles skálán mozoghatnak a leválasztás paramétereitől függően [88], így annak érdekében, hogy ezt az eredményt általánosabban is meg lehessen fogalmazni, kiszámoltam, hogy milyen depolarizációs értékek adódnának hasonló mintaszerkezetet feltételezve grafit, illetve levegővel kevert, porózus grafit rétegek esetén (ezek optikai függvényeit már korábban bemutattam a 14. ábrán). Az ehhez elvégzett szimulációk során a hasonló diszperziós tulajdonságú rétegeknél 3°-os szögbizonytalanságot és 4 nm-es sávszélesség paramétert feltételezve számoltam ki az átlagos depolarizáció értéket, a PLD-szénrétegek rétegvastagság értékeinél. A kapott átlagos depolarizációs értékeket a SiO₂ rétegek és a szénrétegek különböző vastagságainál a 16. ábra mutatja.



16. ábra: a) Grafit, b) 25% levegő illetve c) 50% levegő hozzáadásával kapott porózus grafitrétegekre jellemző átlagos depolarizációs értékek a SiO₂ réteg és a szénréteg vastagságának függvényében.

A depolarizációs értékek ábrázolásához egyforma beosztású skálát használtam a három különböző réteg esetén, így a felületek alakjának összehasonlításakor egyértelműen látszik, hogy a grafitnál cseng le leghamarabb a depolarizáció, míg az 50% levegőt tartalmazó rétegnél a leglankásabb a felület – ez az eset hasonlít legjobban PLD-s rétegeknél mért depolarizációs értékekre (10. a) ábra). A látott tendenciák egyszerű magyarázata az, hogy amint a szénréteg extinkciós együtthatója nő, kevesebb fény jut vissza a detektorba a hordozó és a SiO₂ határfelületéről, így a SiO₂ réteg jelenléte miatt felerősödő depolarizáció is kevésbé lesz jelentős.

Ahhoz, hogy számszerűsíteni lehessen azt a rétegvastagság tartományt, amelyben a depolarizációval mindenképp számolni kell, szükséges egy küszöbvastagság érték definiálása. Mivel az irodalomban leggyakrabban ~500 nm-es vastagságú dielektrikum réteget alkalmaznak az interferencia erősítés módszeréhez, ezért az 515 nm-es SiO₂ réteghez tartozó átlagos depolarizációs értékeket gyűjtöttem ki a különböző szénvastagságok esetén; a PLD-s rétegeknél a mért adatok alapján, a grafit, illetve porózus grafit rétegeknél pedig a szimulációkra támaszkodva (17. a) ábra). Ha a küszöbvastagságot annak a rétegvastagságnak feleltetjük meg, amelynél nagyobb vastagságoknál a depolarizáció átlagos értéke 1% alá csökken, akkor a PLD-s szénrétegek esetén ~40 nm-es értéket kapunk, míg ez az érték a porózus grafit rétegeknél 38 nm és 16 nm, 50% és 75%-os széntartalmat feltételezve. A grafitnál kapjuk a legkisebb értéket: itt már 10 nm-es rétegvastagság esetén 1% alá csökken a depolarizáció, azaz ennél nagyobb vastagság esetén nagy valószínűséggel elhanyagolható a depolarizáció figyelembe vétele. Mivel a grafén *n-k* értékei hasonlóak a grafitéhoz, viszont a rétegvastagsága jóval kisebb, ez az eredmény is azt támasztja alá, hogy a grafén esetén a depolarizáció semmiképp nem hanyagolható el.



17. ábra: a) Áltagos depolarizációs értékek a PLD- szénrétegek, a porózus grafitrétegek és kompakt grafitréteg esetén a rétegvastagság függvényében. b) Határvastagságok az átlagos extinkció függvényében.

A 17. a) ábráról leolvasott határvastagságok egy másik reprezentációját mutatja a 17. b) ábra, ahol a vizsgált szénrétegek diszperziójának hasonlósága miatt az extinkciós együttható spektrális átlagával jellemeztem az egyes rétegeket. Ha a határvastagságokat az átlagos extinkció függvényében ábrázoljuk, akkor jól látszik, hogy a növekvő extinkciós értékek a határvastagság csökkenését eredményezik, azaz jelentősebben abszorbeáló réteg esetén már a réteg kisebb vastagsága is elég ahhoz, hogy a depolarizáció hatását elnyomja. Ez a vizsgálat más anyagok esetén hasonlóan elvégezhető, amelynek során meghatározhatóak a depolarizáció fellépését jellemző vastagságértékek. Ami biztosan állítható, az az, hogy az interferencia erősítés módszerének segítségével vizsgált 2D anyagok esetén a depolarizációt minden esetben mérni és kezelni kell.

5.2.4 A fejezethez kapcsolódó téziseim:

T1. Megmutattam, hogy az interferencia erősítés módszerénél alkalmazott vastag dielektrikum réteg a mérés érzékenységének növelése mellett az ellipszométer és a minta tulajdonságaiból fakadó depolarizációt is felerősíti. Az interferencia erősítés módszerének megfelelő mintaszerkezetet hoztam létre SiO₂ rétegek termális növesztésével és szénrétegek PLD-s leválasztásával. E minták segítségével megmutattam, hogy adott küszöbértéknél vastagabb rétegek esetén a réteg abszorpciója elnyomhatja a mért depolarizációt, amely így elhanyagolhatóvá válik. Hasonló diszperziós viselkedést mutató anyagok (grafit és porózus grafit rétegek) esetén szimulációk segítségével meghatároztam azt az extinkciós együtthatótól függő vastagságtartományt, ahol jelentős depolarizáció mérhető [T1].

T2. A depolarizáció figyelembe vételével és elhanyagolásával elvégzett ellipszometriai kiértékelésekkel demonstráltam a depolarizáció hatását a grafén rétegek és PLD-vel készített szén vékonyrétegek optikai tulajdonságaira. Megadtam, hogy különböző rétegvastagságoknál mekkora eltéréseket okoz a depolarizáció elhanyagolása az optikai adatokban. Eredményeimmel bizonyítottam, hogy a 2D anyagok ellipszometriai vizsgálata során az interferencia erősítés módszerének alkalmazásakor a depolarizáció mérése és kezelése alapvető fontosságú [T1].

5.3 ZnO vékonyrétegek ellipszometriai vizsgálata

Ebben a fejezetben az ellipszométer tulajdonságaiból fakadó, és a minta által felerősített depolarizáció után vizsgálataimat kiegészítem a minta tulajdonságai miatt fellépő depolarizációs források elemzésével. ZnO vékonyrétegeken elvégzett kísérletekkel alátámasztva azt mutatom meg, hogy hogyan lehetséges a kvázi-depolarizációs források (amelyek közé a rétegvastagság inhomogenitása, a beesési szög bizonytalansága és a véges sávszélesség tartozik) és a véletlenszerű depolarizáció különválasztása a mérési adatokban, amely szétválasztás lehetőséget adhat az egyszerűen modellezhető kvázi-depolarizáció pontosabb meghatározására, ezzel növelve a kiértékelés pontosságát.

5.3.1 Kvázi-depolarizáció és véletlenszerű depolarizáció együttes megjelenése

A magas hőmérsékleten, nagy impulzusszám mellett készített ZnO vékonyrétegek közül azt választottam a vizsgálatokhoz, amely nagy felületi érdességű, és inhomogén rétegvastagsággal jellemezhető részeket is tartalmaz egy mintán belül. Így a két depolarizációs forrás együttes vizsgálatát olyan területeken mért ellipszometriai spektrumok összehasonlításával tudtam elvégezni, amelyek ugyan a lokális hőmérsékletükben eltérhettek a mintakészítés során a kontaktusok közelében előforduló nagyobb áramsűrűségek miatt, de a PLD-t jellemző egyéb körülmények megegyeztek (gáznyomás, lövésszám, leválasztási geometria).

A 18. ábrán látható képeken a kiválasztott vékonyréteg fényképe látható napfényben felülről és súrlódó beesésnél megvilágítva. Az első kép színes interferencia csíkrendszere a gyorsan változó rétegvastagság jele. Ez alapján látható, hogy a képen bejelölt a) és b) pontokban homogén a réteg, míg a c) és d) pontoknál jelentős vastagságváltozásra számíthatunk a nagy sűrűségben elhelyezkedő színes csíkrendszert megfigyelve. A második képen látható világos részek a nagy felületi érdességű, szóró területekhez tartoznak, ebben az esetben ugyanis az érdes felületeken kiszóródó fény jut nagyobb mennyiségben a detektorba (fényképezőgépbe). Az előző képen bejelölttel megegyező a) és c) pozíciók sima felületen helyezkednek el, míg a b) és d) pozícióknál nagy felületi érdességű és a sima/érdes felületek kombinálásából adódó mind a négy variációs lehetőséghez hozzá tudunk rendelni egy-egy mérési pontot. Ezekben a pontokban elvégezve az ellipszometriai méréseket pontos képet kaphatunk a rétegvastagság-inhomogenitás, illetve a fényszórás mért adatokra gyakorolt hatásáról.

56



18. ábra: A kiválasztott ZnO vékonyréteg fényképe napfénynél felülről és súrlódó beesésű fénynyalábbal megvilágítva. A minta 2 cm × 2 cm-es méretű.

Annak érdekében, hogy a különböző területekhez pontos morfológiai jellemzőket tudjunk társítani, az előzőekben bemutatott 4 pontban SEM képeket vettünk fel a mintákról. Ezeket mutatja be a 19. ábra.



19. ábra: A 18. ábrán bejelölt pozícióknál rögzített SEM képek. A b) és d) pozícióknál a felszín jelentős strukturáltsága figyelhető meg.

A SEM képek alapján a kiválasztott területek közül kettő valóban simának tekinthető, míg a másik két területen kráterszerű struktúrák figyelhetőek meg. Ezek mérettartománya a 100-300 nm illetve a 150-750 nm nagyságrendjébe esik, 200 és 300 nm-hez tartozó eloszlási maximummal (20. ábra). A nagymértékben eltérő felületi morfológia a ZnO réteg eltérő kristályosságára utal az egyes pozíciókban. Az, hogy a szóró tulajdonságú részek az

elektromos kontaktusok közelében vannak, amelyek segítségével a minta rezisztív fűtése megvalósult, egyértelműen mutatja, hogy ezeken a helyeken lokálisan nagyobb áramsűrűségek és ezáltal magasabb hőmérsékletek alakultak ki, mint a minta középső területeit jellemző 600 °C.



20. ábra: A b) és d) SEM képek alapján meghatározott struktúrák méreteloszlását mutató hisztogramok.

A mérési adatok értelmezése előtt áttekintem a depolarizációs forrásokat leíró matematikai formalizmust.

5.3.2 A véletlenszerű depolarizáció különválasztására alkalmazható korrekciós eljárás megadása

Ahogy azt a 2.2.2 fejezetben láttuk, vannak olyan, a dolgozatban kvázi-depolarizációs forrás névvel illetett depolarizációs források, amelyek hatását a kiértékelés során jól lehet modellezni, ha ismerjük a minta, illetve az ellipszométer megfelelő paramétereit. Ebben az esetben az adott depolarizációs forrást jellemző paraméter különböző értékeihez tartozó Müller-mátrixok átlagolásával kapjuk meg a kvázi-depolarizációs forrás hatását is figyelembe vevő Müller-mátrixot ((6)-os képlet). Ezzel szemben a véletlenszerű depolarizációs forrásokról csak kevés információnk van, így a kiértékelés bizonytalanságát növelik. A véletlenszerű depolarizációval jellemezhető minta Müller-mátrixát az (5)-ös képletben adtam meg.

Ha egy összefüggésben szeretnénk kifejezni a kvázi-depolarizáció és véletlenszerű depolarizáció megjelenését, akkor olyan Müller-mátrixra van szükségünk, amely a külön tárgyalt két eset Müller-mátrixának kombinációja. Ilyenkor, ha feltételezhetjük, hogy a véletlenszerű depolarizáció nem változik a kvázi-depolarizációt okozó tulajdonsággal, azaz

például nem változik a mérőfolton belül az inhomogén rétegvastagsággal, akkor külön tudjuk választani a két hatást a következőképpen. Tekintsünk egy inhomogén rétegvastagsággal és emellett egy véletlenszerű depolarizációs forrással is terhelt mintát. Osszuk fel ezt a mintát olyan részterületekre, amelyek már homogén rétegvastagsággal jellemezhetők, viszont a véletlenszerű depolarizációs forrás ezeken a részterületeken is jelen van. Ekkor a részterületeket jellemző Müller-mátrix szétbontható az izotróp reflektáló minta és az ideális depolarizáló elem Müller-mátrixainak súlyozott összegére a (5)-ös képlet szerint. Ezeket a részterületeket leíró Müller-mátrixokat az előforduló vastagságokra felösszegezve és átlagolva a következő mátrixot kapjuk:

$$\overline{M}^{D} = ((\langle R \rangle - 1) \cdot P + 1) \cdot \begin{bmatrix} 1 & -B' \langle N \rangle & 0 & 0 \\ -B' \langle N \rangle & B' & 0 & 0 \\ 0 & 0 & B' \langle C \rangle & B' \langle S \rangle \\ 0 & 0 & -B' \langle S \rangle & B' \langle C \rangle \end{bmatrix}$$
(7)

, ahol *B*' a következő szorzófaktor: $B' = \frac{\langle R \rangle \cdot P}{(\langle R \rangle - 1) \cdot P + 1}$.

Ez a mátrix mind a kvázi-depolarizációs forrást, mind pedig a véletlenszerű depolarizációt egy összefüggésben jellemzi.

Az (5)-ös és (6)-os képletekben korábban szereplő mátrixok összehasonlításakor látható, hogy a csak vastagság-inhomogenitást mutató minta Müller-mátrixának M_{11} eleme 1 (ez minden kvázi-depolarizációs forrás esetén így van), míg a véletlenszerű depolarizációs forrást jellemző, általánosabb leírást adó Müller-mátrixban különbözik 1-től. Arra következtethetünk tehát, hogy véletlenszerű depolarizáció (pl. szórás miatti) az M_{11} mátrixelemmel összefügg. Ennek kísérleti bizonyítékát adják a 21. a) ábrán bemutatott, mért M_{11} Müller-mátrix elemek. Az a), b), c) és d) ábrák spektrumait a 18. ábra megfelelő pozícióinál mértem, 65°-os beesési szögnél. Látható, hogy az a) és c), nem szóró területen mért M_{11} spektrumok az UV tartomány felé megfigyelhető kismértékű csökkenésétől eltekintve jó közelítéssel 1-es értéket adnak, míg a b) és d) pozícióknál 3 eV felett jelentősen eltér 1-től a görbe. A véletlenszerű depolarizációnak -, amely ennél a mintánál a felület strukturáltsága, - tehát a 3 eV feletti spektrális tartományon van jelentős hatása a mért adatokra. A 3-5 eV közötti tartomány hullámhosszban a 248-413 nm-es tartománynak felel meg. A 20. ábrán bemutatott hisztogramok alapján szórást okozó struktúrák mérete is ebbe a tartományba esik.



21. ábra: A) A 65°-os beesési szögnél mért M_{11} Müller-mátrix elemek. B) A 65°-os beesési szögnél mért depolarizációs spektrumok az M_{11} mátrix elemmel történő korrekció előtt (fekete görbék) és után (kék görbék).

Az M_{II} mátrixelemnek tehát kitüntetett szerepe van a véletlenszerű depolarizáció esetén. A (7) mátrixban a piros körrel jelölt M_{II} mátrixelem éppen azzal a *B*' faktorral egyezik meg, amely a 0-tól és 1-től eltérő mátrixelemek mindegyikében szorzótényezőként szerepel. Így az M_{II} elemmel elosztva minden mátrixelemet, és ezeket a korrigált mátrixelemeket behelyettesítve a depolarizáció (4)-es képlettel megadott definíciójába, ki tudjuk zárni azt a depolarizációt, amely nem a vastagság inhomogenitásából adódik. A korrigált depolarizáció ezek alapján:

$$D_{korr} = 1 - \sqrt{\left(\frac{M_{01}^{D}}{M_{11}^{D}}\right)^{2} + \left(\frac{M_{22}^{D}}{M_{11}^{D}}\right)^{2} + \left(\frac{M_{23}^{D}}{M_{11}^{D}}\right)^{2}} = 1 - \sqrt{\frac{M_{01}^{D} + M_{22}^{D} + M_{23}^{D}}{M_{11}^{D}}^{2}}$$

A mért és a korrigált depolarizációt mutatja a 21. B) ábra. Mielőtt rátérek a korrekció hatására, vizsgáljuk meg a mért depolarizációs spektrumokat. A ZnO tiltottsáv-szélessége 3,3 eV [89], így a réteg ennél kisebb fotonenergiákon átlátszó, felette viszont tömbanyagként viselkedik a behatolási mélységnél nagyobb vastagságú rétegek esetén (4 eV-nál a behatolási mélység ~60 nm). Ez azt jelenti, hogy a rétegvastagság inhomogenitása, ami csak abban az esetben okoz depolarizációt, ha a réteg aljáról visszaverődő sugarak eljutnak a detektorba, 3,3 eV felett nem jelentkezik. Ez jól látszik a 21. B) ábra c) és d) spektrumain. A 3,3 eV alatti tartományon megfigyelhetőek a vastagság-inhomogenitás okozta depolarizációra jellemző

periodikus struktúrák, amelyek maximális értéke ennél a mintánál az 50%-ot is eléri a c) mérési pozícióban.

A 21. B) ábra kék görbéi mutatják a depolarizáció értékeit az M_{11} mátrixelemmel elvégzett korrekció után. Látható, hogy a korrigált depolarizáció közel 0 értékű azon a spektrális tartományon, ahol a vastagság-inhomogenitás hatása nem látszik a réteg abszorpciója miatt, tehát a szórás miatti depolarizációt ezzel a korrekcióval le tudjuk választani a depolarizációs spektrumról. A ZnO tiltottsáv-szélessége és a szórócentrumok mérete folytán ennél a mintánál elkülönülnek azok a spektrális tartományok, amelyben a vastagság inhomogenitása, illetve amelyben a szórás hatása jelentős. Ha azonban átfedés van a két depolarizációs forrás jellemző spektrális tartományában, akkor ennek a korrekciós eljárásnak még nagyobb jelentősége lehet, mivel a kvázi-depolarizációs csúcsok amplitúdóját csak a korrigált depolarizációs spektrum fogja helyesen visszaadni. Ezt támasztotta alá egy csoport [90], akik publikációjukban az általam javasolt módszert szóró tulajdonságú polimer rétegek esetén alkalmazták; itt a szórás és a vastagság-inhomogenitás miatti depolarizációs struktúrák együtt vannak jelen egy szélesebb spektrális tartományon. Ebben az esetben a szórás okozta depolarizáció leválasztása után meghatározott mintatulajdonságok figyelembe vételével az optikai adatsorok a mért adatok közvetlen átszámolásával is nagy pontossággal megkaphatóak voltak. Ez a korrekciós eljárás a fejezet legfontosabb eredménye.

5.3.3 Az ellipszometriai spektrumok kiértékelése

Az ellipszometriai adatsorok kiértékelése előtt fontos megjegyezni, hogy a Müllermátrix elemek M_{II} -gyel való leosztása csak a depolarizáció értékében eredményezhet változást, a Ψ és Δ értékek változatlanok maradnak. A Ψ -re és Δ -ra korábban megadott definíciók ((2) és (3) kifejezések) alapján egyszerűen belátható, hogy a korrigált értékek megegyeznek a korrigálatlanokkal.

$$\Psi_{korr} = \frac{1}{2} \cdot \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{\left(\frac{M_{22}}{M_{11}}\right)^2 + \left(\frac{M_{23}}{M_{11}}\right)^2}}{\frac{M_{01}}{M_{11}}} \right) = \frac{1}{2} \cdot \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{M_{22}^2 + M_{23}^2}}{M_{01}} \right) = \Psi$$

$$\Delta_{korr} = \tan^{-1} \left(\frac{\frac{M_{23}}{M_{11}}}{\frac{M_{22}}{M_{11}}} \right) = \tan^{-1} \left(\frac{M_{23}}{M_{22}} \right) = \Delta$$

A korábban bemutatott négy mérési pontban rögzített Ψ és Δ spektrumokat mutatja a 22. ábra. Már a kiértékelés elvégzése előtt, pusztán a görbék alakjából számos információt nyerhetünk a vizsgált rétegről. A mért Ψ és Δ adatsorokon is megfigyelhető a spektrum egyes tartományainak eltérő viselkedése. A 3,3 eV-nál kisebb fotonenergiákon megfigyelhető oszcilláció egyértelmű bizonyítéka a vékonyréteg jelenlétének, ugyanis a réteg aljáról és tetejéről visszaverődő sugarak interferenciája okozza a periodikus struktúrákat. A csúcsok távolságából a rétegvastagságra is következtethetünk: minél vastagabb a réteg, annál több fotonenergia-értéknél teljesülhet a konstruktív interferencia feltétele, így annál több oszcillációs maximumot látunk. A modellalkotás előtt tehát már tudhatjuk miden előzetes ismeret nélkül is, hogy a mintánk tartalmaz egy olyan félvezetőréteget, amelynek tiltottsávszélessége 3,3 eV-nál van, ez a réteg eltérő vastagságú az egyes pozícióknál, és az a) pozícióban a legvékonyabb, míg a b) pozícióban a legvastagabb. Az optikai adatok és a pontos rétegvastagságok meghatározásához azonban elengedhetetlen a modell felépítése.



22. ábra: A mért és az illesztésből adódó Ψ és Δ spektrumok a vizsgált minta négy különböző pozíciójában.

A ZnO vékonyrétegek kiértékeléséhez használt modellben a szilícium hordozón két réteget vettem figyelembe a ZnO réteg és a felületi érdesség leírására. A hordozó optikai viselkedését a [26] közlemény adataival írtam le, míg a ZnO vékonyréteg esetén oszcillátormodellt alkalmaztam. Az érdesség réteget a ZnO és levegő 1:1 arányú összetételéből alkotott effektív közeg közelítéssel definiált réteg írta le (2.1.3 fejezet). A ZnO optikai viselkedését, és ezáltal a mért spektrumok alakját az abszorpciós él határozza meg. A ZnO meredek abszorpciós élének alakja jól közelíthető a Psemi-M0 nevű oszcillátorral, amelyet a 2.1.3 fejezetben részletesen is bemutattam, és amelynek alkalmazhatóságát a ZnO rétegekre már más csoportok is bizonyították [91-93]. A Psemi-M0 oszcillátor tehát az abszorpciós él felfutását írta le a modellben, emellett a látható és az infravörös tartományban is szükség volt egy kismértékű abszorpció bevezetésére a mért adatok leírásához, amit egy Drude- és egy Lorentz-oszcillátor segítségével vettem figyelembe.

A depolarizáció leírása az utolsó fontos pont a modell kapcsán. Az előző fejezetben láttuk, hogy a beesési szög bizonytalansága fókuszált nyaláb alkalmazásakor, illetve a véges sávszélesség hatása minden esetben jelen van az ellipszometriai mérés során. Az azonban, hogy mekkora hozzájárulással szerepelnek a depolarizációs spektrumban, a minta tulajdonságaitól is függ. A 23. A) ábra a) és b), homogén vastagságú területeken mért depolarizációs spektrumai nem mutatnak jelentős depolarizációt, így a fejezet alapjául szolgáló publikációban [T2] látható kiértékelésben nem szerepel a szögbizonytalanság és a sávszélesség. Mivel a ZnO rétegnél a vastagság-inhomogenitás a fő depolarizációs forrás, a depolarizációs spektrum alakját és fő jellegzetességeit már így is jól lehetett reprodukálni. Az előző fejezet eredményei alapján azonban az illesztéseket olyan modellt használva is elvégeztem, ahol a vastagság-inhomogenitás paraméter szerepelt illesztési paraméterként, míg a szögbizonytalanság és a sávszélesség paraméter értékeit az előző fejezettel megegyezően 3°os és 4 nm-es értékkel vettem figyelembe. Számszerűsítve az értékeket, ennek a két további paraméternek a figyelembe vétele a rétegvastagság értékében átlagosan 0,3%, míg törésmutató esetén 0,0003, az extinkciós együtthatónál pedig 0,0012 eltérést okoz, így ennél a mintánál nincs jelentős hatásuk. A tapasztalt eltérések olyan mértékűek, amelyeknél a szénrétegek esetén is elhanyagolhatónak tekintettem a depolarizáció hatását (ld. 15. ábra).

Az így elvégzett illesztések 3,0 és 10,6 közötti MSE értékeket adtak (6. táblázat). Ezek az értékek, valamint a 22. ábra grafikonjai is az illesztés helyességét támasztják alá. További ellenőrzési lehetőséget biztosít az, ha a kiválasztott mérési pontok környezetében elvégzett mérések alapján megrajzoljuk a mérési pontok környezetének vastagságtérképét. A vastagságtérképek és a mérőfolt méretének ismeretében meg tudjuk határozni a mérőfoltba eső területhez tartozó legkisebb és legnagyobb vastagságokat, amelyből becslést adhatunk a vastagság-inhomogenitás paraméter értékére. Esetünkben a vastagság-inhomogenitással

jellemezhető c) és d) pontban elvégzett mérések kiértékelésekor 4,0% és 4,1%-os érték adódott a vastagság-inhomogenitás paraméterre. A mérőfolton belüli vastagságváltozás a vastagságtérképek alapján 38,6 nm a 787,3 nm-es központi vastagságú területen, míg 69,5 nm az 1730,4 nm-es területen. Ezek 4,9%-nak és 4,0%-nak felelnek meg (6. táblázat).

Terület	<i>a)</i>	<i>b</i>)	<i>c)</i>	<i>d</i>)
Vastagság (nm)	136,4	2323,3	787,3	1730,4
	(0,5)	(26,0)	(3,7)	(12,9)
MSE	3,0	10,6	5,4	9,1
Vastagságváltozás a mérőfolton belül (nm)	5,5	6,9	38,6	69,5

6. táblázat: A ZnO rétegek különböző területein mért ellipszometriai adatsorok kiértékeléséből kapott vastagság értékek a szoftver által megadott bizonytalansággal, az MSE paraméter és a mérőfolton belüli vastagságváltozás értékei.



23. ábra: A) A korrekció után kapott depolarizációs spektrumok és az illesztett görbék. B) Az illesztésből adódó törésmutató és extinkciós együttható értékek a vizsgált minta négy különböző pozíciójában.

A 23. B) ábra alapján jól látható, hogy a szóró területeken a törésmutató minden esetben kisebb, mint a sima felszínen mért adatok. A törésmutató maximális értékének csökkenése mellett a diszperziós görbék alakja is kismértékben megváltozik. Az egyes területeken megfigyelhető jelentős felületi strukturáltság jól láthatóan a kristályszemcsék

méretének megnövekedése folytán alakult ki (vö. 19. ábra). Így tehát a törésmutató csökkenése a kristályszemcsék méretének növekedése folytán figyelhető meg, amely tendencia összhangban van más csoportok megfigyeléseivel [94].

5.3.4 A fejezethez kapcsolódó tézisem:

T3. Elsőként adtam meg a kvázi-depolarizációs források és a véletlenszerű depolarizációs források együttes leírását lehetővé tevő Müller-mátrixot. Megmutattam, hogy a Müller-mátrix megfelelő elemével a mért adatsorokon elvégzett korrekció lehetőséget ad arra, hogy a depolarizációs spektrumban különválasszuk a véletlenszerű és a kvázi-depolarizációs források járulékát. Az elméleti leírás mellett szilícium szeleten lévő ZnO rétegeken mért kísérleti adatokkal is alátámasztottam a korrekciós eljárás alkalmazhatóságát [T2].

5.4 Peptid vékonyrétegek ellipszometriai vizsgálata

Az ellipszométer és a minta egyes tulajdonságai következtében fellépő depolarizáció hatásainak bemutatása után ebben a fejezetben egy újabb mintatulajdonság, a szigetesen elhelyezkedő réteg miatti depolarizációt vizsgáltam. Ehhez Si hordozóra leválasztott különböző peptid rétegek ellipszometriai vizsgálatát végeztem el. Az alkalmazott peptideket és a mintakészítés lépéseit a 4.1 fejezetben mutattam be.

5.4.1 A peptid rétegekre alkalmazott ellipszometriai modellek

A peptid rétegek ellipszometriai kiértékelése előtt a Si hordozó viselkedését vizsgáltam meg. A mintakészítés során a Si lapok először hidrogén-fluorid vizes oldatába lettek mártva, hogy a felületükön lévő natív oxid réteg vastagsága minél kisebb legyen. A HF-ban történő kezelés után két kontroll mintát ellipszométerrel megmérve azt tapasztaltam, hogy a mért adatok illeszkedése 0.913 nm-es (p-típusú Si lap) és 1.064 nm-es oxid réteget (n-típusú Si lap) feltételezve adta a legjobb eredményt. Si felület HF híg oldatában (4%) történő maratása esetén a felületi feldurvulása nem jelentős [95]. A felépített modellben ezek alapján a Si hordozón (optikai adatok a [26] közlemény alapján) oxidréteg jelenlétét tételeztem fel, amelynek vastagságát konstans 1 nm-es értékkel vettem figyelembe. Ezen az oxidréteggel bevont Si hordozón helyezkedett el a peptid réteg. A peptid rétegek optikai viselkedésének leírására három különböző modellt alkalmaztam, amelyek legfontosabb tulajdonságait veszem sorra a következőkben a p-típusú Si lapokra leválasztott peptidekhez kötődő eredményeimmel illusztrálva.

5.4.1.1 Átlátszó réteg

Az első modell alapfeltételezése az volt, hogy a peptid rétegek homogén és összefüggő vékonyréteget alkotnak a hordozó felszínén, továbbá, hogy a vizsgált fotonenergiatartományon átlátszóak. Ehhez a törésmutató diszperzióját a Sellmeier-féle diszperziós modellel írtam le (2.3.1 fejezet).

Az átlátszó réteg modellt használva a mért és illesztett Ψ és Δ adatok szemmel láthatóan sem fedik egymást egyes spektrális tartományokon (24. a) ábra), ezzel összhangban az MSE értékek is azt mutatták, hogy az illesztés jósága nem kielégítő (7 Táblázat 1. része). A modellből számolt adatok eltérése a mért adatoktól mindenképp arra utal, hogy a modellrendszer nem adja vissza a tényleges mintára jellemző szerkezeti és/vagy optikai tulajdonságokat. Ennek egy magyarázata lehetne a biológiai mintákra gyakran jellemző anizotróp viselkedés. A felületre merőlegesen elhelyezkedő fehérjeláncok optikai anizotrópiája például a [96] referenciában kerül tárgyalásra. Az általunk alkalmazott peptidek mindössze 12 aminosavat tartalmaznak, így a láncos szerkezet kialakulását kizárhatjuk, ezzel pedig az anizotróp viselkedést is. A rétegek ellipszometriai leírásának pontosabbá tétele érdekében két további lehetőséget vettem figyelembe: második modellemben a peptid réteg optikai adatait változtattam meg kis mértékben ("abszorbeáló réteg modell"), míg a harmadik modell esetén a réteg szerkezetének megváltoztatásával ("szigetes réteg modell") egészítettem ki az első modellt.



24. ábra: A P1 peptid esetén kapott illesztési eredmények az a) átlátszó réteg, b) abszorbeáló réteg és c) szigetes réteg modellt használva. Az átlátszó réteg modellnél az illesztett görbék 1,24 és 3 eV között láthatóan nem írják le a mért adatsorokat. Ezzel szemben az abszorbeáló és a szigetes réteg modell látszólag nagyon hasonló illesztett görbéket eredményez.

Minta	n @ 532 nm	vastagság (nm)	MSE	n @ 532 nm	k @ 532 nm	vastagság (nm)	MSE	n @ 532 nm	fedettség (%)	MSE	effektív vastagság (nm)
D1	1.78	4.2 (0.8)	26	1.370	0.100	60(04)	10	1.52	30.9	10	57(25)
P1	(0.22)	4.2 (0.8)	(14)	(0.039)	(0.053)	(5)	(5)	(0.10)	(7.1)	(5)	5.8 (1.2)
D2	1.66	50(02)	44	1.402	0.182		10	1.65	25.7	15	
<i>F2</i>	P2 (0.03)	5.0 (0.2) (12)	(12)	(0.004)	(0.048)	6.4 (0.4)	(3)	(0.10)	(2.4)	(5)	5.8 (1.3)
ה 2	1.61	0.4(1.2)	41	1.317	0.091	12 ((2 2)	13	1.54	44.7	17	10 ((1 2))
<i>P3</i>	(0.04)	9.4 (1.2)	(3)	(0.022)	(0.012)	13.6 (2.3)	(3)	(0.02)	(3.6)	(1)	2.8 (1.5)
	1.71		13	1.315	0.065		5 (1)	1.66	22.2	ϵ (2)	
P1-B	(0.08)	2.6 (1.0)	(4)	(0.080)	(0.025)	3.8(0.9) $3(1)$	(0.12)	(7.4)	0(2)	2.8 (1.3)	
	1.70		28	1.289	0.078		8 (D)	1.63	36.7	11	65(12)
РЭ-В	(0.11)	5.8 (0.4) (((9)	(0.102)	(0.020)	9.8 (5.2)	8 (2) 6 (2)	(0.12)	(3.6)	(5)	5.7 (0, ()
	1.63		19	1.398	0.079			1.56	36.0	7(1)	
Г U4	(0.02)	5.1 (0.5)	(1)	(0.021)	(0.005)	0.3 (0.8)	0(2)	(0.02)	(3.3)	/(1)	5.7 (0.0)
Modell	ll átlátszó réteg				abszorbe	áló réteg			szigetes réteg		

7. táblázat: A három különböző modellhez tartozó illesztési eredmények.

5.4.1.2 Abszorbeáló réteg

A réteg optikai viselkedésének kismértékű megváltoztatását ebben a modellben egy gyenge abszorpciót leíró Gauss-oszcillátor bevezetésével értem el. Az ebből a modellből számolt illesztett görbék sokkal jobban átfednek a mért adatokkal (24. b) ábra), az MSE értékek pedig átlagosan az átlátszó modellnél kapott értékek harmadára estek vissza (7. táblázat 2. szakasza). Ha pusztán az illesztés jóságát jellemző MSE paraméterre támaszkodnánk a kiértékelés során, akkor ezt a modellt már el is fogadhatnánk, mint a minta helyes reprezentációját. Szükséges azonban megjegyezni, hogy a később elvégzett, független vizsgálatok és a depolarizációs spektrumok analízise alapján látni fogjuk, hogy ez a modell nem helyes. Amiért mégis fontosnak tartottam bemutatni az ebből kinyert eredményeket, az az, hogy hangsúlyozzam, hogy az ellipszometriai kiértékelés vezethet helytelen eredményre, így nagyon fontos a minél több adat rögzítése akár az ellipszométerrel (pl. depolarizáció mérése), akár független mintakarakterizálási módszerek bevonásával (pl. AFM vagy abszorpciómérés).

5.4.1.3 Szigetes réteg

A harmadik modellnél ismét az első modellben használt Sellmeier-féle diszperziós összefüggéssel definiáltam a peptid rétegek optikai viselkedését, azaz átlátszó rétegeket tételeztem fel; viszont elvetettem az eddigiekben alkalmazott feltevést, miszerint a réteg homogén és összefüggő bevonatot alkot a hordozó felületén, és a réteget szigetes szerkezettel vettem figyelembe. Ennél a modellnél a réteg nem fedi teljesen a hordozót, így a fény egy része a hordozó felületéről verődik vissza, míg másik része a réteggel bevont területről. Ez – ahogy az 2.2 fejezetben bemutattam – gyakorlatilag tekinthető a vastagság-inhomogenitással jellemezhető rétegek határesetének, ami a matematikai leírásban azt jelenti, hogy két különböző mintarészhez tartozó Müller-mátrix megfelelően súlyozott átlagolásával kapjuk a mintát ténylegesen leíró Müller-mátrixot [49], ahol a súlyozás a fedettségi arány szerint történik. A modellben tehát a fedettségi arányt is illesztési paraméterként tudjuk definiálni, így a kiértékelés elvégzésével erről is információt nyerünk (ld. 7. táblázat harmadik szakasza). Az illesztés nagyon hasonló MSE értékkel jellemezhető, mint az abszorbeáló réteget feltételező modell esetén, és a mért és illesztett görbék is átfednek (24. c) ábra).

5.4.1.4 A peptid réteg leírására alkotott modellek összehasonlítása

Azt már láttuk, hogy a három modell eltérő feltételezéseken alapul, az illesztések jóságát tekintve viszont csak az átlátszó réteg modell esetén látunk jelentős eltérést, az abszorbeáló és a szigetesen elhelyezkedő rétegnél nagyon hasonló illesztést lehetett elérni. A modellek összehasonlításakor azonban az illesztés jósága mellett fontos a modellekből kapott vastagságértékek, illetve optikai függvények összevetése. Mivel a szigetesen elhelyezkedő réteg esetén a rétegvastagság önmagában nem fogja jellemezni a réteget alkotó anyag mennyiségét, ezért bevezettem az effektív rétegvastagságot, ami a rétegvastagság és a fedettségi arány szorzata. Homogén és folytonos rétegeknél a fedettség 100%, így az első két modellnél az effektív vastagság megegyezik a rétegvastagsággal. Ezeket az értékeket is feltüntettem a 7. táblázatban. A 25. ábrán az ellipszometriával meghatározott effektív rétegvastagságok az AFM képek analíziséből adódó rétegvastagságokkal együtt szerepelnek. Az AFM vizsgálatokat egy későbbi alfejezetben ismertetem.



25. ábra: A peptid rétegek effektív vastagsága az átlátszó réteget (fekete négyzet), az abszorbeáló réteget (piros körlap), és a szigetesen elhelyezkedő réteget (kék háromszög) feltételező modellekből, valamint az AFM képek alapján (zöld négyzet).

Annak ellenére, hogy a különböző modellek nagyon különböző rétegtulajdonságokon alapulnak, az egyes peptidek szilícium felülethez való kötődési tulajdonságuk közötti különbségeket mindegyik jellemzi. Ami még fontosabb, hogy ezek az értékek az AFM-mel meghatározott vastagságokkal is jó egyezést mutatnak. A három modellből kinyert vastagságértékek további vizsgálatánál feltűnhet, hogy szisztematikusan az abszorbeáló réteg modell adja a legnagyobb vastagság értékeket, míg az átlátszó, folytonos réteg a legkisebbeket. Ez azzal magyarázható, hogy vékonyrétegek esetén (amelyek vastagsága az 5-10 nm-es határnál kisebb) a rétegvastagság és a törésmutató korrelált lehet, így optikai úthosszat tudjuk nagy pontossággal meghatározni tulajdonképpen az az ellipszométerrel a tényleges vastagság és törésmutató helyett. Mivel az egyes modelleknél a réteg optikai tulajdonságai különböző függvényekkel vannak definiálva, és az eredményül adódó törésmutatók az abszorbeáló rétegnél a legkisebbek és a folytonos, átlátszó rétegnél a legnagyobbak, így $n \cdot d$ állandó voltából adódóan szükségszerűen fordított tendenciát fogunk látni a rétegvastagságokban.

Korábban láttuk, hogy az abszorbeáló réteg modell és a szigetesen elhelyezkedő, átlátszó réteget feltételező modellek alkalmazásánál nagyon hasonló az illesztett görbék alakja. Emellett az effektív vastagságértékek is hasonlóak annak ellenére, hogy a modellek mind a réteg optikai viselkedését tekintve, mind pedig szerkezetet vizsgálva nagyon különböző alapokon nyugszanak. Alaposabban megvizsgálva az ezen két modellben definiált rétegek törésmutatóját és extinkciós együtthatóját (26. ábra) jól látszik, hogy az abszorbeáló

70

modellnél bevezetett gyenge abszorpció miatt a törésmutató anomális diszperziót mutat az 1,24 eV és 3,5 eV-os tartományon, és átlagos értéke 1,3 körüli. Ezzel szemben a szigetesen elhelyezkedő réteg az alkalmazott Sellmeier-formula szerint átlátszó (k=0), így a törésmutató diszperziója is normális, átlagos értéke pedig 1,5-1,6 között mozog. Tehát az optikai függvényeket tekintve nagyon jelentős eltérések mutatkoznak a két modell között (a bemutatott eredmények a P3 peptiden mért adatsorok kiértékeléséből adódtak).



26. ábra: A P3 peptid réteget jellemző törésmutató és extinkciós együttható az abszorbeáló réteg modellben (folytonos vonal) és a szigetes réteg modellben (szaggatott vonal).

További különbségek látszanak a két modell által jósolt depolarizációs spektrumokban. Mivel az abszorbeáló réteg modellben a peptid réteg definíció szerint homogén és folytonos bevonatot képez a szilícium hordozó felületén, így a réteg tulajdonságai alapján nem jelenhet meg depolarizáció. Ha az ellipszométer tulajdonságai miatti depolarizációs forrásokat tekintjük, akkor szimulációk alapján megállapítható, hogy sem a nyaláb divergenciája (párhuzamos nyalábbal történő mérések esetén kisebb, mint 0,1°), sem a 4 nm-es sávszélesség paraméter nem okoz jelentős depolarizációt. A 0,1°-os szögbizonytalanság és a 4 nm-es sávszélesség esetén a depolarizáció átlagos értéke 0,0001% és 0,012% alatt marad a P3 peptid réteg abszorbeáló modellből nyert vastagságát és optikai tulajdonságait feltételező szimuláció alapján. Ezzel szemben a szigetesen elhelyezkedő rétegnél megnövekedő depolarizációra számíthatunk, mivel két különböző mintaszerkezetről visszaverődő fénynyaláb összegződik a detektorban. A 27. ábrán a két modell alapján (abszorbeáló és szigetesen elhelyezkedő réteg modellek) a P3 peptid réteg tulajdonságaival számolt depolarizációs spektrumok, és ugyanezen a mintán 2 különböző pontban mért depolarizációs spektrumok láthatóak. Ha a számolt depolarizációs spektrumokat összehasonlítjuk a mért adatsorokkal, akkor látható, hogy a mért görbék alakjukat tekintve visszaadják a szigetesen elhelyezkedő réteget feltételező modellből számolt görbét, azonban az értékek kisebbek, és adott minta különböző pontjaiban is igen különböző depolarizációt mérhetünk. Mivel a mért depolarizációs görbék nem adnak 100%-os bizonyítékot a szigetesen elhelyezkedő réteg modell helyességére, így további mintakarakterizálási technikákat is alkalmaztam a rétegek még alaposabb vizsgálatához.



27. ábra: Az abszorbeáló réteg modell és a szigetesen elhelyezkedő réteg modell alapján számolt depolarizációs spektrumok a P3 peptid réteg jellemzőit feltételezve, valamint ugyanezen P3 réteg két pontjában mért depolarizációs spektrumok.

5.4.2 Abszorbancia mérések

Az alkalmazott modellekben nagyon eltérőek a peptidek optikai tulajdonságai. Annak érdekében, hogy az abszorbeáló és az átlátszó réteget feltételező modellek közül egyértelműen el tudjuk dönteni, hogy melyik írja le helyesen az alkalmazott peptidek optikai viselkedését, megmértük a peptid oldatok abszorbancia spektrumát. A mérés során a 20 μ M/dm³ koncentrációjú peptid oldatokat 1 cm hosszú küvettában helyeztük a 2,5-6,5 eV-os tartományban működő, UNICAM UV4 spektrofotométerbe. A mért abszorbancia spektrumok a 28. a) ábrán láthatóak.


28. ábra: a) A mért abszorbancia értékek. b) Az abszorbancia értékekből számolt extinkciós együtthatók az ellipszometriai méréseknek megfelelő fotonenergia-tartományon.

Ezek az eredmények közvetlenül még nem vethetők össze az ellipszometriai modellekből meghatározható extinkciós együttható értékekkel; ehhez további megfontolásokra van szükség. Az extinkciós együttható, amit az ellipszométeres mérésből meg tudunk határozni, a szilícium felületen megkötött és kiszáradt peptid rétegre vonatkozik. Így a küvetta 1 cm-es hosszát, ami az abszorbancia méréseket jellemzi, nem tudjuk megfeleltetni a peptidek vastagságának, ugyanis itt a peptidek oldatban szerepelnek. Tehát elsőként azt a vastagságot kell meghatároznunk, amit kiszáradás után egységnyi felületen alkotna az 1 cm-es vastag küvettában elhelyezkedő peptid oldat. Ez a térfogat ($V=m\cdot d_{pept}$), a tömeg (*m*) és a sűrűség (ρ) összefüggése alapján:

 $d_{pept} = \frac{m}{A \cdot \rho}$, ahol az oldott anyag tömegét a következő összefüggés alapján határozhatjuk meg:

 $m = n \cdot M = c \cdot V_{oldat} \cdot M = c \cdot d_{oldat} \cdot A \cdot M$, ahol *c* a peptid oldat koncentrációja (*c* = 20 μ M/dm³), d_{oldat} a küvetta vastagságával egyezik meg, *A* a küvetta megvilágított felülete, *M* pedig a peptidek moláris tömege (1256 g/mol az együttműködő partner adatai alapján).

A két összefüggésből *d_{pept}* esetén kifejezhető:

$$d_{pept} = \frac{c \cdot d_{oldat} \cdot M}{\rho}$$
, ahol a peptidek sűrűségét $\rho = 1,54$ g/cm³ értékkel vettem figyelembe

a [97] közlemény alapján.

Ezeket a számolásokat elvégezve a küvettában lévő oldat kiszáradása után 163 nm-es vastagságú réteget alkotna a peptid. Az abszorbancia eredmények extinkciós együtthatóra történő átszámolásakor tehát ezt a rétegvastagságot kell figyelembe vennünk.

A transzmisszió (*T*) és az abszorbancia (*A*) között fennálló reláció, valamint a Beer– Lambert-törvény felhasználásával a következő összefüggéshez jutunk [98]:

$$T = 10^{-A} = \frac{I_T}{I_0} = \frac{I_0 \cdot e^{-\alpha d_{pept}}}{I_0} = e^{-\frac{4\pi k}{\lambda} d_{pept}}, \text{ ahol } I_T \text{ az átmenő intenzitás, } I_0 \text{ a beeső}$$

intenzitás, α az abszorpciós együttható, d_{pept} a peptid réteg vastagsága, λ a hullámhossz, k pedig az extinkciós együttható. Az ily módon meghatározott extinkciós együtthatókat mutatja a 28. b) ábra a fotonenergia függvényében.

Meg kell jegyeznünk, hogy a bemutatott számolás csak közelítő értéket ad az extinkciós együttható értékére, így mindössze arra lehet használni, hogy az extinkciós együttható spektrumok esetleges struktúráit feltárjuk; az ellipszometriai modellezésnél referenciaként nem alkalmasak. Azonban már ez az egyszerű közelítés is bizonyítja, hogy az abszorbeáló réteget feltételező modellben 3 eV környékén megjelenő, 0,08-as maximális értékű extinkciós csúcs biztosan nem felel meg a peptidek tényleges optikai viselkedésének. A P2 peptid esetén megfigyelhető kismértékű extinkció növekedés 4,5 eV-nál a csak ebben a peptidben megtalálható triptofánhoz köthető.

5.4.3 AFM vizsgálatok

Az ellipszometriai vizsgálatok kiegészítése és alátámasztása érdekében a peptid rétegekről AFM képeket is rögzítettünk a 4.2.2.3 fejezetben leírtaknak megfelelően. A 29. ábrán az AFM-mel meghatározott topográfia (A, B, C és D) és fázisképek (E, F, G és H) láthatók rendre a P1, P2, P3 és PC4 peptidekre.



29. ábra: AFM-mel meghatározott topográfia (A, B, C és D), és fázisképek (E, F, G és H) rendre a P1, P2, P3 és PC4 peptidekre. A topográfiás képek lehetővé tették a rétegvastagság és fedettség meghatározását, míg a fázisképek a különböző vastagsággal jellemezhető területek eltérő anyagi minőségét támasztják alá. A színskála szélső értékei a topográfia képeknél 0 és 20 nm, míg a fázisképeknél 0 és 5°. A fehér méretjelzéshez tartozó távolság 5 μm.

Kvantitatív analízis elvégzése nélkül is számos információt nyerhetünk a 29. ábra alapján. Az E-H képek alapján a nagyobb magasságú területek és a hordozó anyagi minősége élesen elkülönül, mutatva, hogy a peptid tényleg szigetesen helyezkedik el, ami alátámasztja az ellipszometriai modellezés helyességét. Az is látható, hogy a szigetek mérete és magassága eltérő.

Az AFM képekhez számszerű adatokat társítva a topográfiás adatok alapján magasságeloszlásokat tudunk számolni. A 30. ábra a P1 peptid rétegre vonatkozó magasságeloszlást mutatja. Látható, hogy a réteg nem jellemezhető egyetlen magasság értékkel, hanem széles eloszlást mutatnak a magasság értékek.



30. ábra: AFM-mel meghatározott magasságeloszlás a P1 minta esetén.

A széles magasságeloszlás egyrészt arra utalhat, hogy az egyes szigetek nem egyforma magasságúak, másrészt pedig az egyes szigeteken belül is számolnunk kell a magasság változásaival. A központi magasságok és a képek alapján meghatározott fedettség értékek felhasználásával az effektív vastagságok ebben az esetben is kiszámolhatóak (8. táblázat).

Minta	effektív vastagság (nm)	fedettség (%)
<i>P1</i>	8,2 (0,8)	33,5
P2	3,5 (0,6)	13,1
P3	12,0 (1,0)	70,2
Р1-В	3,3 (0,5)	18,7
РЗ-В	6,6 (0,6)	37,4
PC4	5,3 (0,4)	28,6
Kontroll minta	0,74 (0,07)	

8. táblázat: Az AFM képek alapján meghatározott effektív vastagságok és fedettség értékek.

A fedettségi adatokat közös grafikonon ábrázolva az ellipszometriai kiértékelésből kapott adatokkal (31. ábra) látható, hogy az egyes peptidekhez tartozó fedettségi értékek a két

módszer esetén hasonló tendenciát mutatnak, azonban a P2 és P3 mintáknál jelentős eltérés mutatkozik a fedettségi adatokban.



31. ábra: Az AFM alapján (zöld négyzet) és a szigetes réteget feltételező ellipszometriai modellből származó fedettség értékek.

Az AFM-mel és az ellipszometriai vizsgálatokból nyert adatok összehasonlításánál mindenképp érdemes megjegyezni, hogy a két módszerrel a minta más nagyságrendbe eső területei vizsgálhatók. A legtöbb AFM kép 20×20 μm²-es területről lett felvéve a jó felbontás érdekében, míg az ellipszométer – fókuszáló optika alkalmazása nélkül – egyszerre néhány mm²-es területet világít meg. Emiatt az ellipszométerrel kapott értékek reprezentatívabbnak tekinthetők. Azonban nem feledkezhetünk meg róla, hogy míg az AFM képek közvetlenül megadják a fedettség és a magasság értékeket, addig ezekről az adatokról az ellipszometriai kiértékelésből csak modellezés útján kaphatunk információt. Az ellipszometriai modellben a szigetesen elhelyezkedő réteg magasságeloszlása egy egységugrás függvény, míg a valóságban ezek a szigetek változó magasságúak, így ezt a mintatulajdonságot csak az ellipszometriai modell további finomításával lehetne pontosan visszaadni.

5.4.4 A modellek látszólagos ekvivalenciájának diszkussziója

Bár az abszorbancia mérések és az AFM vizsgálatok egyértelműen alátámasztják a szigetesen elhelyezkedő réteg modell helyességét az abszorbeáló réteggel szemben, az ellipszometriai modellezés szempontjából érdekes megvizsgálni, hogy miért adhat nagyon hasonló illesztést ez a két modell. Ehhez szimulációt készítettem a P3 peptid optikai függvényeit felhasználva 44%-os felületi fedettséggel; azaz kiszámoltam az ellipszometriai spektrumait a szilícium hordozóból, az azon elhelyezkedő 1 nm-es SiO₂ rétegből, illetve a szigetes peptid rétegből álló mintának. Az így kapott adatsort az abszorbeáló réteg modellel

illesztettem. Az MSE hasonló a P3 mintán közvetlenül mért adatok abszorbeáló réteg modellel történő kiértékeléséhez (MSE ~ 14), míg a kapott optikai függvények is közel megegyező diszperziót mutatnak (32. ábra). Fontos hangsúlyozni, hogy az illesztendő Ψ , Δ adatsorok szimulációja során a peptid réteget átlátszónak tételeztem fel, tehát az illesztés eredményéül adódó látszólagos abszorpciót a részleges fedettség okozhatja.



32. ábra: A mért és a szigetesen elhelyezkedő réteget feltételező modell alapján szimulált Ψ és Δ adatsorok abszorbeáló réteg modellel történő illesztéséből kapott optikai függvények.

Ennek szemléletes magyarázatát kaphatjuk akkor, ha figyelembe vesszük, hogy a réteg abszorpciója az ellipszometriai spektrumok éles struktúráinak "elkenődését" okozza. A 33. a) és b) ábrákon a fekete görbe 100 nm-es átlátszó réteggel bevont Si hordozó ellipszometriai spektrumát mutatja. Ha a réteg optikai adatait leíró függvényhez hozzáveszünk egy széles Gauss-alakú abszorpciós sávot és az abszorpciós tag amplitúdóját növeljük, akkor a Ψ spektrum maximuma egyre kisebb értékű lesz, elkenődik az éles struktúra (33. a) ábra). Ha az abszorpciót elvetjük, és feltételezzük, hogy a réteg szigetesen helyezkedik el, akkor a réteggel bevont és a réteget nem tartalmazó részek átlagolása okoz hasonló torzítást. A fenti, átlátszó réteggel bevont Si mintánál, ha a fedettséget kezdjük csökkenteni a szimulációban, akkor a csúcs hasonló amplitúdó csökkenését tapasztaljuk (33. b) ábra).



33. ábra: 100 nm-es átlátszó réteggel bevont Si hordozó ellipszometriai spektrumai a) különböző mértékű abszorpció bevezetése, illetve b) az átlátszó réteg különböző fedettsége esetén.

Ezt a torzulást lehet kvázi-abszorpcióként értelmezni a modellezés során, amely folytán a kiértékelésből kapott eredmények nem fogják a minta tényleges tulajdonságait visszaadni még akkor sem, ha egyébként a mért és a számolt spektrumok illeszkedése kielégítő.

Láttuk korábban, hogy a szigetesen elhelyezkedő rétegnél jelentős depolarizáció megjelenésére számíthatunk az ellipszometriai modell alapján (27. ábra). Ugyanakkor a mért depolarizáció, bár alakjában megegyezik a modellből számolttal, kisebb értékűnek adódott. Az AFM képek egyértelműen mutatták, hogy ezeknek a szigeteknek sem a laterális mérete, sem a magassága nem jellemezhető egyetlen értékkel, hanem egy-egy eloszlással írhatók le. A magasságértékek pedig nemcsak szigetről szigetre változhatnak, hanem az egyes szigeteken belül is. Annak érdekében, hogy a mért és számolt depolarizációs spektrumok eltérését magyarázni tudjam, a szigetek méret- és magasságeloszlásának pontosabb figyelembe vételére kidolgoztam egy csatolt modellt, és szimulációkat végeztem két különböző szigetalakot feltételezve. Ehhez a két különböző vastagságeloszlást modelleztem a következő lépéseken keresztül. Mindkét eloszlás esetén 4 különböző vastagságú területre bontottam a modellezett szigetet és definiáltam, hogy az egyes területekhez tartozó vastagságok milyen arányban álljanak a sziget tetejét jellemző központi vastagsággal, amely később illesztési paraméterként szerepelt. Emellett a részek területarányát is rögzítettem, így elég volt a központi vastagságú rész területét változtatni az illesztés során. Eközben a többi terület is változott a beállított arányoknak megfelelően. Összefoglalva tehát a minta felületét 5 alrészre bontottam, ebből 4 írta le a különböző vastagságú peptid rétegeket, amelyeknél ugyanazokat

az optikai függvényeket adtam meg, de a vastagságot eltérő értékűre állítottam; míg az ötödik területrész az, ahol nincs jelen a peptid bevonat. A 4, peptid réteget leíró rész vastagságarányát és területarányát csatolt paraméternek állítottam be az illesztésben; ez tette lehetővé, hogy ugyanannyi illesztési paraméter szerepeljen, mint az alapértelmezett szigetes réteg esetén, ahol a vastagságeloszlást egy egységugrás-függvény definiálja. Az alapértelmezett szigetes modellben tehát a réteg vastagsága és fedettségi aránya szerepelnek illesztési paraméterként a réteg optikai viselkedését leíró Sellmeier-paraméterek mellett, míg a bonyolultabb magasságeloszlások beállítása esetén a központi rész vastagsága és területaránya illesztési paraméter, a többi részhez tartozó vastagságok és területek pedig ehhez lettek csatolva. Két magasságeloszlást, amelyek a P3-B peptid illesztéséből származnak, mutat a 34. a) ábra. Az így megalkotott szigetalakokhoz tartozó modellekből számolt törésmutatók és az alapértelmezett, ugrásfüggvénnyel definiált szigetalakhoz tartozó törésmutatók eltéréseit a 34. b) ábrán látjuk. A különböző eloszlásokhoz tartozó depolarizációs spektrumokat pedig a 34. c) ábra mutatja.



34. ábra: a) A szigetek vastagságeloszlása a modellben. b) A két beállított eloszlást tartalmazó modellekből számolt törésmutató értékek és az alapértelmezett eloszlás törésmutatóinak különbsége. c) A három vastagságeloszláshoz tartozó depolarizációs spektrumok a különböző peptidek esetén.

A bemutatott eredmények alapján a peptid rétegek törésmutatójában 5%-nál kisebb változást eredményezett a szigetalakok megváltoztatása. Azaz az alapértelmezett, a szigeteken belüli magasságváltozásokat elhanyagoló modellből kapott eredmények megbízhatósága nagyjából ezzel az értékkel adható meg. Az optikai adatok mellett a depolarizációs görbékre is hatással van a szigetek magasságeloszlása: ha elmozdulunk a valóságot kevéssé visszaadó ugrásfüggvénytől a minta tényleges tulajdonságait jobban leíró magasságeloszlások felé,

akkor a depolarizáció kismértékű csökkenését figyelhetjük meg. A különböző peptid rétegekre számolt depolarizációs görbék összehasonlításával az is nyilvánvalóvá válik, hogy mind a rétegek vastagsága, mind pedig a fedettségi arányuk jelentősen befolyásolja a kapott depolarizációs spektrumokat. Mivel a rétegek nem képeznek homogén bevonatot, és a kialakuló szigetek mérete és vastagságeloszlása is változik, így a minta több pontjában szükséges elvégezni az ellipszometriai méréseket ahhoz, hogy egy átfogó képet kapjunk a peptid rétegek viselkedéséről.

A bemutatott eredmények alapján tehát egyértelműen látható, hogy a peptid rétegek szigeteket alkotnak a szilícium felületén. A szigetes réteg létjogosultságának bizonyítása után a megalkotott modellt arra használtam, hogy a különböző peptidek p- és n-típusú szilíciumfelületekhez való kötődési tulajdonságát kísérletileg bizonyítsam. A vizsgálatainkhoz használt peptidek elméleti tanulmányok alapján úgy lettek megalkotva, hogy egyesek közülük a p-típusú (P1, P1-B, P3, P3-B, PC4), míg mások az n-típusú Si felületekhez (is) kötődjenek (P1, P1-B, P2) [99]. Az elméletileg kimutatott különbségek kísérleti ellenőrzése mellett azt is sikerült kimutatni a rétegvastagságok analíziséből, hogy a bevonat több rétegben tartalmazza a molekulákat [T3].

5.4.5 A fejezethez kapcsolódó téziseim:

T4. A mért depolarizációs spektrumok figyelembevételével megmutattam, hogy a merítéses eljárással készült, rövidláncú peptidekből felépülő rétegek szigetesen helyezkednek el a Si hordozó felszínén. Bizonyítottam, hogy a szigetes fedettséget feltételező ellipszometriai modell amellett, hogy az ellipszometriai spektrumokat is jól reprodukálja, a depolarizációs spektrumok leírására is képes a rétegszerkezet, illetve a vastagság eloszlások pontosabb figyelembevételével. A szigetes réteget feltételező modell alapján bizonyítottam a peptid rétegek többréteges szerveződését, amely eredményeimet AFM vizsgálatokkal is alátámasztottam [T3, T4].

T5. A peptid rétegek ellipszometriai és depolarizációs spektrumának vizsgálata során megmutattam, hogy a mért ellipszometriai spektrumok az abszorbeáló réteg modell és a szigetesen elhelyezkedő réteget leíró modell segítségével látszólag ekvivalens módon illeszthetők. Számításokkal támasztottam alá, hogy ez a látszólagos ekvivalencia arra vezethető vissza, hogy a szigetes réteg konfiguráció kvázi-abszorpcióként jelenhet meg a modellezés során [T4].

6. Magyar nyelvű összefoglalás

A spektroszkópiai ellipszometria egy roncsolásmentes optikai vizsgálati módszer, amelynél a fény polarizációs állapotának a mintáról való visszaverődés során bekövetkező változásából kapunk információt a minta egyes tulajdonságairól. Általános esetben feltételezzük, hogy a minta elhagyása után a fény tiszta polarizációs állapotú marad, azonban vannak olyan – a mérőeszköz, illetve a minta egyes tulajdonságaihoz kötődő – esetek, amikor ez nem teljesül. Ha a fény polarizációfoka a tiszta polarizációs állapotot jellemző 1-es értékről lecsökken, akkor depolarizáció fellépéséről beszélhetünk. A depolarizáció, miközben leronthatja a mérés pontosságát, kiegészítő információkkal is szolgálhat a minta tulajdonságairól, amelyeket pusztán az ellipszometriai szögek analíziséből (Ψ és Δ) nem kapnánk meg. A depolarizált nyalábot, illetve a depolarizációs forrásokat leíró matematikai eszköztár (Stokes-vektor és Müller-mátrix) már régóta rendelkezésre állt, a depolarizációs effektusokat figyelembe vevő ellipszometriai mérésekre azonban csak a 90-es években nyílt lehetőség a forgó kompenzátoros spektroszkópiai készülékek megjelenésével. Néhány publikációban és ellipszometriai monográfiában találkozhatunk a depolarizáció egyes aspektusainak tárgyalásával, azonban a legtöbb közleményben elhanyagolják a depolarizáció ellipszometriai mérések kiértékelésére gyakorolt hatásait. Ezért a dolgozatomban a depolarizációs források áttekintése és rendszerezése mellett annak vizsgálatát tűztem ki célul, hogy a különböző alkalmazásokban előforduló minták esetén a depolarizáció milyen hatással van a mért adatok kiértékelésére. Célom volt továbbá, hogy eljárásokat adjak a depolarizáció megfelelő kezelésére.

Ehhez elsőként grafén minták és szén vékonyrétegek ellipszometriai mérését és kiértékelését végeztem el. Mind a grafén, mind pedig a szén vékonyrétegek vastag SiO₂ réteggel bevont szilícium hordozón helyezkedtek el. Ez a mintaszerkezet széles körben alkalmazott abszorbeáló vékonyrétegek ellipszometriai vizsgálatánál, ugyanis lehetőséget biztosít az interferencia erősítés módszerének alkalmazására, amellyel az ellipszometria a vékonyréteg tulajdonságaira érzékenyebbé tehető. Megmutattam azonban, hogy ilyen esetekben nemcsak a vékonyréteg hatása erősödik fel a spektrumokban, hanem a depolarizációs források jelentősége is megnő. Vizsgálataim során a fókuszált nyalábbal végzett mérés következtében fellépő beesési szög bizonytalanság, és a spektrográf véges sávszélessége volt az a két depolarizációs forrás, amelyek figyelembe vételével a mért depolarizációs spektrumok jól reprodukálhatóak voltak. Megmutattam, hogy ezeknek a

depolarizációs forrásoknak az elhanyagolása az egyrétegű grafén rétegvastagságával azonos mértékű eltérést okoz a kiértékelés során kapott vastagságértékekben, amely így az optikai adatok nagymértékű pontatlanságát is okozza a grafén esetén. Annak érdekében, hogy ezt a hatást ellipszometriában legtöbbször vizsgált vékonyrétegekre az jellemző vastagságtartományokban is vizsgálni tudjam, PLD technikával szénrétegeket készítettem vastag SiO₂ réteggel bevont szilícium hordozókra. Ezzel a mintasorral demonstráltam, hogy ha a szénréteg vastagsága meghalad egy bizonyos küszöbértéket, akkor a vastag SiO₂ segédréteg jelenléte miatt felerősített depolarizáció elhanyagolhatóvá válik a szénréteg abszorpciója folytán. A grafén és szénrétegek kiértékelését elvégeztem a depolarizációt figyelembe vevő és elhanyagoló modellekkel is, és megadtam az optikai adatok eltéréseit az egyes vastagságtartományokban. Hasonló diszperziós viselkedést mutató anyagok esetén (grafit és porózus grafit) szimulációs eredményekre támaszkodva megadtam azokat a vastagságtartományokat, amelyekbe eső vékonyrétegek ellipszometriai vizsgálata esetén a depolarizációt mindenképp figyelembe kell venni a méréseknél és a modellalkotásnál.

Az eredményeimet bemutató fejezet második részében cink-oxid vékonyrétegek ellipszometriai analízisét mutattam be. Ezeket a rétegeket szintén PLD módszerrel készítettem fűtött szilícium hordozót alkalmazva. A leválasztási körülmények következtében a rétegek tartalmaztak inhomogén rétegvastagsággal, illetve szóró tulajdonságú felületi struktúrákkal jellemezhető részeket is. Méréseimet négy különböző mintapozícióban végeztem el, amelyek i) homogén rétegyastagságú és sima felületű, ii) inhomogén rétegyastagságú és sima felületű, iii) homogén rétegvastagságú és szóró tulajdonságú, illetve iv) inhomogén rétegvastagságú és szóró tulajdonságú területekhez tartoztak. Mind az inhomogén rétegyastagság, mind pedig a szórás depolarizációs forrás lehet, azonban hatásuk és kezelésük nagymértékben eltér. A rétegyastagság-inhomogenitás úgynevezett kvázi-depolarizációt eredményez (azaz a nyalábot alkotó egyes sugarak polarizációs állapota térben ugyan eltér, viszont jól nyomon követhető a változásuk, és így a depolarizáció mértéke is), ezzel szemben a szóró tulajdonságú struktúrákról visszaverődő nyaláb polarizációs állapota véletlenszerűen fog megváltozni. A korábban bemutatott négy mintapozícióban elvégzett mérésekkel lehetőségem volt a rétegvastagság-inhomogenitás és a szórás hatásának elkülönítésére és vizsgálatára a depolarizációs spektrumban. A kvázi-depolarizációs forrásokat leíró, és a véletlenszerű depolarizációt jellemző Müller-mátrixokat korábban kidolgozták, azonban olyan Müllermátrixot még nem alkalmaztak, amely ezt a két hatást együttesen képes kezelni. Dolgozatomban én ennek a kombinált Müller-mátrixnak a leírását adtam meg. Megmutattam,

hogy a Müller-mátrix adott eleme csak a véletlenszerű depolarizációtól függ, így ezzel az elemmel korrigálva a kombinált Müller-mátrix elemeit megkaphatjuk azt a Müller-mátrixot, amely már csak a kvázi-depolarizáció hatását tartalmazza. Ez a korrekció lehetőséget ad a kvázi-depolarizációs forrás pontosabb leírására, és a kiértékelés is kisebb bizonytalansággal végezhető el. Az elméleti leírás mellett ezeket a megállapításokat kísérleti eredményekkel is igazoltam.

Az utolsó részben peptid rétegek ellipszometriai analízisét végeztem el. Ezen rétegek alkalmazási területein nagy jelentősége van a rétegek struktúrájának és a hordozóhoz való kötődési tulajdonságainak. Megmutattam, hogy az ellipszometria mérésből mindkét tulajdonságról kaphatunk információt, amennyiben a depolarizációt is figyelembe vesszük a kiértékelés során. Vizsgálataim során három különböző ellipszometriai modell alkalmazhatóságát és eredményeit hasonlítottam össze, ezek név szerint a i) homogén és átlátszó réteg modell, ii) homogén és abszorbeáló réteg modell, és iii) szigetesen elhelyezkedő és átlátszó réteget feltételező modell. A depolarizációs viselkedés analízisével bizonvítottam, hogy legpontosabban a harmadik modell írja le a rétegek tényleges tulajdonságait. A szigetes elhelyezkedést később atomi erő mikroszkópos vizsgálatok is alátámasztották. A modellek eredményeinek összehasonlításakor megmutattam, hogy az abszorbeáló réteg modell és a szigetesen elhelyezkedő réteget feltételező modellek látszólagos ekvivalenciája (azaz a nagyon hasonló illesztési eredmények és rétegvastagság értékek) abból ered, hogy ha a réteg nem fedi tökéletesen a hordozót, akkor a mért spektrum nagyon hasonlóan torzul, mint a réteg abszorpciója esetén. Ebből az következik, hogy a szigetesen elhelyezkedő réteggel fedett hordozón mért ellipszometriai spektrumok egy abszorbeáló réteget feltételező modellel is jól leírhatóak lesznek, pedig ebben az esetben a bevezetett abszorpció fizikailag helytelen eredményre vezet. Ez az eredmény a peptid rétegek pontos kiértékeléséhez elengedhetetlen. A szigetesen elhelyezkedő réteg modell alapján elvégeztem különböző összetételű peptid rétegek ellipszometriai kiértékelését és megállapítottam, hogy a vizsgált peptidek jobban kötődnek a p-típusú szilíciumhoz, mint az n-típusúhoz, és a szigetes struktúra mellett arra is fény derült, hogy a peptidek a szilícium felületén többréteges szerveződést mutatnak.

7. Angol nyelvű összefoglalás

Spectroscopic ellipsometry is a non-destructive and accurate tool for measuring the optical and the structural properties of thin layer systems. The method is based on the determination of the polarization change of light upon its reflection from the investigated sample. In most cases during the ellipsometric analysis it is supposed that the light is in a well-defined polarization state. However, there are certain sample- or ellipsometer-related properties, which deteriorate the degree of polarization of light, i. e. depolarize the beam. Such depolarization on one hand can cause inaccuracies in the deduced optical properties and thickness values, but on the other hand it can provide additional information about the sample properties. In this thesis my aim was, besides giving an overview about the properties of the different depolarization sources, to demonstrate their effect on the measured data and on the evaluation of the ellipsometric spectra and to provide methods for their proper handling.

For this purpose, I performed ellipsometric investigations on different sample series which were chosen to fulfill two criteria, namely to represent the wide application range of ellipsometry and to demonstrate as many depolarization sources as possible. First, I performed measurements on graphene and thin carbon layers, which were transferred and deposited onto thick SiO₂ layers, respectively. This sample configuration is favorable for ellipsometric measurements of thin absorbing layers, since it enables the application of the interference enhancement technique. However, I demonstrated, that in such circumstances not only the sensitivity of the measurements is enhanced but also the depolarization caused by the angular spread of the focused beam and by the finite bandwidth of the ellipsometer. I proved that in the case of graphene layers, the neglect of depolarization leads to a thickness error comparable with the thickness of single layer graphene causing also a notable difference in the deduced optical properties. Applying the same sample structure, I produced thin layers of carbon with different thicknesses using PLD technique. I demonstrated with this sample series that for layers having larger thickness than a given threshold value the absorption of the layer can diminish the depolarization. Based on the results of evaluation of the graphene and the PLD carbon layers – both taking into account depolarization and neglecting it – I provided the differences caused by the depolarization effects in the optical data. For materials having similar dispersion behavior (graphite, and differently porous graphite) I determined the thickness ranges where the depolarization can not be neglected in the ellipsometric modeling.

In the second part of the results section I presented my results related to ZnO thin films, which were deposited onto heated Si substrates. These samples contained areas with inhomogeneous layer thickness, and areas with structured surfaces where strong scattering could be observed. I performed measurements at four different sample positions which were i) smooth and homogeneous in thickness, ii) smooth but inhomogeneous, iii) structured but homogeneous, and finally iv) structured and inhomogeneous. Both inhomogeneous layer thickness and scattering are depolarization sources, but they are different: the thickness inhomogeneity is quasi-depolarization while scattering is random. The Mueller-matrices of the sample with inhomogeneous layer thickness and the sample which randomly depolarizes light were already elaborated. In my thesis I expressed the combined Mueller-matrix which is capable of describing both the quasi-depolarization and the random depolarization. I showed that by correcting the measured data with a given element of the combined Mueller-matrix the contributions of the random depolarization sources and the quasi-depolarization can be separated. Since the corrected depolarization spectrum contains only the quasi-depolarization, the quasi-depolarization source can be identified and characterized more accurately. As such, the measured datasets can be evaluated with less uncertainty. Beside the theoretical description, I proved these findings and the correction method experimentally as well.

The final section contained my results achieved on peptide samples. The structure of peptides and their binding affinity have an important role in their future applications. I showed that ellipsometry can provide information on both features, if depolarization character of the samples is thoroughly analyzed. Three models were tested for evaluating the peptide layers, namely the transparent layer approach assuming a homogeneous layer with Sellmeier dispersion, the absorbing layer approach assuming again a homogenous layer with a slight absorption, and the discontinuous layer approach which deals with a Sellmeier-type transparent layer having island-like structure. With the help of depolarization it can be shown that from the applied models the last one can describe the actual sample properties the most accurately. The island-like structure of the layers was supported also by atomic force microscopic images. After the comparison of the different models I explained the seeming equivalence – both in the fitting quality and the deduced thickness values – of the absorbing layer approach and the discontinuous layer approach. According to simulation results the layer discontinuity can cause similar distortion in the ellipsometric spectra as the absorption of the layer. As such, the data of the discontinuous layer can be described with an absorbing layer model as well, although the introduced absorption is not physically correct. This result is

very important for the accurate evaluation of these peptide layers. By applying these findings the ellipsometric evaluation of peptide layers were performed. I showed that the investigated peptides bind better to p-type silicon and they form an island-like layer in a multilayer assembly.

8. Saját publikációk

8.1 Tézispontokhoz kötődő publikációk

[T1] **Z. Pápa**, J. Csontos, T. Smausz, Z. Toth, J. Budai. Spectroscopic ellipsometric investigation of graphene and thin carbon films from the point of view of depolarization effects, Applied Surface Science (2016) nyomtatásban

[T2] **Z. Pápa**, J. Budai, I. Hanyecz, J. Csontos, Z. Toth. Depolarization correction method for ellipsometric measurements of large grain size zinc-oxide films, Thin Solid Films 571 (2014) 562-566.

[T3] Z. Pápa*, S. K. Ramakrishnan*, M. Martin, T. Cloitre, L. Zimányi, J. Márquez,
J. Budai, Z. Tóth, C. Gergely. Interactions at the Peptide/Silicon Surfaces: Evidence of
Peptide Multilayer Assembly, Langmuir 32 (28) (2016) 7250-7258. (* egyenlő hozzájárulás)

[T4] **Z. Pápa**, S. K. Ramakrishnan, M. Martin, T. Cloitre, L. Zimányi, Z. Tóth, C. Gergely, J. Budai. Ellipsometric study of peptide layers - island-like character, depolarization and quasi-absorption, Applied Surface Science (2017) nyomtatásban

8.2 Egyéb publikációk

[S1] **Z. Pápa**, J. Budai, B. Farkas, Z. Toth. Investigation of surface roughness on etched glass surfaces, Thin Solid Films 519 (9) (2011) 2903-2906.

[S2] Sz. Szilasi, J. Budai, **Z. Pápa**, R. Huszank, Z. Tóth, I. Rajta. Refractive index depth profile and its relaxation in polydimethylsiloxane (PDMS) due to proton irradiation, Materials Chemistry and Physics 131 (1-2) (2011) 370-374.

[S3] Z. Toth, I. Hanyecz, A. Gárdián, J. Budai, J. Csontos, **Z. Pápa**, M. Füle. Ellipsometric analysis of silicon surfaces textured by ns and sub-ps KrF laser pulses, Thin Solid Films 571 (P3) (2014) 631-636.

[S4] D. Fejes, **Z. Pápa**, E. Kecsenovity, B. Réti, Z. Toth, K. Hernadi. Super growth of vertically aligned carbon nanotubes on pulsed laser deposited catalytic thin films, Applied Physics A 118 (3) (2015) 855-861.

[S5] J. Csontos, **Z. Pápa**, A. Gárdián, M. Füle, J. Budai, Z. Toth. Spectroscopic ellipsometric and Raman spectroscopic investigations of pulsed laser treated glassy carbon surfaces, Applied Surface Science 336 (2015) 343-348.

[S6] V. M. Aroutiounian, V. M. Arakelyan, G. E. Shahnazaryan, M. S. Aleksanyan, K. Hernadi, Z. Nemeth, P. Berki, **Z. Pápa**, Z. Toth, L. Forro. The ethanol sensors made from α-

 Fe_2O_3 decorated with multiwall carbon nanotubes, Advances in Nano Research 3 (1) (2015) 1-11.

[S7] E. Kecsenovity, B. Endrődi, **Z. Pápa**, K. Hernádi, K. Rajeshwar, C. Janáky. Decoration of ultra-long carbon nanotubes with Cu₂O nanocrystals: a hybrid platform for enhanced photoelectrochemical CO₂ reduction, Journal of Materials Chemistry A 4 (8) (2016) 3139-3147.

[S8] J. Csontos, Z. Toth, **Z. Pápa**, J. Budai, B. Kiss, A. Börzsönyi, M. Füle. Periodic structure formation and surface morphology evolution of glassy carbon surfaces applying 35-fs–200-ps laser pulses, Applied Physics A 122 (6) (2016) 1-9.

[S9] J. Csontos, Z. Tóth, **Z. Pápa**, B. Gábor, M. Füle, B. Gilicze, J. Budai. Ultrafast insitu null-ellipsometry for studying pulsed laser—Silicon surface interactions, Applied Surface Science (2016) nyomtatásban

[S10] P. Rácz*, **Z. Pápa***, I. Márton, J. Budai, P. Wróbel, T. Stefaniuk, C. Prietl, J. R. Krenn, P. Dombi. Measurement of Nanoplasmonic Field Enhancement with Ultrafast Photoemission, Nano Letters 17 (2) (2017) 1181-1186. (* egyenlő hozzájárulás)

[S11] J.-M. Yi, D. Hou, H. Kollmann, V. Smirnov, **Z. Pápa**, P. Dombi, M. Silies, C. Lienau. Probing Coherent Surface Plasmon Polariton Propagation Using Ultrabroadband Spectral Interferometry, ACS Photonics 4 (2) (2017) 347-354.

9. Köszönetnyilvánítás

Aki kutatói pályán van, az jól tudja, hogy egy cikk megjelenéséhez, egy pályázati ciklus sikeres lezárásához, vagy éppen egy doktori dolgozat megszületéséhez sok-sok ember közös munkája szükséges.

Én elsőként dr. Budai Juditnak, témavezetőmnek szeretnék köszönetet mondani. Ő invitált 2009-ben, mint az oktatóm, hogy csatlakozzam az ellipszometriai kutatócsoporthoz. Azóta sok témán, témaváltáson, konferencián vagyunk túl, és azt kétség nélkül állíthatom, hogy jó döntés volt a közös munka elkezdése.

Köszönettel tartozom dr. Tóth Zsoltnak, aki Judit mellett vállalta a témavezetésemet. Nagyon sok lehetőséget és támogatást kaptam tőle, amelyek hozzájárultak a szakmai fejlődésemhez.

Közvetlen kollégáimmal mindig jól tudtunk együtt dolgozni, sok ötletet, segítséget, inspirációt kaptam mindnyájuktól. A dolgozat alapjául szolgáló publikációkban részt vevő társszerzőimet szeretném név szerint is kiemelni: témavezetőim mellett Csontos János, dr. Hanyecz István, dr. Zimányi László, Sathish Kumar Ramakrishnan, dr. Marta Martin, dr. Thierry Cloitre, Jessica Márquez, dr. Gergely Csilla és dr. Smausz Kolumbán Tomi Ferenc.

Szeretnék köszönetet mondani az Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék mindenkori vezetésének a kísérleti eszközök használatáért, valamint a Fizikai Intézet munkatársainak, hogy támogató légkörben dolgozhattam. Hálával tartozom dr. Hernádi Klárának az egyetemi alkalmazásom lehetőségének megteremtéséért. Szeretném továbbá megköszönni dr. Dombi Péternek, közvetlen felettesemnek az ELI-ALPS kutatóintézetben, hogy a dolgozatírás időszakában maximális támogatását élvezhettem.

Végül hálával tartozom a családomnak és barátaimnak, mert nélkülük most nem lehetnék itt.

10. Irodalomjegyzék

[1] S. Zollner. Spectroscopic Ellipsometry for Inline Process Control in the Semiconductor Industry, fejezet a M. Losurdo és K. Hingerl által szerkesztett Ellipsometry at the Nanoscale c. könyvben, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2013)

[2] D. E. Aspnes. Spectroscopic ellipsometry – Past, present, and future, Thin Solid Films 571 (2014) 334-344.

[3] P. Drude. Über die Gesetze der Reflexion und Brechung des Lichtes an der Grenze absorbirender Krystalle, Annalen der Physik und Chemie 32 (1887) 584.

[4] P. Drude. Bestimmung der optischen Constanten der Metalle, Annalen der Physik und Chemie 38 (1890) 481.

[5] H. Fujiwara. Spectroscopic Ellipsometry, Principles and Applications, John Wiley Sons Inc., New York (2007)

[6] E. A. Irene. Applications of spectroscopic ellipsometry to microelectronics, Thin Solid Films 233 (1993) 96-111.

[7] H. G. Tompkins, J. A. Sellers, and C. Tracy. An inorganic anti-reflective coating for use in photolithography, Journal of Applied Physics 73 (1993) 3932-3938.

[8] H. Arwin. Ellipsometry on thin organic layers of biological interest: characterization and applications, Thin Solid Films 377-378 (2000) 48-56.

[9] K. Hinrichs, K.-J. Eichhorn (Editors). Ellipsometry of Functional Organic Surfaces and Films, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2014)

[10] M. Schubert. Polarization-dependent optical parameters of arbitrarily anisotropic homogeneous layered systems, Physical Review B 53 (1996) 4265-4274.

[11] C. Chen, I. An, R. W. Collins. Multichannel Mueller Matrix Ellipsometry for Simultaneous Real-Time Measurement of Bulk Isotropic and Surface Anisotropic Complex Dielectric Functions of Semiconductors, Physical Review Letters 90 (2003) 217402 1-4.

[12] J. W. Weber, V. E. Calado, M. C. M. van de Sanden. Optical constants of graphene measured by spectroscopic ellipsometry, Applied Physics Letters 97 (2010) 091904 1-3.

[13] C. Yim, M. O'Brien, N. McEvoy, S. Winters, I. Mirza, J. G. Lunney, and G. S. Duesberg. Investigation of the optical properties of MoS₂ thin films using spectroscopic ellipsometry, Applied Physics Letters 104, (2014) 103114 1-5.

[14] M. Losurdo, M. M. Giangregorio, P. Capezzuto, and G. Bruno. Ellipsometry as a Real-Time Optical Tool for Monitoring and Understanding Graphene Growth on Metals, Journal Physical Chemistry C 115 (2011) 21804–21812.

[15] T. Mori, D. E. Aspnes. Comparison of the capabilities of rotating-analyzer and rotatingcompensator ellipsometers by measurements on a single system, Thin Solid Films 455-456 (2004) 33-38.

[16] R. W. Collins and J. Koh. Dual rotating-compensator multichannel ellipsometer: instrument design for real-time Mueller matrix spectroscopy of surfaces and films, Journal of the Optical Society of America A 16 (8) (1999) 1997-2006.

[17] J. Opsal, J. Fantona J. Chen, J. Leng, L. Wei, C. Uhrich, M. Senko, C. Zaiser, D.E. Aspnes. Broadband spectral operation of a rotating-compensator ellipsometer, Thin Solid Films 313–314 (1998) 58–61.

[18] G. E: Jellison Jr. Data analysis for spectroscopic ellipsometry, Thin Solid Films 234 (1993) 416-422.

[19] J. Lee, P. I. Rovira, I. An and R. W. Collins. Rotating-compensator multichannel ellipsometry: Applications for real time Stokes vector spectroscopy of thin film growth, Review of Scientific Instruments, 69 (4) (1998) 1800-1810.

[20] B. D. Johs, C. M. Herzinger. Spectroscopic rotating compensator ellipsometer system with pseudo-achromatic retarder system, <u>https://www.google.com/patents/US6822738</u>

[21] D.E. Aspnes. The Accurate Determination of Optical Properties by Ellipsometry, fejezet az E. D. Palik által szerkesztett Handbook of Optical Constants of Solids vol. I. c. könyvben, Academic Press, Amsterdam (1985) 89–112.

[22] J. A. Woollam, B. Johs, C. M. Herzinger, J. Hilfiker, R. Synowicki, C. L. Bungay. Overview of variable-angle spectroscopic ellipsometry (VASE): I. Basic theory and typical applications, Spie Proceedings CR72 (1999) 3-28.

[23] D. Das and A. Samanta. Quantum size effects on the optical properties of nc-Si QDs embedded in an a-SiOx matrix synthesized by spontaneous plasma processing, Physical Chemistry Chemical Physics, 17, (2015) 5063-5071.

[24] J. A. Woollam. Guide to Using WVASE32, J. A. Woollam Co., Inc. (2010)

[25] G. E. Jellison. Examination of thin SiO2 films on Si using spectroscopic polarization modulation ellipsometry, Journal of Applied Physics, 69 (1991) 7627-7634.

[26] 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, Journal of Applied Physics 83 (1998) 3323-3336.

[27] Y.C. Liu, J.H. Hsieh, S.K. Tung. Extraction of optical constants of zinc oxide thin films by ellipsometry with various models, Thin Solid Films 510 (2006) 32-38.

[28] J. D. Jackson. Klasszikus elektrodinamika, Typotex kiadó, Budapest (2010)

[29] D. V. Likhachev, N. Malkova and L. Poslavsky. Quantitative characterization and modeling of sub-bandgap absorption features in thin oxide films from spectroscopic ellipsometry data, AIMS Materials Science 2 (4) (2015) 356-368.

[30] B. Johs, C.M. Herzinger, J. H. Dinan, A. Cornfeld, J.D. Benson. Development of a parametric optical constant model for $Hg_{1-x}Cd_xTe$ for control of composition by spectroscopic ellipsometry during MBE growth, Thin Solid Films 313 (1998) 137-142.

[31] P. Petrik. Parameterization of the dielectric function of semiconductor nanocrystals, Physica B: Condensed Matter 453 (2014) 2-7.

[32] D. E. Aspnes. Optical properties of thin films, Thin Solid Films 89 (1982) 249-262.

[33] P. Petrik, L. P. Biró, M. Fried, T. Lohner, R. Berger, C. Schneider, J. Gyulai, H. Ryssel. Comparative study of surface roughness measured on polysilicon using spectroscopic ellipsometry and atomic force microscopy, Thin Solid Films 315 (1998) 186-191.

[34] C. M. Herzinger, H. Yao, P.G. Synder, F.G. Celii, Y.-C. Kao, B. Johs, and J.A. Woollam Determination of AlAs optical constants by variable angle spectroscopic ellipsometry and an multisample analysis, Journal of Applied Physics 77 (1995) 4677-4687.

[35] K. Järrendahl, H. Arwin. Multiple sample analysis of spectroscopic ellipsometry data of semi-transparent films, Thin Solid Films 313–314 (1998), 114–118.

[36] W. A. McGahan, B. Johs, J. A. Woollam. Techniques for ellipsometric measurement of the thickness and optical constants of thin absorbing films, Thin Solid Films 234 (1993) 443-446.

[37] J. N. Hilfiker, N. Singh, T. Tiwald, D. Convey, S. M. Smith, J. H. Baker, H. G. Tompkins. Survey of methods to characterize thin absorbing films with Spectroscopic Ellipsometry Thin Solid Films 516 (2008) 7979-7989.

[38] M. T. Kief, G. Al-Jumaily, G. S. Mowry. Optical metrology for MR heads, IEEE Transactions on Magnetics 33 (5) (1997) 2926-2928.

[39] M. Campoy-Quiles, P. G. Etchegoin, D. D. C. Bradley. Exploring the potential of ellipsometry for the characterisation of electronic, optical, morphologic and thermodynamic properties of polyfluorene thin films, Synthetic Metals 155 (2005) 279-282.

[40] X. Liang, X. Xu, R. Zheng, Z. A. Lum, J. Qiu. Optical constant of CoFeB thin film measured with the interference enhancement method, Applied Optics 54 (2015) 1557-1563.

[41] G. E. Jellison, Jr. Spectroscopic ellipsometry data analysis: measured versus calculated quantities, Thin Solid Films 313–314 (1998) 33–39.

[42] G.G. Stokes. Composition and resolution of streams of polarized light from multiple sources, Transactions of the Cambridge Philosophical Society 9 (1852) 399-416.

[43] R. M. A. Azzam, N. M. Bashara. Ellipsometry and Polarized Light, North-Holland, Amsterdam (1977)

[44] U. Richter. Application of the degree of polarization to film thickness gradients, Thin Solid Films 313-314 (1998) 102-107.

[45] S. Zollner, T.-C. Lee, K. Noehring, A. Konkar, N. D. Theodore, W. M. Huang, D. Monk, T. Wetteroth, S. R. Wilson, and J. N. Hilfiker. Thin-film metrology of silicon-oninsulator materials Applied Physics Letters 76, (2000) 46-48.

[46] L. S. Abdallah, S. Zollner, C. Lavoie, A. Ozcan, M. Raymond, Compositional dependence of the optical conductivity of $Ni_{1-x}Pt_x$ alloys (0 b x b 0.25) determined by spectroscopic ellipsometry, Thin Solid Films 571 (2014) 484-489.

[47] S. Li, J. Opsal, and H. Chu, D. E. Aspnes. Detection and analysis of depolarization artifacts in rotating-compensator polarimeters, Journal of the Optical Society of America A 18 (2) (2001) 426-434.

[48] G. E. Jellison Jr. and J. W. McCamy. Sample depolarization effects from thin films of ZnS on GaAs as measured by spectroscopic ellipsometry, Applied Physics Letters 61 (5) (1992) 512-514.

[49] X. Chen, C. Zhang, and S. Liu. Depolarization effects from nanoimprinted grating structures as measured by Mueller matrix polarimetry, Applied Physics Letters 103 (2013) 151605 1-4.

[50] B. Johs, J. A. Woollam, C. M. Herzinger, J. Hilfiker, R. Synowicki, and C. L. Bungay. Overview of Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry (VASE), Part II: Advanced Applications Spie Proceedings (1999) CR72: 29-58.

[51] M. Haverlag and G. S. Oehrlein. In situ ellipsometry and reflectometry during etching of patterned surfaces: Experiments and simulations, Journal of Vacuum Science and Technology B 10 (6), (1992) 2412-2418.

[52] S. F. Nee. Polarization of specular reflection and near-specular scattering by a rough surface, Applied Optics 35 (19) (1996) 3570-3582.

[53] N. Ghosh, A. Pradhan, P. K. Gupta, S. Gupta, V. Jaiswal and R. P. Singh. Depolarization of light in a multiply scattering medium: Effect of the refractive index of a scatterer, Physical Review E 70 (2004) 066607 1-7.

[54] R. Joerger, K. Forcht, A. Gombert, M. Köhl, and W. Graf. Influence of incoherent superposition of light on ellipsometric coefficients, Applied Optics 36 (1) (1997) 319-327.

[55] R. M. A. Azzam. Mueller-matrix ellipsometry: a review, Proc. SPIE 3121, Polarization: Measurement, Analysis, and Remote Sensing (1997) 396.

[56] A. Laskarakis, S. Logothetidis, E. Pavlopoulou, M. Gioti. Mueller matrix spectroscopic ellipsometry: formulation and application, Thin Solid Films 455-456 (2004) 43-49.

[57] H. G. Tompkins, E. A. Irene (Editors), Handbook of Ellipsometry, William Andrew Inc, Norwich; Springer-Verlag, Heidelberg (2005)

[58] J.-Th. Zettler, Th. Trepk, L. Spanos, Y.-Z. Hu and W. Richter. High precision UV - visible - near-IR Stokes vector spectroscopy, Thin Solid Films, 234 (1993) 402-407.

[59] S. Fay, L. Feitknecht, R. Schluchter, U. Kroll, E. Vallat-Sauvain, A. Shah. Rough ZnO layers by LP-CVD process and their effect in improving performances of amorphous and microcrystalline silicon solar cells, Solar Energy Materials and Solar Cells 90 (18-19) (2006) 2960-2967.

[60] J. Muller, B. Rech, J. Springer, M. Vanecek. TCO and light trapping in silicon thin film solar cells, Solar Energy 77 (2004) 917-930.

[61] K. Goede, P. Busch, and M. Grundmann. Binding Specificity of a Peptide on Semiconductor Surfaces, Nano Letters, 4 (2004) 2115-2120.

[62] C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville and M. Popall. Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites, Journal of Materials Chemistry, 15 (2005) 3559–3592.

[63] D. Bäuerle. Laser Processing and Chemistry, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo (2000)

[64] Zs. Geretovszky, T. Szorenyi. Compositional and thickness distribution of carbon nitride films grown by PLD in the target plane Thin Solid Films 453-454 (2004) 172-176.

[65] M. Koós, M. Veres, S. Tóth, M. Füle. Carbon, The Future Material for Advanced Technology Applications, Topics in Applied Physics 100 (447) Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2006)

[66] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers, Physical Review Letters 97 (2006) 187401 1-4.

[67] A. Gupta, G. Chen, P. Joshi, S. Tadigadapa, and P.C. Eklund. Raman Scattering from High-Frequency Phonons in Supported n-Graphene Layer Films, Nano Letters 6 (12) (2006) 2667-2673.

[68] H. Wang, Y. Wang, X. Cao, M. Feng and G. Lan. Vibrational properties of graphene and graphene layers, Journal of Raman Spectroscopy 40 (2009) 1791-1796.

[69] I. Pócsik, M. Hundhausen, M. Koós, L. Ley, Origin of the D peak in the Raman spectrum of microcrystalline graphite, Journal of Non-Crystalline Solids 227-230 (1998) 1083–1086.

[70] M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cancado, A. Jorio and R. Saito. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy, Physical Chemistry Chemical Physics, 9 (2007) 1276-1291.

[71] Pozsgai Imre. A pásztázó elektronmikroszkópia és az elektronsugaras mikroanalízis alapjai, ELTE Eötvös Kiadó, Budapest (1995)

[72] Bereznai Miklós. Vékonyrétegek építése nitrogén és argon háttérgázban molibdén, volfrám, szén és bór-karbid céltárgyak impulzuslézeres ablációjával, PhD értékezés, Szeged (2011)

[73] Kokavecz János. Atomi erő mikroszkóp dinamikus és statikus üzemmódjainak vizsgálata, PhD értékezés, Szeged (2004)

[74] O. P. Behrend, L. Odoni, J. L. Loubet, N. A. Burnham. Phase imaging: Deep or superficial?, Applied Physics Letters, 75 (17) (1999) 2551-2553.

[75] P. Blake, E. W. Hill, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J.Booth and A. K. Geim. Making graphene visible, Applied Physics Letters 91 (2007) 0631241-3.

[76] D. E. Morton, B. Johs and J. Hale. Optical Monitoring of Thin-films Using Spectroscopic Ellipsometry, Society of Vacuum Coaters 505/856-7188, 45th Annual Technical Conference Proceedings (2002) ISSN 0737-5921.

[77] G. Pacchioni, L. Skuja and D. L. Griscom (Editors). Defects in SiO₂ and Related Dielectrics: Science and Technology, NATO Science Series, II. Mathematics, Physics and Chemistry – Vol. 2, Springer Science+Business Media (2000)

[78] K. K. Christova, A. H. Manov. Mechanical stress and refractive index variation in dry SiO2, International Journal of Electronics 76 (5) (1994) 913-916.

[79] V. Darakchieva, A. Boosalis, A. A. Zakharov, T. Hofmann, M. Schubert, T. E. Tiwald, T. Iakimov, R. Vasiliauskas, and R. Yakimova. Large-area microfocal spectroscopic

ellipsometry mapping of thickness and electronic properties of epitaxial graphene on Si- and C-face of 3C-SiC(111), Applied Physics Letters 102 (2013) 213116 1-5.

[80] F. J. Nelson, V. K. Kamineni, T. Zhang, E. S. Comfort, J. U. Lee, and A. C. Diebold. Optical properties of large-area polycrystalline chemical vapor deposited graphene by spectroscopic ellipsometry, Applied Physics Letters 97 (2010) 253110 1-3.

[81] V. G. Kravets, A. N. Grigorenko, R. R. Nair, P. Blake, S. Anissimova, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. Spectroscopic ellipsometry of graphene and an exciton-shifted van Hove peak in absorption, Physical Review B 81 (2010) 155413 1-6.

[82] A. Matkovic, U. Ralevic, M. Chhikara, M. M. Jakovljevic, D. Jovanovic, G. Bratina and R. Gajic. Influence of transfer residue on the optical properties of chemical vapor deposited graphene investigated through spectroscopic ellipsometry, Journal of Applied Physics 114 (2013) 093505 1-5.

[83] E. Ochoa-Martínez, M. Gabás, L. Barrutia, A. Pesquera, A. Centeno, S. Palanco et al. Determination of refractive index and extinction coefficient of standard production CVD-graphene, Nanoscale 7(4) (2015) 1491-1500.

[84] G. Isic, M. Jakovljevic, M. Filipovic, D. Jovanovic, B. Vasic, S. Lazovic et al. Spectroscopic ellipsometry of few-layer graphene, Journal of Nanophotonics 5 (2011) 051809 1-7.

[85] A. Simon, T. Csákó, C. Jeynes, T. Szörényi, High lateral resolution 2D mapping of the B/C ratio in a boron carbide film formed by femtosecond pulsed laser deposition, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B - Beam Interactions with Materials and Atoms 249 (1-2) (2006) 454-457.

[86] A. B. Djurisic, E. H. Li. Optical properties of graphite, Journal of Applied Physics 85 (10) (1999) 7404-7410.

[87] J. Budai, Z. Tóth, A. Juhász, G. Szakács, E. Szilágyi, M. Veres and M. Koós, Reactive pulsed laser deposition of hydrogenated carbon thin films: The effect of hydrogen pressure, Journal of Applied Physics 100 (2006) 043501 1-9.

[88] Budai Judit. Hidrogénezett amorf szénrétegek előállítása impulzuslézeres rétegépítéssel és ellipszometriai vizsgálatuk, PhD értekezés, Szeged (2008)

[89] U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoc. Journal of Applies Physics 98 (2005) 041301 1-103.

[90] M. Ben-David, L. Engel, Y. Shacham-Diamand. Spectroscopic ellipsometry study of spin coated P(VDF-TrFE-CTFE) thin films and P(VDF-TrFE-CTFE)/PMMA blends, Microelectronic Engineering 171 (2017) 37–43.

[91] E. Agócs, P. Petrik, B. Fodor, B. Pollakowski, B. Beckhoff, A. Nutsch, M. Jank. Approaches to calculate the dielectric function of ZnO around the band gap, Thin Solid Films 571 (2014) 684–688.

[92] P. Petrik, B. Pollakowski, S. Zakel, T. Gumprecht, B. Beckhoff, M. Lemberger, Z. Labadi, Z. Baji, M. Jank, A. Nutsch. Characterization of ZnO structures by optical and X-ray methods, Applied Surface Science 281 (2013) 123–128.

[93] J. Zuo and A. Erbe. Optical and electronic properties of native zinc oxide films on polycrystalline Zn, Physical Chemistry Chemical Physics 12 (2010) 11467-11476.

[94] Y. Yu, Q. Liang, Y. Ma, X. Qiu, W. Zhang, J. Jie. Influence of Substrate Temperature on the Optical Constants of ZnO Thin Film Grown by PLD, Chinese Journal of Luminescence 130 (2009) 297-303.

[95] H. Yao, J. A. Woollam, S. A. Alterovitz, Spectroscopic ellipsometry studies of HF treated Si(100) surfaces, Applied Physics Letters 62 25 (1993) 3324-3326.

[96] N. Kovacs, D. Patko, N. Orgovan, S. Kurunczi, J. J. Ramsden, F. Vonderviszt, R. Horvath. Optical Anisotropy of Flagellin Layers: In Situ and Label-Free Measurement of Adsorbed Protein Orientation Using OWLS, Analytical Chemistry 2013; 85: 5382-5389.

[97] H. Fischer, I. Polikarpov and A. F. Craievich. Average protein density is a molecular-weight-dependent function, Protein Science 13(10) (2004) 2825–2828.

[98] J. D. J. Ingle, S. R. Crouch. Spectrochemical Analysis, Prentice Hall, New Jersey (1988)

[99] S. K. Ramakrishnan, M. Martin, T. Cloitre, L. Firlej, C. Gergely. Molecular mechanism of selective binding of peptides to silicon surface. Journal of Chemical Information and Modeling 54 (2014) 2117–2126.