

CCA-1330

YU ISSN 0011-1643

UDC 546.821

Краткие сообщения

**Применение уравнений Френеля в статистическом анализе  
эллипсометрических данных — определение оптических показателей  
анодно полученных плёнок из  $TiO_2$**

*Lj. D. Arsov*

*Tehnološki Fakultet, Univerzitet »Kiril i Metodij« 91000 Skopje, Jugoslavia  
et*

*M. Froelicher, M. Froment et A. Hugot Le-Goff*

*Groupe de Recherche No. 4 du C.N.R.S. Physique des Liquides et Electrochimie,  
associé à l'Université Pierre et Marie Curie 4, Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05,  
France*

Received June 19, 1981

Оптические показатели  $TiO_2$  плёнок, определены эллипсометрически при стандартных *ex-situ* условиях в видимой спектральной области. Плёнки, изготовленные из  $TiO_2$ , получены анодным окислением электрополированной титановой поверхности в области потенциала от 0 до 100 V. Путём вычисления, с помощью измеренных эллипсометрических параметров  $\Delta$  и  $\Psi$  и Френелевых уравнений, показано, что численное значение оптических показателей уменьшается с изменением толщины плёнки, и что у толстых плёнок они получают постоянные значения. Исползованием различных способов вычисления показано, каким образом можно получить наиболее точные результаты, т.е. самая маленькая погрешность при статистической обработке эллипсометрических данных.

Optical indexes of  $TiO_2$  films were determined ellipsometrically, under standard *ex situ* conditions, in visible spectral range.  $TiO_2$  films were prepared by means of anodic oxidation of electro-polished titanium surfaces in the voltage range (0...100) V. By making use of ellipsometric parameters ( $\Delta$  and  $\Psi$ ) and Fresnel's equation it was shown that the optical indexes decrease with increasing film thickness, assuming constant values for sufficiently thick films. A few variants of data-processing routine were compared in order to arrive at the most reliable results.

Эллипсометрия — это один из наиболее часто используемых методов для определения оптических постоянных и толщины плёнок, полученных термическим или анодным окислением металлических поверхностей. Winterbottom<sup>1</sup> дал математический метод для точного определения оптических постоянных и толщины окисленных плёнок, а Vašiček<sup>2</sup> и Heavens<sup>3</sup> показали возможность применения упрощённых аппроксимативных уравнений.

Наши исследования охватывают оптические свойства  $TiO_2$  со структурной видоизменяемостью анатазы и «квази-аморфных» плёнок, полученных анодным окислением титана в серной кислоте<sup>4-5</sup>. Электрополированные образцы  $Ti$  анодно окислены потенциостатическим путём каждые 0,5 V по-

степенным возрастанием потенциала от 0 до 10 V и каждые 2,5 V таким же постепенным возрастанием потенциала в границе от 10 до 100 V с помощью высокостабильного выпрямителя. Условия электрополюровки подробно описаны в док.<sup>7</sup>

При определении оптических показателей плёнок TiO<sub>2</sub> оптическим показателем титана субстрата мы считали значение, полученное с помощью двух различных методов; эллипсометрически и спектрорефлектометрически.<sup>6</sup> Эллипсометрически, оптические показатели титана субстрата определены на чистой электрополюрованной титановой поверхности в ех-ситовых условиях, в то время, как спектрорефлектометрически, изучением кривых отражения образцов с различными толщинами окисленных плёнок, полученных анодным окислением электрополюрованного титана<sup>7</sup>. Погрешности, появляющиеся при измерениях в результате образования естественной плёнки, различны в зависимости от предварительно появившейся анодно окисленной плёнки<sup>8</sup>. В эллипсометрических измерениях чистых электрополюрованных поверхностей погрешности максимальны, потому что со временем толщина естественной плёнки растёт с большой скоростью. Эволюция естественной окисленной плёнки на предварительно образованной анодно окисленной плёнке совсем мала<sup>9</sup>.

Использованием значений оптических показателей титана субстрата, полученных двумя независимыми методами, мы сравнивали их влияние на значения оптических показателей окисленных плёнок в одной широкой области толщины этих плёнок от 0 до 250 nm. Оптические показатели TiO<sub>2</sub> плёнок определялись математическим путём, используя формулы Френеля для системы медиум-окисленная плёнка-металлический субстрат<sup>3</sup>. Для этой цели была использована видоизменённая McCrackin-овская программа эллипсометрических измерений<sup>10</sup>, использованная для Full Fortran IBM. Эта программа располагает несколькими руководствами, так что возможно одновременное вычисление нескольких параметров. В зависимости от желаемой инструкции можно выбрать значения для  $\Delta$  и  $\Psi$  металлического субстрата, а вычислять оптические показатели как и толщину плёнки. Можно задать известное уже значение показателя рефракции титана субстрата ( $N$  и  $K$ ), взятые из литературы, или предварительно определённые каким либо другим методом, а затем вычислить оптические показатели плёнки ( $n$  и  $k$ ).

У наших образцов с окисленными плёнками для каждой длины волны и толщины плёнки, т. е. для каждой пары эллипсометрических параметров  $\Delta$  и  $\Psi$  сделаны по 2 вычислительные операции, т. е. давали 2 инструкции:

(NS) — даются заранее известные значения оптических показателей рефракции титан субстрата  $K$  и  $N$ , которые получены спектрорефлектометрическими измерениями<sup>6</sup>.

(CNS) — даются значения  $\Delta$  и  $\Psi$  как входные данные электрополюрованного титана без существования окисленной плёнки<sup>5</sup>.

В обеих операциях толщина плёнки была нам известна: в предыдущих трудах. Мы показали, что между использованным напряжением и толщиной плёнки существует линейная взаимосвязь, и что рост окисленной плёнки составляет 2,5 nm/V в 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при температуре 20 °C и за время анодного окисления 30 сек.<sup>4,7</sup>

При выборе значений  $n$  и  $k$  из выходных данных в обеих операциях (CNS) и (NS) мы применяли два способа:

— В первом,  $n$  и  $k$  взяты с наименьшим значением погрешности, не беря во внимание отступления толщины плёнки от ожидаемой.

— Во втором,  $n$  и  $k$  взяты для неизменяющейся ожидаемой толщины  $d_i = 2,5 \cdot V_i$  с одновременным наблюдением колебания погрешностей с длиной волны.

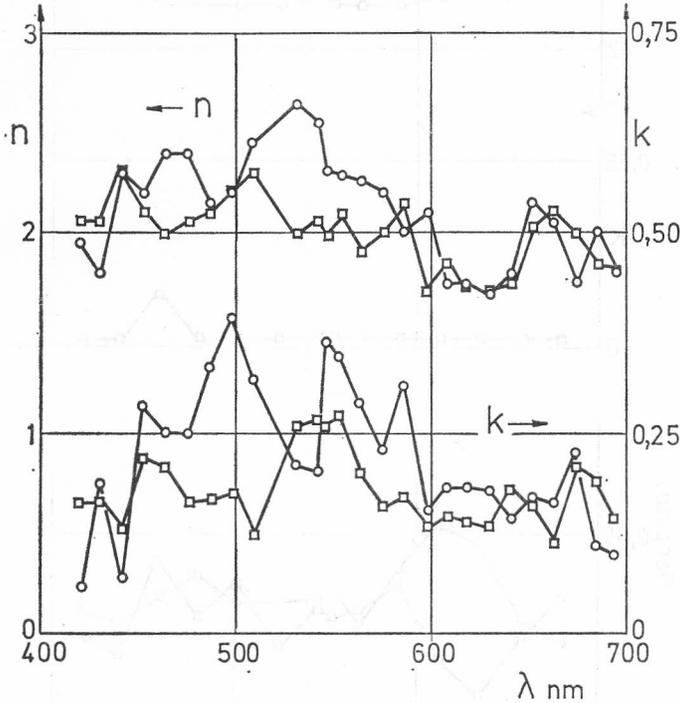


Рис. 1.  $n$  и  $k$  в зависимости от длины волны для плёнки, полученной анодным окислением при 3 V.

○ — инструкция (NS), □ — инструкция (CNS)

На рис. 1. дана зависимость  $n$  и  $k$  для обеих операций от длины волны при анодном окислении с напряжением 3 V. В этом случае  $n$  и  $k$  взяты как в первом способе: с наименьшим значением погрешности. Под напряжением 3 V начинается стабилизирование течения кривой, что указывает на начало стабилизации окисленной плёнки на титановой поверхности и на уменьшенное влияние естественно окисленной плёнки на уже сформированную анодным окислением плёнку. Полное стабилизирование плёнки замечаем под напряжением 5 V, дисперсия точек около кривых мала и полученные результаты для  $n$  и  $k$  близки к литературным.

На рис. 2. дана зависимость  $n$  и  $k$  от длины волны, для обеих операций, с напряжением окисления 40 V. Значения  $n$  и  $k$  взяты как описано во втором способе при неизменной толщине окисленной плёнки 100 nm. Соответствующие графики погрешностей даны на рис. 2а. Значения  $n$  из обеих операций (CNS) и (NS) совсем немного между собой различаются, а значения  $k$  полностью совпадают. На рис. 2.б графики погрешностей для обеих операций

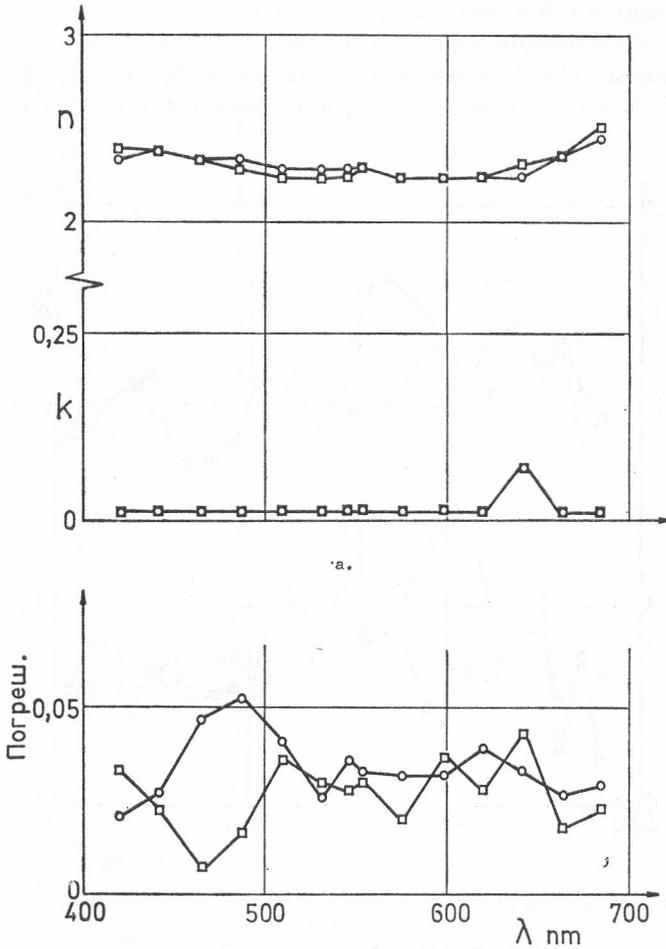


Рис. 2. а.  $n$  и  $k$  в зависимости от длины волны для плёнки, полученной анодным окислением при 40 В. б. Кривая погрешностей.

○ — инструкция (NS), □ — инструкция (CNS)

равномерны, нет больших отступлений, что указывает на недвусмысленную точность местоположения точек на кривых  $n$  и  $k$ . При меньших напряжениях  $n$  и  $k$  опадают с возрастанием напряжения, а при больших напряжениях (10 до 100 В) их перемена с напряжением значительна. Это лучше всего можно увидеть на рис. 3, где дана зависимость  $n$  и  $k$  в обеих операциях для длины волны 546,1 нм.

В отличие от Кучирека<sup>12</sup>, который исследовал соотношение  $n$  и  $k$  с толщиной термически полученных плёнок, и который показал постоянство  $n$ , для толщины свыше 250 нм в нашем случае у исследуемых плёнок постоянства  $n$  получают плёнки, толщина которых в 10 раз меньше, т. е. 25 нм. Это доказывает большую стабильность анодных плёнок по сравнению с термическими. И в нашем случае и у Кучирека стабильность  $k$  получается очень

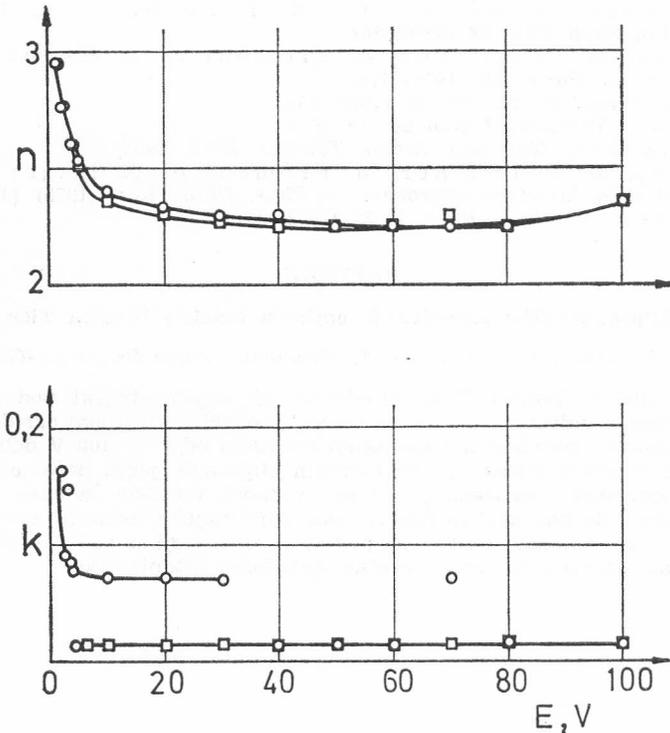


Рис. 3.  $n$  и  $k$  в зависимости от анодного напряжения для длины волны 546,1 nm.  
 ○ — инструкция (NS), □ — инструкция (CNS)

быстро для толщины 100 nm с тем что,  $k$  в инструкции (NS) в некоторых волновых интервалах немного больше, чем  $k$  в инструкции (CNS).

На основании этих двух вычислительных операций, и двух способов отсчитывания полученных результатов можно сделать следующие выводы:

— У менее толстых окисленных плёнок, в исследуемом волновом интервале кривая  $n$  движется в границах от 1,8 до 3,1 и дисперсия точек достаточно велика. Кривая  $k$  движется в границах от 0,01 до 0,5 и дисперсия точек несколько меньше.

— Дисперсия точек около кривых намного меньше в обеих операциях, когда значения для  $n$  и  $k$  считаются неизменной ожидаемой толщиной окисленной плёнки. Кроме того для неизменной толщины окисленной плёнки  $n$  и  $k$  взяты у наименьшей погрешности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Winterbottom, *Norske Videnskarbes Selskab* 45 (1955) 1.
2. A. Vašiček, *Optics of Thin Films*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1966.
3. O. Heavens, *Optical Properties of Thin Solid Films*, Butterworths Scientific Publications, London 1955.
4. Lj. Arsov, M. Froelicher, M. Froment et A. Hugot-Le Goff, *J. Chim. Phys.* 3 (1975) 275.
5. Lj. Arsov, *Докторская диссертация*, Университет в Белграде, 1980.

6. G. Blondeau, M. Froelicher, M. Froment et A. Hugot-Le Goff, *Thin Solid Film* **38** (1976) 261.
7. Lj. Arsov, M. Froelicher, M. Froment et A. Hugot-Le Goff, *C. R. Acad. Sc. Paris* **279** (1974) 475.
8. N. Mott, *Trans. Farad. Soc.* **35** (1939) 175.
9. Lj. Arsov, *Tehnička Fizika* **20** (1979) 5.
10. F. McCrackin, *Nat. Bur. Stand. Technic. Note* (1969) 479.
11. Lj. Arsov, M. Froelicher, M. Froment et A. Hugot-Le Goff, *The liquid-solid interface approaches — Phys. Chim. Sur.* (1975) 114.
12. J. Kučirek, *Czech. J. Phys. B* **23** (1973) 1382.

### SAŽETAK

#### Elipsometrijsko određivanje optičkih indeksa filmova $\text{TiO}_2$

Lj. D. Arsov, M. Froelicher, M. Froment i Anne Hugot Le-Goff

Optički indeksi filmova  $\text{TiO}_2$  određivani su elipsometrijski pod standardnim *ex-situ* uslovima u vidljivom delu spektralnog područja. Anodnom oksidacijom elektropolirane titanove površine u naponskom području od 0 do 100 V dobivaju se filmovi  $\text{TiO}_2$ . Računskim putem, preko merenih elipsometrijskih parametara  $\Delta$  i  $\Psi$  i Fresnelovih jednačina, pokazano je da se vrednosti optičkih indeksa smanjuju sa debljinom filma i da kod debljih filmova one poprimaju konstantne vrednosti. Korišćenjem različitih računskih postupaka pokazano je na koji se način mogu dobiti najtačniji rezultati, odnosno najmanja greška statističke optimizacije.