

Modeliranje transmisijeModeliranje transmisije svjetlosti kroz tanke filmove metalnih oksida svjetlosti kroz tanke filmove metalnih oksida

Petrović, Julia

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Rijeka / Sveučilište u Rijeci**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:194:317067>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-07**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the University of Rijeka, Faculty of Physics - PHYRI Repository](#)



SVEUČILIŠTE U RIJECI
FAKULTET ZA FIZIKU

Julia Petrović

**Modeliranje transmisije svjetlosti kroz
tanke filmove metalnih oksida**

Diplomski rad

Rijeka, 2022.

SVEUČILIŠTE U RIJECI
FAKULTET ZA FIZIKU

Julia Petrović

**Modeliranje transmisije svjetlosti kroz
tanke filmove metalnih oksida**

Diplomski rad
Sveučilišni diplomski studij Fizika
Fizika čvrstog stanja

Mentor: izv. prof. dr. sc. Aleš Omerzu

Rijeka, 2022.

Sažetak

Jedan od načina proučavanja optičkih svojstava tankih filmova je određivanjem optičkih konstanti iz njihovih transmisijskih i apsorpcijskih spektara. U ovom radu su izmjerene transmitancija i apsorbanacija tankih filmova titanijevog dioksida (TiO_2) i cinkovog oksida (ZnO) debljina 50, 100 i 150 nm u rasponu valnih duljina od 200 do 1000 nm. Zbog koherencije valova dolazi do interferencijskog uzorka u mjerenim spektrima u slabo apsorbirajućem području za oba materijala (od 400 nm do 1000 nm). Cilj ovog rada bio je modeliranjem izmjerenog transmisijskog spektra otkloniti utjecaj višestrukih refleksija u tom području. Odredio se teorijski model transmitancije za tanke filmove koji se potom prilagodio na dobivene rezultate u transparentnom području. Zatim se ekstrapolirao na dio spektra u kojem dolazi do apsorpcije, tj. do 200 nm. Oduzimanjem mjerenog spektra i prilagodbe otklanja se utjecaj refleksije, gdje korigirani spektar sadrži vjerodostojniju informaciju o područjima gdje je poluvodič proziran i gdje dolazi do apsorpcije. Parametar debljine filma uzet je kao ocjena kvalitete prilagodbe, čije su prave vrijednosti potvrđene snimanjem debljine filmova pretražnim elektronskim mikroskopom. Filmovi su narastani tehnikom depozicije atomskih slojeva, a transmitancija i apsorbanacija mjerile su se UV-Vis spektrofotometrom.

Ključne riječi: transmisija, apsorpcija, refleksija, tanki film, titanijev dioksid, cinkov oksid, indeks loma, ekstinkcijski koeficijent

Abstract

One way to study the optical properties of thin films is to determine the optical constants from their transmission and absorption spectra. In this work, the transmittance and absorbance of titanium dioxide (TiO_2) and zinc oxide (ZnO) thin films with thickness of 50, 100 and 150 nm were measured in the wavelength range from 200 to 1000 nm. Due to the coherence of the waves, an interference pattern appears in the measured spectra in the weakly absorbing region for both materials (from 400 nm to 1000 nm). The aim of this work was to eliminate the influence of multiple reflections in this range by modeling the measured transmission spectrum. A theoretical model of the transmittance for thin films was determined, which was fitted to the results obtained in the transparent region. It was then extrapolated to the part of the spectrum where absorption occurs, i.e. up to 200 nm. Subtraction of the measured and fitted spectra removes the influence of reflection, where the corrected spectrum contains more reliable information about the spectral regions where the semiconductor is transparent and where absorption occurs. The film thickness parameter was taken as an assessment of the quality of the fit, whose true values were confirmed by imaging the film thickness with a scanning electron microscope. The films were grown using the atomic layer deposition technique, and the transmittance and absorbance were measured using a UV-Vis spectrophotometer.

Key words: transmission, absorption, reflection, thin film, titanium dioxide, zinc oxide, refractive index, extinction coefficient

**Razvoj istraživačke infrastrukture na Kampusu Sveučilišta u Rijeci
OBRAZAC ZA IZVJEŠĆIVANJE O KORIŠTENJU ZNANSTVENE OPREME**

Projekt Sveučilišta u Rijeci „Razvoj istraživačke infrastrukture na Kampusu Sveučilišta u Rijeci“ financiran je iz Europskog fonda za regionalni razvoj (EFRR) u iznosu od 180.182.048,91 kn.

Vrsta rada:	Diplomski rad
Datum:	5.9.2022.
Institucija/e:	Sveučilište u Rijeci, Fakultet za fiziku
Naziv rada (HRV):	Modeliranje transmisije svjetlosti kroz tanke filmove metalnih oksida
Naziv rada (ENG):	Modeling of optical transmission through metal-oxide thin films
Sažetak:	<p>Jedan od načina proučavanja optičkih svojstava tankih filmova je određivanjem optičkih konstanti iz njihovih transmisijskih i apsorpcijskih spektara. U ovom radu su izmjerene transmitancija i apsorpcija tankih filmova titanijevog dioksida (TiO₂) i cinkovog oksida (ZnO) debljina 50, 100 i 150 nm u rasponu valnih duljina od 200 do 1000 nm. Zbog koherencije valova dolazi do interferencijskog uzorka u mjerenim spektrima u slabo apsorbirajućem području za oba materijala (od 400 nm do 1000 nm). Cilj ovog rada bio je modeliranjem izmjerenog transmisijskog spektra otkloniti utjecaj višestrukih refleksija u tom području. Odredio se teorijski model transmitancije za tanke filmove koji se potom prilagodio na dobivene rezultate u transparentnom području. Zatim se ekstrapolirao na dio spektra u kojem dolazi do apsorpcije, tj. do 200 nm. Oduzimanjem mjerenog spektra i prilagodbe otklanja se utjecaj refleksije, gdje korigirani spektar sadrži vjerodostojniju informaciju o područjima gdje je poluvodič proziran i gdje dolazi do apsorpcije. Parametar debljine filma uzet je kao ocjena kvalitete prilagodbe, čije su prave vrijednosti potvrđene snimanjem debljine filmova pretražnim elektronskim mikroskopom. Filmovi su narastani tehnikom depozicije atomskih slojeva, a transmitancija i apsorpcija mjerile su se UV-Vis spektrofotometrom.</p>
Ključne riječi (HRV):	Transmisija, apsorpcija, refleksija, tanki film, titanijev dioksid, cinkov oksid, indeks loma, ekstinkcijski koeficijent.
Ključne riječi (ENG):	Transmission, absorption, reflection, thin film, titanium dioxide, zinc oxide, refractive index, extinction coefficient.
Autor rada:	Julia Petrović
Mentor/i:	izv. prof. dr. sc. Aleš Omerzu
Komentor:	



Zahvale

Zahvaljujem se svojem mentoru izv. prof. dr. sc. Alešu Omerzu na svim konzultacijama i pomoći pri izradi ovog diplomskog rada te prenesenom znanju iz fizike čvrstog stanja.

Hvala izv. prof. dr. sc. Ivani Jelovici Badovinac i asistentici Dariji Babić na pomoći u izvođenju eksperimentalnog dijela diplomskog rada.

Zahvaljujem se svom dečku Vinku na stručnoj i emocionalnoj podršci prilikom pisanja diplomskog rada te svim korisnim savjetima.

Na kraju veliko hvala mojoj majci Snježani, ocu Rudolfu i sestri Silviji što su uvijek bili uz mene tijekom školovanja na Odjelu za fiziku, posebno u završnoj fazi izrade diplomskog rada.

Sadržaj

1	Uvod	1
2	Optička svojstva materijala	3
2.1	Maxwellove jednadžbe u tvarima	3
2.2	Optički procesi	4
2.2.1	Refleksija i transmisija svjetlosti	4
2.2.2	Lomljenje svjetlosti	5
2.2.3	Apsorpcija	6
2.3	Kompleksni indeks loma	10
2.4	Koeficijent refleksije	11
2.5	Reflektivnost i transmitivnost tankih filmova	15
3	Eksperimentalne tehnike	19
3.1	Depozicija atomskih slojeva	19
3.2	Pretražni elektronski mikroskop	21
3.3	UV-Vis spektroskopija	21
4	Rezultati mjerenja	23
4.1	Narastanje tankih filmova	23
4.2	Određivanje debljine filmova	23
4.3	Transmisijska i apsorpcijska mjerenja	25
5	Modeliranje transmisijskih spektara	27
5.1	Cinkov oksid (ZnO)	27
5.2	Titanijev dioksid (TiO ₂)	31
6	Zaključak	36

1 Uvod

Optičkim svojstvima materijala opisuju se fenomeni koji se javljaju pri interakciji elektromagnetskog zračenja s materijalom te kvantificiraju pripadni koeficijenti koji ih opisuju [1]. U suštini, opisuju odgovor na prolazak svjetlosti kroz materijal te način na koji se mijenjaju njezin smjer propagacije i intenzitet.

Polazište njihovog opisa leži u Maxwellovim jednadžbama u tvarima iz kojih se izvodi dielektrična funkcija, veza između vanjskog električnog polja i dielektričnog pomaka u materijalu. Iz dielektrične funkcije se izvodi kompleksni indeks loma [2], čiji se realni dio odnosi na indeks loma n , a imaginarni dio na ekstinkcijski koeficijent κ . Indeks loma i ekstinkcijski koeficijent glavne su konstante koje skupa s disperzijskom relacijom definiraju i kvantificiraju optička svojstva određenog materijala.

Proučavanje optičkih svojstava poluvodiča širokih energijskih procjepa ($E_g > 2$ eV) daje obećavajuće rezultate za njihovu primjenu u elektronici i optoelektronici. Primjeri materijala čija se optička svojstva trenutno najviše proučavaju su cinkov oksid (ZnO) i titanijev dioksid (TiO₂). ZnO je n-tip poluvodiča grupe II-VI, dok TiO₂ pripada skupini oksida prijelaznih metala. Oba materijala su fokus proučavanja zbog svoje visoke transparentnosti u području vidljivog i infracrvenog spektra.

Jedan od načina određivanja optičkih konstanti materijala je mjerenje apsorpcijskih i transmisijskih spektara. Specifično za mjerenje transmisije svjetlosti tankih filmova u vidljivom i infracrvenom dijelu elektromagnetskog zračenja dolazi do interferencije valova, što se očituje valovitim izgledom spektra u području slabe apsorpcije (od 400 nm i većih valnih duljina). Razlog tome su višestruke refleksije koherentnih valova unutar filma koje utječu na izgled krivulje transmisije svjetlosti.

Cilj ovog rada bio je otkloniti utjecaj refleksije iz transmisijskog spektra na način da se oduzimanjem prilagođene krivulje na transmisijska mjerenja koja ne uzima utjecaj apsorpcije i izmjerenog spektra dobije korigirani spektar bez utjecaja refleksije.

U drugom poglavlju opisuju se optička svojstva materijala, u kojima se prvo uvode Maxwellove jednadžbe u tvarima. Potom se definiraju glavni optički procesi koji nastaju prolaskom svjetlosti kroz materijal, te usporedno definiraju optičke konstante, indeks loma i ekstinkcijski koeficijent. Uz to se izvede izraz za koeficijent refleksije potrebnog pri izvodu teorijskog

modela koji opisuje periodično ponašanje transmitancije u području spektra u kojem nema apsorpcije.

Treće poglavlje daje kratak opis eksperimentalnih tehnika koje su korištene za narastanje filma (depozicija atomskih slojeva), snimanje debljine dobivenih filmova (pretražni elektronski mikroskop) te mjerenje transmisijskih i apsorpcijskih mjerenja (UV-Vis spektroskopija).

Četvrto poglavlje daje rezultate mjerenja, dok su u petom poglavlju prikazani rezultati pokušaja korekcije spektara za tanke filmove ZnO i TiO₂.

2 Optička svojstva materijala

2.1 Maxwellove jednačbe u tvarima

Osnovne jednačbe koje daju kompletan opis elektromagnetskog fenomena su Maxwellove jednačbe [3]. Postoje dvije verzije Maxwellovih jednačbi [4], u kojoj prva opisuje fundamentalnu interakciju nabijenih čestica s elektromagnetskim valovima, dok druga verzija daje fenomenološki opis interakcije valova i tvari. Za opisivanje optičkih svojstava materijala i definiranje pripadnih veličina relevantan je fenomenološki pristup. Diferencijalni oblik Maxwellovih jednačbi u tvarima glasi:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho_{ext} \quad (2.1.1)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.1.2)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.1.3)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{J}_{ext} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (2.1.4)$$

gdje je ρ_{ext} gustoća vanjskog naboja, \vec{J}_{ext} gustoća vanjske struje te $\vec{E} = \vec{E}(\vec{r}, t)$ i $\vec{H} = \vec{H}(\vec{r}, t)$ vanjsko električno i magnetsko polje. Za sredstvo bez slobodnih naboja i struja vrijedi $\rho_{ext} = 0$ i $\vec{J}_{ext} = 0$. Lokalna polja koja nastaju kao posljedica vanjskih su dielektrični pomak $\vec{D} = \vec{D}(\vec{r}, t)$ i magnetska indukcija $\vec{B} = \vec{B}(\vec{r}, t)$. Definiraju se preko vanjskih polja \vec{E} i \vec{H} te induciranih makroskopskih polja unutar sredstva, polarizacije \vec{P} i magnetizacije \vec{M} :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2.1.5)$$

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}). \quad (2.1.6)$$

Za izotropne, homogene materijale s linearnim odazivom može se uspostaviti direktna veza između vanjskih i lokalnih polja:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (2.1.7)$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (2.1.8)$$

Veličine ϵ i μ , dielektrična permitivnost i magnetska permeabilnost, opisuju optički i magnetski odaziv materijala. Za savršene izolatore i fiksne vrijednosti valnog vektora i frekvencije, ϵ i μ

su konstante i iznose:

$$\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0 \quad (2.1.9)$$

$$\mu = \mu_r \mu_0. \quad (2.1.10)$$

Veličine bezdimenzionalnih konstanti relativne dielektrične permitivnosti i relativne magnetske permeabilnosti, ϵ_r i μ_r , ovise o vrsti materijala, dok su ϵ_0 i μ_0 dielektrična permitivnost i magnetska permeabilnost u vakuumu. Esencijalno za elektrodinamiku je povezanost potonjih preko brzine svjetlosti u vakuumu [3]:

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \quad (2.1.11)$$

koja iznosi približno $c = 3 \cdot 10^8$ m/s. Brzina svjetlosti u sredstvu analogno iznosi:

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon \mu}}. \quad (2.1.12)$$

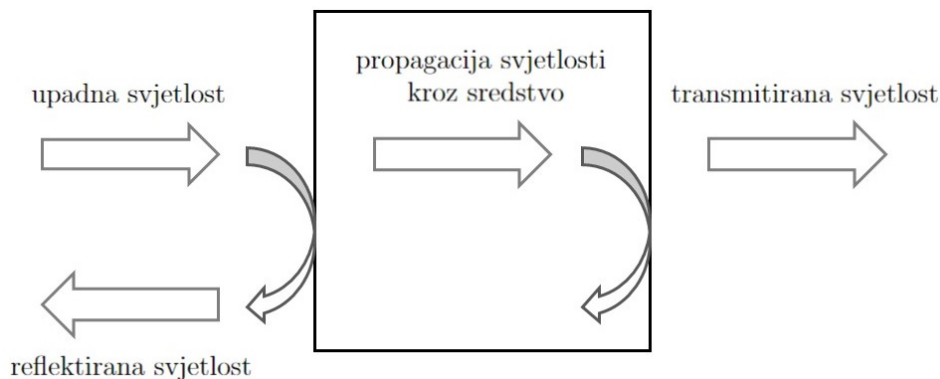
Za nemagnetske materijale vrijedi $\mu_r = 1$, pretpostavka koja će se dalje koristiti za promatrane materijale u ovom diplomskom radu.

2.2 Optički procesi

2.2.1 Refleksija i transmisija svjetlosti

Dio elektromagnetskog spektra koji se ovdje promatra je vidljiva svjetlost (380 – 740 nm), koji se skupa s dijelom ultraljubičastog (< 400 nm) i infracrvenog (> 700 nm) spektra u širem smislu podrazumijeva pod pojmom svjetlosti.

Od svih optičkih fenomena koji su uočeni u čvrstim materijalima, osnovni koji se izdvajaju su refleksija, propagacija i transmisija svjetlosti [1]. Na slici 1 shematski je prikazan pojednostavljeni proces upada zrake svjetlosti na sredstvo. Dio svjetlosti je reflektiran na prednjoj granici sredstva, dok ostatak prolazi kroz površinu i nastavlja s propagacijom do druge granice. Od intenziteta svjetlosti koji dođe do druge granice dio se opet reflektira, dok se ostatak transmitira na drugoj granici.



Slika 1: Shematski prikaz refleksije, propagacije i transmisije svjetlosti u sredstvu.

Omjerom intenziteta reflektiranog I_R i upadnog zračenja I_0 se definira reflektancija R :

$$R = \frac{I_R}{I_0}, \quad (2.2.1)$$

dok se omjerom intenziteta transmitiranog I_T i upadnog zračenja definira transmitancija materijala T :

$$T = \frac{I_T}{I_0}. \quad (2.2.2)$$

U slučaju kada nema gubitaka energije pri prolasku svjetlosti kroz sredstvo vrijedi:

$$R + T = 1. \quad (2.2.3)$$

2.2.2 Lomljenje svjetlosti

Prilikom prolaska svjetlosti kroz sredstvo dolazi do loma (refrakcije) svjetlosti. U tom slučaju brzina prolaska svjetlosti se smanjuje i mijenja se smjer propagacije u skladu sa Snellovim zakonom [1]. Vrijedi napomenuti da lom svjetlosti pri prolasku ne mijenja svoj intenzitet. Za nedisperzivno i prozirno sredstvo definira se indeks loma n kao kvocijent brzine svjetlosti u vakuumu i brzine svjetlosti u sredstvu:

$$n = \frac{c}{v}. \quad (2.2.4)$$

Uvrštavanjem (2.1.11) i (2.1.12) u (2.2.4) dobije se izraz koji povezuje indeks loma s dielektričnom konstantom:

$$n = \sqrt{\epsilon_r \mu_r}. \quad (2.2.5)$$

Za disperzivno sredstvo, indeks loma postaje funkcija valnog vektora \vec{q} i kružne frekvencije ω , a veza između veličina naziva se disperzijskom relacijom. Izvodi se dobivanjem valne jednadžbe iz (2.1.3):

$$\omega = \frac{|\vec{q}|c}{n} = \frac{2\pi c}{\lambda n}. \quad (2.2.6)$$

2.2.3 Apsorpcija

Osim pojave loma, svjetlost može biti apsorbirana pri propagaciji, što rezultira atenuacijom njezinog intenziteta. Do apsorpcije dolazi ako je frekvencija izvora svjetlosti jednaka frekvenciji energijskih prijelaza atoma u sredstvu [1]. Međutim, niz ostalih procesa koji svojim odvijanjem dovode do gubitka energije u sredstvu također spadaju pod apsorpciju, kao što je raspršenje fotona propagacijom kroz sredstvo, generiranje fonona, fotogeneracija elektron-šupljina parova [2] itd. Apsorpcija se kvantificira preko apsorpcije A [1]:

$$A = -\log \frac{I(l)}{I_0} \quad (2.2.7)$$

gdje je I_0 početni intenzitet upadne zrake, l dubina prodiranja, a $I(l)$ intenzitet zrake pri prolasku puta l . Ako se zraka širi u smjeru z , a intenzitet na položaju z iznosi $I(z)$, tada smanjenje intenziteta $dI(z)$ s povećanjem dubine prodiranja dz iznosi:

$$dI = -\alpha dz \cdot I(z) \quad (2.2.8)$$

što integriranjem daje izraz za Beer - Lambertov zakon:

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z}. \quad (2.2.9)$$

Apsorbirani intenzitet tada iznosi:

$$I_{abs} = I_0(1 - e^{-\alpha z}), \quad (2.2.10)$$

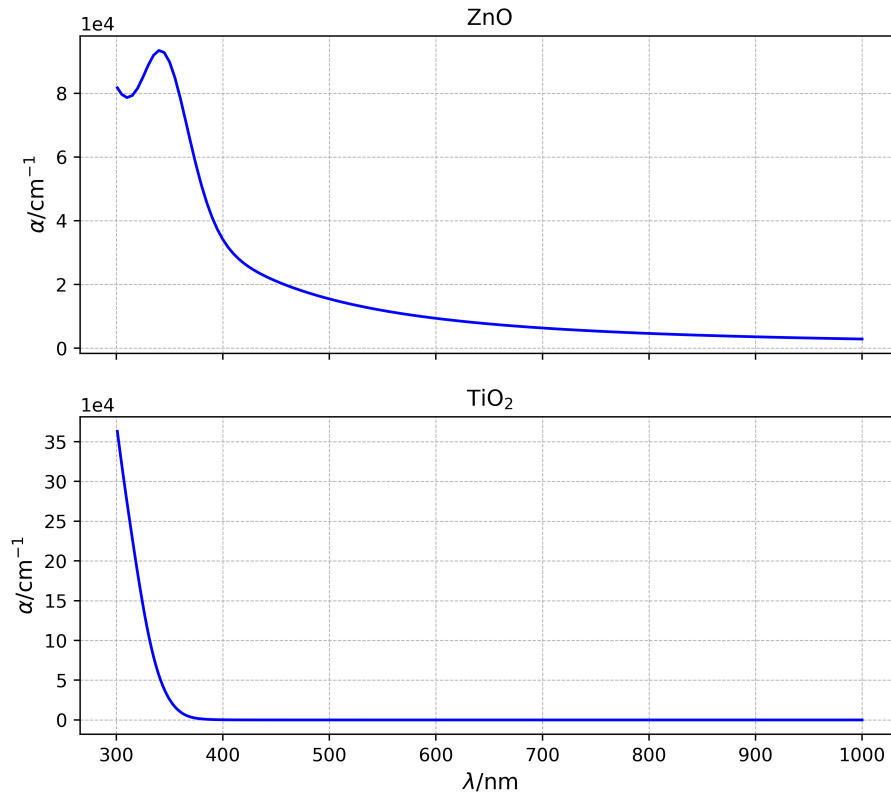
dok udio apsorbiranog zračenja u odnosu na upadni intenzitet iznosi:

$$Abs = \frac{I_{abs}}{I_0} = 1 - e^{-\alpha z}. \quad (2.2.11)$$

Kolika će biti apsorpcija ovisi o vrsti materijala i pripadnom apsorpcijskom koeficijentu α . Definira se uvođenjem kompleksnog indeksa loma, kojem se 'dodaje' informacija o apsorpciji. Time (2.2.3) postaje:

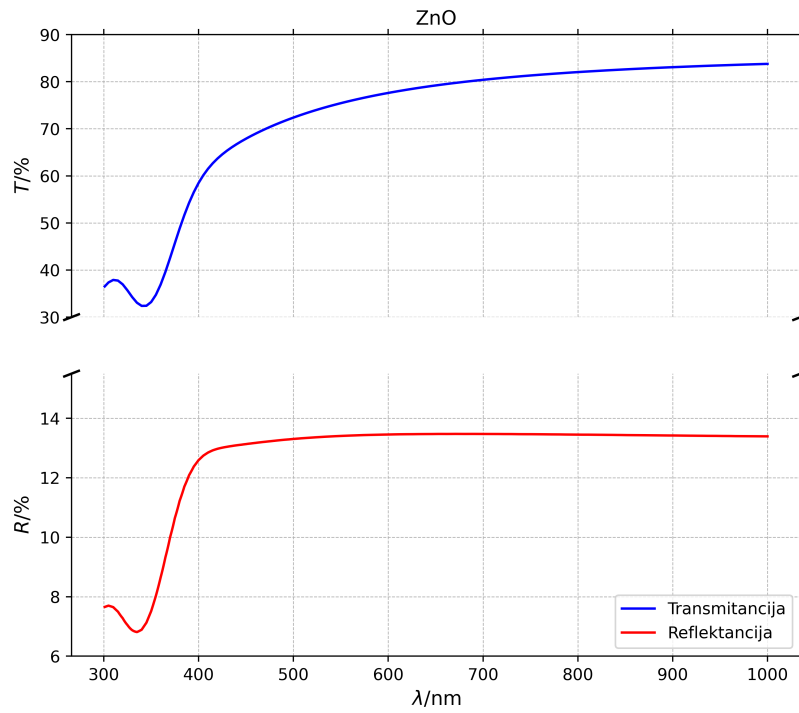
$$T + R = 1 - Abs = e^{-\alpha z}. \quad (2.2.12)$$

Na slici 2 prikazana je ovisnost apsorpcijskog koeficijenta u ovisnost o valnoj duljini. Uočava se da TiO_2 ima značajno veću apsorpciju u usporedbi sa ZnO .

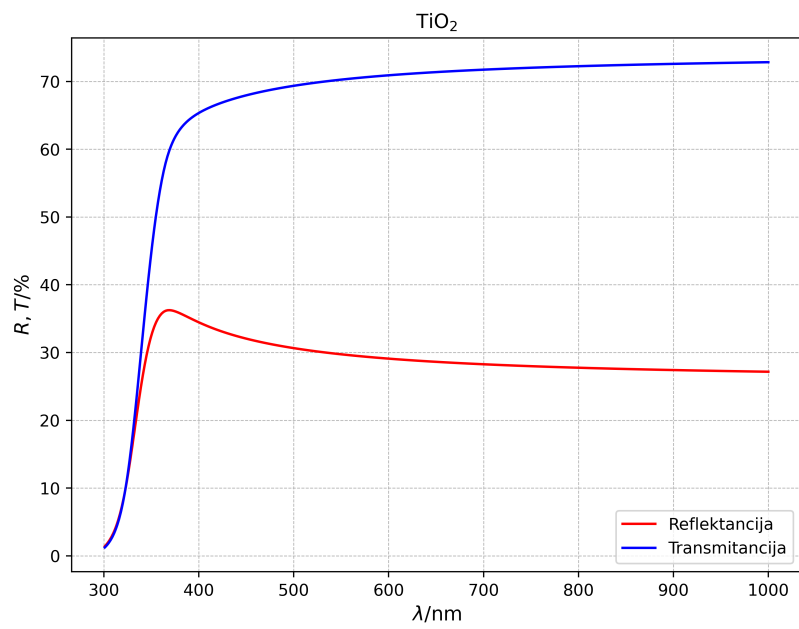


Slika 2: Ovisnost apsorpcijskog koeficijenta u ovisnosti o valnoj duljini. Podaci preuzeti iz [5].

Teorijska transmitancija [5] i reflektancija dobivena iz (2.2.12) za ZnO i TiO_2 može se usporediti na slikama 3 a) i b). S obzirom na jaču apsorpciju za TiO_2 uočava se da će transmitancija biti manja u odnosu na ZnO .



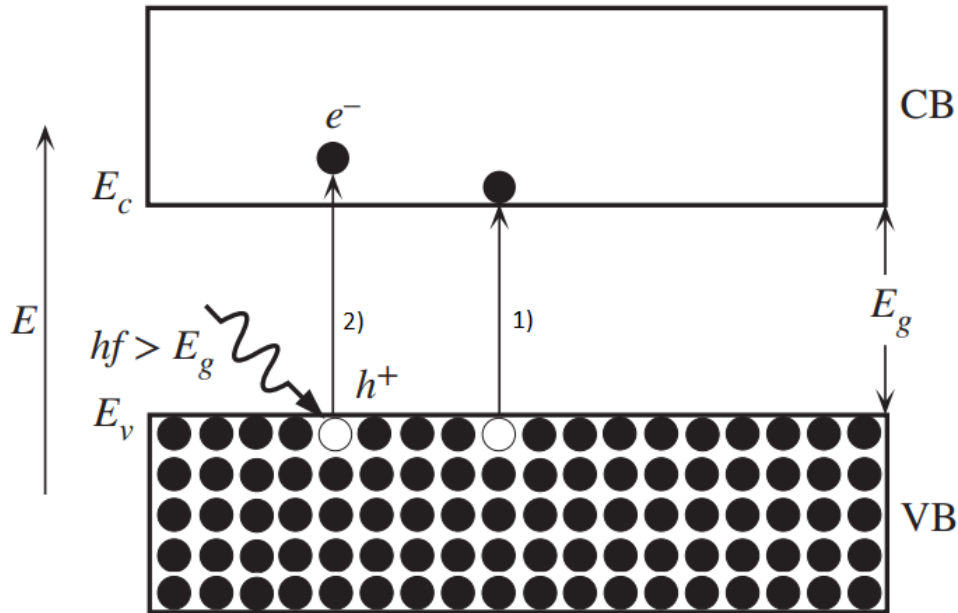
(a) ZnO



(b) TiO₂

Slika 3: Ovisnost transmitancije i reflektancije o valnoj duljini za debljinu filma 100 nm za tanke filmove a) ZnO i b) TiO₂. Podaci preuzeti iz [5].

Kod poluvodičkih materijala, glavni mehanizam odgovoran za apsorpciju je generiranje elektron-šupljina parova pri određenoj energiji zračenja. Poluvodiči su izolatori malog energijskog procjepa ($E_g < 5$ eV), kod kojih pri upadu fotona energije hf veće ili jednake energiji procjepa dolazi do pobuđenja elektrona iz valentne (VB) u vodljivu (CB) vrpcu, kao što je prikazano na slici 4.



Slika 4: Pojednostavljeni prikaz energijskih vrpci poluvodiča i pripadni procesi generiranja elektron-šupljina parova: 1) Termalno pobuđenje elektrona u vodljivu vrpcu, 2) Pobuđenje elektrona fotonom energije hf . Prilagođeno iz [6].

Valnim duljinama svjetlosti od 1000 nm do 200 nm pripadaju energije od 1,24 eV do 6,2 eV, respektivno. ZnO je poluvodič širokog energijskog procjepa s direktnim energijskim procjepom od 3,44 eV [7], što približno odgovara valnoj duljini od ~ 360 nm, dok anatazni TiO₂ ima indirektan energijski procjep od 3,2 eV [8], odnosno ~ 387 nm. Oba poluvodiča su prozirna u velikom dijelu vidljivog i infracrvenog elektromagnetskog spektra.

2.3 Kompleksni indeks loma

Pri uvođenju makroskopskih Maxwellovih jednadžbi (2.1.1 - 2.1.4) ne postoji jednoznačno određen utjecaj vanjskih polja na odgovor materijala. Dielektrični pomak \vec{D} u proizvoljnoj točki \vec{r} i vremenu t neće ovisiti samo o vanjskom električnom polju \vec{E} u tom istom položaju i vremenu, već će ovisiti i o svim vrijednostima električnog polja u prethodnim položajima i vremenima. Da bi se izbjegao problem kauzalnosti, izvede se Fourierova transformacija nad dielektričnim pomakom i konvolucijom dielektrične permitivnosti ϵ i vanjskog električnog polja \vec{E} . Prelaskom u recipročni prostor dobije se ovisnost dielektričnog pomaka \vec{D} , vanjskog polja \vec{E} i dielektrične permitivnosti ϵ o kružnoj frekvenciji ω i valnom vektoru \vec{q} :

$$\vec{D}(\vec{q}, \omega) = \epsilon(\vec{q}, \omega) \vec{E}(\vec{q}, \omega). \quad (2.3.1)$$

Kako su valne duljine za svjetlost nekoliko redova veličine veće od međuatomskih udaljenosti u materijalu, $a \ll \lambda$, ovisnost o valnom vektoru se zanemaruje.

Nadalje, da bi se dobio kompletan optički odaziv materijala uvodi se kompleksna dielektrična funkcija $\tilde{\epsilon}_r = \tilde{\epsilon}_r(\omega)$:

$$\tilde{\epsilon}_r = \epsilon'_r + i\epsilon''_r. \quad (2.3.2)$$

Veza relativne dielektrične permitivnosti i indeksa loma je navedena u (2.2.5). Na osnovu nje, realni indeks loma možemo zamjeniti kompleksnim tako da vrijedi:

$$\tilde{n} = \sqrt{\tilde{\epsilon}_r} \quad (2.3.3)$$

gdje je:

$$\tilde{n} = n + i\kappa, \quad \tilde{n} = \tilde{n}(\omega). \quad (2.3.4)$$

Realni dio kompleksnog indeksa loma \tilde{n} je indeks loma n definiran (2.2.4). Imaginarni dio κ se zove ekstinkcijski koeficijent koji se povezuje s apsorpcijskim koeficijentom α . Ako se pretpostavi širenje vala u z smjeru:

$$E = E_0 e^{i(q_z z - \omega t)}$$

te umjesto iznosa valnog vektora q_z uvrsti (2.2.6) uz uvođenje kompleksnog indeksa loma, računanjem intenziteta $I = E^* E$ i usporedbom s intenzitetom dobivenim Beer-Lambertovim

zakonom (2.2.9), dobije se veza između ekstinkcijskog i apsorpcijskog koeficijenta:

$$\alpha = \frac{2\omega\kappa}{c}.$$

Uočava se da će s većim iznosom ekstinkcijskog koeficijenta intenzitet svjetlosti brže eksponencijalno opadati prolaskom kroz sredstvo. Veličina ekstinkcijskog koeficijenta ovisi o vrsti materijala.

Veze realnog i imaginarnog dijela dielektrične funkcije i kompleksnog indeksa loma mogu se izvesti iz (2.3.3). Tada vrijedi:

$$\epsilon'_r = n^2 - \kappa^2, \quad (2.3.5)$$

$$\epsilon''_r = 2n\kappa. \quad (2.3.6)$$

Koji proces će prevladati (apsorpcija ili transmisija) ovisi o odnosu realnog i imaginarnog dijela kompleksnog indeksa loma. Npr. iz (2.3.5) vidi se da se, za slučaj u kojem je $n \gg \kappa$, dielektrična funkcija svodi na svoj realni dio, a ekstinkcijski koeficijent iz (2.3.6) ide u nulu. Takav materijal se opisuje kao proziran.

Oba koeficijenta, indeks loma i ekstinkcijski koeficijent, ovise o frekvenciji titranja preko disperzijske relacije te se mogu eksperimentalno odrediti mjerenjem reflektancije kao funkcije polarizacije svjetlosti i kuta upada zrake na površinu materijala [2]. Primjer tehnike za mjerenje kompleksnog indeksa loma tankih filmova i ostalih svojstava materijala (debljina filma, kristaliničnost, vodljivost) je elipsometrija.

Druga tehnika koja se koristi za dobivanje optičkih konstanti je propuštanjem monokromatske zrake svjetlosti kroz tanke filmove i mjerenjem transmitiranog intenziteta kao funkcije valne duljine svjetlosti $T(\lambda)$ koristeći spektrofotometar [2].

Uz to, poznavanjem vrijednosti realnog dijela dielektrične funkcije na široj frekvencijskoj domeni moguće je Kramers-Kronigerovim relacijama odrediti imaginarni dio funkcije i obrnuto.

2.4 Koeficijent refleksije

Koeficijent refleksije \tilde{r} može se definirati kao kvocijent amplituda upadnog i reflektiranog polja:

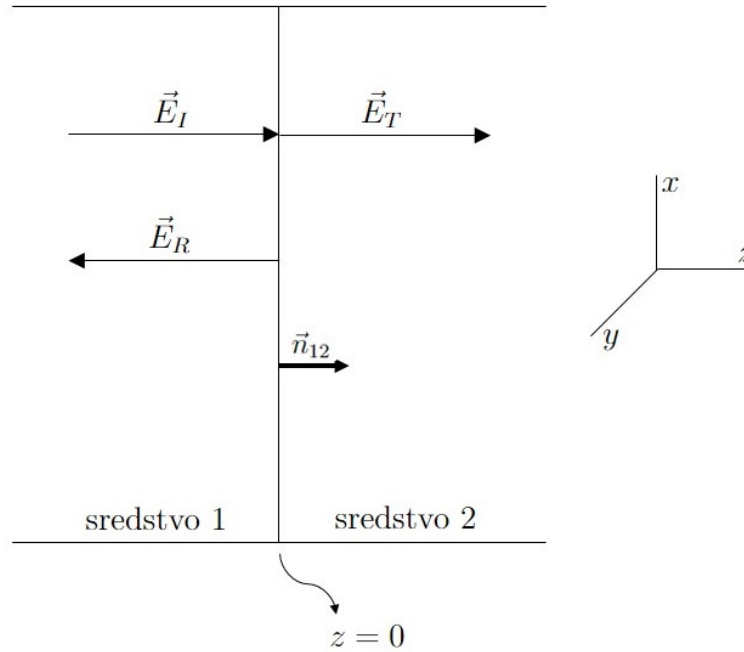
$$\tilde{r} = \frac{E_{R0}}{E_{I0}}. \quad (2.4.1)$$

Po tome je reflektancija R kvadrat apsolutne vrijednosti koeficijenta refleksije:

$$R = |\tilde{r}|^2. \quad (2.4.2)$$

Cilj je odrediti kako će se mijenjati amplituda zrake svjetlosti pri prolasku iz jednog sredstva u drugo. Pritom je koeficijent refleksije kompleksna veličina jer ovisi o kompleksnom indeksu loma oba sredstva.

Uzme se, radi jednostavnosti, primjer linearno polariziranog vala koji upada na ravnu plohu $z = 0$ u smjeru normale iz sredstva 1 indeksa loma n_1 na granicu sa sredstvom 2 indeksa loma n_2 , kao što je prikazano na slici 5. Propagacija vala se odvija u smjeru osi z , titranje električnog polja \vec{E} u smjeru osi x te magnetskog polja \vec{B} u smjeru osi y . Normala na granicu je jedinični vektor u smjeru osi z , $\vec{n}_{1,2} = \vec{e}_z$.



Slika 5: Shematski prikaz upadne zrake \vec{E}_I iz sredstva 1 u sredstvo 2 te pripadne reflektirane \vec{E}_R i transmitirane \vec{E}_T zrake.

Polja \vec{E} i \vec{B} za upadni, reflektirani i transmitirani val iznose:

$$\vec{E}_I = E_{I0} e^{i(k_1 z - \omega t)} \vec{e}_x \quad \vec{B}_I = B_{I0} e^{i(k_1 z - \omega t)} \vec{e}_y \quad (2.4.3)$$

$$\vec{E}_R = E_{R0} e^{i(k_1 z - \omega t)} \vec{e}_x \quad \vec{B}_R = B_{R0} e^{i(k_1 z - \omega t)} \vec{e}_y \quad (2.4.4)$$

$$\vec{E}_T = E_{T0} e^{i(k_2 z - \omega t)} \vec{e}_x \quad \vec{B}_T = B_{T0} e^{i(k_2 z - \omega t)} \vec{e}_y \quad (2.4.5)$$

Iz valne jednadžbe dobije se odnos amplituda električnog i magnetskog polja, gdje je v brzina svjetlosti u sredstvu:

$$E = vB \quad (2.4.6)$$

pa se time amplituda magnetskog polja s obzirom na (2.2.4) i (2.4.6) može zapisati kao:

$$B_{I0} = \frac{n_1}{c} E_{I0}, \quad B_{R0} = -\frac{n_1}{c} E_{R0} \quad \text{i} \quad B_{T0} = \frac{n_2}{c} E_{T0}. \quad (2.4.7)$$

Rješavanjem integralnog oblika Maxwellovih jednadžbi dobiju se rubni uvjeti za normalne i tangencijalne komponente polja \vec{E} i \vec{B} u dielektricima:

$$(\vec{D}_2 - \vec{D}_1) \cdot \vec{n} = 0 \quad (2.4.8)$$

$$(\vec{B}_2 - \vec{B}_1) \cdot \vec{n} = 0 \quad (2.4.9)$$

$$\vec{n} \times (\vec{E}_2 - \vec{E}_1) = 0 \quad (2.4.10)$$

$$\vec{n} \times (\vec{H}_2 - \vec{H}_1) = 0. \quad (2.4.11)$$

Zbrajanjem polja u sredstvu 1 i 2 vrijedi:

$$\vec{E}_1 = \vec{E}_I + \vec{E}_R \quad \vec{E}_2 = \vec{E}_T \quad (2.4.12)$$

$$\vec{B}_1 = \vec{B}_I + \vec{B}_R \quad \vec{B}_2 = \vec{B}_T. \quad (2.4.13)$$

Uvjeti (2.4.8) i (2.4.9) se zanemaruju zbog okomitosti normale i titranja električnog i magnetskog polja. Potom iz uvjeta (2.4.10) i (2.4.11) slijedi:

$$\vec{e}_z \times (\vec{E}_2 - \vec{E}_1) = 0 \quad (2.4.14)$$

$$\vec{e}_z \times \left(\frac{1}{\mu_2} \vec{B}_2 - \frac{1}{\mu_1} \vec{B}_1 \right) = 0. \quad (2.4.15)$$

Pretpostavlja se nemagnetičnost sredstva $\mu_1 = \mu_2 = 1$. Uvrštavanjem (2.4.12) i (2.4.13) u prethodni izraz dobije se odnos amplituda:

$$E_{T0} e^{ik_2 z} - (E_{I0} + E_{R0}) e^{ik_1 z} = 0 \quad (2.4.16)$$

$$\frac{n_1}{c} (E_{I0} - E_{R0}) e^{ik_1 z} - \frac{n_2}{c} E_{T0} e^{ik_2 z} = 0. \quad (2.4.17)$$

Množenjem obje jednadžbe s $\frac{c}{n_2}$ i uvrštavanjem $z = 0$ slijedi:

$$E_{I0} + E_{R0} = E_{T0} \quad (2.4.18)$$

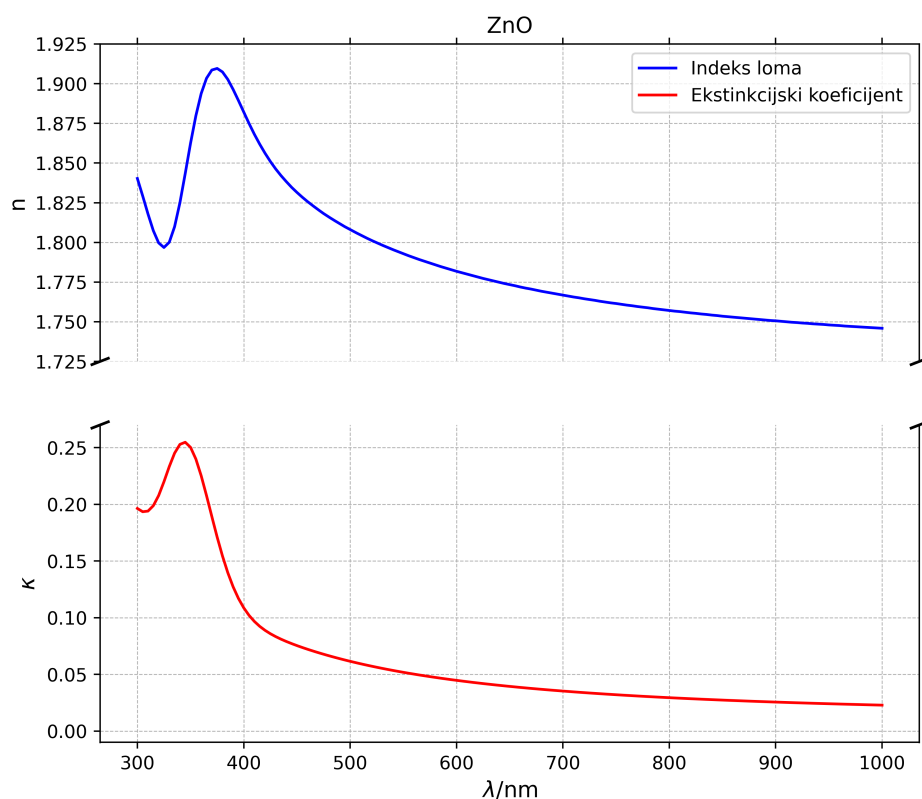
$$\frac{n_1}{n_2} E_{I0} - \frac{n_1}{n_2} E_{R0} = E_{T0}. \quad (2.4.19)$$

Konačno, rješavanjem gornjeg sustava dobije se izraz za koeficijent refleksije:

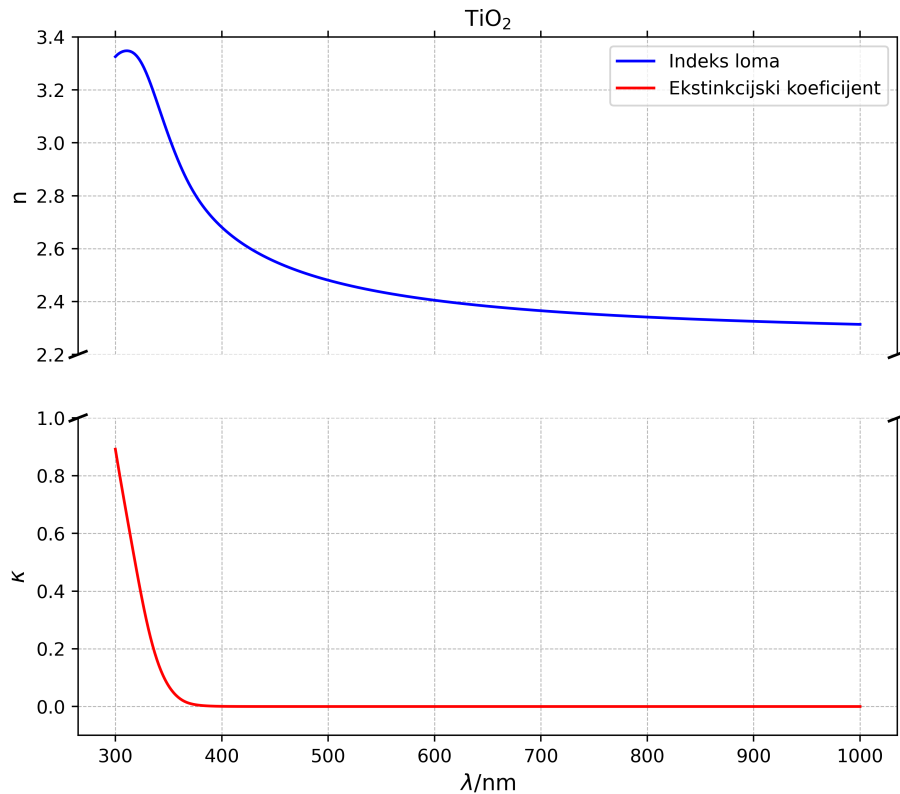
$$\tilde{r} = \frac{\tilde{n}_1 - \tilde{n}_2}{\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2}. \quad (2.4.20)$$

Poznavanjem indeksa loma i ekstinkcijskog koeficijenta materijala za fiksnu valnu duljinu svjetlosti može se odrediti koliko će iznositi njegova reflektancija.

Na slikama 6 i 7 je prikazana ovisnost indeksa loma i ekstinkcijskog koeficijenta o valnoj duljini za ZnO i TiO₂.



Slika 6: Indeks loma i ekstinkcijski koeficijent za ZnO u ovisnosti o valnoj duljini. Podaci preuzeti iz [5].



Slika 7: Indeks loma i ekstinkcijski koeficijent za TiO₂ u ovisnosti o valnoj duljini. Podaci preuzeti iz [5].

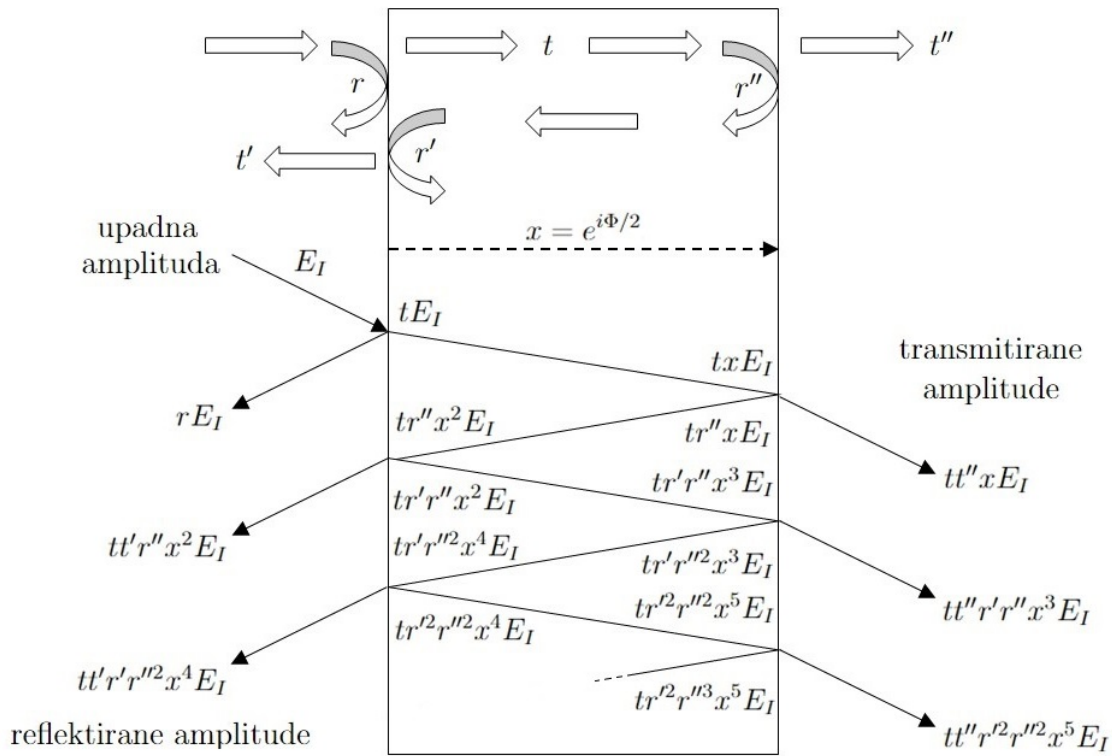
U području $A \approx 0$, odnosno velikom dijelu vidljivog i dijelu infracrvenog spektra, u kojem je indeks loma relativno konstantan može se procijeniti kolika će biti reflektancija za oba materijala, a time i transmitancija.

2.5 Reflektivnost i transmitivnost tankih filmova

U prethodnom poglavlju odredila se amplituda elektromagnetskog zračenja pri prolasku iz jednog sredstva u drugo, pa se ukupna reflektancija i transmitancija određivala direktno u ovisnosti koliki je dio zračenja reflektiran na granici, a koliki transmitiran. Kod više slojeva materijala sredstava dolazi i do višestrukih refleksija i transmisija svjetlosti.

Promatra se sustav u kojem svjetlost iz zraka upada na tanki film deponiran na supstrat. Indeks loma zraka je n_1 , tankog filma n_2 i supstrata n_3 . Prilikom prolaska svjetlosti na prvoj

granici sredstava n_1 i n_2 dio svjetlosti se reflektira, a dio transmitira. Transmitirani dio svjetlosti putuje do druge granice sredstava n_2 i n_3 gdje se ponovno dio svjetlosti reflektira, a dio transmitira. Dio svjetlosti reflektiran na drugoj granici dolazi ponovno do granice sredstava n_1 i n_2 , gdje se ponavlja slučaj u kojem dio svjetlosti opet biva transmitiran, a dio reflektiran. Višestruke refleksije unutar tankog filma prikazane su shematski na slici 8.



Slika 8: Višestruke refleksije i transmisije

S obzirom da je debljina tankog filma reda veličine valne duljine svjetlosti ne može se zanemariti koherencija valova zračenja, gdje time dolazi do interferencijskog uzorka svjetlosti. Fazni pomak x između valova na prvoj i drugoj granici iznosi:

$$x = e^{i\Phi/2}, \quad \Phi = \frac{4\pi n_2 d}{\lambda} \quad (2.5.1)$$

gdje je d debljina tankog filma. Kako se promatra refleksija i transmisija u dijelu spektra za koji ne dolazi do apsorpcije zanemaruje se atenuirajući član $e^{-\alpha d}$ definiran (2.2.9).

Da bi se izračunala efektivna refleksija na granici sredstava n_1 i n_2 zbraja se početna amplituda

reflektirane svjetlosti na prvoj granici i transmitirane svjetlosti reflektirane na drugoj granici sredstava:

$$E_R = rE_I + tt'r''x^2E_I + tt'r'r''^2x^4E_I + tt'r'^2r''^3x^6E_I + \dots \quad (2.5.2)$$

$$= rE_I + tt'r''x^2E_I(1 + r'r''x^2 + r'^2r''^2x^4 + \dots) \quad (2.5.3)$$

$$= rE_I + tt'r''x^2E_I \sum_{k=0}^{\infty} (r'r''x^2)^k. \quad (2.5.4)$$

Geometrijski red u 2.5.2 konvergira po formuli:

$$\sum_{k=0}^{\infty} a^k = \frac{1}{1-a}$$

pa se sređivanjem izraza dobije:

$$E_R = \frac{r - rr'r''x^2 + tt'r''x^2}{1 - r'r''x^2} E_I. \quad (2.5.5)$$

Kako vrijedi $I \propto E^*E$ iz (2.2.1) slijedi:

$$R = \frac{E_R^2}{E_I^2}. \quad (2.5.6)$$

Uvrštavanjem (2.5.5) u (2.5.6) dobije se izraz za reflektanciju:

$$R = \frac{(r - rr'r''e^{i\Phi} + tt'r''e^{i\Phi})(r - rr'r''e^{-i\Phi} + tt'r''e^{-i\Phi})}{(1 - r'r''e^{i\Phi})(1 - r'r''e^{-i\Phi})} \quad (2.5.7)$$

$$= \frac{r^2 - 2r^2r'r'' \cos \Phi + 2tt'r'r'' \cos \Phi - 2tt'r'r'r''^2 + r^2r'^2r''^2 + t^2t'^2r''^2}{1 + r'^2r''^2 - 2r'r'' \cos \Phi}. \quad (2.5.8)$$

Uvođenjem pokrata za koeficijente refleksije na prvoj, odnosno drugoj granici sredstava:

$$P = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}, \quad Q = \frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3} \quad (2.5.9)$$

slijedi $r = P$, $r' = -P$ i $r'' = Q$. Konačno, kako vrijedi za koeficijent transmisije $tt' = 1 - P^2$ dobije se konačan izraz za reflektanciju svjetlosti na tankom filmu:

$$R = \frac{P^2 + Q^2 + 2PQ \cos \Phi}{1 + P^2Q^2 + 2PQ \cos \Phi}. \quad (2.5.10)$$

Uočava se da će reflektivnost varirati periodično u ovisnosti o valnoj duljini [9].

Simetrično vrijedi za transmitivnost, gdje se zbraja applituda transmitirane svjetlosti pri prvom

prolasku kroz obje granice te svjetlosti reflektirane na prvoj granici unutar filma i potom transmitirane na drugoj granici:

$$E_T = tt''x E_I + tt''r'r''x^3 E_I + tt''r'^2r''^2x^5 E_I \quad (2.5.11)$$

$$= tt''x E_I (1 + r'r''x^2 + r'^2r''^2x^4 + \dots) \quad (2.5.12)$$

$$= tt''x E_I \sum_{k=0}^{\infty} (r'r''x^2)^k \quad (2.5.13)$$

$$= \frac{tt''x}{1 - r'r''x^2} E_I \quad (2.5.14)$$

Za transmitanciju svjetlosti vrijedi:

$$T = \frac{E_T^2}{E_I^2} \quad (2.5.15)$$

iz čega slijed izraz za transmitanciju:

$$T = \frac{(tt'')^2}{(1 - r'r''e^{i\Phi})(1 - r'r''e^{-i\Phi})} \quad (2.5.16)$$

$$= \frac{(1 - P)^2(1 - Q)^2}{1 + P^2Q^2 + 2PQ \cos \Phi}. \quad (2.5.17)$$

Direktna posljedica višestrukih refleksija koherentnih zraka svjetlosti unutar tankog filma vodi do iste periodičnosti kao i kod reflektancije.

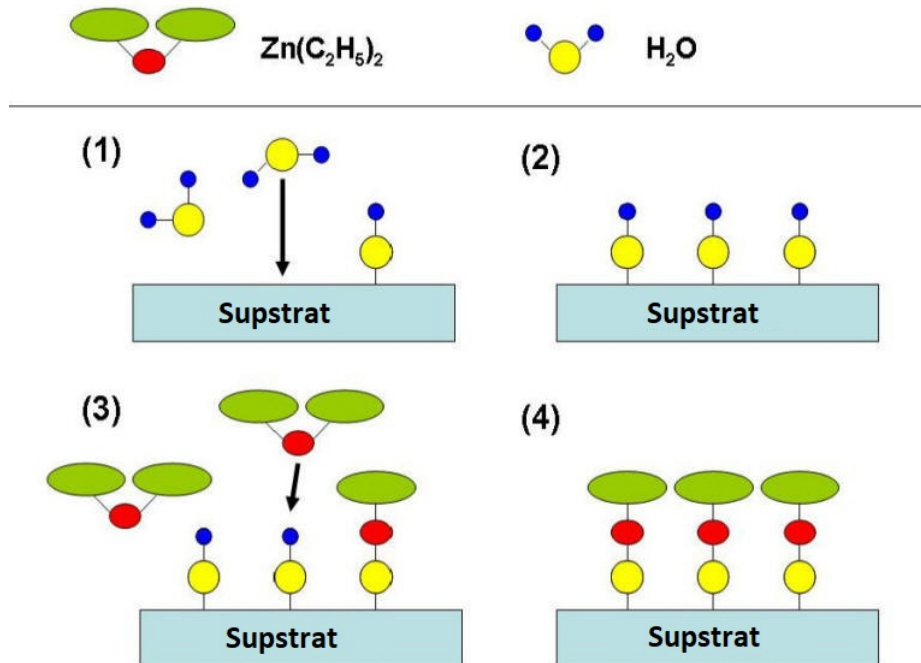
3 Eksperimentalne tehnike

Transmitancija i apsorbanacija tankih filmova ZnO i TiO₂ mjerila se UV-Vis spektrofotometrom. Filmovi su prethodno narastani metodom depozicije atomskih slojeva. Debljine filmova analizirane su pretražnim elektronskim mikroskopom. U nastavku slijedi kratak opis navedenih tehnika.

3.1 Depozicija atomskih slojeva

Depozicija atomskih slojeva (eng. *Atomic Layer Deposition*, ALD) pripada porodici metoda depozicije materijala kemijskim parama koja omogućava narastanje materijala visoke konformalnosti te kontrolirane debljine i sastava [10]. Narastanje materijala ALD-om se vrši u ciklusima, gdje se za vrijeme jednog ciklusa formira jedan sloj materijala. Debljina jednog sloja materijala ovisi o kemijskom procesu vezanja prekursora, vrsti ALD reaktora i temperaturi ALD narastanja. Jedan ALD ciklus se sastoji od sekvencijalnog unošenja prekursora koje je međusobno odijeljeno čišćenjem ALD komore od zaostalih para inertnim plinom. Na slici 9 je shematski prikazan jedan ALD ciklus narastanja ZnO, gdje se kao prekursori koriste dietilcink (DEZ) i voda (H₂O).

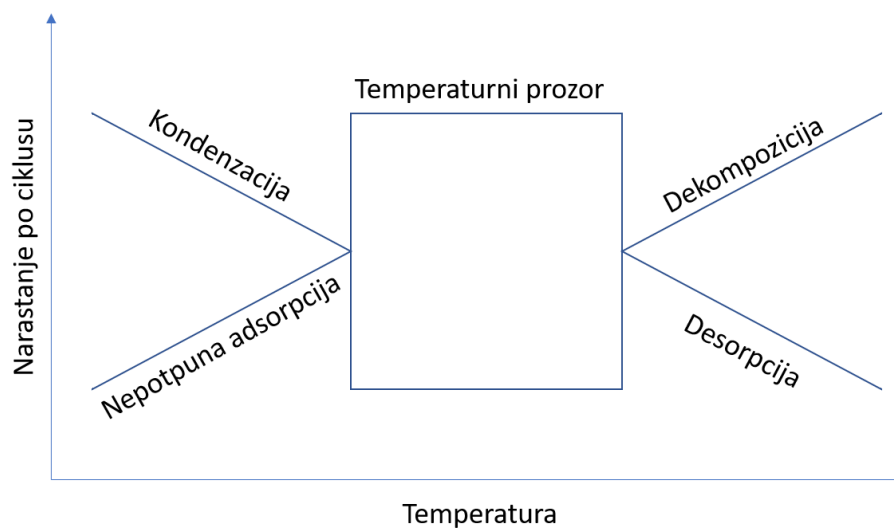
U idealnom procesu narastanja tankog filma ALD-om, u jednom ciklusu se naraste točno jedan sloj materijala. Narastanje jednog sloja u jednom ciklusu se može postići izvođenjem procesa narastanja unutar takozvanoga temperaturnog prozora (slika 10), tj. raspona temperatura gdje je brzina depozicije materijala konstantna [12]. Na pre niskim temperaturama se neće formirati jedan sloj po ciklusu budući da je adsorpcija molekula prekursora na površinu supstrata prespora. Također, na niskim temperaturama može doći do kondenzacije prekursora, gdje se prevelika količina prekursora adsorbira na površinu supstrata. Formirani sloj materijala na površini supstrata se može desorbirati ukoliko je temperatura ALD procesa previsoka te stoga nakon jednog ciklusa neće biti formiran jedan sloj materijala. Također, molekule prekursora se mogu raspasti prije no što se vežu na površinu materijala čime će se formirati više od jednog sloja materijala. Grafička reprezentacija termalnog prozora je prikazana na slici 10. Raspon temperatura temperaturnog prozora ovisi o izboru prekursora budući da reaktivnost molekula prekursora ovisi o temperaturi, tj. potrebno je nadvladati aktivacijsku



Slika 9: Shematski prikaz jednog ALD ciklusa. (1) Supstrat se izlaže DEZ-u koji se adsorbira na površinu supstrata, (2) komora se čisti inertnim plinom od rezidualnih kemijskih para. (3) U komoru se uvodi voda te se u konačnici (4) komora očisti od zaostalih kemijskih para.

Prilagođeno iz [11].

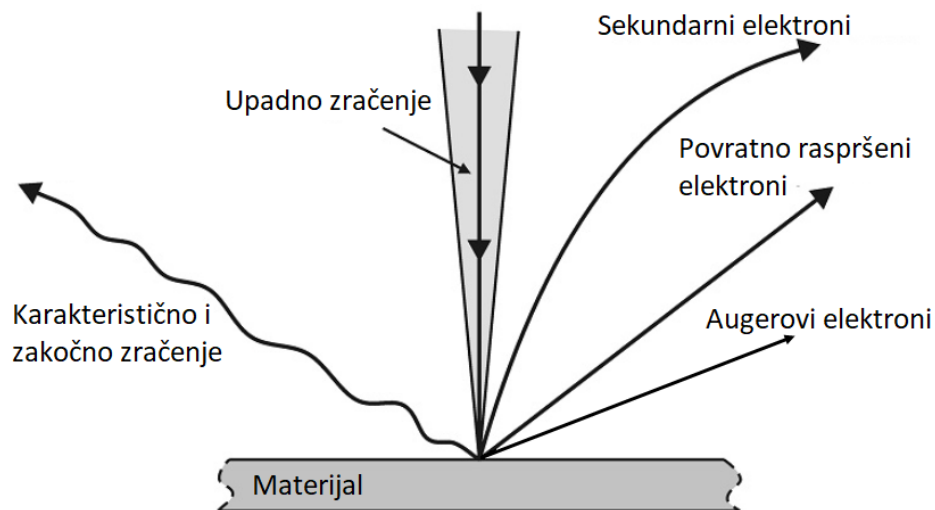
energiju prekursora.



Slika 10: Grafička reprezentacija temperaturnog prozora depozicije atomskih slojeva.

3.2 Pretražni elektronski mikroskop

Pretražni elektronski mikroskop (eng. Scanning Electron Microscope, SEM) je vrsta mikroskopa koji stvara sliku površine materijala nanometarske rezolucije. Pretraživanjem površine materijala fokusiranom zrakom elektrona sustavom detektora se prikupljaju i analiziraju elektroni i zračenje nastali međudjelovanjem elektronske zrake i površine materijala. Vrsta detektiranog signala ovisi o dubini na kojoj se signal nastao te se stoga razlikuju: Augerovi elektroni, sekundarni elektroni, povratno raspršeni elektroni te karakteristično i zakočno zračenje (Slika 11). Sekundarni elektroni nastaju u području bližem površini materijala te time daju informaciju o površinskoj topografiji. Povratno raspršeni elektroni nastaju u dubljem području uzorka nego sekundarni elektroni. Intenzitet signala povratno raspršenih elektrona raste s povećanjem atomskog broja atoma od kojih se elektroni raspršuju što rezultira opažanjem kontrasta među regijama koje imaju atome različitih atomskih brojeva [13].

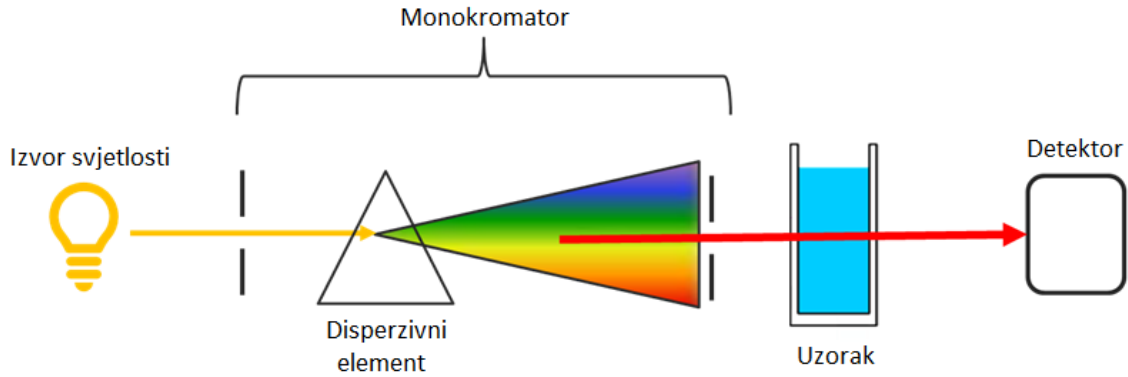


Slika 11: Shematski prikaz međudjelovanja zrake elektrona i materijala. Prilagođeno iz [13].

3.3 UV-Vis spektroskopija

UV-Vis spektroskopija je kvantitativna tehnika namijenjena za analizu apsorpcijskih svojstava otopina i materijala. Mjerenja se izvode spektrofotometrom. Uzorak se obasjava elektromagnetskim zračenjem, čija se valna duljina kontinuirano mijenja u zadanom rasponu, te mjerenjem intenziteta transmitiranog zračenja za svaku valnu duljinu.

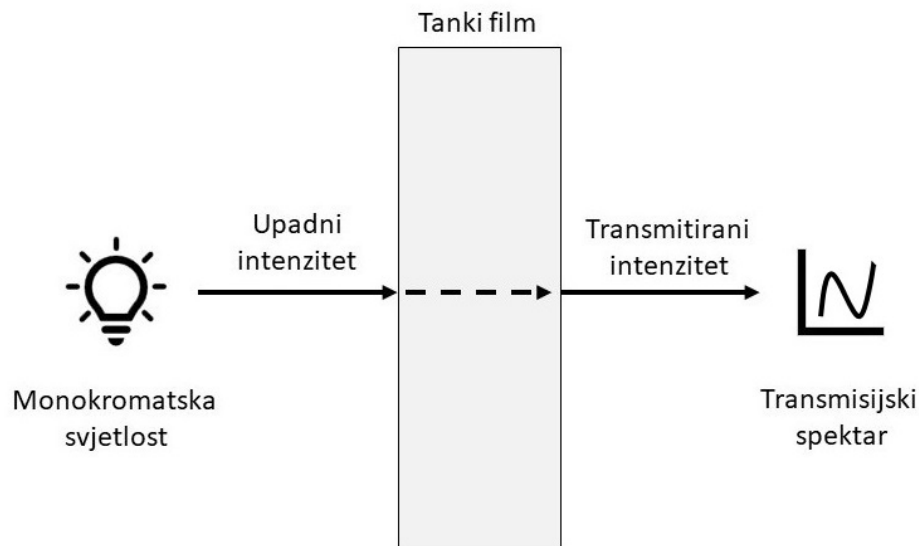
Na slici 12 prikazani su glavni dijelovi spektrofotometra koji se sastoji od izvora svjetlosti, monokromatora kojim se mijenja valna duljina u razmacima od 1 nm, držača na koji se montira uzorak te detektora.



Slika 12: Shematski prikaz dijelova spektrofotometra. Prilagođeno iz [14].

Propuštajući monokromatsku svjetlost kroz tanki film uređaj mjeri transmitanciju koja se određuje po formuli (2.2.2), odnosno omjeru transmitiranog i upadnog intenziteta zračenja. Apsorbancija se potom računa po formuli (2.2.7), odnosno kao negativan dekadski logaritam transmitancije:

$$A = -\log T. \quad (3.3.1)$$



Slika 13: Pojednostavljeni shematski prikaz dobivanja transmisijskog spektra.

4 Rezultati mjerenja

4.1 Narastanje tankih filmova

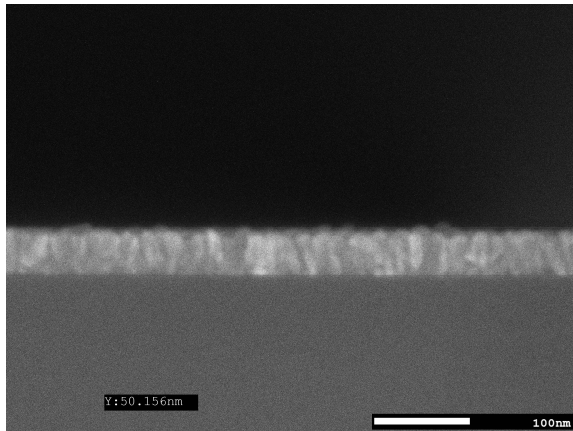
Depozicijom atomskih slojeva narastalo se šest tankih filmova na supstratu silicijevog dioksida (SiO_2) instrumentom *Beneq TFS 200*. Na tri supstrata su se narastali tanki filmovi ZnO debljine 50, 100 i 150 nm te na druga tri TiO_2 istih debljina.

Tanki filmovi ZnO dobiveni su korištenjem prekursora DEZ i H_2O , gdje se po receptu prvo nanosio DEZ u vremenu od 200 ms, potom čistila komora plinom N_2 1 s, zatim nanosila voda u vremenu od 180 ms i na kraju opet čistila komora 1 s. Za 50 nm bilo je potrebno 215 ciklusa, za 100 nm 430 ciklusa i za 150 nm 645 ciklusa, a narastanje se provodilo na temperaturi od 150 stupnjeva celzijevih.

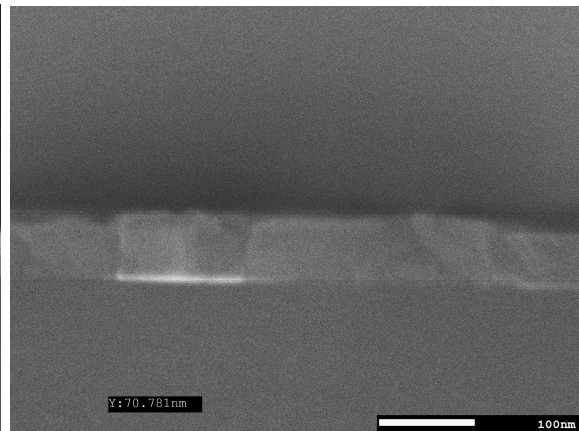
Za TiO_2 filmove korišteni su prekursori TiCl_4 i H_2O . Prvo se nanosio TiCl_4 u vremenu od 250 ms, potom se čistila komora 3 s, zatim nanosila voda u vremenu od 180 ms te na kraju ciklusa čistila komora 2 s. Filmovi TiO_2 su narastani na temperaturi od 250 stupnjeva celzijevih, gdje je za TiO_2 film od 50 nm bilo potrebno 1000 ciklusa, za 100 nm 2000 ciklusa i za film od 150 nm 3000 ciklusa.

4.2 Određivanje debljine filmova

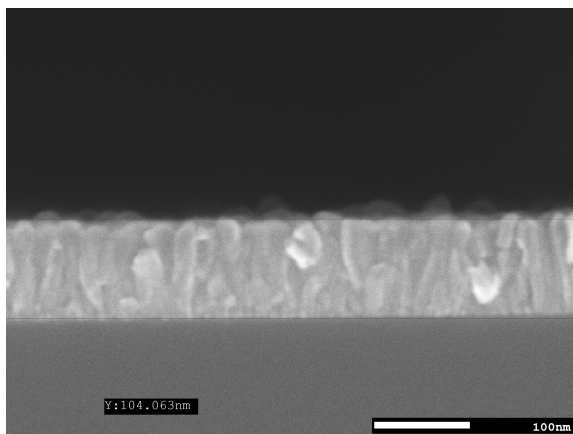
Pretražim elektronskim mikroskopom provjerene su debljine sintetiziranih filmova. Slike su snimljene uređajem *Jeol JSM-7800F* s povećanjem od 200 000 puta. Napon ubrzanja elektronske zrake iznosio je 10,0 kV s radnom udaljenosti od 4 mm. Na slici 14 označene su približne debljine filmova, gdje se jedino vidljivo odstupanje od poželjne debljine uočava kod uzorka TiO_2 debljine 50 nm (slika 14 b), kod kojeg je izmjerena debljina $d \approx 70$ nm.



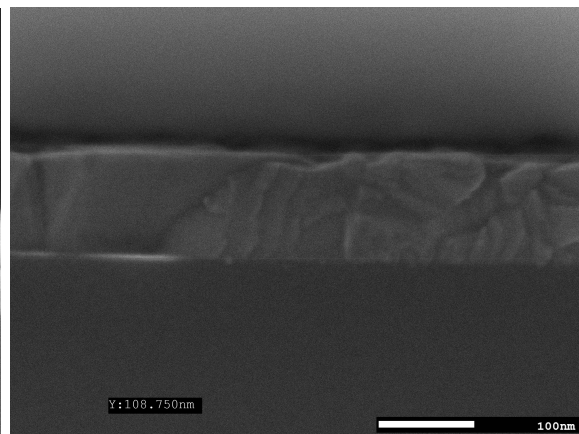
(a) ZnO, $d = 50$ nm



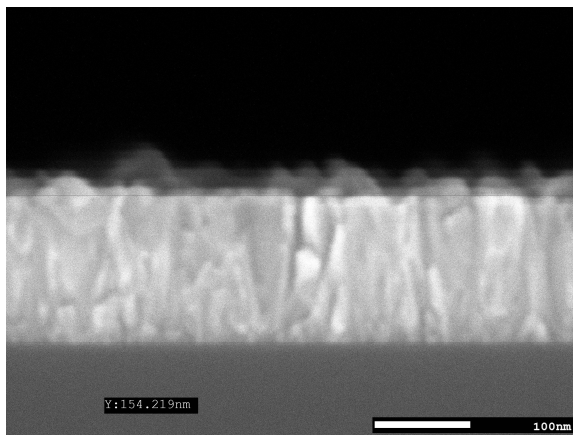
(b) TiO₂, $d = 50$ nm



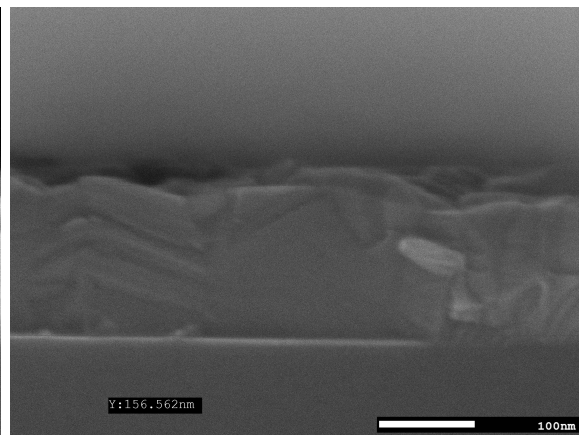
(c) ZnO, $d = 100$ nm



(d) TiO₂, $d = 100$ nm



(e) ZnO, $d = 150$ nm

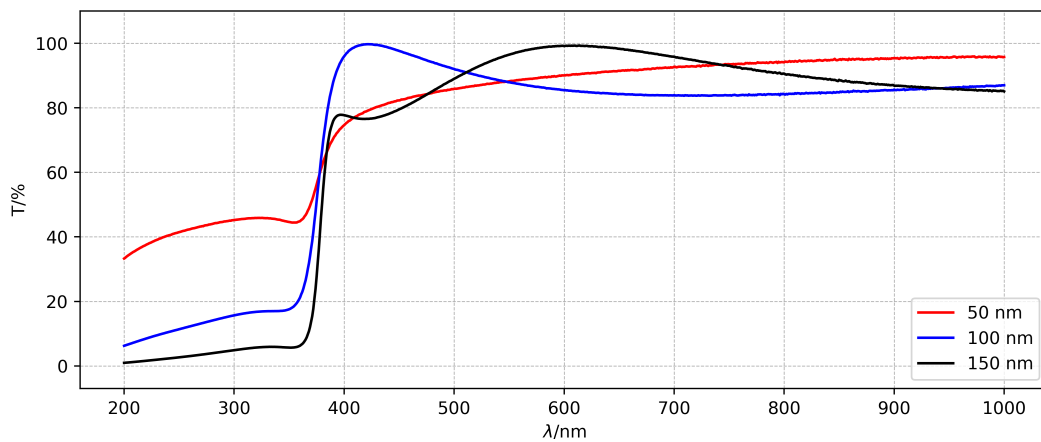


(f) TiO₂, $d = 150$ nm

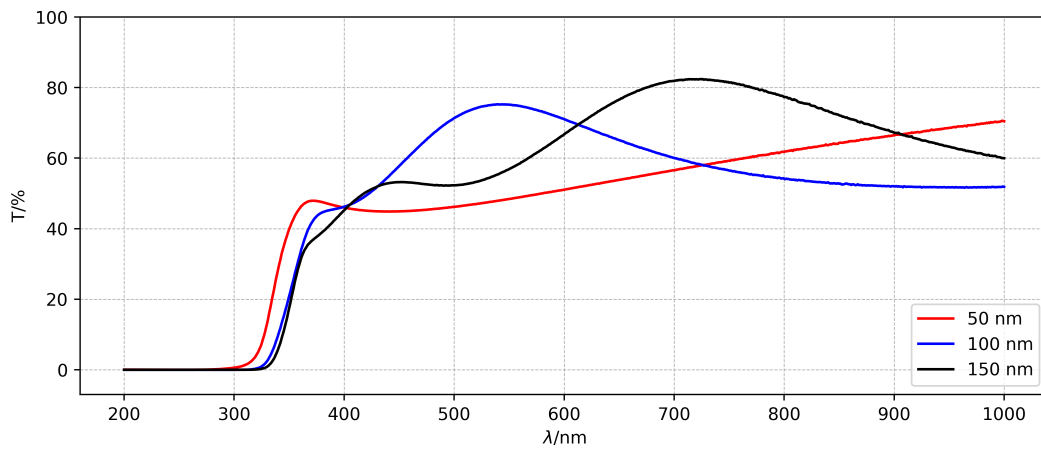
Slika 14: Debljine filmova snimljene pretražnim elektronskim mikroskopom.

4.3 Transmisijska i apsorpcijska mjerenja

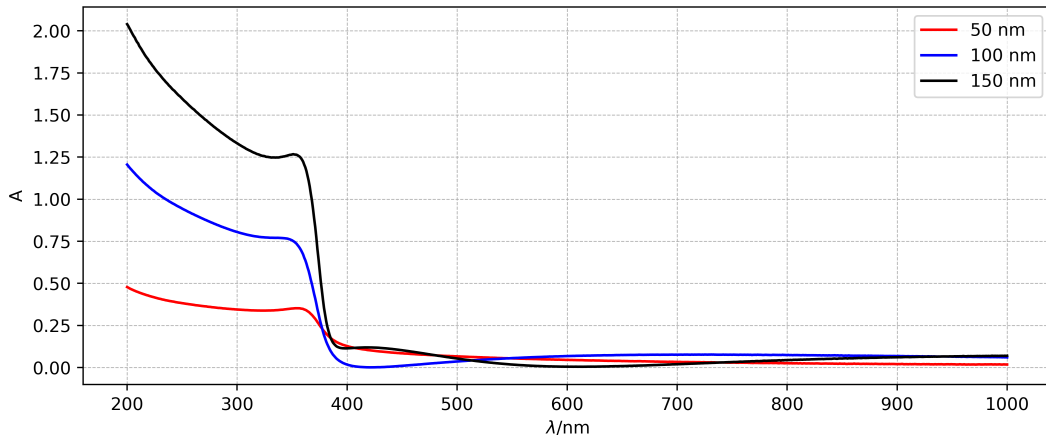
UV-Vis spektrofotometrom su se izmjerile transmitancija i apsorbancija tankih filmova. Slike 15 i 16 prikazuju transmisijske spektre za filmove ZnO i TiO₂ debljina 50, 100 i 150 nm, dok slike 17 i 18 prikazuju pripadne apsorpcijske spektre. Za transmisijske spektre u rasponu od 400 do 1000 nm primjeti se periodičnost uzrokovana interferencijom kao što je predviđeno formulom (2.5.16). Isto vrijedi i za apsorpcijske spektre, gdje bi u prozirnom području apsorpcija trebala biti jednaka nuli.



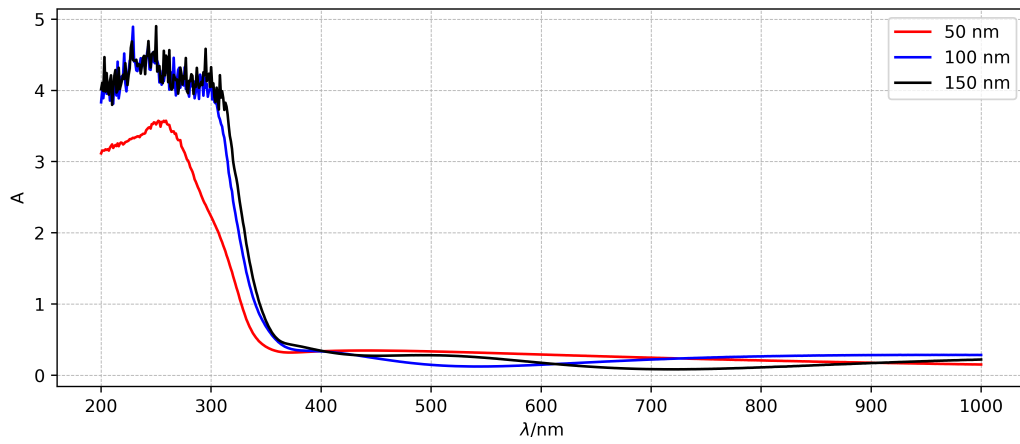
Slika 15: Transmitancija za ZnO u ovisnosti o valnoj duljini za različite debljine filmova.



Slika 16: Transmitancija za TiO₂ u ovisnosti o valnoj duljini za različite debljine filmova.



Slika 17: Apsorbancija za ZnO u ovisnosti o valnoj duljini za različite debljine filmova.



Slika 18: Apsorbancija za TiO₂ u ovisnosti o valnoj duljini za različite debljine filmova.

5 Modeliranje transmisijskih spektara

UV-Vis spektrofotometar mjeri isključivo omjer transmitiranog i upadnog zračenja svjetlosti za određeni spektar valnih duljina. Kao što je predviđeno modelom za tanke filmove, zbog višestrukih refleksija unutar tankog filma dolazi do periodičnog ponašanja transmisije svjetlosti u transparentnom dijelu spektra za ZnO i TiO₂, što ukazuje na prisutnost refleksije u transmisijskom spektru. Cilj ovog rada bio je pokušati eliminirati utjecaj refleksije.

Prvo se izraz za transmitanciju (2.5.16) prilagodi na mjerenja dobivena spektrofotometrom. Prilagodba se vrši za transmitanciju svjetlosti u rasponu valnih duljina od ~ 400 nm do ~ 800 nm te potom ekstrapolira do 200 nm. Prilagodba je primjenjena na manji raspon valnih duljina u odnosu na raspon u kojem su se mjerili spektri zbog osjetljivosti prilagodbe na početne uvjete. Uočeni su bolji rezultati prilagodbe krivulje u manjim rasponima valnih duljina, kao i predviđene debljine filmova. Kako indeks loma slabo varira u području slabe apsorpcije pretpostavilo se da je konstantan za oba poluvodiča. Time se dobije prilagodba koja odgovara modelu za koji vrijedi (2.2.3). Oduzimanjem spektra dobivenog prilagodbom krivulje T_{fit} i izmjerenog spektra T dobije se korigirani spektar T_0 za transmitanciju kojim se isključuje utjecaj refleksije:

$$T_0 = 100\% - (T_{fit} - T). \quad (5.0.1)$$

Negativan dekadski logaritam korigiranog spektra daje, po formuli (3.3.1), korigiranu apsorpciju koja isto isključuje utjecaje refleksije unutar tankog filma.

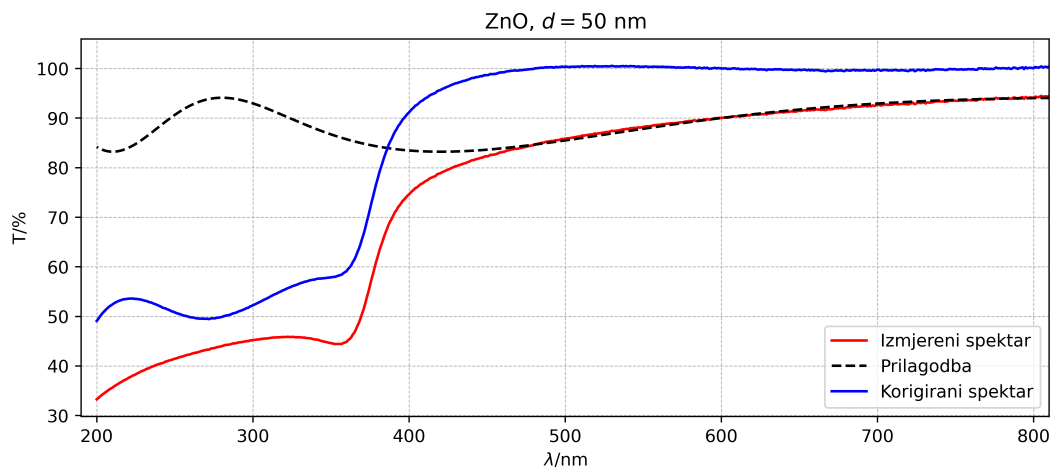
5.1 Cinkov oksid (ZnO)

U tablici 1 prikazani su parametri prilagodbe funkcije (2.5.16) za sve tri debljine tankih filmova ZnO, od kojih se kao glavni pokazatelj kvalitete prilagode može istaknuti debljina filma.

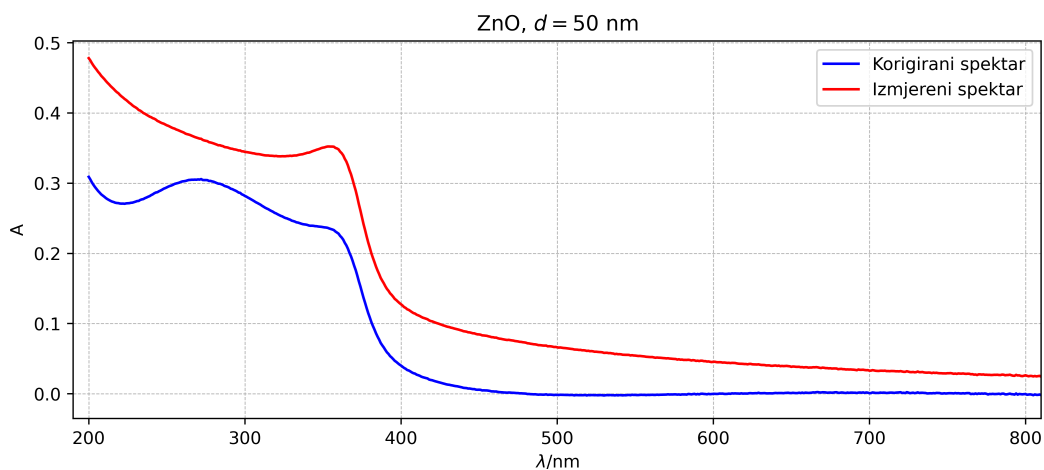
Uzorak	n_1 - zrak	n_2 - ZnO	n_3 - SiO ₂	Debljina filma d/nm
ZnO, $d = 50$ nm	0.9938	2.3383	2.0075	89.8924
ZnO, $d = 100$ nm	1.3726	1.7608	0.6155	102.6470
ZnO, $d = 150$ nm	1.0901	2.1141	1.3731	143.2869

Tablica 1: Dobiveni parametri prilagodbe za uzorke ZnO.

Najveće odstupanje od prave vrijednosti debljine filma uočava se za uzorak debljine 50 nm, koja je određena s točnošću od 20,22%. Time se dovodi u pitanje valjanost prilagodbe, bez obzira na povoljne rezultate prikazane na slici 19 pod a) gdje se uočava potpuna transmisija u slabo apsorbirajućem području. Na slici 19 b) su uspoređeni pripadni korigirani i izmjereni apsorpcijski spektri.



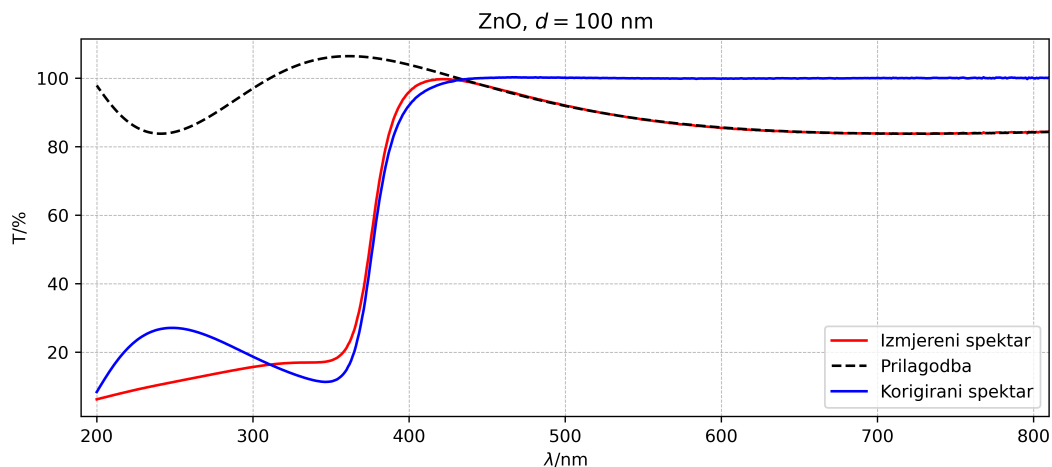
(a) Izmjereni spektar, prilagodba krivulje i korigirani spektar transmisije svjetlosti.



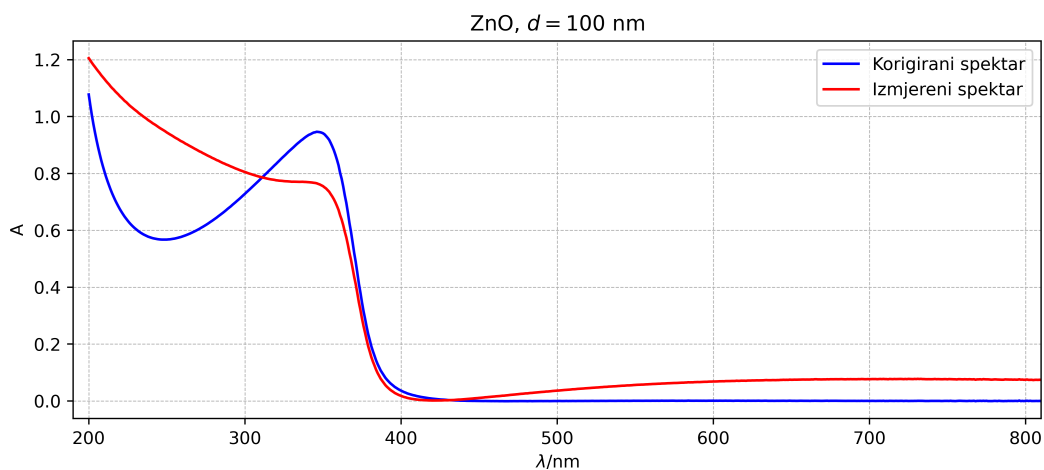
(b) Izmjereni i korigirani spektar apsorpcije svjetlosti.

Slika 19: Modelirani spektri transmisije i apsorpcije svjetlosti za ZnO debljine 50 nm.

Na slici 20 a) su prikazani korigirani i izmjereni transmisijski spektri uz prilagodbu krivulje za ZnO debljine 100 nm, gdje je debljina filma određena s točnošću od 97,35%. Osim povoljnih parametara prilagodbe uočava se potpuni izostanak apsorpcije u prozirnog području za ZnO na slici 20 b).



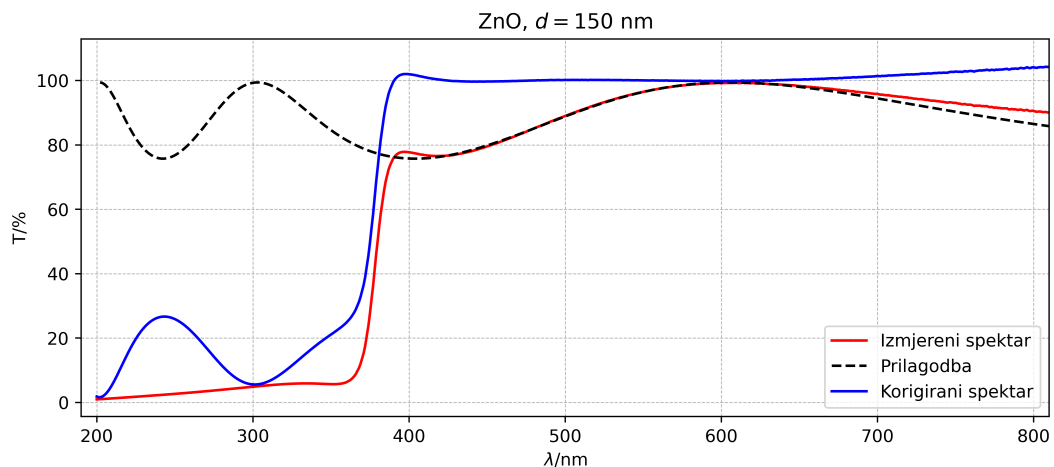
(a) Izmjereni spektar, prilagodba krivulje i korigirani spektar transmisije svjetlosti.



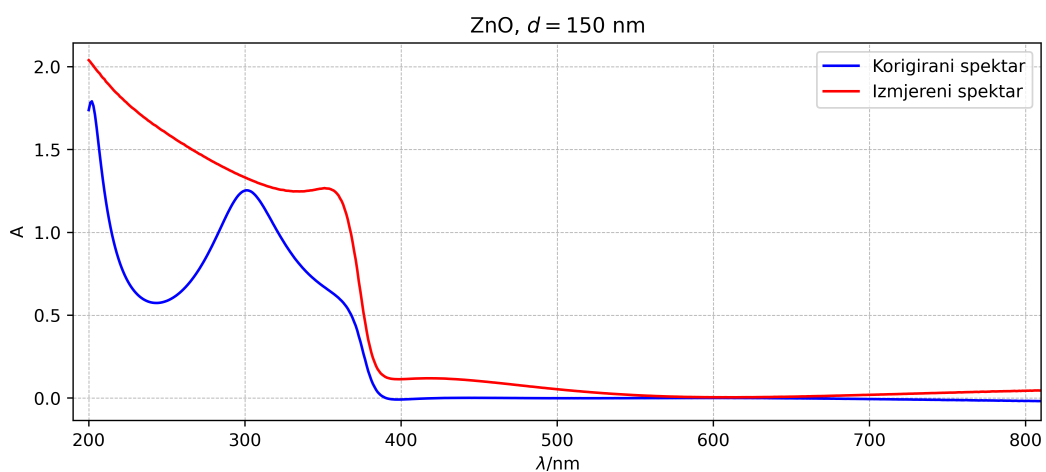
(b) Izmjereni i korigirani spektar apsorpcije svjetlosti.

Slika 20: Modelirani spektri transmisije i apsorpcije svjetlosti za ZnO debljine 100 nm.

Slika 21 a) prikazuje korigirane i izmjerene transmisijske spektre uz prilagodbu krivulje za ZnO debljine 150 nm. Točnost debljine tankog filma u ovom slučaju iznosi 95,52%, te je na slici 21 b) također vidljiv potpun izostanak apsorpcije u slaboapsorbirajućem području za ZnO.



(a) Izmjereni spektar, prilagodba krivulje i korigirani spektar transmisije svjetlosti.



(b) Izmjereni i korigirani spektar apsorpcije svjetlosti.

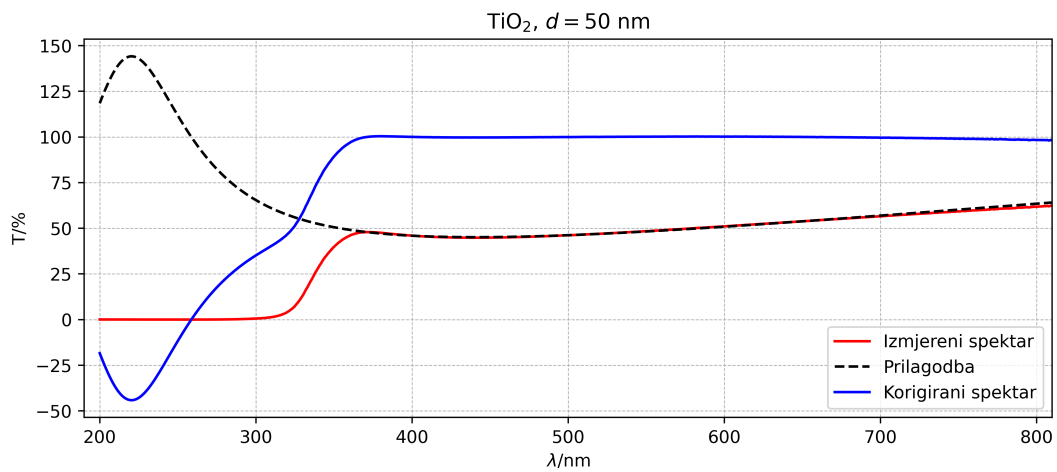
Slika 21: Modelirani spektri transmisije i apsorpcije svjetlosti za ZnO debljine 150 nm

5.2 Titanijev dioksid (TiO_2)

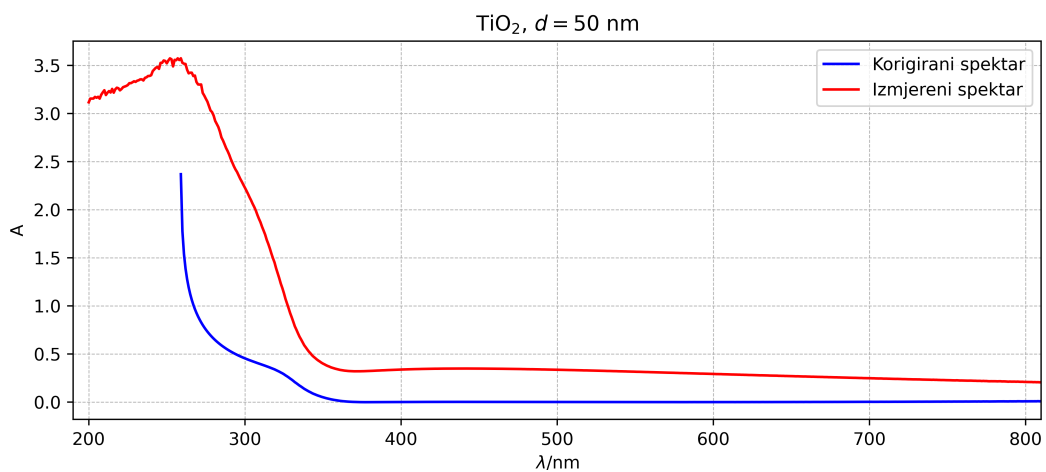
U tablici 2 prikazani su parametri prilagodbe funkcije (2.5.16) za sve tri debljine tankih filmova TiO_2 . Također se kao relevantan parametar prilagodbe uzimala debljina filma.

Uzorak	n_1 - zrak	n_2 - ZnO	n_3 - SiO ₂	Debljina filma d / nm
TiO ₂ , $d = 50$ nm	0.9091	2.3609	0.5251	46.6699
TiO ₂ , $d = 100$ nm	1.1854	1.5931	0.1175	173.6245
TiO ₂ , $d = 150$ nm	1.0609	1.8880	0.7633	194.4069

Tablica 2: Dobiveni parametri prilagodbe za uzorke TiO₂.



(a) Izmjereni spektar, prilagodba krivulje i korigirani spektar transmisije svjetlosti.



(b) Izmjereni i korigirani spektar apsorpcije svjetlosti.

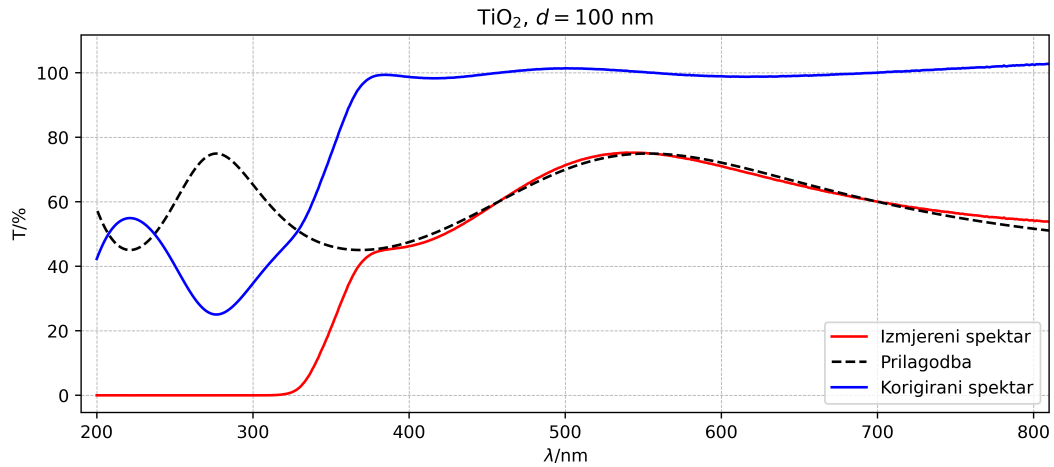
Slika 22: Modelirani spektri transmisije i apsorpcije svjetlosti za TiO₂ debljine 50 nm.

Na slici 22 a) prikazani su izmjereni i korigirani spektar transmisije svjetlosti uz odgovarajuću prilagodbu za debljinu filma 50 nm. Iako je debljina filma određena s točnošću od 93,34%, ne može se tvrditi da je prilagodba valjana s obzirom da slike snimljene pretražnim elektronskim mikroskopom za TiO₂ debljine 50 nm ukazuju na odstupanje od te vrijednosti za ~ 20 nm.

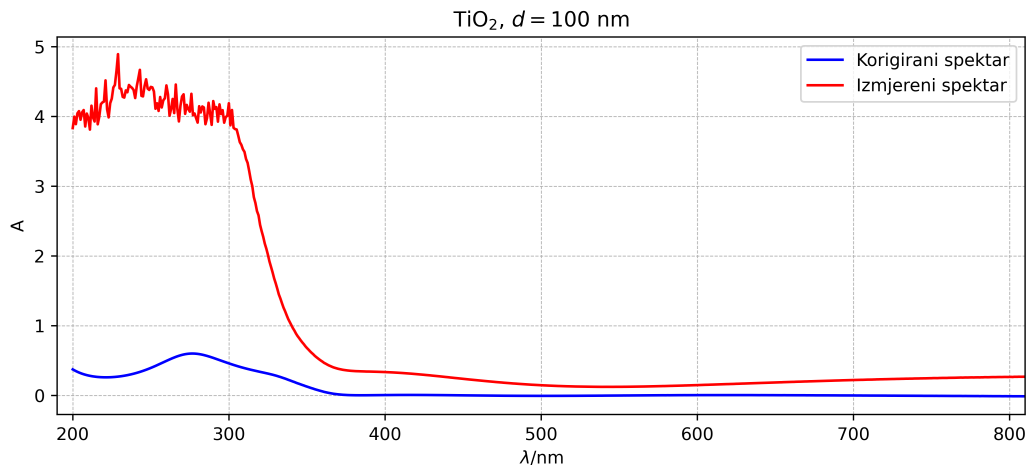
Slika 22 b) prikazuje pripadne korigirane i izmjerene apsorpcijske spektre. Kako vrijednosti u jako apsorbirajućem području oduzimanjem prilagođene i mjerene transmitancije prelaze u negativne vrijednosti za njih nije bilo moguće odrediti apsorbanciju.

Slika 23 a) prikazuje izmjereni i korigirani spektar transmisije svjetlosti uz prilagodbu na izmjereni spektar za debljinu filma 100 nm. Osim izrazito male točnosti pri određivanju debljine filma od 26,38%, problem pri računanju prilagodbe bio je u postojanju dijela apsorpcije za TiO₂ kroz cijeli raspon valnih duljina za koji se pretpostavilo da je apsorpcija jednaka nuli. U usporedbi sa ZnO, TiO₂ ima veći indeks loma u području slabe apsorpcije, a u području od 400 nm do 1000 nm ima transparentnost od 75% [15]. Time su potrebne dodatne korekcije da bi spektri apsorpcije na slici 23 bili na istoj skali prilikom izračuna apsorbancije.

Konačno, slika 24 a) daje izmjereni i korigirani spektar transmisije svjetlosti te prilagodbu krivulje za debljinu filma $d = 150$ nm. Točnost debljine filma iznosi 70,4% te se javlja isti problem za postojanje apsorpcije u području za koje je teorijski pretpostavljen njen izostanak. Odgovarajući izmjereni i korigirani spektar apsorpcije svjetlosti prikazan je na slici 24 b).

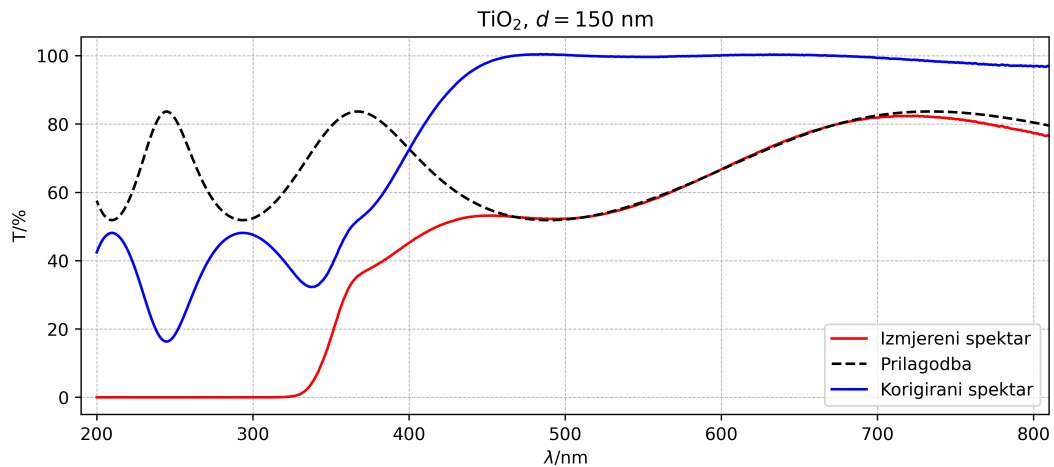


(a) Izmjereni spektar, prilagodba krivulje i korigirani spektar transmisije svjetlosti.

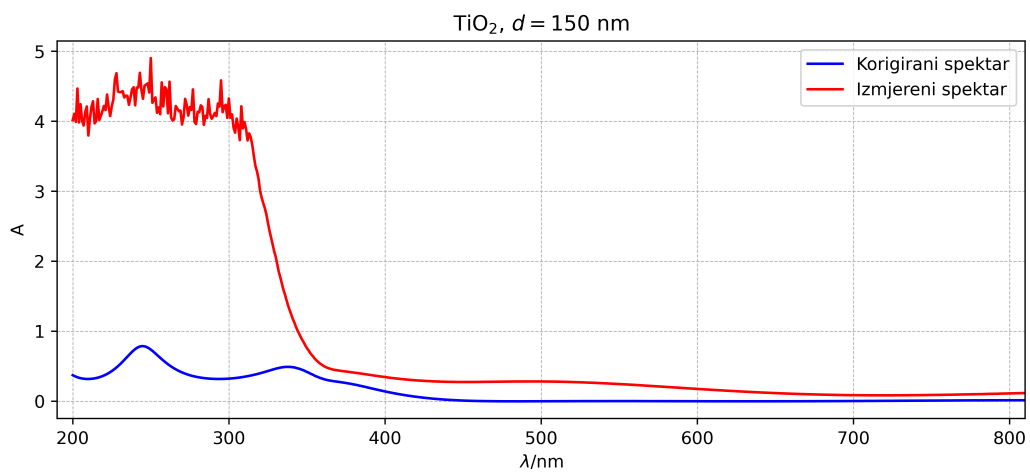


(b) Izmjereni i korigirani spektar apsorpcije svjetlosti.

Slika 23: Modelirani spektri transmisije i apsorpcije svjetlosti za TiO_2 debljine 100 nm.



(a) Izmjereni spektar, prilagodba krivulje i korigirani spektar transmisije svjetlosti.



(b) Izmjereni i korigirani spektar apsorpcije svjetlosti.

Slika 24: Modelirani spektri transmisije i apsorpcije svjetlosti za TiO_2 debljine 150 nm.

6 Zaključak

Transmisijska i apsorpcijska mjerenja izvedena na tankim filmovima TiO_2 i ZnO pokazala su utjecaj višestrukih refleksija u slabo apsorbirajućem području koji je pretpostavljen teorijskim modelom za transmitanciju. Prilagodba krivulje na mjerenja u rasponu od 400 do 800 nm ekstrapolirala se do 200 nm, od koje se oduzeo mjereni spektar po formuli (5.0.1). Najbolja korekcija dobije se za tanki film ZnO od 100 nm gdje je bilo moguće napraviti prilagodbu s parametrima najbližima teorijskoj vrijednosti, od kojih se ističe debljina filma određena s točnošću od 97,35%. Najlošije rezultate dale su prilagodbe za filmove ZnO debljine 50 nm i TiO_2 od 100 nm, gdje nije bilo moguće napraviti prilagodbu koja bi davala veću točnost prave debljine filma. Kod svih uzoraka TiO_2 općenito nije bilo moguće odrediti vjerodostojan korigirani spektar s obzirom da u području za koje se teorijski pretpostavilo odsutstvo apsorpcije kod TiO_2 postoji značajno manja prozirnost nego kod ZnO .

Literatura

- [1] M. Fox, *Optical Properties of Solids*. Oxford Master Series in Physics, OUP Oxford, 2010.
- [2] J. Singh, *Optical Properties of Condensed Matter and Applications*, vol. 6. John Wiley & Sons, 2006.
- [3] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*. New York, NY: Wiley, 3rd ed., 1999.
- [4] M. P. Marder, *Condensed Matter Physics*. John Wiley & Sons, 2010.
- [5] M. N. Polyanskiy, “Refractive index database.” <https://refractiveindex.info>. Zadnji pristup 05.08.2022.
- [6] S. Kasap *et al.*, *Principles of electronic materials and devices*. McGraw-Hill New York, 4th ed., 2018.
- [7] A. Janotti and C. G. Van de Walle, “Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor,” *Reports on progress in physics*, vol. 72, no. 12, p. 126501, 2009.
- [8] D. Wang, “Titanium dioxide.” <https://encyclopedia.pub/entry/1347>. Zadnji pristup 17.8.2022.
- [9] M. Sultan and N. Sultana, “Analysis of reflectance and transmittance characteristics of optical thin film for various film materials, thicknesses and substrates,” *J Electr Electron Sys*, vol. 4, pp. 2332–0796, 2015.
- [10] R. W. Johnson, A. Hultqvist, and S. F. Bent, “A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications,” *Materials Today*, vol. 17, no. 5, pp. 236–246, 2014.
- [11] “MSE NTU.” <http://www.mse.ntu.edu.tw/~mjchen/research1.html>. Zadnji pristup 30.7.2022.
- [12] G. Oehrlein, D. Metzler, and C. Li, “Atomic layer etching at the tipping point: an overview,” *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 4, no. 6, p. N5041, 2015.

- [13] “Technoorg Linda Co. Ltd.” <https://www.technoorg.hu/news-and-events/articles/high-resolution-scanning-electron-microscopy-1/#>. Zadnji pristup 30.07.2022.
- [14] “Principle of uv - vis spectroscopy.” <https://www.smacgigworld.com/blog/principle-uv-vis-spectroscopy-.php>. Zadnji pristup 18.8.2022.
- [15] C. Dette, M. A. Pérez-Osorio, C. S. Kley, P. Punke, C. E. Patrick, P. Jacobson, F. Giustino, S. J. Jung, and K. Kern, “TiO₂ anatase with a bandgap in the visible region,” *Nano letters*, vol. 14, no. 11, pp. 6533–6538, 2014.

Popis slika

1	Shematski prikaz refleksije, propagacije i transmisije svjetlosti u sredstvu. . . .	5
2	Ovisnost apsorpcijskog koeficijenta u ovisnosti o valnoj duljini. Podaci preuzeti iz [5].	7
3	Ovisnost transmitancije i reflektancije o valnoj duljini za debljinu filma 100 nm za tanke filmove a) ZnO i b) TiO ₂ . Podaci preuzeti iz [5].	8
4	Pojednostavljeni prikaz energijskih vrpca poluvodiča i pripadni procesi generiranja elektron-šupljina parova: 1) Termalno pobuđenje elektrona u vodljivu vrpcu, 2) Pobuđenje elektrona fotonom energije hf . Prilagođeno iz [6].	9
5	Shematski prikaz upadne zrake \vec{E}_I iz sredstva 1 u sredstvo 2 te pripadne reflektirane \vec{E}_R i transmitirane \vec{E}_T zrake.	12
6	Indeks loma i ekstinkcijski koeficijent za ZnO u ovisnosti o valnoj duljini. Podaci preuzeti iz [5].	14
7	Indeks loma i ekstinkcijski koeficijent za TiO ₂ u ovisnosti o valnoj duljini. Podaci preuzeti iz [5].	15
8	Višestruke refleksije i transmisije	16

9	Shematski prikaz jednog ALD ciklusa. (1) Supstrat se izlaže DEZ-u koji se adsorbira na površinu supstrata, (2) komora se čisti inertnim plinom od rezidualnih kemijskih para. (3) U komoru se uvodi voda te se u konačnici (4) komora očisti od zaostalih kemijskih para. Prilagođeno iz [11].	20
10	Grafička reprezentacija temperaturnog prozora depozicije atomskih slojeva. . .	20
11	Shematski prikaz međudjelovanja zrake elektrona i materijala. Prilagođeno iz [13].	21
12	Shematski prikaz dijelova spektrofotometra. Prilagođeno iz [14].	22
13	Pojednostavljeni shematski prikaz dobivanja transmisijskog spektra.	22
14	Debljine filmova snimljene pretražnim elektronskim mikroskopom.	24
15	Transmitancija za ZnO u ovisnosti o valnoj duljini za različite debljine filmova.	25
16	Transmitancija za TiO ₂ u ovisnosti o valnoj duljini za različite debljine filmova.	25
17	Apsorbancija za ZnO u ovisnosti o valnoj duljini za različite debljine filmova. .	26
18	Apsorbancija za TiO ₂ u ovisnosti o valnoj duljini za različite debljine filmova. .	26
19	Modelirani spektri transmisije i apsorpcije svjetlosti za ZnO debljine 50 nm. .	29
20	Modelirani spektri transmisije i apsorpcije svjetlosti za ZnO debljine 100 nm. .	30
21	Modelirani spektri transmisije i apsorpcije svjetlosti za ZnO debljine 150 nm .	31
22	Modelirani spektri transmisije i apsorpcije svjetlosti za TiO ₂ debljine 50 nm. .	32
23	Modelirani spektri transmisije i apsorpcije svjetlosti za TiO ₂ debljine 100 nm.	34
24	Modelirani spektri transmisije i apsorpcije svjetlosti za TiO ₂ debljine 150 nm.	35

Popis tablica

1	Dobiveni parametri prilagodbe za uzorke ZnO.	28
2	Dobiveni parametri prilagodbe za uzorke TiO ₂	32