

**MASTER**

**Bepaling van de diëlektrische functie van yttriumhydride met reflectie-ellipsometrie**

Elings, W.L.

*Award date:*  
1998

[Link to publication](#)

**Disclaimer**

This document contains a student thesis (bachelor's or master's), as authored by a student at Eindhoven University of Technology. Student theses are made available in the TU/e repository upon obtaining the required degree. The grade received is not published on the document as presented in the repository. The required complexity or quality of research of student theses may vary by program, and the required minimum study period may vary in duration.

**General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain

**Take down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Technische Universiteit Eindhoven  
Faculteit der Technische Natuurkunde  
Vakgroep Vaste Stof

Bepaling van de diëlektrische  
functie van yttriumhydride  
met reflectie-ellipsometrie

W.L.Elings

Verslag van een afstudeerproject in de groep Fysica van Oppervlakken en Grenslagen.

Begeleider: dr. C.F.J.Flipse

# Samenvatting

Met een eenvoudige ellipsometer wordt de complexe diëlektrische functie van yttriumhydride ( $YH_x$ ) bepaald voor verschillende waterstofconcentraties. Dit materiaal vertoont een reversibele metaal-halfgeleiderovergang bij toename van de concentratie waterstof van  $YH_2$  naar  $YH_3$ .

Bandstructuurberekeningen geven aan dat  $YH_3$  een metaal is in plaats van een halfgeleider. Om de metaal-halfgeleiderovergang te verklaren zijn door P.J. Kelly en K.K. Ng twee verschillende modellen opgesteld. Kelly verklaart het ontstaan van de bandafstand met bandstructuurberekeningen waarbij de symmetrie van de roosterstructuur van  $YH_3$  verstoord is. In het model van Ng gedraagt het waterstof in het yttriumhydride zich als een soort  $H^-$ -ion. In dit onderzoek wordt geprobeerd ondersteuning te vinden voor één van deze beide modellen.

Het yttriumhydride wordt beladen met waterstof door middel van een elektrochemische cel. De waterstofconcentratie wordt bepaald met een eenvoudige stroommeting.

Met ellipsometrie wordt de complexe diëlektrische functie van yttriumhydride bepaald, waarbij geen gebruik hoeft te worden gemaakt van Kramers-Kronig relaties. De hieruit berekende absorptiespectra blijken goed overeen te stemmen met eerder gepubliceerde gegevens over  $YH_2$ .

Het belangrijkste resultaat is de gevonden optische bandafstand van 2,8 eV voor  $YH_3$ . Deze waarde is consistent met metingen van J.N. Huiberts, die een bandafstand van 1,8 eV met een absorptierand tot 2,8 eV heeft gevonden. Met een infraroodreflectiemeting is een opvallende absorptiepiek gevonden bij 0,40 eV. Deze twee gegevens komen overeen met de berekeningen van R. Eder voor het model van Ng, en ondersteunen daarmee dat model.

# Inhoudsopgave

<b>1</b>	<b>Inleiding</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Theorie</b>	<b>3</b>
2.1	Enkele kenmerken van yttriumhydride . . . . .	3
2.2	Modellen voor de elektronenstructuur . . . . .	5
2.3	Absorptie van licht . . . . .	9
2.4	Modellen voor de diëlektrische functie . . . . .	10
<b>3</b>	<b>Ellipsometrie en dunne lagen</b>	<b>12</b>
3.1	Het principe van reflectie-ellipsometrie . . . . .	12
3.2	Ellipsometrie bij één grensvlak . . . . .	14
3.3	Ellipsometrie bij twee grensvlakken . . . . .	16
3.4	Ellipsometrie bij meer grensvlakken . . . . .	17
<b>4</b>	<b>Experimentele opzet</b>	<b>19</b>
4.1	Inleiding . . . . .	19
4.2	Berekening van de intensiteit . . . . .	20
4.3	Opstelling . . . . .	21
4.4	Preparaat en preparaathouder . . . . .	23
4.5	De redenen voor het gebruik van een prisma . . . . .	25
<b>5</b>	<b>Resultaten en discussie</b>	<b>27</b>
5.1	Inleiding . . . . .	27
5.2	Het spectrum van een silicium ijkpreparaat . . . . .	27
5.3	Bepaling van de waterstofconcentratie . . . . .	29
5.4	De spectra van yttriumhydride . . . . .	31
5.5	Infraroodreflectiemeting . . . . .	37
<b>6</b>	<b>Conclusies en aanbevelingen</b>	<b>38</b>
6.1	Conclusies . . . . .	38
6.2	Aanbevelingen . . . . .	39
<b>A</b>	<b>Afleiding van enkele vergelijkingen</b>	<b>40</b>
A.1	Ellipsometrie bij één grensvlak . . . . .	40
A.2	Berekening van de intensiteit . . . . .	41
<b>B</b>	<b>Ellipsometrische spectra</b>	<b>44</b>

# Hoofdstuk 1

## Inleiding

Een aantal metalen kan grote hoeveelheden waterstofgas absorberen, waarbij er tot drie keer zoveel waterstofatomen in het metaalrooster opgenomen kunnen worden als er metaalatomen zijn. Twee bekende voorbeelden van zulke metalen zijn palladium en platina. Palladium wordt vanwege deze eigenschap gebruikt als waterstoffilter om zeer zuiver waterstof te maken. De waterstofatomen zijn zo klein dat zij met gemak door het palladium heen kunnen diffunderen, terwijl de in het waterstofgas aanwezige verontreinigingen achterblijven. Naast deze edelmetalen vormen ook de zeldzame aarden dergelijke metaalhydriden. De zeldzame aarden zijn de elementen scandium<sup>1</sup>, yttrium en de lanthaniden, de elementen lanthaan tot en met lutetium.

Met moderne technieken kunnen dunne lagen yttrium op een substraat opgedampt worden, waarbij het yttrium van de buitenlucht afgeschermd kan worden door een laagje van bijvoorbeeld palladium. Eerdere preparaten waren gevoelig voor oxidatie en verpoederden bij het bereiken van de trihydridefase. In 1995 bleek dat deze dunne lagen yttriumhydride, bij de overgang van het dihydride naar het trihydride, een metaal-halfgeleiderovergang vertonen. Hierbij verandert het materiaal van een spiegelend metaal in een geel transparant venster [1]. Er zijn diverse technische toepassingen voor een materiaal met deze eigenschap. Hierbij kan bijvoorbeeld gedacht worden aan ruiten die met een druk op de knop geschakeld kunnen worden van transparant naar spiegelend. Ook kan gedacht worden aan toepassingen in de moderne optische communicatietechnieken. Hiervoor is wel vereist dat er zeer snelle schakeltijden bereikt kunnen worden.

Het optreden van de metaal-halfgeleiderovergang in yttriumhydride wordt niet verwacht op grond van bandstructuurberekeningen, die aangeven dat  $YH_3$  een metaal is. Er zijn twee verschillende modellen voorgesteld die een verklaring geven voor het halfgeleidende gedrag van  $YH_3$ . Met de in dit onderzoek uitgevoerde experimenten is geprobeerd ondersteuning te vinden voor één van deze modellen en tot een beter begrip te komen van de fundamentele oorzaak van de metaal-halfgeleiderovergang.

Door de stabiliteit van de preparaten en het reversibel zijn van de metaal-halfgeleiderovergang zijn de nieuwe preparaten uitstekend geschikt om onderzocht te worden met allerlei optische technieken. In dit onderzoek is gekozen voor de meetmethode van reflectie-ellipsometrie. Hiermee kan de complexe diëlektrische functie van het preparaat bepaald worden, zonder gebruik te maken van Kramers-Kronig relaties.

---

<sup>1</sup>Scandium wordt niet door iedereen tot de zeldzame aarden gerekend. Het heeft in ieder geval wel dezelfde eigenschappen als de overige zeldzame aarden, waaronder hydridevorming.

# Hoofdstuk 2

## Theorie

### 2.1 Enkele kenmerken van yttriumhydride

Yttriumhydride ( $\text{YH}_x$ ) is een materiaal dat een metaal-halfgeleiderovergang vertoont wanneer de waterstofverhouding  $x$  toeneemt van 2 naar 3. Deze reversibele metaal-halfgeleiderovergang wordt vergezeld door een kristalstructuurovergang, die echter niet bij dezelfde waterstofconcentratie optreedt. Het yttriumhydride kan weer in de metaalfase gebracht worden door waterstof uit het  $\text{YH}_3$  te verwijderen. Bij het schakelen verandert het van een spiegelend metaal in een transparante halfgeleider, waarbij ook de elektrische weerstand sterk toeneemt [2].

In fig. 2.1 is de structuur van yttriumhydride aangegeven (naar Huiberts [1]). Bij toename van de waterstofconcentratie treden achtereenvolgens twee veranderingen op in de kristalstructuur. De eerste overgang is van *hexagonal close packed (hcp)* yttrium naar *face centered cube (fcc)* yttriumdihydride. In deze fase zijn de tetraëdrale plaatsen in het yttriumhydriderooster uit fig. 2.1 bezet door waterstofatomen. Bij verdere toename van de waterstofconcentratie treedt de tweede structuurverandering op. Deze overgang is van het *fcc* metaal yttriumdihydride naar de *hcp* halfgeleider yttriumtrihydride. In het yttriumtrihydride zijn ook de octaëdrale plaatsen van het  $\text{YH}_x$  rooster bezet door waterstofatomen.

In fig. 2.2 is schematisch een deel van het fasesdiagram van yttriumhydride weergegeven (naar Huiberts [1]). Hierin is te zien dat de grens tussen twee fasen niet scherp is, maar dat er twee coëxistentiegebieden zijn. Door de waterstofdruk te variëren kan geschakeld worden tussen  $\text{YH}_2$  en  $\text{YH}_3$ ; de eerste fase, waarbij geen waterstof in het yttrium aanwezig is, kan echter niet meer bereikt worden door enkel de waterstofdruk te verlagen.

Uit het gedrag van lanthaanhydride blijkt overigens dat de kristalstructuurovergang van yttriumhydride niet de oorzaak is van de metaal-halfgeleiderovergang. Lanthaanhydride vertoont net als yttriumhydride een metaal-halfgeleiderovergang [1], echter zonder dat deze vergezeld wordt door een kristalstructuurovergang. Lanthaanhydride behoudt altijd een *fcc*-rooster, onafhankelijk van de waterstofconcentratie [3].

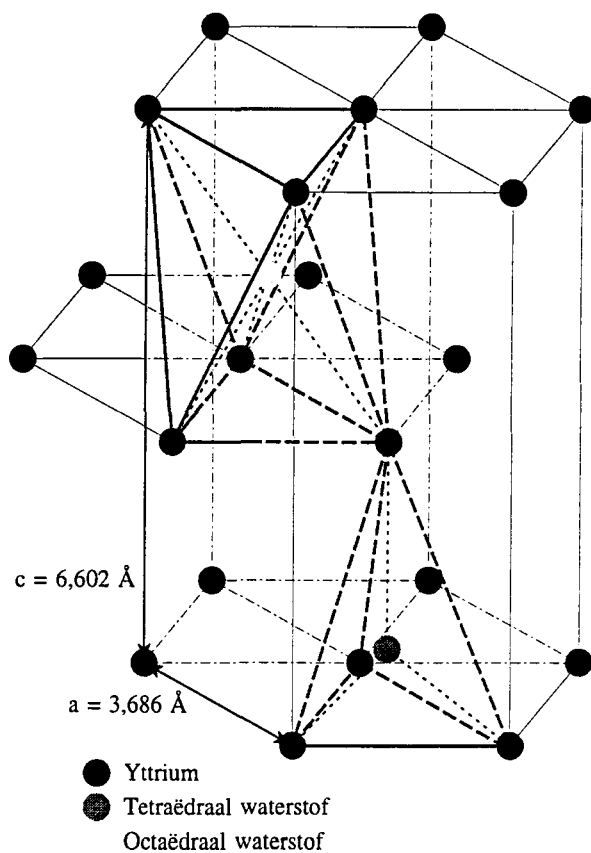


Fig. 2.1: De structuur van yttriumhydride (naar Huiberts [1]).

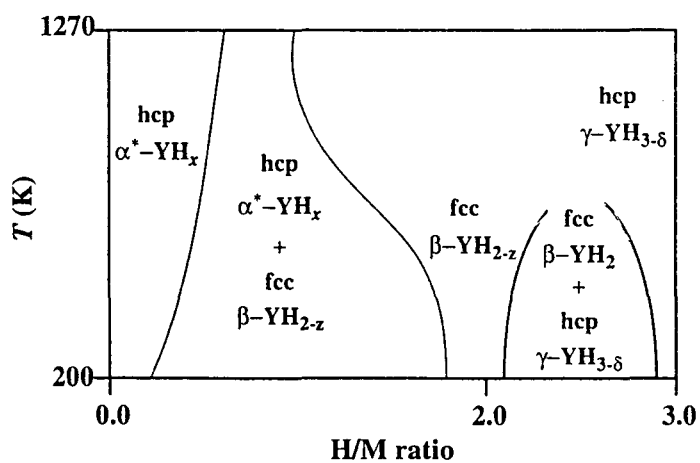


Fig. 2.2: Schematisch fase-diagram van  $\text{YH}_x$  (overgenomen uit [1]).

## 2.2 Modellen voor de elektronenstructuur

De elektronenstructuur van het metallische yttriumdihydride en andere metaalhydriden is berekend door Peterman e.a. [3]. De berekende bandstructuur van  $\text{YH}_2$  is weergegeven in fig. 2.3. Uit deze bandstructuur heeft Peterman ook de gekoppelde toestandsdichtheid (*JDOS, joint density of states*) van  $\text{YH}_2$  berekend. Het resultaat van deze berekening is weergegeven in fig. 2.4.

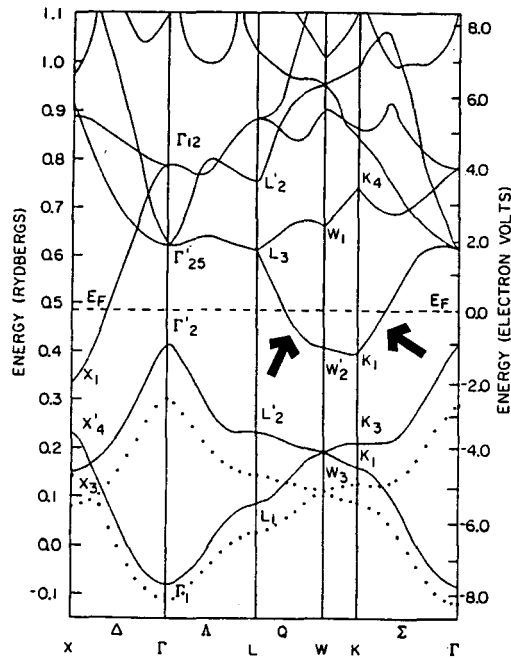


Fig. 2.3: Berekening van de bandstructuur van  $\text{YH}_2$  (overgenomen uit [3]). De pijlen geven een belangrijk gebied van interbandovergangen aan.

Berekeningen van de elektronenstructuur van  $\text{YH}_3$  volgens dezelfde methode geven aan dat dit materiaal metallisch is. Aangezien dit strijdig is met de experimenten van Huiberts [2], zijn vervolgens twee modellen ontwikkeld ter verklaring van de metaal-halfgeleiderovergang van  $\text{YH}_2$  naar  $\text{YH}_3$ .

In het model van Kelly e.a. [4] wordt de ideale symmetrische roosterstructuur verstoord door relaxatie van de waterstofatomen. Uit LDA (*Local Density Approximation*) berekeningen volgt vervolgens een directe bandafstand van 0,8 eV in  $\text{YH}_3$ . Kelly geeft verder aan dat de werkelijke bandafstand ongeveer twee keer zo groot is als de bandafstand die volgt uit LDA berekeningen. Op grond van zijn berekeningen voorspelt hij dan ook een optische bandafstand tussen de 0,8 en 1,5 eV. In fig. 2.5 is de door Kelly berekende bandstructuur van  $\text{YH}_3$  gegeven.



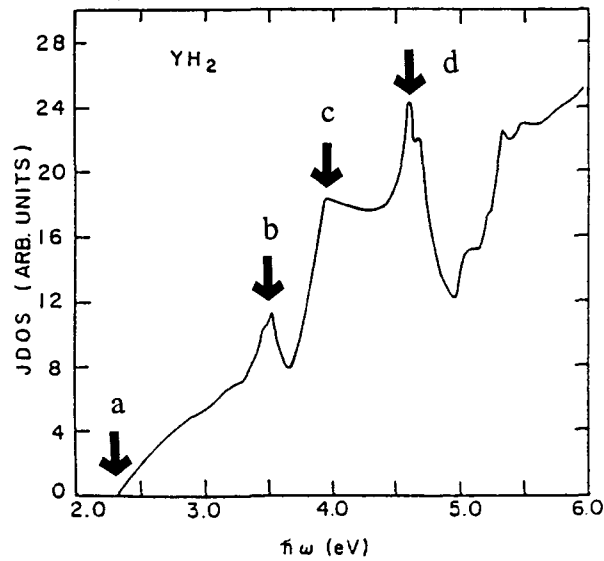


Fig. 2.4: Berekening van de gekoppelde toestandsdichtheid (JDOS) van  $\text{YH}_2$  (overgenomen uit [3]). Bij 2,3 eV (a) begint de interbandabsorptie uit de voorgaande figuur. Verder zijn drie opvallende pieken aangegeven.

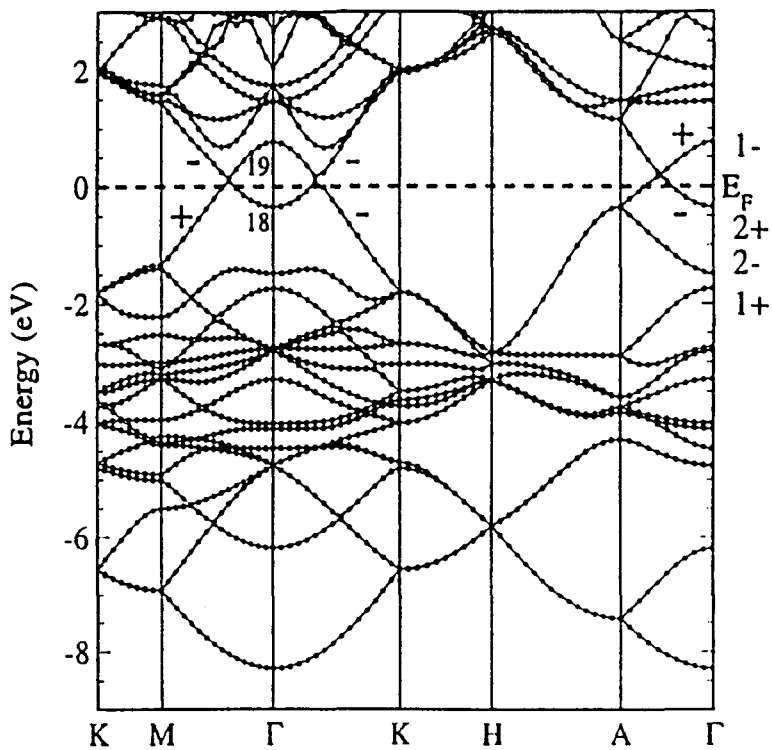


Fig. 2.5: Bandstructuur van  $\text{YH}_3$  (overgenomen uit [4]).

Het model van Ng e.a. [5] verklaart het gedrag van yttriumtrihydride vanuit de eigenschappen van het negatieve waterstofion  $H^-$ . Volgens dit model gedragen de waterstofatomen in yttriumhydride zich als dergelijke waterstofionen. Het  $H^-$ -ion is een ion met een sterk gelokaliseerd elektron met spin omhoog en een veel minder gelokaliseerd elektron met spin omlaag [6]. Door de coulombafstoting tussen de twee elektronen heeft het  $H^-$ -ion een veel grotere straal dan een neutraal waterstofatoom. Hierdoor delen de aangrenzende yttriumatomen het tweede elektron en ontstaat een sterke hybridisatie van golffuncties. In dit model bindt elk waterstofion in  $YH_3$  één van de drie valentie-elektronen van het yttriumatoom, zodat  $YH_3$  een isolator is. Bij de overgang naar  $YH_2$  zijn de valentie-elektronen van het yttriumatoom niet langer gebonden en komen deze in de geleidingsband terecht, waardoor het  $YH_2$  metallisch is. In fig. 2.6 is schematisch de binding weergegeven van één van de valentie-elektronen van een yttriumatoom met een waterstofatoom.

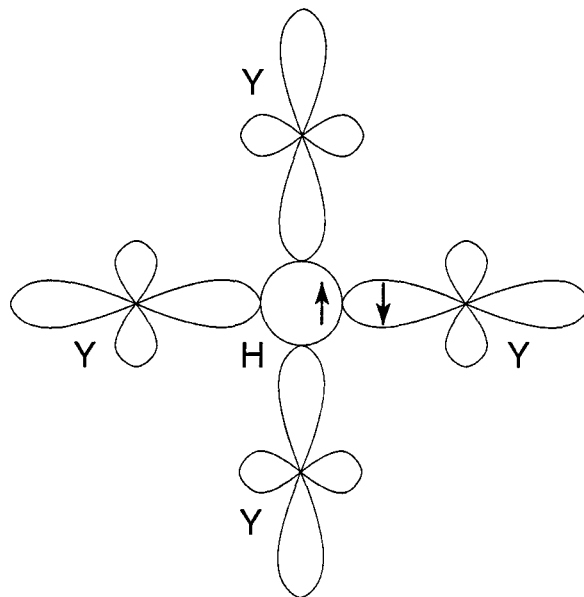


Fig. 2.6: Binding van een waterstofatoom door vorming van een soort  $H^-$ -ion in  $YH_3$  (naar Griessen [6]).

Uitgaande van  $YH_3$  wordt bij het verwijderen van ieder waterstofatoom slechts één elektron meegenomen, zodat elk verwijderd waterstofatoom als een donor kan worden beschouwd. Het tweede elektron is echter sterk gelokaliseerd bij de waterstofvacature, doordat de coulombafstoting verhindert dat het bij de nabij gelegen  $H^-$ -ionen kan komen. Het achterblijvende elektron komt in de geleidingsband van het yttriumhydride terecht, waardoor het  $YH_{3-\delta}$  zich als een halfgeleider gaat gedragen. Door de sterke lokalisatie van deze elektronen blijft  $YH_{3-\delta}$  tot hoge waterstofdeficiëntie ( $\delta \approx 0,15$ ) halfgeleidend.

De berekeningen van Eder e.a. [7] voor een ééndimensionale groep van zes yttriumatomen leveren voor  $YH_3$  een bandafstand van 3,1 eV (zie fig. 2.7). Verder wijzen de berekeningen op de mogelijkheid van een infraroodovergang bij 0,48 eV voor  $YH_2$ . In tabel 2.1 worden alle mogelijke overgangen volgens deze berekeningen opgesomd.

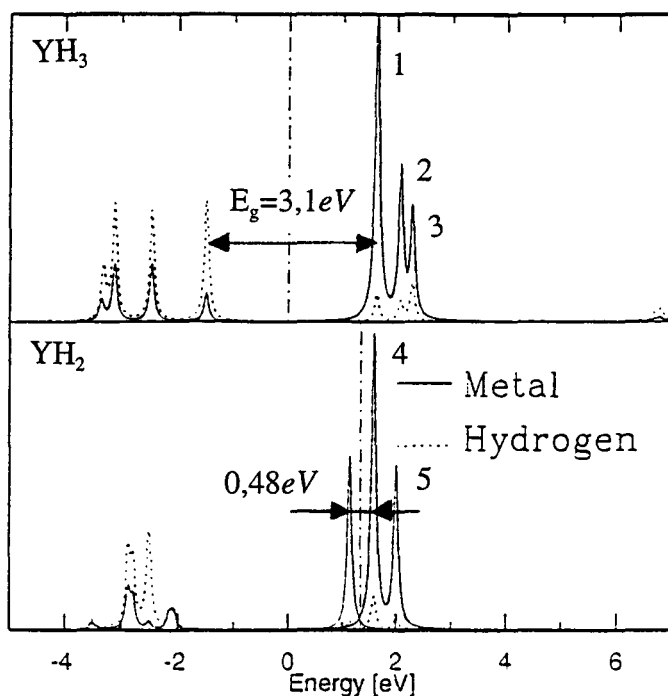


Fig. 2.7: De bandafstand van  $\text{YH}_3$  en een mogelijke infraroodovergang voor  $\text{YH}_2$  (overgenomen uit [7]). De punt-streep-lijn geeft het ferminiveau aan. Overige mogelijke overgangen zijn niet aangegeven.

YH <sub>3</sub> :							
Piek	E (eV)	Overgangen (eV)					
1	1,63	4,99	4,79	4,13 (D)	3,14 (A)		
2	2,03	5,40	5,19	4,54 (E)	3,55 (B)		
3	2,25	5,61	5,41	4,75	3,77 (C)		
YH <sub>2</sub> :							
Piek	E (eV)	Overgangen (eV)					
4	0,25	5,17 (L)	4,49 (K)	4,14 (J)	3,74 (I)	0,48	
5	0,63	5,54	4,87 (H)	4,52 (G)	4,11 (F)	0,86	

Tabel 2.1: Mogelijke overgangen volgens de berekeningen van Eder. De overgangen zijn steeds van een niveau ter linkerzijde van het ferminiveau naar een niveau ter rechterzijde. De letters verwijzen naar de meetresultaten in paragraaf 5.4.

## 2.3 Absorptie van licht

De optische eigenschappen van een materiaal zijn afhankelijk van de bandstructuur van dat materiaal. Omgekeerd kan een berekende bandstructuur getoetst worden aan experimenteel bepaalde optische eigenschappen van een materiaal [8].

De wisselwerking van licht met een medium wordt beschreven met de wetten van Maxwell [9], samen met de materiaalvergelijkingen. Voor niet-magnetische, diëlektrische materialen is de materiaalvergelijking voor de diëlektrische verplaatsing  $\vec{D}$  van belang:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0(1 + \chi_e) \vec{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} = \varepsilon \vec{E}. \quad (2.1)$$

In deze vergelijking is  $\vec{E}$  het aangelegde veld,  $\vec{P}$  de polarisatie en  $\chi_e$  de elektrische susceptibiliteit. Deze vergelijking definiëert de relatieve diëlektrische functie  $\varepsilon_r$ .

Substitutie van deze vergelijking in de vergelijkingen van Maxwell levert de volgende golfvergelijking:

$$\nabla^2 \vec{E} = \mu \varepsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \mu \sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}, \quad (2.2)$$

met  $\sigma$  het geleidend vermogen en  $\mu$  de magnetische permeabiliteit van het materiaal. Voor niet-magnetische materialen is de magnetische permeabiliteit gelijk aan die van het vacuüm, zodat  $\mu = \mu_0$ . De oplossing van de golfvergelijking voor een vlakke golf met golfgetal  $\vec{q}$  en hoekfrequentie  $\omega$  luidt:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)}, \quad (2.3)$$

met

$$q^2 = \frac{\omega^2}{c^2} (\varepsilon_r + i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega}). \quad (2.4)$$

Hiermee wordt de complexe brekingsindex  $\tilde{n}$  gedefiniëerd:

$$q = \frac{\omega}{c} \tilde{n} = \frac{\omega}{c} (n + ik), \quad (2.5)$$

waarbij  $n$  de gewone brekingsindex is en  $k$  de absorptie-index;  $c$  is de lichtsnelheid in vacuüm. De absorptiecoëfficiënt  $\alpha$  volgt uit de exponentiële afname van de intensiteit van de lichtbundel in een absorberend medium:

$$I(\vec{r}) = |\vec{E}(\vec{r})|^2 = I_0 e^{-\alpha r} = I_0 e^{-2\omega k r/c}, \quad (2.6)$$

zodat  $\alpha = 2\omega k/c$ . Vergelijking 2.4 kan gebruikt worden om een complexe diëlektrische functie  $\tilde{\varepsilon}$  te definiëren, analoog aan vergelijking 2.5:

$$\tilde{\varepsilon} = \tilde{n}^2 = \varepsilon_r + i\sigma/\varepsilon_0\omega = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2. \quad (2.7)$$

Uit de voorgaande vergelijkingen volgen de relaties tussen de complexe diëlektrische functie  $\tilde{\varepsilon}$  en de complexe brekingsindex  $\tilde{n}$ :

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (2.8)$$

en

$$\varepsilon_2 = 2nk. \quad (2.9)$$

## 2.4 Modellen voor de diëlektrische functie

De optische eigenschappen van veel materialen kunnen beschreven worden met de klassieke modellen van Drude en Lorentz [8]. Het Drudemodel is toepasbaar bij vrij-elektronmetalen, het Lorentzmodel kenmerkt isolatoren. De quantummechanische tegenhanger van het Lorentzmodel beschrijft directe bandovergangen, terwijl intrabandovergangen worden beschreven met het Drudemodel.

Het Lorentzmodel beschrijft een elektron als een kleine massa die met een veer verbonden is aan de veel grotere massa van de kern. Het elektron beweegt dan als een lineaire, gedempte, harmonische oscillator. De bewegingsvergelijking van het elektron wordt dan gegeven door:

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} + m\Gamma \frac{d\vec{r}}{dt} + m\omega_0^2 \vec{r} = -e\vec{E}_{loc}. \quad (2.10)$$

In deze vergelijking is  $m$  de massa van het elektron en  $e$  de eenheidslading. De massa van de kern wordt oneindig groot verondersteld, hetgeen een goede benadering is voor vaste stoffen, waarbij immers de atomen in een groot rooster geordend zijn. Het veld  $\vec{E}_{loc}$  is het plaatselijke elektrische veld dat de beweging van het elektron bepaalt. De Lorentzkracht die door het magnetische veld wordt uitgeoefend is zeer klein en wordt verwaarloosd. De met de snelheid evenredige dempingskracht wordt beschreven met de tweede term in de vergelijking. De derde term beschrijft de ronddraaiende beweging van het elektron rond de kern.

Invallend licht veroorzaakt een plaatselijk elektrisch veld dat varieert in de tijd als  $e^{-i\omega t}$ . De oplossing van de bewegingsvergelijking luidt dan:

$$\vec{r} = \frac{(-e/m)\vec{E}}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega}. \quad (2.11)$$

Het atomaire dipoolmoment  $\vec{p}$  is dan:

$$\vec{p} = -e\vec{r} = \frac{e^2\vec{E}}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega}. \quad (2.12)$$

Als de verplaatsing  $r$  voldoende klein is geldt het volgende lineaire verband tussen het atomaire dipoolmoment en het plaatselijke elektrische veld:

$$\vec{p} = \epsilon_0 \alpha(\omega) \vec{E}_{loc}, \quad (2.13)$$

waarbij  $\epsilon_0$  de elektrische permittiviteit van het vacuüm is en  $\alpha$  de atomaire polariseerbaarheid. Uit de vergelijking voor het atomaire dipoolmoment volgt voor de atomaire polariseerbaarheid:

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2/\epsilon_0 m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega}. \quad (2.14)$$

Bij  $N$  atomen per volume-eenheid wordt de macroscopische polarisatie gegeven door:

$$\vec{P} = N \langle \vec{p} \rangle = \epsilon_0 N \alpha \langle \vec{E}_{loc} \rangle = \epsilon_0 \chi \vec{E} = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) \vec{E}, \quad (2.15)$$

met  $\chi$  de elektrische susceptibiliteit. Hierin is de materiaalvergelijking  $\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$  gebruikt [10] en verder is aangenomen dat het plaatselijke veld  $\vec{E}_{loc}$  gelijk is aan het macroscopische

veld  $\vec{E}$ . Hoewel deze aanname over het algemeen niet juist is [8] wordt deze voor de eenvoud toch gemaakt. Het model bevat wel alle essentiële bestanddelen om een groot deel van het optische gedrag van vaste stoffen te beschrijven.

Tenslotte volgt uit de laatste twee vergelijkingen de complexe diëlektrische functie:

$$\epsilon_r = 1 + \frac{Ne^2/\epsilon_0 m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} \quad (2.16)$$

Deze functie wordt vervolgens gesplitst in een reëel en een imaginair deel volgens:

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2} \quad (2.17)$$

en

$$\epsilon_2 = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \frac{\Gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2}. \quad (2.18)$$

Bovenstaande vergelijkingen zijn ook van toepassing op het Drudemodel, mits de resonantiefrequentie  $\omega_0$  gelijk gesteld wordt aan nul.

In fig. 2.8 is de diëlektrische functie volgens het Lorentzmodel weergegeven. De diëlektrische functie volgens het Drudemodel lijkt op het spectrum van het Lorentzmodel vanaf  $\omega_0$ . Een belangrijk kenmerk van de modellen is de plasmafrequentie [8], de frequentie waarbij de grafiek van  $\epsilon_1$  de frequentie-as snijdt.

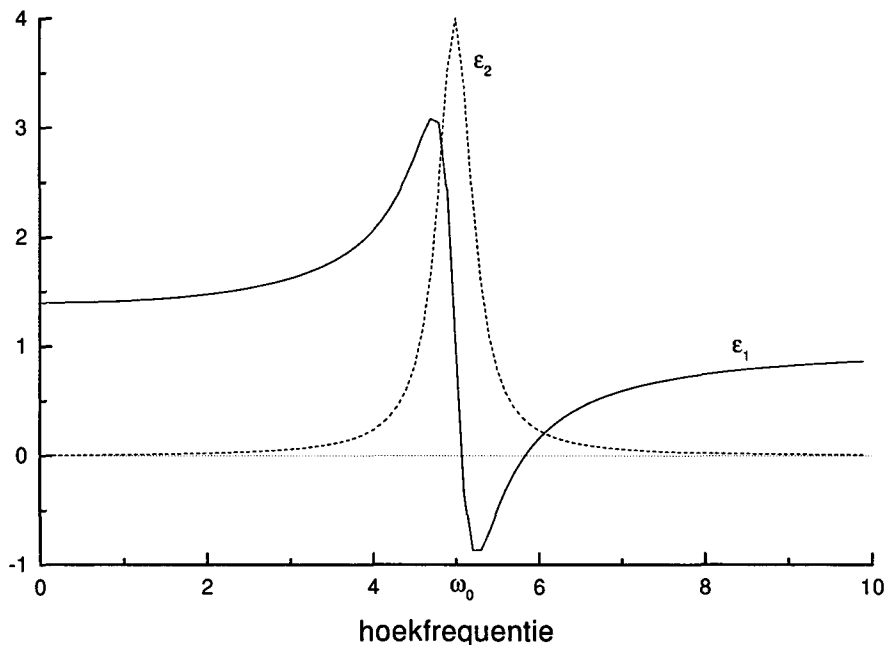


Fig. 2.8: De diëlektrische functie volgens het Lorentzmodel. De parameters zijn:  $Ne^2/\epsilon_0 m = 10$ ,  $\omega_0 = 5$  en  $\Gamma = 0,5$ .

# Hoofdstuk 3

## Ellipsometrie en dunne lagen

### 3.1 Het principe van reflectie-ellipsometrie

Het natuurkundige verschijnsel waarop de meetmethode van ellipsometrie is gebaseerd, is de verandering van polarisatietoestand van een lichtbundel bij een grensvlak tussen twee verschillende media. Dit treedt op zowel bij transmissie als bij reflectie van de bundel. Transmissie-ellipsometrie is alleen bruikbaar bij transparante of heel dunne materialen, reflectie-ellipsometrie ook bij ondoorzichtige materialen. In dit onderzoek is alleen gebruik gemaakt van de laatste methode, zodat transmissie-ellipsometrie verder buiten beschouwing wordt gelaten. In fig. 3.1 is het principe van reflectie-ellipsometrie weergegeven.

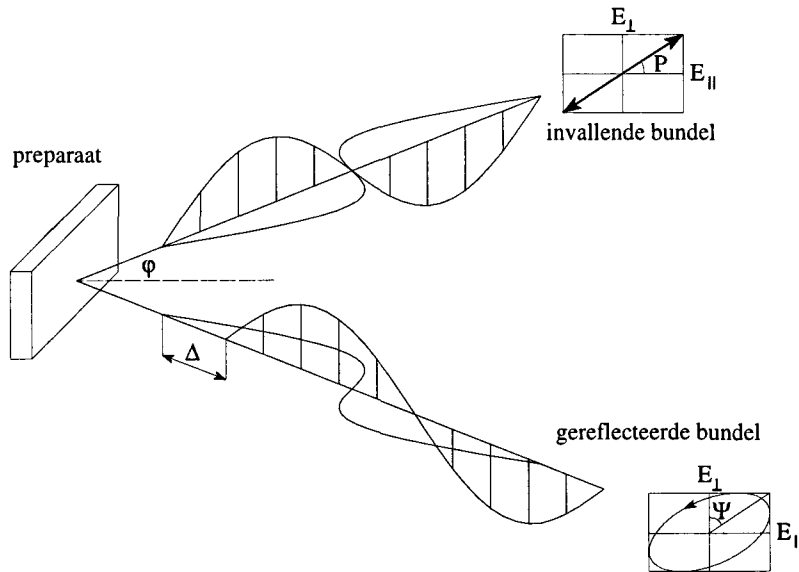


Fig. 3.1: Polarisatieverandering bij reflectie.

Een lineair gepolariseerde lichtbundel valt onder een hoek  $\varphi$  op het te onderzoeken preparaat, waarbij de gereflecteerde bundel elliptisch gepolariseerd wordt. De polarisatieverandering wordt veroorzaakt doordat de complexe reflectiecoëfficiënten voor de twee eigentoestanden van polarisatie [11] verschillend zijn. In dit geval zijn de twee eigenpolarisaties de lineaire polarisaties evenwijdig aan ( $\chi_{\parallel}$ ) en loodrecht op ( $\chi_{\perp}$ ) het vlak van

inval, dat opgespannen wordt door de invallende en gereflecteerde lichtbundel.

De twee kenmerkende parameters van het elliptisch gepolariseerd licht zijn de fasehoek  $\Delta$  en de amplitudeverhouding  $\tan \Psi$ . De ellips van polarisatie is in detail weergegeven in fig. 3.2 (naar Born [12]). In deze figuur is aangenomen dat de  $\chi_{\parallel}$  richting samenvalt met de  $x$ -richting en de  $\chi_{\perp}$  richting met de  $y$ -richting. De hoek  $\Psi$  mag niet verward worden met de hellingshoek  $\psi$  van de ellips, de hoek tussen de lange as  $a$  en de  $x$ -as! Verder zijn nog aangegeven de korte as  $b$  en de ellipticiteit  $e = \tan \epsilon$ .

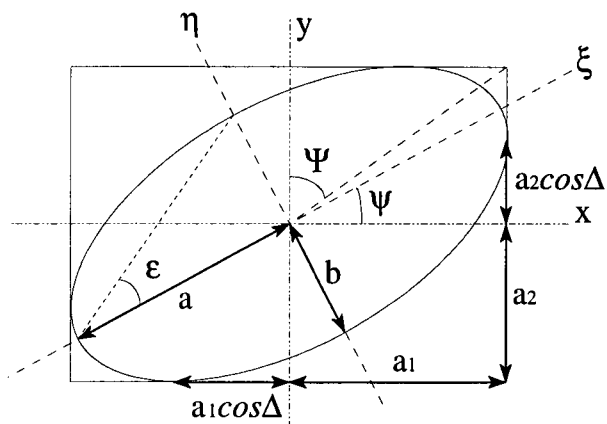


Fig. 3.2: Parameters van de ellips van polarisatie.

De verhouding  $\rho$  van de complexe Fresnel-reflectiecoëfficiënten voor de twee eigenpolarisaties is afhankelijk van de elliptische parameters via:

$$\rho = \frac{r_{\parallel}}{r_{\perp}} = \tan \Psi e^{i\Delta}. \quad (3.1)$$

In de volgende paragraaf wordt afgeleid hoe uit deze complexe verhouding  $\rho$  de diëlektrische functie van het preparaat afgeleid kan worden.



## 3.2 Ellipsometrie bij één grensvlak

De diëlektrische functie van het te onderzoeken preparaat kan berekend worden met behulp van een aantal wetten uit de optica. Daarbij wordt uitgegaan van het in fig. 3.3 geschetste eenvoudige model. Hierin is de loop van een lichtbundel geschetst, die gebroken en gereflecteerd wordt door het grensvlak tussen twee media  $i$  en  $t$ , met brekingsindices  $n_i$  en  $n_t$ . Medium  $i$  bestaat meestal uit lucht of vacuüm. Het preparaat heeft een (complexe) brekingsindex  $n_t$ .

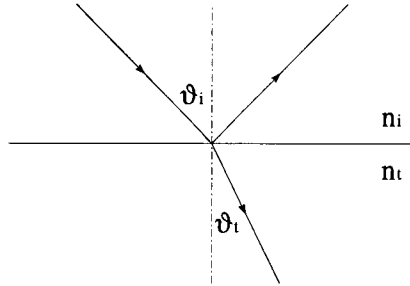


Fig. 3.3: Breking en reflectie van een lichtbundel door een grensvlak.

De eerdergenoemde wetten uit de optica zijn de wet van Snellius, de definitie van de brekingsindex en de vergelijkingen van Fresnel [9]. De volledige afleiding van onderstaande vergelijkingen is opgenomen in bijlage A.1; hier volgt slechts een korte samenvatting.

Met behulp van de wet van Snellius

$$n_i \sin \vartheta_i = n_t \sin \vartheta_t, \quad (3.2)$$

de definitie van de (complexe) brekingsindex

$$\varepsilon = n^2 \quad (3.3)$$

en de vergelijkingen van Fresnel kunnen de complexe reflectiecoëfficiënten geschreven worden als volgt:

$$r_{\parallel} = \frac{\varepsilon_t(\varepsilon_i - \varepsilon_i \sin^2 \vartheta_i)^{1/2} - \varepsilon_i(\varepsilon_t - \varepsilon_i \sin^2 \vartheta_i)^{1/2}}{\varepsilon_i(\varepsilon_t - \varepsilon_i \sin^2 \vartheta_i)^{1/2} + \varepsilon_t(\varepsilon_i - \varepsilon_i \sin^2 \vartheta_i)^{1/2}} \quad (3.4)$$

en

$$r_{\perp} = \frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_i \sin^2 \vartheta_i)^{1/2} - (\varepsilon_t - \varepsilon_i \sin^2 \vartheta_i)^{1/2}}{(\varepsilon_i - \varepsilon_i \sin^2 \vartheta_i)^{1/2} + (\varepsilon_t - \varepsilon_i \sin^2 \vartheta_i)^{1/2}}. \quad (3.5)$$

In bovenstaande vergelijkingen zijn  $\varepsilon_i$  en  $\varepsilon_t$  de diëlektrische functies van de media  $i$  en  $t$ . De hoek  $\vartheta_i$  is de hoek die de lichtbundel maakt met de normaal op het grensvlak, zoals geschetst in fig. 3.3. In de laatste twee vergelijkingen is de hoek  $\vartheta_t$  geëlimineerd. Ter vereenvoudiging wordt de hoek  $\vartheta_i$  in het vervolg  $\varphi$  genoemd.

Na enig rekenwerk volgt voor de verhouding  $\rho$  van de complexe reflectiecoëfficiënten:

$$\rho = \frac{r_{\parallel}}{r_{\perp}} = \frac{\sin \varphi \tan \varphi - (\varepsilon_t/\varepsilon_i - \sin^2 \varphi)^{1/2}}{\sin \varphi \tan \varphi + (\varepsilon_t/\varepsilon_i - \sin^2 \varphi)^{1/2}}. \quad (3.6)$$

Hieruit volgt voor de verhouding van de diëlektrische functies:

$$\frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_i} = \sin^2 \varphi + \sin^2 \varphi \tan^2 \varphi \left( \frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2. \quad (3.7)$$

Vervolgens wordt de diëlektrische functie van medium  $i$  gelijk gesteld aan 1, zoals het geval is voor vacuüm of – bij benadering – lucht. De complexe diëlektrische functie van medium  $t$  wordt daarentegen geschreven als:

$$\varepsilon_t = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2. \quad (3.8)$$

Dit levert voor de twee componenten van de diëlektrische functie:

$$\varepsilon_1 = \sin^2 \varphi \left( 1 + \operatorname{Re} \left( \frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \tan^2 \varphi \right) \quad (3.9)$$

en

$$\varepsilon_2 = \sin^2 \varphi \left| \operatorname{Im} \left( \frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \right| \tan^2 \varphi. \quad (3.10)$$

Uit vergelijking 3.1 volgt dat het reële deel van  $\rho$  gelijk is aan  $\operatorname{Re} \rho = \tan \Psi \cos \Delta$  en dat het imaginaire deel van  $\rho$  gelijk is aan  $\operatorname{Im} \rho = \tan \Psi \sin \Delta$ . Door de ellipsometrische parameters  $\tan \Psi$  en  $\cos \Delta$  te meten kan met de laatste vergelijkingen de diëlektrische functie van een preparaat bepaald worden. In de volgende paragraaf wordt een model behandeld van een preparaat, bestaande uit meerdere lagen op een substraat. In dat geval zijn de vergelijkingen 3.9 en 3.10 niet meer geldig. Wel worden ze nog gebruikt om de zogenaamde pseudo-diëlektrische functie  $\langle \varepsilon \rangle$  te berekenen. Deze pseudo-diëlektrische functie geeft aan hoe de diëlektrische functie van het preparaat eruit zou zien als dit niet uit meerdere lagen zou bestaan.

### 3.3 Ellipsometrie bij twee grensvlakken

Ook wanneer het preparaat uit meerdere lagen bestaat kan een vergelijking voor  $\rho$  afgeleid worden. Zoals in deze paragraaf zal blijken, is het in dit geval niet meer mogelijk de vergelijking voor  $\rho$  analytisch op te lossen voor de diëlektrische functie. In dit geval moet deze vergelijking door een computer numeriek opgelost worden. De onderstaande afleiding van de vergelijking voor  $\rho$  volgt de afleiding die door Azzam [11] gegeven wordt.

In fig. 3.4 is een model geschetst voor een preparaat dat bestaat uit een substraat (laag 2) met een transparante film daar bovenop (laag 1). Het model veronderstelt dat de lagen isotroop en volkomen vlak zijn. In de figuur is de loop van een lichtbundel weergegeven die onder een hoek  $\vartheta_0$  van boven uit de omgeving (laag 0) invalt. Het extra grensvlak in het preparaat zorgt voor interne reflecties in de film.

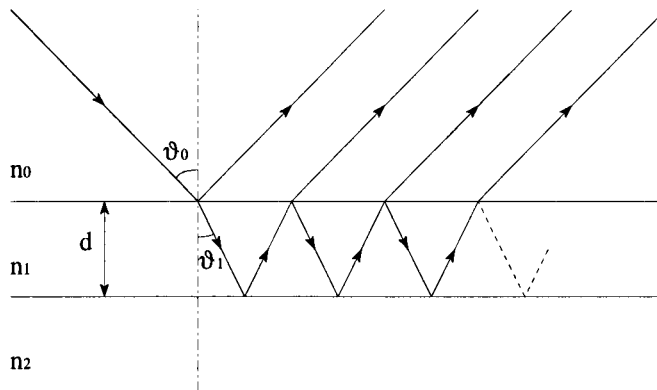


Fig. 3.4: Drie lagen met verschillende brekingsindex.

Met behulp van de reflectie- en transmissiecoëfficiënten van Fresnel kunnen de complexe amplitudes van de achtereenvolgende reflecties worden bepaald. De resulterende totale complexe amplitude  $r$  wordt vervolgens uitgedrukt in een machtreeks waarvan de som gegeven wordt door:

$$r = \frac{r_{01} + r_{12}e^{-2i\beta}}{1 + r_{01}r_{12}e^{-2i\beta}}. \quad (3.11)$$

In deze vergelijking is  $r_{ij}$  de Fresnel-reflectiecoëfficiënt bij het grensvlak tussen de media  $i$  en  $j$ . De vergelijking is geldig voor beide eigenpolarisaties ( $\chi_{\parallel}$  en  $\chi_{\perp}$ ). De faseverandering  $\beta$  die de lichtbundel ondergaat bij het oversteken van het eerste naar het tweede grensvlak wordt gegeven door:

$$\beta = \frac{2\pi d}{\lambda} \sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \vartheta_0}. \quad (3.12)$$

Hierin is  $d$  de dikte van de film en  $\lambda$  de golflengte in vacuüm van het gebruikte licht. Toepassing van deze vergelijking mag alleen als de coherentielengte van het licht groter is dan de laagdikte.

De verhouding van de resulterende amplitudecoëfficiënten wordt nu gegeven door de volgende vergelijking:

$$\rho = \frac{r_{\parallel}}{r_{\perp}} = \frac{(r_{\parallel 01} + r_{\parallel 12}e^{-2i\beta})(1 + r_{\perp 01}r_{\perp 12}e^{-2i\beta})}{(r_{\perp 01} + r_{\perp 12}e^{-2i\beta})(1 + r_{\parallel 01}r_{\parallel 12}e^{-2i\beta})}. \quad (3.13)$$

Alle parameters in bovenstaande vergelijking zijn afhankelijk van de complexe brekingsindex  $n_1$  van de film. Deze brekingsindex is de enige onbekende in de vergelijking, zodat deze numeriek kan worden opgelost.

### 3.4 Ellipsometrie bij meer grensvlakken

Wanneer het preparaat bestaat uit meerdere dunne lagen op het substraat kan een vergelijking voor  $\rho$  afgeleid worden met een matrixformalisme. De onderstaande afleiding van de vergelijking voor  $\rho$  volgt weer de afleiding die door Azzam [11] gegeven wordt.

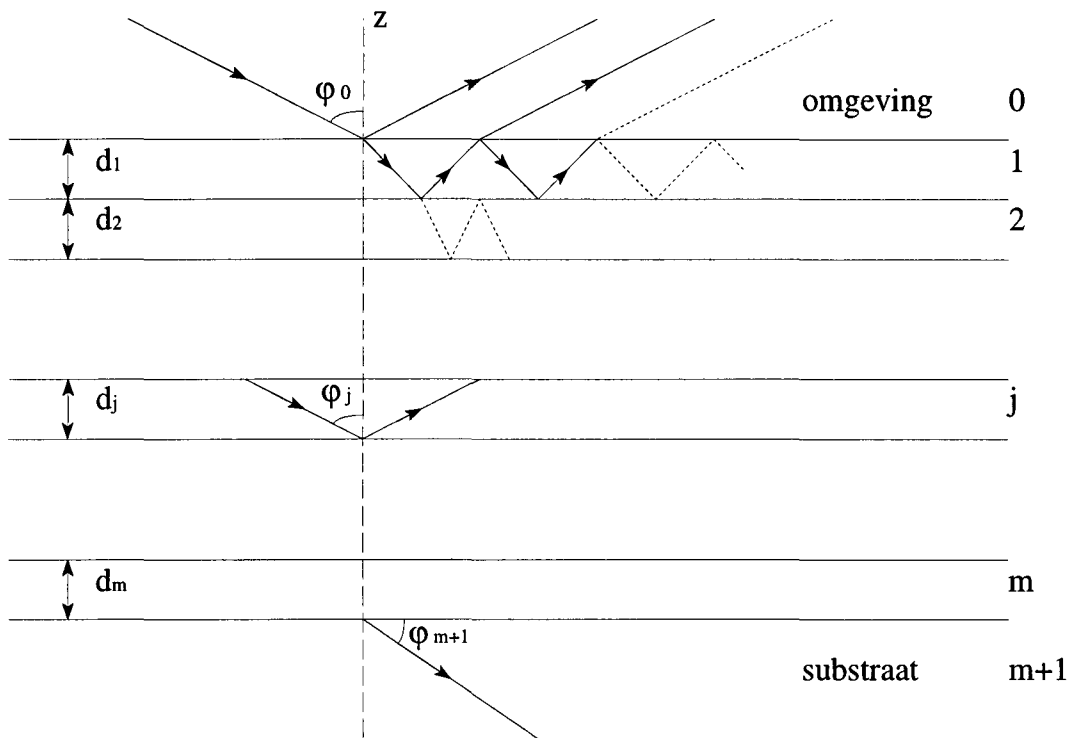


Fig. 3.5: Meerdere lagen met verschillende brekingsindices.

In fig. 3.5 is een model geschetst voor een preparaat dat bestaat uit een substraat met  $m$  parallelle lagen daar bovenop. De gestapelde lagen worden begrensd door de halfoneindige media van de omgeving (0) en van het substraat ( $m + 1$ ). De complexe brekingsindex en de dikte van laag  $j$  worden aangegeven met  $N_j$  respectievelijk  $d_j$ . De omgeving en het substraat hebben complexe brekingsindices  $N_0$  respectievelijk  $N_{m+1}$ . Weer wordt er van uit gegaan dat alle lagen isotroop en volkomen vlak zijn. De lichtbundel valt vanuit de omgeving onder een hoek  $\varphi_0$  in op de eerste laag. Vervolgens wordt deze lichtbundel bij elk grensvlak deels gereflecteerd en deels gebroken, zodat in iedere laag meerdere reflecties optreden. In iedere laag  $j$  bestaat het resulterende veld uit een voorwaarts (+) en terugwaarts (-) bewegende vlakke golf met golfvectoren die een hoek  $\varphi_j$  maken met de  $z$ -as. Op ieder punt  $z$  kan het totale veld  $\mathbf{E}$  worden beschreven met een kolomvector van de complexe amplitudes van de voorwaartse en terugwaartse golf:

$$\mathbf{E}(z) = \begin{bmatrix} E^+(z) \\ E^-(z) \end{bmatrix}. \tag{3.14}$$

Iedere laag  $j$  en ieder grensvlak  $(j-1)j$  transformeert deze kolomvector in een andere met  $2 \times 2$  transformatiematrices  $\mathbf{L}_j$  respectievelijk  $\mathbf{I}_{(j-1)j}$ . De kolomvector  $\mathbf{E}_0$  vlak voor de stapeling lagen in de omgeving is gerelateerd aan de kolomvector  $\mathbf{E}_{m+1}$  vlak na de stapeling lagen in het substraat via:

$$\mathbf{E}_0 = \begin{bmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{m+1}^+ \\ 0 \end{bmatrix} = \mathbf{S}\mathbf{E}_{m+1}, \quad (3.15)$$

waarin  $\mathbf{S}$  de totale  $2 \times 2$  transformatiematrix is. Deze zogenaamde verstrooiingsmatrix wordt gegeven door:

$$\mathbf{S} = \mathbf{I}_{01}\mathbf{L}_1\mathbf{I}_{12}\mathbf{L}_2 \dots \mathbf{I}_{(j-1)j}\mathbf{L}_j \dots \mathbf{L}_m\mathbf{I}_{m(m+1)}. \quad (3.16)$$

De transformatiematrices  $\mathbf{I}_{(j-1)j}$  van de grensvlakken worden gegeven door:

$$\mathbf{I}_{(j-1)j} = (1/t_{(j-1)j}) \begin{bmatrix} 1 & r_{(j-1)j} \\ r_{(j-1)j} & 1 \end{bmatrix}. \quad (3.17)$$

Hierin zijn  $t_{(j-1)j}$  en  $r_{(j-1)j}$  de complexe reflectie- en transmissiecoëfficiënten van grensvlak  $(j-1)j$ . De transformatiematrices  $\mathbf{L}_j$  van de lagen worden gegeven door:

$$\mathbf{L}_j = \begin{bmatrix} e^{i\beta_j} & 0 \\ 0 & e^{-i\beta_j} \end{bmatrix}, \quad (3.18)$$

waarin

$$\beta_j = \frac{2\pi d_j N_j}{\lambda} \cos \varphi_j \quad (3.19)$$

de faseverandering is die de lichtbundel ondergaat bij het oversteken van het eerste naar het tweede grensvlak van laag  $j$ . In deze vergelijking is  $\lambda$  de golflengte van het gebruikte licht in vacuüm. Ook hier geldt weer dat deze vergelijking alleen gebruikt mag worden bij voldoende dunne lagen, zodat de coherentielengte van het licht groter is dan de laagdikte.

Uit vergelijking 3.15 kan afgeleid worden dat de totale reflectiecoëfficiënt  $R$  van het preparaat gerelateerd is aan de elementen van de verstrooiingsmatrix  $\mathbf{S}$  via:

$$R = \frac{E_0^-}{E_0^+} = \frac{S_{21}}{S_{11}}. \quad (3.20)$$

Doordat de grenslaagmatrices  $\mathbf{I}_{(j-1)j}$  verschillend zijn voor de twee eigenpolarisaties  $\chi_{\parallel}$  en  $\chi_{\perp}$ , zijn de elementen  $S_{ij}$  van de verstrooiingsmatrix dat ook. De verhouding van de reflectiecoëfficiënten voor de twee eigenpolarisaties wordt gegeven door:

$$\rho = R_{\parallel}/R_{\perp} = \frac{S_{21\parallel}S_{11\perp}}{S_{11\parallel}S_{21\perp}}. \quad (3.21)$$

# Hoofdstuk 4

## Experimentele opzet

### 4.1 Inleiding

In dit hoofdstuk worden de ellipsometers [13] beschreven waarmee de diëlektrische functie van de preparaten is onderzocht. De eerste ellipsometer heeft een energiebereik van 1,5 tot 5,5 eV en omvat daarmee het zichtbaar licht en een deel van het ultravioletspectrum. De tweede ellipsometer bestrijkt een deel van het infraroodspectrum en wel van 0,06 tot 0,62 eV. In het vervolg worden deze ellipsometers respectievelijk de ZB/UV-ellipsometer en de IR-ellipsometer genoemd. Beide ellipsometers zijn van het PSA (*Polarizer, Sample, Analyzer*) type, zoals weergegeven in fig. 4.1. De gekozen meetmethode staat bekend onder de naam *Rotating-Analyzer Ellipsometry* (RAE).

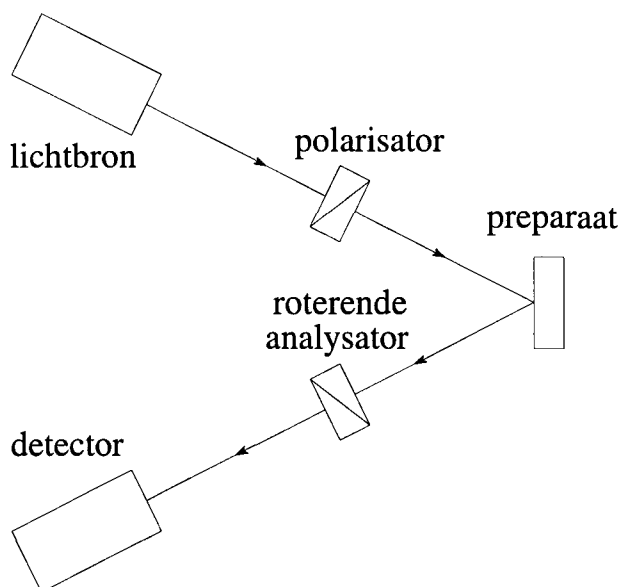


Fig. 4.1: De essentiële onderdelen van een PSA ellipsometer.

Het gebruik van een met constante hoeksnelheid  $\omega$  roterende analysator maakt het mogelijk fourieranalyse op het gemeten intensiteitssignaal toe te passen. In de volgende paragraaf wordt beschreven hoe hiermee uit de door de detector gemeten intensiteit de ellipsometrische parameters  $\tan \Psi$  en  $\cos \Delta$  bepaald worden. Daarna volgen twee paragrafen

waarin de onderdelen van de opstellingen en de preparaten gedetailleerd beschreven worden. Tenslotte wordt in de laatste paragraaf uitgelegd waarom een truc met een prisma uitgehaald moet worden om uit de meetresultaten de diëlektrische functie van het yttriumhydride uit te kunnen rekenen.

## 4.2 Berekening van de intensiteit

De intensiteit van de lichtbundel bij het bereiken van de detector kan worden berekend door gebruik te maken van het Jones-formalisme [11]. In dit formalisme wordt de polarisatietoestand  $\chi$  van een lichtbundel voorgesteld door een Jones-vector  $\vec{E}$ , en de optische componenten in de lichtbundel door Jones-matrices. In het kort volgen hieronder de belangrijkste punten van de berekening. Voor de volledige afleiding wordt verwezen naar bijlage A.2.

Nadat de lichtbundel door de lineaire polarisator is gegaan, wordt de Jones-vector  $\vec{E}_i$  van de bundel gegeven door:

$$\vec{E}_i = \begin{bmatrix} \cos P \\ \sin P \end{bmatrix}, \quad (4.1)$$

waarbij  $P$  de hoek is die de transmissie-as van de polarisator maakt met het vlak van inval. Dit vlak van inval wordt opgespannen door de lichtbundel, die in de gehele opstelling in één vlak ligt.

De optische componenten in de opstelling zijn het preparaat en de analysator. De Jones-matrix  $\mathbf{R}$  voor het reflecterende oppervlak van het preparaat wordt gegeven door:

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} r_{\parallel} & 0 \\ 0 & r_{\perp} \end{bmatrix}, \quad (4.2)$$

waarbij  $r_{\parallel}$  en  $r_{\perp}$  de complexe reflectiecoëfficiënten voor de twee eigenpolarisaties zijn. De Jones-matrix  $\mathbf{A}$  van de analysator is gelijk aan de Jones-matrix van een lineaire polarisator en wordt gegeven door:

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} \cos^2 A & \sin A \cos A \\ \sin A \cos A & \sin^2 A \end{bmatrix}, \quad (4.3)$$

waarbij  $A = \omega t$  de hoek is die de transmissie-as van de roterende analysator maakt met de referentie-as.

De resulterende Jones-vector  $\vec{E}_d$  van de bundel wordt verkregen met de matrixvermenigvuldiging:

$$\vec{E}_d = \mathbf{A} \times \mathbf{R} \times \vec{E}_i, \quad (4.4)$$

en vervolgens wordt de intensiteit  $I$  berekend door te kwadrateren:

$$I = |\vec{E}_d|^2 = E_{d1}^* E_{d1} + E_{d2}^* E_{d2}. \quad (4.5)$$

Het uitvoeren van de berekeningen 4.4 en 4.5 levert voor de intensiteit:

$$I = \frac{1}{2}(|r_{\parallel}| \cos P)^2 + \frac{1}{2}(|r_{\perp}| \sin P)^2 + \left[ \frac{1}{2}(|r_{\parallel}| \cos P)^2 - \frac{1}{2}(|r_{\perp}| \sin P)^2 \right] \cos 2A + \cos P \sin P \operatorname{Re}(r_{\parallel} r_{\perp}^*) \sin 2A. \quad (4.6)$$

Dit signaal wordt tenslotte korter geschreven als:

$$I = I_0(1 + \alpha \cos 2A + \beta \sin 2A). \quad (4.7)$$

Met behulp van fourieranalyse worden de constanten  $\alpha$  en  $\beta$  bepaald. De waarde van de constante  $I_0$  is niet benodigd in de verdere berekeningen. Dit heeft als voordeel dat de absolute grootte van de intensiteit niet bekend hoeft te zijn. Met wat rekenwerk (zie wederom bijlage A.2) volgen de ellipsometrische parameters uit de constanten  $\alpha$  en  $\beta$ :

$$\tan \Psi = \tan P \sqrt{\frac{\alpha + 1}{1 - \alpha}} \quad (4.8)$$

en

$$\cos \Delta = \frac{\beta}{\sqrt{1 - \alpha^2}}. \quad (4.9)$$

### 4.3 Opstelling

In fig. 4.2 zijn de belangrijkste componenten van de opstelling van de ZB/UV-ellipsometer weergegeven. Reeds genoemd zijn de polarisator, het preparaat, de analysator en de licht-detector. In de figuur zijn ook de overige optische componenten opgenomen, alsmede het belangrijkste gedeelte van de elektronische besturings- en verwerkingselektronica. Voor de uitlijning zijn nog twee lasers in de opstelling opgenomen, die niet gebruikt worden tijdens de metingen.

De monochromator selecteert één golflengte uit het witte licht van de xenon-booglamp, waarna de polarisator de ongepolariseerde lichtbundel lineair polariseert. De lichtbundel valt daarna onder een hoek  $\varphi$  op het preparaat, dat gevat is in een elektrochemische cel. Deze elektrochemische cel en het preparaat worden in de volgende paragraaf beschreven, samen met de bijbehorende apparatuur. De roterende analysator zorgt er vervolgens voor dat de detector een signaal opvangt dat oscilleert met de dubbele frequentie van de analysator. Verder zijn in de lichtbaan twee sluiters (S) en lenzen (L) opgenomen, en een aantal diafragma's (D). De sluiters vóór de polarisator dient ervoor om de nulstroom van de detector te kunnen meten, d.w.z. het detectorsignaal bij een lichtintensiteit nul. De sluiters vóór de detector dient slechts ter afscherming bij de uitlijnprocedure, zodat de detector niet beschadigd raakt door de daarbij gebruikte lasers. De diverse diafragma's in de opstelling kunnen gebruikt worden om de doorsnede van de lichtbundel zo klein mogelijk te maken, zodat plaatsgevoelig kan worden gemeten. Ook dienen zij ervoor om de afwijkingen aan de rand van de bundel, die onvermijdelijk zijn vanwege de lenzen, te kunnen wegnemen.

De opstelling is gedeeltelijk geautomatiseerd en wordt bestuurd door een computer, die ook de verzameling van meetgegevens verzorgt. Met behulp van twee stappenmotoren stuurt de computer de monochromator en de polarisator aan. Verder bestuurt de computer de analysator, de hoogspanningsbron van de lichtdetector en de schakelaar voor de eerste sluiters. Het versterkte intensiteitssignaal wordt vervolgens door de computer ingelezen.

Zoals weergegeven in fig. 4.3 bevat de IR-ellipsometer een commercieel verkrijgbare ellipsometer, de Bruker IFS66. Bij bijzondere preparaten biedt deze ellipsometer de mogelijkheid gebruik te maken van een externe detector, in dit geval een met vloeibaar stikstof gekoelde KBr-detector. Verder is de opzet en werking van deze opstelling equivalent aan die van de ZB/UV-ellipsometer.



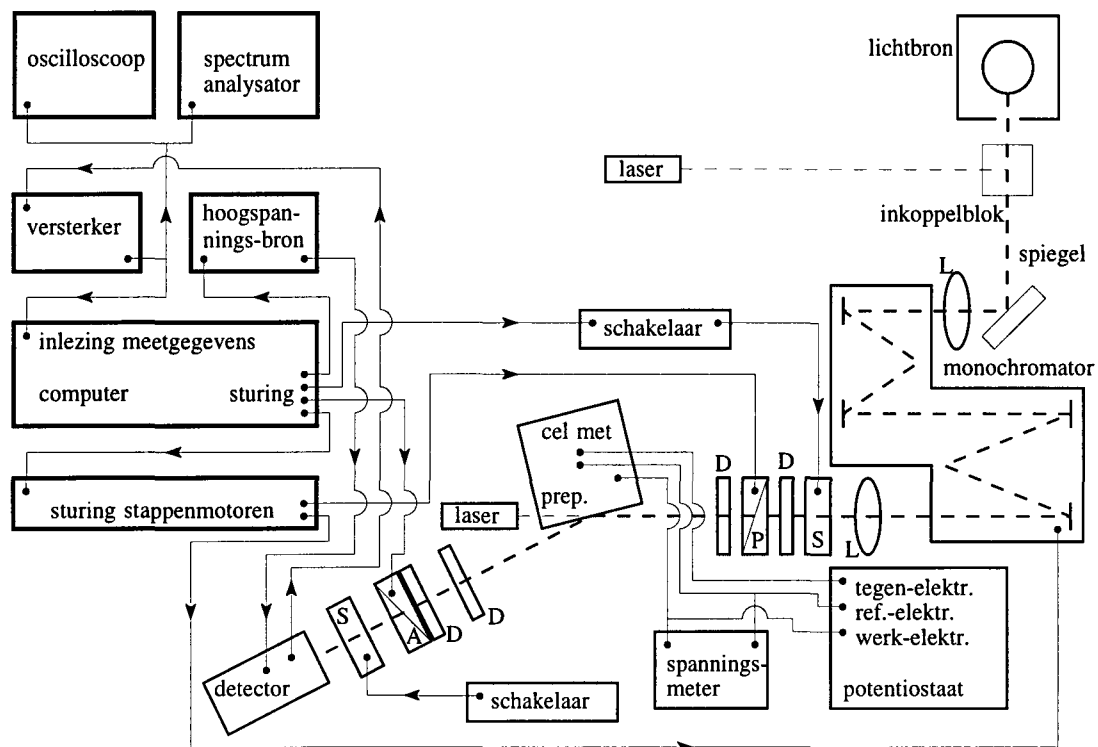


Fig. 4.2: Schema van de ZB/UV-ellipsometeropstelling.

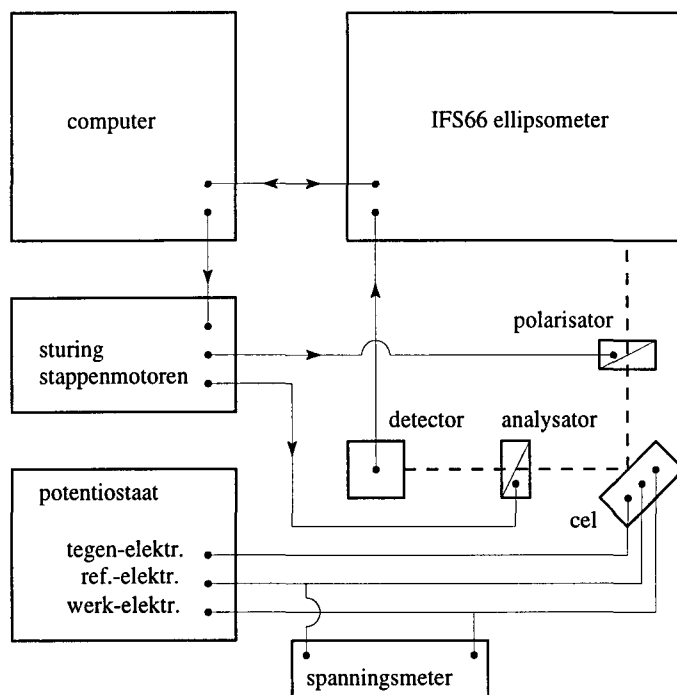


Fig. 4.3: Schema van de IR-ellipsometeropstelling.

## 4.4 Preparaat en preparaathouder

Om onderzoek aan yttriumhydride mogelijk te maken moet dit op een bijzondere manier geprepareerd worden. Het materiaal oxideert snel, zodat het geïsoleerd moet worden van de buitenlucht. Wel moet er waterstof bij het yttriumhydride kunnen komen om het schakelgedrag zichtbaar te kunnen maken. Verder is het materiaal erg bros, zodat er geen bulk preparaten van gemaakt kunnen worden.

Deze problemen zijn opgelost door het yttriumhydride te prepareren als weergegeven in fig. 4.4. Aan de bovenkant wordt een dunne laag yttrium afgeschermd door een kwarts venster van 3 mm dik en 5 cm doorsnede. Vóór belading met waterstof is de yttriumlaag  $500 \pm 5$  nm dik. De kristallietgrootte van deze polykristallijne laag bedraagt ongeveer 40 nm. Door het venster valt de lichtbundel van de ellipsometer naar binnen. Aan de achterzijde wordt het yttriumhydride afgeschermd door een 40 nm dikke palladiumlaag. Deze laag is waterstofdoorlatend en fungeert tevens als werkelektrode. Voor de infraroodexperimenten wordt een standaard 2 inch siliciumplaatje gebruikt als substraat, met verder dezelfde yttrium- en palladiumlaagjes.

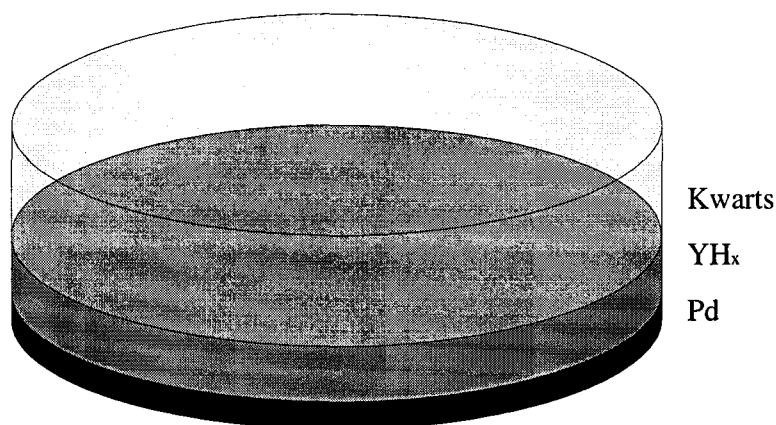


Fig. 4.4: Het kwarts venster met de aan de onderzijde opgedampte lagen.

Het preparaat is gevat in een speciaal vervaardigde elektrochemische cel, waarvan een doorsnede is weergegeven in fig. 4.5. Een vooraanzicht van de cel is weergegeven in fig. 4.6. De cel wordt afgesloten door met een roestvrijstalen afsluitring het preparaat vóór tegen de cel aan te klemmen. Vervolgens wordt de cel gevuld met elektrolyt, een oplossing van 1,0M KOH in gedestilleerd water. Door een spanning aan te leggen tussen het venster, dat als werkelektrode fungeert, en de platina tegenelektrode, ontleedt het water in water- en zuurstof. Waterstof ontstaat bij het venster aan de palladiumzijde volgens:



terwijl zuurstof ontstaat bij de tegenelektrode volgens:



De diverse elektroden zijn verbonden met een potentiostaat, die de vooraf ingestelde spanning op een constante waarde houdt. Een eenvoudige spanningsmeter geeft de spanning tussen werk- en referentie-elektrode aan.

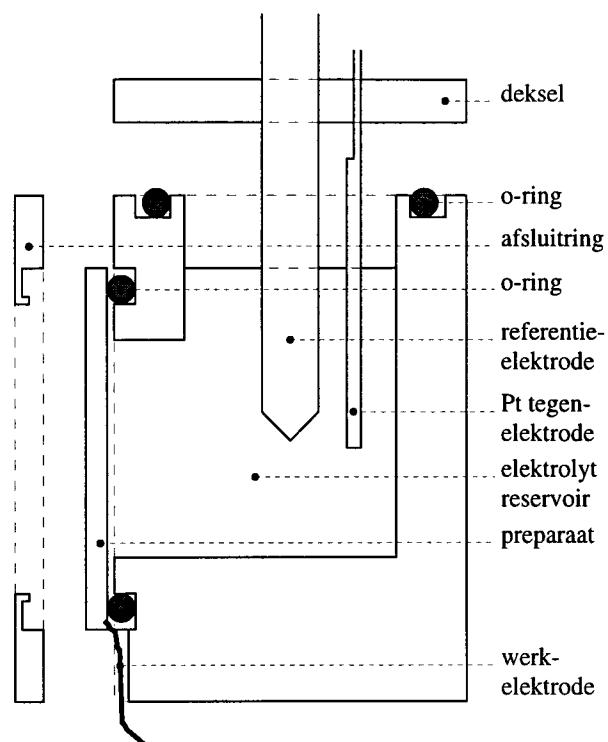


Fig. 4.5: Zijaanzicht van de elektrochemische cel.

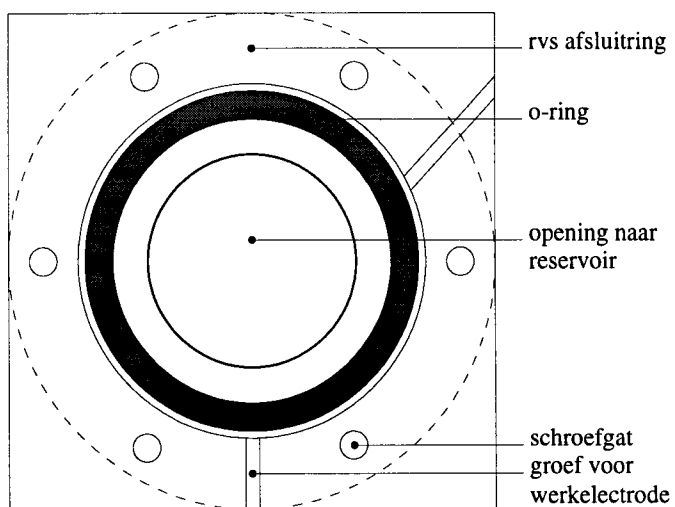


Fig. 4.6: Vooraanzicht van de elektrochemische cel.

## 4.5 De redenen voor het gebruik van een prisma

Het model dat in paragraaf 3.4 is beschreven kan om twee redenen niet toegepast worden op het kwartspreparaat van paragraaf 4.4. Ten eerste is de coherentielengte van het licht van de xenonlamp vele malen geringer dan de dikte van de kwartslaag. Bij het doorrekenen van het model blijkt dan ook in het theoretische spectrum een grote dichtheid van interferentiepieken te ontstaan, die niet waargenomen wordt in het experimentele spectrum. Ten tweede is de intensiteit van de reflectie aan het kwartsoppervlak tamelijk groot vergeleken met die aan het yttriumhydrideoppervlak. Hierdoor heeft de polarisatieverandering door het yttriumhydrideoppervlak slechts een geringe invloed op de totale intensiteit van de gereflecteerde bundel.

Bij de reflectie aan het kwartsoppervlak treedt een fasedraaiing op die van grote invloed is op de uiteindelijke polarisatietoestand van de lichtbundel die op de detector valt. Doordat de verhouding van de sterkte van deze reflectie en die aan het yttriumhydrideoppervlak niet bekend is (zie fig. 4.7), kan ook niet zonder meer gebruik gemaakt worden van het model van paragraaf 3.3.

Zoals te zien is in fig. 4.7 draagt de storende reflectie niet meer bij tot de uiteindelijke bundelintensiteit wanneer een kwarts prisma gebruikt wordt. Doordat het op het prisma vallende licht niet meer in dezelfde richting gereflecteerd wordt als het licht dat op de yttriumhydridelaag valt, kan deze storende reflectie de detector niet meer bereiken.

Ook een paar minder belangrijke afwijkingen spelen een rol. Analoog aan fig. 3.4 ontstaan in het kwarts meerdere interne reflecties. Wanneer de hoek van inval loodrecht is, zoals bij gebruik van een prisma, zijn deze interne reflecties minimaal. De reden hiervoor is dat de Fresnel-reflectiecoëfficiënt in dit geval zeer klein is, zodat de transmissie door het kwartsoppervlak vrijwel honderd procent bedraagt (zie fig. 4.8). Ten tweede wordt een onder een hoek invallende lichtbundel voor iedere golflengte verschillend gebroken. Door toepassing van een prisma valt het licht voor elke fotonenergie onder de zelfde hoek in op het kwarts-yttriumhydridegrensvlak.

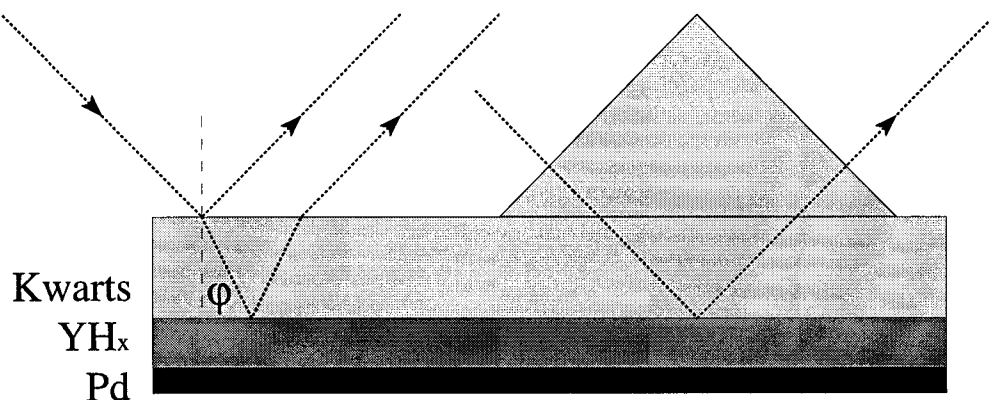


Fig. 4.7: De loop van het licht met en zonder prisma.

Het model uit paragraaf 3.3 kan in dit geval wel gebruikt worden, mits voor de brekingsindex  $n_0$  van het medium die van het kwarts genomen wordt. Doordat er bij loodrechte inval op het prisma geen verschil is tussen de  $p$ - en  $s$ -polarisatietoestand, blijft zowel bij reflectie als bij transmissie de polarisatietoestand van de lichtbundel onveranderd.

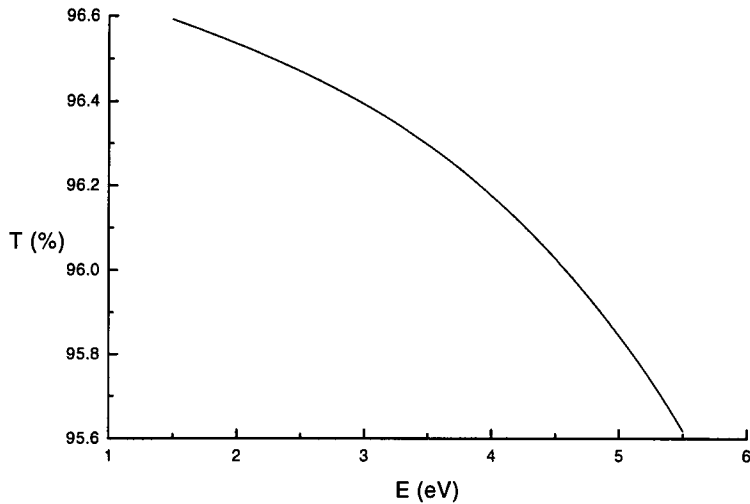


Fig. 4.8: Transmissie door het lucht-kwartsgrensvlak bij loodrechte inval.

Om interne reflecties te voorkomen die kunnen optreden als de twee stukken kwarts niet goed op elkaar aansluiten, worden deze bevochtigd zodat een dunne waterfilm op dit grensvlak ontstaat. De brekingsindex van water ligt zeer dicht bij die van het kwarts, waardoor de twee stukken kwarts als één geheel mogen worden beschouwd. In fig. 4.9 staat de transmissie door het laagje water uitgezet tegen de fotonenergie, waarbij de lichtbundel onder een hoek van  $45^\circ$  invalt. De optische functies van het kwarts en het water zijn gebaseerd op gegevens uit [14] en [15].

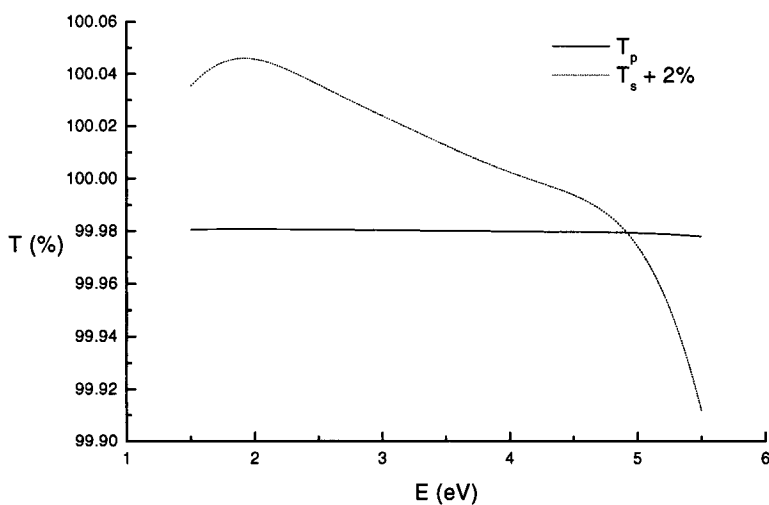


Fig. 4.9: Transmissie door waterlaag voor parallel (p) en loodrecht (s) gepolariseerd licht bij inval onder  $45^\circ$ .

# Hoofdstuk 5

## Resultaten en discussie

### 5.1 Inleiding

Voor de analyse van de meetresultaten van de ZB/UV-ellipsometer is gebruik gemaakt van commercieel verkrijgbare programmatuur<sup>1</sup>. Deze programmatuur werkt met het model uit paragraaf 3.4. Hiermee kan van een laag met bekende diëlektrische functie de onbekende laagdikte bepaald worden. In de volgende paragraaf is deze procedure gevolgd voor een silicium ijkpreparaat. Andersom is het mogelijk om van een laag met bekende laagdikte de onbekende diëlektrische functie te bepalen. Dit is in de vierde paragraaf gedaan voor het yttriumhydridepreparaat. De benodigde optische functies van de diverse lagen zijn ontleend aan Palik ([14] en [16]).

Voor de analyse van de resultaten van de IR-ellipsometer is gebruik gemaakt van programmatuur die bij deze commerciële ellipsometer bijgeleverd wordt. Daar slechts reflectiemetingen zijn gedaan is er geen gebruik gemaakt van het model voor ellipsometrie van paragraaf 3.4. In paragraaf 5.5 zijn de resultaten weergegeven.

### 5.2 Het spectrum van een silicium ijkpreparaat

De werking van de ZB/UV-ellipsometer is gecontroleerd met behulp van een standaard silicium preparaat met een laagje siliciumoxide. De laagdikte van het siliciumoxide is precies bekend en bedraagt 482 nm. In fig. 5.1 en 5.2 zijn de gemeten ellipsometrische hoeken weergegeven, samen met de theoretische spectra. Alleen bij 1,76 eV is er een grote afwijking tussen het model en het gemeten spectrum. Doordat de gereflecteerde lichtbundel bij deze energie bijna *lineair* gepolariseerd is, kan een kleine meetfout al voor een dergelijke grote afwijking zorgen. Bij deze vrijwel lineaire polarisatie is de fouriercoëfficiënt  $\alpha$  uit vergelijking 4.7 ongeveer gelijk aan  $\alpha \approx 1$ . Uit de vergelijkingen 4.8 en 4.9 blijkt dat  $\tan \Psi$  en  $\cos \Delta$  in dit geval grote afwijkingen kunnen vertonen. Uit de verder goede overeenstemming volgt dat de ellipsometer goed is uitgelijnd.

---

<sup>1</sup>VASE for Windows, version 2.46. J.A. Woollam Co., NE USA.

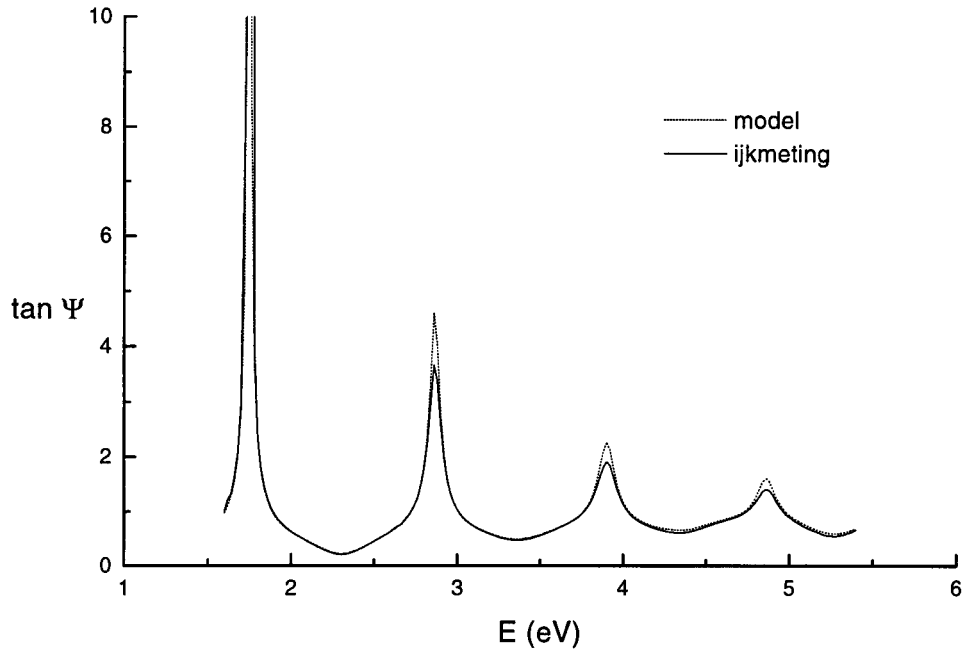


Fig. 5.1: Tan  $\Psi$  voor het silicium ijkpreparaat.

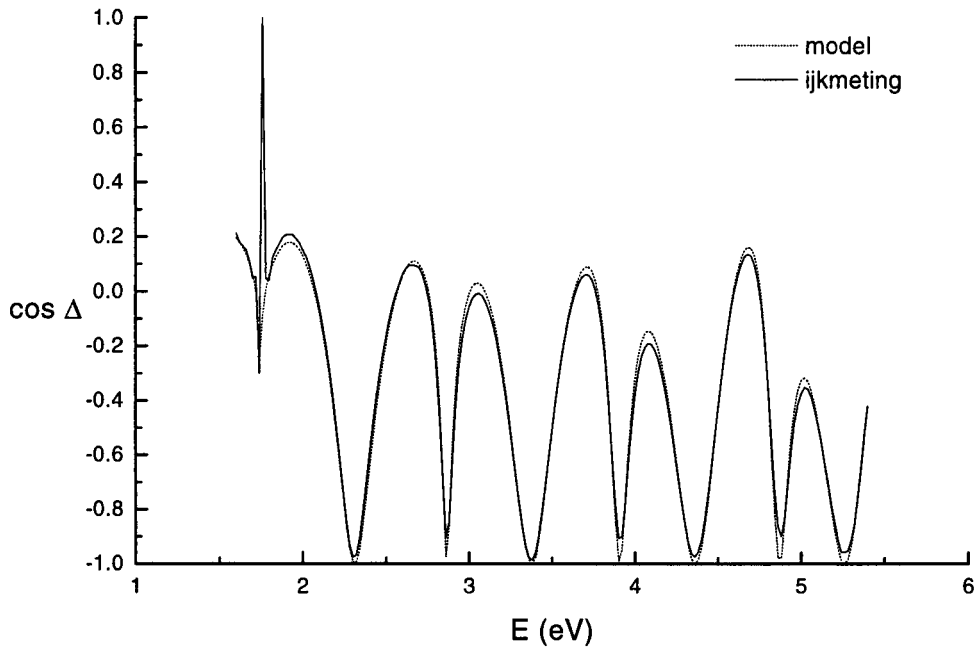


Fig. 5.2: Cos  $\Delta$  voor het silicium ijkpreparaat.

### 5.3 Bepaling van de waterstofconcentratie

De waterstofconcentratie  $x$  in het yttriumhydride  $YH_x$  is bepaald met een eenvoudige stroommeting. In deze meting is tijdens het potentiostatisch beladen van het preparaat de grootte van de stroom gemeten als functie van de tijd. Het resultaat van deze stroommeting is weergegeven in fig 5.3.

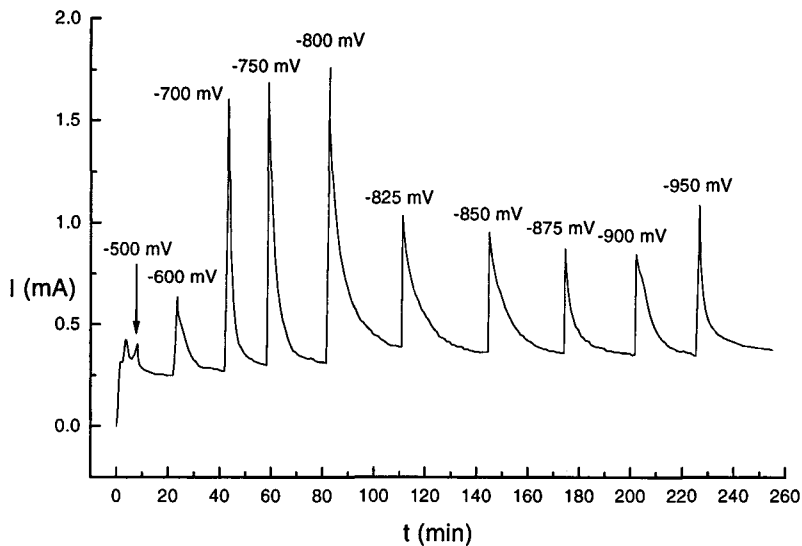


Fig. 5.3: De stroomsterkte als functie van de tijd. De punten waarbij de spanningstoename is onderbroken worden gekenmerkt door exponentiële afname van de stroomsterkte.

Een gedeelte van de stroom wordt nuttig gebruikt om waterstof te vormen op de palladium elektrode bij het preparaat. De rest van de stroom, de zogenaamde verliesstroom, wordt onder andere veroorzaakt door het ontstaan van evenwicht tussen de chemische reacties 4.10 en 4.11. Deze verliesstroom is ongeveer constant, onafhankelijk van de aangelegde elektrodespanning. Voor de bepaling van de stroom die gebruikt wordt voor de toename van de waterstofconcentratie, wordt bij een aantal elektrodespanningen het opvoeren van de spanning tijdelijk onderbroken. Daarbij loopt de stroomsterkte exponentieel terug naar de limietwaarde bij thermodynamisch evenwicht. Bij het voldoende dicht benaderen van deze limiet wordt de elektrodespanning weer verder opgevoerd.

Het oppervlak onder de grafiek tot het bereiken van de limietstroom, verminderd met de verliesstroom, is evenredig met de toename van de waterstofconcentratie. Met behulp van de wet van Nernst [17] voor de gebruikte cel kan de elektrodespanning  $\Delta V$  worden omgerekend in de partiële waterstofdruk  $p_{H_2}$ :

$$\Delta V = -0,926 - \frac{RT}{2F} \ln p_{H_2}. \quad (5.1)$$

In deze vergelijking is  $R$  de gasconstante,  $T$  de temperatuur en  $F$  de constante van Faraday. Hiermee kan de druk-compositie-isotherm van het preparaat bepaald worden. Het resultaat is weergegeven in fig. 5.4.



$\Delta V$ (mV)	$x$	$P_{H_2}$ (Pa)
-500	1,83	$2,21 \cdot 10^{10}$
-600	1,88	$6,10 \cdot 10^7$
-700	1,98	$1,68 \cdot 10^3$
-750	2,13	$8,82 \cdot 10^2$
-800	2,36	4,63
-825	2,51	$3,35 \cdot 10^1$
-850	2,65	$2,43 \cdot 10^2$
-875	2,72	$1,76 \cdot 10^3$
-900	2,83	$1,28 \cdot 10^4$
-950	2,91	$6,69 \cdot 10^5$

Tabel 5.1: Concentraties en partiële waterstofdrukken als functie van de elektrodespanning. De concentraties zijn tot op minder dan 5% nauwkeurig.

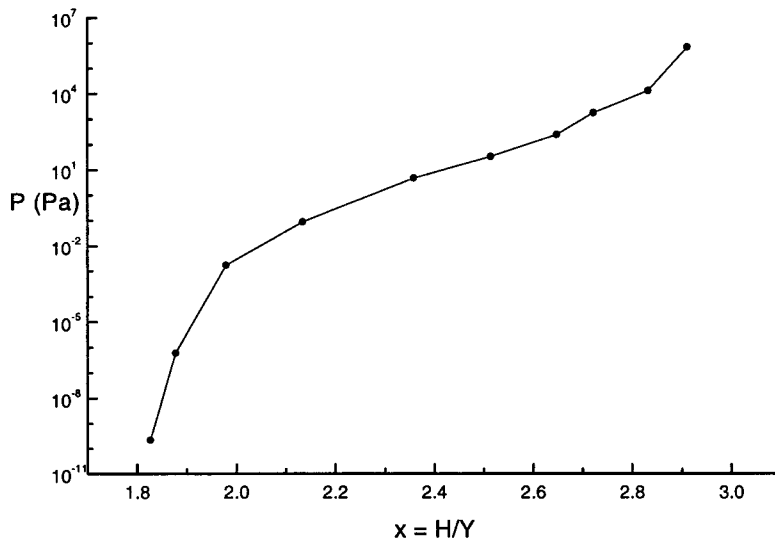


Fig. 5.4: Druk-compositie-isotherm van het preparaat.

## 5.4 De spectra van yttriumhydride

Met het model uit paragraaf 3.3 zijn de gemeten ellipsometrische hoeken  $\tan \Psi$  en  $\cos \Delta$  omgerekend tot de diëlektrische functie  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ . De gemeten ellipsometrische spectra zijn opgenomen in bijlage B. In fig. 5.5 en 5.6 is het resultaat van de berekening weergegeven.

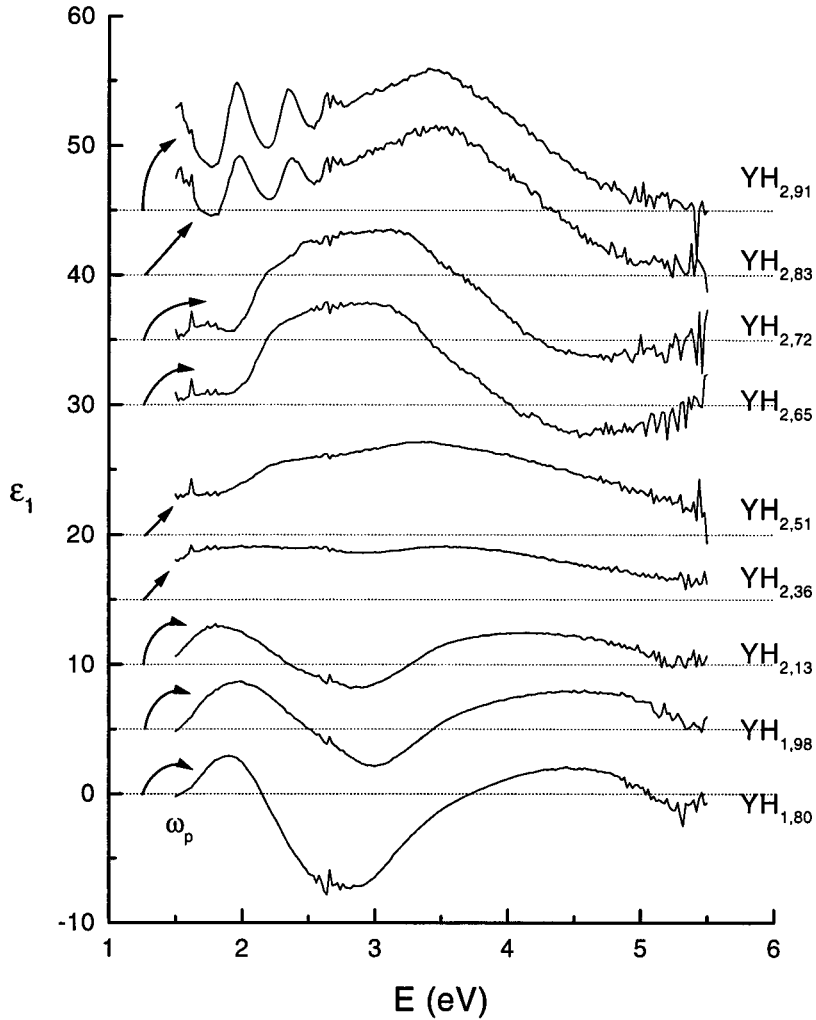


Fig. 5.5:  $\varepsilon_1$  voor verschillende waterstofconcentraties. Voor de duidelijkheid zijn de grafieken telkens verschoven. De pijlen geven de hoogte van de energie-as aan voor iedere grafiek.

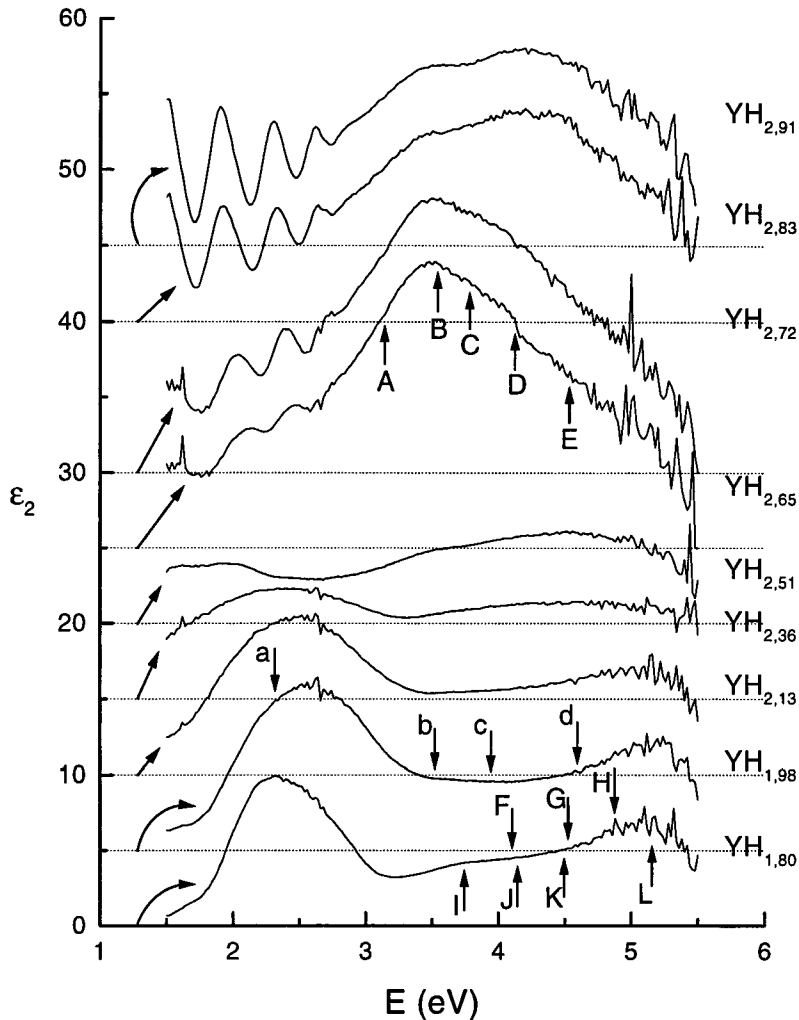


Fig. 5.6:  $\epsilon_2$  voor verschillende waterstofconcentraties. De pijlen geven de hoogte van de energie-as aan voor iedere grafiek. De letters A t/m L verwijzen naar tabel 2.1, de letters a t/m d naar fig. 2.4.

Bij hoge waterstofconcentraties ontstaan duidelijke interferentiepieken in het energiegebied tot 2,8 eV. Het yttriumhydride is bij deze concentraties doorzichtig voor licht met een kleinere fotonenergie dan 2,8 eV. Opvallend is dat al bij een waterstofconcentratie van  $x = 2,65$  een begin van interferentiepieken ontstaat. Waarschijnlijk zijn er hier al gebiedjes ontstaan waar het yttriumhydride transparant is. Bij toenemende waterstofconcentratie worden de interferentiepieken steeds duidelijker. De veel grotere amplitude van de oscillaties in de metingen van het ijkpreparaat wijst er op dat er toch nog sprake is van enige absorptie. Huiberts [2] heeft in zijn metingen een bandafstand van 1,8 eV gevonden met een brede absorptierand tot 2,8 eV. Deze absorptierand wordt mede veroorzaakt door verontreinigingen, in dit geval de waterstofvacatures in  $\text{YH}_{3-\delta}$ . Bij toename van de

waterstofconcentratie neemt het aantal waterstofvacatures en de absorptie af, waardoor de amplitude van de interferentiepieken toeneemt.

Omdat in het energiegebied tot 2,8 eV het  $\text{YH}_{3-\delta}$  doorzichtig is, moet het model uit paragraaf 3.3 gebruikt worden, in plaats van het eenvoudige model uit paragraaf 3.2. De voor dit model gebruikte programmatuur (zie voetnoot paragraaf 5.1) vertoont echter een ernstige tekortkoming door geen rekening te houden met interferentie in de gemeten ellipsometrische hoeken. In het gebied waar interferentie optreedt is het yttriumhydride doorzichtig, zodat hier het imaginaire deel van de diëlektrische functie en de extinctie-index veel kleiner moeten zijn dan de met het model berekende waarden. Bij kleinere waterstofconcentraties of hogere fotonenergieën dan 2,8 eV is het yttriumhydride ondoorzichtig, zodat het eenvoudige model uit paragraaf 3.2 wel gebruikt mag worden.

In de diverse spectra zijn rondom 1,7 en 2,7 eV nog twee gebiedjes te zien die gekenmerkt worden door geringe interferentie. In het eerste gebied bij 1,7 eV zitten de argon-spectraallijnen [18] van 1,53, 1,65, 1,75 en 1,78 eV. Bij 2,7 eV zitten de xenon-spectraallijnen [18] van 2,65, 2,68 en 2,75 eV. De coherentielengte van de lichtbundel is bij deze spectraallijnen veel groter dan voor de rest van het spectrum. Doordat deze vergelijkbaar is met de dikte van het kwarts venster, treedt interferentie op tussen de reflecties aan het kwarts en aan het yttriumhydride.

De overige scherpe pieken in de spectra worden veroorzaakt door ruis. Bij hoge fotonenergieën wordt de detector ongevoelig en neemt de intensiteit van de xenon-booglamp af. Vanaf 4,5 eV wordt de hoeveelheid ruis in alle spectra dan ook steeds groter.

De frequentie waar de kromme van  $\varepsilon_1$  de frequentie-as doorsnijdt is de plasmafrequentie  $\omega_p$  [8]. Weaver [19] heeft zijn  $\varepsilon_1$ -spectrum voor  $\text{YH}_{1,73}$  gefit met een Drudemodel voor vrije elektronen en vond daarmee een plasmafrequentie van 4.09 eV. Indien er echter interbandovergangen kunnen optreden in het gebied van de intrabandabsorptie, wordt het plasmon afgeschermd, waardoor de plasmafrequentie daalt. Deze afscherming zorgt ervoor dat in de experimentele spectra van Weaver de plasmafrequentie bij 1,64 eV ligt. Het onderste spectrum uit fig. 5.5 is vergelijkbaar met het spectrum van Weaver. Uit deze figuur blijkt dat de plasmafrequentie voor  $x \approx 2$  iets kleiner is dan 1,5 eV en net buiten het bereik van de ellipsometer valt. Door het verloop van  $\varepsilon_1$  te extrapoleren voor de laagste vier concentraties blijkt verder dat de plasmafrequentie afneemt bij toename van de concentratie. Hierbij neemt het aantal vrije elektronen in het yttriumhydride af. Doordat de plasmafrequentie evenredig is met de wortel van de hoeveelheid vrije ladingsdragers [8] daalt deze bij toename van de waterstofconcentratie. Ook Weaver neemt deze verschuiving van de plasmafrequentie waar, bij toename van de concentratie van  $x = 1,73$  naar  $x = 1,96$ .

In fig. 5.6 zijn met de letters A t/m L enkele overgangen aangegeven die zijn afgeleid uit de door Eder [7] berekende toestandsdichtheid (zie fig 2.7 en tabel 2.1). De overgangen A t/m E zijn van toepassing op  $\text{YH}_3$ , de overgangen F t/m L gelden voor  $\text{YH}_2$ . De letters a t/m d zijn afkomstig van de bandstructuurberekeningen van Peterman [3]. In fig. 2.4 zijn hiermee enkele opvallende pieken in de berekende gekoppelde toestandsdichtheid (JDOS) van  $\text{YH}_2$  aangegeven.

De sterke interbandabsorptie bij 2,4 eV (a) wordt niet voorspeld door de berekeningen van Eder. In het spectrum van  $\text{YH}_2$  is verder alleen bij de overgang I een kleine bult zichtbaar. In het spectrum van  $\text{YH}_3$  komen de berekende overgangen van Eder wel duidelijk naar voren. Ook is te zien dat bij het naderen van de trihydridefase de overgangen A, B en C minder belangrijk worden en de overgangen D en E juist sterker worden. De spectra van  $\text{YH}_{2,65}$  en  $\text{YH}_{2,72}$  zijn sterk verschillend van de spectra bij zowel lagere als hogere

waterstofconcentraties. Mogelijk wordt dit veroorzaakt doordat het yttriumhydride zich hier in de coëxisterende fase van  $\beta$ -YH<sub>2</sub> en  $\gamma$ -YH<sub>3</sub> bevindt (zie fig. 2.2).

Met een berekening van de bandstructuur (zie paragraaf 2.2) van YH<sub>2</sub> verklaart Peterman [3] de absorptiepiek bij 2,5 eV. In fig. 2.3 is het gebied aangegeven waar de sterke interbandabsorptie rondom 2,5 eV plaatsvindt. De overige kenmerken (b, c en d) uit de berekeningen van Peterman zijn niet in de spectra terug te vinden.

Met de diëlektrische functie en de vergelijkingen van Fresnel [9] kunnen andere optische grootheden eenvoudig berekend worden. In fig. 5.7 en 5.8 is dat gedaan voor de reflectie en absorptie bij loodrechte inval.

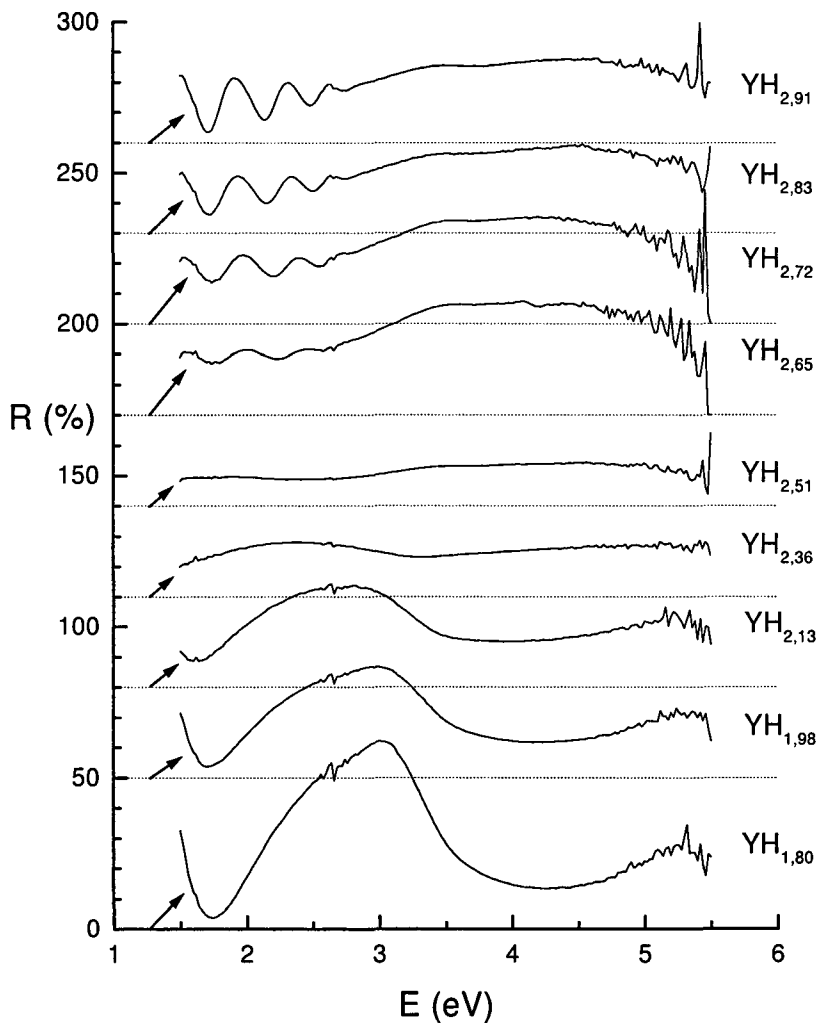


Fig. 5.7: Reflectie voor verschillende waterstofconcentraties. De pijlen geven de hoogte van de energie-as aan voor iedere grafiek.

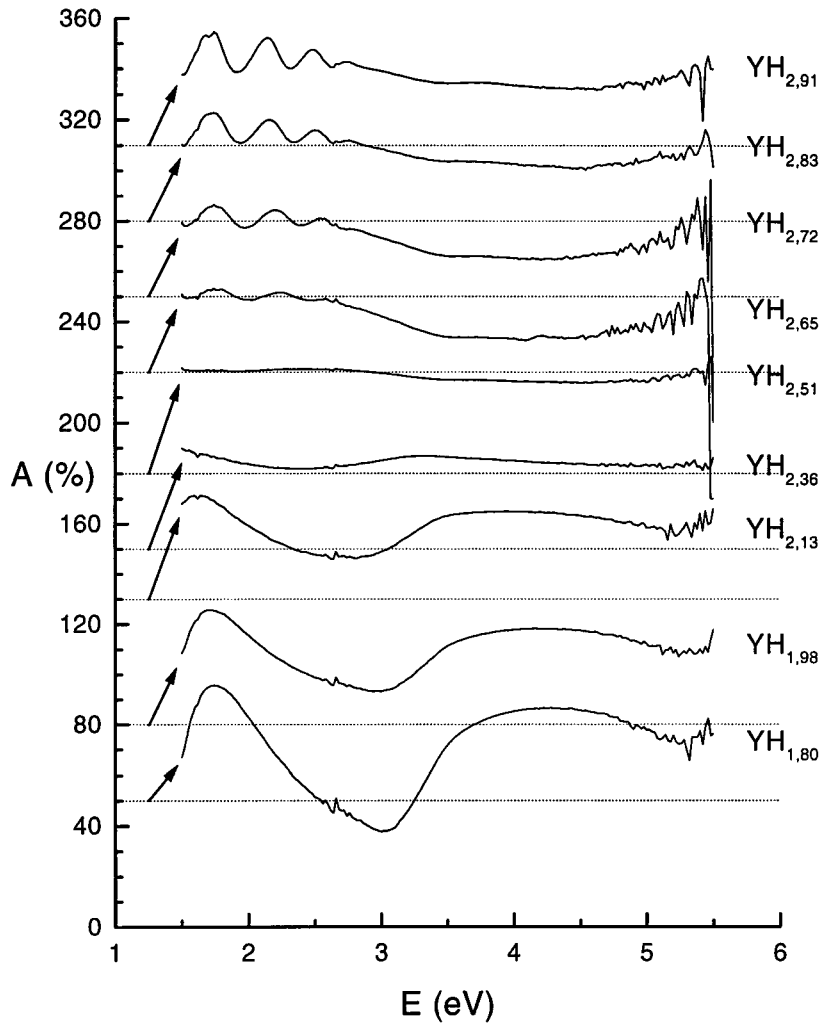


Fig. 5.8: Absorptie voor verschillende waterstofconcentraties. De pijlen geven de hoogte van de 50%-lijn aan voor iedere grafiek.

De absorptiespectra hebben een drietal kenmerken gemeen met die van Peterman [20] voor  $LaH_x$  en  $NdH_x$ . Voor lage waterstofconcentraties is de absorptie laag voor energieën kleiner dan 1,5 eV en bereikt deze een scherp maximum van 80% of meer bij ongeveer 1,5 eV. Vervolgens daalt de absorptie tot een minimum bij ongeveer 3 eV. Tenslotte is er nog een brede interbandabsorptie van 3 tot 5 eV.

Bij lage waterstofconcentraties zijn alleen tetraëdrale roosterplaatsen bezet en is er geen interbandbijdrage onder de plasmafrequentie. In dit gebied wordt de lage absorptie beschreven met het Drudemodel. Bij toename van de waterstofconcentratie neemt het aantal bezette octaëdrale roosterplaatsen toe. Hierdoor ontstaat een interbandbijdrage bij lage energie en neemt de absorptie toe. Evenals bij Peterman [20] verschuiven de kenmerken in de absorptiespectra naar lagere energie en worden zij breder wanneer de

waterstofconcentratie stijgt.

Uit de transmissie- en absorptiespectra kunnen ook transmissiespectra berekend worden. In fig. 5.9 is dat gedaan voor de eerste zes waterstofconcentraties ( $x \leq 2,72$ ). Voor hogere concentraties is de berekende transmissie nul. Dat de berekende transmissie in het deels doorzichtige  $YH_3$  nul is wordt veroorzaakt door de eerder genoemde tekortkoming in de modelleringsprogrammatuur, die geen rekening houdt met interferentieverschijnselen. Een opvallend kenmerk in de spectra van yttriumdihydride ( $x \leq 2$ ) is de transmissiepiek bij 1,6 eV. Deze piek is ook waargenomen door Huiberts [1]. Bij deze energie is de interbandabsorptie nog niet groot, terwijl de intrabandabsorptie juist aan het afnemen is. Hierdoor zijn zowel de absorptie als reflectie verhoudingsgewijs klein, zodat hier een kleine transmissiepiek ontstaat [21].

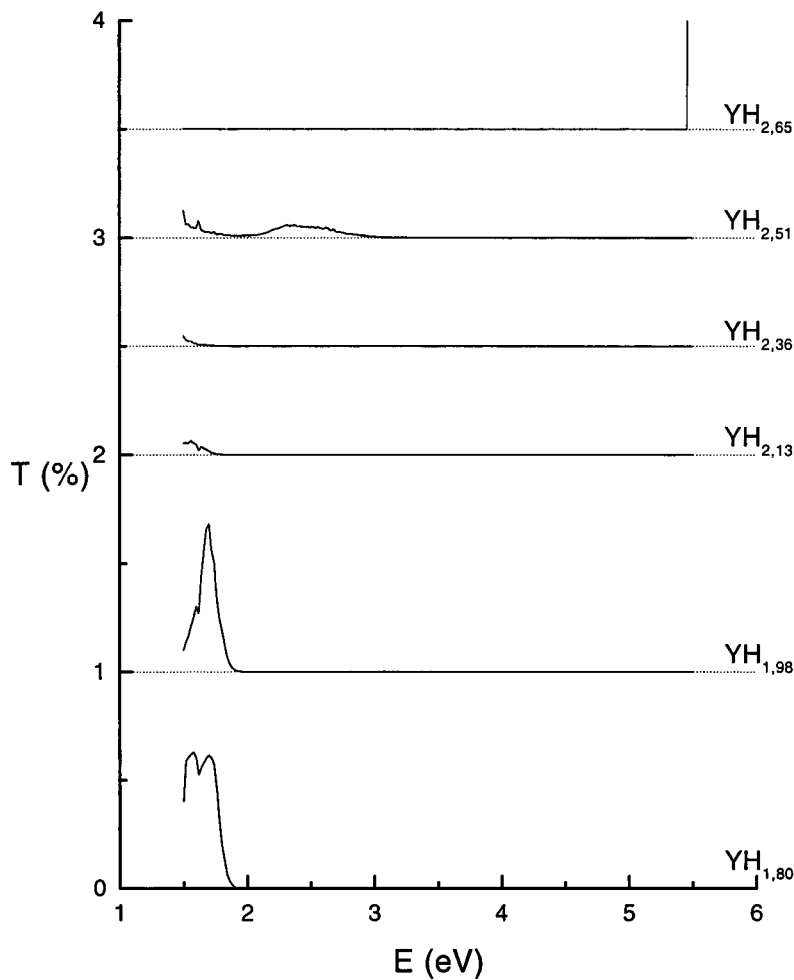


Fig. 5.9: Transmissie voor verschillende waterstofconcentraties. De pijlen geven de hoogte van de energie-as aan voor iedere grafiek.

## 5.5 Infraroodreflectiemeting

Met de IR-ellipsometer zijn alleen reflectiemetingen gedaan voor  $\text{YH}_2$  en  $\text{YH}_3$ . Voor deze metingen is het preparaat gebruikt met het siliciumplaatje als substraat. De hoek van inval bedraagt  $14,8^\circ$ . In fig. 5.10 is het differentiële reflectiespectrum weergegeven.

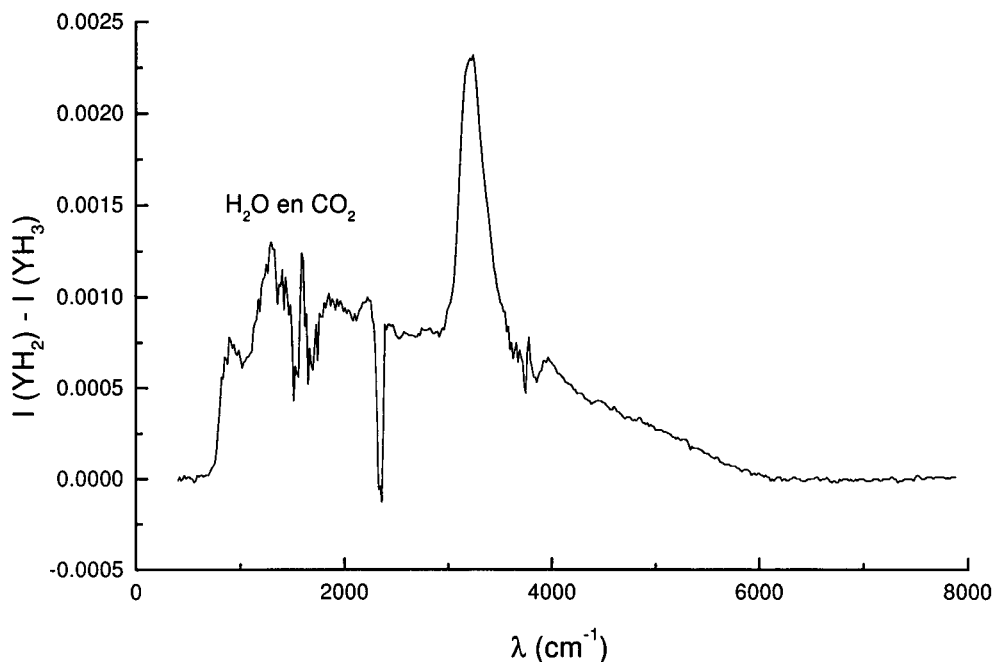


Fig. 5.10: Differentieel infraroodspectrum van yttriumhydride. De ruis aan de linkerkant van het spectrum wordt veroorzaakt door kooldioxide en water. De grote piek zit ongeveer bij 0,40 eV.

De berekeningen van Eder voorspellen twee infraroodovergangen bij 0,48 eV en 0,86 eV (zie tabel 2.1). De scherpe piek in fig. 5.10 bij 0,40 eV komt overeen met de eerste overgang. De tweede overgang is niet terug te vinden in het spectrum.

De breedte van de piek bij 0,40 eV bedraagt ongeveer 0,04 eV en is daarmee veel scherper dan de structuren in het zichtbare deel van het spectrum. Mogelijk wordt deze piek veroorzaakt door phononabsorptie.



# Hoofdstuk 6

## Conclusies en aanbevelingen

### 6.1 Conclusies

Met de in het vorige hoofdstuk beschreven experimenten is geprobeerd ondersteuning te vinden voor één van de modellen voor de metaal-halfgeleiderovergang van yttriumhydride. Hiervoor is gebruik gemaakt van een eenvoudige ellipsometer, die getest en uitgelijnd is met een goed gekarakteriseerd ijkpreparaat van siliciumoxide op silicium. De ijspectra komen zeer goed overeen met de theoretische spectra, berekend met een eenvoudig lagenmodel en de bekende optische functies van silicium en siliciumoxide.

Het yttriumhydride wordt beladen met waterstof door middel van een elektrochemische cel. De reproduceerbare metingen tonen aan dat de cel werkt en dat het preparaat gedurende lange tijd goed bruikbaar blijft. De experimenteel bepaalde toename van de waterstofconcentratie blijkt zeer goed overeen te komen met de verwachting voor de overgang van  $\text{YH}_2$  naar  $\text{YH}_3$ .

De doorsnijding van het spectrum van het reële deel van de diëlektrische functie met de energie-as geeft een plasmaenergie van ongeveer 1,5 eV. Deze waarde komt redelijk overeen met de door Weaver gemeten waarde van 1,64 eV. Zoals verwacht neemt de plasmaenergie af bij toenemende concentratie.

Met de berekende diëlektrische functies zijn vervolgens de reflectie-, absorptie- en transmissiespectra van yttriumhydride berekend. De absorptiespectra van  $\text{YH}_2$  komen goed overeen met eerdere metingen aan bulk  $\text{YH}_2$ . Hieruit blijkt dat het gedrag van het gebruikte preparaat goed vergelijkbaar is met dat van eerdere bulkpreparaten. Het verloop van de spectra bij toenemende concentratie vertoont grote overeenkomst met eerdere metingen aan bulk  $\text{LaH}_x$ . Hieruit blijkt dat de kristalstructuurovergang van  $\text{YH}_x$  inderdaad niet de oorzaak is van de metaal-halfgeleiderovergang.

Uit het optreden van interferentie in de gemeten spectra van  $\text{YH}_3$  tot aan 2,8 eV, blijkt dat de optische bandafstand van 2,8 eV veel groter is dan de door Kelly berekende waarde van 1,5 eV. De door Eder berekende overgangen voor zowel  $\text{YH}_2$  als  $\text{YH}_3$  blijken niet of nauwelijks terug te vinden in de experimentele spectra. Mogelijke verklaringen hiervoor zijn de beperkingen van het eenvoudige ééndimensionale model of de onbekende sterkte van de overgangen. Met infraroodmetingen is geprobeerd verdere ondersteuning te vinden voor het model van Ng. Bij 0,40 eV is een infraroodovergang gevonden die dicht in de buurt zit bij de door Eder berekende overgang bij 0,48 eV. De grote bandafstand en deze laatste overgang ondersteunen het model van Ng.

## 6.2 Aanbevelingen

Om een beter inzicht te krijgen in de verklaring voor de metaal-halfgeleiderovergang van yttriumhydride moet nog een aantal aanvullende metingen en berekeningen worden gedaan. Ten eerste is het noodzakelijk dat er ellipsometriemetingen in het infrarood gedaan worden, zodat de berekeningen van Eder beter getoetst kunnen worden. Tevens is dit het gebied waar de invloed van de metaal-halfgeleiderovergang het grootst is. Ten tweede kan een beter begrip verkregen worden door ook het gedrag te onderzoeken van andere metaalhydriden of legeringen daarvan.

Vanuit de theoretische kant moeten de bestaande berekeningen verfijnd en uitgebreid worden. Onderzocht moet worden wat de invloed van het door Ng voorgestelde model is op de bestaande berekeningen. Tenslotte kan geprobeerd worden het effect te onderzoeken van andere parameters die in de berekeningen en modellen een rol spelen. Daarbij kan in het bijzonder gedacht worden aan de invloed van de temperatuur.

# Bijlage A

## Afleiding van enkele vergelijkingen

### A.1 Ellipsometrie bij één grensvlak

In paragraaf 3.2 worden de vergelijkingen voor de complexe diëlektrische constante van een preparaat afgeleid met behulp van de wet van Snellius, de definitie van de brekingsindex en de vergelijkingen van Fresnel. Ter verduidelijking is in fig. A.1 nogmaals het model weergegeven. Daaronder volgt een uitgebreidere afleiding van de vergelijkingen.

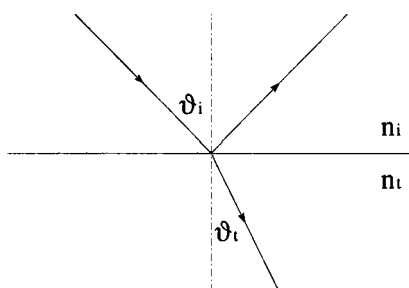


Fig. A.1: Breking van een lichtbundel door een grensvlak.

Zoals vermeld wordt uitgegaan van de wet van Snellius

$$n_i \sin \vartheta_i = n_t \sin \vartheta_t \quad (\text{A.1})$$

en de definitie van de brekingsindex

$$\varepsilon = n^2. \quad (\text{A.2})$$

In tegenstelling tot de uitdrukkingen hierboven bevatten de vergelijkingen van Fresnel voor de complexe reflectiecoëfficiënten alleen  $\cos \vartheta$ -factoren. Met behulp van bovenstaande uitdrukkingen worden de factoren  $\cos \vartheta_i$  en  $\cos \vartheta_t$  beide uitgedrukt in functies van  $\sin \vartheta_i$ :

$$\left(\frac{n_i}{n_t}\right)^2 = \frac{\sin^2 \vartheta_t}{\sin^2 \vartheta_i} = \frac{1 - \cos^2 \vartheta_t}{\sin^2 \vartheta_i} \Rightarrow \cos \vartheta_t = \sqrt{1 - \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_t} \sin^2 \vartheta_i}; \quad (\text{A.3})$$

$$\cos^2 \vartheta_i = 1 - \sin^2 \vartheta_i \Rightarrow \cos \vartheta_i = \sqrt{1 - \sin^2 \vartheta_i}. \quad (\text{A.4})$$

De uitdrukkingen voor de  $\cos\vartheta$ -factoren worden vervolgens in de vergelijkingen van Fresnel ingevuld, waarna de tellers en noemers van beide vergelijkingen nog eens vermenigvuldigd worden met de factor  $\sqrt{\varepsilon_i\varepsilon_t}$ :

$$r_{\parallel} = \frac{n_t \cos \vartheta_i - n_i \cos \vartheta_t}{n_i \cos \vartheta_t + n_t \cos \vartheta_i} = \frac{\varepsilon_t(\varepsilon_i - \varepsilon_i \sin^2 \varphi)^{1/2} - \varepsilon_i(\varepsilon_t - \varepsilon_i \sin^2 \varphi)^{1/2}}{\varepsilon_i(\varepsilon_t - \varepsilon_i \sin^2 \varphi)^{1/2} + \varepsilon_t(\varepsilon_i - \varepsilon_i \sin^2 \varphi)^{1/2}}; \quad (\text{A.5})$$

$$r_{\perp} = \frac{n_i \cos \vartheta_i - n_t \cos \vartheta_t}{n_i \cos \vartheta_i + n_t \cos \vartheta_t} = \frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_i \sin^2 \varphi)^{1/2} - (\varepsilon_t - \varepsilon_i \sin^2 \varphi)^{1/2}}{(\varepsilon_i - \varepsilon_i \sin^2 \varphi)^{1/2} + (\varepsilon_t - \varepsilon_i \sin^2 \varphi)^{1/2}}. \quad (\text{A.6})$$

De verhouding van de twee complexe reflectiecoëfficiënten wordt nu gegeven door:

$$\rho = \frac{r_{\parallel}}{r_{\perp}} = \frac{\varepsilon_i^2 \sin^2 \varphi - \varepsilon_i \varepsilon_t \sin^2 \varphi + (\varepsilon_t - \varepsilon_i)(\varepsilon_i \varepsilon_t + \varepsilon_i^2 \sin^4 \varphi - \varepsilon_i^2 \sin^2 \varphi - \varepsilon_i \varepsilon_t \sin^2 \varphi)^{1/2}}{\varepsilon_i^2 \sin^2 \varphi - \varepsilon_i \varepsilon_t \sin^2 \varphi - (\varepsilon_t - \varepsilon_i)(\varepsilon_i \varepsilon_t + \varepsilon_i^2 \sin^4 \varphi - \varepsilon_i^2 \sin^2 \varphi - \varepsilon_i \varepsilon_t \sin^2 \varphi)^{1/2}}. \quad (\text{A.7})$$

In de laatste term van zowel teller als noemer wordt een factor  $\sqrt{1 - \sin^2 \varphi} = \cos \varphi$  afgeplitst:

$$\rho = \frac{\varepsilon_i^2 \sin^2 \varphi - \varepsilon_i \varepsilon_t \sin^2 \varphi + (\varepsilon_t - \varepsilon_i)(1 - \sin^2 \varphi)^{1/2}(\varepsilon_i \varepsilon_t - \varepsilon_i^2 \sin^2 \varphi)^{1/2}}{\varepsilon_i^2 \sin^2 \varphi - \varepsilon_i \varepsilon_t \sin^2 \varphi - (\varepsilon_t - \varepsilon_i)(1 - \sin^2 \varphi)^{1/2}(\varepsilon_i \varepsilon_t - \varepsilon_i^2 \sin^2 \varphi)^{1/2}}. \quad (\text{A.8})$$

Vervolgens worden zowel teller als noemer gedeeld door deze factor  $\cos \varphi$  en bovendien nog eens door de factor  $\varepsilon_i(\varepsilon_i - \varepsilon_t)$ , met als resultaat:

$$\rho = \frac{\sin \varphi \tan \varphi - (\varepsilon_t/\varepsilon_i - \sin^2 \varphi)^{1/2}}{\sin \varphi \tan \varphi + (\varepsilon_t/\varepsilon_i - \sin^2 \varphi)^{1/2}}. \quad (\text{A.9})$$

Tenslotte wordt deze vergelijking eenvoudig omgeschreven tot:

$$\frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_i} = \sin^2 \varphi + \sin^2 \varphi \tan^2 \varphi \left( \frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2. \quad (\text{A.10})$$

Wanneer de diëlektrische functie  $\varepsilon_i$  bekend is, volgt uit bovenstaande vergelijking de diëlektrische functie  $\varepsilon_t$  van het tweede medium.

## A.2 Berekening van de intensiteit

De intensiteit die door de detector gemeten wordt, kan berekend worden door de matrixvermenigvuldiging (vergelijking 4.4) uit paragraaf 4.2 uit te voeren. Deze vermenigvuldiging levert de Jones-vector van de lichtbundel die op de detector valt:

$$\vec{E}_d = \mathbf{A} \times \mathbf{R} \times \vec{E}_i = \begin{bmatrix} r_{\parallel} \cos^2 A \cos P + r_{\perp} \sin A \cos A \sin P \\ r_{\parallel} \sin A \cos A \cos P + r_{\perp} \sin^2 A \sin P \end{bmatrix}. \quad (\text{A.11})$$

De intensiteit van de lichtbundel wordt vervolgens berekend door te kwadrateren:

$$I = |\vec{E}_d|^2 = E_{d1}^* E_{d1} + E_{d2}^* E_{d2}. \quad (\text{A.12})$$

Voor de bovenstaande Jones-vector levert dit de volgende intensiteit:

$$I = \begin{aligned} & (r_{\parallel} \cos^2 A \cos P + r_{\perp} \sin A \cos A \sin P) \times \\ & (r_{\parallel}^* \cos^2 A \cos P + r_{\perp}^* \sin A \cos A \sin P) + \\ & (r_{\parallel} \sin A \cos A \cos P + r_{\perp} \sin^2 A \sin P) \times \\ & (r_{\parallel}^* \sin A \cos A \cos P + r_{\perp}^* \sin^2 A \sin P). \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

Uitschrijven van de vermenigvuldigingen levert:

$$I = \begin{aligned} & (|r_{\parallel}| \cos^2 A \cos P)^2 + (|r_{\perp}| \sin A \cos A \sin P)^2 + \\ & (r_{\parallel} r_{\perp}^* \cos^3 A \sin A \cos P \sin P) + (r_{\parallel}^* r_{\perp} \cos^3 A \sin A \cos P \sin P) + \\ & (|r_{\parallel}| \cos A \sin A \cos P)^2 + (|r_{\perp}| \sin^2 A \sin P)^2 + \\ & (r_{\parallel} r_{\perp}^* \cos A \sin^3 A \cos P \sin P) + (r_{\parallel}^* r_{\perp} \cos A \sin^3 A \cos P \sin P). \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

Vervolgens worden enkele termen gehergroepeerd:

$$I = \begin{aligned} & (\cos^2 A + \sin^2 A) \cdot (|r_{\parallel}| \cos A \cos P)^2 + \\ & (\cos^2 A + \sin^2 A) \cdot (|r_{\perp}| \sin A \sin P)^2 + \\ & (\cos^2 A + \sin^2 A) \cdot (\cos A \sin A \cos P \sin P) \cdot (2\text{Re}(r_{\parallel} r_{\perp}^*)), \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

zodat er overblijft:

$$I = \frac{\cos^2 A (|r_{\parallel}| \cos P)^2 + \sin^2 A (|r_{\perp}| \sin P)^2 + 2 \cos A \sin A (\cos P \sin P \text{Re}(r_{\parallel} r_{\perp}^*))}{2}. \quad (\text{A.16})$$

Met wat eenvoudige goniometrie kan dit als volgt worden geschreven:

$$I = \frac{(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos 2A)(|r_{\parallel}| \cos P)^2 + (\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos 2A)(|r_{\perp}| \sin P)^2 + \sin 2A (\cos P \sin P \text{Re}(r_{\parallel} r_{\perp}^*))}{2}. \quad (\text{A.17})$$

En dit levert tenslotte vergelijking 4.6 op:

$$I = \frac{1/2(|r_{\parallel}| \cos P)^2 + 1/2(|r_{\perp}| \sin P)^2 + [1/2(|r_{\parallel}| \cos P)^2 - 1/2(|r_{\perp}| \sin P)^2] \cos 2A + \cos P \sin P \text{Re}(r_{\parallel} r_{\perp}^*) \sin 2A}{2}. \quad (\text{A.18})$$

Ter vereenvoudiging wordt vervolgens de intensiteit geschreven als:

$$I = I_0(1 + \alpha \cos 2A + \beta \sin 2A), \quad (\text{A.19})$$

met

$$\alpha = \frac{(|r_{\parallel}| \cos P)^2 - (|r_{\perp}| \sin P)^2}{(|r_{\parallel}| \cos P)^2 + (|r_{\perp}| \sin P)^2} \quad (\text{A.20})$$

en

$$\beta = \frac{2 \cos P \sin P \text{Re}(r_{\parallel} r_{\perp}^*)}{(|r_{\parallel}| \cos P)^2 + (|r_{\perp}| \sin P)^2}. \quad (\text{A.21})$$

Omschrijven van de vergelijking voor  $\alpha$  levert:

$$\frac{\alpha + 1}{1 - \alpha} = \left( \frac{|r_{\parallel}| \cos P}{|r_{\perp}| \sin P} \right)^2. \quad (\text{A.22})$$

Hieruit kan  $\tan \Psi$  berekend worden via:

$$\tan \Psi = |\rho| = \frac{|r_{\parallel}|}{|r_{\perp}|} = \tan P \sqrt{\frac{\alpha + 1}{1 - \alpha}}. \quad (\text{A.23})$$

Door de noemer in de vergelijking voor  $\beta$  naar de andere kant te halen en vervolgens door de tweede term in die noemer te delen, wordt de volgende vergelijking verkregen:

$$\beta \left[ \left( \frac{|r_{\parallel}| \cos P}{|r_{\perp}| \sin P} \right)^2 + 1 \right] = \frac{2 \cos P \sin P \operatorname{Re}(r_{\parallel} r_{\perp}^*)}{(|r_{\perp}| \sin P)^2}. \quad (\text{A.24})$$

In deze vergelijking wordt vervolgens vergelijking A.22 ingevuld:

$$\beta \left( \frac{\alpha + 1}{1 - \alpha} + 1 \right) = \frac{2\beta}{1 - \alpha} = \frac{2 \operatorname{Re}(r_{\parallel} r_{\perp}^*)}{|r_{\perp}|^2 \tan P} = \frac{2 \operatorname{Re}(r_{\parallel}/r_{\perp})}{\tan P} = \frac{2 \operatorname{Re} \rho}{|\rho| \sqrt{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}}} = \frac{2 \cos \Delta}{\sqrt{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}}}. \quad (\text{A.25})$$

En dit levert tenslotte de gezochte vergelijking voor  $\cos \Delta$  op:

$$\cos \Delta = \frac{\beta}{1 - \alpha} \sqrt{\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}} = \frac{\beta}{\sqrt{1 - \alpha^2}}. \quad (\text{A.26})$$

# Bijlage B

## Ellipsometrische spectra

In fig. B.1 en B.2 zijn de gemeten ellipsometrische hoeken van  $YH_x$  weergegeven voor oplopende waterstofconcentraties.

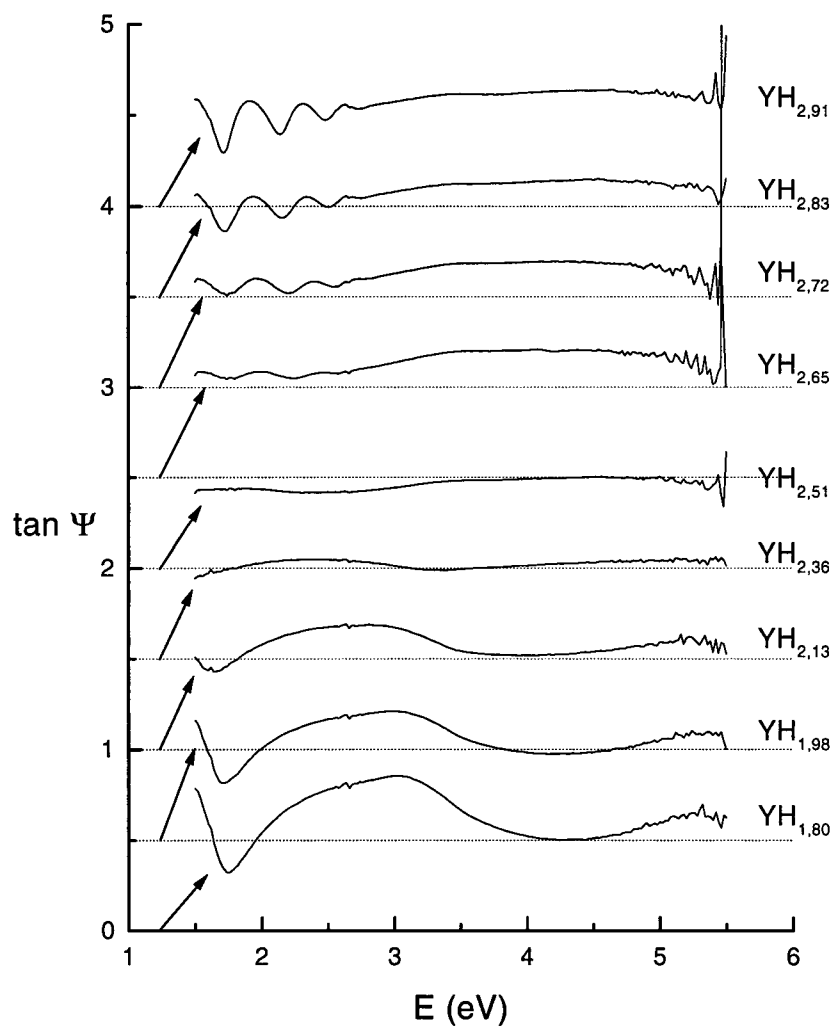


Fig. B.1: Tan  $\Psi$  voor verschillende waterstofconcentraties. De pijlen geven de hoogte van de energie-as aan voor iedere grafiek.



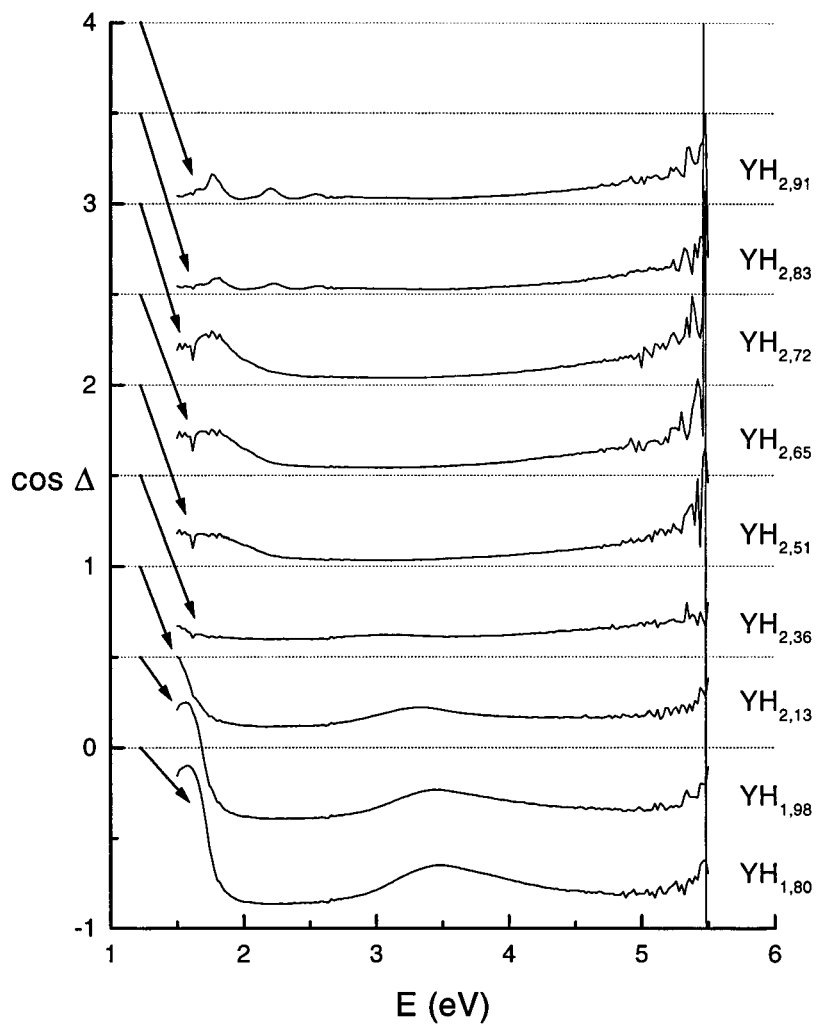


Fig. B.2:  $\cos \Delta$  voor verschillende waterstofconcentraties. De pijlen geven de hoogte van de energie-as aan voor iedere grafiek.

# Literatuuropgave

- [1] Huiberts, J.N. 1995. *On the road to dirty metallic atomic hydrogen*. Proefschrift Vrije Universiteit Amsterdam.
- [2] Huiberts, J.N. 1996. 'Yttrium and lanthanum hydride films with switchable optical properties'. In *Nature*, vol. 380, p. 231-234
- [3] D.J. Peterman e.a. 1979. 'Electronic structure of metal hydrides. II Band theory of ScH<sub>2</sub> and YH<sub>2</sub>'. In *Physical review B*, vol. 19, nr. 10, p. 4867-4875.
- [4] Kelly, P.J., J.P. Dekker, and R. Stumpf 1997. 'Theoretical prediction of the structure of insulating YH<sub>3</sub>'. In *Physical review letters*, vol. 78, nr. 7, p. 1315-1318.
- [5] Ng, K.K. e.a. 1997. 'Electronic structure of lanthanum hydrides with switchable optical properties'. In *Physical review letters*, vol. 78, no. 7, p. 1311-1314.
- [6] Griessen, R. 1997. 'Schaltbare Spiegel aus Metallhydriden'. In *Physikalische Blätter*, jrg. 53, nr. 12, p. 1207-1209.
- [7] Eder, R., H.F. Pen, and G.A. Sawatzky 1997. 'Kondo-lattice-like effects of hydrogen in transition metals'. In *Physical review B*, vol. 56, nr. 16, p. 10115-10120.
- [8] Wooten, F. 1972. *Optical properties of solids*. Academic, New York.
- [9] Hecht, E. and A. Zajac 1987. *Optics*. Addison-Wesley, z.pl.
- [10] Haverkort, J.E.M. 1994. *Optische verschijnselen in halfgeleiders*. Collegedictaat bij het college 3S170, Technische Universiteit Eindhoven.
- [11] Azzam, R.M.A. and N.M. Bashara 1977. *Ellipsometry and Polarized Light*. North-Holland, Amsterdam/New York/Oxford.
- [12] Born, M. and E. Wolf 1993. *Electromagnetic theory of propagation interference and diffraction of light*. Pergamon, Oxford.
- [13] Kroesen, G.M.W. 1996. *Ellipsometrie*. Collegedictaat bij college 3P200, Technische Universiteit Eindhoven.
- [14] Palik, E.D. (ed.) 1991. *Handbook of optical constants of solids II*. Academic, Boston/San Diego.
- [15] Lide, D.R. (ed.) 1997. *Handbook of chemistry and physics*. CRC, Boca Raton/New York.

- [16] Palik, E.D. (ed.) 1985. *Handbook of optical constants of solids*. Academic, Orlando/San Diego.
- [17] Notten, P.H.L., M. Kremers, and R. Griessen 1996. 'Optical switching of Y-hydride thin film electrodes'. In *Journal of the electrochemical society*, vol. 143, no. 10, p. 3348-3353.
- [18] Robinson, J.W. (ed.) 1974. *Handbook of spectroscopy*. CRC, z.pl. Deel I.
- [19] Weaver, J.H., R. Rosei, and D.T. Peterson 1979. 'Electronic structure of metal hydrides. I Optical studies of ScH<sub>2</sub>, YH<sub>2</sub>, and LuH<sub>2</sub>'. In *Physical review B*, vol. 19, nr. 10, p. 4855-4866.
- [20] D.J. Peterman, J.H. Weaver, and D.T. Peterson 1981. 'Electronic structure of metal hydrides. V x-dependent properties of LaH<sub>x</sub> ( $1.9 \leq x \leq 2.9$ ) and NdH<sub>x</sub> ( $2.01 \leq x \leq 2.27$ )'. In *Physical review B*, vol. 23, nr. 8, p. 3903-3913.
- [21] Kremers, M. e.a. 1998. 'Optical transmission spectroscopy of switchable yttrium hydride films'. In *Physical review B*.