СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ "СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ" ФИЗИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ

катедра "Физика на Твърдото Тяло и Микроелектроника"



Гичка Георгиева Цуцуманова

ПОЛИНОМИАЛНИ РЕШЕНИЯ НА ОБРАТНАТА ЗАДАЧА В ЕЛИПСОМЕТРИЯТА И НЯКОИ ТЕХНИ ПРИЛОЖЕНИЯ

ДИСЕРТАЦИЯ

за присъждане на образователна и научна степен "Доктор"

Научна специалност 01.03.26 "Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя"

Научен ръководител: доц. д-р Стоян Х. Русев

София, 2008 г.

Авторът е бил редовен докторант в катедра "Физика на твърдото тяло и микроелектроника", при Физически факултет на СУ за периода 01.01.2004 - 1.07.2008 г., където е извършена и по-голямата част от експерименталната работа по дисертацията. Това включва всички експерименти по елипсометрия, получаването на слоеве по метода на центрофугирането и с електронно – лъчево изпарение, сканираща електронна микроскопия, електронно – лъчева литография, получаване чрез химични методи на сребърни структури.

Съдържание

Увод	4
Цели и задачи.	5
Структура на дисертацията.	6

І. ОБЩА ЧАСТ

1.	Поляризация на светлината.	7					
	1.1. Описание на поляризирана светлина.						
1.2. Описание на поляризирана светлина с формализма на Джонс.							
	1.3. Поляризационно отношение.	14					
1.4. Други формализми за описание състоянието на поляризация.							
1.5. Описание на изменението на поляризацията след взаимодействие.							
	1.6. Елипсометрични ъгли.	18					
2.	Права задача на елипсометрията. Отражение и пропускане на поляризирана светл	ина					
	от различни структури.	20					
	2.1. Отражение и пропускане на плоска граница между изотропни среди	20					
	2.2. Отражение и пропускане за система среда-слой-подложка.	21					
	2.3. Отражение и пропускане за произволна, изотропна, многослойна структура	23					
	2.4. Рекурентни съотношения за обобщените Френелови коефициенти.	27					
	2.5. Права елипсометрична задача при произволен профил на показателя	на					
	пречупване.	28					
3.	Обратна елипсометрична задача.	29					
	3.1. Формулировка на задачата.	29					
	3.2. Решения на обратната елипсометрична задача.	29					
	3.2.1. Случаи, допускащи аналитично решение.	30					
	3.2.2. Случаи, допускащи полиномиално решение.	31					
	3.2.3. Числено решение на обратната елипсометрична задача.	.34					
3.3. Обратна елипсометрична задача при многократни измервания.							
	3.3.1. Многоъглови измервания.	37					
	3.3.2. Спектроскопични измервания.	.38					
	3.3.3. Измервания при различна дебелина.	41					
4.	Елипсометрична апаратура.	.42					
	4.1. Нулев елипсометър.	.42					
	4.2. Фотометричен елипсометър.	.43					

II. СПЕЦИАЛНА ЧАСТ

5.	Полиномиално решение на обратната елипсометрична задача в случай н	а прозрачен
	слой върху произволна подложка.	45
	5.1. Постановка на задачата.	48
	5.2. Извод на полиномиалното решение в общ вид.	
	5.2.1. Определяне дебелината на повърхнинния слой.	
	5.3. Специални случаи.	
	5.3.1. Ъгъл на падане над критичния.	59
	5.3.2. Слой, разположен между две идентични фази.	60

	5.3.3.	Подложка, притежаваща идеално отражение.	62					
	5.4. Разпространение на грешките. Стабилност на решението.							
	5.5. Изводи.							
6.	Решение	на обратната елипсометрична задача в случай на многократни измерва	ния,					
	базирано	на полиномиално решение.	67					
	6.1. Пост	ановка на задачата.	67					
	6.2. Опис	ание на методите.	69					
	6.2.1.	Директна минимизация – М1.	69					
	6.2.2.	Осредняване на решенията от еднократни измервания – М2.	69					
	6.2.3.	Минимизационен метод, базиран на полиномиално решение за едини	ачно					
	И	змерване – М3	70					
	6.2.4.	Решение от сумата на всички полиноми – М4.	70					
	6.2.5.	Свеждане до линейна система – М5.	71					
	6.3. Срави	нение между отделните методи	72					
	6.4. Резул	тати и изводи	76					
7.	Приложе	ния на обратната елипсометрична задача.	77					
	7.1. Спек	гроскопична елипсометрия на златни наночастици, внедрени в диелектри	ична					
	матри	ица	78					
	7.1.1.	Получаване на образците.	78					
	7.1.2.	Методи за изследване.	79					
	7.1.3.	Резултати и дискусия.	79					
	7.1.4.	Изводи.	81					
	7.2. Елип	сометричен еталон.	82					
	7.2.1.	Оптичен отклик на едномерно – периодична структура.	83					
	7.2.2.	Периодична структура, състояща се от два редуващи се материала	91					
	7.2.3.	Избор на материали.	93					
	7.2.4.	Оптимизация на структурата по дебелина.	94					
	7.2.5.	Оптичен отклик на крайна, неидеална структура.	96					
	7.2.6.	Практическа реализация на елипсометричен еталон.	98					
	7.2	2.6.1.Получаване и параметри на единични слоеве от SiO ₂ и TiO ₂	99					
	7.2	2.6.2.Получаване и параметри на многослойни структури	.100					
	7.2.7.	Изводи.	.102					
	7.3. Прос.	ледяване кинетика на процеси в реално време.	.103					
	7.3.1.	Експериментална установка.	.104					
	7.3.2.	Получаване и изследване на тънки слоеве по метода	на					
	Ц	ентрофугирането.	.105					
	7.3.3.	Изводи.	.108					
	7.4. Опти	чни свойства на структури със силно развита повърхност	.108					
	7.4.1.	Подготовка на подложките.	.109					
	7.4.2.	Получаване на структурите.	.110					
	7.4.3.	Оптични свойства.	.113					
	7.4.4.	Изводи.	.114					
8.	Осъвреме	няване на експерименталните методи.	115					
	8.1. Разш	иряване на спектралния диапазон на нулев елипсометър тип PCSrotA-A.						
	8.1.1.	Тестване на апаратурата.	117					
	8.2. Систе	ема за оцифряване образа на сканиращ електронен микроскоп и електрон	но —					
	лъчен	а литография (ЕЛЛ)	.119					
	8.3. Резул	тати и изводи	.122					
3aı	ключение.		.124					

Литература.	126
Списък на публикациите.	135
Приложения.	137
Приложение А. Доказателство на равенството А+В+С=0 (уравнение 5.15)	138
Приложение В. Намаляване степента на симетричен полином.	139
Приложение С. SCILAB компютърна програма определяне на диелек	стричната
проницаемост и дебелината на слой върху произволна подложка, бази	ирана на
полиномиално решение.	140
Приложение D. SCILAB компютърна програма за диелектричната проница	аемост и
дебелина на слой, разположен между две идентични фази, базирана на поли	номиално
решение	144.

Увод

Елипсометрията е прецизен, безконтактен и безразрушителен метод за изследване на тънки слоеве и многослойни структури. Тя се базира на определяне на промяната на поляризацията на светлината след взаимодействие с изследваната система. Началото й датира от 1808 г, когато Малюс показва, че светлината се поляризира при отражение. [1]. През следващите десетилетия следват редица важни открития, свързани с електромагнитните свойства на светлината. Френел публикува своя труд, в който показва, че поляризацията може да бъде обяснена само ако светлината е напречна, без каквито и да са надлъжни вибрации. По-късно Айри, прилагайки Френеловите коефициенти за многократно отражение в междина между две стъклени повърхности и въвеждайки фазова разлика, дължаща се на преминаването на светлината през въздушния слой, достига до израз, който макар и в различен вид е идентичен с този, който днес се нарича основно уравнение на елипсометрията.

За основоположник на елипсометрията се счита Сър Пол Друде, които провежда и първият елипсометричен експеримент [2]. Въпреки пионерската работа на Друде, тази техника почва да се развива интензивно едва през 60-те години на XX-ти век както в апаратурно отношение, така и по отношение на измервателните способности [3]. С появата на спектроскопичните елипсометри се разширяват и приложенията на метода в различи области на науката и техниката – физика [4- 6], микроелектроника [7], материалознание и нанотехнология [8], биология [9; 10], медицина [11] и др. Увеличаването на бързодействието прави елипсометрията не само метод за анализ, но и за прецизен контрол на процеси в реално време [12- 15].

Наред с разширяване на възможностите на елипсометричната апаратура, важен аспект е интерпретацията на суровите елипсометрични данни – получаване на информация за изследвания обект въз основа на измерения оптичен отклик т.е., решаването на т.н. обратна елипсометрична задача. Докато правата задача – намиране на оптичният отклик на системата при известни нейни параметри, сама по себе си нелинейна и в повечето случаи сложна задача, се решава (обикновено числено) еднозначно, то обратната задача е рядко такава. С изключение на малък брой случаи за сравнително прости (но важни от практическа гледна точка) моделни системи, за които съществува аналитично решение, обратната задача трябва да се решава числено. Обикновено тя се свежда до една или друга модификация на нелинейна минимизационна задача – търсене на глобален минимум в пространство с размерност, равна на броя на неизвестните параметри. Независимо от наличието на многобройни подходи и алгоритми за решаването на тази задача (известна в различни области като оптимизация, нелинейна минимизация и т.н.), тя има вътрешно присъщи ограничения и недостатъци, най-важните от които са, че намирането на глобални(я) минимум(и) не е гарантирано и времето за намиране на решение не е детерминирано. Това я прави трудно съвместима с изискванията за използване на елипсометрията в такива важни съвременни приложения като следене и контрол (чрез обратна връзка) на процеси в реално време.

Напоследък бе показано, че в някои случаи обратната елиспометрична задача може да се сведе до полиномиална задача [11; 16-21] – намиране на реалните корени на полином. Въпреки че при степен по-голяма от 4 тази задача също е числена, тя е значително по-проста от общата минимизационна задача и за нея съществуват алгоритми за намиране на всички корени за детерминирано време в определен интервал върху реалната ос.

Цели и задачи.

Основната цел в дисертацията е да се разшири класа на известните полиномиални решения на обратната елипсометрична задача.

За изпълнение на поставената цел са формулирани следните задачи:

- Намиране на ново полиномиално решение на обратната елипсометрична задача за случай на слой върху произволна подложка.
- Намиране на оптимални методи за обработка на елипсометрични данни от многократни измервания, базирани на известни полиномиални решения.
- Приложение на горните подходи за решение на обратната елипсометрична задача за някои конкретни случаи: определяне параметрите на нанокомпозитни материали, теоретично моделиране и експериментално получаване и изследване на многослойни структури за елипсометричен еталон, следене на процеси на формиране на слой в реално време, получаване и характеризиране на структури със силно развита повърхност и др.

В процеса на изпълнение на поставените по-горе задачи се налага модернизация на наличните експериментални методики, при което са поставени и някои допълнителни задачи:

- Разширяване на спектралния диапазон на елипсометър тип PCSrotA-A.
- Разработване на модул за оцифряване на изображението и позиционен контрол на електронния лъч от сканиращ електронен микроскоп Hitachi S570 и за електронно – лъчева литография.

Структура на дисертацията.

Настоящата дисертация се състои от две основни части – обща и специална. Общата част има обзорен характер и включва глави от 1 до 4. Глава 1 е уводна и в нея се въвеждат основни понятия и формализми за описание на поляризацията на светлината и взаимодействието й с различни обекти. Втора глава се отнася до правата елипсометрична задача и нейното решаване за различни структури. В глава 3 са представени известните досега аналитични и полиномиални решения на обратната задача в елипсометрия, както и методите за численото й решаване. В глава 4 е описана апаратурата, използвана в елипсометричните експерименти. Разгледани са основните типове елипсометри, като поспециално внимание е обърнато на нулевия тип и с въртящ се анализатор, каквито са използвани за елипсометричните измервания в експерименталната част.

Специалната част се обхваща от глави 4 – 8, и условно може да се раздели на теоретична (глави 5, 6 и отчасти 7) и експериментална част (глави 7 и 8). В глава 5 е разгледано ново полиномиално решение на обратната елипсометрична задача за намиране на параметрите на непоглъщащ слой върху произволна (многослойна) подложка. В глава 6 са разгледани различни подходи за обработка на данни от многократни елипсометрични измервания, базирани на полиномиални решения. В глава 7 са дадени някои приложения на горните подходи за решение на обратната елипсометрична задача върху експериментални данни, които включват изследване на оптични свойства на нанокомпозитни материали, изработка на елипсометричен еталон, проследяване кинетика на формиране на слоеве в реално време, и др. и получаване и изследване на структури със силно развита повърхност. В глава 8 са описани подобренията, въведени в експерименталнизадачи.

Накрая са дадени използваната литература и списък с научните публикации, на които се основава дисертацията.

І. ОБЩА ЧАСТ.

1. Поляризация на светлината.

1.1. Описание на поляризирана светлина.

Светлинните вълни имат електромагнитна природа и за пълното им описание са необходими четири основни вектора: интензитетът на електричното поле \vec{E} , индукцията на електричното поле \vec{D} , интензитетът на магнитното поле \vec{H} и индукцията на магнитното поле \vec{B} . За хомогенна, непроводяща среда без заряди уравненията на Максуел, даващи връзките между тях имат вида [22]:

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, \qquad (1.1)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \qquad (1.2)$$

$$\nabla . \vec{D} = 0 , \qquad (1.3)$$

$$\nabla . \vec{B} = 0 . \tag{1.4}$$

За решаване на задачи, свързани със свойствата на електромагнитното поле в различни среди, към уравненията на Максуел трябва да се добавят и материалните уравнения на средата:

$$\vec{B} = \mu_0 \mu \vec{H} , \qquad (1.5)$$

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E} , \qquad (1.6)$$

където μ_0 и ε_0 са магнитната и диелектричната проницаемост на вакуума, а μ и ε са съответно магнитната и диелектричната проницаемост на средата, които за изотропна среда са скаларни величини.

Замествайки уравнения (1.5) и (1.6) в (1.1) – (1.4) при условие, че магнитната и диелектрична проницаемост не зависят от пространствените координати, уравненията на Максуел приемат вида:

$$\nabla \times \vec{H} = \varepsilon_0 \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}, \qquad (1.7)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\mu_0 \mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}, \qquad (1.8)$$

$$\varepsilon_0 \varepsilon \nabla . \vec{E} = 0 , \qquad (1.9)$$

$$\mu_0 \mu \nabla . \vec{H} = 0 . \tag{1.10}$$

Видът на решенията на уравнения (1.7) – (1.10) зависи от граничните условия. Най-простото решение е във вид на плоски електромагнитни вълни:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{j(\omega t - \vec{k}.\vec{r} + \delta)}, \qquad (1.11)$$

$$\vec{H} = \vec{H}_0 e^{j(\omega t - \vec{k}.\vec{r} + \delta)}, \qquad (1.12)$$

където \vec{E}_0 и \vec{H}_0 са константни вектори, ω е честотата, t – времето, \vec{k} – вълновия вектор, \vec{r} – радиус вектор, δ – фаза на вълната, а j – имагинерната единица.

Заместването на уравнение (1.11) в (1.9) и на (1.12) в (1.10) дава напречността на електромагнитната вълна ($\vec{k} \perp \vec{E}$ и $\vec{k} \perp \vec{H}$), т.е. краят на електричния и магнитен вектор е разположен в равнина, перпендикулярна на посоката на разпространение на вълната.

Трептението на електричния вектор на плоска, монохроматична вълна във фиксирана точка от пространството в общия случай може да бъде разложено на три независими прости линейни хармонични колебания E_x , E_y и E_z по три взаимно перпендикулярни направления \vec{x} , \vec{y} и \vec{z} :

$$\vec{E} = E_x \cdot \vec{x} + E_y \cdot \vec{y} + E_z \cdot \vec{z} , \qquad (1.13)$$

$$E_i = E_{0i} \cdot \cos(\omega t + \delta_i), \qquad i = x, y, z, \qquad (1.14)$$

където \vec{x} , \vec{y} и \vec{z} са единични вектори.

Един удобен избор на координатната система е оста *z* да съвпада с посоката на разпространение на вълната (т.е. с \vec{k} вектора), при което $\vec{E}_z = 0$ и от значение са само компонентите в другите две направления. Ако се изключи времето от (1.13) и (1.14) се

получава, че във фиксирана точка в пространството векторът \vec{E} описва елипса с честота равна на оптичната честота $f = \omega / 2\pi$.

Тази елипса носи информация за поляризацията на вълната – общо свойство на всички типове векторни вълни. За пълното описание на елипсата на поляризация е необходимо да се знаят 6 нейни параметъра: ориентацията в пространството на плоскостта на елипсата, ориентацията на елипсата в нейната собствена равнина, ексцентрицитета и посоката на въртене на елипсата, амплитудата и абсолютната фаза на елипсата.

Ориентацията на плоскостта на елипсата в пространството може да бъде определена чрез единичния вектор \hat{n} , който е перпендикулярен на тази плоскост. Параметрите, които характеризират елипсата на поляризацията в нейната собствена плоскост са (фигура 1.1):

Азимутът θ , т.е ъгълът между голямата ос на елипсата и положителната посока на оста *x*:

$$-\pi/2 \le \theta < \pi/2. \tag{1.15}$$

Ексцентрицитетът *e*, който е отношението на дължините на малката (*b*) и голямата (*a*) полуоси на елипсата:

$$e = b / a. \tag{1.16}$$

Посоката на въртене на елипсата. Този параметър може да приема две дискретни стойности. Поляризацията е дясна, ако елипсата се върти по часовниковата стрелка, гледано срещу посоката на разпространение на светлината и лява, ако елипсата се върти обратно на часовниковата стрелка.

Ъгълът на ексцентрицитета \mathcal{E} се определя от:

$$e = tg\varepsilon. \tag{1.17}$$

От предишното равенство (1.17) следва, че Е е в интервала

$$-\pi/4 \le \varepsilon \le \pi/4. \tag{1.18}$$

9

Амплитудата *A* (размерът) на елиптичното колебание. Тя се определя чрез дължините на голямата и малката полуоси на елипсата:

$$A = (a^2 + b^2)^{1/2}.$$
 (1.19)

Амплитудата характеризира "силата" на елиптичното колебание. Нейният квадрат е пропорционален интензитета на вълната в точката на наблюдение.

Абсолютната фаза δ се определя от ъгъла между първоначалното положение на електричния вектор в момента t=0 и голямата ос на елипсата

$$-\pi \le \delta \le \pi \,. \tag{1.20}$$



Фигура 1.1. Параметри на елипсата на поляризация: а и b дължини на голямата и малката полуоси, *є-* ексцентрицитет, *θ*-азимут, *δ*-абсолютна фаза.

Елипсата на поляризация дава пълно описание на напълно поляризирана светлина или на моментното състояние на вектора на електричното поле, но то не е удобно при наличие на взаимодействие заради разнородните параметри.

1.2. Описание на поляризирана светлина с формализма на Джонс.

Друг метод за описание на напълно поляризирана светлина е формализма на Джонс [23]. Това е мощен и компактен математически апарат за описание на напълно поляризирана светлина и за пресмятане на промяната на поляризацията на светлината при различни взаимодействия.

Нека разгледаме еднородна, напречно-електрична (ТЕ), бягаща, плоска вълна. В декартова координатна система *хуг* тя има вида:

$$\vec{E}(\vec{r},t) = [E_x \cdot \cos(\omega t - \vec{k}.\vec{r} + \delta_x)].\vec{x} + [E_y \cdot \cos(\omega t - \vec{k}.\vec{r} + \delta_y)].\vec{y}, \qquad (1.21)$$

където \vec{x} и \vec{y} са единични вектори, а \vec{r} е радиус вектор. Посоката на разпространение на вълната е избрана по оста *z*, така че както бе отбелязано по-горе $\vec{E}_z = 0$.

Скаларните компоненти на електричния вектор могат да се групират в един вектор стълб 2x1 по следния начин:

$$\vec{E}(\vec{r},t) = \begin{bmatrix} E_x \cdot \cos(\omega t - \vec{k}.\vec{r} + \delta_x) \\ E_y \cdot \cos(\omega t - \vec{k}.\vec{r} + \delta_y) \end{bmatrix}.$$
(1.22)

За математическото описание е по-удобно да се мине към комплексно представяне:

$$\widetilde{\vec{E}}(\vec{r},t) = \begin{bmatrix} E_x e^{j(\omega t - \vec{k}.\vec{r} + \delta_x)} \\ E_y e^{j(\omega t - \vec{k}.\vec{r} + \delta_y)} \end{bmatrix},$$
(1.23)

чиято реална част възстановява (1.22).

За линейна среда компонентите на монохроматичното поле се изменят синусоидално във времето с постоянна честота във всички точки на пространството и времевата информация може да бъде изпусната:

$$\widetilde{\vec{E}}(\vec{r}) = e^{-j.\vec{k}.\vec{r}} \begin{bmatrix} E_x \cdot e^{j.\delta_x} \\ E_y \cdot e^{j.\delta_y} \end{bmatrix}.$$
(1.24)

11

Удобно е да се въведе комплексна амплитуда на вълната, която носи информация за фазата

$$\widetilde{E}_i = E_i . e^{j . \delta_i} . \tag{1.25}$$

Последната стъпка изключва информацията за пространствената структура на вълната чрез преход към описание на полето в някаква определена плоскост като например плоскостта *z*=0. При заместване на *z* с нула се получава:

$$\widetilde{\vec{E}}(0) = \begin{bmatrix} \widetilde{E}_x \\ \widetilde{E}_y \end{bmatrix}.$$
(1.26)

Векторът $\vec{J} = \begin{bmatrix} \tilde{E}_x \\ \tilde{E}_y \end{bmatrix}$ представлява търсеното компактно представяне на плоската вълна, за която е известно, че е монохроматична, еднородна и напречно-електрична. Този вектор се нарича вектор на Джонс за вълната. Векторът на Джонс съдържа пълната информация за амплитудите и фазите на компонентите на полето и следователно и за поляризацията на вълната. Знаейки вектора на Джонс, може напълно да се възстанови началната времева и пространствена структура на физическата вълна:

$$\vec{E}(z,t) = \operatorname{Re}[\widetilde{\vec{E}}(0)e^{j.(\omega.t - 2.\pi.z/\lambda)}].$$
(1.27)

На фигура 1.2. е представен схематично извода на вектора на Джонс, описващ напълно поляризирана светлина.

$$\begin{bmatrix} E_x \cdot \cos(\omega t - \vec{k}.\vec{r} + \delta_x) \\ E_y \cdot \cos(\omega t - \vec{k}.\vec{r} + \delta_y) \\ E_z \cdot \cos(\omega t - \vec{k}.\vec{r} + \delta_z) \end{bmatrix} \xrightarrow{\vec{z} \parallel \vec{k}} \begin{bmatrix} E_x \cdot \cos(\omega t + \delta_x) \\ E_y \cdot \cos(\omega t + \delta_y) \\ 0 \end{bmatrix} \longrightarrow \begin{bmatrix} E_x e^{j\delta_x} \swarrow^{ot} \\ E_y e^{j\delta_y} \swarrow^{ot} \\ \widetilde{E}_y \end{bmatrix}$$

Фигура 1.2. Схематично представяне на извода на вектора на Джонс.

Интензитета на вълната *I* може с точност до постоянен множител да бъде разглеждана като сума на квадратите на амплитудите на колебанията по две взаимно перпендикулярни направления:

$$I = |E_x|^2 + |E_y|^2 = E_x^* \cdot E_x + E_y^* \cdot E_y = J^+ J$$
(1.28)

При завъртане на координатната система, векторът на Джонс се преобразува по следния начин:

$$\vec{J}' = \hat{R}(\alpha)\vec{J} , \qquad (1.29)$$

където $\mathbf{R}(\alpha)$ е матрицата на въртене на ъгъл α :

$$\hat{R}(\alpha) = \begin{bmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha \\ -\sin\alpha & \cos\alpha \end{bmatrix}.$$
(1.30)

Двукомпонентният вектор на Джонс носи информация за амплитудата A, абсолютната фаза δ , азимута θ и ексцентрицитета ε (фигура 1.1) на елиптичното колебание на вектора на електричното поле на еднородната монохроматична плоска светлинна ТЕ вълна [11]:

$$\vec{J} = \begin{bmatrix} \widetilde{E}_x \\ \widetilde{E}_y \end{bmatrix} = A e^{j\delta} \begin{bmatrix} \cos\theta\cos\varepsilon - j\sin\theta\sin\varepsilon \\ \sin\theta\cos\varepsilon + j\cos\theta\sin\varepsilon \end{bmatrix}.$$
 (1.31)

Ако амплитудата и абсолютната фаза на елипсата на поляризация не са от съществено значение, то може да се използват нормирани вектори на Джонс. Например нормираните вектори на Джонс за линейна поляризация по оста *x* и *y* са съответно $\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$ и $\begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$, за линейна поляризация под ъгъл $\theta - \begin{bmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{bmatrix}$, а за кръгова $-\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ j \end{bmatrix}$.

1.3. Поляризационно отношение.

В случаите, при които информацията за абсолютната фазата и амплитудата на елиптичното колебание на електричния вектор не е от първостепенно значение, може да се използва ново математическо описание – поляризационно отношение χ [24]. Вместо отделните компоненти на вектора на Джонс се използва тяхното отношение

$$\chi = E_v / E_x. \tag{1.32}$$

Това е комплексна величината и в нея се съдържа информация за ексцентрицитета и наклона на елипсата на поляризация, но не и за нейната големина и фаза. От уравнение (1.31) следва, че

$$\chi = \frac{tg\theta + jtg\varepsilon}{1 - jtg\theta tg\varepsilon}.$$
 (1.33)

Поляризационното отношение χ е само частичен описател на поляризираната светлина, но именно на него е базирана конвенционалната елипсометрия. Това описание има предимството, че ако взаимодействието на входа и изхода на изследваната система може да се опише по този начин, това прави измерването саморефериращо се, т.е. независещо от интензитета на светлината.

1.4. Други формализми за описание състоянието на поляризация.

Описаните дотук формализми се приложими само за напълно поляризирана светлина. Това описание е достатъчно в случай на преминаване на светлината през поляризационни компоненти и взаимодействието й с недеполяризираща среда.

Възможност за описание на частично поляризирана светлина дава матрицата на кохерентност. Това е 2х2 матрица, която се определя от зависещият от времето декартов 2х1 вектор на Джонс:

$$\hat{J} = \langle \vec{E} \times \vec{E}^+ \rangle, \tag{1.34}$$

където <> означава осредняване по време. Матрицата на кохерентност обаче не съдържа абсолютната фаза δ [24]:

$$\hat{J} = \frac{I}{2} \begin{bmatrix} 1 + p\cos(2\theta)\cos(2\varepsilon) & p[\sin(2\theta)\cos(2\varepsilon) - j\sin(2\varepsilon)] \\ p[\sin(2\theta)\cos(2\varepsilon) + j\sin(2\varepsilon) & 1 - p\cos(2\theta)\cos(2\varepsilon) \end{bmatrix}.$$
(1.35)

Степента на поляризация е

$$p = [1 - 4 \det(\hat{J})/(Tr(\hat{J}))^2]^{1/2}. \qquad (1.36)$$

Векторът на Стокс \vec{S} е четиримерен реален вектор, който дава еквивалентно на матрицата на кохерентност описание на частично поляризирана светлина. Неговото пошироко използване в поляризационната оптика се определя от възможността за пряко експериментално измерване на компонентите му [24], за разлика от тези на матрицата на кохерентност, които се определят непряко. Взаимно еднозначното съответствие между \hat{J} и \vec{S} се определя от

$$\hat{J} = 1/2\vec{S}.\hat{\sigma}, \qquad (1.37)$$

$$S_i = Tr(\hat{J}\hat{\sigma}_i), \qquad (1.38)$$

където $\hat{\sigma}_i$ са матриците на Паули [23]. Степента на поляризация е

$$p = (S_1^2 + S_2^2 + S_3^2)^{1/2} / S_0.$$
(1.39)

1.5. Описание на изменението на поляризацията след взаимодействие.

Формализмът на Джонс е общ и мощен метод за представяне на еволюцията на поляризацията при взаимодействие с линейна система, което може да се изразява в отражение, преминаване или разсейване (фигура 1.3). Линейността на системата налага и линейна връзка между векторите на Джонс. Най-общият вид на такова взаимодействие е:

$$\vec{J}_{out} = \hat{T}\vec{J}_{in} + \vec{J}_0 \,. \tag{1.40}$$

15

За среда, която не излъчва сама трябва да е изпълнено $\vec{J}_0 = 0$ и (1.40) приема вида

$$\vec{J}_{out} = \hat{T}\vec{J}_{in} \tag{1.41}$$

или

$$\begin{bmatrix} \widetilde{E}_{x}^{out} \\ \widetilde{E}_{y}^{out} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \widetilde{E}_{x}^{in} \\ \widetilde{E}_{y}^{in} \end{bmatrix}.$$
(1.42)

Съотношението (1.42) описва взаимодействието на падащата вълна с оптичната система във вида на просто линейно матрично преобразование на вектора на Джонс на тази вълна. Матрицата \hat{T} се нарича матрица на Джонс за оптичната система или оптичния прибор. Нейните компоненти носят информация за изследваната система и външните условия. Елементите на \hat{T} в общия случай са комплексни числа.

Ако на входа на изследваната система може да се приготви произволна поляризация (с известен вектор на Джонс), която да се мери на изхода след взаимодействието, при достатъчно на брой измервания принципно е възможно определяне на всички елементи на \hat{T} матрицата.



<u>Фигура 1.3.</u> Изменение на поляризацията след взаимодействие с линейна система. \vec{J}_{in} и \vec{J}_{out} – вектори на Джонс преди и след взаимодействието. S – оптична система с матрица на Джонс \hat{T} .

Всяка поредица от оптични системи и/или прибори, описващи се с матрици на Джонс $\hat{T}_1, \hat{T}_2, \dots, \hat{T}_N$, може да бъде описано чрез една единствена матрица, която е тяхно произведение [25]:

$$\hat{T}_{\kappa o M \delta} = \hat{T}_N \hat{T}_{N-1} \dots \hat{T}_1.$$
 (1.43)

Ако матрицата \hat{T} се представи в собствен базис, то тя се диагонализира. Базисните вектори на това представяне са собствени вектори на матрицата на взаимодействие, а диагоналните и елементи – собствените стойности

$$\hat{T} = \begin{bmatrix} T_{11} & 0\\ 0 & T_{22} \end{bmatrix}.$$
(1.44)

От физическа гледна точка тези собствени вектори са векторите на Джонс (т.е. поляризацията), които се запазват след взаимодействието. Тези собствени поляризации са две и в повечето случаи могат лесно да бъдат определени от съображения за симетрия. Например при отражение от плоска граница на произволна изотропна структура това са две линейни поляризации – едната в плоскостта на падане (т.нар. *p*-поляризация или TM) и втората с електричен вектор перпендикулярен на нея (*s*-поляризация или TE). В оптиката е приета първата терминология – *p* и *s* поляризация [24; 26]. Следователно в случай на отражение и пречупване собствените стойности са обобщените Френелови коефициенти и диагонализираната матрица на Джонс приема вида

$$\hat{T}_{r} = \begin{bmatrix} R_{p} & 0\\ 0 & R_{s} \end{bmatrix},$$

$$\hat{T}_{t} = \begin{bmatrix} T_{p} & 0\\ 0 & T_{s} \end{bmatrix}.$$
(1.45)

Елипсометрията се базира именно на това диагоналното представяне на матрицата на взаимодействието.

За най-често използваните оптични елементи матрицата на Джонс е: за идеален поляризатор $\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$, а за четвърт вълнова пластинка $\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{j\delta_c} \end{bmatrix}$, където $e^{j\delta_c}$ е фазовата разлика между бързата и бавната ос. За идеална четвърт вълнова пластинка $\delta_c = \pi/4$. Тези матрици са представени в специално избрана координатна система, свързана с оста на пропускане (поляризатор) и бързата и бавна ос ($\lambda/4$ пластинка). При въртене те се трансформират чрез матрицата на въртене (1.30):

$$\hat{T}' = \hat{R}(\alpha)\hat{T}\hat{R}(-\alpha). \tag{1.46}$$

Нека разгледаме как се преобразува матрицата \hat{T} за общия случай на преход от базис с линейни, ортогонални поляризации съм базис с произволни, елиптични поляризации. Векторите на Джонс в новия базис на входа и изхода на оптичната система са \vec{J}_{in} и \vec{J}_{out} . Връзката между двата базиса се дава от:

$$\vec{J}_{in} = \hat{F}^{-1} \vec{J}_{in} ,$$

$$\vec{J}_{out} = \hat{F}^{-1} \vec{J}_{out} , \qquad (1.47)$$

където \hat{F} е матрица на прехода.

След умножение отляво на (1.41) с \hat{F}^{-1} се получава

$$\hat{F}^{-1}\vec{J}_{out} = \hat{F}^{-1}\hat{T}\vec{J}_{in} \,. \tag{1.48}$$

Използвайки факта, че $\hat{F}\hat{F}^{-1} = 1$, за (1.48) се получава

$$\begin{bmatrix} \hat{F}^{-1} \vec{J}_{out} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \hat{F}^{-1} \hat{T} \hat{F} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{F}^{-1} \vec{J}_{in} \end{bmatrix}, \\ \vec{J}_{out}^{'} = \hat{T}_{o\delta} \vec{J}_{in}^{'}, \qquad (1.49)$$

където

$$\hat{T}_{ob} = \hat{F}^{-1}\hat{T}\hat{F}$$
 (1.50)

Матрицата $\hat{T}_{o\delta}$ се наричат обобщена матрици на Джонс за оптичната система.

1.6. Елипсометрични ъгли.

От уравнение (1.32) с отчитане на (1.44) могат да се получат стойностите на поляризационното отношение преди и след взаимодействието, т. е.

$$\frac{1}{\chi_{out}} = \frac{T_{11}}{T_{22}} \cdot \frac{1}{\chi_{in}},$$
(1.51)

18

където

$$\rho = \frac{T_{11}}{T_{22}} \tag{1.52}$$

е комплексно число. Връзката (1.51) може да се запише като

$$\chi_{out} = \frac{1}{\rho} \chi_{in} \,. \tag{1.53}$$

В елипсометрията, величината ρ е прието да се представя като

$$\rho = tg\Psi e^{j\Delta}, \qquad (1.54)$$

където *Ψ* и *Δ* са относителните изменения на амплитудата и фазата на отразената (пречупената) вълна, така наречените елипсометрични ъгли .

При заместването на уравнения (1.45) в (1.52) се получава

$$\rho_r = tg\Psi_r e^{j\Delta_r} = \frac{R_p}{R_s},\tag{1.55}$$

$$\rho_t = tg\Psi_t e^{j\Delta_t} = \frac{T_p}{T_s},\tag{1.56}$$

където R_p , R_s , T_p и T_s са обобщените Френелови коефициенти на отражение и пречупване за p- и s- поляризация. Изразите (1.55) и (1.56) се наричат основни уравнение на елипсометрията на отражение и преминаване. Те свързват експериментално определяемите елипсометрични ъгли Ψ и Δ с обобщените коефициенти на Френел, които могат да бъдат пресметнати за известна оптична структура (т. нар. права задача на елипсометрията).

2. Права задача на елипсометрията. Отражение и пропускане на поляризирана светлина от различни структури.

Методът на елипсометричното измерване се базира на определяне промяната на поляризацията на светлината след взаимодействие със изследвания образец. Както видяхме по-горе (уравнение 1.52), това измерване е еквивалентно на намиране на отношението на собствените стойности на съответната матрица на Джонс. От друга страна, то е равно на отношението на обобщените Френелови коефициенти (уравнения 1.55 и 1.56), които зависят от параметрите на изследваната система. Когато са известни всички параметри на тази система и външните условия на експеримента, може да се определи нейния оптичен отклик (дясната част на 1.55 и 1.56), т. е. да бъде решена правата задача. Макар че е нелинейна, тя винаги има еднозначно решение. Решаването на правата задача е неизбежна стъпка за решаване на по-интересната обратна елипсометрична задача – намиране на някои неизвестни параметри на системата от експериментално определения й оптичен отклик.

2.1. Отражение и пропускане от плоска граница между изотропни среди.

Най-простия случай за решаване на правата задача е отражение от плоска граница между две среди. Когато на границата на две полубезкрайни, еднородни, оптически изотропни среди (0 и 1) с комплексни показатели на пречупване N_0 и N_1 пада плоска светлинна вълна под ъгъл ϕ_0 , в общия случай тя се разделя на две вълни: отразена и пречупена.(фиг. 2.1)



<u>Фигура 2.1</u> Отражение и пречупване от плоска граница между две полубезкрайни среди.

Амплитудите на отразената E_r и преминала E_t вълна за *p*- и *s*- поляризация са свързани с амплитудата на падащата вълна E_i посредством уравненията [22; 27; 28; 29]:

$$\frac{E_{rp}}{E_{ip}} = r_{01p} , \qquad \frac{E_{rs}}{E_{is}} = r_{01s} ,$$

$$\frac{E_{tp}}{E_{ip}} = t_{01p} , \qquad \frac{E_{ts}}{E_{is}} = t_{01s} ,$$
(2.1)

където r_{01p} , r_{01s} , t_{01p} , t_{01s} са съответно коефициентите на Френел за *p*- и *s*- поляризация. От непрекъснатостта на тангенциалните компоненти на полетата \vec{E} и \vec{H} на границата 0/1 [22; 27; 28], следва че

$$r_{01p} = \frac{N_1 \cos \phi_0 - N_0 \cos \phi_1}{N_1 \cos \phi_0 + N_0 \cos \phi_1}, \qquad r_{01s} = \frac{N_0 \cos \phi_0 - N_1 \cos \phi_1}{N_0 \cos \phi_0 + N_1 \cos \phi_1},$$

$$t_{01p} = \frac{2N_0 \cos\phi_0}{N_1 \cos\phi_0 + N_0 \cos\phi_1}, \qquad t_{01s} = \frac{2N_0 \cos\phi_0}{N_0 \cos\phi_0 + N_1 \cos\phi_1}.$$
(2.2)

В случай на плоска граница между две среди вместо обобщените Френелови коефициенти се използват тези за плоска граница и уравнения (1.55) и (1.56) приемат вида:

$$\rho_r = r_{01p} / r_{01s},$$

$$\rho_t = t_{01p} / t_{01s},$$
(2.3)

което е решение на правата елипсометрична задача.

2.2. Отражение и пропускане за система среда – слой – подложка.

От практическа гледна точка интерес представлява случая на отражение и пречупване на поляризирана светлина от еднородна подложка, върху която има нанесен

тънък еднороден слой. Структурата се състои от плоскопаралелен слой с дебелина d_1 и показател на пречупване N_1 , разположен между околна среда (0, N_0) и подложка (2, N_2) (фиг. 2.2). Плоската вълна, падаща върху системата претърпява многократно отражение в слоя, в резултат на което се променя фазата на отразената и преминала вълни. Използвайки разложение по парциални вълни [11; 22] може да се определят коефициентите на отражение и преминаване:

$$R = \frac{r_{01} + r_{12}e^{-j2\beta}}{1 + r_{01}r_{12}e^{-j2\beta}},$$

$$T = \frac{t_{01}t_{12}e^{-j\beta}}{1 + r_{01}r_{12}e^{-2j\beta}},$$
(2.4)

където

$$\beta = 2\pi \frac{d_1}{\lambda} N_1 \cos \phi_1 \tag{2.5}$$

е фазовата дебелина на слоя, а коефициентите r_{ij} и t_{ij} се определят от (2.2).



<u>Фигура 2.2</u> Отражение и пречупване на границата среда/ слой/ подложка. I-падаща, Rотразена, T- пречупена вълна.

От основното елипсометричното уравнение за случая на отражение (1.55) и пречупване (1.56), отчитайки (2.4) и (2.5) се получава решението на правата задача:

$$\rho_r = tg\Psi_r e^{j\Delta_r} = \frac{r_{01p} + r_{12p}e^{-j2\beta}}{1 + r_{01p}r_{12p}e^{-j2\beta}} \times \frac{1 + r_{01s}r_{12s}e^{-j2\beta}}{r_{01s} + r_{12s}e^{-j2\beta}},$$

$$\rho_t = tg\Psi_t e^{j\Delta_t} = \frac{t_{01p} t_{12p}}{1 + r_{01p} r_{12p} e^{-j2\beta}} \times \frac{1 + r_{01s} r_{12s} e^{-j2\beta}}{t_{01s} t_{12s}}$$
(2.6)

2.3. Отражение и пропускане за произволна, изотропна, многослойна структура.

Пресмятането на оптичния отклик на многослойна система е общия случай за решаване на правата задача на елипсометрията при едномерен профил на показателя на пречупване. Съществуват няколко подхода за решаване на тази задача. Един начин е (числено) решаване на уравненията на Максуел със съответните гранични условия. Има и други мощни методи като подхода с матрицата на разсейване, или т. нар. S – матричния подход [11], който е разгледан тук.

На фигура 2.3 е показана многослойна структура, състояща се от *m* успоредни слоя, разположени между две полубезкрайни среди: обкръжаваща среда (θ) и подложка (*s*). Всички среди са линейни, еднородни и изотропни, комплексния показател на пречупване на *i*-тия слой е N_i , а дебелината му е d_i . Комплексните показатели на пречупване на средата и подложката са съответно N_0 и N_s . Падащата монохроматична плоска вълна в средата θ поражда съответна отразена вълна в същата среда и преминала плоска вълна в средата *s*. Пълното поле в *i*-тия слой се явява резултат от наслагването на две плоски вълни: една, която се разпространява напред (към средата *s*), означена с (+) и друга в обратно направление (към средата θ), означена с (-). Вълновите вектори на всички разглеждани плоски вълни лежат в равнината на падане, а вълновите вектори на две плоски вълни в *i*-тия слой сключват равни ъгли с оста *z*, перпендикулярна на плоските граници и насочена към подложката.

Нека $E^+(z)$ и $E^-(z)$ са комплексните амплитуди на плоските вълни, разпространяващи се в права и обратна посока в произволна равнина *z*. Пълното поле в равнината *z* може да се опише с 2x1 вектор-стълб

$$\vec{E}(z) = \begin{bmatrix} E^+(z) \\ E^-(z) \end{bmatrix}.$$
(2.7)

23

Ако разгледаме полето в две различни равнини z' и z", успоредни на границата на слоя, тъй като системата е линейна, трябва да е в сила преобразуванието



<u>Фигура 2.3</u> Отражение и пречупване на плоска вълна от многослойна структура (със слоеве 1,2 ...т), разположена между полубезкрайни среда (0) и подложка (s).

Този израз може да се запише в по-кратка форма

$$\vec{E}(z') = \hat{S}\vec{E}(z''), \qquad (2.9)$$

където $\hat{S} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix}$ е матрицата, характеризираща многослойната структура, която се

намира между успоредните равнини z' и z''.

Ако z' и z'' са избрани така, че да лежат от двете страни на границата (*i*-1), разположена в равнината z_i между слоеве *i*-1 и *i*, то съотношението (2.9) приема вида

$$\bar{E}(z_i - 0) = \hat{I}_{(i-1)i}\bar{E}(z_i + 0), \qquad (2.10)$$

където величината $\hat{I}_{(i-1)i}$ е 2х2 матрица, която характеризира само границата (i-1)/i и има вида:

$$\hat{I}_{(i-1)i} = \frac{1}{t_{(i-1)i}} \begin{bmatrix} 1 & r_{(i-1)i} \\ r_{(i-1)i} & 1 \end{bmatrix},$$
(2.11)

където $r_{(i-1)i}$ и $t_{(i-1)i}$ са съответно Френеловите коефициенти на отражение и преминаване за границата (i-1)i, които се определят от (2.2). Матриците (2.11) са различни за р и s поляризация, но по-нататък за краткост съответните индекси се слагат само където е необходимо разграничаване.

При избор на z' и z" в *i*-тия слой, то (2.9) има вида

$$\vec{E}(z_i + 0) = \hat{L}_i \vec{E}(z_i + d_i - 0), \qquad (2.12)$$

където 2х2 матрицата

$$\hat{L}_{i} = \begin{bmatrix} \exp(j\beta_{i}) & 0\\ 0 & \exp(-j\beta_{i}) \end{bmatrix}$$
(2.13)

характеризира само *i*-тия слой с дебелина d_i , а фазовата дебелина β се дава от (2.5).

Ако се изберат равнините z' и z'' такива, че да лежат във външната среда и подложката и непосредствено да се премине към границата 0/1 и m/s, то съотношението (2.9) може да се запише като

$$\vec{E}(z_1 - 0) = \hat{S}\vec{E}(z_s + 0).$$
(2.14)

Този израз определя матрицата на разсейване \hat{S} , която описва общите свойства на отражение и пропускане на светлина от многослойна структура. Матрицата \hat{S} може да се представи като произведение от матриците на границите $\hat{I}_{(i-1)i}$ и на слоевете \hat{L}_i , които описват влиянието на отделните слоеве и граници в многослойна структура

$$\hat{S} = \hat{I}_{01}\hat{L}_1\hat{I}_{12}\hat{L}_2...\hat{I}_{(j-1)j}\hat{L}_j...\hat{L}_m\hat{I}_{ms}.$$
(2.15)

В случай на вълна, разпространяваща се от среда 0 към s, матрицата има вида [30]:

$$\hat{S}_{0s} = \frac{1}{T_{0s}} \begin{bmatrix} 1 & -R_{s0} \\ R_{0s} & T_{0s}T_{s0} - R_{0s}R_{s0} \end{bmatrix}.$$
(2.16)

Връзките между коефициентите на отражение и пропускане в права и обратна посока се дават от теоремата за обратимост [31], която за диелектрична структура има вида [30; 31]:

$$R_{0s}T_{0s}^{*} + T_{0s}R_{s0}^{*} = 0,$$

$$R_{0s}R_{0s}^{*} + T_{0s}T_{s0}^{*} = 1,$$
(2.17)

където със * е означено комплексно спрягане. Използвайки изразите (2.17), за \hat{S} матрицата на непоглъщаща многослойна структура се получава:

$$\hat{S} = \begin{bmatrix} 1/T_{0s} & R_{0s}^* / T_{0s}^* \\ R_{0s} / T_{0s} & 1/T_{0s}^* \end{bmatrix}.$$
(2.18)

В случайна на реални показатели на пречупване *N_i* и еднакви външна среда и подложка, матрицата (2.18) е унимодуларна [22], т.е.:

$$\det(\hat{S}) = 1.$$
 (2.19)

Матричното представяне (2.18) ще бъде използвано по-късно при пресмятане на оптичния отклик на многослойни периодични структури.

От израза за елементите на \hat{s} матрицата (2.16) могат да се определят пълните коефициенти на отражение и пропускане на многослойна структура:

$$R = \frac{S_{21}}{S_{11}},$$

$$T = \frac{1}{S_{11}}.$$
 (2.20)

Елипсометрично могат да се определят отношенията на комплексните коефициенти на отражение и пропускане:

$$\rho_r = R_p / R_s = \frac{S_{21p}}{S_{11p}} \cdot \frac{S_{11s}}{S_{21s}},$$

$$\rho_t = T_p / T_s = \frac{S_{11s}}{S_{11s}}.$$
(2.21)

Съотношенията (2.20) и (2.21) заедно с (2.15) дават решението на правата елипсометрична задача за многослойна структура и са основата за решаване на обратната елипсометрична задача.

2.4. Рекурентни съотношения за обобщените Френелови коефициенти.

Коефициентите на отражение и пропускане на многослойна структура могат да се опишат и с рекурентни формули, отчитащи приноса на всеки следващ слой. Това е друго представяне, еквивалентно на матричния подход. От този тип са формулите на Скендона-Балерини [32].

$$R_{i,0} = \frac{r_{i+1,i} + R_{i-1,0} \exp(-2j\beta_i)}{1 + r_{i+1,i}R_{i-1,0} \exp(-2j\beta_i)},$$

$$T_{i,0} = \frac{t_{i+1,i}T_{i-1,0} \exp(-j\beta_i)}{1 + r_{i+1,i}R_{i-1,0} \exp(-2j\beta_i)},$$
(2.22)

където r и t са Френеловите коефициенти за съответната граница, R и T коефициентите на отражение и пропускане на системата под тази граница, *i*- номера на съответния слой, а фазовата разлика за *i*-тия слой се дава от (2.5).

Еквивалентно описание на коефициентите на отражение дават и формулите на Абеле [33]

$$Y_{i} = u_{i} \frac{Y_{i-1} - ju_{i} tg \delta_{i}}{u_{i} + jY_{i-1} tg \delta_{i}},$$

$$R_{i,0} = \mp \frac{u_{i+1} - Y_{i}}{u_{i+1} + Y_{i}}.$$
(2.23)

В някои случаи тяхното използване е по-удобно, тъй като в адмитансите на Абеле влизат характеристиките само на отделния слой

$$u_i^p = N_i / \cos(\phi_i)$$

$$u_i^s = N_i \cos(\phi_i) . \qquad (2.24)$$

2.5. Права елипсометрична задача при произволен профил на показателя на пречупване.

Разглежданията до тук бяха направени за система с рязка граница между слоевете. Тук ще бъде обсъден по-общия случай на показател на пречупване на слой или подложка с произволен профил по дебелина (фиг. 2.4). Такава структура може да се получи например в процеса на израстване на слой чрез изпарение или епитаксия, при имплантация и др. Разглежданията в този случай са аналогични на тези в предходните точки (2.3. и 2.4.). За решаване на правата задача, показателя на пречупване на нехомогенния слой може да се апроксимира с на L на брой подслоеве с дебелина d и константен показател на пречупване вътре в подслоя. В случая когато $L \rightarrow \infty$, резултатът клони към истинския оптичен отклик на система с непрекъснато разпределение на показателя на пречупване.



<u>Фигура 2.4</u> Структура с произволен профил на показателя на пречупване по дебелина и апроксимацията й чрез многослоен модел.

3. Обратна елипсометрична задача.

Елипсометричният метод може формално да се раздели на три стъпки – 1. Елипсометрично измерване (определяне на елипсометричните параметри, т.е., оптичният отклик на системата); 2. Избор на адекватен модел, максимално близък до реалната система и параметри на модела, подлежащи на определяне (показатели на пречупване, профил, дебелини и т.н.); 3. Решаване на обратната елипсометрична задача – определяне на неизвестните величини от 2) на базата на експериментално измерения отклик от 1).

Както бе отбелязано по-горе, решаването на правата елипсометрична задача е задължителна стъпка при решаване на обратната задача, която е много по-трудна и в общия случай – нееднозначна. В тази глава е направен обзор на методите и подходите за решаване на обратната елипсометрична задача за различни моделни системи. Разгледани са случаите, имащи аналитично решение, известните случаи на полиномиални решения и общия подход на числено решаване на обратната задача.

3.1. Формулировка за задачата.

Обратната елипсометрична задача е свързана с решаване на системата

$$\rho_i^{\exp}(\varepsilon_i) = \rho_i^{th}(\varepsilon_i, \alpha_A, \alpha_X) \qquad i = 1...L, \qquad (3.1)$$

където ρ_i^{exp} и ρ_i^{th} са съответно експериментално измерения и пресметнатият елипсометричен параметър; ε - съвкупността от външните условия на измерването (ъгъл на падане, дължина на вълната и т. н.); α_A и α_X – съвкупността съответно на известните и търсените оптични параметри на системата (например при слоиста структура това са показателите на пречупване и дебелините на слоевете); *L* - броят на измерванията при различни външни условия.

3.2. Решения на обратна елипсометрична задача.

Тъй като единичното елипсометрично измерване дава две независими величини (елипсометричните ъгли Ψ и Δ), следователно могат да се определят едновременно наймного два параметъра на изследваната система, при условие че всички останали са известни. Определянето на повече неизвестни параметри изисква измервания при различни условия – многократни измервания (при различни ъгли на падане, дължина на вълната, външна среда и др.), които са разгледани в точка 3.3.

3.2.1. Случаи, допускащи аналитично решение.

До сега са известни само няколко аналитични решения на обратната елипсометрична задача. Това са:

1. Двуфазна система с неизвестен (комплексен) показател на пречупване (*N*₁) на едната фаза (фиг.2.1) [11].

От директното заместване на Френеловите коефициенти на отражение (2.2) в основното елипсометрично уравнение (1.52) се получава.

$$N_1 = N_0 \sin \phi_0 \left(1 + \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 t g^2 \phi_0 \right)^{1/2}.$$
 (3.2)

Това обръщане на задачата е пълно, тъй като се определят два неизвестни параметъра на системата – реалната и имагинерната части на показателя на пречупване.

 Еднослойна (трифазна) система с неизвестна дебелина на слоя [11]. Решението на тази задача може да се получи директно от (2.6) във вид на квадратно уравнение с комплексни коефициенти

$$AZ^2 + BZ + C = 0, (3.3)$$

където $Z = \exp(-2j\beta) = \exp[-j4\pi d_1(N_1^2 - N_0^2 \sin^2 \phi_0)^{1/2} / \lambda]$ съдържа неизвестния параметър, а комплексните коефициенти са съответно:

 $A = (\rho r_{01p} - r_{01s}) r_{12p} r_{12s};$ $B = (\rho r_{12s} - r_{12p}) + (\rho r_{12p} - r_{12s}) r_{01p} r_{01s};$ $C = \rho r_{01s} - r_{01p}.$ (3.4)

Стойностите за дебелината на слоя

$$d_1 = \frac{j\lambda \ln Z}{4\pi (N_1^2 - N_0^2 \sin^2 \phi_0)^{1/2}}$$
(3.5)

се получават с точност до характерен период по дебелина $D_{\phi} = \lambda (N_1^2 - N_0^2 \sin^2 \phi_0)^{-1/2} / 2$, който зависи както от материала на слоя, така и от външните условия.

 Многослойна система с неизвестна дебелина на произволен слой от системата [16]. Това е обобщение на посочения вече случай 2.

Описаните случаи 2 и 3 не дават пълно обръщане на задачата, тъй като се определя само един неизвестен параметър.

Съществуват още няколко полиномиални решения от степен 4 или по-малка, които могат да се причислят към класа на аналитичните решения, тъй като за техните корени има известни експлицитни формули.

- 4. Симетрична еднослойна система с неизвестни дебелина и реален показател на пречупване, разположена между две идентични прозрачни фази [17].
- 5. Еднослойна система с неизвестен (комплексен) показател на пречупване на подложката [18].

Решението на случаи 4 и 5 е във вид на полином от степен 3 за диелектричната проницаемост на слоя, а съответната дебелина се дава от (3.5).

3.2.2. Случаи, допускащи полиномиално решение.

Известни са още няколко случая, в които обратната елипсометрична задача се свежда до решаване на полином от степен по-голяма от 4. Въпреки че това изисква числено решение, то има значителни предимства пред стандартните минимизационни процедури, например дава всички математически решения и не се нуждае от предварително задаване на стойности на неизвестните параметри.

Известните до сега полиномиални решения от този тип са:

 Еднослойна система с неизвестни дебелина и реален показател на пречупване на слоя в случай на непоглъщаща [19] и поглъщаща [20] подложка. Решението е полином от 5-та степен за диелектричната проницаемост на слоя.

- Произволна многослойна система с неизвестни дебелини на които и да са два слоя [21]. Решението е във вид на полином от 8-ма степен.
- Произволна многослойна система с неизвестни реален показател на пречупване и дебелина на първият слой. За диелектричната проницаемост е предложено приближено решение за случая на тънък слой (d/λ<<1), което е полином от 8-ма степен [34].

В глава 5 от специалната част на дисертацията е предложено ново, точно (за произволна дебелина) решение на обратната елипсометрична задача, за случай 8 от изброените по-горе. Полученото полиномиално решение е от 5-та степен.

В таблица 3.1 са резюмирани известните до сега аналитични и полиномиални решения на обратната елипсометрича задача за различни системи.

	Източник	[11]	[11]	[16]	[17]	[18]	[19]	[20]	[21]	[34]	[35]
	Забележка						Непоглъщаща подложка	Поглъщаща подложка		Тънък повърхнинен слой (<i>d</i> /λ<< <i>I</i>)	
	Точно решение	7	~	٢	٢	٢	~		٢		٢
	Пълно обръщане на задачата	J	ı	ı	7	7	7		7	7	7
	Аналитично решение	Л	~	~	7	7			ı	r	
	Степен на полиномиалното решение	Ι	2	2	£	ε	S		8	8	S
	Неизвестни параметри	Комплексен показател на пречупване на една от фазите <i>N</i> ₁ .	Дебелина на слоя <i>d</i> 1.	Дебелина на произволен слой <i>d</i> _i .	Дебелина и реален показател на пречупване на слоя	Комплексен показател на пречупване на подложката N _s .	Дебелина и реален показател на пречупване на слоя		Дебелини на два произволни слоя.	Дебелина (<i>d</i>) и реален показател на пречупване на най- горният слой.	Дебелина (<i>d</i>) и реален показател на пречупване на най- горният слой.
	Описание на структурата	Две полубезкрайни среди с плоска граница между тях	Еднослойна система.	Многослойна система.	Симетрична еднослойна система.	Еднослойна система.	Еднослойна система.		Многослойна система.	Многослойна система.	Многослойна система.
			7	ю	4	5	<u> </u>	٥	7	8	6

Таблица 3.1. Описание на известните аналитични решения на обратната елипсометрична задача.

3.2.3. Числено решение на обратната елипсометрична задача.

Във всички останали случаи, когато няма известно аналитично или полиномиално решение се налага числено решаване на обратната елипсометрична задача. Най-общият подход е чрез минимизационни процедури.

Поради общовалидният си характер минимизационният метод е приложим за голям клас задачи от различни области от науката, техниката, статистиката и т.н. Обикновено няма универсален подход към решаването на всички минимизационни задачи и за тази цел са разработени различни алгоритми [36; 37]. Голяма част от математическите пакети, включват минимизационни процедури [38]. В частност в елипсометрията обикновено се използват метода на McCrackin [39], въпреки че се прилагат и други алгоритми като симулирано отгряване [40], базирани на невронни мрежи [41], генетични алгоритми [42] и др.

Важна стъпка от решаването на всяка минимизационна задача е изборът на подходящ модел, който най-добре описва изследваната система. За получаването на точен модел понякога се използват и данни от изследвания и с други методи. За нуждите на елипсометрията този етап включва например установяване на броя и вида на слоевете, които изграждат структурата или на профила на показателя на пречупване по дълбочина на структурата. Когато в минимизационната процедура се използват спектроскопични данни, то за всяка фаза трябва да се определи зависимостта на диелектричната проницаемост от дължината на вълната. Може да се използват вече съществуващи данни или да се приложи някакъв вид параметризация. За втория случай съществуват различни модели, описващи дисперсионната зависимост на диелектричната проницаемост, най-често използваните от които ще бъдат разгледани в следващата точка.

Целта на всяка минимизационна процедура е да намери такива стойности на неизвестните параметри, че да има минимум между отклоненията на експерименталните данни от пресметнатите такива за съответния модел. За математичен израз на тези отклонения се въвежда целева функция, която може да има различен вид – обикновено нормата (най-често – евклидова) на разликата между вектора на експерименталните и теоретично пресметнатите от правата задача стойности. При анализ на елипсометрични данни за целева функция най-често се използва сумата от квадратите на разликите между експерименталните и моделни стойности [43]

34
$$S = \frac{1}{L - m - 1} \sum_{i=1}^{L} \left[\left(\Psi_{\exp}(x_i) - \Psi_{calc(}(\vec{a}, x_i))^2 + \left(\Delta_{\exp}(x_i) - \Delta_{calc(}(\vec{a}, x_i))^2 \right) \right], \quad (3.6)$$

където L е общият брой на снетите експериментални точки, m – броят на моделните параметри, $\vec{a} = (a_1, a_2,, a_m)$ са параметрите, по които се извършва минимизацията, представени във векторен вид, x_i са стойностите, в които са пресметнати функциите Ψ_{calc} и Δ_{calc} , и в които са измерени експрименталните стойности Ψ_{exp} и Δ_{exp} .

Тъй като експерименталните данни се определят с различна точност, това може да се отчете чрез въвеждане на съответни тегла в целевата функция. Най-често това са реципрочните стойности на неопределеностите на експерименталните данни (δΨ и δΔ) [43; 44]:

$$\widetilde{S} = \frac{1}{L-m-1} \sum_{i=1}^{L} \left[\frac{\left(\Psi_{\exp}(x_i) - \Psi_{calc(}(\vec{a}, x_i)\right)^2}{\delta \Psi(x_i)^2} + \frac{\left(\Delta_{\exp}(x_i) - \Delta_{calc(}(\vec{a}, x_i)\right)^2}{\delta \Delta(x_i)^2} \right].$$
(3.7)

Блок-схема на минимизационна процедура е представена на фигура 3.1. Векторът \vec{a}_0 се формира от началните стойности на неизвестните параметри, *S* е целевата функция, която се дава от (3.6), а ζ >0 е малък параметър, задаващ желаната точност на достигане на минимум. При изменението на началните параметри с $\delta \vec{a}$ могат да се приложат различни методи, например градиентни [36; 37], безградиентни [36; 37; 40], Монте Карло [36; 37]и др.



Фигура 3.1. Блок-схема на минимизационна процедура. Векторът \vec{a}_0 се формира от началните стойности на неизвестните параметри, S е целевата функция, която се дава от (3.6), $\zeta > 0$ е малък параметър. При изменението на началните параметри с $\delta \vec{a}$ могат да се приложат различни методи, например градиентни, безградиентни, Монте Карло и др.

Въпреки широкото си приложение за численото решаване на различни типове задачи, минимизационните процедури имат и някои съществени недостатъци. Намирането на глобален минимум в общия случай не е гарантирано, особено при голям брой параметри и за това се налагат допълнителни ограничения върху тях, за да се ограничи областта, в която се търси минимум. Броят на решенията не е предварително известен и процедурата може и да не намери всички математически решения, съответстващи на глобални минимуми. Ситуацията още повече се усложнява при наличие на локални минимуми. Тъй като решението на обратната елипсометрична задача обикновено не е еднозначно, от съществено значение е да се намерят всички математически решения, измежду които да се избере физичното. Процедурата изисква задаване на начално приближение, от което зависи намирането на най-близкия минимум (локален или глобален). Времето за минимизация не е фиксирано, което я прави неподходяща за важни елипсометрични приложения като определяне на параметри в реално време и техният контрол чрез обратна връзка [12-15].

3.3. Обратна елипсометрична задача при многократни измервания.

Както бе споменато по-горе, еднократното елиспометрично измерване позволява намирането най-много на два неизвестни параметъра на системата. Многократните измервания при различни външни условия позволяват не само увеличение на броя на неизвестните параметри, но и по-точното им определяне поради възможността за използване на повече експериментални данни. В повечето случаи получената нелинейна задача е преопределена (броят измерени данни е по-голям от броя на параметрите) и естествено това води до необходимост от използване на минимизационен подход за решаване на обратната задача. Наличието на аналитично (или полиномиално решение в общия случай) на обратната елипсометрична задача за еднократно измерване е потенциална възможност за смекчаване на някои от недостатъците на общия минимизационен подход за решаване на обратната задача при многократни измервания и този въпрос е разгледан в гл. 5.

Тук са разгледани различните възможности за многократни елипсометрични измервания за получаване на повече информация за изследваната система чрез серия от измервания при различни условия. Те могат да бъдат многоъглови [45], спектроскопични [4; 46], измервания при различна дебелина на слой, при различна външна среда (имерсионна елипсометрия [47]) или подложка, както и техни комбинации [5; 6]. Тук са описани някои от най-често използваните разновидности на елипсометрията за получаване на многократни измервания.

3.3.1. Многоъглови измервания.

Многоъгловите измервания обикновено се използват за по-точно определяне на неизвестните параметри (например показател на пречупване и дебелина) на изследваната система или при наличие на повече неизвестни параметри. Те остават постоянни за всеки ъгъл на падане и могат да се определят директно с някой от описаните в точка 3.2 аналитични или полиномиални методи (ако са <=2), или да се използва минимизационна процедура в случай на повече неизвестни параметри. Обикновено данните се снемат в широк диапазон от ъгли на падане, но е важно да се подберат такива ъгли, където системата има най-голяма чувствителност [45; 48]. В повечето случаи оптимален е

диапазона от ъгли, които са около ъгъл на Брюстер (за диелектрици) или псевдоъгъл на Брюстер (за полупроводници и метали) където елипсометричният ъгъл *Δ* е близък до 90°,

3.3.2. Спектроскопични измервания.

Спектроскопичните измервания са едни от най-често използваните в елипсометрията [2; 4- 6; 46]. Съвременната апаратура позволява снемане на спектрите на елипсометричните ъгли Ψ и Δ от улравиолетовата [49] до инфрачервената [50] област. Получените данни дават информация за дисперсията на диелектричната проницаемост (реална и имагинерна част) на различни материали, състав на сплави, микрограпавост на повърхнинен слой и др.

Дисперсия на диелектричната проницаемост на отделните фази, изграждащи изследваната структура затруднява значително решаването на обратната задача в случай на спектроскопични измервания, но същевременно прави елипсометрията мощен метод при определяне на оптични параметри. Параметризация на диелектричната проницаемост значително улеснява обратната задача, тъй като значително намалява броя на неизвестните параметри.

В литературата има предложени различни модели за параметризация на диелектричната проницаемост на различните материали. Изборът на модел се определя от оптичните свойства на съответния материал. Тук са изброени някои от най-често използваните.

Диелектричната функция на диелектрични и полупроводникови материали се апроксимира най-често с модела на Лоренцов осцилатор [51; 52]. Апроксимацията се дава от:

$$\varepsilon(E) = 1 + \sum_{i} \frac{A_i}{E_{0,i}^2 - E^2 - j\Gamma_i E},$$
(3.8)

където A_i – е амплитудата на i – тия осцилатор (единици eV^2), Γ_i фактор на затихване на i – ти осцилатор (eV), а E_i е резонансна енергия (eV).

За области където няма поглъщане от модела на Лоренц може да се изведе модела на Селмер [4]. Приемайки, че $\Gamma \rightarrow 0$ за $E \ll E_0$ ($\omega \ll \omega_0$) се получава

$$\varepsilon_1 = n^2 = A + \sum_i \frac{B_i \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{0i}^2}, \ \varepsilon_{2=0},$$
(3.9)

където A и B_i са аналитични параметри, използвани за анализ на данните, а λ_0 отговаря на ω_0 . От друга страна модела на Коши се дава от

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots \quad \text{if } k = 0.$$
(3.10)

В случай на изотропни и немагнитни метали диелектричната функция се описва с модела на Друде [52]

$$\varepsilon(E) = 1 - \sum_{i} \frac{B_i}{E} \left(\frac{1}{E - j\Gamma_i} \right).$$
(3.11)

В редица ситуации изследваните слоеве могат да са с доста сложна структура, и най-подходящия начин за тяхното описание е да се разглеждат като смес от два или повече материала. Такива структури са например композитните материали, получени от смесването на различни вещества или в следствие на имплантация. За тяхното описание се използва приближението на ефективната среда (EMA - Effective medium approximation), което на базата на известни характеристики на материалите по отделно, дава информация за свойствата на ефективната среда [53].

В общия случай композитния материал се разглежда като две или повече фази, диспергирани в материал приемник. Размерите на изграждащите ги частици са по-малки от дължината на вълната, но достатъчно големи за да се отделят области със собствена диелектрична проницаемост (фигура 3.2). Свойствата им зависят както от самите компоненти, така и от начина на получаване на сместа.



Фигура 3.2. Схематично представяне на две фази диспергирани в трета с диелектрични проницаемости ε_1 , ε_2 и ε_h съответно.

Две са основните апроксимации, които се използват за описание на диелектричните функции на такива среди, на Максуел - Гарнет [54] и на Бругеман [55]. Те могат да бъдат представени с общ израз:

$$\frac{\langle \varepsilon \rangle - \varepsilon_h}{\langle \varepsilon \rangle + \gamma \varepsilon_h} = \sum_i f_j \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i + \gamma \varepsilon_h}, \qquad (3.12)$$

където $\langle \varepsilon \rangle$ е диелектричната проницаемост на ефективната среда, ε_h – диелектричната проницаемост на приемащата среда, f_i – са обемните части на отделните фракции *i*, а γ е фактор свързан с екранирането и формата на включванията (например $\gamma=2$ за сфера).

Приближението на Максуел – Гарнет се използва, когато структурата може да се опише като идеални сферични частици, включени в другата среда [54]. Процентното им съдържание и размерите им са достатъчно малки за да не си взаимодействат по между си. При описание на такива структури в уравнение (3.12) се приема, че материала на приемащата среда е този с най-високо съдържание ($\varepsilon_h = \varepsilon_1$). Апроксимацията на Максуел – Гарнет е много добре приложима за керамики, или за определени типове нанокристали, внедрени в различни материали, чиято концентрация е много под прага на перколация.

По-общата апроксимация е тази на Бругеман [55], тъй като не прави предположение засягащо материала с най-голямо съдържание. При нея се приема, че приемащият материал има същата диелектрична функция като тази на ефективната среда ($\varepsilon_h = \langle \varepsilon \rangle$ в уравнение (3.12)). Например, неравности на повърхността се моделират успешно с ЕМА на Бругеман [56].

Всяко от тези приближения може да се използва за пресмятане на произволен материал, включително и на такъв с комплексна диелектрична функция.

3.3.3. Измервания при различна дебелина.

Друг тип многократни елипсометрични измервания са такива, получени при различна дебелина на слой на повърхността. Те могат да са в резултат от израстване (формиране) на слой [57; 58], адсорбция или десорбция върху твърда [59] или течна [60] повърхност и т.н. За прецизен контрол на параметрите на получаваните слоеве, често такива процеси се следят в реално време [61].

Оптичният отклик (елипсометричното отношение ρ) на непоглъщащ слой измерен при различни дебелини описва затворена крива в пространството (Real (ρ), Imag (ρ)). Повтарянето на една и съща крива с промяна на дебелината на слоя показва, че показателят му на пречупване остава постоянен по време на целия процес. Пример за такова поведение е дадено в глава 7 от специалната част на дисертацията, където процес на формиране на маслен слой по метода на центрофугирането е следен елипсометрично в реално време.

4. Елипсометрична апаратура.

Основната цел на елипсометрията е определяне на комплексната величина ρ или елипсометричните ъгли Ψ и Δ . За това е достатъчно да се знаят поляризационните отношения χ_{in} и χ_{out} , преди и след взаимодействие със изследваната система. Начина на тяхното определяне води до различни типове елипсометрична апаратура. Най-обща схема на елипсометър е показана на фигура 4.1. Той се състои от няколко основни части [62] – източник на светлина (L), генератор на състоянието на поляризация (PSG), образец (S), детектор на състоянието на поляризация (PSD) и детектор на лъчението (D). Генераторът и детекторът на състоянието на поляризация включват различни оптични елементи като поляризатори (анализатори), фазово-закъснителни устройства, фазови модулатори, като целта е да може да се приготви и анализира произволна поляризация.

Елипсометричната апаратура може да се класифицира в зависимост от начина на работа и измервателната способност. В настоящата работа по-подробно са разгледани два основни типа елипсометри – нулев и фотометричен, които са използвани в експериментите.



<u>Фигура 4.1.</u> Схематично представяна на елипсометрична апаратура: L – източник на светлина, PSG – генератор на състоянието на поляризация, S – образец, PSD – детектор на състоянието на поляризация; D – детектор на лъчението.

4.1. Нулев елипсометър.

Исторически нулевият елипсометър е първият тип елипсометър, които е използван [11]. Съществуват две основни конфигурации на нулевата схема: поляризатор – компенсатор – образец – анализатор (PCSA) и поляризатор – образец – компенсатор – анализатор (PSCA). Тук ще бъде разгледана по-подробно само първата. При нея

поляризацията преди образеца се подбира така, че след взаимодействие да бъде линейна. За генериране на произволна поляризация обикновено се използват два поляризационни елемента, поляризатор и компенсатор (четвърт-вълнова пластинка), а детектирането на линейна поляризация може да се извърши с анализатор, като и трите елемента имат възможност за задаване на произволен азимут (0-360°) и точното му отчитане. Най-често се работи при фиксиран компенсатор ($\pm 45^{\circ}$) и се търси такова положение на поляризатора и анализатора, че до детектора да достига светлина с минимален интензитет [11]. За всяка от избраните стойности на компенсатора има две независими комбинации от азимути на поляризатора и анализатора, за които сигнала се нулира. Това са така наречените измерителни зони. В зависимост от това дали се работи при един азимут на компенсатора $-\varphi_c$ или при $\pm\varphi_c$ измерването е двузонно или четиризонно. За дадена стойност на азимута на компенсатора, ако стойностите на поляризатора и анализатора в една зона са P_1 и A_1 , то във втората са $P_3 = P_1 + \pi/2$ и $A_3 = \pi - A_1$. Същите връзки са в сила и за другите две зони. Елипсометричните ъгли Ψ и \varDelta се определят по отделно в четирите зони и се взима средната стойност от измерванията, при което се елиминират азимутални грешки както и някои неидеалности на оптичните елементи. Друго предимство на нулевия елипсометър е, че детектора и свързаната с него електроника не изискват линейност и резултатите се получават директно от азимутите на елементите и точността на измерването зависи само от техните неопределености. Недостатък на нулевото измерване е, че отнема много време (от порядъка на минути) и не е удобно за проследяване на кинетика или експерименти с голям брой измервания. То по-трудно се поддава на автоматизация и това не ускорява съществено измерителния процес. При този тип елипсометри четвърт-вълновата пластинка е задължителен елемент, което го прави неподходящ за спектрални измервания или изисква ахроматичен компенсатор.

4.2. Фотометричен елипсометър.

Принципът на работа на този тип елипсометри се базира на анализ на времевата зависимост на интензитета на лъчението след PSD. Това може да се осъществи чрез въртящ се поляризационен елемент (поляризатор, анализатор, компенсатор) или с фотоеластичен (фазов) модулатор. От Фурие анализа на интензитета на изходния сигнал като функция на азимута на въртящия се елемент може да се определи поляризацията след взаимодействието и при известна входна поляризация – елипсометричните ъгли Ψ и Δ [63].

Фотометричните елипсометри с въртящ се поляризатор или анализатор (схеми PSrotA, rotPSA) са едни от най-простите конфигурации, лесни за калибриране и ахроматични. Недостатък на тези апарати е, че има нееднозначност в определянето на Δ и грешките в измерването нарастват при ∆=0° и 180°. Включването на допълнителен оптичен елемент – компенсатор (схеми PSCrotA, PSCrotA) осигурява възможност за измерване на Ψ и \varDelta в целия диапазон с еднаква чувствителност. За сметка на това конфигурацията е усложнена и има чувствителност към промяна в дължината на вълната. По-сложната схема е от тип PSCrotAA (с допълнителен поляризационен елемент), който е използван в експериментите, описани в специалната част на настоящата дисертация. Неговото предимство е, че на изхода си PSD дава постоянна поляризация, която достига до детектора. По този начин се елиминират грешките, свързани с поляризационната чувствителност на детектора [63]. При елипсометрите с въртящ се компенсатор [64; 65] (схеми PSrotCA, ProtCSA) се премахва двузначността в Д, имат еднаква точност в целия диапазон по Ψ и Δ , но са хроматични. При изследване на непрозрачни материали, влиянието на компенсатора може да се премахне или като се извади от системата или ако азимутът му е същия като този на поляризатора. Елипсометрите с въртящ се елемент обикновено използват механично задвижване и скоростта на измерването е от порядъка на 10 – 100 Hz, което определя и максималната скорост на еднократното измерване.

Инструментите с фазов модулатор от друга страна са сравнително бързи измерването се определя от резонансната честота на пиезо-преобразувателя (~50 kHz) [66] и са подходящи за измерване в реално време [67]. Недостатък при такава конфигурация е двузначност в ⊿ и чувствителност към промяна на дължината на вълната.

II. СПЕЦИАЛНА ЧАСТ

5. Полиномиално решение на обратната елипсометрична задача в случай на прозрачен слой върху произволна подложка.

Решаването на обратната елипсометрична задача е важна етап от практическото приложение на елипсометричния метод. В повечето случаи тя е нелинейна и нееднозначна и общият подход за нейното решаване е минимизационният. Както бе разгледано в гл. 3, въпреки общността си, този подход има и вътрешно присъщи ограничения и недостатъци и това прави аналитичните или полиномиални решения на обратната задача интересни от научна и практическа гледна точка, тъй като те дават всички възможни математически корени, не се нуждаят от задаване на начални стойности на неизвестните параметри и времето за намиране на решение е фиксирано.

На базата на полиномиално решение за системата слой-изотропна подложка [20], на фигура 5.1 и 5.2 е илюстрирана разликата между двата подхода. На фигура 5.1 е дадена двумерна графика на целева функция S за примерна еднослойна системата SiO_2/Si . Параметри на минимизацията са показател на пречупване (n_1) и дебелина (d_1) на слоя. Ясно са изразени големият брой локални минимуми, разположени в близост до глобалния. Дори и за тази сравнително проста система, използвана често в практиката, ясно се виждат недостатъците на минимизационната процедура. Изборът на началните условия играе ключова роля при намиране на глобалния минимум (който не е единствен), а изпадането в локален минимум е твърде вероятно.

За разлика от минимизационната процедура, при полиномиалния подход намирането на **всички** математически решения и изборът на физичното решение измежду тях е много по-лесен. На фигура 5.2 е дадена графика на полинома от 5-та степен даващ полиномиално решение на обратната задача за същата система SiO_2/Si . В този случай задачата е сведена до едномерна, тъй като променливите са разделени още в процеса на извод на полинома. Относителната диелектрична проницаемост ($\varepsilon = \varepsilon_1/\varepsilon_0$) има три реални корена за така избраната структура. Стойностите на ε по-малки от 0 дават чисто имагинерен показател на пречупване, които не е физичен. Ако е известно, че външната среда не е по-плътна от тази на слоя, то решението $\varepsilon < 1$ също отпада и физичното решение лесно може да се селектира при тази ситуация.



<u>Фигура 5.1.</u> Двумерна графика на целевата функция S за еднослойна система SiO₂/Si. Параметри на минимизацията са показател на пречупване (n_1) и дебелина (d_1) на слоя. Глобалният минимум е отбелязан със стрелка.



<u>Фигура 5.2.</u> Графика на полинома от 5-та степен даващ полиномиално решение на обратната задача за еднослойна система SiO₂/Si като функция на относителната диелектрична проницаемост($\varepsilon = \varepsilon_1 / \varepsilon_0$). Физичното решение отговаря на $\varepsilon > 1$.

Както е описано в глава 3 (таблица 3.1.) от общата част на дисертацията, обратната елипсометрична задача има аналитични или полиномиални решение в много малко случаи. Известните до сега решения са:

 Двуфазна система с неизвестен (комплексен) показател на пречупване на едната фаза [11];

2.) Еднослойна (трифазна) система с неизвестна дебелина на слоя [11];

3.) Многослойна система с неизвестна дебелина на произволен слой от системата[16]. Това е обобщение на посочения вече случай 2;

4.) Симетрична еднослойна система с неизвестни дебелина и реален показател на пречупване, разположена между две идентични прозрачни фази [17];

 5.) Еднослойна система с неизвестен (комплексен) показател на пречупване на подложката [18];

 6.) Еднослойна система с неизвестни дебелина и реален показател на пречупване на слоя в случай на непоглъщаща [19] и поглъщаща [20] подложка;

 Произволна многослойна система с неизвестни дебелини на които и да са два слоя [21];

8.) Произволна многослойна система с неизвестни показател на пречупване и малка дебелина на първият слой [34].

Една от целите в настоящата дисертация е да се разшири класа от полиномиални решения на обратната елипсометрична задача. За нейното изпълнение е поставена задачата за намиране на полиномиално решение за параметрите (показател на пречупване и дебелина) за по-общия случай на прозрачен непоглъщащ слой, върху **произволна** многослойна (или с непрекъснат профил на показателя на пречупване) подложка. Показано е, че за тази обратна елипсометрична задача, диелектричната проницаемост на слоя се получава точно от корените на полином от 5-та степен [35]. Първоначалната задача се разделя на две – първо намиране на диелектричната проницаемост на слоя (или еквивалентно – показателя на пречупване) от корените на полином от 5-та степен, след което се определя съответната дебелина. Полученото за общия случай решение е разгледано и за някои специални случаи, като например ъгъл на падане над критичния, симетрична еднослойна система и върху структура притежаваща идеално отражение. Стабилността на решението е изследвана в широк диапазон от ъгли на падане върху тестови структури.

5.1. Постановка на задачата.

Системата, разгледана тук се състои от непоглъщащ слой върху подложка с произволен брой успоредни един на друг изотропни, хомогенни слоеве (в общия случай с комплексни показатели на пречупване), или по-общо от полубезкрайна среда с произволен профил по дълбочина на показателя на пречупване (фигура 5.3). Външна среда е с реален показател на пречупване. Неизвестните параметри на системата са реалният показател на пречупване и дебелината на повърхнинния слой. По-нататък с индексите 0, 1 и a са означени съответно околната среда (с показател на пречупване N_0 и диелектрична проницаемост ε_0), първия слой (с показател на пречупване N_1 , диелектрична проницаемост ε_1 и дебелина d_1) и структурата под него.

Поставената по-горе елипсометрична задача е от голямо практическо значение, тъй като обхваща решаването на обратната задача в редица практически случаи и дава нови възможности например при използването на елипсометрията за контрол в реално време при отлагане на многослойни структури (оптични покрития [12; 68], филтри [8]), процеси на разпрашване [7; 57] и други.



<u>Фигура 5.3.</u> Схематично представяне на разглежданата структура с неизвестни параметри на повърхнинния слой (показател на пречупване n₁ и дебелина d₁). Подложката (**a**) може да бъде произволна многослойна структура или да бъде с непрекъснат профил на показателя на пречупване по дебелина.

5.2. Извод на полиномиалното решение в общ вид.

При извода на полиномиалното са следвани някои основни насоки. Първо, неизвестният показател на пречупване на слоя е капсулиран в удобна променлива, което улеснява извода на полинома. Подходящият избор на променлива прави предложеният алгоритъм лесен за проследяване, нещо което не е постигнато по-рано [20]. Второ, променливите се разделят като първоначално се решава полином само за показателя на пречупване и използвайки намерените стойности се определят съответните дебелини. Третата не по-малко важна стъпка е да се намали максимално степента на полинома. Както ще бъде показано изводът на полинома е обозрим и не се налага използването на софтуер за символно изчисление, какъвто е използван при извода на полинома за случая на слой върху проста подложка [20].

Оптичния отклик на описаната система се определя напълно от комплексните коефициенти на отражение R_p и R_s за двете фундаментални *p*- и *s*- линейни поляризации. Изразени чрез коефициентите на отражение за границата 0/1 и 1/a те имат вида

$$R_{p/s} = \frac{r_{01p/s} + R_{1a,p/s}Z}{1 + r_{01p/s}R_{1a,p/s}Z},$$
(5.1)

$$Z = \exp(-2j\beta) = \exp\left[-j\frac{4\pi d_1 N_1 \cos\phi_1}{\lambda}\right] = \exp\left[-j\frac{4\pi d_1}{\lambda}\sqrt{N_1^2 - N_0^2 \sin\phi_0}\right],$$
(5.2)

където $r_{01p/s}$ (уравнение 2.2) са Френеловите коефициенти на отражение на границата 0/1, а $R_{1a,p/s}$ са обобщените Френелови коефициенти на отражение за границата 1/a.

В уравнение (5.1) неизвестната дебелина участва само в израза за Z, докато всички коефициенти Z, $r_{01p/s}$ и $R_{1a,p/s}$ зависят от неизвестния показател на пречупване на слоя. За да се намали броя на членовете, съдържащи неизвестните параметри, е по-удобно обобщените Френелови коефициенти ($R_{1a,p/s}$) за границата 1/a да се изразят чрез комплексните коефициенти на отражение на системата без слоя спрямо външната среда ($R_{0a,p/s}$) – фигура 5.4. Когато дебелината на слоя на повърхността клони към нула (респективно $Z \rightarrow 1$), коефициентите на отражение от (5.1) клонят към обобщените Френелови коефициенти за структурата без слой ($R_{p/s} \rightarrow R_{0a,p/s}$):

$$R_{0a,p/s} = \frac{r_{01p/s} + R_{1a,p/s}}{1 + r_{01p/s} R_{1a,p/s}}.$$
(5.3)

49

Коефициентите $R_{la,p/s}$ могат да се изразят от (5.3):



<u>Фигура 5.4.</u> Схематично представяне на изследваната структура при преход $d_1 \to 0$. Коефициентите на отражение от (5.1) клонят към обобщените Френелови коефициенти за структурата без слой ($R_{p/s} \to R_{0a,p/s}$).

Коефициентите $R_{0a,p/s}$ се считат за известни и системата под първия слой напълно се описва от тях. Това означава, че представеното тук решение на обратната елипсометрична задача е приложимо за най-обща подсистема, единственото условие е тя да се описва от матрица на разсейване, която е диагонална в *p-/s-* представяне [11]. Коефициентите $R_{0a,p/s}$ лесно могат да бъдат пресметнати рекурсивно, ако параметрите на подсистемата са известни [32] или могат да се определят използвайки предварителни елипсометрични измервания на структурата без слоя на повърхността. Във втория случай процедурата, описана тук може да се прилага рекурсивно за всеки следващ (непоглъщащ) слой.

При заместване на $R_{1a,p/s}$ от (5.4) в (5.1) се получават изрази за $R_{p/s}$, в които неизвестните параметри участват само в $r_{01p/s}$ и Z:

$$R_{p/s} = \frac{r_{01p/s}(1 - r_{01p/s}R_{0a,p/s}) + (R_{0a,p/s} - r_{01p/s})Z}{(1 - r_{01p/s}R_{0a,p/s}) + r_{01p/s}(R_{0a,p/s} - r_{01p/s})Z}.$$
(5.5)

(5.4)

За по-нататъшното редуциране на членовете, съдържащи търсения показател на пречупване, Френеловият коефициент r_{01p} се изразява чрез r_{01s} [69]:

$$r_{01p} = r_{01s} \frac{r_{01s} - \cos(2\phi_0)}{1 - r_{01s}\cos(2\phi_0)} = x \frac{x - c}{1 - xc},$$
(5.6)

където за удобство са въведени означенията $c = \cos(2\phi_0)$ и $x = r_{01s}$.

След заместване на (5.6) в (5.5) за обобщените Френелови коефициенти се получава:

$$R_{s} = \frac{x(1 - xA_{s}) + (A_{s} - x)Z}{(1 - xA_{s}) + x(A_{s} - x)Z},$$
(5.7)

$$R_{p} = \frac{x(x-c)[1-xc-x(x-c)A_{p}] + [A_{p}(1-xc)-x(x-c)](1-xc)Z}{[1-xc-x(x-c)A_{p}](1-xc) + x(x-c)[A_{p}(1-xc)-x(x-c)]Z},$$
(5.8)

където са направени заместванията $A_p = R_{0a,p}$ и $A_s = R_{0a,s}$.

Чрез заместване на изразите за R_s и R_p от (5.7) и (5.8) в основното елипсометрично уравнение за отражение (1.53) се получава полином от 6-та степен по x и 2-ра по Z от вида:

$$a_{01}Zx^{6} + (a_{12} + a_{11}Z + a_{10}Z^{2})x^{5} + (a_{22} + a_{21}Z + a_{20}Z^{2})x^{4} + (a_{30} + a_{31}Z + a_{30}Z^{2})x^{3} + (a_{20} + a_{21}Z + a_{22}Z^{2})x^{2} + (a_{10} + a_{11}Z + a_{12}Z^{2})x + a_{01}Z = 0$$
(5.9)

където

$$a_{01} = (A_p - \rho A_s);$$

$$a_{10} = -(\rho + c);$$

$$a_{11} = 2c(\rho A_s - A_p) - (1 + \rho c)A_s A_p + \rho + c;$$

$$a_{12} = (1 + \rho c)A_s A_p;$$

$$a_{20} = A_s c + c^2 + \rho A_s + 2\rho c - \rho A_p c + 1 - A_p c^2;$$

$$a_{21} = A_p c^2 + A_p \rho A_s - 2\rho c + 2\rho A_p c + 2A_s A_p c - c^2 + \rho A_s A_p c^2 - 1 - \rho A_s c^2 - 2A_s c;$$

$$a_{22} = \rho A_s c^2 - A_p \rho A_s - \rho A_s A_p c^2 + A_s c - 2A_s A_p c - A_p - \rho A_p c;$$

$$a_{30} = \rho A_p c^2 + A_p \rho - c - 2\rho A_s c + 2A_p c - \rho c^2 + \rho A_s A_p c + A_s A_p c^2 - A_s - A_s c^2;$$

$$a_{31} = 2A_s + 2\rho c^2 + 2c - 2A_s A_p c^2 - 2\rho A_p c^2 - 2\rho A_p + 2A_s c^2 - 2\rho A_s A_p c.$$
(5.10)

Уравнение (5.9) е полином от 6-та степен на реална променлива (*x*) с комплексни коефициенти. Това може да се използва за редуциране на степента му като се използва комплексно спрегнатия полином:

$$a_{01}^{*}Z^{*}x^{6} + (a_{12}^{*} + a_{11}^{*}Z^{*} + a_{10}^{*}(Z^{*})^{2})x^{5} + (a_{22}^{*} + a_{21}^{*}Z^{*} + a_{20}^{*}(Z^{*})^{2})x^{4} + (a_{30}^{*} + a_{31}^{*}Z^{*} + a_{30}^{*}(Z^{*})^{2})x^{3} + (a_{20}^{*} + a_{21}^{*}Z^{*} + a_{22}^{*}(Z^{*})^{2})x^{2} + (a_{10}^{*} + a_{11}^{*}Z^{*} + a_{12}^{*}(Z^{*})^{2})x + a_{01}^{*}Z^{*} = 0$$
(5.11)

където със символа * е означено комплексно спрягане. Използвайки свойството, че $Z^* = 1/Z$ (еквивалентно на условието |Z| = 1), което е вярно когато N_0 и N_1 са реални и условието $N_1^2 > N_0^2 \sin^2 \phi_0$ (т.е. нямаме пълно вътрешно отражение – по-нататък този случай е разгледан отделно в т. 5.2.1) е изпълнено, (5.11) приема вида:

$$a_{01}^{*}Zx^{6} + (a_{12}^{*}Z^{2} + a_{11}^{*}Z + a_{10}^{*})x^{5} + (a_{22}^{*}Z^{2} + a_{21}^{*}Z + a_{20}^{*})x^{4} + (a_{30}^{*}Z^{2} + a_{31}^{*}Z + a_{30}^{*})x^{3} + (a_{20}^{*}Z^{2} + a_{21}^{*}Z + a_{22}^{*})x^{2} + (a_{10}^{*}Z^{2} + a_{11}^{*}Z + a_{12}^{*})x + a_{01}^{*}Z = 0$$
(5.12)

Намаляването на степента на (5.9) може да се извърши като от него се извади полинома (5.12), след приравняване на коефициентите пред произволен член на (5.9) и (5.12). Тъй като коефициентите пред най-високата и най-ниската степени на двата полинома са еднакви, то те могат едновременно да се изключат. Това намалява степента на полинома с 2. Прилагането на горната процедура води до квадратно уравнение за Z от вида:

$$AZ^2 + BZ + C = 0, (5.13)$$

където коефициентите A, B и C са полиноми от 4-та степен по x:

$$A = (a_{01}a_{12}^* - a_{01}^*a_{10})x^4 + (a_{01}a_{22}^* - a_{01}^*a_{20})x^3 + (a_{01}a_{30}^* - a_{01}^*a_{30})x^2 + (a_{01}a_{20}^* - a_{01}^*a_{22})x + a_{01}a_{10}^* - a_{01}^*a_{11}$$

$$B = (a_{01}a_{11}^* - a_{01}^*a_{11})x^4 + (a_{01}a_{21}^* - a_{01}^*a_{21})x^3 + (a_{01}a_{31}^* - a_{01}^*a_{31})x^2 + (a_{01}a_{21}^* - a_{01}^*a_{21})x + a_{01}a_{11}^* - a_{01}^*a_{11}$$

$$C = (a_{01}a_{10}^* - a_{01}^*a_{12})x^4 + (a_{01}a_{20}^* - a_{01}^*a_{22})x^3 + (a_{01}a_{30}^* - a_{01}^*a_{30})x^2 + (a_{01}a_{22}^* - a_{01}^*a_{20})x + a_{01}a_{11}^* - a_{01}^*a_{11}$$

$$(5.14)$$

От (5.14) лесно може да се докаже равенството

$$A + B + C = 0, \tag{5.15}$$

което е изпълнено за всяка стойност на *x* (Приложение А). Това позволява изразът (5.13) да се факторизира:

$$(Z-1)(AZ + A + B) = 0 (5.16)$$

Факторизирането на този етап улеснява извода на полинома, стъпка която не е използвана в предишни работи [19; 20]. Решението Z = 1 отговаря на специалния случай, когато дебелината на слоя е нула или кратна на период по дебелина ($D_{\varphi} = \lambda/(2N_1 \cos \phi_1)$) и показателят на пречупване на слоя не може да бъде определен. Тази ситуация лесно може да се идентифицира, т. к. ако Z = 1, то $\rho = R_{0a,p}/R_{0a,s}$.

Приемайки, че $Z \neq 1$, (5.16) се свежда до линейно уравнение по Z:

$$AZ + A + B = 0.$$
 (5.17)

Използвайки отново комплексно спрегнатия израз и факта, че коефициента B (5.14) е чисто имагинерен ($B = -B^*$), след неговото изключване от (5.17) се получава:

$$(Z+1)(AZ+A^*) = 0. (5.18)$$

Решението Z = -1 не е физично, тъй като не удовлетворява началното уравнение (5.17), при което за решение на Z остава:

$$Z = -A^* / A \tag{5.19}$$

53

Уравнение (5.19) може да се използва директно за определяне на дебелината, ако е известен съответния показател на пречупване на слоя. Досега известното решение за дебелината на слой се получава от корените на полином от втора степен [11]. Трябва да се отбележи, че полученият тук израз (5.19) дава единствено решение за d_1 , при което не се налага избор на физично решение измежду двете математически.

Коефициента А (5.14) има много симетрична форма

$$A = a_1 x^4 + b_1 x^3 + c_1 x^2 - b_1^* x - a_1^*$$
(5.20)

където

 $a_{1} = a_{01}a_{12}^{*} - a_{01}^{*}a_{10};$ $b_{1} = a_{01}a_{22}^{*} - a_{01}^{*}a_{20};$ $c_{1} = a_{01}a_{30}^{*} - a_{01}^{*}a_{30}.$ (5.21)

След последователно заместване на уравнения (5.19) и (5.20) в уравнение (5.7) задачата се разцепва и се получава израз за R_s , който зависи само от един неизвестен параметър (x). В резултат се получава израз, притежаващ полиноми от 6-та степен в числителя и знаменателя. След съкращаване на общ множител (x^2 -1) се получава отношение на полиноми от четвърта степен

$$R_{s} = \frac{t_{4}x^{4} + t_{3}x^{3} + t_{2}x^{2} + t_{3}x + t_{4}}{p_{4}x^{4} + p_{3}x^{3} + p_{2}x^{2} + p_{3}x + p_{4}},$$
(5.22)

където

$$t_{4} = -A_{s}a_{1};$$

$$t_{3} = a_{1} + a_{1}^{*} - A_{s}b_{1};$$

$$t_{2} = b_{1} + b_{1}^{*} - A_{s}(c_{1} + a_{1}^{*} + a_{1});$$

$$p_{4} = a_{1}^{*};$$

$$p_{3} = b_{1}^{*} - A_{s}(a_{1} + a_{1}^{*});$$

$$p_{2} = a_{1} + a_{1}^{*} - c_{1} - A_{s}(b_{1} + b_{1}^{*}).$$
(5.23)

Прилагането на аналогична процедура чрез заместването на уравнения (5.19) и (5.20) в (5.8) и след съкращаване на същия общ множител (x^2 -1) в числителя и знаменателя на R_p , води до израз, състоящ се от отношение на два полинома от 6-та степен.

$$R_{p} = \frac{q_{6}x^{6} + q_{5}x^{5} + q_{4}x^{4} + q_{3}x^{3} + q_{4}x^{2} + q_{5}x + q_{6}}{s_{6}x^{6} + s_{5}x^{5} + s_{4}x^{4} + s_{3}x^{3} + s_{4}x^{2} + s_{5}x + s_{6}},$$
(5.24)

където

$$q_{6} = -A_{p}a_{1};$$

$$q_{5} = -A_{p}(b_{1} - 2ca_{1}) - c(a_{1} + a_{1}^{*});$$

$$q_{4} = (a_{1} + a_{1}^{*})(1 + c^{2}) - (b_{1} + b_{1}^{*})c - A_{p}[(a_{1} + a_{1}^{*})c^{2} + a_{1} + c_{1} - 2cb_{1}];$$

$$q_{3} = (b_{1} + b_{1}^{*})(1 + c^{2}) - 2c(a_{1} + a_{1}^{*}) - A_{p}[(b_{1} + b_{1}^{*})c^{2} + b_{1} - b_{1}^{*} - 2ca_{1} - 2c(c_{1} + a_{1}^{*})];$$

$$s_{6} = a_{1}^{*};$$

$$s_{5} = A_{p}c(a_{1} + a_{1}^{*}) - 2ca_{1}^{*} + b_{1}^{*};$$

$$s_{4} = (a_{1} + a_{1}^{*})c^{2} + a_{1}^{*} - c_{1} - 2cb_{1}^{*} + A_{p}[(b_{1} + b_{1}^{*})c - (a_{1} + a_{1}^{*})(1 + c^{2})];$$

$$s_{3} = (b_{1} + b_{1}^{*})c^{2} + 2c(c_{1} - a_{1} - a_{1}^{*}) + b_{1}^{*} - b_{1} + A_{p}[2c(a_{1} + a_{1}^{*}) - (b_{1} + b_{1}^{*})(1 + c^{2})].$$
(5.25)

При съкращенията на общия множител ($x^2 - 1$) в изразите за R_p и R_s се изключват два корена от решението ($x=\pm 1$). Тъй като $|x| = |r_{01s}| \le 1$, то това решение може да се случи само при пълно вътрешно отражение и съкращението тук не изключва потенциални физични корени.

Заместването на този етап на изразите за R_s (5.22) и R_p (5.24) в основното елипсометрично уравнение (1.53) ще даде полином от 10-та степен за x. Полиномите на числителят и знаменателят в изразите R_s (5.22) и R_p (5.24) за са от четна степен и имат симетрия от вида:

$$\alpha_n x^n + \alpha_{n-1} x^{n-1} + \dots + \alpha_{n/2} x^{n/2} + \dots + \alpha_{n-1} x + \alpha_n = 0.$$
(5.26)

55

Може да се покаже, че такъв полином от *n*-та степен се представя като полином от два пъти по-ниска степен (n/2) на нова променлива (w = x + 1/x), редуцирайки по този начин степента му два пъти. (Подробен извод е даден в Приложение В). В настоящия случай новата променлива е:

$$w = x + 1/x = 2(\varepsilon_1 + \varepsilon_0 \cos(2\phi_0))/(\varepsilon_0 - \varepsilon_1), \qquad (5.27)$$

където $\varepsilon_0 = N_0^2$ и $\varepsilon_1 = N_1^2$ са диелектричните проницаемости на околната среда и на найгорния слой съответно. Представени чрез новата променлива *w* уравнения (5.22) и (5.24) приемат вида:

$$R_s = \frac{t_4 w^2 + t_3 w + t_2 - 2t_4}{p_4 w^2 + p_3 w + p_2 - 2p_4},$$
(5.28)

И

$$R_{p} = \frac{q_{6}w^{3} + q_{5}w^{2} + (q_{4} - 3q_{6})w + q_{3} - 2q_{5}}{s_{6}w^{3} + s_{5}w^{2} + (s_{4} - 3s_{6})w + s_{3} - 2s_{5}}.$$
(5.29)

Накрая, замествайки уравнения (5.27) и (5.28) в основното елипсометрично уравнение (1.52) се получава полином от 5-та степен за *w*:

$$m_5w^5 + m_4w^4 + m_3w^3 + m_2w^2 + m_1w + m_0 = 0, (5.30)$$

с коефициенти

$$m_{5} = \rho t_{4} s_{6} - q_{6} p_{4};$$

$$m_{4} = \rho (t_{4} s_{5} + t_{3} s_{6}) - q_{6} p_{3} - q_{5} p_{4};$$

$$m_{3} = \rho [t_{4} (s_{4} - 3 s_{6}) + t_{3} s_{5} + s_{6} (t_{2} - 2 t_{4})] - q_{6} (p_{2} - 2 p_{4}) - q_{5} p_{3} - p_{4} (q_{4} - 3 q_{6});$$

$$m_{2} = \rho [t_{4} (s_{3} - 2 s_{5}) + t_{3} (s_{4} - 3 s_{6}) + s_{5} (t_{2} - 2 t_{4})] - q_{5} (p_{2} - 2 p_{4}) - p_{3} (q_{4} - 3 q_{6}) - p_{4} (q_{3} - 2 q_{5});$$

$$m_{1} = \rho [t_{3} (s_{3} - 2 s_{5}) + (t_{2} - 2 t_{4}) (s_{4} - 3 s_{6})] - (q_{4} - 3 q_{6}) (p_{2} - 2 p_{4}) - p_{3} (q_{3} - 2 q_{5});$$

$$m_{0} = \rho (t_{2} - 2 t_{4}) (s_{3} - 2 s_{5}) - (q_{3} - 2 q_{5}) (p_{2} - 2 p_{4}).$$
(5.31)

56

Замествайки (5.27) в (5.30), изразът може да се представи като полином от 5-та степен за относителната диелектрична проницаемост $\varepsilon = \varepsilon_1 / \varepsilon_0$ на най-горния слой.

$$u_{5}\varepsilon^{5} + u_{4}\varepsilon^{4} + u_{3}\varepsilon^{3} + u_{2}\varepsilon^{2} + u_{1}\varepsilon + u_{0} = 0, \qquad (5.32)$$

с коефициенти

$$u_{5} = 32m_{5} - 16m_{4} + 8m_{3} - 4m_{2} + 2m_{1} - m_{0};$$

$$u_{4} = 160m_{5}c + 16m_{4}(1 - 4c) + 8m_{3}(3c - 2) + 4m_{2}(3 - 2c) + 2m_{1}(c - 4) + 5m_{0});$$

$$u_{3} = 320m_{5}c^{2} + 32m_{4}c(2 - 3c) + 8m_{3}(1 - 6c + 3c^{2}) + 4m_{2}(-3 + 6c - c^{2}) + 4m_{1}(3 - 2c) - 10m_{0};$$

$$u_{2} = 320m_{5}c^{3} + 32m_{4}c^{2}(3 - 2c) + 8m_{3}c(3 - 6c + c^{2}) + 4m_{2}(1 - 6c + 3c^{2}) + 4m_{1}(3c - 2) + 10m_{0};$$

$$u_{1} = 160m_{5}c^{4} + 16m_{4}c^{3}(4 - c) + 8m_{3}c^{2}(3 - 2c) + 4m_{2}c(2 - 3c) + 2m_{1}(1 - 4c) - 5m_{0};$$

$$u_{0} = 32m_{5}c^{5} + 16m_{4}c^{4} + 8m_{3}c^{3} + 4m_{2}c^{2} + 2m_{1}c + m_{0},$$
(5.33)

където отново $c = \cos(2\phi_0)$.

Корените на полинома (5.32) дават всички математически решения за диелектричната проницаемост на слоя. Коефициентите (5.33) на този полином се определят от експериментално измерените елипсометрични ъгли Ψ и Δ , от външните условия (ъгъла на падане ϕ_0) и от оптичният отклик на подложката (R_{0ap} и R_{0as}), като зависимостта от дължината на вълната е неявна и се проявява явно само при определяне на дебелината.

Петте корена на (5.32) дават 5 математически решения за ε . От полученият набор решения, тези с комплексни стойности трябва да се изключат, тъй като те не отговарят на началните условия за реален показател на пречупване. Допълнителна селекция може да се направи и по критерия $\varepsilon > 1$, ако е предварително известно, че е изпълнено $\varepsilon_0 < \varepsilon_1$.

Въпреки че, коефициентите в уравнение (5.32) са комплексни, за тях е в сила съотношението:

$$u_l^*/u_l = K$$
, $l = 0 \div 5$ (5.34)

където К е комплексна константа. Те могат да се представят във вида:

$$u_l = 2\operatorname{Re}(u_l)/(1+K).$$
(5.35)

Съкращавайки общия комплексен множител 2/(1+K), се получава еквивалентен полином с реални коефициенти. Следователно физичните решения на (5.32) могат да бъдат 5, 3 или 1. Това е следствие от факта, че ако едно комплексно число е корен на полином с реални коефициенти, то и неговото комплексно спрегнато също е корен.

Полученото полиномиално решение на обратната елипсометрична задача е обобщение на решенията предложени по-рано [19; 20]. То е обозримо, сравнително лесно за проследяване и за разлика от предишните решения, при извода на полинома не се налага да се обработват огромен брой членове (няколко стотин члена). Така се избягва натрупване на числени грешки, които би внесла обработката на много членове. Както е подчертано и от Лекнер [19], съкращаването на общите членове при извода на полинома елиминира също така и част от паразитните решения.

Тук е интересно да се отбележи, че известното приближено решение (при $d_1/\lambda \ll 1$) на същата задача [34] води до значително по-висока степен – 8-ма.

5.2.1. Определяне дебелината на повърхнинния слой.

За всяко физично решение съответната дебелина е еднозначна (с точност до цяло число периоди) и може да се определи от уравнение (2.5):

$$d_1 = \frac{j\lambda \ln(Z)}{4\pi N_1 \cos \phi_1} + \frac{k\lambda}{2N_1 \cos \phi_1}, \qquad (5.35)$$

където Z се дава от (5.17), k е цяло число, и дебелината се определя с точност до цяло число периоди $D_{\phi} = \lambda/(2N_1 \cos \phi_1)$ за случай на прозрачен слой [11]. Точното определяне на дебелината на слоя (определянето на k) може да се базира на допълнителни многоъглови, спектроскопични елипсометрични измервания или неелипсометрични такива (например отражение), или ако предварително е известен диапазона на дебелината с точност до период.

Компютърна програма, написана на SCILAB, прилагаща горното полиномиално решение за определяне на диелектричната проницаемост и дебелината на слой върху произволна подложка е представена в приложение С. Означенията и номерацията на уравненията са идентични като в статията [35].

5.3. Специални случаи.

По-долу (т. 5.3.1) е разгледан случая, за който някои от предпоставките при извода на полиномиалното решение в т. 5.2 са нарушени – случай на ъгъл на падане над критичния. В следващите точки са разгледани някои специални случаи - симетрична структура и подложка с идеално отражение (Omni-directional Reflection - ODR).

5.3.1. Ъгъл на падане над критичния.

За случаят, когато показателят на пречупване на слоя е по-малък от този на околната среда, условието $N_1^2 > N_0^2 \sin^2 \phi_0$ вече не се изпълнява за ъгли на падане поголеми от критичния за границата 0/1. Трябва да се отбележи, че обикновено в повечето случаи външната среда е въздух (1= $N_0 < N_1$), но има и някои интересни случаи (например имерсионна елипсометрия), при което е възможно използване на имерсионна среда с $N_0 > N_1$.

При $N_1^2 < N_0^2 \sin^2 \phi_0$ фазовият фактор Z (5.2) вече не е с модул 1, но е реално в противоречие с началните допускания за извода на полинома. От друга страна $x = r_{01s}$ става комплексно с модул 1 [11]. Нарушаването на тези условията за този случай, налага извода на полинома да се повтори, като се вземат предвид съответните изменения. Тук са дадени само основните моменти, където извода на полинома се различава от този в (глава 5.1).

Комплексно спрегнатия полином на (5.9) има вида:

$$a_{01}^{*}Z(x^{*})^{6} + (a_{12}^{*} + a_{11}^{*}Z + a_{10}^{*}Z^{2})(x^{*})^{5} + (a_{22}^{*} + a_{21}^{*}Z + a_{20}^{*}Z^{2})(x^{*})^{4} + (a_{30}^{*} + a_{31}^{*}Z + a_{30}^{*}Z^{2})(x^{*})^{3} + (a_{20}^{*} + a_{21}^{*}Z + a_{22}^{*}Z^{2})(x^{*})^{2} + (a_{10}^{*} + a_{11}^{*}Z + a_{12}^{*}Z^{2})x^{*} + a_{01}^{*}Z = 0$$
(5.36)

Използвайки, че $x^* = 1/x$, поради симетрията полинома се преобразува до (5.12). Разглежданията нататък са същите като в точка 5.1 и диелектричната проницаемост на слоя отново задоволява полинома от уравнение (5.30) със същите коефициенти (5.31). Това означава, че определянето на диелектричната проницаемост на слоя (еквивалентно показателят на пречупване) може да се третира по един и същ начин под и над критичния ъгъл.

За определяне на дебелината на слоя уравнение (5.19) $Z = -A^* / A$ вече не е в сила, но за коефициентите A и B (5.14) е в сила следната връзка:

$$a_k + b_k = a_k^*, \qquad k = 0 - 4.$$
 (5.37)

Замествайки (5.37) в (5.17) изразът за Z приема вида

$$Z = -\sum_{k} a_k^* x^k \left/ \sum_{k} a_k x^k \right.$$
(5.38)

и дебелината на повърхнинни слой се определя отново от уравнение (5.35).

5.3.2. Слой, разположен между две идентични фази.

Друг специален случай на предложеното полиномиално решение е свързан с определяне на параметри на слой, разположен между две еднакви фази. Такава структура описва например тънка мембрана или сапунен филм в хомогенна прозрачна среда. За нея е известно решение на обратната задача, което води до полином от трета степен [17]. Тук е предложен нов по-опростен и достъпен извод на решението, базиран на полученият полином от 5-та степен.

Тъй като средата от двете страни на слоя е еднаква, то Френеловите коефициенти (5.3) за отражение на границата *0/а* се нулират

$$R_{0ap} = R_{0as} = 0. (5.39)$$

Директното им заместване в коефициентите на полинома (5.30) води до нулиране на всички коефициенти (5.32), затова (5.39) трябва да се използва на по-ранен етап. Нулирането на Френеловите коефициенти за границата 0/а води до значително опростяване на коефициентите (5.10):

 $a_{01} = a_{12} = a_{22} = 0$;

$$a_{10} = -a_{11} = -(\rho + c);$$

$$a_{20} = -a_{21} = c^{2} + 2\rho c + 1;$$

$$2a_{30} = -a_{31} = -2c(1 + \rho c).$$
(5.40)

Заместването на (5.40) в (5.9) води до редуциране на израза до полином от четвърта степен по *x* и линеен по *Z*:

$$a_{10}Zx^4 + a_{20}Zx^3 + a_{30}(Z-1)x^2 - a_{20}x - a_{10} = 0, \qquad (5.41)$$

откъдето може да се изрази Z:

$$Z = \frac{1}{x^2} \frac{a_{10} + a_{20}x + a_{30}x^2}{a_{10}x^2 + a_{20}x + a_{30}}.$$
 (5.42)

Прилагането на свойството $Z = 1/Z^*$ към израза (5.42), дава полином от 6-та степен по *x*. След въвеждане на новата променлива w = x + 1/x (5.27), изразът се свежда до полином от трета степен за *w* от вида:

$$a_{10}a_{10}^{*}w^{3} + (a_{10}a_{20}^{*} + a_{20}a_{10}^{*})w^{2} + (a_{10}a_{30}^{*} + a_{20}a_{20}^{*} + a_{30}a_{10}^{*} - 2a_{10}a_{10}^{*})w + (a_{20}a_{30}^{*} + a_{30}a_{20}^{*} - a_{10}a_{20}^{*} - a_{20}a_{10}^{*}) = 0$$
(5.43)

Коефициентите в полинома (5.43) отново са реални, при което има един или три реални корена, които съответстват на физичното решение.

Съответната дебелина се определя от (5.35), като стойността на Z се дава от (5.42). Това отново е единствено (с точност до характерен период по дебелина) решение за дебелината на слоя.

Компютърна програма, написана на SCILAB, даваща решението за диелектричната проницаемост на слоя за тази симетрична система е представена в Приложение D.

5.3.3. Подложка, притежаваща идеално отражение.

Напоследък бе показано, че едномерно периодични структури могат да притежават идеално отражение едновременно за *p*- и *s*- поляризации, за всички ъгли на падане в даден спектрален диапазон, т. нар. *Omnidirectional Reflection (ODR)* [70-72]. Такива структури намират все по-широко приложение като световоди, идеални отражатели, както някои нови приложения като елипсометричен еталон, който е разгледан в глава 7 от дисертацията.

Тук ще бъде разгледана възможността за определяне параметрите на повърхнинен слой, разположен върху структура, притежаваща идеално отражение. Подструктурата *а* (от фигура 5.2) ще има енергетични коефициенти на отражение равни на единица спрямо външната среда, т.е. $|R_{0a,p/s}|^2 = 1$. Пресмятайки модула на коефициента на отражение на системата с прозрачен слой на повърхността и с произволен показател на пречупване, от уравнение (5.5) се получава също единица.

$$R_{p/s}R_{p/s}^{*} = \frac{r_{01p/s}(1 - r_{01p/s}R_{0a,p/s}) + (R_{0a,p/s} - r_{01p/s})Z}{(1 - r_{01p/s}R_{0a,p/s}) + r_{01p/s}(R_{0a,p/s} - r_{01p/s})Z} \times$$

$$\frac{r_{01p/s}(1 - r_{01p/s}R_{0a,p/s}^{*}) + (R_{0a,p/s}^{*} - r_{01p/s})Z^{*}}{(1 - r_{01p/s}R_{0a,p/s}^{*}) + r_{01p/s}(R_{0a,p/s}^{*} - r_{01p/s})Z^{*}} = 1$$
(5.44)

За модула на елипсометричното отношение се получава $|\rho|^2 = tg^2 \Psi = 1$, или $\Psi = \pm 45^\circ$, независимо от външните условия и параметрите на слоя на повърхността. Вместо два независими параметъра Ψ и Δ , вече остава само един (Δ). Информацията, която дава единичното измерване, вече не е достатъчна за определяне на параметрите на слой на повърхността. За описаната система може да се определи само един параметър, ако всички останали са известни, например дебелината на слоя по описаната в 3.2.1. случай 2 процедура.

Факта, че енергетичните коефициенти на отражение са еднакви без и със слой на повърхността на такава структура, води до интересния извод, че оптичният отклик на структурата е нечувствителен към отлагания на повърхността.

5.4. Разпространение на грешките. Стабилност на решението.

С цел да се провери стабилността на полученото полиномиално решение при различни външни условия (например промяна в ъгъла на падане), както и да се оцени влиянието на грешки в експерименталните данни, то е тествано върху няколко моделни многослойни системи, използвайки симулирани данни. Подобен анализ е полезен (и необходим) за да се определят оптималните условия за провеждане на експеримента и да се оценят грешките в решението.

Тук ще представим пример за такъв анализ на базата на примерна структура (фигура 5.5) състояща се от диелектричен слой – метален слой – диелектрична подложка със следните параметри: външна среда – въздух ($N_0=1$); повърхнинен диелектричен слой $-N_1$ =1.49, d_1 = 50 nm; метален слой (Ag) N_2 =0.06-4.15i [73], d_2 =20 nm; подложка (стъкло) N_3 =1.52 [74]. Стойностите на петте решения за диелектричната проницаемост заедно със съответните им показатели на пречупване и дебелини при ъгъл на падане 70° са дадени в Таблица 5.1. Два от корените на полинома се появяват като комплексно спрегната двойка и следователно могат да се отхвърлят, тъй като не изпълняват началните предположения. Останалите три са реални в диапазона от ъгли на падане 0° – 90°. Единият от тях (решение 3 от Таблица 5.1) е отрицателен и съответният му показател на пречупване е чисто имагинерен, поради което също се отхвърля. Решение 2 дава показател на пречупване по – малък от единица и комплексна дебелина и също може да се отхвърли. За така подбраната моделна система остава единствено физично решение (1 от Таблица 5.1) от петте математически решения на задачата. Трябва да се отбележи, че тази еднозначност не се гарантира за всяка система. Например за диелектричната структура въздух/ MgO $(N_1=1.7, d_1=13$ nm)/ MgF₂ ($N_2=1.38, d_2=10$ nm)/ стъклена подложка ($N_3=1.52$) при ъгъл на падане 80° и дължина на вълната 632.8 nm, се получават две реални решения по-големи от единица за показателя на пречупване на слоя на повърхността (в случая MgO) – $Nx_l=1.7$ и $Nx_2=1.12$. Съответните дебелини също са реални – $dx_1=13$ nm и $dx_2=205$ nm. Тази ситуация отговаря на интересният факт, че в някои случаи при фиксирани външни условия (ъгъл на падане) две различни системи могат да имат еднакъв оптичен отклик. В такива случаи изборът на правилното решение може да се определи от многоъглови елпсометрични измервания, или да е базиран на предварителна информация за диапазона на показателя на пречупване и дебелината.

Външна среда	N ₀
Диелектричен слой	$d_1 N_1$
Метален слой (Ад)	$d_2 N_2$
Стъкло	N_3

<u>Фигура 5.5.</u> Схема на примерна моделна структура състояща се от диелектричен слой – метален слой – диелектрична подложка със следните параметри: външна среда – въздух $(N_0=1)$; повърхнинен диелектричен слой – $N_1=1.49$, $d_1=50$ nm; метален слой (Ag) $N_2=0.06$ -4.15i [73], $d_2=20$ nm; подложка (стъкло) $N_3=1.52$ [74]

<u>Таблица 5.1.</u> Петте решения на полинома за симулирана система^а.

	Корени на	Диелектрична	Показател на	Дебелина на слоя	
Решение	полинома: w	проницаемост, ε_1	пречупване на	$d_1(nm)$	Коментар
	уравнение (5.30)		слоя, N ₁		
1	-2.3835	2.2201	1.4900	50.0000	Истинско решение
2	-1.4538	0.1433	0.3786	27.2516+183.9885i	Нефизично
3	-1.7141	-0.6366	0.7979i	11.0873	Нефизично
	-1.9773 - 0.0447i	-3.2287 - 8.3169i	1.6871 - 2.4648i	3.0261 + 25.1677i	Не отговаря на
4					началните условия
	-1.9773 + 0.0447i	-3.2287 + 8.3169i	1.6871 + 2.4648i	-21.2200-13.8665i	Не отговаря на
5					началните условия

^a Симулацията е за ъгъл на падане 70°, дължина на вълната 632.8 nm, система: диелектричен слой (N₁=1.49, d₁=50 nm)/ сребърен слой (N₂=0.06–4.15i, d₂=20 nm)/ стъклена подложка (N₃=1.52). Елипсометричните ъгли при описаните условия са Ψ = 42.0793° и Δ =79.0312°.

За да се тества стабилността на процедурата върху описаната моделна структура (Таблица 5.1), елипсометричните ъгли (Ψ и Δ) са симулирани в широк диапазон от ъгли на падане от 0° до 90° при дължина на вълната 632.8 nm и равномерно разпределени грешки (0.1° по Ψ и 0.2° по Δ). Тези грешки са много по-големи от точността, която се постига обикновено с елипсометричната апаратура (0.01° по Ψ и 0.02° по Δ), но тук са подбрани само за да се демонстрира стабилността на решението. Разпределението на показателите на пречупване на двата реални корена като функция на ъгъла на падане показани на фигура 5.6. Както се вижда, физичното решение (1) е стабилно в целия диапазон от ъгли на падане, докато решението съответстващо на другия корен (2) се изменя непрекъснато от 0 (близо до 0°) до 0.5 (близо до 90°). Това показава, че физичното

решение може да се селектира еднозначно от измервания при различни ъгли на падане. Дебелината, която съответства на показателя на пречупване с по-ниската стойност (решение 2) е комплексна и единственото решение, което остава е физичното (решение 1). Разпределението в стойностите на дебелината при различни ъгли на падане е представено на фигура 5.7. Точните стойности на параметрите на слоя са дадени с плътни линии на фигури 5.6 и 5.7.



<u>Фигура 5.6.</u> Разпределение на стойностите на пресметнатия показател на пречупване получено чрез равномерно разпределени грешки от 0.1° в Ψ и 0.2° в Δ за описаната в таблица 5.1 система. Плътна линия – точна стойност. Горната крива отговаря на физичното решение, а долната – на паразитен корен.



Фигура 5.7. Разпределение на стойностите на пресметнатата дебелина, отговарящо на показателя на пречупване от фигура 5.6 (горната крива). Плътна линия – точна стойност.

Стабилността на полиномиалното решение е тествана също и върху описаната структура от таблица 5.1 с по-малка дебелина на повърхнинния слой (5 nm, $d/\lambda=0.008$). Грешките, внесени в елипсометричните ъгли са от порядъка на точността на елипсометричните апарати (0.01° по Ψ и 0.02° по Δ). Резултатите са сравними с тези, показани на фигури 5.6 и 5.7

5.5. Изводи.

Намерено е ново полиномиално решение на обратната елипсометрична задача за общия случай на прозрачен слой, разположен върху произволна подложка. Показано е, че задачата се разцепва на две – първо намиране на диелектричната проницаемост от корените на полином от 5-та степен и след това определяне на съответната дебелина. Разгледани са и някои специални случаи - над критичния ъгъл, за симетрична система, подложка с идеално отражение.

Стабилността на решението на обратната задача е анализирана на базата на моделни структури в широк диапазон на ъгли на падане.

6. Решение на обратната елипсометрична задача в случай на многократни измервания, базирано на полиномиални решения.

В общата част на дисертацията (глава 3) са описани известните до сега аналитични и полиномиални решения на обратната елипсометрична задача, базирани на единично измерване. В редица случаи, с цел да се подобри модела и/или да се определят повече (от 2) параметри за изследвания образец, се налага извършването на серия от измервания при различни външни условия, например различни ъгли на падане [45], дебелина на слой [75], имерсионна елипсометрия [47], спектроскопична елипсометрия [46] и техни комбинации [5; 6].

Задачата, която е поставена тук е намиране на оптичните параметри (показател на пречупване и дебелина) на прозрачен слой върху подложка с комплексен (в общия случай) показател на пречупване при наличие на многократни елипсометрични измервания и наличие на полиномиално решение за обратната задача при еднократно измерване. Тук следва да се отбележи, че задачите, имащи аналитично решение също са от полиномиален клас (но със степен <5) и те също могат да бъдат третирани с методитъе по-долу.

Общият подход за намиране на решение на обратната елипсометрична задача при многократни измервания е минимизационна процедура (най-малкото поради факта, че задачата е преопределена, т.е. обикновено броят на независимите измервания е по-голям от броя на неизвестните параметри), но за нея са присъщи всички ограничения, споменати в глава 3 на общата част на дисертацията. Тук е направен опит да се използва наличието на полиномиално решение за еднократно измерване, за да се опрости по-общата задача за използване на всички данни от многократни измервания.

Към поставената по-горе задача може да се подходи по няколко различни начина. Целта е да се разгледат различни методи за решаване на обратната елипсометрична задача, да се направи сравнение между тях, да се тества стабилността и ефективността на всеки по отделно.

6.1. Постановка на задачата.

При разглежданията направени по-долу, показателят на пречупване на слоя се смята за константна величина за всички измервания. Това разбира се, не е съвсем вярно за спектроскопичната елипсометрия, с изключение на случая с пренебрежимо малка

дисперсия в работния диапазон. В областите на силна дисперсия може да се използва параметризация на диелектричната функция [76], и описаните методи да се приложат за неизвестните в параметризираната диелектрична функция.

Докато допълнителните измервания в многоъгловата и имерсионната елипсометрия се използват често за осредняване на данните и подобряване на модела, останалите два случая са много по-интересни. Данните, снети при различни дебелини могат да се получат в резултат на кинетични елипсометрични измервания: израстване на слой, адсорбция или десорбция на границата с твърда или течна фаза [60]. В този случай дебелината на слоя се променя, докато показателя на пречупване на слоя може да се приеме за константа. Независимата обработка на всяко k – то измерване ще даде независими двойки (N_k , d_k), като информацията за постоянната стойност на показателят на пречупване не се използва. Известно е, че за малки дебелини (особено при непоглъщаща подложка) N и d силно корелират [11; 77] и това води до големи грешки в определянето и на двете величини. Решаването на тази задача с минимизационна процедура я свежда до определяне на L+1 неизвестни параметъра (L стойности за дебелината и една за показателя на пречупване) при 2L на брой експериментални данни. Използвайки всички налични данни за определяне първо на показателя на пречупване и след това на съответната дебелина би намалило до голяма степен тези грешки.

Нека с (Ψ_k , Δ_k) са означени многократните измервания, където k=1...L, а с L са означени броя измервания. За всяко k – то измерване от набора, диелектричната функция на слоя задоволява полином от вида:

$$P_k(\varepsilon) = \sum_{l=0}^m a_{kl} \varepsilon^l .$$
(6.1)

Коефициентите на полинома a_{kb} l=0-m (m – степен на полинома), са функция на известните параметри на системата, ъгъла на падане и измерените елипсометрични ъгли (Ψ_k , Δ_k). В идеалният случай физичните решения на всички полиноми P_k трябва да съвпадат, т.е. всички полиноми имат общ корен – диелектричната проницаемост ε . Поради неизбежни експериментални грешки, неточност на модела и др., корените $\varepsilon_{0\kappa}$ които съответстват на физичното решение ще се различават помежду си.

6.2. Описание на методите.

В следващите точки са предложени различни подходи за обработка на данни от многократни измервания. По-нататък ще бъдат използвани абревиатурите М1 до М5 за по-кратко означение на отделните методи.

6.2.1. Директна минимизация – М1.

Един очевиден подход е да се използва стандартна минимизационна процедура със свободни параметри показателя на пречупване и дебелината на слоя. Наред с описаните вече в глава 3.2.3 на общата част ограничения на тази процедура: не се гарантира намиране на глобален минимум, необходимо е задаване на начални стойности на неизвестните параметри, броят на решенията не е предварително известен, не е фиксирано време на минимизация, тук се явяват и някои допълнителни затруднения в използването й. За случаят на спектроскопични измервания и измервания при различна дебелина, трябва да се взима предвид различната стойност на показателя на пречупване или дебелината за всяко измерване. Този проблем може да се избегне чрез подходяща параметризация на величините. За общия случай целевата функция може да има вида (3.6) или (3.7).

Прилагането на подход, базиран на полиномиално решение за еднократно измерване би дал резултат, които не е повлиян от горните ограничения. За разлика от минимизационната процедура при него може да се използва цялата налична информация.

6.2.2. Осредняване на решенията от еднократни измервания – M2.

Най-директният начин да се използва полиномиално решение като се решат по отделно полиномите P_k и да се избере съответното физично решение ε_k от отделните корени. Средната стойност

$$\overline{\varepsilon} = \frac{1}{L} \sum_{k=1}^{L} \varepsilon_k \tag{6.2}$$

може да се приеме за решение.

Получените стойности за диелектричната проницаемост от всяко измерване се разглеждат като независими и избора на физично решение се прави за всеки полином.

69

6.2.3. Минимизационен метод, базиран на полиномиално решение за единично измерване – M3.

Използвайки факта, че вече има известно полиномиално решение за единично измерване, е възможно да се построи целева функция, която съдържа само един свободен параметър – диелектричната проницаемост на слоя. Това е предимство пред случая с директна минимизация, където целевата функция има два свободни параметъра. Такава функция има вида:

$$S(\varepsilon) = \sum_{k=1}^{L} P_k^2(\varepsilon), \qquad (6.3)$$

която има глобален минимум в желаното осреднено решение. Така изразеното решение трябва да се отдели от набора корени на полином на степен *2m-1*:

$$\frac{\partial S}{\partial \varepsilon} = 2 \sum_{k=1}^{L} P_k(\varepsilon) \frac{\partial P_k(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} = 0.$$
(6.4)

6.2.4. Решение от сумата на всички полиноми – М4.

Степента на полинома, който трябва да се реши може да се намали чрез използване на друг подход. Ако всички *L* на брой полиноми имат поне един общ корен, то и тяхната сума ще има същия корен като решение.

В идеалният случай (без неопределености в коефициентите на отделните полиноми) полином от *m*-та степен от вида:

$$\sum_{k=1}^{L} P_k(\varepsilon) = 0, \qquad (6.5)$$

съдържа физичното решение като корен. В реалните ситуации (при наличие на грешки в данните) коренът е близък до известна степен до физичното решение. Различните полиноми P_k могат да се умножат с произволен (различен от нула) множител преди сумирането в (6.5). По този начин могат да се въведат тегла за различните измервания за да се отчете точността им, което е еквивалентно на използването на тегла в целевите функции в методите М1 и М3.
6.2.5. Свеждане до линейна система – М5.

Друг възможен подход към задачата е тя да се сведе до по-простия случай за решаване на система от линейни уравнения. Наличието на набор от полиноми позволява да се използва Гаусов метод за премахване на най-високата степен на є, като по този начин се намалява степента на полиномите. Това е еквивалентно на третиране на отделните степени на є като независими променливи. Може да се въведе набор от *m* независими променливи:

$$u_l = \varepsilon^l, \qquad l = 1...m. \tag{6.6}$$

Използвайки това заместване уравнение (6.1) може да се запише като:

$$P_k = \sum_{l=1}^m a_{kl} u_l + a_{k0}, \qquad k = 1...L.$$
(6.7)

Това е система от L на брой уравнения с m неизвестни, които са съответните степени на ε . Ако L < m, то не съществува еднозначно решение на системата (6.7), но все пак първоначалната задача може да се реши като полином от степен (m- L+1). Едно от решенията ще бъде общ корен на всички полиноми. Ако L=m, то решенията на (6.7) ще бъдат физичното и неговите степени до m-та.

В случая, когато L>m, системата (6.7) е преопределена. Може да се намери приближено решение по метода на най-малките квадрати, чиято цел е да намери минимум на квадратите на грешките от всяко уравнение при решаване на системата. Целевата функция в този случай е същата както в (6.3) и решението се дава от :

$$\frac{\partial S}{\partial u_i} = 0, \qquad i = 1...m.$$
(6.8)

От уравнения (6.4), (6.7) и (6.8) лесно се получава:

$$\frac{\partial S}{\partial u_i} = 2\sum_{k=1}^L P_k \frac{\partial P_k}{\partial u_i} = 2\sum_{k=1}^L \left(\sum_{l=1}^m a_{kl}u_l + a_{k0}\right) a_{kl} = 0.$$
(6.9)

Използвайки матричен запис (6.9) може да се запише във вида:

$$\left(\hat{A}^T \hat{A}\right)\vec{u} = -\hat{A}^T \vec{a}_0, \qquad (6.10)$$

където със символа ^Т е означено транспониране на матрицата и

$$(\hat{A})_{kl} = a_{kl};$$
 $(\vec{a}_0)_k = a_{k0}.$ (6.11)

Изразът (6.10) е линейна система от m уравнения с m неизвестни. Решенията на системата u_l са степени на общото решение на всички полиноми.

6.3. Сравнение между отделните методи.

Целта на тази точка е да се даде сравнение между описаните по-горе модели, да се изследва стабилността им и да се направи оценка за възможността да се използват при обработка на многократни елипсометрични измервания.

Методът М1 има солидна теоретична основа, но за него също са характерни основните ограничения на минимизационните процедури, които са дискутирани в общата част на дисертацията. Освен това за случая на многократни измервания при различна дебелина тази процедура трябва да се прилага за всяко измерване по отделно, без да се отчита факта, че единият параметър остава постоянен. В случаите на малка дебелина на слоя, когато показателя на пречупване и дебелината корелират, може да се стигне до големи грешки в определянето и на двата параметъра. Последното е в сила също и за метод М2. В допълнение, за всяка измерена двойка (Ψ_k , Δ_k) трябва да се реши полином от *m*-та степен и физичното решение да се избере измежду корените на полинома. В някои случаи е възможно да се направи грешен избор, което би оказало влияние върху крайният осреднен резултат, отдалечавайки полученото решение от физичното.

Методите M3 и M4 използват само един полином за целия набор от данни, при което използват една и съща стойност за диелектричната проницаемост. Методът M3 дава решение с добре дефинирана целева функция и има стабилна теоретична основа, докато

М4 е по-интуитивен, но води до полином от степен m за разлика от 2m-1 при М3. Найинтересен за изчисление изглежда метод М5. Той дава еднозначно решение – общия корен на всички полиноми. За съжаление симулациите показват, че този метод е много нестабилен, вероятно заради избора на нови променливи (6.6), които в действителност не са независими.

За да се провери стабилността на изброените методи са направени симулации на експериментални данни при две различни системи: (1) въздух/ SiO₂ (1.46) / Si (3.88-0.018i) и въздух / TiO₂ (2.53) / стъкло (1.49). В скоби са дадени съответните показатели на пречупване за материалите за дължина на вълната 632.8 nm. Данните за SiO₂ и Si са взети от литературата [78], а тези за TiO₂ и стъкло са получени експериментално от нулеви елипсометрични измервания.

Първата система е пример за прозрачен слой върху поглъщаща подложка, докато втората е прозрачен слой върху прозрачна подложка, което е най-нестабилният случай (силна корелация между дебелина и показател на пречупване) за малки дебелини спрямо дължината на вълната [11]. За генериране на данни при различни ъгли на падане, елипсометричните ъгли Ψ и Δ са пресметнати в диапазона 40° – 80° със стъпка 5° за две различни дебелина на слоя (10 и 55 nm). Друг набор от данни са получени чрез промяна на дебелината на слоя (от 10 до 250 nm) за фиксиран ъгъл на падане. Във всички симулации е използвана фиксирана дължина на вълната от 623.8 nm. Към данните да прибавени равномерно разпределени грешки 0.1° в Ψ и 0.2° в Δ . Тези грешки са на порядък по-големи от нормалната точност на елипсометричната апаратура. Тук те са дадени само за нагледност при сравнение на стабилността на предложените методи при различни ситуации. Всички данни са обработени последователно с методите от M1 до M5 (където е приложимо) за получаване на параметрите на слоя. Цялата процедура е повторена няколко пъти с различни набори от грешки.

<u>Таблица 6.1.</u> Резултати за показателя на пречупване, получен с различните методи за случаи с различна дебелина. Данните са симулирани за система SiO₂/Si с показатели на пречупване 1.45 и 3.88-0.018i за SiO₂ и Si съответно. Ъгълът на падане е 70°. Методът M1 не е приложим за този случай.

Диапазон\Метод →	M2	M3	M4	M5
10-30 nm	1.47±0.02	1.45 ± 0.01	1.47±0.01	0.586
30-250 nm	1.461±0.002	1.4601±0.0002	1.4601±0.0003	1.117

Резултатите са представени в таблица 6.1 за случай на многократни измервания при променлива дебелина. За по-точен анализ диапазона по дебелини е разделен на две, от 10-30 nm (през 1 nm) и 30-250 nm (през 10 nm). В първата област (10-30 nm) грешката при определяне параметрите на слоя е под 2 % и както се очаква е на порядък по-голяма от тази във втората (около 0.2%), където резултатите са значително по-стабилни. Методите M3 и M4 дават сравними резултати при пресмятане на показателя на пречупване на слоя, като получената стойност е близка до реалното решение.

Методът М5 не дава коректни резултати, поради което за него не са оценявани и грешките. Това не се дължи на математическа некоректност на метода – когато данните са без грешки се получава верен резултат, но е много нестабилен при внасяне на малки неопределености във входните данни. Причина за това може би е разглеждането на отделните степени на полинома като независими променливи, което в действителност не е така.



<u>Фигура 6.1.</u> Резултати от обработката на единично решение за системата, описана в таблица 1. Стойностите за показателите на пречупване получени с методите M2-M4 са показани с плътна линия.

На фигура 6.1 са показани резултати за показателя на пречупване за системата за система SiO_2/Si с показатели на пречупване 1.45 и 3.88-0.018i за SiO_2 и Si съответно при ъгъл на падане е 70°, получени от обработка на данните за всяка точка по отделно, както и тези получени с методите M2 – M4. При малки дебелини на слоя и близо до характерния

период по дебелина (283 nm) разпределението в стойностите на показателя на пречупване е голямо. Въпреки това методите M2 – M4 дава стабилни резултати в целия диапазон.

В таблица 6.2 са представени данните от обработка на многоъглови данни при две различни дебелини – една много по-малка от дължината на вълната (10nm) и една далече от характерния период по дебелина (55nm). Всички методи (с изключение на M5) отново дават сравними резултати, като решенията за по-голямата дебелина са по-стабилни. Грешката в стойностите на показателя на пречупване са около 2.5 % за 10 nm и около 0.2 % за 55 nm. За тази система както се вижда при методите M1 и M2 грешката при определяне стойността на показателя на пречупване е по-малка в сравнение с останалите методи. И тук методът M5 не дава коректни резултати.

<u>Таблица 6.2.</u> Резултати за показателя на пречупване, получен с различните методи за случаи на многоъглови измервания ($40^{\circ} - 80^{\circ}$ с 5° стъпка). Данните са симулирани за система TiO₂/стъкло с показатели на пречупване 2.53 и 1.49 за TiO₂ и стъклена подложка съответно.

d, nm\Mетод \rightarrow	M1	M2	M3	M4	M5
10 nm	2.52±0.01	2.53±0.01	2.52±0.06	2.53±0.06	0.9773
55 nm	2.529±0.001	2.528±0.003	2.529±0.004	2.529±0.004	0.8155

От направеният анализ следва, че има няколко метода, които дават сравними резултати при обработка на многократни измервания. От гледна точка на опростеност и бързина на метода M3 и M4 са за предпочитане, т.к. при тях се работи само с един полином, за разлика от M1 (в случай на измервания при различна дебелина) и M2, където задачата трябва да се решава за всяко отделно измерване. Измежду двата метода M3 и M4, последният е за предпочитане, т.к. полинома който се решава е със същата степен както изходния, докато при M3 степента се увеличава от *m* на *2m-1*. На фигура 6.2 е представено схематично подредбата на методите във възходящ ред към най-предпочитания.



<u>Фигура 6.2</u> Схематично представяне на подредбата на методите във възходящ ред към най-предпочитания

6.4. Резултати и изводи.

Предложени са различни методи, базирани на полиномиално решение на обратната елипсометрична задача за обработка на елипсометрични данни, получени от многократни измервания. Методите са тествани върху две примерни системи – прозрачен слой върху поглъщаща и прозрачна подложка. Стабилността на получените решения е изследвана чрез внасяне на грешки в симулираните стойности на елипсометричните ъгли. Всички методи (с изключение на редуцирането на задачата до линейна система) дават сравними резултати. Едновременната обработка на данните при многократни измервания дава решения, които са значително по-стабилни от независимата интерпретация на всяко измерване по отделно, особено при малки дебелини.

7. Приложения на обратната елипсометрична задача.

Елипсометрията се използва интензивно за определяне на оптичните параметри на материали и тънкослойни структури. Областите й на приложение непрекъснато растат, тъй като методът позволява безразрушителна и безконтактна детекция с чувствителност до монослоеве и измерване в реално време.

Измервания в ултравиолетовата и видимата области дават информация за зонна структура и по-конкретно ширината на забранената зона, която може да се определи от зависимостта на α (коефициент на поглъщане) от енергията, респективно дължината на вълната [79]. От спектралният анализ на оптичните константи може да се получи информация за състава на сплави [80], фазова структура и размер на кристалните зърна [81].

В инфрачервената област от друга страна, съществува поглъщане на свободните носители, индуцирано от свободни електрони (дупки) в твърдите тела. Когато концентрацията на носителите е достатъчно висока (> 10^{18} cm⁻³), то могат да се определят електричните свойства, включително подвижност на носителите, концентрация и проводимост [82]. В тази област е възможно изследване и на вибрационни модове на решетката (LO и TO фонони) [83].

При спектроскопичната елипсометрия в реално време Ψ, Δ разширява допълнително областите на характеризиране, например изследване началните стадии в процеса на нарастване на слой [84]. В композитен слой където състава варира по посока на растежа, може да се определи състава на всеки слой. Елипсометрията в реално време позволява и контрол на процеса. Например обратна връзка в реално време се използва за контрол на състава на сплави [13-15].

Все повече нараства приложението на елипсометрията при изследване на биоматериали, за определяне на оптични свойства [9; 10; 85; 86], структура на отложени слоеве [9; 10; 86], процеси на адсорбция [9; 10; 87- 89].

В глава 5 бе предложено общо полиномиално решение на обратната елипсометрична задача, което обхваща сравнително голям клас от изследвани системи. В тази глава полиномиалното решение е експериментално приложено за някои конкретни рални системи.

7.1. Спектроскопична елипсометрия на златни наночастици, внедрени в диелектрична матрица.

Нанокомпозитни материали състоящи се от наноразмерни метални [90] или полупроводникови [51] кластери или кристали, внедрени в диелектрична матрица са кандидати за редица потенциални приложения за катализа, фотоника, магнитни и електронни устройства и др. По-специално, вниманието, което се обръща на Au/SiO₂ композитни материали за възможни приложения като сензорни материали, анти – отражателни покрития за слънчеви клетки, фотокатализа, нараства все повече.

В тази глава са изследвани оптичните свойства на нанокомпозитни материали, състоящи се от златни наночастици, внедрени в диелектрични матрици (Al₂O₃ и SiO₂) [91]. Целта е да се определи чрез спектроскопична елипсометрия ефективния комплексен показател на пречупване на системата като функция на съдържанието на злато. За определяне на обемното му съдържание в слоевете е използван приближението на ефективната среда.

7.1.1. Получаване на образците.

Тънкослойните структури от Al_2O_3 и SiO₂ съдържащи злато са получени чрез магнетронно разпрашване върху силициеви и стъклени подложки при 0.5 Ра налягане на Ar и 200 W мощност, на система за магнетронно разпрашване Alcatel Dion 450 с 10 сm диаметър на мишената. Мишените са SiO₂ (от Heraeus) 99.99 % чистота и алуминиев оксид (от Kurt J. Lesker) 99.99 % чистота, а златото (от Kurt J. Lesker) е с чистота 99.99 %. Подложките не са загрявани в процеса на отлагане. Концентрацията на злато в слоевете е контролирана чрез промяна на количеството му върху мишените. Схематично представяне на така получените структури е показано на фигура 7.1. Изследваната структура е от типа слой/подложка, където слоят е композитен материал.



Фигура 7.1. Схематично представяне на получените чрез магнетронно разпрашване структури. Композитният слой се състои от златни наночастици, внедрени в диелектрична матрица (SiO₂ или Al₂O₃).

7.1.2. Методи за изследване.

Елипсометричните данни са получени с PCSrorA-A елипсометър в спектрален диапазон 450 – 700 nm [92]. Многоъглови нулеви измервания при фиксирана дължина на вълната (632.8 nm) са използвани за определяне на дебелините на слоевете, при условие че са хомогенни. От фотометричните измервания е пресметната дисперсията на комплексния показател на пречупване.

Спектри на обратно разсейване (RBS) с 2.4 MeV He²⁺ са снети при нормално падане и ъгъл на разсейване 165°. За определяне на разпределението по дълбочина на елементите Au, Si, Al и O, както и на дебелината на оксидния слой е използвана минимизационна процедура [93].

7.1.3. Резултати и дискусия.

За обработка на елипсометричните данни е използван трифазен модел на хомогенен слой върху полубезкрайна (непрозрачна) подложка. Част от данните са анализирани с приближенията на ефективната среда на Максуел – Гарнет и Бругеман. В използваната минимизационна процедура свободни параметри са обемното съдържание на златните кластери и дебелината на слоя. Целта бе да се определи дисперсията на съответните ефективни показатели на пречупване. И двата метода дават близки резултати за обемното съдържание на златните кластери и дебелините. Двете приближения обаче не могат да опишат оптичните константи на композитните слоеве в целият спектрален диапазон. Несъответствията най-вероятно се дължат на нехомогенност на слоевете и полидисперсия на златните кластери. По-добро съвпадение може да се очаква след термично отгряване на структурите, където размера и формата на златните частици биха били добре дефинирани.

приближение на ефективната среда и нулева елипсометрия.						
Horrow vo	Материал	RBS анализ		EN	Нулева	
помер на	на			21.	елипсометрия	
ооразеца	матрицата	Дебелина	Au	Дебелина	Au	Дебелина

(nm)

176

180

255

235

222

185

vol. %

2.0

7.0

10.5

1.3

7.5

13.2

(nm)

182±2

185±2

252±2

220±2

210±2

183±2

at.%

2.8

5.8

10.5

2

9

17

(nm)

180

180

220

170

140

170

C 39

C51

C34

C43

C54

C30

SiO₂

 SiO_2

SiO₂

 Al_2O_3

 Al_2O_3

 Al_2O_3

<u>Таблица 7.1.</u> Описание на изследваните образци и резултати за получената дебелина на повърхнинния слой от различни методи: Ръдърфордово обратно разсейване, приближение на ефективната среда и нулева елипсометрия.

В таблица 7.1 са дадени резултатите от направените нулеви елипсометрични измервания, както и данните от Ръдърфордово обратно разсейване. Сравнението на дебелините, получени от нулеви измервания и тези получени от ЕМА показва много добро съвпадение за някои образци. Съществуват известни различия между елипсометричните резултати и тези, получени от Ръдърфордово обратно разсейване. По отношение на дебелините, те могат да се дължат на несъответствие на модела с реалната структура, което включва нехомогенност на слоевете по дебелина, грапавост на повърхността, наличие на междинни слоеве по границите и др. Различията в обемното съдържание на злато в слоевете най-вероятно се дължат на факта, че измерванията са правени на различни образци от една серия, намиращи се на различно разстояние от центъра на мишената. Това предполага градиент в концентрацията на златото по радиуса на мишената.

За определяне на ефективните показатели на пречупване на композитните слоеве, данните от спектроскопичните елипсометрични измервания са минимизирани за всяка дължина на вълната като са използвани стойности за дебелините, получени от нулевите многоъглови измервания.

На фигура 7.2 са дадени резултатите за пресметнатите стойности на реалната и имагинерната части на ефективния показател на пречупване. Дисперсионните

зависимости на материала на матриците (Al₂O₃ и SiO₂) също са дадени за сравнение. За ниско съдържание на злато в слоевете (под 3 атомни %) почти няма поглъщане в слоевете и реалната част на показателя на пречупване е близка до тази на материала на матрицата. При по-високи концентрации показателят на пречупване се променя съществено и имагинерната част вече не може да се пренебрегне. Както се вижда от фигурата, екстинкционният коефициент има ясен максимум около 500 и 525 nm за Al₂O₃ матрица и 500 nm за SiO₂ матрица, който е по-добре изразен за Al₂O₃. По положението на тези максимуми може да се направи оценка за размера на златните кластери който са около 30 nm (при максимум на 525 nm) и под 5nm (за 500 nm) [94; 95]. Увеличаването на концентрацията на злато води до изместване на максимумите към по – големите дължини на вълната, което съответства с поглъщането на златни частици [94; 95].



<u>Фигура 7.2.</u> Реална (n) и имагинерна (k) част на ефективния показател на пречупване на композитните слоеве с различно съдържание на злато в Al_2O_3 (a) и SiO₂ (b) диелектрични матрици.

7.1.4. Изводи.

Оптичните свойства на композитни материали, съставени от златни кластери, внедрени в диелектрични матрици са изследвани с нулева (λ=632.8 nm) и спектроскопична елипсометрия в диапазона 450 – 700 nm. За обработка на данните е използван трифазен модел на хомогенен слой върху поглъщаща подложка. Дебелината на слоевете и процентното съдържание на злато в тях са определени с приближението на ефективната среда. Получените стойности са близки с тези получени от Ръдърфордово обратно разсейване. От дисперсионната зависимост на имагинерната част на показателите на пречупване на композитните слоеве е направена оценка за размера на златните кластери. Максимум около 500 nm в екстинкционния коефициент съответства на частица с размери под 5 nm, а на 525 nm съответства частица около 30 nm.

7.2. Елипсометричен еталон.

Елипсометрията е изключително прецизен и чувствителен метод. Неговата теоретична граница на прагова чувствителност не може да се достигне лесно на практика главно заради неидеалности на оптичните елементи, не добра юстировка на апарата, температурна зависимост и др. Всички тези потенциални източници на грешки изискват периодична юстировка на елипсометъра. Ето защо е необходимо да се използва елипсометричен еталон с известен оптичен отклик и нечувствителен към външни фактори. Прецизен елипсометричен еталон е необходим и за някои нови приложения като двуфотонна елипсометрия [96] и квантова обработка на информация [97]. Известно е, че елипсометричните ъгли Ψ и Δ обикновено зависят силно от ъгъла на падане (особено Ψ) и грешки в неговото определяне внасят грешки в Ψ и Δ . Поради тези причини елипсометричният еталон трябва да има оптичен отклик, независещ от ъгъла на падане [97]. Тъй като конвенционалните елипсометрични установки са предимно спектрални, то е важно еталона да бъде приложим в широк спектрален диапазон. Предложените в литературата еталони са структури с предварително измерени елипсометрични ъгли и следователно разчитат на точността на първоначалния апарат [98; 99]. Стойностите на елипсометричните ъгли са предварително зададени за определен ъгъл на падане, грешките в който не могат да се изключат. Стъпка напред в тази посока е еталон, които има постоянна стойност на Ψ за даден диапазон от ъгли на падане [100].

В тази глава е представено едно подобрение на известните до тук елипсометрични еталони, като е предложено използването за тази цел на многослойна, едномерно – периодична структура, притежаваща идеално отражение за всички ъгли на падане (omnidirectional reflection). Коефициентите на отражение на такива структури са точно равни на единица независимо от поляризацията, а за елипсометричният ъглъл Ψ се получава

$$\tan \Psi = \frac{\left|R_{p}\right|}{\left|R_{s}\right|} = 1, \qquad (7.1)$$

или $\Psi = 45^{\circ}$ за всеки ъгъл на падане в даден спектрален диапазон, което я прави изключително подходяща за еталон. Предложените до сега в литературата елипсометрични еталони са приложими в тесен ъглов диапазон при фиксирана дължина на вълната [100].

В следващите точки са изследвани теоретично оптичния отклик на едномерно – периодични структури, притежаващи идеално отражение за всички ъгли на падане в даден спектрален диапазон, оценено е влиянието на крайния брой слоеве и малки отклонения в дебелините на слоевете и показателите на пречупване от предварително зададените [101]. За да се установят режимите, при които се получават слоеве с оптимални характеристики, са отложени и изследвани единични слоеве от избраните материали. Структурата е реализирана експериментално и оптичният й отклик е изследван със спектроскопична елипсометрия в широк диапазон от ъгли на падане [102].

7.2.1. Оптичен отклик на едномерно – периодична структура.

Едномерно – периодичните структури са едни от най-често използваните многослойно структури в практиката не само заради сравнително лесният начин за получаване, но и поради възможностите за широко приложение в различни области. Те се използват в редица оптични устройства, като дифракционни решетки [103; 104], световоди [105], филтри [106], идеални отражатели [70; 71] и анти-отражателни покрития [107], газови детектори [108], за повишаване на разделителната способност на оптична микроскопия [108; 109] и др. Една такава безкрайна периодична

Тук е предложено още едно приложение на едномерно – периодичните структури за елипсометричен еталон. Разглежданата структура притежава периодична промяна на диелектричната проницаемост (показателя на пречупване) по дълбочина, т.е.

$$\varepsilon(z) = \varepsilon(z + \Lambda), \qquad (7.2)$$

където Λ е периода на структурата. За описание е използван описания във втора глава на общата част на дисертацията \hat{S} - матричен подход.

Системата може да се представи като многослойна структура с m на брой слоя с показатели на пречупване N_i , повтаряща се по дълбочина (фигура 7.3). Съответната й \hat{S} - матрица има вида

$$\hat{S} = \hat{I}_{a1}\hat{L}_1 \dots \hat{L}_m \hat{I}_{m1}\hat{L}_1 \dots \hat{L}_m \hat{I}_{m1}\hat{L}_1 \dots \hat{L}_m \hat{I}_{mb}, \qquad (7.3)$$

където с *а* и *b* са означени двете среди, между които е разположена структурата.

 $\hat{I}_{ii} = \hat{I}_{ik} \hat{I}_{ki} \ .$

От директното умножение на матриците \hat{I} лесно може да се докаже равенството



<u>Фигура 7.3.</u> Схематично представяне на едномерно — периодична структура с L на брой периода, разположена между среди а и b. Подструктурата се описва с матрица \hat{S}_0 .

Прилагайки свойството (7.4) към матриците \hat{I}_{m1} и \hat{I}_{mb} , те могат да се представят като $\hat{I}_{m1} = \hat{I}_{ma}\hat{I}_{a1}$ и $\hat{I}_{mb} = \hat{I}_{ma}\hat{I}_{ab}$, а за изразът (7.3) се получава

$$\hat{S} = \hat{S}_0^L \hat{I}_{ab} \,, \tag{7.5}$$

където $\hat{S}_0 = \hat{I}_{a1} \dots \hat{I}_{ma}$ е матрицата, описваща подструктурата, разположена в среда *a*, а *L* е броят на периодите.

(7.4)

Когато средата от двете страни на структурата е идентична, описващата я \hat{S} - матрицата приема вида:

$$\hat{S} = \hat{S}_0^N$$
 (7.6)

В случай на непоглъщаща структура матрицата \hat{S}_0 е унимодуларна и за нея е в сила свойството (2.19) $\det(\hat{S}_0) = 1$. Удобно е матрицата \hat{S}_0 да се запише във вида (2.18):

$$S_{0} = \begin{bmatrix} 1/t & r^{*}/t^{*} \\ r/t & 1/t^{*} \end{bmatrix},$$
(7.7)

където е положено $T_{1ama} = t$ и $R_{1ama} = r$.

Може да се покаже, че оптичният отклик на описаната по-горе периодична структура зависи само от свойствата на повтарящата се подструктура и външната среда. За тази цел трябва да се намерят в явен вид елементите на матрицата \hat{S} , изразени чрез елементите на \hat{S}_0 . Един начин за решение на така поставената задача е да се определят собствените стойности и собствените вектори на \hat{S}_0 , т. е. да се реши уравнението:

$$\hat{S}_0 \vec{x} = \lambda \vec{x} \,, \tag{7.8}$$

където \vec{x} е собствен вектор, а λ – собствена стойност на \hat{S}_0 .

След решаване на характеристичното уравнение

$$\begin{vmatrix} S_{11} - \lambda & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$
(7.9)

се получава:

$$\lambda^2 - Tr(\hat{S}_0) + \det(\hat{S}_0) = 0.$$
(7.10)

Двете решения са:

$$\lambda_{1,2} = \frac{Tr(\hat{S}_0) \pm \sqrt{Tr^2(\hat{S}_0) - 4}}{2}, \qquad (7.11)$$

където е използвано свойството (2.19). От $det(\hat{S}_0) = 1$ следва, че $\lambda_1 \lambda_2 = 1$.

В зависимост от стойността на следата на матрицата \hat{S}_0 могат да се разграничат 3 случая.

- 1. При $|Tr(\hat{S}_0)| > 2$ собствените стойности на \hat{S}_0 са реални числа. Ако се положи $Tr(\hat{S}_0) = 2\cosh \varphi$, където $0 \le \varphi \le 2\pi$, то $\lambda_{1,2} = e^{\pm \varphi}$.
- 2. $|Tr(\hat{S}_0)| = 2$ дава двоен корен $\lambda_1 = \lambda_2 = 1/2 Tr(\hat{S}_0) = 1$.
- 3. При $|Tr(\hat{S}_0)| < 2$ собствените стойности на \hat{S}_0 са комплексни. Аналогично на случай (1), при полагане на $Tr(\hat{S}_0) = 2\cos\varphi$, се получава $\lambda_{1,2} = e^{\pm j\varphi}$.

Собствените вектори на \hat{S}_0 се определят от характеристичното уравнение (7.9):

$$\left(\hat{S}_0 - \lambda \hat{E}\right)\vec{x} = 0, \qquad (7.12)$$

където \hat{E} е единичната матрица.

Нормираните собствени вектори се получават от решаването на (7.12) за двете собствени стойности:

$$\vec{x}_{1} = \frac{1}{\sqrt{1 + (\lambda_{1}t - 1)^{2} / r^{2}}} \left[\frac{\lambda_{1}t - 1}{r} \right],$$
$$\vec{x}_{2} = \frac{1}{\sqrt{1 + (\lambda_{2}t - 1)^{2} / r^{2}}} \left[\frac{\lambda_{2}t - 1}{r} \right].$$
(7.13)

За да се определят собствените стойности на матрицата \hat{S} , описваща цялата структура уравнение (7.6) се умножава отдясно със собствения вектор на \hat{S}_0, \vec{x}

$$\hat{S}\vec{x} = \vec{S}_{0}^{L}\vec{x} = \vec{S}_{0}^{L-1}\vec{S}_{0}\vec{x} = \vec{S}_{0}^{L-1}\lambda\vec{x}.$$
(7.14)

След като (7.14) се развие докрай се получава:

$$\hat{S}\vec{x} = \lambda^L \vec{x} . \tag{7.15}$$

Уравнения (7.8) и (7.15) показват, че и двете матрици \hat{S} и \hat{S}_0 имат едни и същи собствени вектори, а собствените стойности на \hat{S} се получават от тези на \hat{S}_0 повдигнати на степен броя на периодите на структурата. В матричен запис уравнение (7.15) има вида:

$$\begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_{1(2)}^1 \\ x_{1(2)}^2 \\ x_{1(2)}^2 \end{bmatrix} = \lambda_{1(2)}^L \begin{bmatrix} x_{1(2)}^1 \\ x_{1(2)}^2 \\ x_{1(2)}^2 \end{bmatrix},$$
(7.16)

където горните индекси се отнасят за съответната компонента на собствения вектор, а с долните са означени двете собствени стойности и собствени вектори.

Знаейки собствените вектори (7.13) и собствените стойности (7.11), от (7.16) могат да се пресметнат коефициентите на отражение и преминаване за многослойната структура:

$$T = \frac{1}{S_{11}} = \frac{t(\lambda_2 - \lambda_1)}{t(\lambda_1^{L-1} - \lambda_2^{L-1}) + (\lambda_2 - \lambda_1)};$$

$$R = \frac{S_{21}}{S_{11}} = \frac{t^*}{r^*} \frac{(\lambda_1^L - \lambda_2^L)(\lambda_1 - 1/t)(1/t - \lambda_2)}{(\lambda_1^{L-1} - \lambda_2^{L-1}) - 1/t(\lambda_1^L - \lambda_2^L)},$$
(7.17)

където е използвано свойството $\lambda_1 \lambda_2 = 1$. Както се вижда от уравнение (7.17) коефициентите на отражение и преминаване за структурата се определят само от елементите на матрицата на подструктурата и нейните собствени стойности.

Разглежданията дотук дават метод за описание на оптичния отклик на многослойна периодична структура. Към тази задача може да се подходи и по друг начин, чрез теоремата на Блох, където се изяснява смисълът на собствените стойности на матрицата \hat{S}_0 .

Съгласно теоремата на Блох разпространението на ЕМ вълна в едномерно – периодична структура, има вида [110]:

$$E(z) = E_k(z) \exp(jKz), \qquad (7.18)$$

където K е вълновото число на Блох, а $E_k(z)$ е амплитудата на вълната, която има периодичността на структурата:

$$E_k(z) = E_k(z + \Lambda). \tag{7.19}$$

Прилагането на транслацията $z \to z + \Lambda$ за вълната (7.18) води до:

$$E(z + \Lambda) = E_k(z + \Lambda)\exp(jK(z + \Lambda)) = E_k(z)\exp(jKz)\exp(jK\Lambda), \qquad (7.20)$$

ИЛИ

$$E(z + \Lambda) = E(z)\exp(jK\Lambda).$$
(7.21)

Изразът (7.21) може да се запише и чрез матрицата на разсейване за подструктурата (2.14):

$$E(z) = \hat{S}_0 E(z + \Lambda). \tag{7.22}$$

След заместване на (7.21) в (7.22) се получава уравнението за собствени стойности на \hat{S}_0 :

$$\hat{S}_0 E(z) = e^{-jK\Lambda} E(z), \qquad (7.23)$$

откъдето за собствените стойности се получава:

$$\lambda = e^{-jK\Lambda} \,. \tag{7.24}$$

Използвайки (7.24) може да се определят стойностите на вълновото число K. Когато собствените стойности на матрицата \hat{S}_0 (7.11) са реални числа (случай 1), Kприема комплексни стойности, което отговаря на забранени състояния за енергията (дължината на вълната). При собствени стойности единица (случай 2), вълновото число е $K = \pm n\pi/\Lambda$, където n е цяло. Тези състояния отговарят на граница на забранена зона. В случаите когато собствените стойности на \hat{S}_0 са комплексни (случай 3), вълновото число на Блох приема реални стойности, което отговаря на разрешени състояния. Знаейки зависимостта на енергията (респ. на дължината на вълната) от вълновото число и ъгъла на падане може да се построи зонната структура на фотонен кристал – зависимостта $\omega(K)$.

Нека разгледаме поведението на оптичните коефициенти в забранена зона и граница на зоната при безкраен брой периоди ($L \to \infty$). За описаният по-горе случай на забранена зона $|Tr(\hat{S}_0)| > 2$ и $\lambda_{1,2} = e^{\pm \varphi}$ от (7.17) се получава:

$$T = \frac{t}{\Sigma_{L}(\varphi) - t\Sigma_{L-1}(\varphi)}$$

$$R = r \frac{\Sigma_{L}(\varphi)}{\Sigma_{L}(\varphi) - t\Sigma_{L-1}(\varphi)},$$
(7.25)

където направено заместването $\Sigma_L(\varphi) = \sinh(L\varphi) / \sinh \varphi$.

От отношението на двете уравнения в (7.25) се получава

$$\frac{R}{T} = \frac{r}{t} \Sigma_L(\varphi) \,. \tag{7.26}$$

Енергетичните коефициенти на отражение $|R|^2$ и преминаване $|T|^2$ могат да се получат от (7.26) използвайки закона за запазване на енергията $|R|^2 = 1 - |T|^2$:

$$|T|^{2} = \frac{1}{1 + (1/|t|^{2} - 1)\Sigma_{L}^{2}(\varphi)}$$
$$|R|^{2} = \frac{(1/|t|^{2} - 1)\Sigma_{L}^{2}(\varphi)}{1 + (1/|t|^{2} - 1)\Sigma_{L}^{2}(\varphi)}.$$
(7.27)

За случаите когато броят периоди на структурата е безкрайно голям $\Sigma_L^2(\varphi)$ клони асимптотично към $\Sigma_L^2(\varphi) \sim \exp(2L\varphi) / \sinh^2(\varphi)$. Това дава приближен израз за $|T|^2$ в забранена зона

$$|T|^2 \sim \frac{\sinh^2(\varphi)}{(1/|t|^2 - 1)} e^{-2L\varphi}$$
 (7.28)

Уравнение (7.28) показва, че коефициента на преминаване клони към нула в забранена зона като $e^{-2L\varphi}$. От този бърз експоненциален спад може да се заключи, че структура с неголям брой периоди може да даде коефициент на преминаване много близък до нула или съответно коефициент на пропускане близък до единица.

Другият интересен случай, който ще бъде разгледан е поведението на оптичните коефициенти на границата на забранената зона, т.е. $|Tr(\hat{S}_0)| = 2$ и $\lambda_1 = \lambda_2 = 1$. По теоремата на Кейли-Хамилтон [111] всяка квадратна матрица задоволява характеристичното си уравнение, което за настоящия случай е от вида:

$$\hat{S}_0^2 - 2\hat{S}_0 + \hat{E} = 0, \qquad (7.29)$$

където \hat{E} е единичната матрица.

Използвайки (7.29) произволна степен на матрицата \hat{S}_0 лесно може да се намери рекурсивно:

$$\hat{S} = \hat{S}_0^L = L\hat{S}_0 - (L-1)\hat{E}.$$
(7.30)

За амплитудният коефициент на преминаване $\left|T\right|^2$ се получава

$$\left|T\right|^{2} = \frac{1}{L^{2}\left(1/\left|t\right|^{2}-1\right)+1}.$$
(7.31)

За структура с безкраен брой слоеве ($L \to \infty$), уравнение (7.31) става пропорционално на

$$|T|^2 \sim L^{-2} \frac{1}{(1/|t|^2 - 1)}.$$
 (7.32)

На граница на забранена зона енергетичният коефициент на преминаване клони към нула като L^{-2} , което е по-бавно отколкото в забранена зона.

7.2.2. Периодична структура, състояща се от два редуващи се материала.

Най-простия и най-често използвания в практиката случай е на многослойна периодична структура, състояща се от два редуващи се материала (1 и 2) с показатели на пречупване съответно N_1 и N_2 . Системата е широко изследвана както теоретично, така и експериментално [70- 72; 112- 118]. Тук е направен анализ и опит за оптимизация на параметрите на структурата за конкретното приложение като елипсометричен еталон.

За такава безкрайна, едномерно-периодична структура е известно, че не може да притежава напълно забранена зона за даден спектрален диапазон [71; 72]. Това се дължи на факта, че ако вълната, разпространяваща се в средата 1, пада под ъгъл на Брюстер на границата 1/2, то той се явява и ъгъл на Брюстер за границата 2/1 и *p*- вълната "изтича" изцяло в структурата (фигура 7.4).



Фигура 7.4. Схематично представяне на полубезкрайна, едномерно-периодична структура, състояща се от два редуващи се материала с показатели на пречупване n_0 на околната среда; N_1 и N_2 на слоевете на структурата със съответни дебелини d_1 и d_2 , и период $\Lambda = d_1 + d_2$. Сивите области показват максималния достъпен ъгъл на падане от външната среда. Необходимото условие за съществуване на идеално отражение е ъгълът на Брюстер ϕ_B за бъде извън защрихованите зони.

В случай на полубезкрайна структура, когато половината от пространството е заето с трета среда (обикновено въздух), при подходящ избор на параметрите на структурата може да се получи идеално отражение (|R|=1) в даден спектрален диапазон, за двете фундаментални поляризации, при всички външни ъгли на падане [71; 72; 116].

Необходимо условие за това е светлината падаща върху структурата от външната среда да не може да достигне ъгъла на Брюстер за границата 1/2 (фигура 7.4). Това налага ограничение върху показателите на пречупване

$$N_2 > \frac{N_0 N_1}{\sqrt{N_1^2 - N_0^2}} \,. \tag{7.33}$$

От друга страна тангенциалната компонента на вълновия вектор в околната среда

$$k_t = \frac{N_0 \omega}{c} \sin \phi_0 \,, \tag{7.34}$$

е ограничена от стойността й за плъзгащо падане $k_{max} = N_0 \omega/c$, където ω е честотата на падащата вълна, *c* скоростта на светлината, ϕ_0 -външен ъгъл на падане. Ако за всички стойности на този вълнов вектор (и произволна поляризация) вътре в структурата няма разрешени състояния (т. е. достатъчно е частично забранена до k_{max}), то падащата вълна се отразява идеално при всеки ъгъл на падане. При това модулът на коефициента на отражение е точно равен на единица независимо от състоянието на поляризация. Това е достатъчното условие за идеално отражение, което трябва да е изпълнено за двете фундаментални поляризации.

В случай на двуслойна подструктура, условието за съществуване на забранена зона $|Tr(\hat{S}_0)| > 2$ приема вида [114; 118]

$$\left|\cos\beta_{1}\cos\beta_{2} - \Gamma\sin\beta_{1}\sin\beta_{2}\right| > 1, \qquad (7.35)$$

където β_1 и β_2 са фазовите дебелини на двата слоя и се определят от (2.5), а

$$\Gamma = \frac{1 + r_{12}^2}{1 - r_{12}^2} \,. \tag{7.36}$$

Функцията Г не зависи явно от дължината на вълната, но приема различни стойности за *p*- или *s*- поляризация.

Изразът (7.35) ще бъде използван за основа на оптимизационната процедура за определяне параметрите на структурата, изграждаща предложения елипсометричнен еталон.

7.2.3. Избор на материали.

Необходимото условие за съществуване на идеално отражение налага някои ограничения върху показателите на пречупване на структурата – уравнение (7.33). За да бъде приложим еталона в по-широк спектрален диапазон се налагат допълнителни условия, като например възможно най-висок контраст между показателите на пречупване на материалите и спрямо околната среда. Тъй като няма много подходящи материали с висок показател на пречупване, е важно да се намери най-ниската стойност, при която се наблюдава идеално отражение. Тази задача няма аналитично решение и обикновено се решава числено. Оптималните стойности за показателя на пречупване, при които има забранена зона са около 1.4 и 2.24 [114-116] за материалите с нисък и висок показател на пречупване.

Важна стъпка при подбора на материали, е че те ще се използват за практическа реализация на елипсометричен еталон и за това трябва да отговарят на някои допълнителни изисквания: 1) да са устойчиви във времето; 2) прозрачни в избрания работен спектрален диапазон; 3) достъпни материали; 4) технологията на получаване да позволява последователното отлагане на материалите под формата на тънки слоеве с плоски граници между тях; 5) устойчиви на високотемпературно отгряване. От изброените в таблицата материали са избрани SiO₂ и TiO₂ с показатели на пречупване съответно N_I =1.46 и N_2 =2.60. Тези стойности са използвани по-нататък при анализ и оптимизация на структурата за целите на елипсометричния еталон. В спектралния диапазон, в които се работи, се приема, че показателите на пречупване на тези материали имат слаба дисперсия, така че при анализа могат да се разглеждат като независещи от дължината на вълната.

<u>Таблица</u> 7.2. Показатели на пречупване на различни материали. Стойностите за дължина на вълната 632.8 nm са взети от [78], с изключение на маркираните със *, които са от [119].

МАТЕРИАЛИ							
Нисък показател на пречупване			Висок показател на пречупване				
MgF_2	SiO ₂	BaF_2	PMMA	TiO ₂	ZnSe	SiC	SnS_2^*
1.38	1.46	1.48	1.49	2.60	2.60	2.63	3.20

7.2.4. Оптимизация на структурата по дебелина.

След като показателите на пречупване на материалите са фиксирани, свободни параметри на структурата остават техните дебелини. Добре известен факт от електромагнетизма е, липсата на фундаментална скала за дължина [72]. Следователно е възможно да се въведат безразмерни дебелини $\xi_1 = d_1/\lambda$ и $\xi_2 = d_2/\lambda$, които да се използват в различни спектрални диапазони. Целта на оптимизацията е да се намерят такива стойности на свободните параметри, които да осигуряват идеално отражение в максимално широк спектрален диапазон. Един начин за тяхното намиране е минимизационна процедура, която използва коефициента на пропускане на структура с краен брой периоди [118]. Тук е използван друг подход, които се базира само на свойствата на подструктурата – условие (7.35). Това в действителност дава две неравенства за двете фундаментални поляризации (*p*- и *s*-), които трябва да са изпълнени едновременно. Известно е, че в забранена зона следата на матрицата \hat{S}_0 (описваща двуслойна система) за *p* – поляризация е по-малка или равна от тази за *s* – поляризация [118], така че е достатъчно да се разглежда само случая за *p*- поляризация.

Използваната тук процедура за оптимизация се състои в намиране на максимум на абсолютната стойност на следата на матрицата \hat{S}_0 като функция на ъгъла на падане – ϕ_0 . Съответната целева функция има вида:

$$A = \max_{\xi_1, \xi_2} \left(\min_{\phi_0} \left| Tr(\hat{S}_0(\xi_1, \xi_2, \phi_0)) \right| \right),$$
(7.37)

с неизвестни параметри ξ_1 и ξ_2 .

Резултата от числената оптимизация с така избраната целева функция дава $\xi_1=0.1901$ и $\xi_2=0.1151$ за материала с нисък $N_1=1.46$ и висок $N_2=2.60$ показатели на пречупване. Пресметнатата зонна структура е показана на фигура 7.5. Зоната на идеално отражение на избраната структура е с относителна ширина от 8.5%. Нормираната честота е начертана като функция на Блоховският вълнов вектор за различни стойности на външният ъгъл на падане (0°, 45°, 85°). Както се очаква, забранената зона за p – поляризация е по-тясна от тази за s – поляризация [114; 118], което определя и диапазона на идеално отражение. С увеличаването на ъгъла на падане забранената зона се измества към по-високите честоти.



<u>Фигура 7.5.</u> Зонна диаграма на едномерна периодична структура с параметри $N_1=1.46$, $\xi_1=0.1901$ и $N_2=2.60$, $\xi_2=0.1151$. Нормираната честота е начертана като функция на Блоховския вълнов вектор за различни стойности на външния ъгъл на падане: 0° – непрекъсната линия, 45° – пунктирана линия, 85° – линия от точки. Сивите области показват диапазона на идеално отражение.

Тези резултати лесно могат да се отнесат към конкретна дължина на вълната като например 632.8 nm (HeNe), където съответните дебелини са 120 nm за SiO₂ и 73nm за TiO₂. На фигура 7.6 са дадени пресметнатите коефициенти на отражение $|R_p|^2$ и $|R_s|^2$ за *p*-и *s*-поляризации като функция на дължината на вълната за различни ъгли на падане. Получената зона на идеално отражение се намира между 610 и 670 nm.



<u>Фигура</u> 7.6. Коефициенти на отражение за p - u s - поляризации за оптимална полубезкрайна структура при различни ъгли на падане. Параметрите на структурата са същите като на фигура 7.5. Сивата област показва зоната на идеално отражение.

7.2.5. Оптичен отклик на крайна, неидеална структура.

Реализацията на периодична структура с безкраен брой слоеве е непостижима задача. За практически приложения е важно да се анализира случаят на краен брой подструктури. Оптичният отклик на крайна структура ще бъде различен от този на безкрайна, за това в тази точка е разгледан ефекта от крайния брой слоеве. Когато условието $|Tr(\bar{S}_0)| > 2$ за съществуване на забранена зона е изпълнено, коефициентите на отражение клонят експоненциално към единица с увеличаване броя на слоевете [112; 118]. Важно е да се намери най-малкият брой периоди, за които оптичният отклик на системата остава в допустимите граници по Ψ . Повторимостта на елипсометричната апаратура обикновено е 0.01° по Ψ и 0.02° по Δ . Необходимо и достатъчно е само да се запазят стойностите на еталона в посочените граници в желания спектрален и ъглов диапазон.

Върху стойностите на елипсометричните ъгли влияят и неизбежните отклонения на структурните параметри – дебелините и показателите на пречупване на слоевете, в процеса на нанасяне на слоевете, както и наличието на преходни слоеве на границите. Всички тези фактори влияят върху оптичния отклик на структурата.

Тук е анализирано числено влиянието на крайния брой слоеве и отклонения в структурните параметри от техните оптимални стойности. На фигура 7.7 е показана

зависимостта на елипсометричния ъгъл Ψ от ъгъла на падане за различен брой периоди за оптимизираната структура (N_I =1.46, ξ_I =0.1901 и N_2 =2.60, ξ_2 =0.1151). В резултат на проведеният числен анализ върху конкретната структура, за да бъде стойността на Ψ в посочените граници (45±0.001°), минималният брой периоди трябва да е 14.



Фигура 7.7. Зависимост на елипсометричният ъгъл *Ч* от ъгъла на падане при различен брой периоди: плътна линия – полубезкрайна структура, прекъсната линия – структура с 14 периода, линия от точки – структура с 13 периода.

Както се вижда от фигура 7.7, най – голямо отклонение от идеалният случай се наблюдава при ъгли на падане около 85°. По-малък брой периоди ще е необходим в случаите когато работният диапазон е под 85°. Този минимален брой периоди се отнася за структурата с оптимизирани параметри, без да са взети предвид отклонения в тях.

Числено е анализирано и влиянието на равномерно разпределени грешки в показателите на пречупване и дебелините на слоевете в структура с 14 периода. На фигура 7.8 е представено семейство от криви с внесени 2% случайни грешки в дебелините (7.8a) и 1% в показателите на пречупване (7.8b). Плътните криви отговарят на основната оптимизирана система с 14 периода. След отчитането на основните фактори, които биха внесли отклонения в стойностите на елипсометричния Ψ ъгъл от посочените граници (45±0.001°), се оказва че 14 периода не са достатъчни. Допълнителният анализ показва, че минималният брой периоди, които са необходими е 15.



Фигура 7.8. Зависимост на елипсометричният ъгъл *У* от ъгъла на падане при внесени 2% отклонения в дебелините на слоевете и 1% в показателите им на пречупване. Плътните черни криви отговарят на оптималната структура.

7.2.6. Практическа реализация на елипсометричен еталон.

След направеният теоретичен анализ, многослойната структура е реализирана и на практика [102]. За практическата реализация на елипсомеричния еталон са избрани материалите SiO₂ и TiO₂, комбинацията от които вече е използвана успешно за получаване на структура с идеално отражение [120]. Тяхното получаване под формата на тънки слоеве е добре отработен процес [121], но оптичните им свойства, особено на слоевете от TiO₂, силно зависят от метода и условията на получаване, като например от изходния материал, температура на подложката, скорост на изпарение и др. [122-126]. В зависимост от тези фактори показателят на пречупване може да варира от 2.09 до 2.62 (при 550 nm) [126; 127].

За подложки са използвани предметни и покривни стъкла 20х20 mm с дебелини 2 mm и 0.1 mm съответно. За изходни материали са използвани TiO и SiO₂ (Merck, Германия) форма на гранули 0.8 - 2 mm. Слоевете са получени чрез електронно – лъчево изпарение с апаратура Edwards E610A. Дебелините на отлаганите слоеве е контролирана с кварцова везна. Параметрите, при които е направено изпарението са съответно: начално налягане 5×10^{-5} mbar, налягане с натичане на въздух 5×10^{-4} mbar, температура на подложката 300 °C за слоевете от SiO₂ и 400 °C за TiO, скорост на отлагане 1nm/s за SiO₂ и 0.1 nm/s за TiO. След процеса на отлагане, слоевете от TiO са отгрявани на въздух при 450 °C за 30 min.

Оптичните характеристики на получените слоеве са определени с нулева, многоъглова елипсометрия в диапазон от ъгли на падане от 50° до 70° със стъпка 5° и дължина на вълната 632.8 nm.

7.2.6.1. Получаване и параметри на единични слоеве от SiO₂ и TiO₂.

Преди отлагането на многослойната структура са получени единични слоеве с цел да се определят техните оптични параметри и да се установят режимите на изпарение, даващи слоеве с желаните характеристики. За определяне на оптичните параметри на получените слоеве е използвана нулева елипсометрия.

По описаната по-горе процедура са получени прозрачни слоеве от SiO₂ с параметри близки до тези, посочени в литературата [78] – показател на пречупване 1.46. За разлика от тях в слоевете от TiO₂ се наблюдава поглъщане, което може да се дължи на недостатъчно окисление в процеса на получаване на слоя. След допълнително отгряване на въздух са получени непоглъщащи слоеве от TiO₂. На фигура 7.9 е показан такъв слой преди (а) и след (b) отгряване. Разликата в поглъщането може да се определи дори и визуално.



<u>Фигура</u> 7.9. Единичен слой от TiO_2 , получен чрез електронно – лъчево изпарение преди (a) и след (b) отгряване.

Слоевете са изследвани с нулева елипсометрия при различни ъгли на падане (50°, 55°, 60°, 65° и 70°) и фиксирана дължина на вълната 632.8 nm. От анализа на елипсометричните данни за показателят на пречупване на слоевете от TiO_2 преди отгряване е получена стойност $N_1=2.24-0.20i$, а след отгряване $N_1=2.53$. Суровите данни заедно с пресметнатите теоретични криви за отгрят и неотгрят слой при различни ъгли на падане са показани на фигура 7.10. Вижда се добро съвпадение между пресметнатите и измерени стойности. Грешката в определянето на тези стойности е под 1% за реалната част на показателя на пречупване и около 5% за имагинерната му част. Наблюдавана е

известна промяна в дебелината на слоя след отгряването. От 61 nm след изпарението, тя намалява с около 10 % при отгряване, което може да се обясни с уплътняване на слоя при загряване в резултат на преход от аморфно към кристално състояние и е наблюдавано и от други автори [128].



<u>Фигура 7.10</u>. Пресметнати и измерени стойности на елипсометричните ъгли Ψ и Δ за неотгрят и отгрят слой от TiO₂ при различни ъгли на падане. Пресметнати стойности: прекъсната крива – неотгрят слой, непрекъсната крива – отгрят слой; експериментални данни: ▲ – неотгрят слой, ● – отгрят слой.

7.2.6.2.Получаване и параметри на многослойни структури.

След като са установени режимите на получаване на слоевете SiO_2 и TiO_2 и са фиксирани показателите им на пречупване, следва да се определят съответните дебелини по описаната минимизационна процедура. Получените стойности за безразмерни дебелини са 0.104 и 0.213 за TiO_2 и SiO_2 съответно. Зоната на идеално отражение е центрирана около 520 nm, което съответства на максималната чувствителност в спектралния диапазон на използвания за експериментите елипсометър, тогава съответните дебелини са 54 nm и 111 nm за материалите с висок и нисък показател на пречупване. Диапазона на идеално отражение лесно може да се измести чрез прескалиране на дебелините.

След направеният анализ са отложени многослойни структури редувайки материалите SiO₂ и TiO₂. Слоевете са получавани по двойки (SiO₂/TiO₂) като след всяко изпарение структурата е изваждана от изпарителя и отгрявана на въздух. Крайната

структура, състояща се от 27 слоя е показана на фигура 7.11. На снимката, направена с електронен микроскоп (Hitachi S570 [129]) е даден напречен разрез на многослойната структура. Схематично е показано и идеалното разположение на слоевете в предварително зададената структура.



Фигура 7.11. Електронно — микроскопска снимка на напречен разрез на многослойна структура SiO₂/TiO₂, състояща се от 27 слоя. Схематично е показано разположението на слоевете в предварително зададената структура.

Оптичният отклик на многослойната структура е изследван със спектроскопична елипсометрия в диапазона 410 – 700 nm при ъгли на падане от 50° до 80° със стъпка 10° (фигура 7.12). Има добро съвпадение между пресметнатите (непрекъснатите криви) и измерените (криви от точки) стойности на Ψ в диапазона на идеално отражение и ъгли на падане до 70°. Сивата област показва експериментално наблюдаваната зона на идеално отражение, която лежи между 470 nm и 550 nm. Отклоненията в Ψ от стойността 45° при големи ъгли (80°) могат да се дължат на малки отклонения в дебелините и/или показателите на пречупване. Това се потвърждава и от поведението на Ψ извън зоната, където теоретично се предполага да има силни осцилации, но най-вероятно се осредняват в площта на петното.

На фигура 7.13 е показан енергетичният коефициент на пропускане при нормално падане като функция от дължината на вълната. Спектърът е получен с двоен спектрометър Specord UV-VIS в диапазона 330 – 820 nm. Зоната на идеално отражение е разположена между 530 nm и 630 nm. Както се и очаква тя се отмества към по-големите дължини на вълната при по-малки ъгли на падане.



Фигура 7.12. Пресметнати (плътни криви) и измерени (криви от точки) стойности на елипсометричния ъгъл *Ч* като функция на дължината на вълната при различни ъгли на падане от 50° до 80°. Сивата област показва експериментално получената зона на идеално отражение.



<u>Фигура 7.13.</u> Пропускане на многослойна структура SiO₂/TiO₂, състояща се от 27 слоя при нормално падане.

7.2.7. Изводи.

За приложение като елипсометричен еталон е предложена нова, едномерно – периодична структура, притежаваща идеално отражение (ODR). Тъй като енергртичните коефициенти на отражение за двете фундаментални *p*- и *s*- поляризации за такава

структура са равни на единица, то елипсометричният ъгъл Ψ е точно 45 ° в широк спектрален и ъглов диапазон. Структурата е изследвана както теоретично така и експериментално. За материали са подбрани SiO₂ и TiO₂, които притежават голям контраст в показателите си на пречупване, което позволява еталона да бъде приложим в максимално широк спектрален диапазон. Структурата е оптимизирана и по дебелина. Анализирано е отклонението на реалната структура от идеалната и са определени максимално допустимите отклонения на параметрите, като вариациите в показателите на пречупване не бива да надвишават 1%, а тези в дебелините 2%. Минималният брой периоди на структурата, при който стойностите на параметъра Ψ не се отклоняват повече от 0.01° е 14.

Преди практическата реализация на многослойната структура чрез електронно – лъчево изпарение са получени единични слоеве от материалите за да се оптимизират техните параметри. Стойностите на получените показатели на пречупване са 1.46 и 2.53 за SiO₂ и TiO₂ съответно. Получена е многослойна структура, състояща се от 27 слоя от редуващи се SiO₂ и TiO₂. Зоната на идеално отражение е разположена около 530 nm, където чувствителността на експерименталната установка е най-голяма. Спектралната зависимост на елипсометричния ъгъл Ψ е изследвана в диапазон от ъгли на падане 50-80°. Ширината на получената зона на идеално отражение е между 470 и 550 nm. Има известно отклонение от стойността 45 ° в параметъра Ψ при големи ъгли (80°), което може да се дължи на малки отклонения на дебелините и/или показателите на пречупване от пресметнатите стойности.

Предложената структура предлага реалната възможност да бъде използвана като елипсометричен еталон. Намаляването на неопределеностите в дебелините и показателите на пречупване по време на производственият процес може да подобри още повече свойствата й.

7.3. Проследяване кинетика на процеси в реално време.

Друго приложение на разгледаните в глава 5 и 6 решения на обратната елипсометрична задача, проследяване в реално време на промяната на дебелината на слой, получен по метода на центрофугирането [130].

Методът на центрофугирането (spin coating) е типичен пример за процес, които може да се проследи елипсометрично в реално време. Той се състои в получаване на

тънки слоеве върху бързо въртящ се диск. Изходния материал обикновено е разтвор, едната компонента на който е силно летлива и се изпарява по време на въртенето, оставяйки тънък, хомогенен слой от разтвореното вещество. В началото на процеса доминира баланса между центробежната и вискозна сили и изпарението може да се пренебрегне. Този етап е описан най-напред от Емсли [131]. При предположението за безкрайна, въртяща се равнина и Нютонов флуид, изтъняването на слоя зависи само от три параметъра: началната дебелина h_0 , вискозитета на течността v и скоростта на въртене ω .

$$h = \frac{h_0}{\sqrt{1 + \frac{4\omega^2 h_0^2 t}{3\nu}}}.$$
 (7.38)

За дълговременно приближение, началната дебелина не оказва влияние върху процеса и дебелината е обратнопропорционална на корен квадратен от времето, което означава че скоростта на изтъняване намалява с времето.

$$h = \frac{\sqrt{3\nu}}{2\omega} \frac{1}{\sqrt{t}}.$$
(7.39)

Когато изпарението доминира, крайната дебелина се дава от

$$h_f = c_0 \left[\frac{3ve}{2\omega^2 (1 - c_0)} \right]^{1/3}, \tag{7.40}$$

където с₀ е началната концентрация на разтвора, а е скоростта на изпарение [132].

7.3.1. Експериментална установка.

За да се демонстрират възможностите на елипсометрията е разработена специална установка с достатъчни малки размери, за да е съвместима с елипсометричната апаратура. Тя се състои от въртящ се диск с компютърно контролируема скорост (500 – 9000 грm) и вакуумно засмукване за фиксиране на образеца по време на въртенето (фигура 7.14). Системата позволява включване на стробоскопично осветление за видеозапис на процеса, което разширява възможностите й за стробоскопична визуализираща елипсометрия. По тази причина контролният модул на установката осигурява необходимият синхронизиращ сигнал за управление на стробоскопичното осветление.



<u>Фигура 7.14.</u> Схема на установката за центрофугиране. Подложката се задържа посредством вакуумно засмукване. Скоростта на въртене е компютърно контролируема и може да се изменя в диапазона 500 грт – 9000 грт.

7.3.2. Получаване и изследване на тънки слоеве по метода на центрофугирането.

Елипсометричните измервания са направени при ъгъл на падане 65° с източник HeNe лазер (дължина на вълната 632.8 nm). Лазерното петно е позиционирано в центъра на въртящата се подложка и цялата установка е юстирана много внимателно, за да се насочи отразеният лъч по детектиращото рамо на елипсометъра. Допълнително нулево четиризонно измерване е направено на неподвижна подложка. По време на процеса на центрофугиране данните (елипсометричните ъгли Ψ и Δ) са снемани 11 пъти в секунда.

Експериментите са направени с трансформаторно масло, отложено на силициева подложка при 900 грт. Изборът му се определя от факта, че в процеса на получаване на слой той не се изпарява и теорията лесно може да бъде проверена. Вискозитета на маслото бе измерен предварително с вискозиметър на Убелоде и бе получена стойност от 22 cSt. Дебелината на слоя SiO_2 (3.5 nm) на повърхността на подложката също е определена от отделно нулево елипсометрично измерване при различни ъгли на падане. Схема на изследваната структура е показана на фигура 7.15.

Външна среда	No.
Маслен слой	N 1, d 1
SiO ₂	N_2, d_2
Si подложка	N

<u>Фигура 7.15.</u> Схема на изследваната двуслойна структура. Масленият слой е отложен върху силициева подложка с естествен оксиден слой.



<u>Фигура 7.16.</u> Зависимост елипсометричните ъгли $\Psi(a)$ и $\Delta(b)$ от времето при скорост на въртене 900 грт и вискозитет 22 cSt.

Експериментално измерените стойности на елипсометричните ъгли Ψ и Δ като функция на времето са показани на фигура 7.16. Ясно се виждат осцилациите на величините Ψ (7.16а) и Δ (7.16b) по време на процеса. Интервалът между две еквивалентни точки, който отговаря на изменение с един период по дебелина, нараства с времето. Това показва, че процесът на изтъняване на слоя е по-интензивен в началото и се забавя с времето, както следва да се очаква от (7.39). Периодичността на процеса на центрофугиране се вижда по-добре на $\Delta \Psi$ диаграма на експерименталните данни – фигура 7.17. Промяната на дебелината води до движение на ($\Delta \Psi$) точка по затворен контур, минавайки през еднакви стойности с промяна на един период по дебелина. От тези експериментални данни на базата на полученото в глава 5 полиномиално решение е определен показателят на пречупване на масления слой. Получената стойност е 1.48. От елипсометричните данни може също да се определи и промяната на дебелината на слоя с времето. Резултатите показват много добро съвпадение между експериментално
определените стойности и тези, които дава уравнение (7.37), за изтъняването на слоя – фигура 7.18 (а). При пресмятането на теоретичната крива е използван само едни свободен параметър (началната дебелина на слоя – h_0), другите два (вискозитет и скорост на въртене) се смятат за известни. На фигура 7.18 (b) същите данни са начертани като функция на обратен квадратен корен от времето.



<u>Фигура 7.17.</u> Зависимост елипсометричният ъгъл Δ от Ψ времето при скорост на въртене 900 грт и вискозитет 22 cSt.



Фигура 7.18. Промяна на дебелината на слоя като функция от времето (a) и обратен корен квадратен от времето (b). Точки – експериментални данни, плътна крива – теория. Начална дебелина 10.34 µm, скорост на въртене 900 грт, вискозитет 22 cSt.

Дълговременното приближение дава линейна зависимост между дебелината на слоя и обратния квадратен корен от времето (7.39). Крайната дебелина на слоя е определена около 1 микрон. Въпреки че се наблюдава много добро съвпадение с теорията, използвайки тази моделна течност, други експерименти с вода, етиленгликол и глицерин показаха, че за получаване на непрекъснат и хомогенен слой без дефекти на повърхността, мокренето на подложката е много важен фактор. Това е необходимо условие за формиране на добра структура и се нуждае от по-детайлно изследване.

7.3.3. Изводи.

Полученото в глава 5 полиномиално решение на обратната елипсометрична задача е приложено успешно при проследяване в реално време на промяната на дебелината на слой, получен по метода на центрофугирането. За нуждите на експеримента е разработена установка за центрофугиране, съвместима с елипсометричната апаратура, която позволява контролируема скорост (500 – 9000 грm) на въртенето и вакуумно засмукване за фиксиране на образеца. Възможностите на елипсометъра позволяват бързо заснемане на процеса с до 11 точки/s. Установката е тествана върху трансформаторно масло и получените резултати са сравнени с теорията. Получено е много добро съвпадение за промяната на дебелината с времето на експерименталните и пресметнатите данни. Крайната дебелина с определена около 1 µm.

7.4. Оптични свойства на структури със силно-развита повърхност.

Металните наноструктури привличат все по-голям интерес заради уникалните си физични и химични свойства. Редица химични метод са разработени за получаването сребърни наноструктури с контролирана форма и размер, включително кубове [133], пръчици и нишки [134; 135], колани [136], призми [137], листовидни [138; 139] и дендритни [136; 140] структури.

Поради сравнително лесният начин за синтезиране, способността им да покриват големи области от повърхността и голямото отношение на площта към обема, тези структури са потенциални кандидати за редица интересни и нови приложения като газови сензори (например H₂S [141; 142]), гигантско Раманово разсейване [143; 144], катализа и др.

Поради своята селективна чувствителност, среброто е един подходящ материал за сензор на малки количества от H_2S . При взаимодействие, на повърхността му се формира слой от Ag_2S , който променя оптичните й свойства. От изменението на дебелината на новоформирания слой може да се съди за получената доза. За детекция на тази промяна може да се използва елипсометричния метод [141; 142]. Чувствителността рязко би се повишила, ако се увеличи ефективната площ на сензора.

Целта в тази глава е да се направят предварителни експерименти за получаване на структури с голямо отношение площ/обем, което би позволило да се използват за сензори на H₂S чрез оптична (елипсометрична) или електрическа детекция на дозата. Както бе споменато гигантското Раманово разсейване е обещаващ метод за детекция на малки концентрации (молекули) от веществото Тук са направени и експерименти по Раманово разсейване от тези структури и са получените предварителни резултати.

По-долу се разглежда получаването на такива повърхности като първа стъпка, и втора стъпка контролирано нанасяне по повърхността на произволен рисунък от такива структури с метода на електронно – лъчева литография (ЕЛЛ), описан в глава 8. Накрая са дадени и първите експериментални резултати по Раманово разсейване.

Наскоро бе показано, че сребърни структури с формата на рози, изградени от тънки листа с дебелина около 20 nm и ширина до няколко микрона, могат да се получат от стандартна сребърно – огледална реакция [145; 146]. Използвайки тази реакция в комбинация с ЕЛЛ тези структури са подредени в произволни 2D шарки върху алуминиева подложка [147], след което са използвани в експериментите по гигантско Раманово разсейване.

7.4.1. Подготовка на подложките.

Подложките са подготвени по описаната в точка 8.2 процедура (ЕЛЛ) за формиране на рисунък на повърхността. Върху покривни стъкла 20х20 mm е изпарен слой от Al чрез електронно лъчево изпарение (Edwards E610A) при температура на подложките 200 °C, скорост на изпарение 10 Å/s и налягане $5x10^{-5}$ mbar. Дебелината на слоевете Al (200 nm) е измерена в процеса на изпарение с кварцова везна.

Слой от позитивен полимерен резист – поли (метил метакрилат) (2 wt % PMMA в анизол) е отложен върху алуминиевото покритие чрез метода на центрофугирането (3000 грт за 30 s). След това образците са отгрети за 5 min при 180 °C.

Шарките по повърхността са направени с описаните вече апаратура за електронно – лъчева литография. Експозицията е при точкова доза 500 fC и ускоряващо напрежение от 18 kV. Рисунките са проявени в разтвор 1:3 MIBK:IPA за 70 s, престояли в IPA за 30 s и изплакнати с дестилирана вода.

7.4.2. Получаване на структурите.

За получаване на сребърните структури е използвана стандартна сребърно – огледална реакция. Тя се състои в следната процедура: 2.5 ml амоняк (1.1 mol/l) се добавя към 10 ml воден разтвор на сребърен нитрат (0.12 mol/l), така че утайката AgOH/Ag₂O е на границата да изчезне, разтворът на Ag(NH₃)₂OH се смесва след това с воден разтвор на глюкоза (0.56 mol/l). Образуването на листовидни структури се наблюдава, ако има агенти, които забавят растежа на сребърните кристали по някое направление (в случая <111>). Такива вещества могат да са органични (например цитратни йони [148], dextran [149], СТАВ) или неорганични (алуминиев хидроксид [145]). Тук е приложена втората възможност, като за подложки са използвани покривни стъкла с отложен върху тях алуминиев слой или алуминиево фолио. Образците се поставят точно под повърхността на разтвора с активната повърхност надолу. След 60 min те са извадени от разтвора, измити с дестилирана вода и оставени да изсъхнат на въздух.

Въпреки предположенията, че потапянето на чиста алуминиева подложка в сребърно – амонячния разтвор е достатъчно условие за начало на процеса на растеж, броя на активните центрове по повърхността определя плътността на сребърните рози [145]. Грапавости на повърхността (например драскотини) също могат да са важен фактор поради локалната промяна на разпределението на електричното поле. След прилагане на сребърно – огледалната реакция към подложката от алуминиево фолио, се наблюдава увеличена плътността на структурите върху драскотините по повърхността. Други автори [146] са забелязали увеличаване броя на структурите и дори напълно различна морфология след натъркване с шкурка на медно фолио, използвано за подложка със сребърно – огледалната реакция. Трябва да се отбележи, че полученият чрез електронно – лъчево изпарение алуминиев слой е по гладък и без дефекти, отколкото повърхността на получените нано – структури, реакцията е приложена върху алуминиево фолио и изпарен върху стъкло алуминий. Всички подложки са третирани с HCl за да се премахне оксидния слой на повърхността. Морфологията на сребърните структури не показа зависимост от

вида на подложката. Примерна електронно – микроскопска снимка на сребърните структури върху Al слой (без да е правена електронно – лъчева литография върху подложката) е показана на фигура 7.19. 'Розичките' са хаотично разпределени по повърхността, оставяйки празни области помежду си – подобно на резултатите в [145]. Големият брой на активни центрове води до голям брой растящи структури, но също така и до по-бързо изтощаване на разтвора. В резултат на това се получават структури с относително малки размери (около 3 µm). В области с по-малко на брой активни центрове размерите на израсналите структури могат да достигнат до 10 µm. Тези резултати потвърждават, че слой от Al, получен чрез изпарение, може успешно да се използва като подложка в следващите експерименти с ЕЛЛ.



Фигура 7.19. Сребърни листовидни структури израснали върху гладка Al подложка (оразмерителна линия 15 µm); малка снимка – същите структури при по-голямо увеличение (оразмерителна линия 1 µm).

Различни двумерни решетки и др. от сребърни наноструктури с развита повърхност с променливи размери и форма са получени чрез ЕЛЛ и последващо ецване на слоя РММА. На фигура 7.20a са показани сребърните наноструктури, подредени в хексагонална решетка. Отделните "рози" са с сравнително еднакви по размер и сферична форма. Тяхната морфология е подобна на тази на структурите от фигура 7.19. Броя на структурите, които растат в отделна ямка в полимерния слой зависи от нейната форма и размер. В случаите, когато ямките са с диаметър под 1 µm се формира единична "розичка". Къси и тесни (под 2 µm ширина) бразди, включени в по-сложен рисунък, водят до формиране на няколко отделни структури. Броят на "розичките", разположени в

дадена позиция, може да се контролира чрез подходящ подбор на рисунъка, върху който те растат. Например рисунък с формата на звездичка води до формиране на група от 7 сферични структури (фигура 7.20b). Дълги и тесни (под 2 µm ширина) бразди в полимерният слой, водят до около 5 µm широки 'лехи' от плътно подредени наноструктури без да се различават отделни 'розички' (7.21а). Ако върху алуминиевият слой се отвори по – голяма област, то нарастващите структури се съединяват в равномерно покритие от сребърни структури (7.21b).



Фигура 7.20. Сребърни наноструктури, подредени в хексагонална решетка с параметър на решетката 20 µm и размер на единичната структура 13 µm – а); израснали върху рисунък с форма на звезда (оразмерителна линия на малката снимка – 5 µm) – b).



Фугура 7.21. Сребърни наноструктури, израснали върху различни рисунки, а) 2 µт широки бразди в слоя РММА (малка снимка – 30 µт оразмерителна линия); b) равномерно плътно покритие от сребърни нано – листа върху произволен рисунък (малка снимка – 86 µт оразмерителна линия).

Трябва да се отбележи, че на места по повърхността на образеца има структури, израснали върху необлъчен полимерен слой (например на фигура 7.21а). Това може да се дължи на малки дефекти в слоя РММА.

Някои от образците бяха третирани с горещ ацетон (70°) за 30 min след прилагане на сребърно – огледалната реакция. Процедурата премахва изцяло слоя РММА, но оставя сребърните структури на място, което предполага, че те са стабилни и израстват директно върху подложката от Al.

7.4.3. Оптични свойства

Както бе отбелязано по-горе експериментите описани в тази глава целят получаване на структури със силно развита повърхност за приложение на елипсометрията за детекция на малки концентрации. Оказа се, че повърхността на получените образци е силно разсейва и елипсометричното измерване е затруднено. Предвидени са експерименти за увеличаване на отражателната способност на повърхността на структурите и извършване на заплануваните елипсометрични изследвания. Тук са дадени само предварителните резултати от Раманово разсейване.

Експериментите по Раманово разсейване са направени с пиридин на установка за микро Раман – Micro-Raman Dilor XY с възбуждаща дължина на вълната 532 nm. Спектрите са снети при различни подложки: един контролен на пиридин върху чиста стъклена подложка, един върху слой Al без сребърни наноструктури (област A) и два върху различни "розички" (В и С) – фигура 7.22.



<u>Фигура</u> 7.22. Области на повърхността на образеца, от които са снети Рамановите спектри. Област А – слой от Al, отделни розички (B и C)

На фигура 7.23 са дадени снетите Раманови спектри от различните области на подложката. Линиите на пиридина се наблюдават при 990 cm⁻¹ и 1030 cm⁻¹, което съвпада с литературни данни [150]. Интензитета на линиите върху стъкло и алуминиева подложка са почти в рамките на шума, докато върху листовидните структури усилването е около 10 пъти. Тези предварителни резултати показват потенциалната приложимост на тази повърхност за стимулиране на гигантското Раманово разсейване и в съчетание с възможността за контролираното им нанасяне в произволен рисунък на повърхността са обещаващи в приложения като биочипове и сензорни матрици.



<u>Фигура 7.23.</u> Спектри на Раманово разсейване на пиридин върху различни подложки.

7.4.4. Изводи.

Направени са начални експерименти на Раманово разсейване на пиридин върху подложки, състоящи се от сребърни листовидни наноструктури със силноразвита повърхност. За получаване на структурите е използвана стандартна сребърно – огледална реакция върху алуминиева подложка. В комбинация с електронно – лъчева литография структурите са разположени в произволни позиции на повърхността. Експериментите по Раманово разсейване показват усилване на сигнала на пиридина с около един порядък върху сребърните листа. В съчетание с възможността за контролираното им нанасяне в произволен рисунък на повърхността са обещаващи в приложения като биочипове и сензорни матрици.

8. Осъвременяване на експерименталните методи.

За изпълнение на поставените в настоящата дисертация задачи, бе необходимо да се модернизират и допълнят използваните в експерименталната част методи. В тази глава са представени направените разработки, свързани с осъвременяване на експерименталните методи.

8.1. Разширяване на спектралния диапазон на нулев елипсометър тип PCSrotA-A.

Елипсометричните експерименти, описани в глава 7 са направени с с многоъглов (диапазон 45° – 90°), нулев елипсометър – тип PCSrotA-A. Базовата конфигурация е с лазерен източник на светлина с фиксирана дължина на вълната (He–Ne: 632.8 nm) – фигура 8.1. С предишна разработка в лабораторията възможностите на апаратурата са разширени до работа във фотометричен режим [63], което позволява проследяване кинетика на процеси (до 10 точки/сек), например нарастване на слой [141], адсорбция върху течна повърхност [60] и др. Превключването между двата режима на работа – нулев и фотометричен е максимално улеснено.

Целта бе да се допълни елипсометъра до спектрален като се запазят и предишните му възможности – работа с лазерен източник при една дължина на вълната [92]. За източник на монохроматична светлина е използван призмов монохроматор Spektromom 195D със спектрален диапазон 200 – 1100 nm. От двете възможни конфигурации – монохроматора да се постави преди поляризационните елементи или точно пред детектора, бе избрана първата. Това има някои съществени предимства. Светлината, падаща върху образеца е монохроматична и с много по-малък интензитет отколкото осветление, съдържащо целия спектър. Това предпазва образеца и оптичните елементи от нагряване и евентуална фотолуминесценция на пробата. Хроматичните аберации, свързани с допълнителните оптични елементи за манипулация на лъча също се отстраняват по-лесно.

115



Фигура 8.1. Схема на елипсометър тип PCSrotA-A.

Тъй като двете рамена на елипсометъра са подвижни, то е трудно да се закрепи монохроматора директно за някое от тях. Един подходящ начин на връзка е оптично влакно. Обикновено сечението на изхода на монохраматора не съвпада по форма и размер с това на оптичното влакно, което налага използването на допълнителни оптични елементи за стесняване на светлинния лъч и неговото колимиране с минимални загуби. Същият проблем стои и при подвеждането на светлината в рамото на елипсометъра. От страната на монохроматора едно решение е чрез използване на т. нар. "фокон" – фокусиращ оптичен елемент с форма на пресечен конус, състоящ се от множество оптични влакна. По тесният му край съответства на диаметъра на световода (1 mm). Поради геометрията на изхода на монохроматора се налага използването на правоъгълна призма преди фокона (фигура. 8.2 а). За да се намалят оптичните загуби при куплирането на призмата с фокона и фокона с оптичното влакно е използвани имерсионно масло. Колимирането на лъча от другия край на влакното е посредством събирателна леща и огледало за подвеждане на светлината по рамото на елипсометъра (фигура 8.2 b). Този държател е подвижен, така че лесно се отстранява за да се използва лазерният източник.



Фигура 8.2. Куплиране на оптичното влакно към монохроматора (а) и рамото на елипсометъра – (b). (1 – изходен процеп на монохроматора, 2 – правоъгълна призма, 3 – фокон, 4 – оптично влакно, 5 – лазерен източник, 6 – събирателна леща, 7 - огледало, 8 – рамо на елипсометъра, 9 - поляризатор)

8.1.1. Тестване на апаратурата.

За да се определи ширината на полученият спектрален диапазон са изследвани оптичните загуби в отделни части на експерименталната установка. Интензитета на светлината е измерен в различни възли с помощта на твърдотелен Si – детектор OPT- 301 [151]. Относителното пропускане е определено на базата на известна спектрална крива на детектора (фигура 8.3 плътна крива).

Оптичните загуби в системата могат да са в резултат от геометричното куплиране между отделните части (напр. процеп на монохроматор / оптично влакно и др.) и/или вътрешни загуби в оптичните елементи (оптично влакно, поляризатори и др.). Първият тип загуби се определят от куплирането на процепа на монохроматора с оптичното влакно (около 20%), докато вторите се дължат предимно на спектралното пропускане на оптичното влакно (фигура 8.3 прекъсната крива). Спектралният диапазон се определя главно от пропускането на оптичното влакно (450 nm – 850 nm) и чувствителността на детектора (с диапазон 350 nm – 700 nm). Използваемият спектрален диапазон може да се смята 450 – 700 nm.

В последствие чрез смяна на оптичното влакно той е разширен от 400 до 700 nm. Допълнително разширяване на спектралния диапазон може да се получи и чрез смяна на детектора.



<u>Фигура 8.3.</u> Относително пропускане в различни възли на елипсометричната система. Плътна крива – чувствителност на детектора OPT-301; крива от точки - излъчване на източника; прекъсната крива – пропускане на оптичното влакно.

Апаратурата е тествана върху образец от силиций с нанесен слой от SiO₂ на повърхността му. Дебелината на оксидния слой (200 nm \pm 2 nm) е определена от отделно нулево измерване при фиксирана дължина на вълната (632.8 nm – HeNe лазер) и четири ъгъла на падане (60°, 65°, 70°, 75°). След това измерване ъгълът е фиксиран на 70° и са снети спектралните зависимости на елипсометричните ъгли Ψ и Δ в диапазона 450 – 700 nm със стъпка 10 nm. За да се пресметне оптичния отклик на трифазната система въздух /SiO₂ /Si с фиксирана дебелина на слоя от 200 nm са използвани литературни данни за оптичните константи на SiO₂ [152] и силиций [153]. На фигура 8.4 а) и 8.4 b) така пресметнатите елипсометрични ъгли Ψ и Δ са сравнени с експериментално получените.

Има добро съвпадение между експерименталните данни и пресметнатите стойности. Съвпадението между измерените и пресметнати стойности на Δ в целият спектрален диапазон е в рамките на експерименталната грешка. Малките разлики в стойностите на Ψ , които се наблюдават, най-вероятно се дължат на отклонение на реалната структура (грапавост на повърхността, преходен слой между SiO₂ и Si) от опростения трифазен модел.



<u>Фигура 8.4.</u> Зависимост на елипсометричните ъгли Ψ (a) и Δ (b) от дължината на вълната за структура въздух/SiO₂(200 nm)/Si в диапазона 450 – 700 nm. Плътна крива – пресметнати стойности с използвани литературни данни [152; 153]; точки – експериментални данни.

8.2. Система за оцифряване образа на сканиращ електронен микроскоп и електронно – лъчева литография (ЕЛЛ).

Друг метод за характеризиране, с който разполага лабораторията по елипсометрия, е сканираща електронна микроскопия. Апаратът е Hitachi S570, разполагащ само с фотографска регистрация на изображението. Това има редица недостатъци като например необходимост от оцифряване на изображението, скъпи фотографски консумативи, ограничен контрол върху параметри като скорост на сканиране, контраст и др.

Целта бе да се разработи система за получаване на цифров образ с максимално добро качество и същевременно да се допълнят възможностите на микроскопа за работа в режим на електронно – лъчева литография (ЕЛЛ).

В литературата има предложени решения за оцифряване на изображението от сканиращ електронен микроскоп (СЕМ) [154-162] и допълването му до ЕЛЛ [163; 164] някои от които са комерсиализирани [165];

В настоящата дисертация е предложена евтина система, използваща USB връзка с главния компютър и пълен контрол на позицията на електронния лъч, което дава възможност да се използва със стандартни електронни микроскопи [129]. За разлика от предишни разработки където основата на интерфейса са комерсиални системи за събиране на данни [154; 156; 157] или специализирани платки за регистрация на

изображението [158], понякога леко модифицирани за да изпълняват необходимите функции, тук е направена изцяло нова разработка.

Модулът запазва всички опции на микроскопа и позволява да се включат и някои допълнителни, например различни скорости на сканиране, синхронизация с честотата на мрежовото напрежение, избор на произволен участък от екрана. За търсене на обекти по повърхността на образеца, настройване на фокус, контраст, астигматизъм и др., се използва режима на бързо сканиране, където полето е 128х128 или 256х256 пиксела. За заснемане на изображение полето може да достигне до 4096х4096 пиксела. На фигура 8.5 е показан пример на цифрово изображение на полен (1024х1024 пиксела), получено от вторични електрони при ускоряващо напрежение 15 kV при увеличение х3000 (а) и х20 000 (b).



<u>Фигура 8.5.</u> Цифрово изображение на полен, получено от вторични електрони при ускоряващо напрежение 15 kV при увеличение x3000 (a) и x20 000 (b).

Качеството на изображението се влияе най-много от наличието на променливо магнитното поле, (създадено педимно от електрическата инсталация). То винаги води до изкривяване на изображението и загуба на разделителна способност, особено при големи увеличения. Решение на този проблем е синхронизация на честотата на сканиране с тази на мрежовото напрежение.

Ролята на синхронизацията най – ясно се вижда на остър вертикален ръб (фигура 8.6), където подобрението на качеството на изображение (разделителната способност) е

съществено. В този случай се подобрява локалната разделителна способност на изображението.



<u>Фигура 8.6.</u> Влияние на синхронизацията с честотата на мрежовото напрежение. Областта A е с изключена синхронизация.

Освен за получаване на топография на повърхността, сканиращата електронна микроскопия може да се използва и за нейното модифициране – ЕЛЛ. Дозата на облъчване с електронният сноп се контролира чрез времето за престой в дадена точка (до 65 ms) и тока на електронния лъч. Полето на сканиране е 4096х4096 пиксела. Възможни са различни режими на сканиране: растерно, растерно с прескачане на пиксели по линията и през няколко линии; въвеждане на произволен рисунък, зададен в монохроматичен bmp формат.

На фигура 8.7 е дадено микроскопско изображение на примерен рисунък, получен с описаната апаратура за ЕЛЛ. За чувствителен към облъчване с електрони материал е използван полимер поли (метил метакрилат) (молекулно тегло ~ 996 к от Aldrich) [166; 167], разтворен в анизол (2% тегловни), нанесен на тънък слой по метода на центрофугирането при 3000 грт за 60 s върху покривно стъкло и отгряван при 180 °C за 2 min. Дебелината на полимерният слой след отгряване е 105 nm, определена елипсометрично. За да се избегне зареждане на повърхността на образеца, преди нанасяне на полимера върху подложката е изпарен слой от 200 nm хром чрез електронно – лъчево изпарение (Edwards E610A). Точковата доза е 40 fC при ускоряващо напрежение от 20 kV. Облъчената област е 480х480 µm. Рисунъкът е проявен в разтвор 1:3 метил изобутил

кетон : изопропилов алкохол (MIBK:IPA) за 140 s в ултразвукова вана, потопен за 30 s в IPA и изплакнат с дейонизирана вода. Изображението се състои от ями с диаметър 600 nm, подредени в квадратна решетка с период 1.25 µm. Очертаната област на фигура 8.7 a) е показан на по – голямо увеличение (фигура 8.7 b).



Фигура 8.7. Снимки от оптичен микроскоп на примерен рисунък, получен с ЕБЛ. Полимера е облъчен с точкова доза 40 fC при ускоряващо напрежение от 20 kV. Оразмерителната линия е 30 µm (a) и 5 µm (b).

8.3. Резултати и изводи.

Възможностите на елипсометър тип PCSrotA-A, работещ при една дължина на вълната са разширен за работа в спектроскопичен режим. Оценени са оптичните загуби в различни възли на експерименталната установка и е определен работният спектрален диапазон (400 nm – 700 nm). Постигнатият е спектрален диапазон се ограничава предимно от пропускането на използваното оптично влакно (400 – 850 nm) и чувствителността на детектора (350 – 700 nm). Апаратурата е тествана върху еднослойна система SiO₂ (200±2 nm) /Si. Получените експериментални резултати за елипсометричните ъгли Ψ и Δ показват добро съвпадение с пресметнатите стойности използвайки литературни данни.

В резултат на извършеното осъвременяване на апаратурата е възможно определяне на спектралният оптичен отклик на изследваните структури, описани в следващите глави на дисертацията.

За допълнително охарактеризиране на образците е разработен модул за оцифряване на образа от сканиращ електронен микроскоп Hitachi S570. Той позволява различни режими на сканиране – бързо сканиране за търсене на обект на повърхността (поле 128х128 пиксела) и бавно сканиране за заснемане на изображение (поле до 4096х4096 пиксела). Честотата на сканиране е синхронизирана с тази на мрежовото напрежение, за да се намали негативното влияние на върху разделителната способност и качеството на изображението.

Възможностите на електронния микроскоп позволяват и модификация на повърхността – електронно-лъчева литография. Дозата на облъчване се задава чрез времето за престой в дадена точка (до 65 ms). Има различни режими на сканиране: растерно, растерно като се прескачат пиксели по линията и през няколко линии; въвеждане на произволен рисунък, зададен в монохроматичен bmp формат.

Заключение

При изпълнение на поставените в дисертацията задачи са постигнати следните резултати:

1. Намерено е ново полиномиално решение на обратната елипсометрична задача за параметрите на прозрачен слой, разположен върху произволна подложка. Полученото решение във вид на полином от 5-та степен за диелектричната проницаемост на слоя е приложено успешно за определяне на оптичните параметри на слой и в някои специални случаи (над критичния ъгъл, за симетрична система, подложка с идеално отражение). Стабилността на решението е анализирана в широк диапазон от ъгли на падане.

2. Предложени са 5 различни метода, базирани на полиномиални решения на обратната елипсометрична задача за еднократни измервания за обработка на елипсометрични данни, получени от многократни измервания. Стабилността на получените решения е изследвана чрез внасяне на грешки в симулираните стойности на елипсометричните ъгли. Показано е, че едновременната обработка на данните от многократни измервания дава решения, които са значително по-стабилни от независимата интерпретация на всяко измерване по отделно. В резултат от проведения анализ е селектиран най-подходящият метод по отношение на стабилност и бързодействие.

Решенията на обратната елипсометрична задача от т. 1 и т.2 са приложени върху конкретни структури за различни елипсометрични измервания: определяне на показател на пречупване на композитен слой, изследване на оптични свойства на многослойна периодична структура с идеално отражение за елипсометричен еталон и проследяване в реално време на процес на формиране на слой.

3. Със спектроскопична елипсометрия в диапазона 450 – 700 nm са получени оптичните характеристики на нанокомпозитни материали, състоящи се от златни частици включени в диелектрични матрици са изследвани. Резултатите за дебелините на слоевете и процентно съдържание на злато в тях, получени от нулеви и спектроскопични измервания, показват добро съвпадение с данни от Ръдърфордово обратно разсейване.

4. Предложена нова, едномерно – периодична структура, притежаваща идеално отражение за приложение като елипсометричен еталон. Оптичният отклик на структурата е изследван както теоретично така и експериментално. Числено са определени минималния брой слоеве, необходими за получаване на структура с желания оптичен

отклик, както и допустимите отклонения в показателите на пречупване на материалите и дебелините на структурата. Показано е, че такава структура може успешно да се използва като елипсометричен еталон.

5. Показано е, че процеси на формиране на слой по метода на центрофугирането могат да се следят елипсометрично в реално време. Анализът на кинетичните данни дава възможност да се определи промяната на дебелината с времето. Получените резултати показват много добро съвпадение между теорията и експеримента.

6. Получени са структури със силно развита повърхност, подходящи за сензорни приложения, гигантско Раманово разсейване, катализа и др. Показано е, че с помощта на електронно – лъчевата литография тези структури могат да се подреждат в произволни петна по повърхността. В частност е показано, че такива структури усилват интензитета на Рамановото разсейване.

7. Разширен е спектралния диапазон на елипсометър с въртящ се анализатор тип PCSrotA-A в диапазона 400 – 700 nm. Новите възможности на апаратурата разширяват кръга от приложения и позволяват определяне на дисперсия на оптични константи на слоеве и композитни материали.

8. Разработен е модул за оцифряване на изображението от сканиращ електронен микроскоп Hitachi S570. Той позволява различни режими на сканиране – бързо сканиране за търсене на обект на повърхността и бавно сканиране за заснемане на изображение. Възможностите на електронния микроскоп позволяват и модификация на повърхността – електронно – лъчева литография. Различни режими на сканиране позволяват формирането на произволен рисунък на повърхността.

Литература

- [1] A.C. Hall, A century of ellipsometry. Surface Science 16 (1969) 1-13.
- [2] K. Vedam, Spectroscopic ellipsometry: a historical overview. Thin Solid Films 313-314 (1998) 1-9.
- [3] M. Schubert, Another century of ellipsometry. Annalen der Physik 15 (2006) 480-497.
- [4] H. Fujiwara, Spectroscopic ellipsometry, Principles and applications, John Wiley &Sons Ltd., West Sussex, 2007.
- [5] J.A. Woollam, B. Johs, C.M. Herzinger, J. Hilfiker, R. Synowicki, and C.L. Bungay, Overwiew of variable angle spectroscopic ellipsometry, Part I. Basic theory and typical applications. Proceeding of the 44th SPIE meeting CR72 (1999) 3-28.
- [6] J.A. Woollam, B. Johs, C.M. Herzinger, J. Hilfiker, R. Synowicki, and C.L. Bungay, Overwiew of variable angle spectroscopic ellipsometry, Part II. Advanced applications. Proceeding of the 44th SPIE meeting CR72; (1999) 29-58
- [7] J. Li, N.J. Podraza, and R.W. Collins, Real time spectroscopic ellipsometry of sputtered CdTe, CdS, and CdTe_{1-x}S_x thin films for photovoltaic applications. physica status solidi (a) 205 (2008) 901-904.
- [8] S. Dligatch, R. P.Netterfield, and B. Martin, Application of in-situ ellipsometry to the fabrication of multi-layer optical coatings with sub-nanometre accuracy. Thin Solid Films 455 -456 (2004) 376-379.
- [9] H. Arwin, Spectroscopic ellipsometry and biology: recent developments and challenges. Thin Solid Films 313-314 (1998) 764-774.
- [10] H. Arwin, Ellipsometry on thin organic layers of biological interest: characterization and applications. Thin Solid Films 377-378 (2000) 48-56.
- [11] R.M.A. Azzam, and N.M. Bashara, Ellipsometry and polarized light, North Holland, Amsterdam, 1977.
- [12] P. Bulkin, D. Daineka, D. Kouznetsov, and B. Drevillon, Deposition of optical coatings with real time control by the spectroellipsometry. Eur. Phys. J. Appl. Phys. 28 (2004) 235-242.
- [13] M. Kildemo, P. Bulkin, B. Drèvillon, and O. Hunderi, Real-time control by multiwavelength ellipsometry of plasma-deposited multilayers on glass by use of an incoherent-reflection model. Appl. Opt. 36 (1997) 6352-6359.
- [14] M. Kildemo, S. Deniau, P. Bulkin, and B. Drèvillon, Real time control of the growth of silicon alloy multilayers by multiwavelength ellipsometry. Thin Solid Films 290-291 (1996) 46-50.
- [15] H.L. Maynard, N. Layadi, and J.T.C. Lee, Plasma etching of submicron devices: in situ monitoring and control by multi-wavelength ellipsometry. Thin Solid Films 313-314 (1998) 398-405.
- [16] S.C. Russev, and D.D. Georgieva, Analytical solution of another ellipsometric inverse problem. Journal of Modern Optics 38 (1991) 1217-1222.
- [17] J. Lekner, Analytic inversion of ellipsometric data for an unsupported nonabsorbing uniform layer. J. Opt. Soc. Am. A 7 (1990) 1875.
- [18] S.C. Russev, M.I. Boyanov, J.-P. Drolet, and R.M. Leblanc, Analytical determination of the optical constants of a substrate in the presence of a covering layer by use of ellipsometric data. J. Opt. Soc. Am. A 16 (1999) 1496-1500.
- [19] J. Lekner, Inversion of reflection ellipsometric data. Appl. Opt. 33 (1994) 5159-5165.
- [20] J.-P. Drolet, S.C. Russev, M.I. Boyanov, and R.M. Leblanc, Polynomial inversion of the single transparent layer problem in ellipsometry. J. Opt. Soc. Am. A 11 (1994) 3284.

- [21] S.C. Russev, I. Mircheva, J.-P. Drolet, D. Ducharme, and R.M. Leblanc, Polynomial solution for two thicknesses of a multilayer system from a single ellipsometric measurement. J. Opt. Soc. Am. A 13 (1996) 152.
- [22] M. Born, and E. Wolf, Principled of optics, Cambridge University Press, Cambridge, 1999.
- [23] R.C. Jones, New calculus for the treatment of optical systems. I. Description and discussion of the calculus. J. Opt. Soc. Am. 31 (1941) 488.
- [24] P.S. Hauge, R.H. Muller, and C.G. Smith, Conventions and formulas for using the Mueller-Stokes calculus in ellipsometry. Surface Science 96 (1980) 81-107.
- [25] А. Джерард, and Д.М. Берч, Введение в матричную оптику, Издательство Мир, Москва, 1978.
- [26] P. Drude, The theory of optics, Dover Publications, inc., New York, 1959.
- [27] И. Лалов, Електричество, магнетизъм, оптика първото велико обединение, Университетско издателство "Св. Климент Охридски", София, 2001.
- [28] С.А. Ахмаков, and С.Ю. Никитин, Физическая оптика, Наука, Москва, 2004.
- [29] E. Hecht, Optics, Addison Wesley, San Francisco, 2002.
- [30] Z. Knittl, Optics of thin films, Wiley, New York, 1976.
- [31] S.H. Russev, New derivation of the reversibility theorem for the optics of stratified media. Journal of Modern Optics 36 (1989) 1139 - 1142.
- [32] F. Scandonne, and L. Ballerini, Théorie de la transmission et de la réflexion dans les systèmes de couches minces multiples. Nuovo Cimento 5 (1946) 81-91.
- [33] В.И. Пшеницын, М.И. Абаев, and Н.Ю. Лызлов, Эллипсометрия в физикохимических исследованиях, Химия, Ленинград, 1986.
- [34] D. Kouznetsov, A. Hofrichter, and B. Drevillon, Direct numerical inversion method for kinetic ellipsometric data. I. Presentation of the method and numerical evaluation. Applied Optics 41 (2002) 4510-4518.
- [35] S.C. Russev, G.G. Tsutsumanova, and J.P. Drolet, Exact polynomial inversion for top transparent layer parameters on an arbitrary substrate in ellipsometry. Journal of Physics: Condensed Matter (2008) 285225.
- [36] G.E. Forsythe, M.A. Malcolm, and C.B. Moler, Computer Methods for Mathematical Computations, Prentice-Hall, inc., New Jersey, 1977.
- [37] С. Стоянов, Методи и алгоритми за оптимизация, Техника, София, 1990.
- [38] <u>http://www.mathworks.com</u>.
- [39] F.L. McCrackin, E. Passaglia, R. Stromberg, and H.L. Steniberg, Measurement of the thickness and refractive index of very thin films and the optical properties of surfaces by ellipsometry. J. Res. Nat. Bur. Std. 67A (1963) 363-377.
- [40] Y. Zhaoxian, and M. Dang, Generalized simulated annealing algorithm applied in the ellipsometric inversion problem. Thin Solid Films 425 (2003) 108-112.
- [41] G.H. Park, Y.H. Pao, K.G. Eyink, S.R. Leclair, and M.S. Soclof, Neural-net based optical ellipsometry for monitoring growth of semiconductor films. Annual Review in Automatic Programming 19 (1994) 123-128.
- [42] Y.A. Zaghloul, and A.R.M. Zaghloul, Single-angle-of-incidence ellipsometry. Appl. Opt. 47 (2008) 4579-4588.
- [43] G.E. Jellison, Data analysis for spectroscopic ellipsometry. Thin Solid Films 234 (1993) 416-422.
- [44] G.E. Jellison, Spectroscopic ellipsometry data analysis: measured versus calculated quantities. Thin Solid Films 313-314 (1998) 33-39.
- [45] T.E. Jenkins, Multiple-angle-of-incidence ellipsometry. Journal of Physics D: Applied Physics 32 (1999) R45-R56.

- [46] Spectroscopic Ellipsometry, Proceesings of 1st International Conference on Spectroscopic Ellipsometry. Thin Solid Films 233-234 (1993).
- [47] M. Landgren, and B. Joensson, Determination of the optical properties of silicon/silica surfaces by means of ellipsometry, using different ambient media. J. Phys. Chem. 97 (1993) 1656-1660.
- [48] F.K. Urban, and D. Barton, Sensitivity of variable angle spectroscopic ellipsometry to isotropic thin film properties. 308-309 (1997) 31-37.
- [49] A. Zuber, N. Kaiser, and J.L. Stehlé, Variable-angle spectroscopic ellipsometry for deep UV characterization of dielectric coatings. Thin Solid Films 261 (1995) 37-43.
- [50] T.E. Tiwald, D.W. Thompson, J.A. Woollam, W. Paulson, and R. Hance, Application of IR variable angle spectroscopic ellipsometry to the determination of free carrier concentration depth profiles. Thin Solid Films 313-314 (1998) 661-666.
- [51] L. Ding, T.P. Chen, Y. Liu, C.Y. Ng, and S. Fung, Optical properties of silicon nanocrystals embedded in a SiO₂ matrix. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) 72 (2005) 125419-7.
- [52] H. Tompkins, and E. Irene, Handbook of Ellipsometry, Springer, Heidelberg, 2005.
- [53] P. Petrik, Ellipsometric models for vertically inhomogeneous composite structures. Phys. Stat. Sol. (a) 205 (2008) 732-738.
- [54] J.C.M. Garnett, Colours in metal glasses and in metallic films. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Math. or Phys. Character (1896-1934) 203 (1904) 385-420.
- [55] D.A.G. Bruggeman, Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitgtskonstanten und Leitfghigkeiten der Mischkorper aus isotropen Substanzen. Annalen der Physik 416 (1935) 636-664.
- [56] D.E. Aspnes, J.B. Theeten, and F. Hottier, Investigation of effective-medium models of microscopic surface roughness by spectroscopic ellipsometry. Phys. Rev. B 20 (1979) 3292 - 3302.
- [57] X. Gao, D.W. Glenn, and J.A. Woollam, In situ ellipsometric diagnostics of multilayer thin film deposition during sputtering. Thin Solid Films 313-314 (1998) 511-515.
- [58] C. Basa, Y.Z. Hu, and E.A. Irene, In situ ellipsometry for monitoring nucleation and growth of silicon on silicon dioxide. Thin Solid Films 313-314 (1998) 424-429.
- [59] S. Lousiniana, and S. Logothetidis, In-situ and real-time protein adsorption study by Spectroscopic Ellipsometry. Thin Solid Films 516 (2008) 8002-8008.
- [60] S. Russev, T. Arguirov, and T. Gurkov, β-casein adsorption kinetics on air-water and oilwater interfaces studied by ellipsometry. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 19 (2000) 89-100.
- [61] M. Kildemo, B. Drevillon, and O. Hunderi, A direct robust feedback method for growth control of optical coatings by multiwavelength ellipsometry. Thin Solid Films 313-314 (1998) 484-489.
- [62] P.S. Hauge, Recent developments in instrumentation in ellipsometry. Surface Science 96 (1980) 108-140.
- [63] S.C. Russev, and T.V. Arguirov, Rotating analyzer--fixed analyzer ellipsometer based on null type ellipsometer. Rev. Sci. Instrum. 70 (1999) 3077-3082.
- [64] P.S. Hauge, and F.H. Dill, A rotating-compensator fourier ellipsometer. Optics Communications 14 (1975) 431-437.
- [65] J.H.W.G.d. Boer, G.M.W. Kroesen, and F.J.d. Hoog, Spectroscopic rotating compensator ellipsometry in the infrared: retarder design and measurement. Meas. Sci. Technol. 8 (1997) 484-492.

- [66] S.N. Jasperson, and S.E. Schnatterly, An Improved Method for High Reflectivity Ellipsometry Based on a New Polarization Modulation Technique. Review of Scientific Instruments 40 (1969) 761-767.
- [67] A. Canillas, E. Pascual, and B. Drйvillon, An IR phase-modulated ellipsometer using a Fourier transform spectrometer for in situ applications. Thin Solid Films 234 (1993) 318-322.
- [68] M.G. Boudreau, S.G. Wallace, G. Balcaitis, S. Murugkar, H.K. Haugen, and P. Mascher, Application of in situ ellipsometry in the fabrication of thin-film optical coatings on semiconductors. Appl Opt. 39 (2000) 1053-1058.
- [69] R.M.A. Azzam, Direct relation between fresnel's interface reflection coefficients for the parallel and perpendicular polarizations. J. Opt. Soc. Am. 69 (1979) 1007-1016.
- [70] M. Deopura, C.K. Ullal, B. Temelkuran, and Y. Fink, Dielectric omnidirectional visible reflector. Optics Letters 26 (2001) 1197-1199.
- [71] Y. Fink, J.N. Winn, S. Fan, C. Chen, J. Michel, J.D. Joannopoulos, and E.L. Thomas, A dielectric omnidirectional reflector. Science 282 (1998) 1679-1682.
- [72] J.D. Joannopoulos, R.D. Meade, and J.N. Winn, Photonic crystals: Molding the flow of light, Princeton University Press, Princeton, 1995.
- [73] P.B. Johnson, and R.W. Christy, Optical Constants of the Noble Metals. Physical Review B 6 (1972) 4370.
- [74] M. Bass, Handbook of Optics, Mc Graw Hill, New York, 1995.
- [75] Z. Lu, and D.D. Macdonald, Transient growth and thinning of the barrier oxide layer on iron measured by real-time spectroscopic ellipsometry. Electrochimica Acta 53 (2008) 7696-7702.
- [76] D. Bhattacharyya, N.K. Sahoo, S. Thakur, and N.C. Das, Spectroscopic ellipsometry of TiO₂ layers prepared by ion-assisted electron-beam evaporation. Thin Solid Films 360 (2000) 96-102.
- [77] D. Ducharme, A. Tessier, and S.C. Russev, Simultaneous Thickness and Refractive Index Determination of Monolayers Deposited on an Aqueous Subphase by Null Ellipsometry. Langmuir 17 (2001) 7529-7534.
- [78] E. Palik, Handbook of optical constants of solids, Academic Press, London, 1998.
- [79] D.J. Kim, Y.M. Yu, J.W. Lee, and Y.D. Choi, Investigation of energy band gap and optical properties of cubic CdS epilayers. Applied Surface Science 254 (2008) 7522-7526.
- [80] D.E. Aspnes, S.M. Kelso, R.A. Logan, and R. Bhat, Optical properties of Al_xGa_{1 x}As. Journal of Applied Physics 60 (1986) 754-767.
- [81] S. Boultadakis, S. Logothetidis, S. Ves, and J. Kircher, Optical properties of μc-Si:H/α-Si:H layered structures: Influence of the hydrogen bonds, crystallite size, and thickness. Journal of Applied Physics 73 (1993) 914-925.
- [82] H. Fujiwara, and M. Kondo, Effects of carrier concentration on the dielectric function of ZnO:Ga and In[sub 2]O[sub 3]:Sn studied by spectroscopic ellipsometry: Analysis of free-carrier and band-edge absorption. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) 71 (2005) 075109-10.
- [83] V. Darakchieva, Infrared generalized ellipsometry on non-polar and superlattice group-III nitride films: strain and phonon anisotropy. physica status solidi (a) 205 (2008) 905-913.
- [84] Y.M. Li, I. An, H.V. Nguyen, C.R. Wronski, and R.W. Collins, Real time spectroscopic ellipsometry determination of the evolution of amorphous semiconductor optical functions, bandgap, and microstructure. Journal of Non-Crystalline Solids 137-138 (1991) 787-790.
- [85] S. Elhadj, G. Singh, and R.F. Saraf, Optical Properties of an Immobilized DNA Monolayer from 255 to 700 nm. Langmuir 20 (2004) 5539-5543.

- [86] D.E. Gray, S.C. Case-Green, T.S. Fell, P.J. Dobson, and E.M. Southern, Ellipsometric and Interferometric Characterization of DNA Probes Immobilized on a Combinatorial Array. Langmuir 13 (1997) 2833-2842.
- [87] U. Jönsson, M. Malmqvist, and I. Ronnberg, Adsorption of immunoglobulin G, protein A, and fibronectin in the submonolayer region evaluated by a combined study of ellipsometry and radiotracer techniques. Journal of Colloid and Interface Science 103 (1985) 360-372.
- [88] P. Tengvall, I. Lundstrum, and B. Liedberg, Protein adsorption studies on model organic surfaces: an ellipsometric and infrared spectroscopic approach. Biomaterials 19 (1998) 407-422.
- [89] F. Tiberg, and M. Landgren, Characterization of thin nonionic surfactant films at the silica/water interface by means of ellipsometry. Langmuir 9 (1993) 927-932.
- [90] K.-H. Jung, J.-W. Yoon, N. Koshizaki, and Y.-S. Kwon, Fabrication and characterization of Au/SiO2 nanocomposite films grown by radio-frequency cosputtering. Current Applied Physics 8 (2008) 761-765.
- [91] G. Tsutsumanova, M.S.-. Vassileva, M. Sendova, J.C. Pivin, and S. Russev, Spectroscopic Ellipsometry of Gold Clusters Embedded in Thin Dielectric Films. in: S.A. Cetin, and I. Hikmet, (Eds.), Sixth International Conference of the Balkan Physical Union, AIP Conference Proceedings Istanbul, Turkey, 2007, pp. 803.
- [92] G. Tsustsumanova, S.K. Dimitrov, and S.C. Russev, Spectroscopic ellipsometer based on photometric PCSrotAA/null type ellipsometer. Meeting in Physics at University of Sofia 6 (2005) 27-30.
- [93] L.R. Doolittle, A semiautomatic algorithm for rutherford backscattering analysis. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 15 (1986) 227-231.
- [94] S. Link, and M.A. El-Sayed, Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals. International Reviews in Physical Chemistry 19 (2000) 409 - 453.
- [95] К. Борен, and Д. Хафмен, Поглощение и рассеяние света малыми частицами, Мир, Москва, 1986.
- [96] J.K.C. Toussaint, A.F. Abouraddy, M.T. Corbo, A.V. Sergienko, B.E.A. Saleh, M.C. Teich, D.H. Goldstein, and D.B. Chenault, Polarization-entangled twin-photon ellipsometry, Polarization Measurement, Analysis, and Applications V, SPIE, Seattle, WA, USA, 2002, pp. 157-166.
- [97] A. Sergienko, and G. Jaeger, Quantum information processing and precise optical measurement with entangled-photon pairs. Contemporary Physics 44 (2003) 341 356.
- [98] Standard Reference Material 2530 Series, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Md. 20899.
- [99] T. Yasuda, and D.E. Aspnes, Optical-standard surfaces of single-crystal silicon for calibrating ellipsometers and reflectometers. Appl. Opt. 33 (1994) 7435-7438.
- [100] S.C. Russev, J.-P. Drolet, and D. Ducharme, Standards for which the ellipsometric parameter Ψ remains insensitive to variations in the angle of incidence. Appl. Opt. 37 (1998) 5912-5922.
- [101] G. Tsutsumanova, and S. Russev, An ellipsometric Ψ standard based on omnidirectional reflector. Meeting in Physics at University of Sofia 7 (2006) 26-32.
- [102] G.G. Tsutsumanova, and S.C. Russev, Spectroscopic ellipsometry of SiO₂/TiO₂ multilayer periodic structure, suitable for Ψ standard. Phys. Stat. Sol. (c) 5 (2008) 1156-1159.

- [103] G. von Freymann, W. Koch, D.C. Meisel, M. Wegener, M. Diem, A. Garcia-Martin, S. Pereira, K. Busch, J. Schilling, R.B. Wehrspohn, and U. Gosele, Diffraction properties of two-dimensional photonic crystals. Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 614-616.
- [104] L. Botten, T. White, C. de Sterke, R. McPhedran, A. Asatryan, and T. Langtry, Photonic crystal devices modelled as grating stacks: matrix generalizations of thin film optics. Opt. Express 12 (2004) 1592-1604.
- [105] B. Temelkuran, S.D. Hart, G. Benoit, J.D. Joannopoulos, and Y. Fink, Wavelengthscalable hollow optical fibres with large photonic bandgaps for CO₂ laser transmission. Nature 420 (2002) 650-653.
- [106] T.P. White, L.C. Botten, R.C. McPhedran, and C. Martijnde Sterke, Ultracompact resonant filters in photonic crystals. Opt. Lett. 28 (2003) 2452-2454.
- [107] V. Janicki, S. Wilbrandt, O. Stenzel, D. Gabler, N. Kaiser, A. Tikhonravov, M. Trubetskov, and T. Amotchkina, Hybrid optical coating design for omnidirectional antireflection purposes. J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 7 (2005) L9-L12.
- [108] K. Busch, S. Lölkes, R. Wehrspohn, and H. Föll, Photonic crystals, Advances in design, fabrication, and characterization, Wiley-VCH Verlag GmbH &Co. KGaA, Weinheim, 2004.
- [109] I.I. Smolyaninov, C.C. Davis, J. Elliott, G.A. Wurtz, and A.V. Zayats, Super-resolution optical microscopy based on photonic crystal materials. Phys. Rev. B 72 (2005) 085442-8.
- [110] Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, Наука, Москва, 1978.
- [111] M. Marcus, and H. Minc, A survey of matrix theory and matrix inequalities, Allyn and Bacon inc., Boston, 1964.
- [112] J.M. Bendickson, J.P. Dowling, and M. Scalora, Analytic expressions for the electromagnetic mode density in finite, one-dimensional, photonic band-gap structures. Physical Review E 53 (1996) 4107-4121.
- [113] D.N. Chigrin, A.V. Lavrinenko, D.A. Yarotsky, and S.V. Gaponenko, Observation of total omnidirectional reflection from a one-dimensional dielectric lattice. Applied Physics A: Materials Science & Processing 68 (1999) 25-28.
- [114] J. Lekner, Omnidirectional reflection by multilayer dielectric mirrors. Journal of Optics A: Pure and Applied Optics 2 (2000) 349-352.
- [115] W.H. Southwell, Omnidirectional Mirror Design With Quarter-Wave Dielectric Stacks. Appl. Opt. 38 (1999) 5464-5467.
- [116] J.N. Winn, Y. Fink, S. Fan, and J.D. Joannopoulos, Omnidirectional reflection from a one-dimensional photonic crystal. Optics Letters 23 (1998) 1573-1575.
- [117] P. Yeh, A. Yariv, and C.-S. Hong, Electromagnetic propagation in periodic stratified media. I. General theory. J. Opt. Soc. Am. 67 (1977) 423-438.
- [118] T. Yonte, J.J. Monz, A. Felipe, and L. Sanchez-Soto, Optimizing omnidirectional reflection by multilayer mirrors. Journal of Optics A: Pure and Applied Optics 6 (2004) 127-131.
- [119] G. Domingo, R.S. Itoga, and C.R. Kannewurf, Fundamental Optical Absorption in SnS₂ and SnSe₂. Physical Review 143 (1966) 536.
- [120] W. Lin, G.P. Wang, and S. Zhang, Design and fabrication of omnidirectional reflectors in the visible range. Journal of Modern Optics 52 (2005) 1155 - 1160.
- [121] S.M. Edlou, A. Smajkiewicz, and G.A. Al-Jumaily, Optical properties and environmental stability of oxide coatings deposited by reactive sputtering. Appl. Opt. 32 (1993) 5601-5605.

- [122] K. Bange, C.R. Ottermann, O. Anderson, U. Jeschkowski, M. Laube, and R. Feile, Investigations of TiO₂ films deposited by different techniques. Thin Solid Films 197 (1991) 279-285.
- [123] D. Mardare, and G.I. Rusu, The influence of heat treatment on the optical properties of titanium oxide thin films. Materials Letters 56 (2002) 210-214.
- [124] K.N. Rao, Influence of deposition parameters on optical properties of TiO₂ films. Optical Engineering 41 (2002) 2357-2364.
- [125] K.N. Rao, M.A. Murthy, and S. Mohan, Optical properties of electron-beam-evaporated TiO₂ films. Thin Solid Films 176 (1989) 181-186.
- [126] H. Selhofer, E. Ritter, and R. Linsbod, Properties of titanium dioxide films prepared by reactive electron-beam evaporation from various starting materials. Appl. Opt. 41 (2002) 756-762.
- [127] H.K. Pulker, G. Paesold, and E. Ritter, Refractive indices of TiO₂ films produced by reactive evaporation of various titanium-oxygen phases. Appl. Opt. 15 (1976) 2986-2991.
- [128] V. Mikhelashvili, and G. Eisenstein, Effects of annealing conditions on optical and electrical characteristics of titanium dioxide films deposited by electron beam evaporation. Journal of Applied Physics 89 (2001) 3256-3269.
- [129] S. Russev, G. Tsutsumanova, S. Angelov, and K. Bachev, An electron beam lithography and digital image acquisition system for scanning electron microscopes. Journal of Microscopy-Oxford 226 (2007) 64-70.
- [130] G. Tsustsumanova, A. Tsonev, L. Lutov, and S. Russev, A set-up for real time study of the spin coating process. Meeting in Physics at University of Sofia 6 (2005) 22-26.
- [131] A.G. Emslie, F.T. Bonner, and L.G. Peck, Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk. Journal of Applied Physics 29 (1958) 858-862.
- [132] D. Meyerhofer, Characteristics of resist films produced by spinning. Journal of Applied Physics 49 (1978) 3993-3997.
- [133] Y. Sun, and Y. Xia, Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles. Science 298 (2002) 2176-2179.
- [134] R.J. Nikhil, G. Latha, and J.M. Catherine, Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of controllable aspect ratio. Chem. Commun. (2001) 617 - 618.
- [135] G. Zhou, M. Lü, Z. Yang, H. Zhang, Y. Zhou, S. Wang, S. Wang, and A. Zhang, Surfactant-assisted synthesis and characterization of silver nanorods and nanowires by an aqueous solution approach. Journal of Crystal Growth 289 (2006) 255-259.
- [136] T. Feng, W. Zhijun, C. Dongbo, Y. Lianzeng, C. Weili, and L. Xiaoguang, Synthesis of silver dendritic hierarchical structures and transformation into silver nanobelts through an ultrasonic process. Nanotechnology 18 (2007) 295602.
- [137] R. Jin, Y. Cao, C.A. Mirkin, K.L. Kelly, G.C. Schatz, and J.G. Zheng, Photoinduced Conversion of Silver Nanospheres to Nanoprisms. Science 294 (2001) 1901-1903.
- [138] J. Du, B. Han, Z. Liu, Y. Liu, and D.J. Kang, Control Synthesis of Silver Nanosheets, Chainlike Sheets, and Microwires via a Simple Solvent-Thermal Method. Cryst. Growth Des. 7 (2007) 900-904.
- [139] H. Imai, H. Nakamura, and T. Fukuyo, Anisotropic Growth of Silver Crystals with Ethylenediamine Tetraacetate and Formation of Planar and Stacked Wires. Cryst. Growth Des. 5 (2005) 1073-1077.
- [140] W.-T. Wu, W. Pang, G. Xu, L. Shi, Q. Zhu, Y. Wang, and F. Lu, In-situ formation of Ag flowerlike and dendritic nanostructures in aqueous solution and hydrolysis of an amphiphilic block copolymer. Nanotechnology 16 (2005) 2048-2051.

- [141] S. Russev, L. Vassilev, V. Vulchev, L. Lutov, and T. Argirov, Growth of thin Ag₂S films on silver layers: in situ ellipsometric and conductivity studies. J. Phys.: Condens. Matter 6 (1994) 6237-6244.
- [142] L. Vassilev, V. Vulchev, S. Russev, and L. Ljutov, Sensitivity of silver films to H₂S contamination: Ellipsometric and conductivity studies. Sensors and Actuators B: Chemical 28 (1995) 223-226.
- [143] H. Seki, SERS of pyridine on Ag island films prepared on a sapphire substrate. Journal of Vacuum Science and Technology 18 (1981) 633-637.
- [144] Y. Yong, X. Liangming, S. Jianlin, and N. Masayuki, Aligned silver nanorod arrays for surface-enhanced Raman scattering. Nanotechnology 17 (2006) 2670-2674.
- [145] Y. He, X. Wu, G. Lu, and G. Shi, Fabrication of two-dimensional staggered silver nanosheets on an aluminium foil. Nanotechnology (2005) 791-796.
- [146] L. Qu, and L. Dai, Novel Silver Nanostructures from Silver Mirror Reaction on Reactive Substrates. J. Phys. Chem. B 109 (2005) 13985-13990.
- [147] G. Tsutsumanova, L. Lyutov, A. Tzonev, and S. Russev, Ordering of silver flowerlike nanosheet structures on an aluminium substrate. Materials Letters 62 (2008) 3588-3590.
- [148] L. Lu, A. Kobayashi, K. Tawa, and Y. Ozaki, Silver Nanoplates with Special Shapes: Controlled Synthesis and Their Surface Plasmon Resonance and Surface-Enhanced Raman Scattering Properties. Chem. Mater. 18 (2006) 4894-4901.
- [149] J. Yang, L. Qi, D. Zhang, J. Ma, and H. Cheng, Dextran-Controlled Crystallization of Silver Microcrystals with Novel Morphologies. Cryst. Growth Des. 4 (2004) 1371-1375.
- [150] M. Fleischmann, P.J. Hendra, and A.J. McQuillan, Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. Chemical Physics Letters 26 (1974) 163-166.
- [151] Burr Brown Corp., OPT-301. Technical Specifications (1994).
- [152] I.H. Malitson, Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica. J. Opt. Soc. Am. 55 (1965) 1205-1208.
- [153] D.E. Aspnes, and A.A. Studna, Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV. Phys. Rev. B 27 (1983) 985-1009.
- [154] M.A. Dubson, and Q. Zhu, Digital images from your old scanning electron microscope. Review of Scientific Instruments 63 (1992) 4461-4462.
- [155] W.M. Ang, T. McMahon, D. Schulte, and L. Ungier, Inexpensive digital image acquisition for scanning electron microscopes. Review of Scientific Instruments 66 (1995) 1151-1153.
- [156] R.F. Egerton, and L. Wan, Low-cost image-capture system for a scanning electron microscope. Journal of Microscopy 191 (1998) 113-115.
- [157] A. Gebert, and G. Preiss, A simple method for the acquisition of high-quality digital images from analog scanning electron microscopes. Journal of Microscopy 191 (1998) 297-302.
- [158] O.H. Kapp, and S. Ruan, Data acquisition system to interface between imaging instruments and the network: Applications in electron microscopy and ultrasound. Review of Scientific Instruments 68 (1997) 3485-3489.
- [159] O.H. Kapp, D.R. Smith, G. Jendraszkiewicz, I. Gorodezky, K.-J. Kim, and A.V. Crewe, A flexible instrument control and image acquisition system for a scanning electron microscope. Journal of Microscopy 223 (2006) 140-149.
- [160] M.T. Postek, and A.E. Vladär, Digital imaging for scanning electron microscopy. Scanning 18 (1996) 1-7.
- [161] E. Oho, N. Ichise, and T. Ogashiwa, The Necessity and Utility of a Scanning Electron Microscope with 4,096 Lines. Journal of Electron Microscopy 44 (1995) 390-398.

- [162] S. Ruan, and O.H. Kapp, An image acquisition system built with a modular frame grabber for scanning electron microscopes. Review of Scientific Instruments 66 (1995) 4539-4543.
- [163] J.C. Nabity, and M.N. Wybourne, A versatile pattern generator for high-resolution electron-beam lithography. Review of Scientific Instruments 60 (1989) 27-32.
- [164] G. Pennelli, F.D. Angelo, M. Piotto, G. Barillaro, and B. Pellegrini, A low cost high resolution pattern generator for electron-beam lithography. Review of Scientific Instruments 74 (2003) 3579-3582.
- [165] <u>www.jcnabity.com</u>.
- [166] E.A. Dobisz, S.L. Brandow, R. Bass, and J. Mitterender, Effects of molecular properties on nanolithography in polymethyl methacrylate. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures 18 (2000) 107-111.
- [167] D.G. Hasko, S. Yasin, and A. Mumtaz, Influence of developer and development conditions on the behavior of high molecular weight electron beam resists, Papers from the 44th international conference on electron, ion, and photon beam technology and nanofabrication, AVS, Rancho Mirage, California, (USA), 2000, pp. 3441-3444.

Научни публикации, на които се основава дисертацията.

- I Научни статии, публикувани в реферирани списания.
 - 1. S. C. Russev, G. G. Tsutsumanova and J-P Drolet, *Exact polynomial inversion for top transparent layer parameters on an arbitrary substrate in ellipsometry*, Journal of Physics: Condensed Matter 2008, vol. **20**, 285225
 - 2. G. G. Tsutsumanova, A. N. Tzonev, S. C. Russev, *Polynomial inversion of the single transparent layer problem in ellipsometry in case of multiple measurements*, Phys. Stat. Sol. (c) 2008, vol. **5**, 5, pp. 1054-1058
 - G.G. Tsutsumanova, S. C. Russev, Spectroscopic ellipsometry of SiO₂/TiO₂ multilayer periodic structure, suitable for Ψ standard, Phys. Stat. Sol. (c) 2008, vol. 5, 5, pp. 1156-1159
 - G. G. Tsutsumanova, L. G. Lutov, A. N. Tzonev and S. C. Russev, Ordering of silver flowerlike nanosheet structures on an aluminium substrate, Materials Letters, 2008, vol. 62, 20, pp3588-3590
 - 5. S. Russev, G. Tsutsumanova, S. Angelov and K. Bachev, *An electron beam lithography and digital image acquisition system for scanning electron microscopes*, Journal of Microscopy, vol. 226, 2007, pp. 64–70

Доклади в научни конференции и школи, публикувани в пълен текст

- G. G. Tsutsumanova, A. N. Tzonev, S. C. Russev, Polynomial inversion of the single transparent layer problem in ellipsometry in case of multiple measurements, 4th International Conference on Spectroscopic Ellipsometry, June 11-15, 2007, Stockholm, Sweden (публикувана в [2])
- 2. G. G. Tsutsumanova, S. C. Russev, *Spectroscopic ellipsometry of SiO₂/TiO₂ multilayer periodic stricture, suitable for Ψ standard*, 4th International Conference on Spectroscopic Ellipsometry, June 11-15, 2007, Stockholm, Sweden (публикувана в [3])
- 3. G. Tsustsumanova, A. Tsonev, L. Lutov, S. Russev, *A set-up for real time study of the spin coating process*, Meeting in Physics at University of Sofia, vol. 6, Sofia, 2005, pp. 22-26
- 4. G. Tsustsumanova, S. K. Dimitrov, S. C. Russev, *Spectroscopic ellipsometer based on photometric PCSrotAA/null type ellipsometer*, Meeting in Physics at University of Sofia, vol. 6, Sofia, 2005, pp. 27-30
- 5. G. Tsutsumanova, S. Russev, An ellipsometric Ψ standard based on omnidirectional reflector, Meeting in Physics at University of Sofia, vol. 7, Sofia, 2006, pp. 26-32

Доклади в научни конференции и школи, публикувани в непълен текст

1. G. Tsutsumanova, M. Sensova- Vassileva, M. Sendova, J. C. Pivin and S. Russev, *Spectroscopic Ellipsometry of Gold Clusters Embedded in Thin Dielectric Films*, Sixth International Conference of the Balkan Physical Union, Istanbul, 22-26 August 2006, edited by S. A. Cetin and I. Hikmet, AIP Conference Proceedings 899, 2007, p 803

Други доклади в научни конференции и школи.

- 1. G. Tsutsumanova, K. Bachev, S. Angelov, S. Russev, *Computer beam control and digital imaging upgrade of scanning electron microscope Hitachi S570*, Meeting in Physics VII, Sofia, 2006
- II Цитати на публикациите по дисертацията.

Xue-Dong Wang, Qing-Yu Shi, Xin Wang, *New vacuum electron beam processing method based on temperature closed-loop control*, Vacuum, In Press, Corrected Proof 2008 (цитирана e I. 5)

Приложения

Приложение А.

Доказателство на равенството A+B+C=0 (уравнение 5.15).

При доказателството на равенството (5.13) A+B+C=0, е достатъчно да се разгледат коефициентите само пред четвърта, трета и втора степени на x, тъй като тези пред първа и нулева са същите както пред трета и четвърта съответно.

При заместване на (5.12) в (5.13) се получава:

$$A+B+C=$$

$$(a_{01}a_{12}^{*}-a_{01}^{*}a_{10})x^{4} + (a_{01}a_{22}^{*}-a_{01}^{*}a_{20})x^{3} + (a_{01}a_{30}^{*}-a_{01}^{*}a_{30})x^{2} + (a_{01}a_{20}^{*}-a_{01}^{*}a_{22})x + a_{01}a_{10}^{*}-a_{01}^{*}a_{12} + (a_{01}a_{11}^{*}-a_{01}^{*}a_{11})x^{4} + (a_{01}a_{21}^{*}-a_{01}^{*}a_{21})x^{3} + (a_{01}a_{31}^{*}-a_{01}^{*}a_{31})x^{2} + (a_{01}a_{21}^{*}-a_{01}^{*}a_{21})x + a_{01}a_{11}^{*}-a_{01}^{*}a_{11} + (a_{01}a_{10}^{*}-a_{01}^{*}a_{22})x^{3} + (a_{01}a_{30}^{*}-a_{01}^{*}a_{30})x^{2} + (a_{01}a_{22}^{*}-a_{01}^{*}a_{20})x + a_{01}a_{12}^{*}-a_{01}^{*}a_{10} = 0$$
(A.1)

От изразът (A.1) се вижда, че коефициентите пред отделните степени на *x* могат да се представят като:

$$x^{4}: a_{01}(a_{12}^{*} + a_{11}^{*} + a_{10}^{*}) - a_{01}^{*}(a_{10} + a_{11} + a_{12});$$

$$x^{3}: a_{01}(a_{22}^{*} + a_{21}^{*} + a_{20}^{*}) - a_{01}^{*}(a_{20} + a_{21} + a_{22});$$

$$x^{2}: a_{01}(2a_{30}^{*} + a_{31}^{*}) - a_{01}^{*}(2a_{30} + a_{31}).$$
(A.2)

Замествайки коефициентите а от (5.10) в (А.2), за изразите в скобите се получава:

$$x^{4}: 2c(A_{p} - \rho A_{s})(\rho^{*}A_{s}^{*} - A_{p}^{*}) - 2c(A_{p}^{*} - \rho^{*}A_{s}^{*})(\rho A_{s} - A_{p});$$

$$x^{3}: (A_{p} - \rho A_{s})(\rho^{*}A_{s}^{*} - A_{p}^{*}) - (A_{p}^{*} - \rho^{*}A_{s}^{*})(\rho A_{s} - A_{p});$$

$$x^{2}: 4c(A_{p} - \rho A_{s})(\rho^{*}A_{s}^{*} - A_{p}^{*}) - 4c(A_{p}^{*} - \rho^{*}A_{s}^{*})(\rho A_{s} - A_{p}), \qquad (A.3)$$

с което равенството е доказано.

Приложение В.

Намаляване на степента на симетричен полином.

Нека имаме симетричен полином от четна степен:

$$\alpha_4 x^4 + \alpha_3 x^3 + \alpha_2 x^2 + \alpha_3 x + \alpha_4 = 0.$$
 (B.1)

При $x \neq 0$ може да се запише:

$$x^{2} \left[\alpha_{4} \left(x^{2} + \frac{1}{x^{2}} \right) + \alpha_{3} \left(x + \frac{1}{x} \right) + \alpha_{2} \right] = 0.$$
 (B.2)

Използвайки субституцията:

$$w = x + 1/x,$$

$$x^{2} + \frac{1}{x^{2}} = \left(x + \frac{1}{x}\right)^{2} - 2 = w^{2} - 2,$$
(B.3)

в (А.2), полиномът в скобите се редуцира до полином от втора степен по w:

$$\alpha_4 w^2 + \alpha_3 w + \alpha_2 - 2\alpha_4 = 0.$$
 (B.4)

Тази процедура е аналогична и за полином от 6^{та} степен:

$$x^{3}\left[\alpha_{6}\left(x^{3}+\frac{1}{x^{3}}\right)+\alpha_{5}\left(x^{2}+\frac{1}{x^{2}}\right)+\alpha_{4}\left(x+\frac{1}{x}\right)+\alpha_{3}\right]=0.$$
 (B.5)

С помощта на уравненията от (А.3) и

$$x^{3} + \frac{1}{x^{3}} = \left(x + \frac{1}{x}\right)^{3} - 3\left(x + \frac{1}{x}\right) = w^{3} - 3w,$$
(B.6)

крайният вид на полинома (В.5), изразен с новата променлива w е:

$$\alpha_6 x^3 + \alpha_5 w^2 + (\alpha_4 - 3\alpha_6)w + \alpha_3 - 2\alpha_5 = 0.$$
 (B.7)

139

Приложение С.

SCILAB компютърна програма определяне на диелектричната проницаемост и дебелината на слой върху произволна подложка, базирана на полиномиално решение.

function [n,d,eps]=top5_iop(PSI,DELTA,n0,N_under,d_under,fi,wln)

// The program finds the refractive index and thickness for top layer on an arbitrary //(multilayer) system from the roots of a 5th degree polynomial according to the //derivation in the paper: 'Exact Polynomial Inversion for Top Transparent Layer //Parameters on an Arbitrary Substrate in Ellipsometry' with authors S. C. Russev, G. G. //Tsutsumanova and J.-P. Drolet, // Journal of Physics: Condensed Matter 2008, vol. 20, pp. 285225.

- //
- // input parameters:

// - PSI and DELTA - the measured ellipsometric angles [deg];

// - n0 - (real) refractive index of the ambient;

// - N_under - vector of refractive indexes (generally complex) of the underlying system;

// - d_under - vector of thicknesses. Put 0 for the thickness of the last phase.

// - fi - Angle of incidence [deg]

// - wln - Wavelength, units are the same as used for the thicknesses.

//

// output parameters

// - n, d, eps - vectors of the five solutions for the refractive index, the thickness and the
//dielectric constant of the top layer

//-----

//The program can be used also in Matlab by replacing the symbol for the comment '//'
with '%', and the definition of the internal variables '%pi' and '%i' with 'pi' and 'i'
//
// Example usage of the program (Values are for the system used in the paper)

```
// Example usage of the program (Values are for the system used in the paper)
// PSI= 42.0793;
```

```
// DELTA=79.0312;
```

```
// DELTA=/9
// n0=1:
```

```
// N under=[0.06-4.15*%i 1.52];
```

```
// d under=[200];
```

// d_under-// fi=70:

// m = 70, // wln=632.8;

// getf('C:/Program Files/scilab-4.1.2/bin/top5_iop.sci');

// (Replace with: getf('your full path name/top5_iop.sci') - the exact location of your file)

// [n,d,eps]=top5 iop(PSI,DELTA,n0,N under,d under,fi,wln)

fi=fi*%pi/180;

PSI=PSI*%pi/180;

DELTA=DELTA*%pi/180;

Ro=tan(PSI)*exp(DELTA*%i);

c=cos(2*fi); //=======

// computes the Ap and As - the complex-amplitude reflection coefficients for p- and s-

```
// polarization respectively for the underlying system according to the ambient;
N=[n0 N under]; // vector of the refractive indexes
d=[0 d under]; // vector of the thicknesses; put 0 for the ambient
m=max(size(N));
cf=sqrt(1-(N(1)*sin(fi))^2*N.^(-2)); // computes n1*cos(fi1)
for k=1:m// chooses the correct (physical) value of cf
if imag(cf(k)) > 0
cf(k)=cf(k)';
end:
end:
Df=wln./(2*N.*cf); // computes the thickness periods of all media
A=N(2:m).*cf(1:m-1); B=N(1:m-1).*cf(2:m);
Rp=(A-B)./(A+B);
A=N(1:m-1).*cf(1:m-1); B=N(2:m).*cf(2:m);
Rs=(A-B)./(A+B);
X=exp(-4*%i*%pi*d.*N.*cf/wln);
Sp=[1 0; 0 1];
Ss=[10;01];
SpA=[]; SsA=[];
for k=1:m-1
Sp=Sp*[1 0; 0 X(k)]*[1 Rp(k); Rp(k) 1];
SpA=[SpA; Sp(1,:) Sp(2,:)];
Ss=Ss*[1 0; 0 X(k)]*[1 Rs(k);Rs(k) 1];
SsA=[SsA; Ss(1,:) Ss(2,:)];
end
Rp0=Sp(2,1)/Sp(1,1);
Rs0=Ss(2,1)/Ss(1,1);
Ap=Rp0;
As=Rs0;
//==
// computation of the coefficients of EQUATION 11
a01=(Ap-Ro*As);
a10=-(Ro+c);
a11=2*c*(Ro*As-Ap)-(1+Ro*c)*As*Ap+Ro+c;
a12=(1+Ro*c)*As*Ap;
a20=As*c+c^2+Ro*As+2*Ro*c-Ro*Ap*c+1-Ap*c^2;
a21=Ap*c^2+Ap*Ro*As-2*Ro*c+2*Ro*Ap*c+2*As*Ap*c-c^2+Ro*As*Ap*c^2-1-
Ro*As*c^2-2*As*c;
a22=Ro*As*c^2-Ap*Ro*As-Ro*As*Ap*c^2+As*c-2*As*Ap*c-Ap-Ro*Ap*c;
a30=Ro*Ap*c^2+Ap*Ro-c-2*Ro*As*c+2*Ap*c-Ro*c^2+Ro*As*Ap*c+As*Ap*c^2-
As-As*c^2:
a31=2*As+2*Ro*c^2+2*c-2*As*Ap*c^2-2*Ro*Ap*c^2-2*Ro*Ap+2*As*c^2-
2*Ro*As*Ap*c;
// ------
// substitutions of the coefficients of 'A' - EQUATION 18
a1=a01*a12'-a01'*a10;
b1=a01*a22'-a01'*a20;
c1=a01*a30'-a01'*a30;
```

```
// -----
```

```
// computation of the Rs coefficients, EOUATION 20
t4=-As*a1;
t3=a1+a1'-As*b1;
t2=b1+b1'-As*(c1+a1'+a1);
p4=a1';
p3=b1'-As*(a1+a1');
p2=a1+a1'-c1-As*(b1+b1');
// -----
// computation of the Rp coefficients, EQUATION 22
q6=-Ap*a1;
q5 = -Ap^{*}(b1 - 2^{*}c^{*}a1) - c^{*}(a1 + a1');
q4=(a1+a1')*(1+c^2)-(b1+b1')*c-Ap*((a1+a1')*c^2+a1+c1-2*c*b1);
q3 = (b1+b1')*(1+c^2)-2*c*(a1+a1')-Ap*((b1+b1')*c^2+b1-b1'-2*c*a1-2*c*(c1+a1'));
s6=a1';
s5=Ap*c*(a1+a1')-2*c*a1'+b1';
s4=(a1+a1')*c^{2}+a1'-c1-2*c*b1'+Ap*((b1+b1')*c-(a1+a1')*(1+c^{2}));
s3=(b1+b1')*c^{2}+2*c*(c1-a1-a1')+b1'-b1+Ap*(2*c*(a1+a1')-(b1+b1')*(1+c^{2}));
// -----
// Polynomial coefficients, EQUATION 28
m5=Ro*t4*s6-q6*p4;
m4=Ro*(t4*s5+t3*s6)-q6*p3-q5*p4;
m3=Ro^{(t4*(s4-3*s6)+t3*s5+s6*(t2-2*t4))-q6*(p2-2*p4)-q5*p3-p4*(q4-3*q6);}
m2 = Ro^{*}(t4^{*}(s3 - 2^{*}s5) + t3^{*}(s4 - 3^{*}s6) + s5^{*}(t2 - 2^{*}t4)) - q5^{*}(p2 - 2^{*}p4) - p3^{*}(q4 - 3^{*}q6) - p4^{*}(q3 - 2^{*}p4) - p3^{*}(p3 - 2^{*}p4) - p3^{*}(
2*q5);
m1 = Ro^{(t3^{(s3-2^{s})}+(t2-2^{t4})^{(s4-3^{s})}-(q4-3^{q})^{(p2-2^{p})}-p3^{(q3-2^{q})};
m0=Ro^{(t2-2*t4)*(s3-2*s5)-(q3-2*q5)*(p2-2*p4)};
poly5=real([m5 m4 m3 m2 m1 m0]);
// -----
// computation of the five roots of the polynomial (EQUATION 27)
w=roots(poly5);
eps=n0^2*(w-2*c)./(2+w); // computation of the layer dielectric constant
n=sqrt(eps) // computation of the layer refractive index
//-----
// computation of the variable x=rs and choose the physical one, depending
//on its real or complex value
x=[];
for k=1:5
x2=roots([1 - w(k) 1]);
if (abs(imag(x2(1))) \le 1e-6)
if abs(x2(1))>1
x=[x;x2(2)];
else
x = [x; x^2(1)];
end
else
if atan(imag(x2(1)),real(x2(1))) < 0
x = [x; x2(2)];
else
x = [x; x^2(1)];
```
```
end
end
end
// computation of the coefficient A (EQUATION 17)
A=a1*x.^4+b1*x.^3+c1*x.^2-b1'*x-a1';
Aconj=a1'*x.^4+b1'*x.^3+c1'*x.^2-b1*x-a1;
AA=-Aconj./A;
bb=sqrt(n.^2-n0^2*sin(fi)^2);
beta=[];
// choose the correct value of beta
for k=1:5
if imag(bb(k))>0
beta=[beta;bb(k)'];
else
beta=[beta;bb(k)];
end
end
// computation of the layer thickness
d=\%i*wln*log(AA)./(4*\%pi*beta)
endfunction
```

Приложение D.

SCILAB компютърна програма за диелектричната проницаемост и дебелина на слой, разположен между две идентични фази, базирана на полиномиално решение.

function [n,d,eps]=top3_sym(PSI,DELTA,n0,fi,wln)

//-----

// The program finds the refractive index and thickness for a layer between similar media
///according to the derivation in the thesis

// input parameters:

// - PSI and DELTA - the measured ellipsometric angles [deg];

// - n0 - (real) refractive index of the ambient;

// - fi - Angle of incidence [deg]

// - wln - Wavelength, units are the same as used for the thicknesses.

// output parameters

// - n, d, eps - vectors of the five solutions for the refractive index, the thickness and the //dielectric constant of the top layer

//-----

//The program can be used also in Matlab by replacing the symbol for the comment '//' with '%', and the definition of the internal variables '%pi' and '%i' with 'pi' and 'i'

// Example usage of the program (Values are for the system: ambient(n0=1)/ film //(n1=1.46, d1=13) / ambient(n0))

// PSI= 16.8739;

// DELTA=5.5297;

// n0=1;

// fi=70;

// wln=632.8;

// getf('C:/Program Files/scilab-4.1.2/bin/top3_sym.sci');

// (Replace with: getf('your full path name/top3_sym.sci') - the exact location of your file)

// [n,d,eps]=top3_sym(PSI,DELTA,n0,fi,wln)

fi=fi*%pi/180;

```
PSI=PSI*%pi/180;
DELTA=DELTA*%pi/180;
Ro=tan (PSI)*exp(DELTA*%i);
c=cos (2*fi);
```

// computation of the coefficients of EQUATION (5.39)
a10=-(Ro+c);
a20=c^2+2*Ro*c+1;
a30=-c*(1+Ro*c);
// -----// Polynomial coefficients, EQUATION (5.42)

m3=a10*a10';

//====

m2=a10*a20'+a20*a10';

m1=a10*a30'+a20*a20'+a30*a10'-2*a10*a10';

m0=a20*a30'+a30*a20'-a10*a20'-a20*a10';

poly3=[m3 m2 m1 m0];

// -----

// computation of the three roots of the polynomial (EQUATION 27)
w=roots(poly3)

 $eps=n0^2*(w-2*c)./(2+w)$ // computation of the layer dielectric constant n=sqrt(eps) // computation of the layer refractive index

//-----

// computation of the variable x=rs and choose the physical one, depending
//on its real or complex value

```
x=[];
for k=1:3
x2=roots([1 -w(k) 1]);
    if abs(x2(1))>1
    x=[x x2(2)];
    else
```

x=[x x2(1)];

end

end

x=x.';

// computation of the coefficient Z – EQUATION (5.41)

 $Z = (a10 + a20.*x + a30.*x.^{2}) / (a10.*x.^{4} + a20.*x.^{3} + a30.*x.^{2})$

// computation of the layer thickness

bb=sqrt(n.^2-n0^2*sin(fi)^2);

d=%i*wln.*log(Z)./(4*%pi.*bb);

endfunction