

## Диагностика реконструкции поверхности золота методами многоугловой эллипсометрии

А.А. Голобородько\*, А.В. Крылов, Л.И. Робур

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,  
ул. Владимирская, 64/13, 01601 Киев, Украина

(Получено 29.10.2014; опубликовано online 25.03.2015)

В работе рассматриваются изменения структуры и оптических свойств пленок золота. Экспериментально показано, что изменения структуры поверхности достоверно фиксируются методами многоугловой Мюллер-поляриметрии. Проанализировано влияние поверхности пленки золота на параметры модели анизотропной среды. Показано, что для достоверной классификации пленок достаточно проводить измерения при угле, при котором разница в параметрах анизотропии максимальна.

**Ключевые слова:** Анизотропная среда, Матрица Мюллера, Коэффициент отражения.

PACS numbers: 78.68. + m, 68.55. – a, 68.35.B –

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Тонкие пленки золота (ПЗ) являются предметом интенсивных экспериментальных и теоретических исследований [1, 2], что обусловлено их применением в современных интегральных технологиях. Особое значение ПЗ имеют при построении металлорганических интерфейсов, представляющих собой тонкую органическую пленку (ОП), нанесенную на ПЗ-подложку. Такие интерфейсы широко используются в молекулярной электронике [3], в бионанотехнологиях [4], при разработке жидкокристаллических ячеек [5] и волноводов [6], солнечных батарей [7], органических полевых транзисторов [8]. Физические свойства ОП зависят от степени их упорядоченности и в значительной мере определяются рельефом подложки, которая в идеальном случае должна быть атомарно гладкой. В связи с этим исключительно важное значение приобретают методы контроля поверхности в субнанометровом масштабе.

Открытый в 1982 г. метод сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) [9] позволяет осуществлять топографирование поверхности с точностью, достигающей 0.1 нм. Однако, столь высокое разрешение может быть достигнуто только при исследовании атомарно гладких поверхностей. В таких случаях сканирование осуществляется для одного максимально выступающего атома, при этом периферия острия находится вне конуса туннелирования. При топографировании шероховатых образцов СТМ-изображение представляет собой свертку рельефа исследуемой поверхности и формы острия. Поскольку форма последнего, как правило, неизвестна, то для адекватной интерпретации получаемых СТМ-изображений необходимо привлечь вспомогательные методы с коррекцией в нанометровом масштабе.

В настоящей работе показано, что в качестве альтернативных могут использоваться поляризационно-оптические методики, в частности, эллипсометрические методы [10]. Высокая точность эллипсометрических измерений достигается путем анализа амплитудно-фазовых соотношений поля отраженной свето-

вой волны. Эллипсометрические методы позволяют определять толщину пленок и показатели преломления. Высокая точность измерения эллипсометрических параметров азимута восстановленной линейной поляризации  $\Psi$  и сдвига фаз  $\Delta$  обеспечивает чувствительность метода к изменениям морфологии в нанометровом масштабе.

При этом желательно учитывать неоднородности, которые появляются в самой пленке. Такие неоднородности могут быть связаны как с напряжениями кристаллической решетки подложки, так и с неоднородностью распределения показателя преломления самой пленки. Соответственно использование эллипсометрических параметров наряду с методами измерения формы волнового фронта [11], которые используются в адаптивной оптике, могут повысить точность классификации нанометровых объектов.

### 2. ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования были пленки золота, которые напылены на сколы монокристаллических пластин слюды  $KAl_2(AlSi_3O_{10})(F,OH)_2$  с размерами  $10 \times 10$  мм<sup>2</sup>, поставляемых фирмами "United Mineral & Chemical Corp". Для напыления использовалось высокоочищенное золото (99.999 %, "Metron"). Пленки золота толщиной  $\sim 100 \pm 10$  нм напылялись в высоковакуумной камере со скоростью  $\sim 0.2-0.3$  нм/с (давление остаточных газов не более  $\sim 10^{-8}$  Па). Температура подложек в процессе напыления поддерживалась в пределах  $500 \pm 20$  К. После извлечения из вакуумной камеры пленки золота имели зернистую структуру (рис. 1а) и могли храниться в атмосферных условиях на протяжении года без заметных изменений морфологии.

Для формирования атомарно гладких террас пленки подвергались лазерному отжигу. Отжиг проводился с помощью одночастотного твердотельного импульсного лазера с резонатором на базе интерферометра Саньяка: активная среда Nd:YAG, длина волны излучения 1,064 мкм (излучение – линейно поляризованное), длительность импульса 25 нс,

\*

энергия в импульсе 30 мДж, частота следования импульсов 1 Гц. Генерация на низжайшей поперечной моде подтверждается гауссовым распределением интенсивности излучения в поперечном сечении пучка [12]. Одночастотность генерации проверена с помощью интерферометра Фабри-Перро с базой 22 мм.

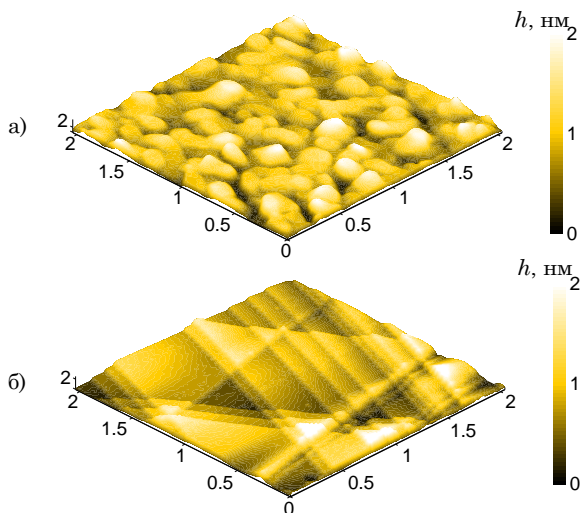


Рис. 1 – АСМ-изображения поверхности пленки золота: до (а) и после (б) отжига. Латеральные размеры в микронах

После отжига на подложке формировались протяженные монокристаллические блоки с треугольными атомарно-гладкими террасами, разделенными моно- или многоатомными ступенями (рис. 16). Протяженность террас достигала нескольких сотен нанометров.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Автоматизированная установка для измерения поляризационных характеристик исследуемых образцов представляет собой полный Мюллер-поляриметр [13] (рис. 2).

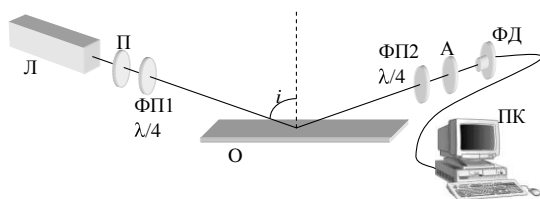


Рис. 2 – Блок-схема установки для измерения матриц Мюллера. Л – полупроводниковый лазер; П, ФП1 – поляризатор и четвертьволновая фазовая пластинка (образуют управляемый генератор поляризации излучения); О – объект исследования; А, ФП2 – анализатор и фазовая пластинка; ФД – фотодетектор, ПК – персональный компьютер

В качестве зондирующего излучения использовалось когерентное излучение  $\lambda = 0.65$  мкм с гауссовым распределением по сечению пучка диаметром 2 мм. Управляемая фазовая пластинка ФП1 вместе с входным поляризатором П позволяла создавать излучение с требуемым законом изменения поляризации. Система находится на гониометре с угловыми делениями до 0,5' с двумя плечами, на которых монтируются зондирующий и приемный блоки. На оси

гониометра устанавливается образец, снабженный механизмом поворота образца в вертикальной и горизонтальной плоскостях, а также механизм поступательного перемещения платформы перпендикулярно ее поверхности.

В приемной части установки располагается Стокс-поляриметр, с помощью которого определялись параметры эллипса поляризации и соответственно, степень поляризации. В совокупности с зондирующей и приемной частью установка измеряет элементы матрицы Мюллера исследуемых объектов. Матрица Мюллера – вещественная матрица размерностью  $4 \times 4$ , которая устанавливает связь состояния поляризации излучения до и после взаимодействия с исследуемым объектом, на данной длине волны для определенного направления распространения излучения [14]:

$$\mathbf{S}^{OUT} = \mathbf{M} \mathbf{S}^{IN}, \quad (1)$$

где  $\mathbf{S}^{IN}$  и  $\mathbf{S}^{OUT}$  – вектора Стокса входного и выходного излучения соответственно. Величина ошибки измерения элементов матрицы Мюллера, которая оценивалась из 10 последовательных измерений, не превышала 1.5 %.

### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Пленки золота исследовались методом многоугловой Мюллер-поляриметрии до и после отжига. В результате были получены зависимости элементов матрицы Мюллера от угла падения зондирующего излучения для случая зеркального отражения (рис. 3 и рис. 4) от пленок золота до и после отжига.

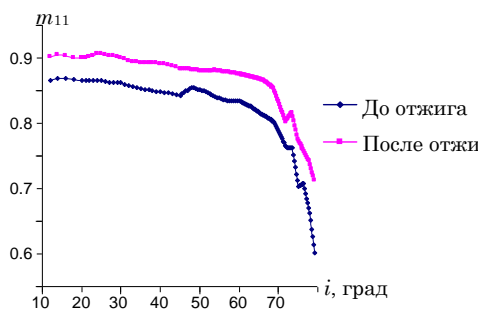


Рис. 3 – Угловые зависимости элемента матрицы Мюллера  $m_{11}$  для пленок золота

Конечно же, для получения эллипсометрических параметров азимута восстановленной линейной поляризации  $\Psi$  и сдвига фаз  $\Delta$  не требовалось измерение такого количества элементов матрицы и использование зондирующего пучка с различными множественными типами поляризации. Можно было бы ограничиться измерением коэффициентов отражения для  $s$ - и  $p$ -компонент электрического вектора оптической волны ( $R_p$  и  $R_s$ ), то есть элемента  $m_{11}$  матрицы, который характеризует энергетические соотношения. Однако, достижение необходимой чувствительности возможно при анализировании фазовых соотношений, влияющих на перераспределение  $s$ - и  $p$ -компонент поляризации отраженного света после взаимодействия с исследуемой средой.

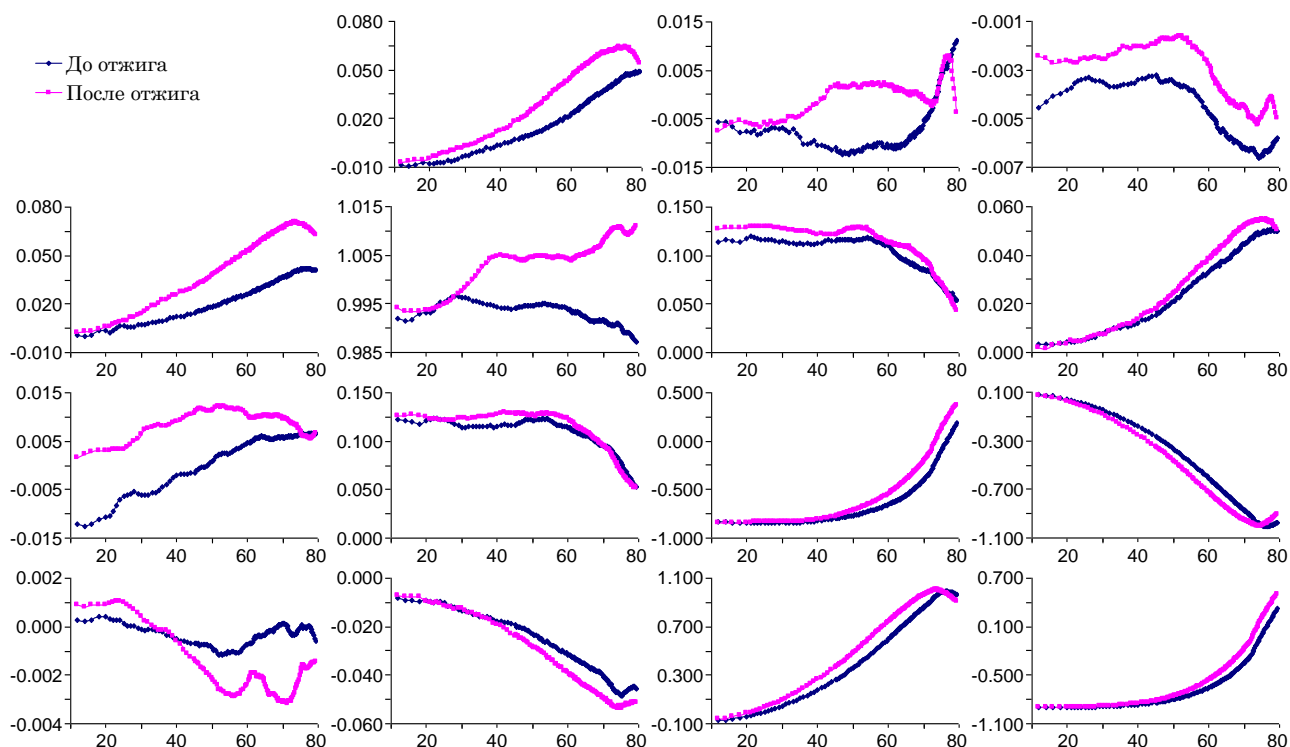


Рис. 4 – Нормированные угловые зависимости элементов матрицы Мюллера для пленок золота

Из зависимостей элементов матриц Мюллера, представленных на рис. 4, видно, что наиболее чувствительными к изменению состояния поверхности пленок являются элементы  $m_{12}$  и  $m_{21}$  при углах падения излучения, находящихся в интервале  $30^\circ \div 78^\circ$ . Величина этих элементов в общем случае характеризует зависимость поглощающих (отражающих) свойств среды от состояния поляризации падающего на нее излучения. Кроме количественного отличия элементов  $m_{12}$  и  $m_{21}$  характерным является смещение максимумов угловых зависимостей этих элементов в область меньших углов падения для отожженных образцов (максимумы достигаются при  $i \approx 75^\circ$  и  $i \approx 72^\circ$ , соответственно). Элементы правого нижнего минора  $2 \times 2$  матрицы Мюллера ( $m_{33}$ ,  $m_{44}$ ,  $m_{34}$ ,  $m_{43}$ ) менее чувствительны к состоянию поверхности. Однако, при более детальном рассмотрении можно заметить, что поведение этих элементов достоверно различимо в том же интервале углов падения  $30^\circ - 80^\circ$ . При этом экстремумы в угловых зависимостях элементов  $m_{12}$ ,  $m_{43}$  наблюдаются при тех же углах падения, что и для элементов  $m_{12}$  и  $m_{21}$ . Отметим, что элементы этого минора характеризуют фазовые соотношения между ортогональными компонентами вектора поляризации излучения до и после взаимодействия с образцом. Согласно работе [15] информация об анизотропных свойствах объектов содержится в матрице Мюллера в неявном виде. Для интерпретации экспериментальных результатов и количественной оценки анизотропных свойств исследуемых образцов полученные матрицы анализировались согласно модели анизотропной среды [16]. Эта мо-

дель является обобщением одной из теорем эквивалентности Джонса [17] и базируется на предположении о сосуществовании в объекте основных физически характеризующих параметров анизотропии. К основным видам анизотропии относят: 2 вида круговой анизотропии (амплитудной и фазовой) и 2 вида линейной (также амплитудной и фазовой). В матричном представлении эти виды анизотропии выражаются следующим образом [16]:

1) Круговая амплитудная анизотропия (круговой дихроизм):

$$M^{CA} = \begin{bmatrix} 1+R^2 & 0 & 0 & \pm 2R \\ 0 & 1-R^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1-R^2 & 0 \\ \pm 2R & 0 & 0 & 1+R^2 \end{bmatrix}, \quad (2)$$

где  $R = (r_R - r_L) / (r_R + r_L)$ , где  $r_R$  и  $r_L$  – коэффициенты передачи для правой и левой циркулярной составляющих электрического вектора излучения. В общем случае  $0 \leq |R| \leq 1$ , а знак  $R$  зависит от того, для какой из составляющих (левой или правой циркулярной) электрического вектора коэффициент передачи больше. При  $R = \pm 1$  имеем идеальный круговой (левый, правый) поляризатор. Случай  $R = 0$  соответствует исчезновению круговой амплитудной анизотропии у среды.

2) Линейная амплитудная анизотропия (линейный дихроизм) выражается так:

$$\mathbf{M}^{LA} = \begin{bmatrix} 1+P & 1-P c_\theta & 1-P s_\theta & 0 \\ 1-P c_\theta & c_\theta^2 1+P + 2s_\theta^2 \sqrt{P} & c_\theta s_\theta 1-\sqrt{P}^2 & 0 \\ 1-P s_\theta & c_\theta s_\theta 1-\sqrt{P}^2 & s_\theta^2 1+P + 2c_\theta^2 \sqrt{P} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2\sqrt{P} \end{bmatrix}, \quad (3)$$

где  $P = p_{\perp}/p_{\parallel}$  – величина линейной амплитудной анизотропии (относительная разность между коэффициентами передачи для линейных компонент электрического вектора излучения, ориентированных вдоль направлений максимального  $p_{\parallel}$  и минимального  $p_{\perp}$  пропускания);  $c_\theta = \cos(2\theta)$ ,  $s_\theta = \sin(2\theta)$ , где  $\theta$  – азимут ориентации оси максимального пропускания (линейной амплитудной анизотропии). В общем случае  $0 \leq |P| \leq 1$ , идеальному поляризатору соответствует  $P = 0$ , в то время как состояние системы  $P = 1$  означает отсутствие линейной амплитудной анизотропии у среды.

3) Линейную фазовую анизотропию (линейное двулучепреломление) запишем следующим образом:

$$\mathbf{M}^{LP} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & c_\alpha^2 + s_\alpha^2 \beta & c_\alpha s_\alpha 1-\beta & -s_\alpha \mu \\ 0 & c_\alpha s_\alpha 1-\beta & s_\alpha^2 + c_\alpha^2 \beta & c_\alpha \mu \\ 0 & s_\alpha \mu & -c_\alpha \mu & \beta \end{bmatrix}, \quad (4)$$

где  $\beta = \cos(\delta)$ ,  $\mu = \sin(\delta)$ ,  $\delta$  – величина линейной фазовой анизотропии (фазовый сдвиг, который вносится между собственными для данного вида анизотропии линейно поляризованными колебаниями);  $c_\alpha = \cos(2\alpha)$ ,  $s_\alpha = \sin(2\alpha)$ ,  $\alpha$  – ориентация быстрой оси. Например, при  $\delta = 90^\circ$  имеем дело со случаем фазовой пластины  $\lambda/4$ , ориентированной под произвольным углом  $\alpha$ . Ситуация  $\delta = 0^\circ$  соответствует случаю, когда линейная фазовая анизотропия отсутствует.

4) Круговая фазовая анизотропия (оптическая активность):

$$\mathbf{M}^{CP} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos 2\varphi & \sin 2\varphi & 0 \\ 0 & -\sin 2\varphi & \cos 2\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (5)$$

где  $\varphi$  – величина круговой фазовой анизотропии (угол поворота азимута эллипса поляризации). Если  $\varphi = 0$ , то считается, что у среды отсутствует круговая фазовая анизотропия.

Матрица Мюллера такой среды может быть представлена в виде произведения:

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}^{CP} \mathbf{M}^{LP} \mathbf{M}^{LA} \mathbf{M}^{CA}. \quad (6)$$

Полученные нами результаты анализа матриц Мюллера в рамках модели [16] приведены на рис. 5. Угловые зависимости параметров круговой амплитудной анизотропии, приведенные на рис. 5а, указывают на совпадение амплитудных передаточных характеристик образцов (поглощение, отражение) для излучений с разным знаком эллиптичности эллипса поляризации (круговая амплитудная анизотропия не наблюдается, в пределах погрешности

измерений  $R \sim 0$ ). Ненулевое значение круговой фазовой анизотропии  $\varphi$  для углов падения  $0^\circ$ - $25^\circ$  не является объективно наблюдаемым фактом, а обусловлено неоднозначностью модели (2), которая проявляется в сингулярных случаях:  $\delta = \pi$ ,  $|R| = 1$  (идеальный круговой дихроизм),  $P = 0$  (идеальный линейный дихроизм). Однако описанные выше особенности модели (2) не проявляются в интервале углов падения  $30^\circ$ - $80^\circ$ , где значения параметров анизотропии достаточно далеки от сингулярных и наблюдаются достоверные различия между отождествленными и неотожженными образцами.

Угловая зависимость параметра  $P$  (рис. 5б) обнаруживает отличие в отражении различными образцами ортогональных компонент векторов поляризации излучения, ориентированных параллельно и ортогонально плоскости падения ( $\gamma \approx 0$  – ось максимального «пропускания» перпендикулярна плоскости падения). При этом разница максимальна в области главного угла согласно его определению в металлооптике (в отсутствии круговой анизотропии физический смысл параметра  $P^{-1}$  соответствует эллипсометрическому углу  $\psi$  [18]). Как видно, отождествленные образцы характеризуются более слабой амплитудной анизотропией  $P$  в сравнении с неотожженными, т.е. обладают большим значением мнимой части показателя преломления (табл. 1).

**Таблица 1** – Значения показателей преломления для отождествленных и неотожженных пленок золота

	Re( $n$ )	Im( $n$ )
До отжига	$0.379 \pm 0.0154$	$2.91 \pm 0.116$
После отжига	$0.326 \pm 0.0109$	$3.58 \pm 0.153$

Смещение главного угла у отождествленных образцов ( $72^\circ$ ) по сравнению с неотожженными ( $75^\circ$ ) в область меньших значений связано с уменьшением действительной части показателя преломления  $\text{Re}(n)$ . Отметим, что наблюдаемое поведение линейной фазовой анизотропии  $\delta$  также типично для металлов [19]. Однако, в конкретном случае, кривые существенно не совпадают (рис. 5г).

В ходе экспериментов также проводилось исследование угловых зависимостей элементов матрицы Мюллера при вращении образцов вокруг нормали к поверхности. Заметных изменений в поведении угловых зависимостей выявлено не было. Из этого следует, что отличие между образцами обусловлено именно состоянием их поверхности.

Из описанных результатов также следует, что для детектирования состояния поверхности пленок золота до и после отжига достаточно провести измерения для одного фиксированного угла падения излучения, при котором отличие в параметрах анизотропии максимально. В конкретном случае этот угол составляет  $i = 72^\circ$ . При этом Мюллер-поляриметрия

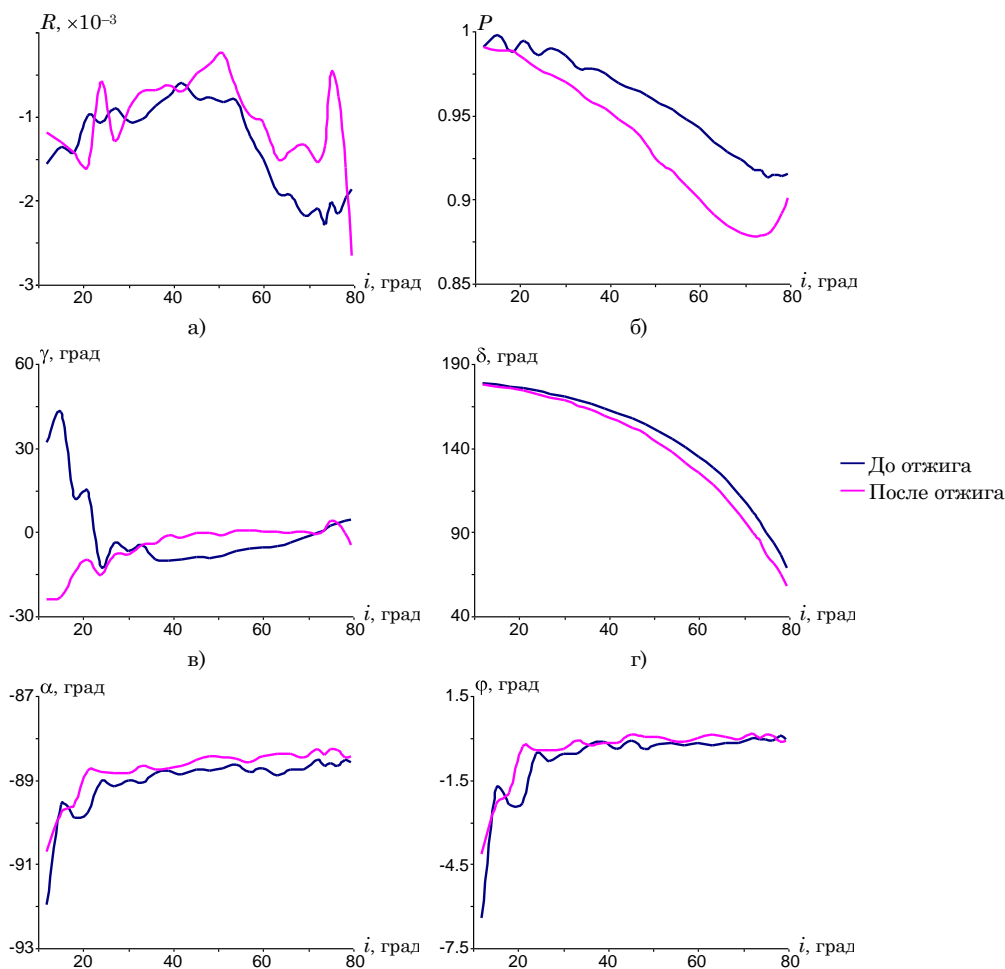


Рис. 5 – Угловые зависимости параметров модели анизотропной среды

в комплексе с моделью анизотропной среды может быть использована, как оперативный метод для диагностики поверхности пленок металлов.

## 5. ВЫВОДЫ

Топографические исследования поверхности золота методом СТМ показали, что до отжига наблюдается микроскопический разрозненно-островковый характер поверхности. В результате макроскопическая картина не имеет каких-либо выделенных направлений, хотя ее интегральные свойства явно изменяются, что очевидно может быть диагностировано макроскопическими методами. В нашем случае изменения достоверно фиксировались в рамках ме-

тодов многоугольной Мюллер-поляриметрии.

Экспериментально показано, что амплитудные отражательные характеристики пленок золота (поглощение, отражение) одинаковы для излучения с разным знаком эллиптичности эллипса поляризации (величина эффективной круговой амплитудной анизотропии отсутствует, в пределах погрешности).

Из полученных результатов также следует, что для детектирования отличия в состояниях поверхности золота до и после отжига достаточно провести измерения и для одного угла падения излучения, при котором разница в параметрах анизотропии максимальна. Понятно, что при этом время измерений существенно сократится.

**Gold Surface Reconstruction Diagnostics by the Multiangular Ellipsometry Methods**

A.A. Goloborodko, A.V. Krylov, L.Y. Robur

*Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13, Volodymyrska Str., 01601 Kyiv, Ukraine*

The paper deals with gold films structure and optical properties changes. It is experimentally shown that the surface structure changes are reliably detected by the multiangular Mueller polarimetry method. The influence of the gold film surface on the anisotropic medium model parameters is discussed. It is shown that for reliable films classification it is sufficient to measure parameters of the anisotropic medium at an angle at which the difference in the anisotropy parameters is maximized.

**Keywords:** Anisotropic medium, Mueller matrix, Reflection coefficient.

**Діагностика реконструкції поверхні золота методами багатокутової еліпсометрії**

А.О. Голобородько, О.В. Крилов, Л.Й. Робур

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
вул. Володимирська, 64/13, 01601 Київ, Україна*

У роботі розглядаються зміна структури та оптичних властивостей плівок золота. Експериментально показано, що зміни структури поверхні достовірно фіксуються методами багатокутової Мюллер-поліариметрії. Проаналізовано вплив поверхні плівки золота на параметри моделі анізотропного середовища. Показано, що для достовірної класифікації плівок досить проводити вимірювання при куті, при якому різниця в параметрах анізотропії максимальна.

**Ключові слова:** Анізотропне середовище, Матриця Мюллера, Коефіцієнт відбиття.

**СПИСОК ЛІТЕРАТУРЫ**

1. X.-Y. Zheng, Y. Ding, L.A. Bottomley, D.P. Alison, R.J. Warmack, *J. Vac. Sci. Technol. B* **13**, 1320 (1995).
2. K. Reichelt, H.O. Lutz, *J. Cryst. Growth* **10**, 103 (1971).
3. J.M. Tour, M. Kowaki, J.M. Seminario, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 8486 (1998).
4. D. Sujeewa, M. Silva, X. Zeng, G. Ungar, S.J. Spells, *Macromolecules* **35**, 7730 (2002).
5. J.J. Stapleton, P. Harder, T.A. Daniel, M.D. Reinard, Y. Yao, D.W. Price, J.M. Tour, D.L. Allara, *Langmuir* **19**, 8245 (2003).
6. C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, J.C. Hummelen, *Adv. Functional Mater.* **11**, 15 (2001).
7. O.G. Matievosova, A.V. Kovalenko, V.N. Kurashov, *Ukr. J. Phys.* **57**, 304 (2012).
8. Y. Sun, Y. Liu, D. Zhu, *J. Mater. Chem.* **15**, 53 (2005).
9. G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982).
10. A.A. Goloborodko, M.V. Epov, L.Y. Robur, T.V. Rodionova, *J. Nano- Electron Phys.* **6**, 02002 (2014).
11. D.V. Podanchuk, V.N. Kurashov, A.V. Kovalenko, V.P. Dan'ko, A.V. Yurchenko, *Proc. SPIE* **3904**, 311 (1999).
12. M.U. Bilyi, I.V. Zakharchenko, V.P. Koshelenko, B.A. Okhrimenko, *Ukr. J. Phys.* **46** No 11, 1133 (2001).
13. O.I. Barchuk, A.A. Goloborodko, V.N. Kurashov, Y.A. Oberemok, S.N. Savenkov, *Proc. SPIE* **6254**, 62540W (2006).
14. S.N. Savenkov, *Opt. Eng.* **41**, 965 (2002).
15. В.В. Мар'єнко, С.Н. Савенков, *Оптика и спектроскопия* **78**, 682 (1995) (V.V. Mar'yenko, S.N. Savenkov, *Optika i spektroskopiya* **78**, 682 (1995)).
16. S.N. Savenkov, V.V. Marienko, E.A. Oberemok, O. Sydoruk, *Phys. Rev. E* **74**, 056607 (2006).
17. В.В. Мар'єнко, С.Н. Савенков, *Оптика и спектроскопия* **76**, 102 (1994) (V.V. Mar'yenko, S.N. Savenkov, *Optika i spektroskopiya* **76**, 102 (1994)).
18. А. Джеррард, Дж.М. Берч, *Введение в матричную оптику* (Москва: Мир, 1978) (A. Dzherrard, Dzh.M. Berch, *Vvedeniye v matrichnyuyu optiku* (Moskva: Mir, 1978)).
19. A.D. Arkhelyuk, L.I. Podkamen, *Proc. SPIE* **5972**, 59720M (2005).