

# ТЕОРІЯ ЕЛІПСОМЕТРІЇ ШАРУ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ НАНОЧАСТИНОК, ЩО ПОКРИВАЮТЬ ПОВЕРХНЮ

Є.Г. БОРЩАГІВСЬКИЙ,<sup>1</sup> В.З. ЛОЗОВСЬКИЙ,<sup>1,2</sup> Т.О. МІШАКОВА<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут фізики напівпровідників ім. В. Лашкарьова НАН України  
(Просп. Науки, 45, Київ 03028; e-mail: bortch@yahoo.com)

<sup>2</sup>Київський національний університет ім. Тараса Шевченка  
(Просп. Академіка Глушкова, 6, Київ 03022; e-mail: mishakov@e-mail.ua)

УДК 535.321.537.9  
©2010

У рамках методу локального поля побудовано теоретичну модель еліпсометрії субмоношару напівпровідникових наночастинок, що покривають поверхню. Для систем, які моделюються як підкладка з розташованими на ній частинками, що мають форму еліпсоїда обертання, було розраховано ефективну сприйнятливість. Це дало змогу визначити залежності коефіцієнтів відбиття та еліпсометричних параметрів від кута падіння та частоти. Наявність напівпровідникових наночастинок, що покривають поверхню, дає помітний внесок у еліпсометричні параметри, що може бути виміряно експериментально. Знайдено, що ці еліпсометричні параметри залежать від концентрації та форми частинок.

## 1. Вступ

Вивчення тонких плівок, у тому числі плівок субмоношарових покриттів є важливою проблемою сучасної науки. Широко розвивається технологія виготовлення таких плівок для подальшого застосування їх у сенсоріці, плазмоніці та ін. [1, 2]. Важливою частиною цього процесу є контроль над властивостями плівок, що були отримані. Існує багато методів для досліджень властивостей таких систем. Це електронно-мікроскопічні рентгено-структурні та ін., але більш доцільними методами для таких досліджень постають оптичні методи, оскільки вони неруйнівні та безконтактні, характеризуються достатньою інформативністю [3–5]. Одним з таких методів є метод еліпсометрії [6]. Параметри, що вимірюються при вивченні тонких плівок методом еліпсометрії можуть бути виражені через коефіцієнти відбиття Френеля, що визначаються коефіцієнтами заломлення плівки та підкладки [3, 6]. Останнім часом виникає необхідність вивчати методом еліпсометрії плівки, що являють собою шари органічних молекул (наприклад, молекул барвників або біологічних молекул) або шари металічних чи напівпровідникових наночастинок на поверх-

ні твердого тіла [7–11]. При цьому виникає необхідність визначити локальні параметри таких плівок – концентрацію, розміри та форму частинок. Отже, виникає проблема визначення ефективних параметрів тонкої плівки покриття – комплексного коефіцієнта заломлення – через параметри частинок, зокрема, їх розміри та форму. Цю задачу і розв'язують у даній роботі.

## 2. Основи методу еліпсометрії

В основі методу еліпсометрії лежить зміна поляризації світла при його відбитті від зразка, що досліджується [6]. Еліпс поляризації світла з урахуванням напрямку обертання електричного вектора, як геометрична фігура може бути описаний в будь-якій ортогональній системі координат (рис. 1). Найбільш зручним є опис цього еліпса в системі координат, пов'язаній із власними модами відбиття від поверхні, що досліджується. Найбільш загальним є випадок відбиття від ізотропних систем або систем де одноосьова анізотропія задається геометрією – вісь анізотропії перпендикулярна площині поверхні. У такому випадку власними модами є  $p$ - та  $s$ -поляризоване світло. Маючи порівняну з інтерферометрією чутливість, завдяки фазовим вимірам еліпсометрія є більш зручним самоузгодженим методом із внутрішньою нормалізацією, в якому вимірюється відносна зміна еліпса поляризації, що описується двома еліпсометричними кутами  $\Psi$  і  $\Delta$ . Еліпсометричні кути зв'язані з полем для двох поляризацій  $p$ - та  $s$ - як

$$\operatorname{tg} \Psi e^{i\Delta} = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} \bigg/ \frac{E_{sr}}{E_{si}}, \quad (1)$$

де  $E_{xy}$  – це поле, для якого  $x$  визначає поляризацію  $p$ - чи  $s$ -, а  $y$  визначає чи то падаюче  $i$ -, чи відбите  $r$ -поле. У випадку найбільш поширених систем, розглянутих вище, це рівняння перетворюється на так

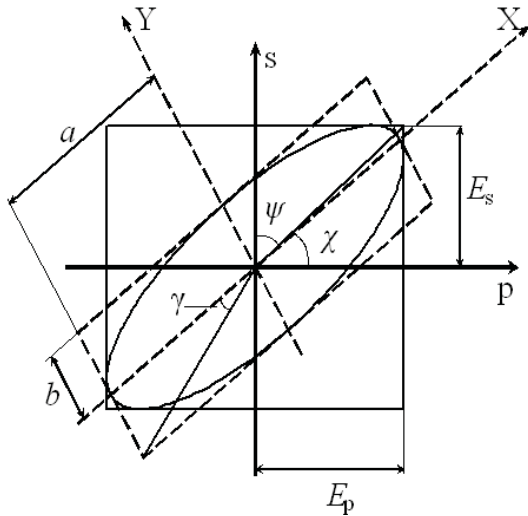


Рис. 1. Еліпс поляризації і різні координатні системи

зване основне рівняння еліпсометрії:

$$\operatorname{tg} \Psi e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s}, \quad (2)$$

де  $r_p, r_s$  – коефіцієнти відбиття Френеля для паралельної та перпендикулярної поляризації відповідно [6].

### 3. Рівняння самоузгодженого поля

Інтерпретація результатів еліпсометричних досліджень для систем з шарами наночастинок є достатньо серйозною проблемою. Це пов'язано з труднощами, що виникають при побудові теоретичних моделей, адже для тонких плівок, товщина яких співвимірна з довжиною перехідного приповерхневого шару, де локальні поля сильно змінюються в просторі, використання формалізму діелектричної функції стає проблематичним [12–16]. Тому для побудови теоретичної моделі бажано застосовувати методи, які безпосередньо не використовують діелектричну функцію. Одним з таких методів є метод побудови електродинаміки ультратонких плівок, що ґрунтується на концепції ефективної сприйнятливості [14]. Зокрема, в цій роботі використовують метод функцій Гріна у межах теорії самоузгодженого поля. Головна ідея теорії локального (ближнього) поля полягає в тому, що знаходиться зв'язок між локальним та зовнішнім полями у довільній точці системи. Цей зв'язок носить універсальний характер і може бути визначений через функцію лінійного відгуку системи на зовнішнє поле (ефективну сприйнятливість) [17].

В основі цього методу лежить пошук розв'язку рівняння Ліпмана–Швінгера [18, 19] для самоузгодженого поля:

$$E_i(\mathbf{R}, \omega) = E_i^{(0)}(\mathbf{R}, \omega) - a \sum_{\alpha=1}^N \int_{V_\alpha} d\mathbf{R}' G_{ij}(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \omega) \chi_{jl}(\omega) E_l(\mathbf{R}', \omega), \quad (3)$$

де  $G_{ij}(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \omega)$  – функція Гріна (фотонний пропагатор) середовища, куди поміщені частинки системи,  $\chi_{jl}(\omega)$  – сприйнятливості матеріалу частинок системи, в загальному випадку тензор,  $a = (\omega^2/c^2)$  коефіцієнт для системи СІ. Інтегрування ведеться по об'єму всіх частинок системи, що розглядається.

Фізичний зміст рівняння Ліпмана–Швінгера полягає у тому, що воно визначає локальне поле в довільній точці системи, яке складається із суми зовнішнього поля  $E_i^{(0)}(\mathbf{R}, \omega)$  і поля наведеного самоузгодженими струмами, що течуть в об'єкті  $-(\omega^2/c^2) \int_{V_\alpha} d\mathbf{R}' G_{ij}(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \omega) \chi_{jl}(\omega) E_l(\mathbf{R}', \omega)$ .

При цьому ці струми визначаються локальними полями всередині об'єкта.

Для простих середовищ (скажімо, для вільного простору, двох однорідних та ізотропних середовищ з плоскою межею розподілу, чи для планарно-шаруватих структур) функція Гріна може бути легко знайдена [14, 15, 19]. Метод функцій Гріна є універсальним і може бути використаний для різних задач, пов'язаних з оптичними дослідженнями тонких плівок [14, 15], зокрема з еліпсометричними дослідженнями.

### 4. Ефективна сприйнятливість субмоношарового покриття поверхні наночастинками

Розглянемо систему, що складається з підкладки та розташованих на ній частинок, які мають форму еліпсоїда обертання. Поле в будь-якій точці системи задовольняє рівнянню (3). Будемо вважати, що система є макроскопічно-однорідною у площині підкладки, тобто лінійний розмір частинок є набагато меншим за довжину хвилі і меншим за відстань між сусідніми частинками в шарі. Як впливає з результатів роботи [19], якщо середня відстань між частинками-сусідами перевершує їх лінійні розміри, то можна вважати, що частинки взаємодіють між собою як квазіточкові електричні диполі. При цьому, поляризованість окремої частинки на поверхні треба знаходити з урахуванням

розмірів та форми частинок. Такі розрахунки з урахуванням всіх мультитипів [19] показують, що навіть при заповненні поверхні сферичними наночастинками майже до половини моношару дипольне наближення працює гарно. Таким чином, праву частину рівняння (3) можна суттєво спростити, використовуючи наближення квазіточкових диполів:

$$\begin{aligned} & \sum_{\alpha} \int_{V_{\alpha}} d\mathbf{R}' G_{ij}(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \omega) \chi_{jl}(\omega) E_l(\mathbf{R}') \approx \\ & \approx \sum_{\alpha} G_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}, z, z_{\alpha}, \omega) \tilde{\chi}_{jl}(\omega) E_l(\mathbf{r}_{\alpha}, z_{\alpha}). \end{aligned} \quad (4)$$

Тут введено такі позначення  $\tilde{\chi}_{jl}(\omega) = V_M \chi_{jl}(\omega)$ ,  $\chi_{jl}(\omega)$  – тензор лінійного відгуку частинки,  $(\mathbf{r}_{\alpha}, z_{\alpha})$  – координати центра частинки, де вектор  $\mathbf{r}_{\alpha}$  лежить у площині поверхні. Вважаючи розподіл частинок вздовж поверхні рівномірним, проведемо усереднення по розподілу частинок у шарі. Отримаємо

$$\begin{aligned} & \overline{\sum_{\alpha=1}^N G_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}, z, z_{\alpha}, \omega) \tilde{\chi}_{jl}(\omega) E_l(\mathbf{r}_{\alpha}, z_{\alpha}, \omega)} = \frac{N-1}{S} \times \\ & \times \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^2} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} G_{ij}(\mathbf{k}, z, z_{\alpha}, \omega) \tilde{\chi}_{jl}(\omega) E_l(\mathbf{k}, z_{\alpha}, \omega). \end{aligned} \quad (5)$$

Тоді, переходячи до фур'є-представлення у площині поверхні, знайдемо рівняння самоузгодженого поля:

$$\begin{aligned} E_i(\mathbf{k}, z_{\alpha}, \omega) &= E_i^{(0)}(\mathbf{k}, z_{\alpha}, \omega) + \\ & + na G_{ij}(\mathbf{k}, z, z_{\alpha}, \omega) \tilde{\chi}_{jl}(\omega) E_l(\mathbf{k}, z_{\alpha}, \omega), \end{aligned} \quad (6)$$

де  $n = \lim_{N, S \rightarrow \infty} N/S$  – поверхнева концентрація частинок у шарі. Маючи на увазі, що тензор  $\tilde{\chi}_{jl}(\omega)$  є відгук на локальне поле, тобто він пов'язує поляризацію з локальним полем,

$$P_j(\mathbf{k}, z_{\alpha}, \omega) = \tilde{\chi}_{jl}(\omega) E_l(\mathbf{k}, z_{\alpha}, \omega) \quad (7)$$

з (6) отримаємо рівняння, що пов'язує поляризацію з зовнішнім полем:

$$\begin{aligned} (\tilde{\chi}_{ij}(\omega))^{-1} P_j(\mathbf{k}, z_{\alpha}, \omega) &= E_i^{(0)}(\mathbf{k}, z_{\alpha}, \omega) + \\ & + na G_{ij}(\mathbf{k}, z, z_{\alpha}, \omega) P_j(\mathbf{k}, z_{\alpha}, \omega). \end{aligned} \quad (8)$$

Розв'язок цього рівняння має вигляд

$$\begin{aligned} P_j(\mathbf{k}, z_{\alpha}, \omega) &= \left[ (\tilde{\chi}_{ji}(\omega))^{-1} - na G_{ij}(\mathbf{k}, z, z_{\alpha}, \omega) \right]^{-1} \times \\ & \times E_i^{(0)}(\mathbf{k}, z_{\alpha}, \omega). \end{aligned} \quad (9)$$

Тобто ефективна сприйнятливість субмоношарового покриття частинок на поверхні твердого тіла, що пов'язує поляризованість шару із зовнішнім полем, виражається формулою

$$X_{ij}(\mathbf{k}, z_{\alpha}, \omega) = \left[ (\tilde{\chi}_{ij}(\omega))^{-1} - na G_{ji}(\mathbf{k}, z_{\alpha}, z_{\alpha}, \omega) \right]^{-1}. \quad (10)$$

Тензор ефективної сприйнятливості легко може бути записаним у власній системі координат  $s$ - та  $p$ -поляризованих хвиль (де площина падіння світла збігається з площиною  $XOZ$  декартової системи координат):

$$X_{ij}(k, \omega) = \begin{pmatrix} X_{xx}(k, \omega) & 0 & X_{xz}(k, \omega) \\ 0 & X_{yy}(k, \omega) & 0 \\ X_{zx}(k, \omega) & 0 & X_{zz}(k, \omega) \end{pmatrix}, \quad (11)$$

де

$$X_{xx} = \frac{1}{D} \left[ \frac{1}{\alpha_{\perp}} + 2\pi ni \frac{k^2}{\varepsilon_0 k_{z1} \varepsilon_1} (1 + R_p^0) \right],$$

$$X_{zz} = \frac{1}{D} \left[ \frac{1}{\alpha_{\parallel}} + 2\pi ni \frac{k_{z1}}{\varepsilon_0 \varepsilon_1} (1 - R_p^0) \right],$$

$$X_{yy} = \left[ \frac{1}{\alpha_{\parallel}} + 2\pi ni \frac{k_0^2}{\varepsilon_0 k_{z1}} (1 - R_s^0) \right]^{-1},$$

$$X_{xz} = -X_{zx} = \frac{1}{D} 2\pi ni \frac{k}{\varepsilon_0 \varepsilon_1} R_p^0,$$

$$D = \left[ \frac{1}{\alpha_{\perp}} + 2\pi ni \frac{k^2}{\varepsilon_0 k_{z1} \varepsilon_1} (1 + R_p^0) \right] \times$$

$$\times \left[ \frac{1}{\alpha_{\parallel}} + 2\pi ni \frac{k_{z1}}{\varepsilon_0 \varepsilon_1} (1 - R_p^0) \right] + 4\pi^2 n^2 \frac{k^2}{\varepsilon_0^2 \varepsilon_1^2} R_p^0{}^2, \quad (12)$$

$\alpha_{\parallel, \perp}$  – компоненти тензора сприйнятливості однієї частинки на поверхні (див. Додаток), а  $n$  – поверхнева концентрація частинок,  $\varepsilon_0$  – діелектрична проникність вакууму,  $\varepsilon_1$  – діелектрична проникність зовнішнього середовища (півпростору), в якому знаходяться частинки,  $R_i^0$  – коефіцієнти відбиття Френеля

чистої поверхні для відповідної поляризації, помножені на фазовий множник  $e^{-2k_0 \cos \vartheta h_z}$ . В електростатичному наближенні цей фазовий множник вважається одиницею.  $k_0 = \omega/c$  – це хвильовий вектор світла у вакуумі, а хвильові вектори вздовж осей  $X$  та  $Z$  в зовнішньому середовищі  $k_x = \sqrt{\varepsilon_1} k_0 \sin \vartheta$  та  $k_z = \sqrt{\varepsilon_1} k_0 \cos \vartheta$  виражаються через  $\vartheta$  – кут падіння, який вимірюється від нормалі до поверхні, якщо освітлення відбувається з того ж боку підкладки, де знаходиться шар частинок. У загальному випадку  $k_z$  визначається через рівняння  $k_x^2 + k_z^2 = \varepsilon_1 k_0^2$ .

Оскільки поляризація (7), що стоїть у правій частині рівняння (6), тепер може бути вираженою через тензор ефективної сприйнятливості (11) та зовнішнє поле, отримуємо розв'язок рівняння Ліппмана–Швінгера для тонкої субмоношарової плівки наночастинок на поверхні напівпровідника:

$$E_i(\mathbf{k}, z_\alpha, \omega) = [\delta_{ij} + naG_{il}(\mathbf{k}, z_\alpha, z_\alpha, \omega)X_{lj}(\mathbf{k}, z_\alpha, \omega)] \times E_j^{(0)}(\mathbf{k}, z_\alpha, \omega). \quad (13)$$

Тобто, локальне поле, що швидко змінюється у просторі, визначається через довгохвильове зовнішнє поле за допомогою ефективної сприйнятливості.

Останнім кроком наведених розрахунків має бути зворотне фур'є-перетворення виразу (9) для обчислення поляризації в  $r$ -просторі. У загальному випадку це досить складна задача, але оскільки в нашому випадку збудження відбувається плоскою монохроматичною хвилею, як і у виразі (5) ситуація значно спрощується. У  $k, z$  просторі залежність зовнішнього поля від хвильового вектора має вигляд  $E(k) = E\delta(k_{\parallel} - k_x)$ . Використовуючи це, а також поверхневу концентрацію частинок, отримуємо для середньої поляризації шару без урахування  $z$ -залежності:

$$P(x) = nX(k_{\parallel} = k_x)Ee^{-ik_x x}, \quad (14)$$

що повністю узгоджується з теоремою Флаке [20].

Таким чином, обчислюючи зв'язок між поляризацією системи чи полем, що розсіялося системою, та зовнішнім полем, можемо знайти коефіцієнти відбиття системи і визначити через них еліпсометричні параметри.

### 5. Коефіцієнти відбиття

Для отримання коефіцієнтів відбиття від підкладки з шаром наночастинок на ній використаємо підхід молекулярної оптики. Поле, що випромінюється одним

диполем на відстані  $R$ , визначається [21]:

$$E_{em1} = -\frac{k_0^2}{\varepsilon_0 R} p_{\perp} e^{i(\omega t - kR)}, \quad (15)$$

де  $p_{\perp}$  – компонента диполя перпендикулярна до напрямку, в якому розглядається поле, що випромінюється. Як показано в [21], поле шару синфазних диполів поширюється перпендикулярно шару і дорівнює половині поля від першої зони Френеля, форма якого є коло в цьому випадку

$$E_{em} = 2\pi i \frac{k_0}{\varepsilon_0 \sqrt{\varepsilon_1}} n p_{\perp} e^{i(\omega t - kR)}. \quad (16)$$

При похилому падінні збуджуючої хвилі фаза диполів у шарі неоднорідна і змінюється як  $k_x x$ , що і отримано в (14), тож відбита (розсіяна) цим шаром диполів хвиля поширюється згідно з законами відбиття, а зони Френеля перетворюються на еліпси, витягнуті вздовж осі  $X$  з площиною, більшою за площину кіл в  $\frac{1}{\cos \theta}$  разів. Тож поле (16) збільшується у цьому випадку у  $\frac{1}{\cos \theta}$  разів разом з кількістю диполів у першій зоні Френеля.

У випадку шару диполів на поверхні поверхня змінює як збуджуюче, так і випромінене поле. Диполі, які знаходяться над поверхнею на відстані  $h_z$  збуджуються полем, що є сумою падаючого та відбитого полів:

$$\begin{aligned} E_x &= E_p(1 - R_p^0) \cos \vartheta, \\ E_y &= E_s(1 + R_s^0), \\ E_z &= E_p(1 + R_p^0) \sin \vartheta, \end{aligned} \quad (17)$$

де  $R_i^0$  теж саме, що і у виразі (12).

Оскільки розмір частинок є набагато меншим за довжину хвилі, таке дипольне наближення є коректним. У той же спосіб, підсумовуючи прямо випромінене та відбите від поверхні поля з урахуванням їх напрямків, отримуємо поле, розсіяне додатково шаром частинок на поверхні. Якщо перерахувати це у величину проекції диполя для виразу (16), отримаємо

$$\begin{aligned} p_{p\perp} &= p_z(1 + R_p^0) \sin \theta - p_x(1 - R_p^0) \cos \theta, \\ p_{s\perp} &= p_y(1 + R_s^0). \end{aligned} \quad (18)$$

Зібравши разом вирази (16)–(18) з урахуванням додаткового коефіцієнта  $\frac{1}{\cos \theta}$  в (16), а також форми відгуку шару наночастинок (11), отримаємо

$$R_s = R_s^0 + 2\pi i \frac{k_0^2}{\varepsilon_0 k_{1z}} n X_{yy} (1 + R_s^0)^2,$$

$$R_p = R_p^0 - 2\pi i \frac{n}{\varepsilon_0 \varepsilon_1 k_{1z}} \left[ X_{xx} k_{1z}^2 (1 - R_p^0)^2 + 2X_{xz} k_{1z} k_x (1 - R_p^{02}) - X_{zz} k_x^2 (1 + R_p^0)^2 \right]. \quad (19)$$

Це повністю збігається з виразами з роботи [22], отриманими іншим способом. На жаль, вираз для коефіцієнта відбиття  $p$ -поляризованного світла в [23] має невеликі помилки, несуттєві, якщо  $\varepsilon_1 = 1$ . Для виразу (19) було враховано, що  $\sin \theta = \frac{k_x}{\sqrt{\varepsilon_1 k_0}}$ ,  $\cos \theta = \frac{k_{1z}}{\sqrt{\varepsilon_1 k_0}}$  а також те, що між полями, відбитими підкладкою та шаром частинок, є фазова затримка.

За допомогою виразів (12) результат для коефіцієнта відбиття  $p$ -поляризованного світла з (19) можна спростити до:

$$R_p = R_p^0 - 2\pi i \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_1 k_{1z}} \frac{n}{D'} \times \left[ \alpha_{\parallel} k_{1z}^2 (1 - R_p^0)^2 - \alpha_{\perp} k_x^2 (1 + R_p^0)^2 \right], \quad (20)$$

де знаменник

$$D' = \left[ 1 + 2\pi n i \frac{k^2 \alpha_{\perp}}{\varepsilon_0 k_{z1} \varepsilon_1} (1 + R_p^0) \right] \times \left[ 1 + 2\pi n i \frac{k_{z1} \alpha_{\parallel}}{\varepsilon_0 \varepsilon_1} (1 - R_p^0) \right] + 4\pi^2 n^2 \frac{k^2 \alpha_{\perp} \alpha_{\parallel}}{\varepsilon_0^2 \varepsilon_1^2} R_p^{02}$$

відрізняється від знаменника  $D$  з (12). Тобто шар диполів на поверхні модифікує відбиття як шар з ефективною сприйнятливістю  $\frac{n\alpha_{\parallel}}{D'}$  вздовж осі  $X$  та  $\frac{n\alpha_{\perp}}{D'}$  вздовж осі  $Z$ . Хоча дипольні моменти, індуковані вздовж  $Z$  та  $X$  осей, описуються більш складними виразами (12), при формуванні відбитого поля внески від двох цих компонент частково компенсуються. Ефективна сприйнятливість вздовж осі  $Y$  залишається  $nX_{yy}$ , як у (12) та (19).

Треба зазначити, оскільки всі елементи сприйнятливостей включають діелектричну проникність вакууму  $\varepsilon_0$ , то всі кінцеві вирази для полів та коефіцієнтів відбиття не мають цього параметра.

## 6. Числові розрахунки

Будемо вважати, що частинки, які покривають поверхню, виготовлені з матеріалу, що у робочій області частот характеризується діелектричною функцією

$$\varepsilon_p(\omega) = 1 + \frac{f}{-\omega^2 + \omega_0^2 - i\omega\gamma}, \quad (21)$$

де  $\omega_0 = 3 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$  – резонансна частота,  $\gamma = 0,01 \omega_0$  – коефіцієнт затухання,  $f$  – сила осцилятора, що бралася як  $f = \omega_0^2$ . Тобто резонансна частота близька до частоти гелій-неонового лазера, і діелектрична функція моделює поведінку напівпровідника з частотами поперечного та поздовжнього оптичних фононів  $\omega_{TO} = \omega_0$  та  $\omega_{LO} = \sqrt{2}\omega_0$  відповідно. Підкладка у цьому частотному діапазоні характеризується дійсною діелектричною константою  $\varepsilon_r = 4$ , тобто веде себе як діелектрик. Вважається, що частинки мають форму еліпсоїдів обертання з фіксованим об'ємом  $V_p = (4\pi/3)h_x h_y h_z = (4\pi/3) \cdot 10^{-24} \text{ м}^3$ . Таким чином, вважалось, що сферичні частинки мають діаметр 20 нм, а витягнуті та сплюснуті частинки характеризуються ексцентриситетом  $h_x/h_z = 5$  та  $1/5$ . Концентрацію частинок вибирали таку, щоб середня відстань між частинками була більшою за їх лінійні розміри, а саме  $n = 4 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ , що близько до 0,14 моношару у випадку сферичних частинок, якщо моношаром вважати щільне гексагональне покриття. Зміна покриття при зміні ексцентриситету в межах  $5-1/5$  та моделі частинок рівного об'єму знаходиться в межах 0,4–0,05 моношару. Якщо ж підтримувати сталий коефіцієнт заповнення поверхні, тобто зафіксувати лінійні розміри вздовж поверхні, зміна ексцентриситету приведе до зміни об'єму частинок. Обчислення проведено за такою схемою: першим кроком визначали компоненти лінійного відгуку окремої частинки заданої форми на підкладці. Потім обчислювали компоненти ефективної сприйнятливості півки субмоношарового покриття за формулами (11). Після цього за формулами (19) обчислювались коефіцієнти відбиття системи як функції кутів падіння та частоти.

## 7. Результати та обговорення

Чисельні результати, отримані для вищеописаної моделі, подано на рис. 2–8. На рис. 2 показано загальний хід залежності коефіцієнтів відбиття  $p$ - та  $s$ -поляризованого світла для поверхні, вкритої шаром частинок сферичної форми. Видно, що як від довжини хвилі, так і від кута падіння коефіцієнт відбиття  $p$ -поляризованого світла має досить складну залежність, тоді як коефіцієнт відбиття  $s$ -поляризованого світла не показує помітних відхилень від поведінки коефіцієнта відбиття чистої підкладки. Треба зазначити, що оскільки підкладка розглядається бездисперсійною, її коефіцієнти відбиття не мають залежно-

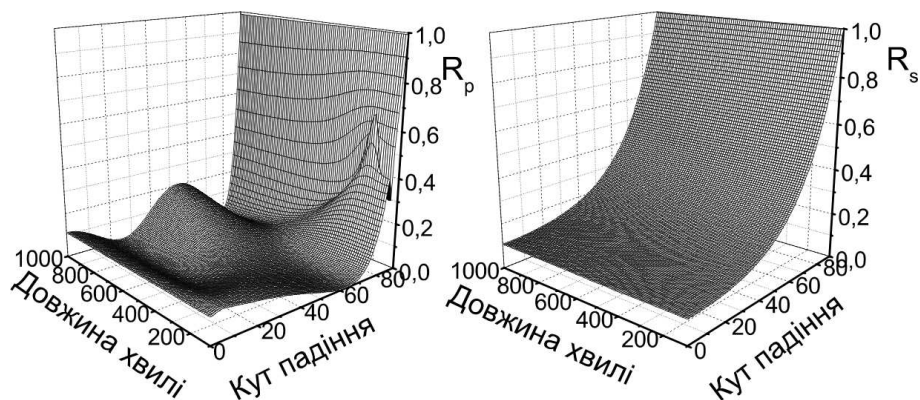


Рис. 2. Відбиття від системи залежно від довжини хвилі та кута падіння для  $p$ - та  $s$ -поляризованного світла

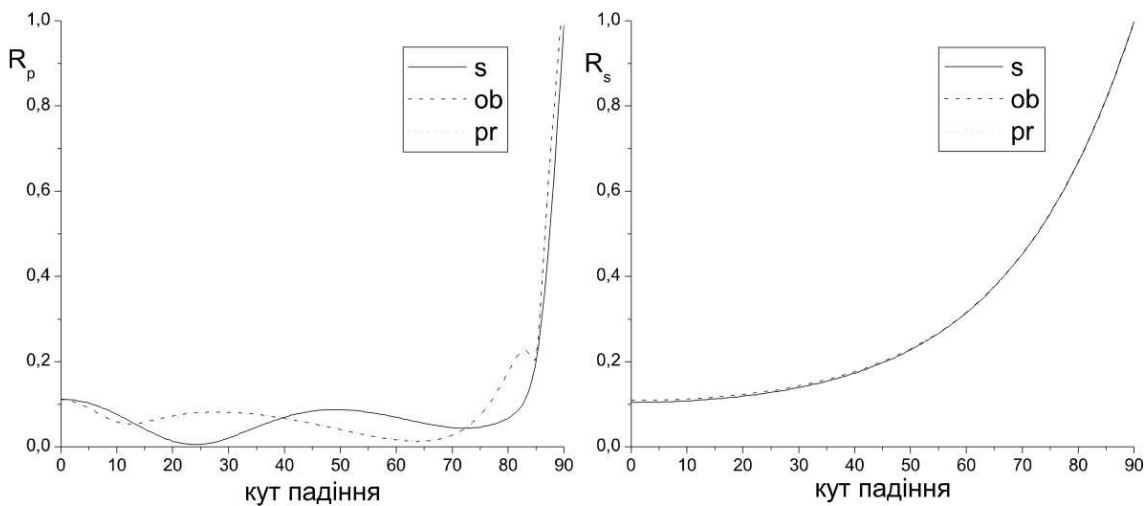


Рис. 3. Відбиття від системи залежно від кута падіння при довжині хвилі 600 нм для  $p$ - та  $s$ -поляризованого світла для покриттів  $s$ -сферичними частинками;  $ob$ -сплюснутими частинками;  $pr$ -витягнутими частинками

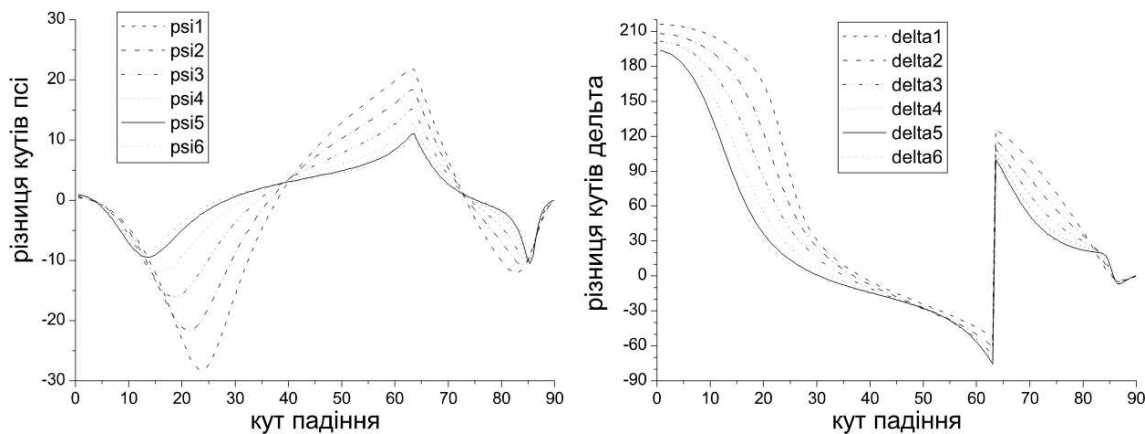


Рис. 4. Різниця відбиття між підкладкою з частинками та чистою підкладкою залежно від кута падіння при довжині хвилі 600 нм для покриттів  $s$ -сферичними частинками;  $ob$ -сплюснутими частинками;  $pr$ -витягнутими частинками

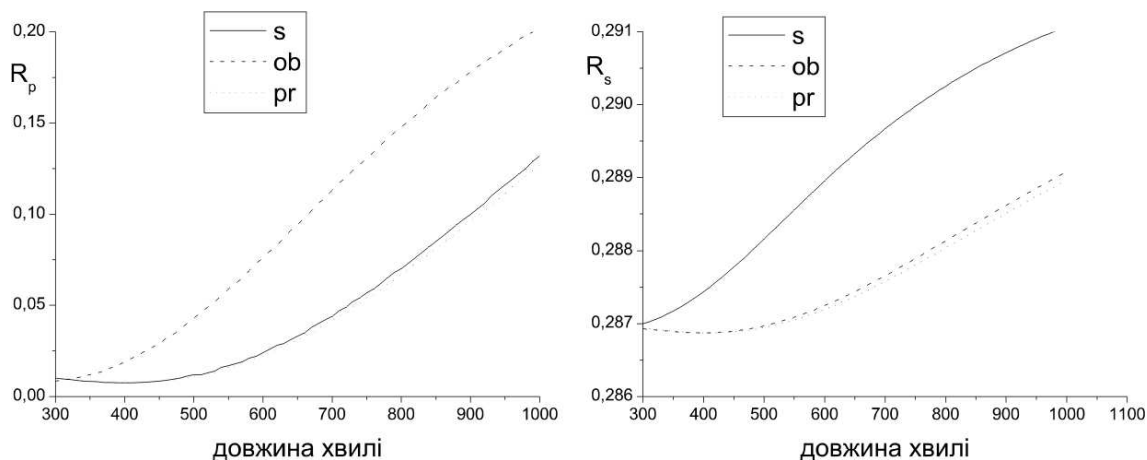


Рис. 5. Відбиття від системи залежно від довжини хвилі при куті падіння  $\vartheta = 60^\circ$  для  $p$ - та  $s$ -поляризованого світла для покриттів  $s$ -сферичними частинками;  $ob$ -сплюснутими частинками;  $pr$ -витягнутими частинками

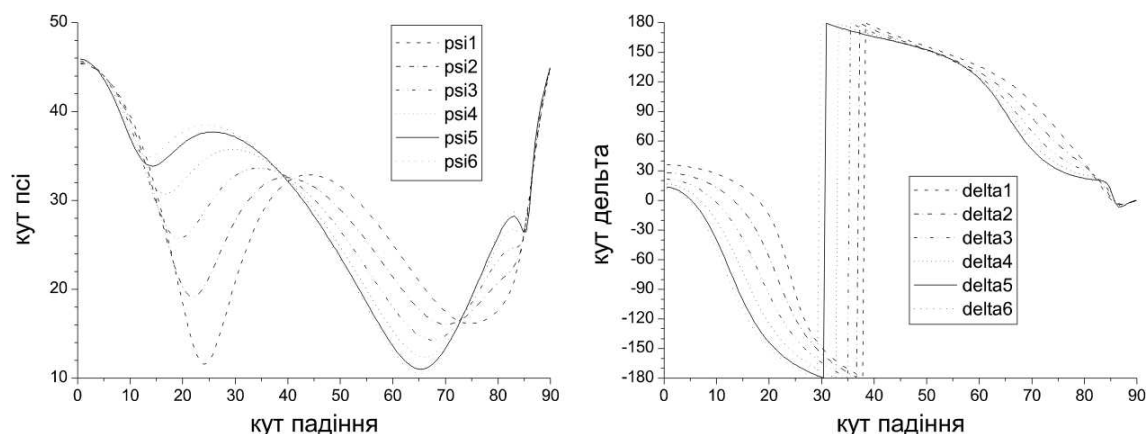


Рис. 6. Куты  $\Psi$  та  $\Delta$  залежно від кута падіння при довжині хвилі 600 нм для різних форм частинок:  $\psi_1$  та  $\delta_1$  – сплюснуті частинки з відношенням осей 5;  $\psi_2$  та  $\delta_2$  – сплюснуті частинки з відношенням осей 4;  $\psi_3$  та  $\delta_3$  – сплюснуті частинки з відношенням осей 3;  $\psi_4$  та  $\delta_4$  – сплюснуті частинки з відношенням осей 2;  $\psi_5$  та  $\delta_5$  – сферичні частинки;  $\psi_6$  та  $\delta_6$  – витягнуті частинки з відношенням осей 1/5

сті від довжини хвилі. Спектральні особливості поведінки коефіцієнта відбиття  $p$ -поляризованого світла системи з наночастинками корелюють з положенням поперечного та поздовжнього оптичних фоновів, у той час як кутова залежність демонструє індуковану двовимірністю системи частинок на поверхні поперечну анізотропію, яка проявляється при збільшенні кута падіння.

На рис. 3 подано переріз цієї залежності на довжині хвилі 600 нм для плівок покриттів поверхні частинками різної форми. Як бачимо, покриття різної форми частинками дає майже однакову поведінку коефіцієнтів відбиття для  $s$ -поляризованого світла, тоді як для  $p$ -поляризованого світла відбиття у випадку сплюснутих частинок помітно відрізняється від двох інших

випадків. Щоб підкреслити існуючу відмінність, на наступному рисунку показано різницю коефіцієнтів відбиття від підкладки з шаром частинок та від чистої підкладки.

Тепер видно, що відбиття для випадку сплюснутих частинок відрізняється і для  $s$ -поляризованого світла. Але різниця між відбиттям від чистої підкладки та підкладки з шаром частинок дуже мала, тому і не помітна на попередньому рисунку. Майже збіг коефіцієнтів відбиття для сферичних та витягнутих частинок пояснюється меншою зміною взаємодії частинки з поверхнею при її витягуванні вгору, ніж при її сплюсненні. Оскільки взаємодія з підкладкою пропорційна оберненій третій ступені відстані, зрозуміло, що найбільший ефект це дає як раз для сплюснутих

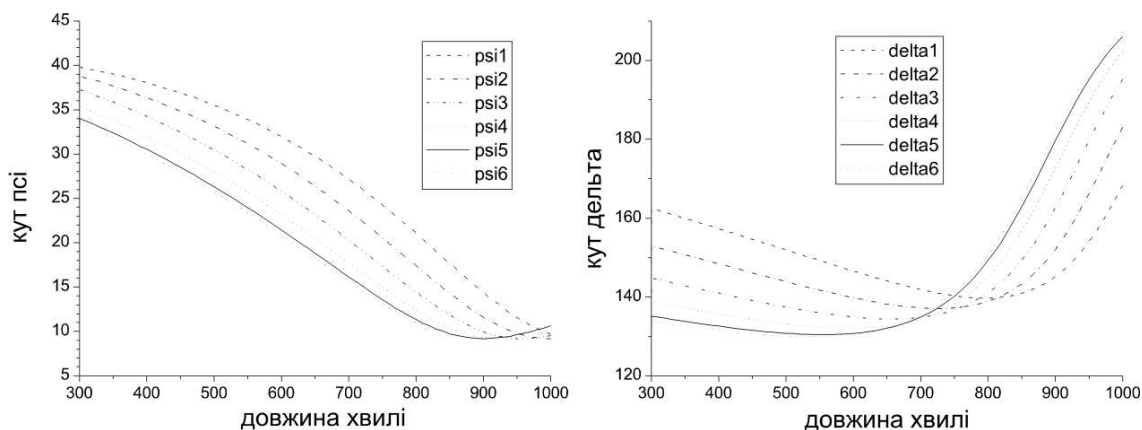


Рис. 7. Кути  $\Psi$  та  $\Delta$  для системи залежно від довжини хвилі при куті падіння  $\lambda=60^\circ$  для різних форм частинок :  $\psi_1$  та  $\delta_1$  – сплюснуті частинки з відношенням осей 5;  $\psi_2$  та  $\delta_2$  – сплюснуті частинки з відношенням осей 4;  $\psi_3$  та  $\delta_3$  – сплюснуті частинки з відношенням осей 3;  $\psi_4$  та  $\delta_4$  – сплюснуті частинки з відношенням осей 2;  $\psi_5$  та  $\delta_5$  – сферичні частинки;  $\psi_6$  та  $\delta_6$  – витягнуті частинки з відношенням осей 1/5

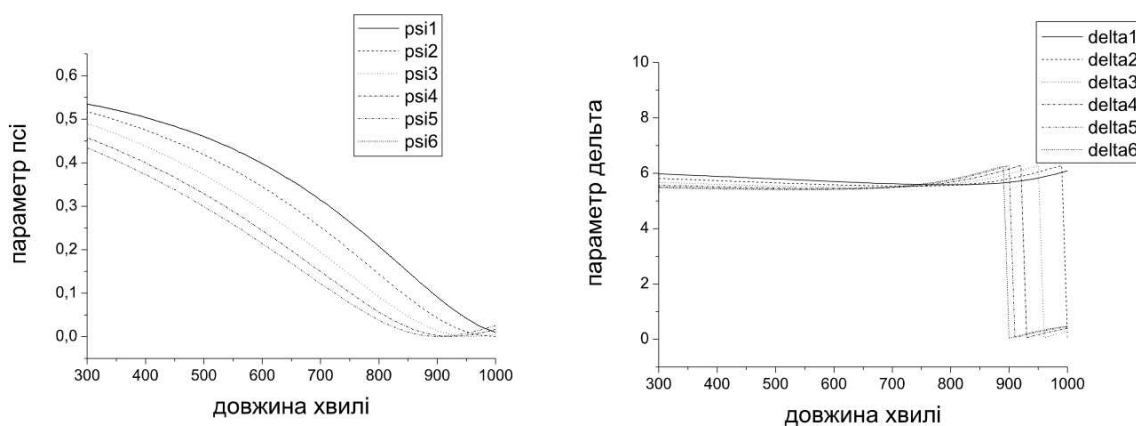


Рис. 8. Різниця кутів  $\Psi$  та  $\Delta$  для підкладки з частинками та чистої підкладки залежно від кута падіння при довжині хвилі 600 нм для різних форм частинок:  $\psi_1$  та  $\delta_1$  – сплюснуті частинки з відношенням осей 5;  $\psi_2$  та  $\delta_2$  – сплюснуті частинки з відношенням осей 4;  $\psi_3$  та  $\delta_3$  – сплюснуті частинки з відношенням осей 3;  $\psi_4$  та  $\delta_4$  – сплюснуті частинки з відношенням осей 2;  $\psi_5$  та  $\delta_5$  – сферичні частинки;  $\psi_6$  та  $\delta_6$  – витягнуті частинки з відношенням осей 1/5

частинок, у яких відстань від підкладки до центра частинки менша за інші випадки. Але взагалі різниця між відбиттям чистої та покритої частинками поверхні досить незначна, таким чином, вимірюючи тільки амплітуду відбитої хвилі, важко винайти відбиття від частинок, що є предметом інтересу.

На рис. 5 продемонстровано залежність коефіцієнтів відбиття від частоти за фіксованого кута падіння ( $\theta = 60^\circ$ ) для плівок, сформованих з частинок різної форми.

Знову бачимо, що випадок сплюснутих частинок помітно відрізняється від інших та вплив шару частинок на відбиття  $s$ -поляризованного світла дуже слабкий.

На рис. 6, 7 наведено залежності еліпсометричних параметрів  $\Psi$  та  $\Delta$  від кута падіння для покриттів частинками з різним співвідношенням осей від кута падіння та довжини хвилі.

Як видно, еліпсометричні параметри сильно залежать від форми частинок, що покривають поверхню. При цьому навіть різниця між сферичними та витягнутими частинками перевищує стандартні похибки вимірів. Кутова залежність еліпсометричних кутів демонструє ті ж самі особливості, які були показані для поведінки коефіцієнта відбиття для  $p$ -поляризації  $R_p$ . Залежність від довжини хвилі є досить помітною і визначається саме присутністю частинок на поверхні, оскільки підкладка розглядається недиспергую-



чою з параметрами при куті падіння  $\vartheta = 60^\circ$   $\Psi = 9^\circ 10'$  та  $\Delta = 180^\circ$ .

На рис. 8 показано залежності різниці еліпсометричних параметрів  $\Psi$  та  $\Delta$  від кута падіння при довжині хвилі 600 нм для підкладки з частинками з різним співвідношенням осей та чистої підкладки.

Добре видно, що найбільші відхилення від параметрів чистої підкладки спостерігаються в районі кутів падіння, поблизу яких є особливості в залежностях еліпсометричних кутів. Водночас існує область близько  $40^\circ$ , де немає майже ніякої різниці між параметрами чистої підкладки та підкладки з частинками, незалежно від їх форми.

Ці всі результати свідчать про можливість визначення саме еліпсометричними методами таких важливих характеристик наносистем, як форма частинок, що формують покриття.

## 8. Висновки

Методом локального поля із застосуванням концепції ефективної сприйнятливості побудовано теорію еліпсометрії субмоношарів наночастинок, що покривають поверхню напівпровідника чи діелектрика. Для систем, які моделюються як підкладка з розташованими на ній напівпровідниковими частинками, що мають форму еліпсоїда обертання, було розраховано ефективну сприйнятливості, залежності коефіцієнтів відбиття та еліпсометричних параметрів від кута падіння та частоти. Наявність наночастинок, що покривають поверхню напівпровідника вносить помітний внесок у еліпсометричні параметри, що може бути виміряно експериментально.

## ДОДАТОК

Як було показано в роботі [24], лінійний відгук (поляризованість) окремої частинки, що має форму еліпсоїда обертання і знаходиться на поверхні так, що її вісь обертання орієнтована нормально плоскій поверхні підкладки, може бути записаним у вигляді

$$\hat{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\parallel} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\perp} \end{pmatrix}. \quad (\text{Д1})$$

Елементи цього тензора

$$\alpha_{\parallel,\perp} = \varepsilon_0 \varepsilon_1 V \frac{(\varepsilon_P - \varepsilon_1) L_{\parallel,\perp}}{\varepsilon_1 + (\varepsilon_P - \varepsilon_1) m_{\parallel,\perp}}, \quad (\text{Д2})$$

$\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon_P$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $\varepsilon_1$ , відповідно, діелектричні константи для вакууму, частинки, підкладки та оточуючого середовища,  $m_{\parallel,\perp}$  – фактор деполяризації

$$L_{\parallel,\perp} = \left[ 1 + \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(\varepsilon_P - \varepsilon_1) U_{\parallel,\perp}}{3(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)(\varepsilon_1 + (\varepsilon_P - \varepsilon_1) m_{\parallel,\perp})} \right]^{-1}. \quad (\text{Д3})$$

Для витягнутих частинок фактор деполяризації має такі компоненти:

$$m_{\perp} = \frac{1 - \xi^2}{\xi^3} \left( \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \xi}{1 - \xi} - \xi \right), \quad m_{\parallel} = \frac{1}{2}(1 - m_{\perp}),$$

$\xi$  – параметр, який описує форму частинки і дорівнює  $\xi = \sqrt{1 - \gamma_p^2}$ ,  $\gamma_p = h_x/h_z$  – співвідношення між півосями еліпсоїда (ексцентриситет). Для сплюснутих частинок фактор деполяризації має такі компоненти:

$$m_{\perp} = \frac{1 + \xi^2}{\xi^3} (\xi - \arctan \xi), \quad m_{\parallel} = \frac{1}{2}(1 - m_{\perp}),$$

де  $\xi = \sqrt{\gamma_p^2 - 1}$ ,  $U_{\parallel,\perp} = t, 2t$ ,  $t = h_x h_y h_z (2z_p)^{-3}$ ,  $z_p$  – відстань від центра частинки до підкладки. У нашому випадку  $z_p = h_z$ , тобто  $t = \gamma_p^2/8$ . Для сферичних частинок  $m_{\parallel} = m_{\perp} = 1/3$ .

1. W. Göpel, *Microchim. Acta* **125**, 179 (1997).
2. *Nanoparticles: Building Blocks for Nanotechnology*, edited by V.M. Rotello (Springer, New York, 2004).
3. O.S. Heavens, *Optical Properties of Thin Solid Films* (Dover, New York, 1991).
4. I. Ohlidal and D. Franta, *SPIE Newsroom*, DOI: 10.1117/2.1200608.0341 (2006).
5. H. Wormeester, E.S. Kooij, and B. Poelsema, in *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, edited by J.A. Schwarz, C.I. Contescu, and K. Putyera (Taylor and Francis, New York, 2009), p. 3361.
6. Р.М. А.Аззам, Н. Башара, *Эллипсометрия и поляризованный свет* (Мир, Москва, 1981).
7. S. Howorka, *J. Mater. Chem.* **17**, 2049 (2007).
8. A.A. Maradudun and D.L. Mills, *Phys. Rev. B* **11**, 1392 (1975).
9. M.L. Bah, A. Akjouj, and L. Dobrzynski, *Surf. Sci. Rep.* **16**, 95 (1992).
10. D. Bedeaux and J. Vlieger, *Physica A* **67**, 55 (1973).
11. B.I. Khudik, V.Z. Lozovski, I.V. Nazarenko-Baryakhtar, *Phys. Status Solidi B* **153**, 167 (1989).
12. В.З. Лозовский, *Оптика и спектроскоп.* **65**, 1373 (1988).
13. А.Ф. Журавлев, В.З. Лозовский, Б.И. Худик, *УФЖ* **34**, 62 (1989).
14. V.Z. Lozovski, *Opt. Spectrosc.* **86**, 107 (1999).
15. O. Keller, *Phys.Rep.* **268**, 85 (1996).
16. C. Girard, C. Joachim, and S. Gauthier, *Rep. Prog. Phys.* **63**, 893 (2000).

17. M.M. Dvoynenko, A.V. Goncharenko, V.Z. Lozovski, and T.R. Yang, *Am. J. Phys.* **71**, 64 (2003).
18. І.А. Єжокін, О. Келлер, В. Лозовський, *УФЖ* **54**, 398 (2009).
19. M.T. Harmans and D. Bedeaux, *Thin Solid Films* **224**, 117 (1993).
20. B.A. Munk, R.G. Kouyoumjian, and L. Peters, Jr., *IEEE Trans. Antennas Propag.* **AP-19**, 612 (1971).
21. Д.В. Сивухин *Общий курс физики. Том 4: Оптика. Учебное пособие для вузов. Изд. 3-е.* (ФизМатЛит, Москва, 2005).
22. Е.Г. Борщоговский, О.М. Гецко, В.З. Лозовский, Б.И. Худик, *Опт. и спектр.* **66**, 1345 (1989).
23. Th. Rasing, H. Hsiung, Y.R. Shen, and M.W. Kim, *Phys. Rev. A* **37**, 2732 (1988).
24. S. Bozhevolnyi and A. Evlyukhin, *Surf. Sci.* **590**, 173 (2005).

Одержано 28.12.09

ТЕОРИЯ ЭЛЛИПСОМЕТРИИ  
СЛОЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ  
НАНОЧАСТИЦ, ПОКРЫВАЮЩИХ ПОВЕРХНОСТЬ

*Е.Г. Борщоговский, В.З. Лозовский, Т.А. Мишакова*

Резюме

В рамках метода локального поля построено теоретическую модель эллипсометрии субмонослоя полупроводниковых наночастиц, которые покрывают поверхность. Для систем, моделируемых как подложка с расположенными на ней частицами,

имеющими форму эллипсоида вращения, была рассчитана эффективная восприимчивость. Это дало возможность определить зависимости коэффициентов отражения и эллипсометрических параметров от угла падения и частоты. Наличие полупроводниковых наночастиц, покрывающих поверхность, дает заметный вклад в эллипсометрические параметры, что может быть измерено экспериментально. Получено, что эти эллипсометрические параметры зависят от концентрации и формы частиц.

THEORY OF THE ELLIPSOMETRY OF A LAYER  
OF SEMICONDUCTOR NANOPARTICLES  
COVERING THE SUBSTRATE

*E.G. Bortchagovsky<sup>1</sup>, V.Z. Lozovski<sup>1,2</sup>, T.O. Mishakova<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>V.E. Lashkarev Institute of Semiconductor Physics,  
Nat. Acad. of Sci. of Ukraine  
(45, Nauka Ave., Kyiv 03028, Ukraine;  
e-mail: bortch@yahoo.com),

<sup>2</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv,  
Faculty of Radiophysics  
(2/5, Academician Glushkov Ave., Kyiv 03127, Ukraine;  
e-mail: mishakov@e-mail.ua)

S u m m a r y

A theoretical model of ellipsometry of a submonolayer of semiconductor nanoparticles on a surface is built in the frame of the local field method. We calculated the effective susceptibility of the system which had been modeled as a substrate with ellipsoidal particles. These calculations allow us to determine the reflection coefficients and the ellipsometric parameters versus the wavelength and the angle of incidence. It is shown that semiconductor particles on a substrate give a measurable contribution to ellipsometric parameters. We obtain that ellipsometric parameters depend on the concentration and the shape of particles.