



Софийски университет „Св. Климент Охридски“
Физически факултет

Катедра физика на твърдото тяло и микроелектроника

Димитър Людмилов Лютов

Елипсометрия на микро- и наноструктури

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертация за придобиване на образователна и научна степен „Доктор“

Професионално направление: 4.1 Физически науки

Специалност: „Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя“

Научен ръководител: проф. дфзн Стоян Русев

София 2018

Съдържание

Увод.....	3
Цел и задачи.....	4
Структура на дисертацията.....	4
4. Синтезиране на сребърни микро-частици (тестови образци).....	6
4.1. Използвани реактиви и апаратура.....	6
4.2. Механизъм на реакцията.....	6
4.3. Установяване на оптималните условия за получаване на сребърни микро-частици с подходящи размери.....	7
4.4. Получаване на образци с оптимални размери и форма.....	8
4.5. Състав и структура на сребърните микрочастици.....	9
4.6. Манипулация на сребърни микрочастици с фокусиран йонен лъч.....	9
4.7. Потенциални приложения.....	10
4.8. Изводи.....	10
5. Микроелипсометрия.....	11
5.1. Ново аналитично решение на обратната елипсометрична задача за прозрачен слой вграден в прозрачна среда.....	11
5.2. Конструирание на апаратура за микроелипсометрия и изясняване на възможните конфигурации 15	
5.2.1. Установка за микроелипсометрия от тип, базирана на микроскоп „Carl Zeiss“.....	16
5.2.2. Измервания с апаратура, базирана на микроскоп.....	17
5.2.3. Резултати от измервания с установка, базирана на микроскоп.....	17
5.2.4. Изводи.....	17
5.3. Установка за микроелипсометрия от тип, базирана на елипсометър „Rudolf research“.....	17
5.3.1. Измервания с апаратура, базирана на елипсометър.....	18
5.3.2. Резултати от измервания с установка, базирана на елипсометър.....	19
5.3.3. Изводи.....	21
5.4. Нов подход за елипсометрично измерване, чрез вграждане на образци в прозрачни среди.....	22
5.4.1. Измервания с установка, базирана на елипсометър, с вграждане на микро-обекти в прозрачна среда 22	
5.4.2. Резултати от измервания с установка, базирана на елипсометър, с вграждане на образци в прозрачни среди.....	23
5.4.3. Изводи.....	26

6.	Въвеждане на оптична детекция в сканираща електронна микроскопия	27
6.1.	Симулации на различни параметри на процеса	27
6.1.1.	Симулации на топлинния баланс	27
6.1.2.	Симулации на оптичния отклик	30
6.1.2.1.	Еднофазна система с реален показател на пречупване	30
6.1.2.2.	Еднофазна система с комплексен показател на пречупване	32
6.1.2.3.	Система слой върху подложка	33
6.1.2.4.	Изводи	35
6.2.	Изследване на оптичния отклик при термо- и фотоотражение	36
6.2.1.	Изследване на отклика при термо-отражение с джаулово нагряване на образеца и при фотоотражение	36
6.3.	Детекция на оптичния отклик, предизвикан от електронния лъч	38
6.3.1.	Получаване на зависимостта на оптичния отклик от мощността и честотата на модулация на електронния лъч	40
6.3.1.1.	Изводи	43
6.3.2.	Получаване на разпределението на оптичния отклик при преминаване на пробния лъч	43
6.3.2.1.	Получаване на разпределение на оптичния отклик по две направления	44
6.3.3.	Получаване на разпределението на оптичния отклик в зависимост от свойствата на материала 46	
6.3.3.1.	Получаване на двумерно разпределение на оптичния отклик за микро-обект с неполяризиран лъч	47
6.3.3.2.	Изводи	49
6.3.4.	Получаване на линейно разпределение на оптичния отклик върху микро-обект с поляризиран лъч 50	
6.3.4.1.	Изводи	52
	Заключение	53
	Използвана литература:	56

Увод

Елипсометрията е добре известен метод за изследване на оптичните свойства на течни и твърдотелни материали, структури [1-6] и тънки слоеве [7-10]. Той намира приложение в много области като физиката на твърдото тяло [5, 11-13], химията [14-16], биологията [17-19] и други. За основоположник на елипсометрията се смята сър Пол Друде още в края на XIX век, но се развива значително през втората половина на XX век за нуждите на микроелектрониката. Елипсометричният метод е широко използван за определяне на оптични параметри на материалите (например показатели на пречупване). Използва се също така и за измерване на дебелини на тънки слоеве. Едно от големите предимства на елипсометрията е голямата чувствителност към малки изменения на повърхността на изследвания образец. Елипсометрично може да бъде измервана дебелината на много тънки слоеве от порядъка на нанометри [20]. При много добри условия може да се измери дебелина от порядъка на ангстрьом. Тази чувствителност е налична само по направление нормално на повърхността на образца. Латералната разделителна способност (по повърхността на образца) на конвенционалния метод е от порядъка на ширината на пробния сноп.

Самият метод е претърпял развитие в различни аспекти. От една страна се развиват самите компоненти на елипсометрите като например оптични елементи. От друга страна се развива спектралното елипсометрично измерване т.е. някои елипсометри позволяват измерване в определен спектрален диапазон [21-23], а не само за една дължина на вълната. Друг аспект от развитието на метода е събирането и обработката на данни, което позволява измерване при бързи процеси или наблюдение на процеси в реално време [24, 25]. В последните години се наблюдава все по-голям интерес към подобряване на латералната (страничната) разделителна способност на елипсометрията. Това е очаквано поради тенденцията за миниатюризация на оптични и електронни прибори, а също така и поради нарастващия интерес в изследването на микро- и нано-обекти и техните свойства. Разработени са методи, използващи поляризирана светлина и някои от принципите на елипсометрията като: микроскопия под ъгъл на Брюстер [26, 27], визуализираща елипсометрия [1, 28-31], фокусираща елипсометрия [32], микро-елипсометрията [33], елипсометрия на близко поле [34]. Въпреки, че с тези методи може да бъде получена някаква количествена информация за изследвания образец [35], повечето от тях се използват за получаване на изображение с усилен контраст. Тяхната точност е значително по-малка от точността на конвенционалния метод. В тази дисертация е изследвана възможността за получаване на количествено измерване с подобрена странична разделителна способност, но с точност по възможност близка до тази на конвенционалния метод.

В последните години обект на изследване е комбинирането на даден микроскопски метод с друг, за да се получи определено подобрение. В някои случаи,

това се използва за получаване на две изображения с различен контраст на един и същ обект [36]. В други случаи, се прави комбинация с цел получаване на допълнителна информация, която не може да бъде получена с двата метода поотделно (correlative microscopy). Пример за такава комбинация е елипсометрията на близко поле [34, 37]. Оптичната детекция в сканиращ електронен микроскоп, базирана на излъчване (катодолуминесценция), е добре известен метод. Детекцията базирана на промяната интензитета на пробен лъч все още не е широко използвана [38] и поради това тази възможност за комбинация представя интерес за бъдещи изследвания.

Цел и задачи

Цел: Подобряване на латералната разделителна способност на поляризационни оптични методи в частност – елипсометрията.

За постигане на целта са поставени задачи в две направления:

1. Първо направление: Конструирание на прототипи на елипсометрична апаратура с подобрена пространствена разделителна способност спрямо конвенционалния метод, но със запазване на точността на измерване на елипсометричните ъгли ψ и Δ
 - Изясняване на възможните конфигурации на апаратура за микро-елипсометрия.
 - Тестване на апаратурата за микро-елипсометрия върху микро-обекти от известен материал и сравнение с теоретичните стойности на елипсометричните ъгли, сравнение с конвенционалното измерване и сравнение с измерване по други оптични методи на същите микро-обекти.
2. Второ направление: Въвеждане оптична детекция, като нов канал на информация за детекция на оптични промени индуцирани от електронен лъч.
 - Теоретично изследване на зависимостта на оптичния отклик от ъгъла на падане φ , поляризацията, за три типа оптични системи.
 - Конструирание на установка за оптична детекция, която да се монтира във вакуумната камера на сканиращ електронен микроскоп.
 - Тестване на апаратурата при различни конфигурации.
 - Получаване на едномерно и двумерно разпределение на сигнала или изображение върху тестов образец, получено от оптичния отклик предизвикан от въздействието на електронния лъч.

Структура на дисертацията

Дисертацията се състои от обща (от глава 1 до глава 3) и специална част (от глава 4 до глава 6).

В общата част са разгледани основните необходими техники за изпълнението на целта на дисертацията. В първа глава са разгледани основите на фото-топлинните методи. Във втора глава е описана елипсометрията, като са разгледани основните

техники (конвенционалната елипсометрия) и също така някои от новите направления свързани с подобряването на латералната разделителна способност като визуализираща елипсометрия, микро-елипсометрия и други. В трета глава е разгледана електронната микроскопия като основно е акцентирано на сканиращата. В нея са разгледани и някои нови техники, при които се използват нови канали на информация в сканиращата електронна микроскопия.

В специалната част първо е разгледана подготовката на образци – сребърни микро-частици, които са използвани като тестови обекти (в четвърта глава). Първото направление за подобряване на латералната разделителна способност на елипсометрията е изложено в пета глава като са изяснени възможните конфигурации на предложените прототипи на елипсометрична апаратура. Направена е оценка на техните възможности. Използването на оптична детекция като нов канал на информация в сканиращата електронна микроскопия е представено в шеста глава. Първоначално са описани направените теоретични симулации на топлинния баланс и на оптичния отклик. След това са разгледани и проведените експерименти при две различни конфигурации – на преминаване и на отражение на пробния лъч.

В заключението са посочени приносите на дисертацията. След него е описана използваната литература.

4. Синтезиране на сребърни микро-частици (тестови образци)

За провеждането на експериментите са необходими микро-обекти, които да бъдат използвани като тестови образци. Изискванията към такива тестови образци са свързани не само с осигуряване на малки микро и нано размери, но и с добре дефинирани състав и структура. Един подходящ материал за това е среброто, което е с добре изследвани оптични свойства (напоследък във връзка с много добрите му плазмонни свойства), включително на микро и нано ниво.

В тази точка е разгледан метод за получаване на квазидвумерни сребърни микро и наночастици с много добра кристалинност. Тези микрочастици са получени по химичен път, като начинът на получаване е сравнително прост и затова е и лесен за изпълнение. Целта е, не само да се получат микро-частици с подходящи размери, но и те да могат да бъдат селектирани, позиционирани и изследвани като единични обекти. Предложените техники за това са разгледани по-долу. Следва да се отбележи, че получените микро- и наноструктури са интересни не само като тестови за настоящите цели, но имат и самостоятелен интерес като подходящ стартов материал за наноструктури в плазмониката (т. 4.6. Манипулация на сребърни микрочастици с фокусиран йонен лъч).

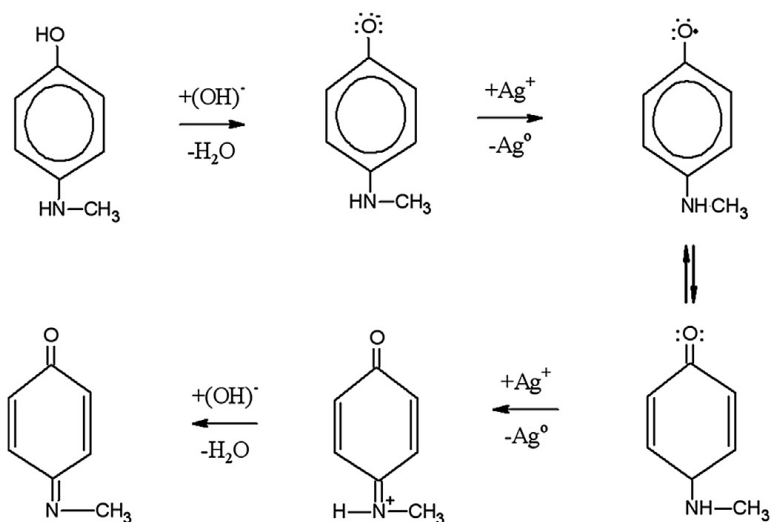
4.1. Използвани реактиви и апаратура

За получаване на образците са използвани сребърен нитрат (AgNO_3) от Merck, номер на продукта 1015100050 и органичен редуктор метол (IUPAC – name: 4-(метиламино) фенол сулфат) от Fluka с номер на продукта 69750. За приготвяне на разтворите е използвана дейонизирана вода (получена с Arium 611DI, Satorius, $18\text{M}\Omega\text{ cm}$) при всички експерименти. Всички реактиви са използвани без по-нататъшно пречистване.

4.2. Механизъм на реакцията

При смесването на равни количества от двете изходни вещества – Р-метиламинофенолсулфат (метол ($\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$) $_2$. H_2SO_4) и сребърен нитрат (AgNO_3) (и при подходящи концентрации) се получават сребърни микрочастици някои от които с формата на плоски хексагони или триъгълници. След края на реакцията (след около 10 минути), разтворът е промит с вода. Разтворът се разрежда с вода, изчаква се около 30 минути, за да се утаят частиците и след това излишната вода се изтегля с пипета. Тази процедура (декантиране) се повтаря 5 пъти. По този начин се премахват остатъчните органични съединения. Частиците са прехвърлени от разтвора върху метална повърхност, чрез взимане на капка от получения колоиден разтвор и поставянето ѝ върху повърхността след което повърхността се изсушава (drop casting method). Снимките са направени със сканиращ електронен микроскоп.

Предложен е определен механизъм на редукция, който е показан на Фигура 1.



Фигура 1. Схема на механизма на редукция на сребърния нитрат от метола [A1]

Първоначално метолът реагира с хидроксилна група (OH^-) от разтвора и образува анион. Този анион взаимодейства със сребърен катион и го редуцира. Полученият междинен продукт е в равновесие с вещество с

молекула подобна на тази на хинона, което от своя страна редуцира още един сребърен катион. Полученият продукт взаимодейства с хидроксилна група и образува крайния продукт – 4-(метиламино)циклохекса 2,5-диенон. Този механизъм подсказва, че скоростта на реакцията зависи от концентрацията на хидроксилни групи и следователно зависи от рН. Това се потвърждава и експериментално от формата и размера на получените сребърни частици.

Необходимо е да се установят оптималните условия за това, а именно при какви условия се получават с най-големи размери, с най-правилна форма и най-малко агрегиране на частиците. Очаква се размерите им да зависят от концентрациите на изходните вещества.

4.3. Установяване на оптималните условия за получаване на сребърни микро-частици с подходящи размери

Изследвана е зависимостта на формата и размера на частиците от концентрацията на изходните вещества. Установено е, че най-подходящи концентрации са 2,9 mM (1 g/l) за метола и 3 mM (0,51 g/l) за сребърния нитрат. От теорията на кристалния растеж е известно, че концентрацията е определяща за скоростта на растежа [39]. При по-големи концентрации се получават повече на брой и дребни частици и с неправилна форма. При по-малки концентрации са получават по-малко на брой от желаните частици (с форма на хексагони или триъгълници).

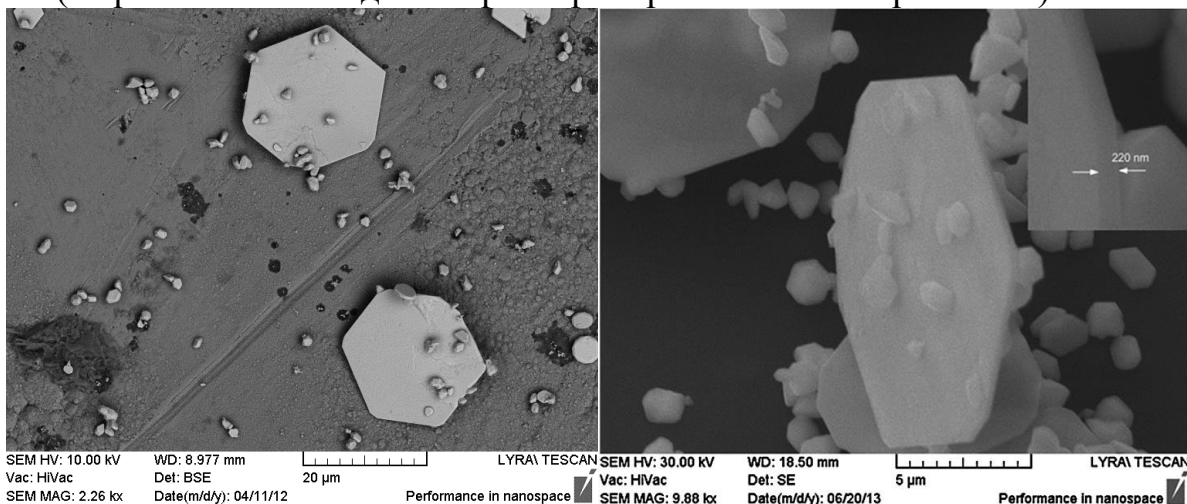
Предложеният механизъм предполага, че хидроксилните групи (OH^-) имат влияние върху скоростта на реакцията. Затова са направени тестове, при които с буферни разтвори се поддържа определено рН. За такива са използвани натриев цитрат и лимонена киселина с концентрация 0,1 mM. Направени са изследвания на размера на частиците от рН, при което протича реакцията. При използване на буферни разтвори с високо рН = 10 в началото на реакцията и рН = 6 в края, се получават много на брой дребни частици. Размерите им са от порядъка на 1 μm . Това е характерно за високи скорости на реакцията. При използване на буферирани разтвори с ниско рН = 2,2, не се наблюдава нито промяна на рН, нито образуване на

сребърни частици. Ако не се използват буферни разтвори, в началото на реакцията рН = 4,6 и в края е рН = 2,2. Получени са частици с форма на плоски хексагони и триъгълници и размерите им са от 5 μm – 20 μm . Получените резултати потвърждават предложени механизъм на реакцията.

4.4. Получаване на образци с оптимални размери и форма

След проведените изследвания за зависимостта на размера и формата на частиците, са установени оптимални условия за получаване на такива с подходящи параметри за по-нататъшна работа. Те са получени по следния начин. Реактивите са разтворени във вода с концентрация 2,9 mM за метола и 3 mM за сребърния нитрат. Равни количества от 3 ml от метола и AgNO_3 са смесени в реакционния съд. Реакцията започва веднага и след четири минути са добавени по още 6 ml от всеки от разтворите. Реакцията приключва след 30 минути. Сребърните частици постепенно се отлагат на дъното на съда. За да се премахнат остатъчните вещества течността от съда се изтегля като частиците остават на дъното. След като по-голямата част от течността е премахната от разтвора, остатъкът с частиците е разреден с етанол и разтворът е разбъркан в ултразвукова вана за 10 минути и се изчаква да се утаи отново. Тази процедура е повторена няколко пъти с дейонизирана вода вместо с етанол, докато остане чист воден разтвор със сребърни частици.

Получените сребърни микрочастици са с форма на плоски хексагони или триъгълници. Размерите им варират от 100 nm до 300 nm по дебелина и между 5 μm и 20 μm на ширина като не е установена пряка връзка между дебелината и ширината (Фигура 2). Наблюдават се и дребни сребърни частици с размери 1 – 2 μm и те са обемни (с приблизително еднакви размери в различните направления).



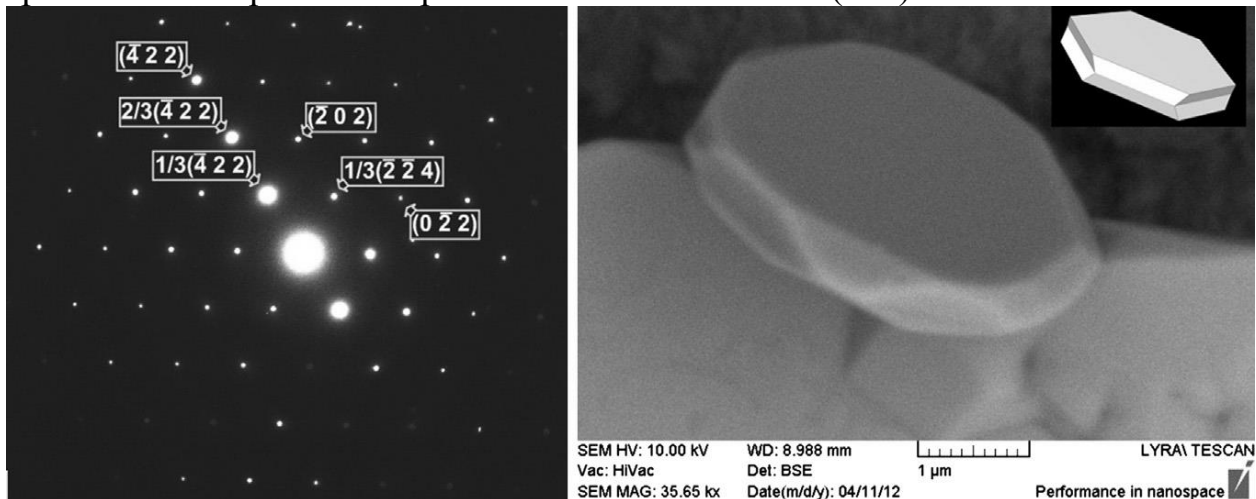
Фигура 2. Снимки на сребърни хексагони направена със сканиращ електронен микроскоп [A1]

Експериментално са получени сребърни частици с малка дебелина (20 – 50 nm). Те са получени със същите реактиви метол (2,9 mM) и AgNO_3 (3 mM). По една капка метол и сребърен нитрат с обем приблизително 0,2 ml са поставени върху покривно

стъкло. След това двете капки се притискат с друго покривно стъкло и се смесват. Така реакцията протича между двете стъкла.

4.5. Състав и структура на сребърните микрочастици

Направеният рентгенов микроанализ потвърждава, че частиците са сребърни. За характеризиране на структурата на сребърните частици е направено изследване с трансмисионен електронен микроскоп. Анализът с електронна дифракция показва, че частиците са монокристални с кубична стеноцентрирана решетка (Фигура 3 ляво). Направлението нормално на равнината на хексагона е (111).



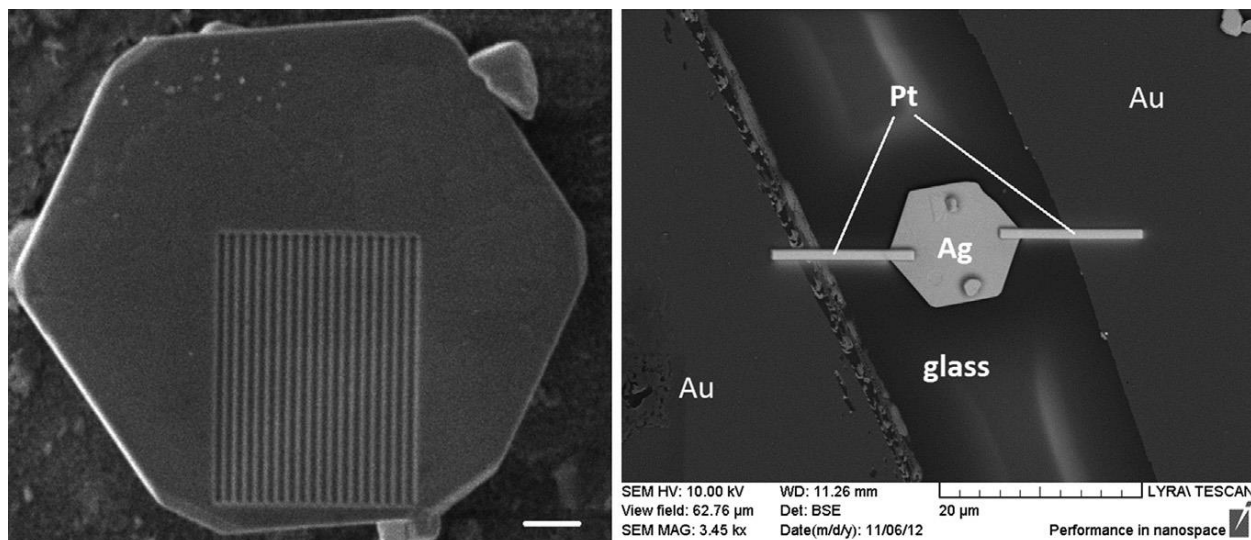
Фигура 3. Електронна дифракция от сребърна микрочастица (ляво), електронномикроскопска снимка на двойникувана частица (дясно) и схема на предполагаемото двойникуване (дясно-горе) [41]

На дифракционната картина се виждат максимуми, които не съответстват на кубична стеноцентрирана решетка. Това са рефлексите $1/3(\bar{4}22)$ и $2/3(\bar{4}22)$. Наличието на такива максимуми показва присъствие на дефекти на решетката. Едно от възможните обяснения за появата на тези максимуми е равнина на двойникуване успоредна на равнината на хексагона (триъгълника) (Фигура 3 дясно).

Анизотропният растеж на такива частици (например сребърни или златни) е добре известен и е обсъждан в научната литература, но все още не е напълно изяснен. Някои предположения са, че при химическата реакция дадено вещество (инхибитор) се отлага върху дадена стена на кристала и по този начин се потиска растежа на тази стена [40]. Друго предположение е, че причина за анизотропния растеж е свързана със структурата на частицата и по-точно с дефектите на кристалната решетка (двойникуване) [40, 41]. Установено е, че двойникуването възниква в ранен етап от растежа на кристала, вероятно още при зародишо-образуването [42].

4.6. Манипулация на сребърни микрочастици с фокусиран йонен лъч

Проведени са експерименти за манипулация на сребърните частици с фокусиран йонен лъч (FIB) и газова инжектираща система за отлагане (GIS).



Фигура 4. Снимки (направени със СЕМ) на сребърни частици манипулирани с фокусиран йонен лъч – ляво (скалата е 1 μm), и снимка на сребърна частица запоеана с газова инжектираща система (GIS) за тънки слоеве злато, които са върху стъклена подложка – дясно [A1]

На Фигура 4 в ляво е показан сребърен хексагон, върху който с фокусиран йонен лъч (с галиеви йони) е издълбана едномерна решетка. Тя е с период 200 nm, ширина – 100 nm на жлебовете и 50 nm дълбочина. На Фигура 4 в дясно е показан друг сребърен хексагон, който е запоеан с газова система за отлагане на материал. Върху стъклена подложка е отложен тънък слой злато (около 15 nm). След това част от златния слой е отстранена като е издраскан с тънка стъклена капиляра. Върху повърхността е поставена капка от колоидния разтвор и след изсушаване някои от хексагоните се намират върху стъклената повърхност. Хексагонът е запоеан с платина към златните повърхности.

4.7. Потенциални приложения

Проведените изследвания показват, че получените хексагони са подходящ изходен материал за плазмонни и MEMS структури. Получените частици може лесно да се отлагат върху различни повърхности (drop casting method). Ако получените колоидни разтвори се разреждат достатъчно, може да се получат хексагони върху повърхност, които са достатъчно отдалечени един от друг. Това позволява всеки хексагон на бъде манипулиран отделно.

4.8. Изводи

Предимството на предложеният метод (публикуван в „Materials Chemistry and Physics“ [A1]) е, че е сравнително прост и изисква достъпни реактиви. Освен това реакцията се извършва само в една водна фаза и поради тази причина продуктът лесно се изолира, за разлика от други описани в литературата методи [43]. Получените сребърни микро-частици са доминиращо хексагонални (квазидвумерни с дебелини в нанометровия диапазон и микронни странични размери),

монокристални, лесно се отлагат върху различни повърхности и се позиционират като единични обекти. Това ги прави много подходящи за тестови обекти в експериментите от настоящата работа. В допълнение е показано, че получените сребърни наноструктури са подходящ изходен материал за изграждане на различни структури и компоненти в плазмониката.

5. Микроелипсометрия

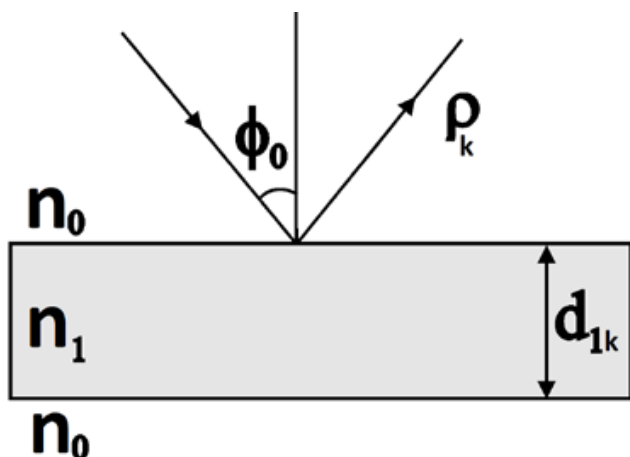
Една от задачите на дисертацията е да бъде конструирана апаратура за микроелипсометрия и да бъдат направени измервания в локална област без това да влошава точността на измерването в сравнение с конвенционалния метод. Постигането на едновременно висока точност на елипсометричното измерването и добра латерална (пространствена) разделителна способност са донякъде взаимно изключващи се. Микроскопите с висока разделителна способност имат голяма числена апертура, а при конвенционалните елипсометри се използва приближение за плоски вълни. Колкото по-голяма числена апертура се използва, толкова по-голяма е сходимостта (разходимостта) на светлинния сноп и по-невалидно приближението за плоска вълна [44]. Обратно, при успореден сноп числената апертура се очаква да е малка. Затова са разгледани два подхода към подобряване на разделителната способност.

При изследване на микрообекти с елипсометрия (особено при количественото, а не качествено и използване за повишаване на контраста) един от допълнителните източниците на грешки е наличието на сигнал от подложката, върху която е разположен микрообектът. Този нежелан сигнал е много трудно да бъде елиминиран. Тук са разгледани различни подходи за минимизация на този паразитен сигнал. Предложено е и решение, което на практика изцяло го елиминира – вграждане на изследвания обект в хомогенна среда. Този подход е реализиран експериментално и изследван теоретично за симетрична конфигурация от диелектрични материали. При това е получено ново аналитично решение на обратната задача на елипсометрията за случай на прозрачен слой, вграден в прозрачна среда.

5.1. Ново аналитично решение на обратната елипсометрична задача за прозрачен слой вграден в прозрачна среда

При решаване на обратната задача – определяне на показател на пречупване и дебелина за прозрачен слой вграден в прозрачна среда има известно решение като полином от трета степен [45]. Предложено е ново аналитично решение на обратната елипсометрична задача за същата система, но при многократни измервания при различни дебелини d_{lk} ($k = 1 \dots m$; m е броя измервания) . Показано е, че за дадената система при различни дебелини d_{lk} елипсометричното отношение ρ_k описва

окръжност. От параметрите на окръжността може да се определят и параметри на системата (показател на пречупване и дебелина). Схема на системата е показана на Фигура 5. Най-горната среда е с показател на пречупване n_0 , слой е с показател на пречупване n_1 , а най-долната среда е отново с показател n_0 . Ъгълът на падане е ϕ_0 , а дебелината е d_{1k} .



Фигура 5. Принципна схема на системата, за която е предложено ново аналитично решение на обратната задача. Най-горната среда е с показател на пречупване n_0 , слой е с показател на пречупване n_1 , а най-долната среда е отново с показател n_0 . Всички показатели на пречупване са реални. Ъгълът на падане е ϕ_0 [A4]

Обобщеният коефициент на Френел за слой върху подложка е [A4]

$$R = \frac{r_{01} + R_{1m}Z}{1 + r_{01}R_{1m}Z}, \quad Z = e^{-2i\beta}, \quad (1)$$

където R_{1m} е обобщения коефициент на Френел за границата между слоя 1 и подложката m . За симетрична система каквато е дадена на Фигура 5 коефициентът на отражение от границата слой/подложка ще бъде равен на коефициента на отражение слой/околна среда

$$R_{1m} = r_{12} = r_{10} = -r_{01}. \quad (2)$$

Параметърът β в показателя на Z е изцяло реален (освен в случай на пълно вътрешно отражение):

$$\beta = 2\pi \frac{d_1}{\lambda} N_1 \cos(\phi_1) \quad (3)$$

и е функция на дебелината на прозрачния слой d_1 . С промяната на d_1 , Z описва единичната окръжност в комплексната равнина. Изразът за R (1) е трансформация на Мьобиус $Z \rightarrow R_{p,s}$. Елипсометричното измерване дава елипсометричното отношение $\rho = R_p / R_s$, което представлява отношението между двата коефициента на отражение за p и s поляризация. В общия случай, ρ не описва окръжност в комплексната равнина и уравнението (1) не е трансформация на Мьобиус. За конкретния случай обаче, при който е дадена симетрична система слой върху подложка (показателят на пречупване на околната среда е равен на този на подложката) и всички показатели на пречупване са реални може да се покаже от изрази, (1) и (2), че [A4]

$$\rho = \frac{r_{01p} \frac{1 - r_{01s}^2 Z}{r_{01s}}}{r_{01s} \frac{1 - r_{01p}^2 Z}{r_{01p}}}. \quad (4)$$

В този вид вече $Z \rightarrow \rho$ може да се разглежда като трансформация на Мьобиус. Тъй като показателите на пречупване са реални, то и коефициентите $r_{01p,s}$ също са реални. Поради това и ρ също е окръжност в комплексната равнина. Може да се покаже, че комплексно спрегнатите точки за Z се трансформират като комплексно спрегнати за ρ и тъй като Z окръжността е симетрична спрямо реалната ос, то и ρ окръжността също ще е симетрична спрямо реалната ос [A4]. От двете точки, в които окръжността ρ пресича реалната ос, може да се определят параметрите на ѝ, а именно координатите на центъра O и радиуса ξ [A4]:

$$O = \frac{r_{01p} \frac{1 - r_{01p}^2 r_{01s}^2}{r_{01s} \frac{1 - r_{01p}^4}{r_{01p}}}}{r_{01s} \frac{1 - r_{01p}^4}{r_{01p}}}, \quad (5)$$

$$\xi = \left| \frac{r_{01p} \frac{r_{01p}^2 - r_{01s}^2}{r_{01s} \frac{1 - r_{01p}^4}{r_{01p}}}}{r_{01s} \frac{1 - r_{01p}^4}{r_{01p}}} \right|. \quad (6)$$

За определянето на показателя на пречупване е удобно да се използва отношението между координатата на центъра O и радиуса ξ [A4]:

$$\mu = \pm \frac{O}{\xi} = \pm \frac{1 - r_{01p}^2 r_{01s}^2}{r_{01p}^2 - r_{01s}^2}. \quad (7)$$

Показателят на пречупване може да се определи от диелектричната функция $n_0 = \sqrt{\varepsilon_0}$ и $n_1 = \sqrt{\varepsilon_1}$ и от израза

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_0 \frac{\pm \sqrt{1 \pm \mu \sin^2(2\phi_0)} + \cos(2\phi_0)}{\pm \sqrt{1 \pm \mu \sin(2\phi_0)} - \cos(2\phi_0) - 2}, \quad (8)$$

където $\varepsilon_0, \varepsilon_1$ са диелектричните функции и n_0, n_1 са показателите на пречупване. (В последните уравнения с ε_0 е отбелязана диелектричната функция на средата с индекс нула, а не диелектричната проницаемост във вакуум.) Математически корените, които удовлетворяват уравнението (8), са четири. За да се определи физически правилният се елиминират комплексните такива. След това се избира този, който по-добре удовлетворява уравнения (5) и (6). След като е известен и показателя на пречупване на слоя може да се определи и дебелината му:

$$d_1 = \frac{\lambda}{4\pi \sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2(\phi_0)}} \left(i \ln \left(\frac{\rho r_{01s} - r_{01p}}{r_{01s} r_{01p} (\rho r_{01p} - r_{01s})} \right) \pm 2\pi m \right), m = 0, 1, 2, \dots, \quad (9)$$

където m изразява периодичността на отклика в зависимост от дебелината на диелектричния слой.

За да бъдат определени параметрите O и ξ на окръжността ρ се извършват m на брой измервания като $\rho_k = \tan(\Psi_k) \exp(i\Delta_k)$ ($k = 1..m$). Получава се преопределена система:

$$(\operatorname{Re}(\rho_k) - O)^2 + (\operatorname{Im}(\rho_k))^2 = \xi^2. \quad (10)$$

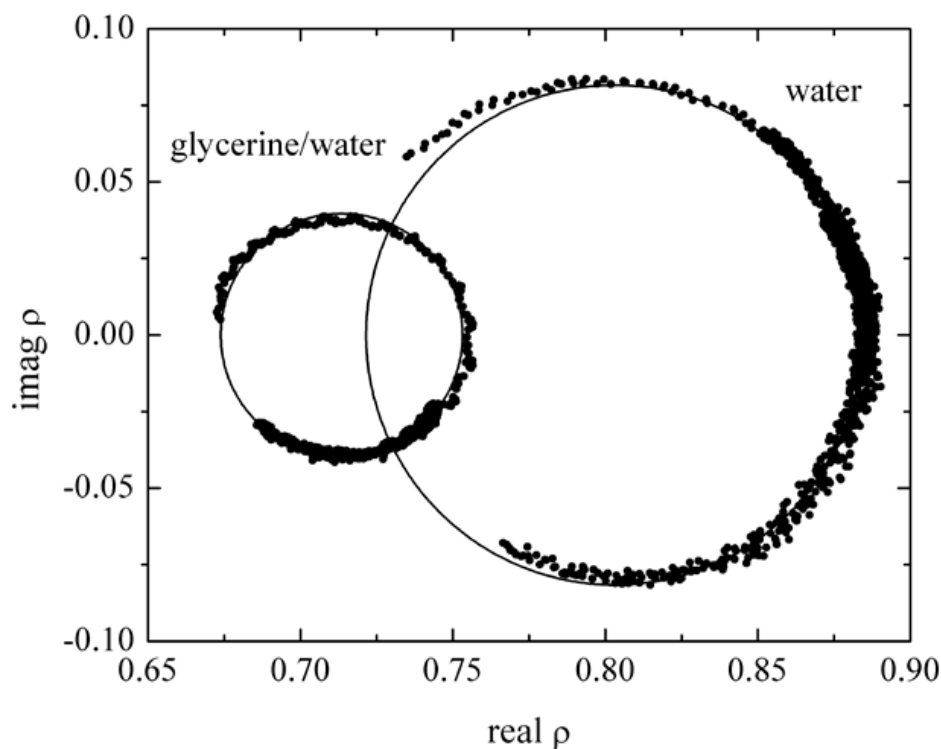
Поради грешки в измерванията, ρ може да не описва идеална окръжност в комплексната равнина. Решаването на системата се свежда до минимизационна процедура:

$$(\rho_k + \rho_k^*)O + \xi^2 - O^2 = |\rho_k|^2, \quad (11)$$

като параметрите, по които се извършва минимизацията са O и $\xi^2 - O^2$.

За проверка на предложения подход е проведен експеримент с две различни течности. Създаването на слой от течността вграден симетрично спрямо подложка и околната среда е осигурено с правоъгълна призма и стъклена подложка от стандартно стъкло ВК7. Ъгълът на падане, под който е извършено измерването е 68° . Използваният елипсомерът е многоъглов с хелий-неонов лазер и е използван във фотометричен режим с въртящ се анализатор.

Първата течност е дейонизирана вода ($18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$). Втората е воден разтвор на глицерин с концентрация 30 wt% (тегловни процента). С течение на времето слоят течност изтънява и същевременно са измервани елипсометричните ъгли. Получените резултати за ρ са дадени на Фигура 6.



Фигура 6. Сравнение на експерименталните резултати от измерванията на ρ с теоретичните криви за слой от вода и глицеринов разтвор (30 тегловни процента). С точки са дадени измерените стойности за ρ , а с непрекъснатата линия – теоретичните криви $\rho(d_{1k})$ за вода и глицеринов разтвор [A4]

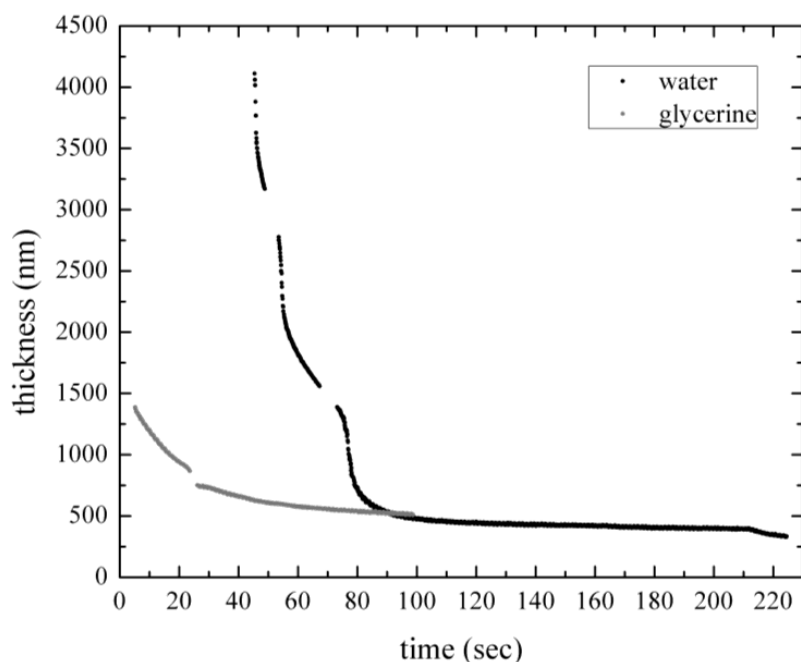
От параметрите на окръжностите са определени показателите на пречупване и резултатите са дадени в Таблица 1.

От четирите възможни решения за всяка течност е избрано едно. По две от тях (комплексните) лесно може да се елиминират, защото се очаква показателят на пречупване да е реален. Истинският корен се определя от това кой удовлетворява по-добре уравненията за центъра O и радиуса ξ (уравнения (5) и (6)). За по-голяма сигурност показателят на пречупване на глицериновия разтвор е измерен с рефрактомерът на Аббе и полученият резултат е близък до измерения елипсометрично $n_{lg/w} = 1,3685$.

Течност	Показател на пречупване n	$ O - O_n + \xi - \xi_n $
Вода	1,3271	0,0009
	1,9785	0,6557
	1,3933+0,2395i	1,4921
	1,3933-0,2395i	0,4190
Глицеринов разтвор (30%)	1,3603	0,0003
	1,8079	0,4479
	1,4436+0,1894i	1,4692
	1,4436-0,1894i	0,2992

Таблица 1. Резултати от тестовото измерване за проверка на предложеното аналитично решение на обратната задача [A4]

След като е определен показателят на пречупване, е определена и дебелината на изтъняващия слой течност (Фигура 7). Резултатите от тази точка са публикувани в *Optik* [A4].



Фигура 7. Зависимост на дебелината на слоя от времето [A4]

5.2. Конструирание на апаратура за микроелипсометрия и изясняване на възможните конфигурации

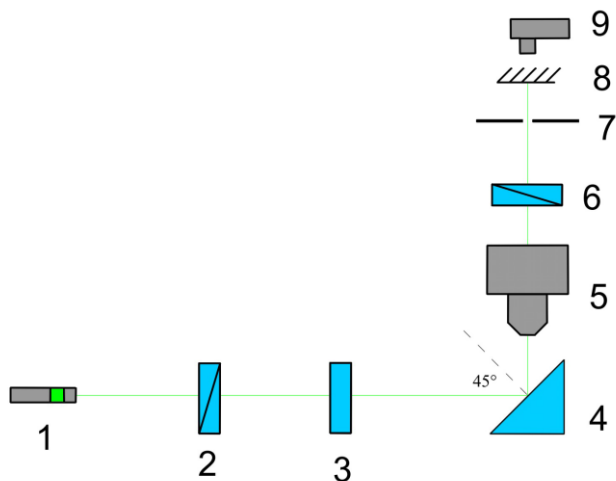
Има два подхода към конструирание на микроелипсометрична апаратура. Всеки от тях си има предимства и недостатъци. При първия подход към готова микроскопска система се добавят поляризационни оптични елементи – поляризатори и компенсатор, като това позволява да се извършват елипсометрични измервания. При втория подход към готова елипсометрична система се добавя увеличаваща оптична система (обектив) и това съответно подобрява латералната разделителна способност. Предимство на първия подход е, че запазва разделителната способност на оптична

система на микроскопа, която се определя основно от използваните обективи. Недостатъците са свързани с поляризационното влияние на оптичната система (което е трудно да бъде отчетено и контролирано) и със значителната разходимост на лъчението (особено при големи числени апертури). Вторият подход елиминира донякъде тези проблеми, но за сметка на намалена разделителна способност.

В тази дисертация са конструирани две установки за микроелипсометрия – по една от всеки тип. Затова всяка от тях ще бъде разгледана поотделно. Първият тип елипсометрична установка ще бъде отбелязан по следния начин – елипсометрична апаратура базирана на микроскоп „Carl Zeiss“. Вторият тип ще бъде отбелязан така – елипсометрична апаратура базирана на елипсометър „Rudolf Research“. Принципът на всяка от установките е като елипсометър от нулев тип.

5.2.1. Установка за микроелипсометрия от тип, базирана на микроскоп „Carl Zeiss“

Първият предложен прототип на микро-елипсометрична апаратура е базиран на микроскоп “Carl Zeiss”. Той се състои от 1 – лазер, 2 – поляризатор, 3 – компенсатор, 4 – призма с образец, 5 – обектив, 6 – анализатор, 7 – апертура или 8 – екран, върху който се проектира образа, 9 – фотодетектор. Светлинният източник е лазер NdYAG с удвоител на честотата и дължината на вълната е $\lambda = 532 \text{ nm}$. Поляризаторът е от тип Глан-Томсън, а анализаторът е от дихроичен полимер. Принципна схема на установката е показана на Фигура 8.



Фигура 8. Принципна схема на установка за микроелипсометрия с конфигурация базирана на микроскоп; 1 – лазер, 2 – поляризатор, 3 – компенсатор, 4 – призма с образец, 5 – обектив, 6 – анализатор, 7 – апертура, 8 – екран, върху който се проектира образа, 9 – фотодетектор [А3]

След като светлината преминава през анализатора, преминава през апертура, която пропуска само тази част, която идва от областта (или микро-обекта), която се изисква да бъде измерена. Измерването може да извършва с фотодетектор или визуално върху екран. Ъгълът на падане за тази установка е фиксиран и е 45° . Конфигурацията позволява да се задават произволни азимутни на оптичните елементи, което позволява измерване по четири зони. Основното предимство, което се очаква да има тази установка е добра латерална разделителна способност. Тъй като обективите са с числена апертура ($x5 - 0,10$; $x10 - 0,20$; $x20 - 0,40$; $x50 - 0,80$) и работното разстояние

е това, при което микроскопът работи и в нормален режим, максималната разделителна способност е около 1 μm . Тъй като самият микроскоп има x- у- маса, намирането и позиционирането на микро-обект се извършва лесно.

5.2.2. Измервания с апаратура, базирана на микроскоп

С установката базирана на микроскоп са проведени елипсометрични измервания на сребърни микрочастици (като пример за такава може да се види на Фигура 2). Тъй като тези частици са с размери 10 – 20 μm ширина и 100 – 300 nm дебелина, може да се счита, че системата е двуфазна (за метални слоеве с дебелина по-голяма от 80 – 100 nm подложката практически не оказва влияние върху оптичния отклик). Измерванията са извършени по четири зони и с обектив с увеличение $\times 10$ (с числена апертура 0,2).

5.2.3. Резултати от измервания с установка, базирана на микроскоп

Измерените стойности на елипсометричните ъгли на сребърните микро-частици се различават от теоретичните за система въздух/сребро. Измерените за елипсометричните ъгли са $\psi = 39,45^\circ \pm 1,44^\circ$ и $\Delta = 160,00^\circ \pm 2,00^\circ$. Теоретичните стойности за сребро са $\psi = 44,83^\circ$ и $\Delta = 157,17^\circ$. Те са изчислени от стойности за показателя на пречупване $N = 0,054 - 3,429i$ и дължина на вълната $\lambda = 532 \text{ nm}$ [41]. Полученият показател на пречупване е $N = 1,78 - 2,99i$ ($dn_{\text{кв}} = \pm 0,04$ и $dk_{\text{кв}} = \pm 0,65$).

При измерването се наблюдава нулиране на интензитета на светлината отразена от микро-обекта. Постигнатата пространствена локалност е от порядъка на 10 μm (от размера на частицата). Измерените елипсометрични ъгли ψ и Δ се отличават от теоретичните. Определеният показател на пречупване се отличава по реалната си част. Имагинерната му част е в рамките на оценената грешка.

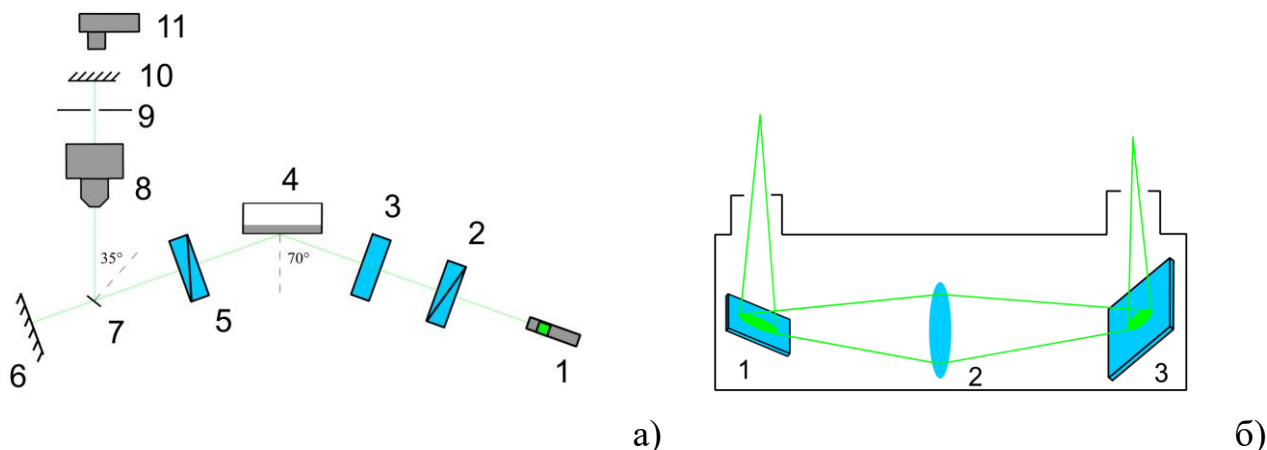
5.2.4. Изводи

Разликата в измерените и изчислените елипсометрични ъгли най-вероятно се дължи на влиянието на обектива. Поради двойно лъчепречупване от лещите (нееднородности в показателя им на пречупване) поляризацията се променя при преминаване през обектива. Един начин да се елиминира влиянието на обектива е конфигурацията да бъде такава, че той да е разположен след анализиращата част (анализатора). Тогава при измерване на интензитета (или минимума на интензитета при нулево измерване) не зависи от промяната на поляризацията на светлината в обектива. Такава конфигурация е разгледана в следващата точка.

5.3. Установка за микроелипсометрия от тип, базирана на елипсометър „Rudolf research“

Вторият предложен прототип на микро-елипсометрична апаратура е базиран на елипсометър на “Rudolf research” и към него е добавен микроскоп “Carl Zeiss”. Той се състои от лазер – 1, поляризатор – 2, компенсатор – 3, x- у- маса с образец – 4, анализатор – 5, екран – 6, оптична система служеща за прехвърляне на образа – 7,

микроскоп – 8, апертюра – 9, екран – 10 или фотодетектор – 11. Светлинният източник е лазер NdYAG с удвоител на честотата ($\lambda = 532 \text{ nm}$). Поляризаторът и анализаторът са от тип Глан-Томсън. Схема на установката от този тип е показана на Фигура 9.



Фигура 9. Схема на експериментална установка базирана на елипсометър „Rudolf research“ а) 1 – лазер, 2 – поляризатор, 3 – компенсатор, 4 – x - y - маса с образец, 5 – анализатор, 6 – екран, 7 – оптична система служеща за прехвърляне на образа, 8 – микроскоп, 9 – апертюра, 10 – екран, 11 – фотодетектор; б) схема на оптичната система прехвърляща образа (7 от фиг. а) 1 и 3 – огледала, 2 – леща прехвърляща образа [A3]

Тази експериментална установка е с фиксиран ъгъл на падане и той е 70° . Поляризаторът и анализаторът могат да се завъртат на произволен азимутален ъгъл, а компенсаторът е фиксиран. Това позволява измерване по две зони. Тази установка също има възможност за измерване с фотодетектор, ако е необходимо по-точно измерване на минимума на интензитета. Има възможност и за конвенционално измерване при изтегляне на оптичната система за прехвърляне на образа.

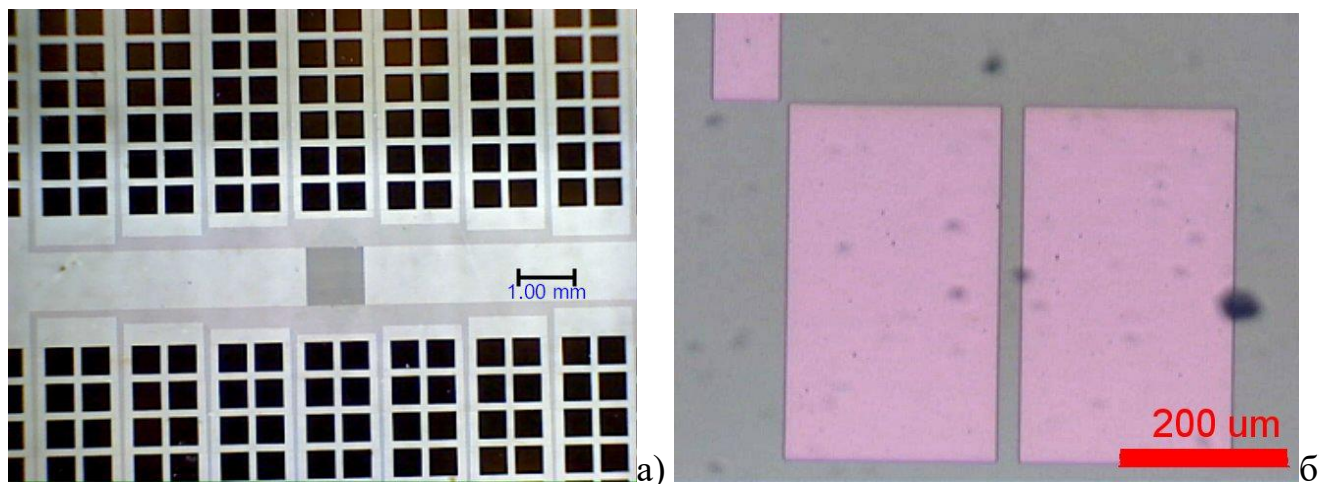
Тъй като тази установка не използва същото работно разстояние като това на микроскопа разделителната способност няма да се определя от обектива. Когато се използва комбинация от няколко оптични елемента, разделителната способност се определя от този с най-малка апертюра. В случая това е прехвърлящата леща. Разделителната способност е оценена на $6,5 \mu\text{m}$, като е използван критерия на Рейли.

5.3.1. Измервания с апаратура, базирана на елипсометър

С установката базирана на елипсометър са направени измервания на елипсометричните ъгли на три различни еднородни повърхности: стъклен стандарт К8, силициев диоксид върху силиций (с дебелина на оксидния слой 4 nm измерена елипсометрично и с ориентация $\langle 111 \rangle$) и хромен слой върху стъкло (с дебелина 200 nm отложен с електронно-лъчево изпарение). За всяка от тези повърхности са направени конвенционално измерване и измерване с обективи с увеличение $\times 5$, $\times 10$

и $\times 50$. Всички измервания с тази установка са извършени по две зони. Целта на това е да бъде установено влиянието на оптичната система (обектива).

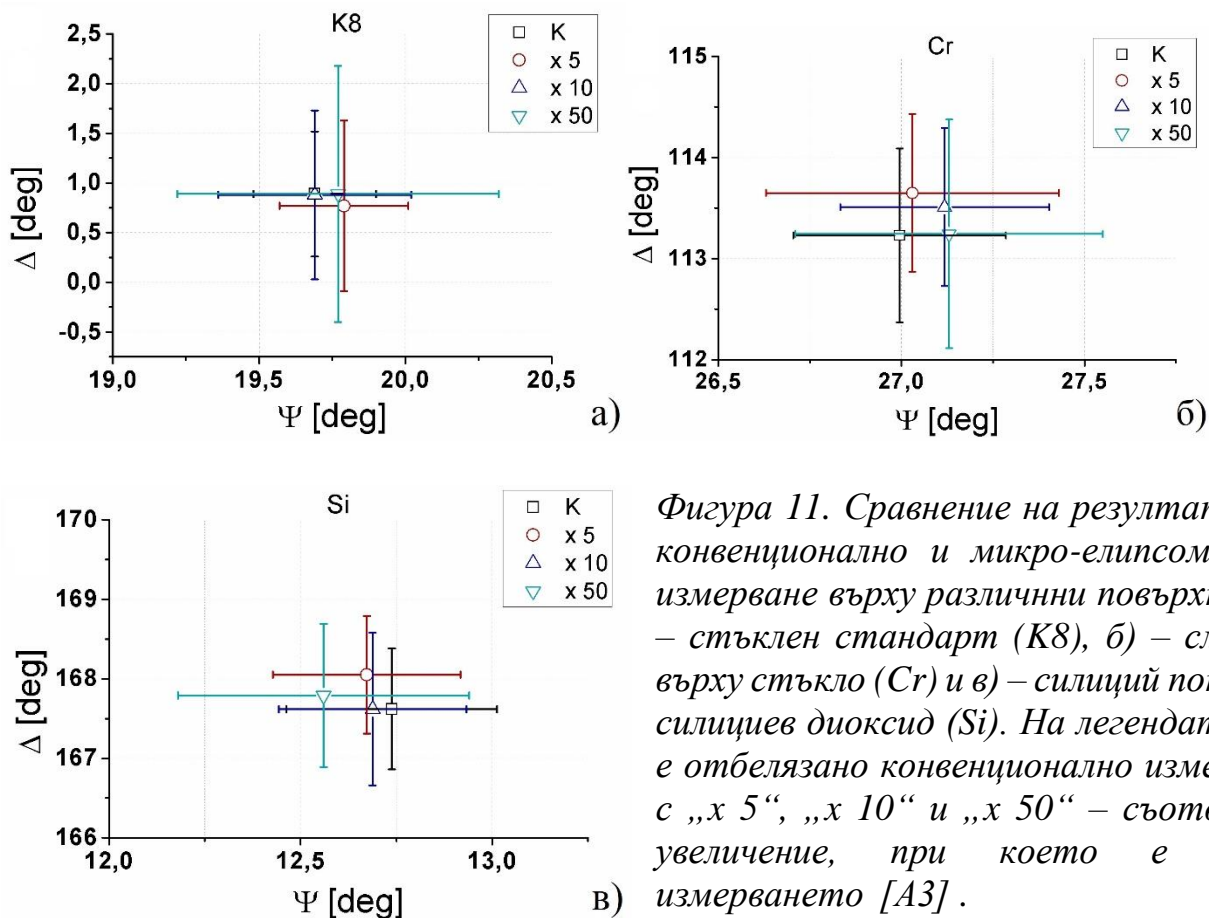
За оценка на латералната разделителна способност са извършени измервания на елипсометричните ъгли на литографски структури състоящи се от микро-обекти с различни размери. Тези структури са получени с отлагане на слой хром върху стъклена подложка. За сравнение е направено конвенционално измерване на слой със същата дебелина. Отбелязани са като фотолитографска структура № 1 и 2 (Фигура 10).



Фигура 10. Изображения получени с оптичен микроскоп на литографска структура № 1 а) и на литографска структура № 2 б) [А3]

5.3.2. Резултати от измервания с установка, базирана на елипсометър

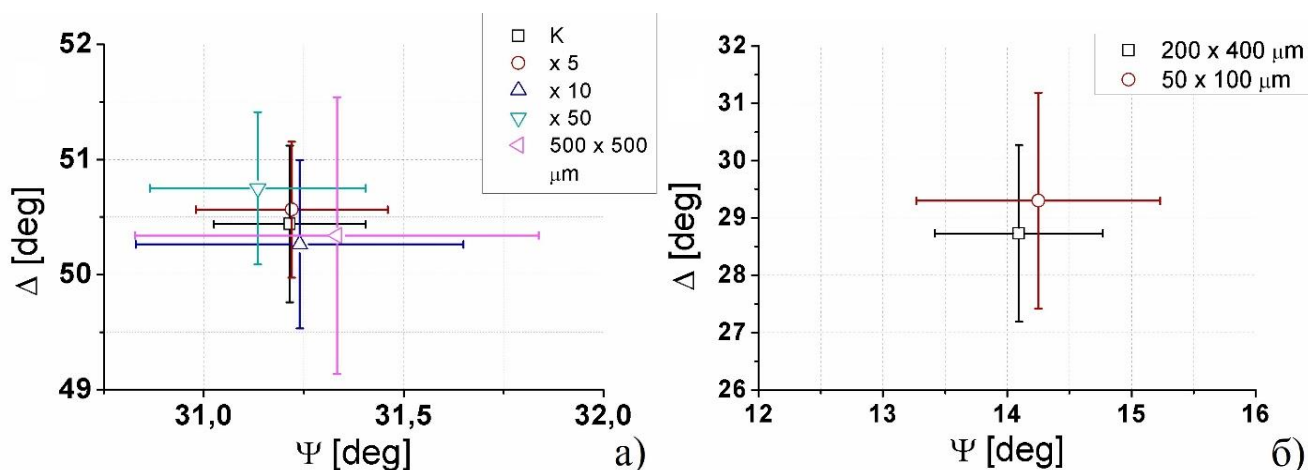
За изследване влиянието на различните увеличения са извършени измервания на елипсометричните ъгли ψ и Δ за три различни повърхности - стъклен стандарт К8 (диелектрик), силиций (полупроводник), покрит със силициев диоксид, и хромен слой върху стъкло (метал) с дебелина 200 nm. Направените предварителни измервания са върху гладка повърхност – конвенционално и микро-елипсометрично с различен обектив $\times 5$, $\times 10$ и $\times 50$. Резултатите от измерванията са показани на Фигура 11.



Фигура 11. Сравнение на резултатите от конвенционално и микро-елипсометрично измерване върху различни повърхности а) – стъклен стандарт (K8), б) – слой хром върху стъкло (Cr) и в) – силиций покрит със силициев диоксид (Si). На легендата с „K“ е отбелязано конвенционално измерване, а с „x 5“, „x 10“ и „x 50“ – съответното увеличение, при което е правено измерването [A3].

Резултатите от тези измервания показват, че средната стойност на елипсометричните ъгли ψ и Δ , получени с обективи с различно увеличение, в рамките на грешката съвпада с тези, измерени с конвенционална елипсометрия. Наблюдава се обаче нарастване на грешката с апертурата на обектива. Това най-вероятно се дължи на намаления общ интензитет и свързаното с това по-неточно определяне на минимума на сигнала.

Следваща серия от измервания на ψ и Δ на микро-обекти има за цел да установи влиянието на размера на обекта върху стойностите (сравнени с тези за макрообекти), както и върху точността на измерването. Резултатите са показани на Фигура 12. Измерени са ψ и Δ на еднороден слой хром конвенционално и микро-елипсометрично с обективи с увеличение x 5, x 10 и x 50. Направено е и измерване на микро-обект с размери 500 x 500 μm с обектив x 50 (за литографска структура № 1). За литографска структура № 2 са направени по едно измерване на два микро-обекта, тъй като няма еднороден слой, с който да бъдат сравнени получените ψ и Δ . Затова просто са сравнени получените от двата микро-обекта.



Фигура 12. Сравнение на резултатите за ψ и Δ от измерванията на а) – литографска структура №1 и б) – литографска структура №2. На легендата с „К“ е отбелязано конвенционално измерване, а с „x 5“, „x 10“ и „x 50“ – съответното увеличение, при което е правено измерването. Където е даден размер в μm това е размера на тестовия обект при измерване с обектив с увеличение (x50) [A3]

Тези прототипи на елипсометрична апаратура могат да се използват и за визуализираща елипсометрия. Резултатите от тази точка са публикувани в „Bulgarian Chemical Communications“ [A3].

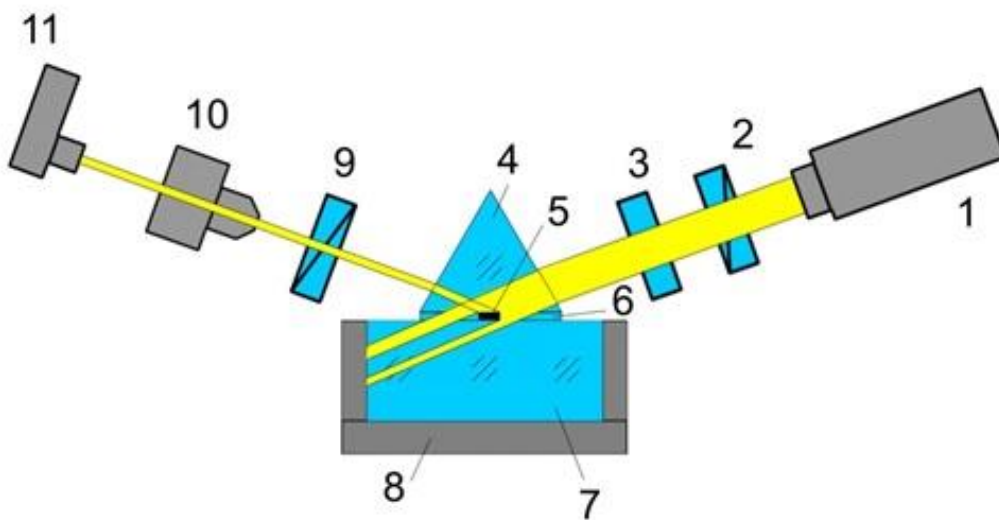
5.3.3. Изводи

Резултатите от тези измервания показват, че средната стойност на елипсометричните ъгли ψ и Δ , получени с обективи с различно увеличение както върху гладка повърхност, така и върху микрообекти (с размери $> \sim 50 \mu\text{m}$), в рамките на грешката съвпада с тези, измерени с конвенционална елипсометрия. Резултатите показват, че точността на измерването на елипсометричните ъгли зависи от използвания обектив (увеличение, числена апертура). Това вероятно се дължи на послабия светлинен сигнал от зрителното поле. С нарастване на увеличението площта на зрителното поле намалява и съответно интензитета на светлината идваща от обекта. Това води до по-неточно определяне на минимума при нулевото измерване.

От направените изследвания се вижда, че точността на измерването на елипсометричните ъгли ψ и Δ зависят не само от оптичната система, но и от размера на изследвания микро-обект. На измерването могат да влияят границите на микро-обекта поради ефекти на разсейване на светлината. Взаимодействието на плоска вълна с малки частици е различно от взаимодействието с плоска повърхност. Подложката също може да влияе на измерването поради ограничения в разделителната способност и разсейване на светлина от нея. Условието за нулиране (или минимум на интензитета) на даден микро-обект, в общия случай не са същите като тези на подложката.

5.4. Нов подход за елипсометрично измерване, чрез вграждане на образци в прозрачни среди

Тъй като всяка оптична система има някаква ограничена разделителна способност, при елипсометрично измерване на микро-обект може да има влияние на отразената (или разсеяната) светлина от подложката. За да се избегне това е въведен един нов подход, който използва вграждане на обекта в прозрачна среда. По този начин се детектира светлина, отразена единствено от микро-обекта. Детекцията става в далечното поле. Този нов подход може да се използва в комбинация с предложеното ново аналитично решение на обратната задача (виж стр. 12). Както се вижда микро-обектът е вграден в прозрачна среда и ако той е прозрачен, е възможно, то да бъде приложено.



Фигура 13. Схема на новия подход при установката базирана на елипсометър: 1 – светлинен източник, 2 – поляризатор, 3 – компенсатор, 4 – призма, 5 – микро-обект, 6 – имерсионно масло, 7 – стъклена подложка, 8 – предметна маса, 9 – анализатор, 10 – обектив, 11 – фотодетектор

С тази установка са направени измервания на различни сребърни микро-частици с различна ширина и дебелина. Демонстрирано е определяне на дебелината на микро-частици на базата на измерените елипсометричните ъгли.

5.4.1. Измервания с установка, базирана на елипсометър, с вграждане на микро-обекти в прозрачна среда

С тази установка са направени няколко елипсометрични измервания на микро-частици. Измерени са елипсометричните ъгли на сребърни микро-частици с дебелина 100 – 300 nm и са сравнени с теоретичните. В този случай системата е считана за двуфазна. Измерени са и дебелините на тънки сребърни микро-частици (с дебелина 20 – 50 nm) и някои от измерванията са сравнени със спектрално измерване на дебелината.

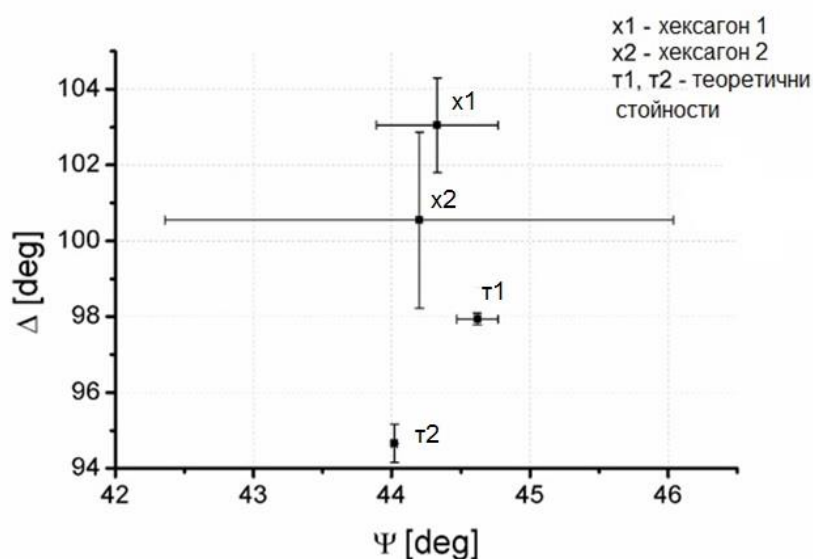
При всички измервания е направена корекция за ъгъла на падане и елипсометричния ъгъл ψ , тъй като измерването се осъществява през призма.

5.4.2. Резултати от измервания с установка, базирана на елипсометър, с вграждане на образци в прозрачни среди

За тестово измерване са приготвени сребърни микро-частици върху покривно стъкло. Те са израстнали върху самата стъклена повърхност, а не са отложени впоследствие върху нея. При обработката на експерименталните данни първоначално е определен показателя на пречупване за частици с дебелина над 100 nm. Използван е моделът на двуфазна система, тъй като за сребро при дебелини влиянието на подложката е пренебрежимо. Представителни резултати са показани в Таблица 2 и графика на Фигура 14.

Таблица 2. Резултати от измервания на ψ и Δ с установка базирана на елипсометър „Rudolf research“ като е използван новия подход с вграждане в прозрачна среда. Показателят на пречупване, от който са изчислени първите теоретични стойности – 1 за ψ и Δ е $N = 0,054 - 3,429i$ ($\lambda = 523$ nm) и е взет от [41], за вторите теоретични стойности – 2 за ψ и Δ , при $N = 0,13 - 3,19i$ в [46] за $\lambda = 532$ nm

Образец	Ψ [°]	Δ [°]	$N = n - k.i$	$\Delta(n)_{кв.}$	$\Delta(k)_{кв.}$
Хексагон 1	$44,33 \pm 0,44$	$103,05 \pm 1,25$	$0,068 - 2,503i$	0,043	0,065
Хексагон 2	$44,20 \pm 1,84$	$100,55 \pm 2,32$	$0,078 - 2,379i$	0,07	0,111
Теоретични стойности за ψ и Δ	$44,62 \pm 0,15$	$97,94 \pm 0,15$			
Теоретични стойности 2 за ψ и Δ	$44,02 \pm 0,02$	$94,66 \pm 0,5$			



Фигура 14. Резултати от измервания на ψ и Δ с установка базирана на елипсометър „Rudolf research“ като е използван новия подход с вграждане в прозрачна среда

Получените стойности за показателя на пречупване са сравнени с литературни данни. Трябва да се отбележи, че различните

източници посочват различни стойности ($N = 0,054 - 3,429i$ в [41] и $N = 0,13 - 3,19i$ в [46] за $\lambda = 532 \text{ nm}$). Тези различия най-вероятно се дължат на това, че показателят на пречупване зависи от начина на получаване на слоя. Литературните данни са за слоеве с дебелина между $30 - 37,5 \text{ nm}$, получени с вакуумно изпарение. Използваните за тестови образци частици са получени по химичен път и са монокристални и поради това се очаква техния показател на пречупване да се отличава. Получените стойности за показателя на пречупване са със сравнително добра повторимост между отделни частици, като реалната част на показателя на пречупване е в диапазона от литературни данни, докато имагинерната част показва занижени с около 30% стойности.

Последващите експерименти имат за цел изследване на възможността за определяне на дебелината на микрочастици от елипсометрични измервания. За целта са използвани сребърни частици с малка дебелина, получени чрез реакция между две покривни стъкла. Този метод позволява получаване на тънки сребърни частици с ширина около $20 - 100 \mu\text{m}$ и дебелина по-малка от 100 nm - визуално под микроскоп частиците са полупрозрачни. Използването на тънки сребърни образци се налага по две причини. Първо, за метал над определена дебелина (за среброто около 100 nm) оптичният отклик престава да зависи от дебелината. Второ, тези дебелини позволяват и определяне на спектъра на пропускане (което за микрочастици също не е тривиална задача) и използването му за независима оценка на дебелината. На такива частици са проведени елипсометрични измервания (при фиксиран ъгъл на падане и дължина на вълната 532 nm) и спектрометрия на пропускане (в диапазона $300-700 \text{ nm}$).

Получените данни са обработени независимо, като е използван двуфазен модел за обработка на елипсометричните данни и трифазен – за спектрометричните данни. Показателят на пречупване за среброто е взет със стойност $N = 0,054 - 3,429i$ (за $\lambda = 532 \text{ nm}$) [41]. От елипсометричните данни е определена дебелината на четири частици и е сравнена с оценената от спектрометричните измервания за същите частици.

Определянето на дебелината от спектрометричните данни е извършено с минимизация (със свободен параметър – дебелината) на квадрата на разликата между експерименталните данни и теоретичните стойности на пропускане по интензитет [47]:

$$\frac{I}{I_0} = T_{en} = \frac{N_2 \cos(\phi_2)}{N_0 \cos(\phi_0)} \|T_{amp}\|^2 \quad T_{amp} = \frac{t_{01}t_{12}e^{-i\beta}}{r_{01} + r_{12}e^{-2i\beta}} \quad (12)$$

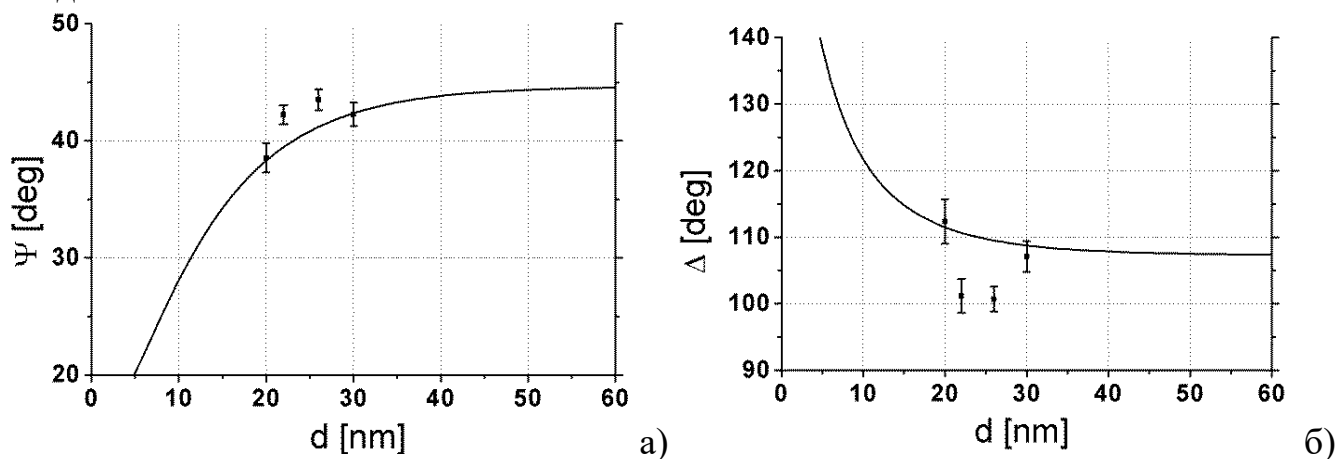
където I е интензитета на светлината преминала през частицата, I_0 е интензитета на светлината падаща върху частицата, T_{en} е коефициента на преминаване по енергия, T_{amp} е амплитудния коефициент на преминаване. Индексите отбелязват съответната среда: 0 – стъкло, 1 – слой (частица) и 2 – въздух. Показателят β зависи от дебелината. Може да се счита че лъчът пада нормално на повърхността на частицата и

косинусите на ъглите ϕ_0 , ϕ_1 и ϕ_2 са единици. Използваният спектрометър е „Avantes“. Резултатите от измерванията са дадени в Таблица 3.

Таблица 3. Резултати от измерването на елипсометричните ъгли за система стъкло- тънка сребърна частица-стъкло и дебелините на частиците определени елипсометрично и спектрометрично

Тънка сребърна частица №, Страничен размер	Ψ [°]	Δ [°]	d [nm] елипсометрично измерване	d [nm] спектрометрично измерване
1, ~ 50-100 μm	$40,23 \pm 0,81$	$101,16 \pm 2,54$	$22,3 \pm 2,5$	$37,3 \pm 3,8$
2, ~ 50-150 μm	$38,54 \pm 1,24$	$112,35 \pm 3,33$	20 ± 3	$24,7 \pm 1,2$
3, ~ 50-150 μm	$42,25 \pm 0,99$	$107,11 \pm 2,30$	30 ± 3	$35,9 \pm 3,4$
4, ~ 50-100 μm	$43,48 \pm 0,90$	$100,72 \pm 1,85$	$26,4 \pm 3$	$40,8 \pm 0,9$

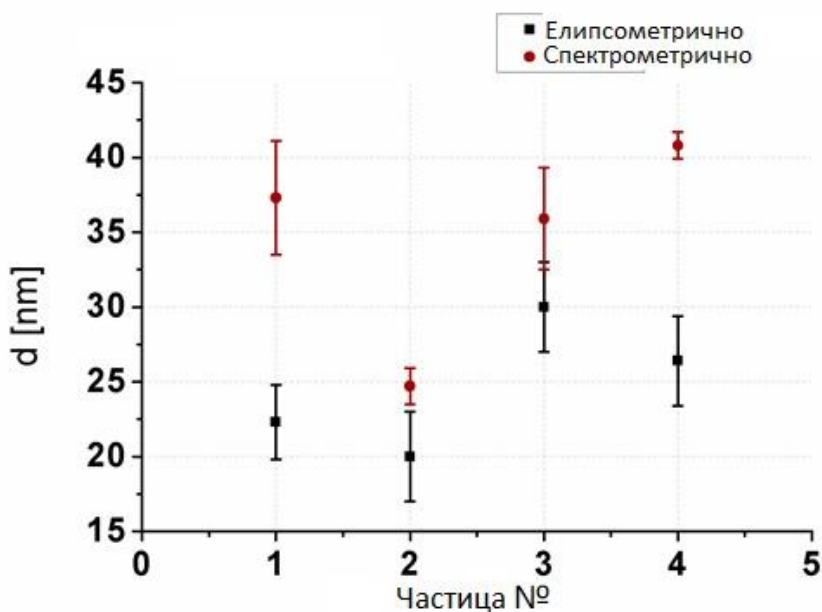
Измерванията са направени по две зони. Грешката е оценена като средноквадратична от пет измервания. На Фигура 15 е представено сравнение на между измерените елипсометрични ъгли и теоретичните в зависимост от дебелината. С непрекъснатата линия е дадена теоретичната зависимост на елипсометричните ъгли от дебелината. Нанесени са и измерените експериментално ψ и Δ за съответстващата им дебелина.



Фигура 15. Сравнение между теоретичните стойности на елипсометричните ъгли (непрекъснатата линия) в зависимост от дебелината и експериментално измерените (отбелязани с точки) за съответната им дебелина определена от обратната задача за а) - ψ и б) - Δ

Направено е сравнение, което може да се види графично на Фигура 16. Вижда се, че стойностите на дебелините за частици 2 и 3 измерени елипсометрично и спектрално са близки по стойност. За частици 1 и 4 те се отличават. Има тенденция за по-добро съвпадение при по-големи размери на частиците. Друга причина за разликите в двете оценки е, че и в двата случая използваните модели са приближение

– както по-отношение на това, че моделите не отчитат дифракционните ефекти, така и че реалните системи нямат идеална структура.



Фигура 16. Сравнение на резултатите от измерването на дебелината на частиците елипсометрично и спектрометрично

5.4.3. Изводи

С предложени нов подход (вграждане на микрообекти в прозрачна среда) въведено в установката базирана на елипсометър „Rudolf research“ са проведени количествени елипсометрични измервания. Получените резултати за реалната част на показателя на пречупване n на микро-частици с приблизителни размери $10 \mu\text{m}$ отговарят в рамките на оценената грешка. Също така и елипсометричният ъгъл ψ съвпада в рамките на грешката с изчисления теоретично. Коплексната част на показателя на пречупване k и елипсометричният ъгъл Δ се отличават от теоретичните. Възможно обяснение за тази разлика е влиянието на границите на микро-частицата. При измерванията на дебелина на тънки микро-частици се забелязва, че точността е по-добра при тези с по-голям страничен (латерален) размер – около $50 \mu\text{m} - 100 \mu\text{m}$.

Изполваният модел при определянето на свойствата на частиците е за отражение на плоска вълна от плоска повърхност. От получените резултати се вижда, че той е приложим за странични размери от порядъка на $50 \mu\text{m}$ и в някои случаи до $10 \mu\text{m}$. Прилагането на подходящ модел отчитащ разсейването на светлината от границите на частиците би дал възможности за по-точно определяне на свойствата на микро-обекти. Модели, които описват добре разсейването, са известни за ограничен брой геометрични форми – сфери, елипсоиди, цилиндри [48]. Използваните тестови обекти са плоски, като някои са с форма на хексагони или триъгълници, т.е. не е възможно да се направи приближение с изброените геометрични форми. Това вероятно налага определянето на оптичния отклик да бъде числено.

6. Въвеждане на оптична детекция в сканираща електронна микроскопия

Една интересна възможност в посока на подобряване на страничната разделителна способност на оптичните методи е съчетанието им с други методи. Един такъв подход е съчетаването на много добрата странична разделителна способност на сканиращата електронна микроскопия с много добрата разделителна способност по дълбочина на поляризационните оптични методи. Идеята е въвеждането на оптична детекция в сканиращата електронна микроскопия, при което електронният лъч е възбуждащ лъч. Електронният лъч променя локално оптичните свойства на материала, чрез повишаване на температурата и инжекция на носители и евентуално геометрията. Тази промяна може да се детектира оптично, чрез промяна на интензитета на пробен лъч. Литературното проучване показва, че подобен подход е използван епизодично за конкретни ситуации (напр. изследване на температурното разпределение в Si/изолатор, предизвикано от електронния лъч [38]). Детайлно изследване, както теоретично, така и експериментално на възможностите за практическа реализация на такава комбинация на двата метода липсва. Тук е предложено на тази комбинация да се погледне и като възможност за реализиране на оптичната детекция като нов канал за информация в сканиращата електронна микроскопия - в допълнение към, и едновременно с многобройните широко използвани канали на информация.

В този раздел на дисертацията възможността за практическа реализация е разгледан както теоретично, с цел определяне на оптималните конфигурации и параметри, така и експериментално, на базата на няколко реализирани прототипа за концептуална проверка на метода.

6.1. Симулации на различни параметри на процеса

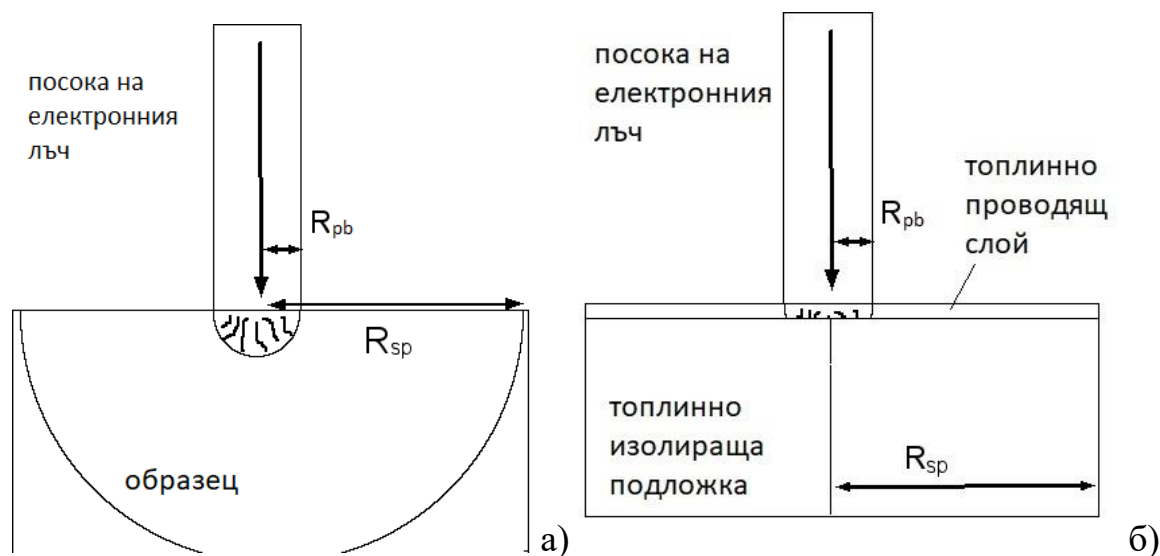
Проведените симулации помагат да се разбере дали мощността на електронния лъч е достатъчна, за да предизвика детектируем оптичен сигнал. Направени са и числени симулации, които показват при какви условия се очаква предизвикания сигнал да е най-силен. Симулациите са извършени за системи с различен материал (показател на пречупване), ъгъл на падане и поляризация. Извършени са също така предварителни експерименти с фото-отражение, които да послужат за ориентация какви условия са необходими за получаване на детектируем сигнал (мощност на загряващия лъч, позиция на двете петна и т.н.).

6.1.1. Симулации на топлинния баланс

Направени са предварителни теоретични изчисления, за да се определи максималната постижима температура чрез нагриване с електронен лъч. Разгледана е промяната на температурата в определена кръгова област от повърхността на образеца. Разгледан е стационарен случай, при който енергията на загряващия лъч не се променя с времето.

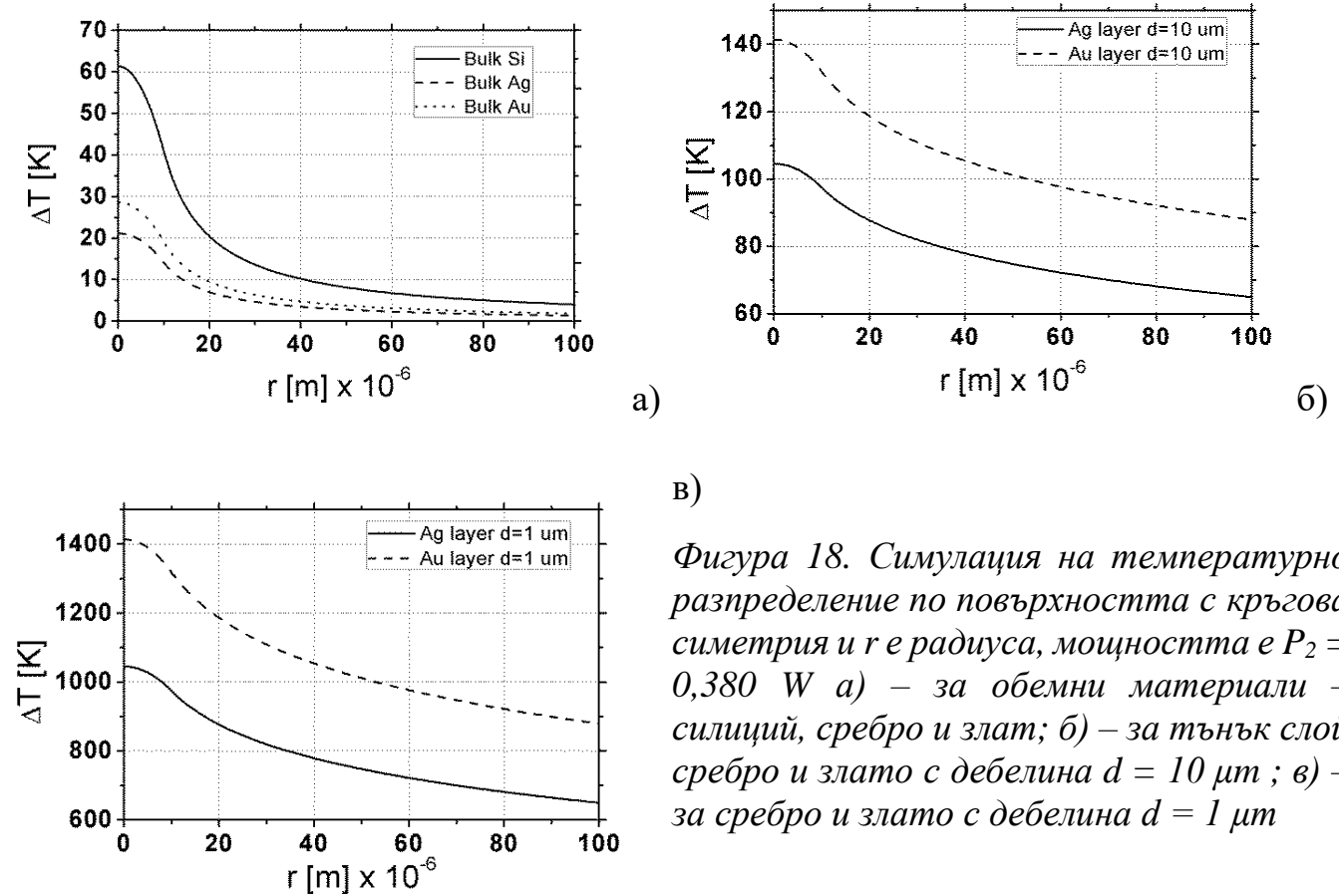
Направени са симулации на топлинния баланс за злато и сребро като обемен материал и за тънък слой злато и тънък слой сребро. Направена е и симулация за силиций като е направено приближение да се разглежда без оксиден слой. За простота е прието, че има две области от всеки образец. В първата се генерира топлинна енергия вследствие на облъчването (лазерен или електронен лъч) $0 \leq r \leq R_{pb}$, където R_{pb} е радиуса на загреващия лъч (pump beam). Във втората енергията се разпространява посредством топлообмена $R_{pb} \leq r \leq R_{sp}$, където R_{sp} е радиуса на образца.

За простота е прието, че енергията се разпространява предимно през слоя т.е. не преминава в подложката заради ниската ѝ топлопроводност. За симулациите са използвани стойности $R_{sp} = 0,01$ m, $R_{pb} = 1 \times 10^{-5}$ m. За дебелината на слоя са взети две стойности $d_1 = 10$ μ m и $d_2 = 1$ μ m и за всяка от тях е извършено числено просмятане на температурното разпределение. За всеки от тези случаи са използвани две стойности на мощността на лъча $P_1 = 0,047$ W и $P_2 = 0,38$ W. Първата стойност P_1 съответства на мощността на електронния лъч, при която електронния микроскоп (SEM Hitachi S-570) все още има сравнително добра разделителна способност – около 5 – 10 μ m. Втората P_2 съответства на максималната постижима мощност на електронния лъч.



Фигура 17. Загряване на еднороден образец с електронен лъч с а) - област (във формата на полусфера), която се загрева директно от електронния лъч (с радиус $r < R_{pb}$) и област, която се загрева вследствие на топлообмена (с радиус r , $R_{pb} < r < R_{sp}$) и б) - загряване на тънък топлинно пороводящ слой върху топлинно непроводяща подложка с област (във формата на цилиндър), която се загрева директно от електонния лъч (с радиус $r < R_{pb}$) и област, която се загрева вследствие на топлообмена (с радиус r , $R_{pb} < r < R_{sp}$)

Симулации за мощност $P = 0,380 \text{ W}$ разпределена на площ с радиус $r = 10 \text{ }\mu\text{m}$ са представени за три случая обмен материал злато, сребро, силиций; слой злато, сребро с дебелина $10 \text{ }\mu\text{m}$ и слой злато, сребро с дебелина $1 \text{ }\mu\text{m}$. Те са представени на Фигура 18.



в)

Фигура 18. Симулация на температурно разпределение по повърхността с кръгова симетрия и r е радиуса, мощността е $P_2 = 0,380 \text{ W}$ а) – за обемни материали – силиций, сребро и злат; б) – за тънък слой сребро и злато с дебелина $d = 10 \text{ }\mu\text{m}$; в) – за сребро и злато с дебелина $d = 1 \text{ }\mu\text{m}$

Тъй като пробният лъч има определена ширина въпреки, че е фокусиран е необходимо да се изчисли средната температура в областта, която е облъчена от пробния лъч. Постигнатото фокусиране с лещата на използвания полупроводников лазер е $100 \text{ }\mu\text{m}$. Средната температура е пресметната като

$$T_{av} = \frac{1}{S} \int_0^S T dS \quad , \quad (13)$$

където $dS = \pi((r+dr)^2 - r^2)$ е площта на пръстен от повърхността, който е с определена температура.

Както се вижда от направените изчисления температурата на повърхността ще зависи от дебелината на слоя. В Таблица 4 са показани резултатите за средната температура на площ с диаметър $100 \text{ }\mu\text{m}$.

Таблица 4. Таблица със симулираните средни по площ температури на образци при площ $S = 3,14 \times 10^{-8} \text{ m}^2$ (радиус $100 \mu\text{m}$)

	Т (К)						
P [W]	Обемен Si	Обемно Au	Обемно Ag	Ag слой $10 \mu\text{m}$	Au слой $10 \mu\text{m}$	Ag слой $1 \mu\text{m}$	Au слой $1 \mu\text{m}$
0,047	0,96	0,33	0,45	8,92	12,06	89,15	120,64
0,380	7,74	2,67	3,61	71,85	97,23	718,46	972,30

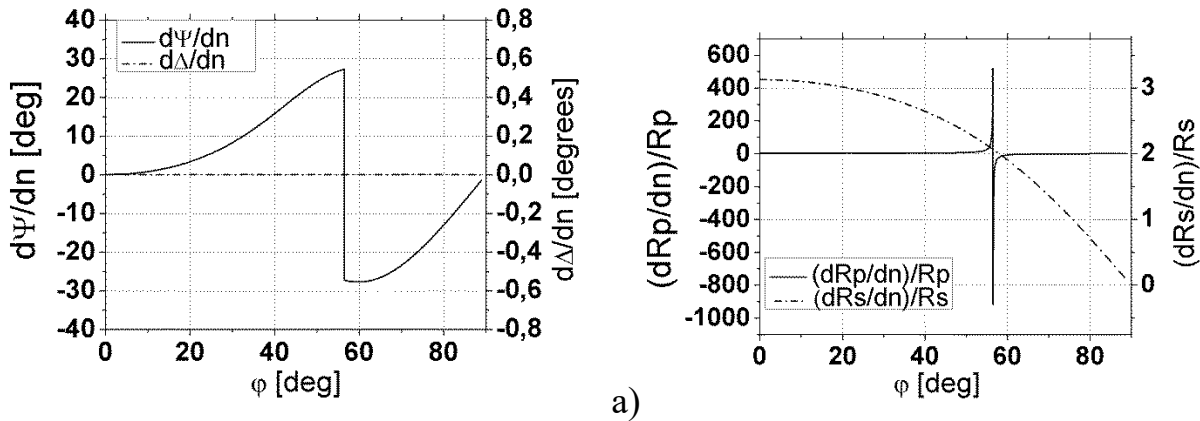
Всички стойности на температурата както средните в таблиците така и показаните на графиките имат смисъл на изменение спрямо стайната температура (300 К).

6.1.2. Симулации на оптичния отклик

Направени са симулации, чрез които е определен оптичния отклик за единица изменение на показателя на пречупване и за единица изменение на температурата. Разгледана е зависимостта на изменението на елипсометричните ъгли ψ и Δ от ъгъла на падане при единица изменение на показателя на пречупване. Ако показателя на пречупване е комплексен ($N = n - ik$) са разгледани два случая – на изменение на реалната част n и на изменение на комплексната част k . Същото е направено и за коефициентите на отражение R_p и R_s (по енергия) за съответно p - и s - поляризация. Направени са симулации за три групи материали (структури): материал с реален показател на пречупване, материал с комплексен показател на пречупване и материал с комплексен показател на пречупване покрит със слой с реален показател на пречупване. За изчисляването на оптичния отклик е използван метода на матриците на разсейване като е използвана програма „Scilab“.

6.1.2.1. Еднофазна система с реален показател на пречупване

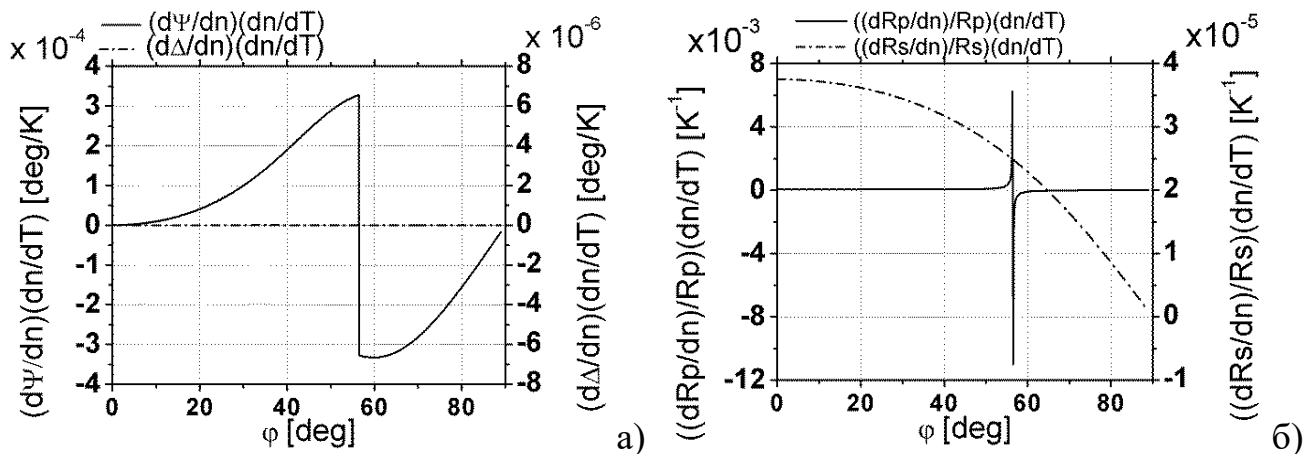
Първата симулация за оптичния отклик е за стъклен стандарт К8 – диелектрик с изцяло реален показател на пречупване. Тя представлява производните на елипсометричните ъгли по показателя на пречупване $d\psi/dn$ и $d\Delta/dn$ (Фигура 19 а) и производните на коефициентите на отражение за p - и s - поляризация $(dR_p/dn)/R_p$ и $(dR_s/dn)/R_s$ (Фигура 19 б) и зависимостта им от ъгъла на падане. Тези производни показват големината на оптичния отклик при единица изменение на показателя на пречупване. За показателя на пречупване на стъклото е взета стойност 1,52 (за $\lambda = 532 \text{ nm}$).



Фигура 19. Производни на елипсометричните ъгли а) - $d\psi/dn$ и $d\Delta/dn$ и б) - на коефициентите на отражение за p - и s - поляризация $(dR_p/dn)/R_p$ и $(dR_s/dn)/R_s$ за стъклен стандарт К8 в зависимост от ъгъла на падане φ

Както се вижда от графиките елипсометричният ъгъл ψ се изменя най-много около ъгъл на Брюстер $\varphi_B = 57^\circ$. Ъгълът Δ не се изменя. Коефициентът на отражение R_p се изменя най-много силно близо до ъгъла на Брюстер, а при други ъгли на падане се изменя значително по-малко. Коефициентът на отражение R_s се изменя най-силно при 0° (нормално падане) и с увеличаване на ъгъла на падане изменението (оптичният отклик) намалява.

Оптичният отклик е оценен за единица изменение на температурата (при изменение на температурата с един градус) от параметрите $d\psi/dn$, $d\Delta/dn$, $(dR_p/dn)/R_p$ и $(dR_s/dn)/R_s$ като са умножени по термооптичният коефициент за стъклото dn/dT . За стъклото може да се счита, че термооптичният коефициент е близък до този на силициевия диоксид $dn/dT = 1,2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [49, 50].



Фигура 20. Симулация на оптичния отклик а) - $d\psi/dT$ и $d\Delta/dT$ и б) - $(dR_p/dT)/R_p$ и $(dR_s/dT)/R_s$ при изменение на температурата с 1 К за стъкло К8

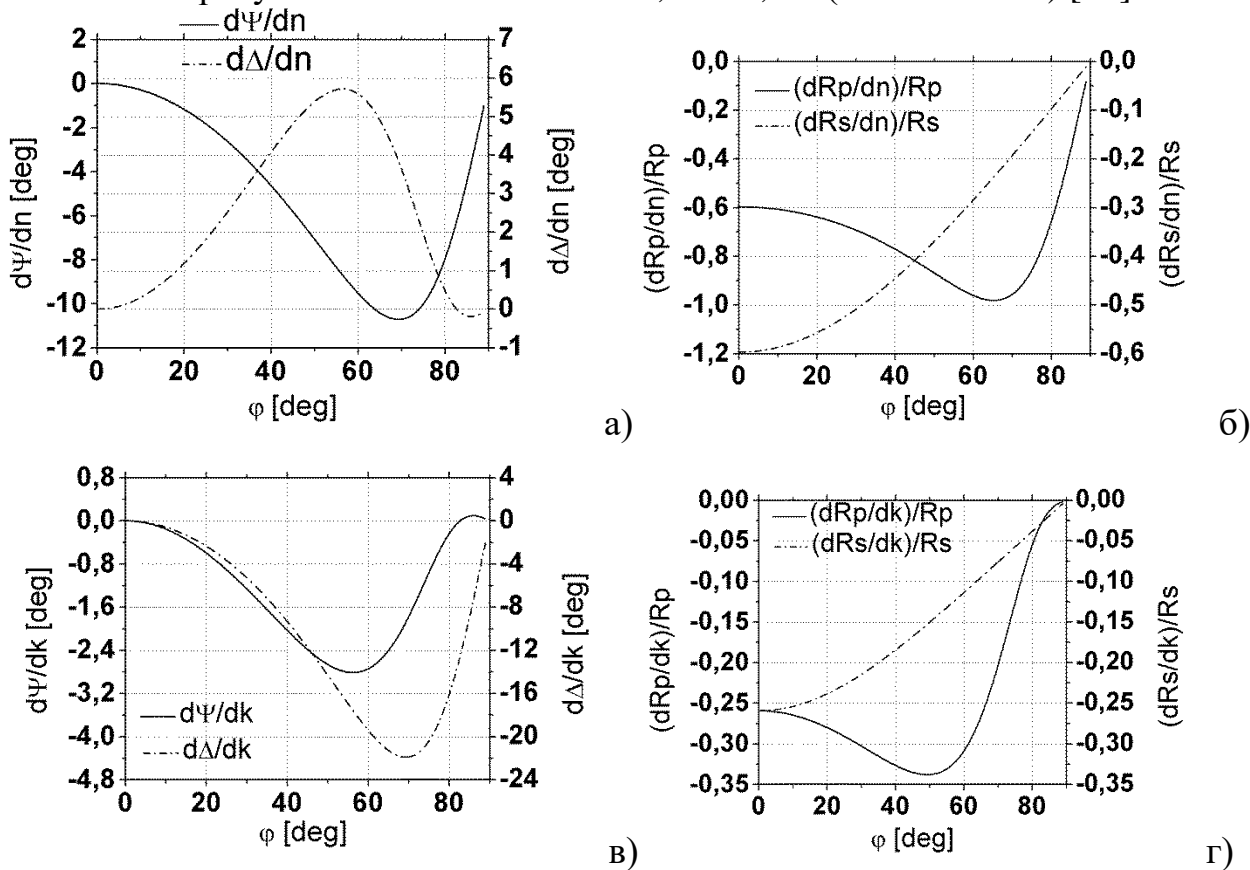
На Фигура 20 е показана симулация на оптичния отклик при изменение на температурата с един градус за стъкло К8. Както се вижда при ъгли различни от ъгъла на Брюстер изменението на коефициента на отражение е от порядъка на $\Delta R/R$

$\approx 10^{-5}$ за един градус. При техниките на фото-отражение обикновено е постижимо измерване на сигнал $\Delta I/I = \Delta R/R \approx 10^{-5} - 10^{-6}$ (този ориентиран праг на детектируемост е приет навсякъде при оценките по-долу). Ако се приеме този праг на детектируемост, то необходимото изменение на температурата на стъклото е поне един градус.

6.1.2.2. Еднофазна система с комплексен показател на пречупване

Симулациите за втората група материали са за злато и сребро. Показателят им на пречупване е комплексен и затова са разгледани измененията на елипсометричните ъгли ($d\psi$ и $d\Delta$) и коефициентите на отражение (dR_p и dR_s) спрямо реалната dn и комплексната dk част на показателя на пречупване.

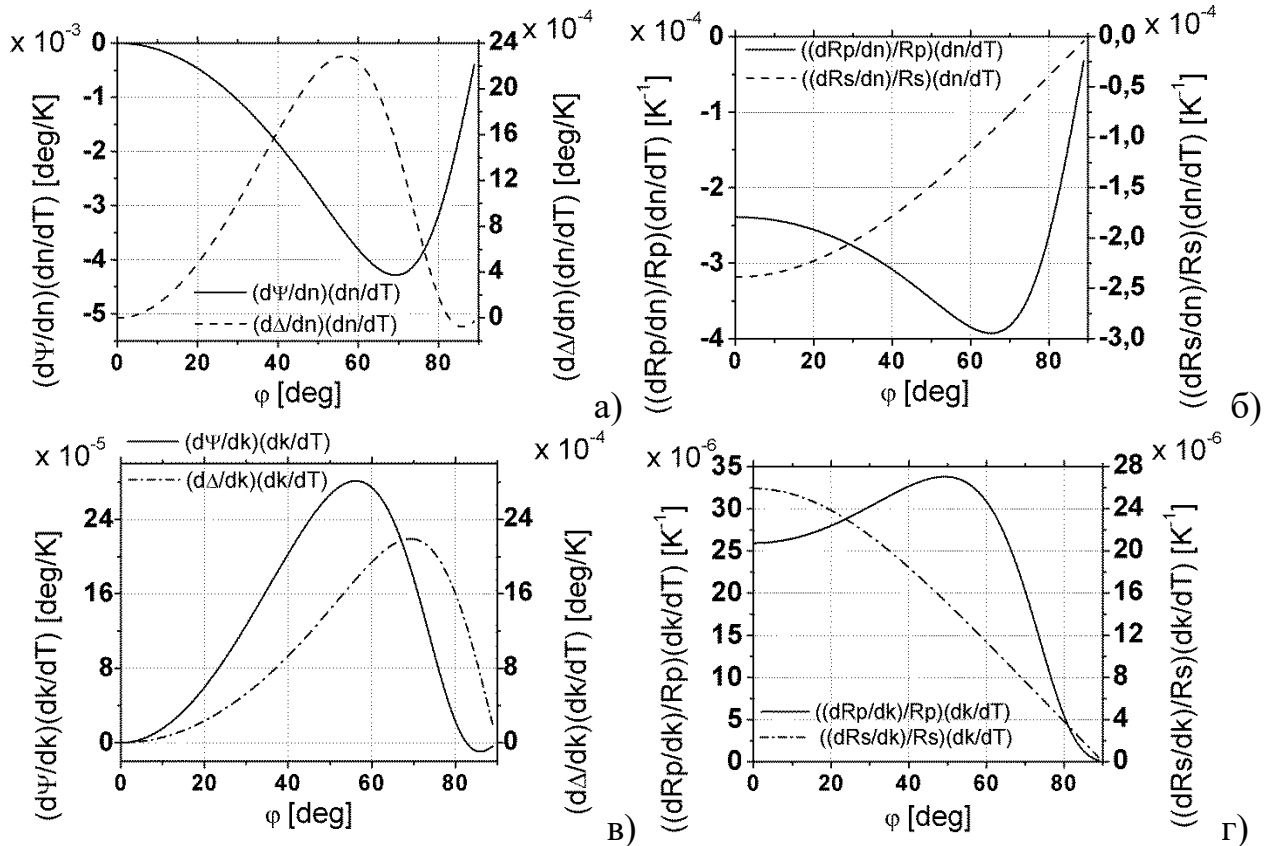
Симулациите за злато са показани на Фигура 21. Използваната стойност на показателя на пречупване на златото е $N = 0,55 - 2,22i$ (за $\lambda = 532 \text{ nm}$) [41].



Фигура 21. Производни на а) - елипсометричните ъгли $d\psi/dn$ и $d\Delta/dn$, б) - на коефициентите на отражение за p - и s - поляризация $(dR_p/dn)/R_p$ и $(dR_s/dn)/R_s$ по реалната част n ; в) - $d\psi/dk$ и $d\Delta/dk$ и г) - $(dR_p/dk)/R_p$ и $(dR_s/dk)/R_s$ по имагинерната част за злато в зависимост от ъгъла на падане ϕ

Резултатите от симулациите за сребро за единица промяна на показателя на пречупване по n и k показват приблизително аналогична промяна на оптичните параметри ψ , Δ , R_p и R_s .

Термооптичните коефициенти за злато (Фигура 22) са dn/dT (Au) = $4 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ и dk/dT (Au) = $-1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (за $\lambda = 530 \text{ nm}$ и температурен диапазон $T = 300 - 350 \text{ K}$) [51].



Фигура 22. Симулация на оптичния отклик за злато а) - $d\psi/dT$ и $d\Delta/dT$ и б) - $(dR_p/dT)/R_p$ и $(dR_s/dT)/R_s$ по отношение на реалната част n ; в) - $d\psi/dT$ и $d\Delta/dT$ и $(dR_p/dT)/R_p$ и г) - $(dR_s/dT)/R_s$ по отношение на имагинерната част на показателя на пречупване при изменение на температурата с 1 K

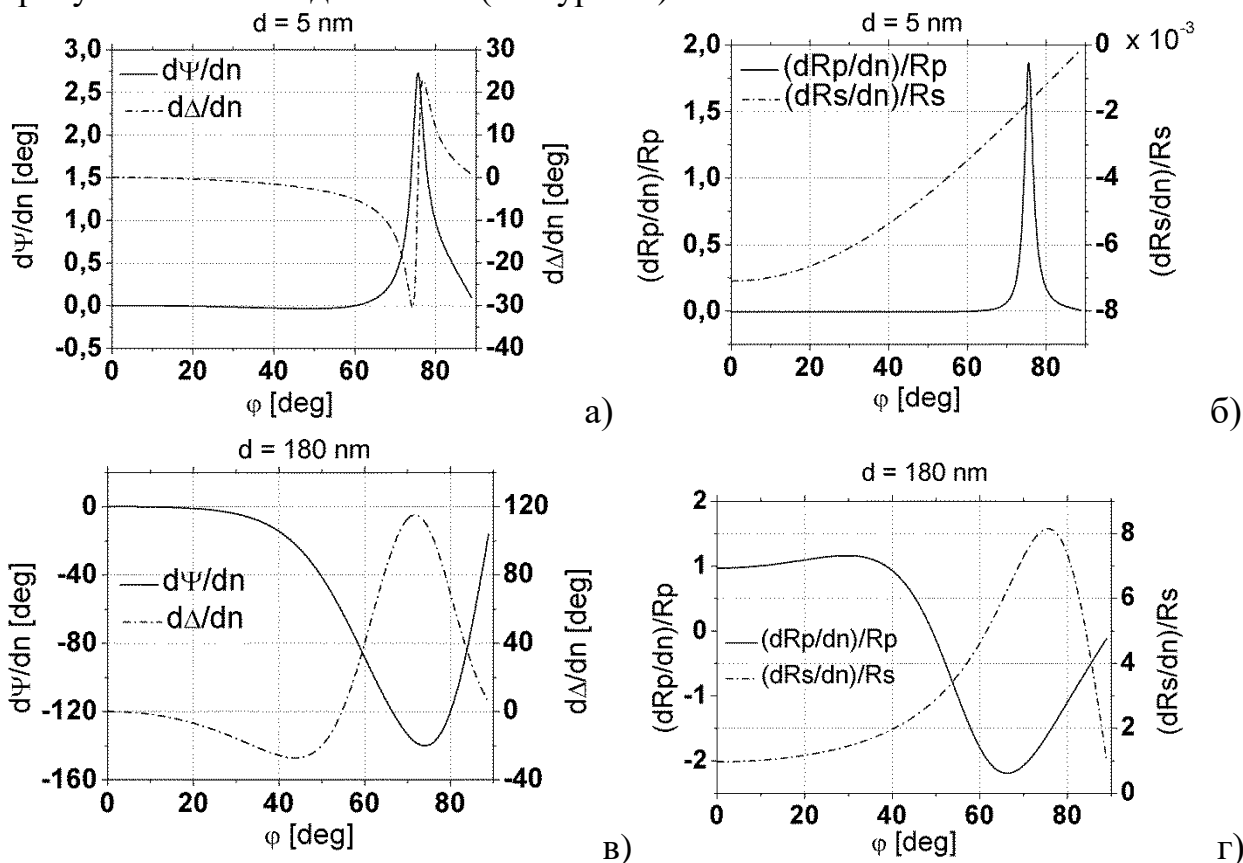
Изменението на отклика $\Delta R/R = 10^{-4} - 10^{-5}$ за злато за един градус показва, че за да има детектируем сигнал е необходимо изменение на температурата от поне 1 K , а за стабилен сигнал поне 10 K . За злато термооптичните коефициенти са близки (dn/dT , dk/dT) и отново Δ е по-чувствителен по изменение на k с температурата, докато ψ е по-чувствителен по изменение на n с температурата. Коефициентите на отражение също се изменят по силно по n за единица промяна на температурата.

Резултатите от симулациите за сребро са сходни с тези за злато. Оцененият оптичен отклик за един градус е в рамките на $\Delta R/R = 10^{-5} - 10^{-6}$.

6.1.2.3. Система слой върху подложка

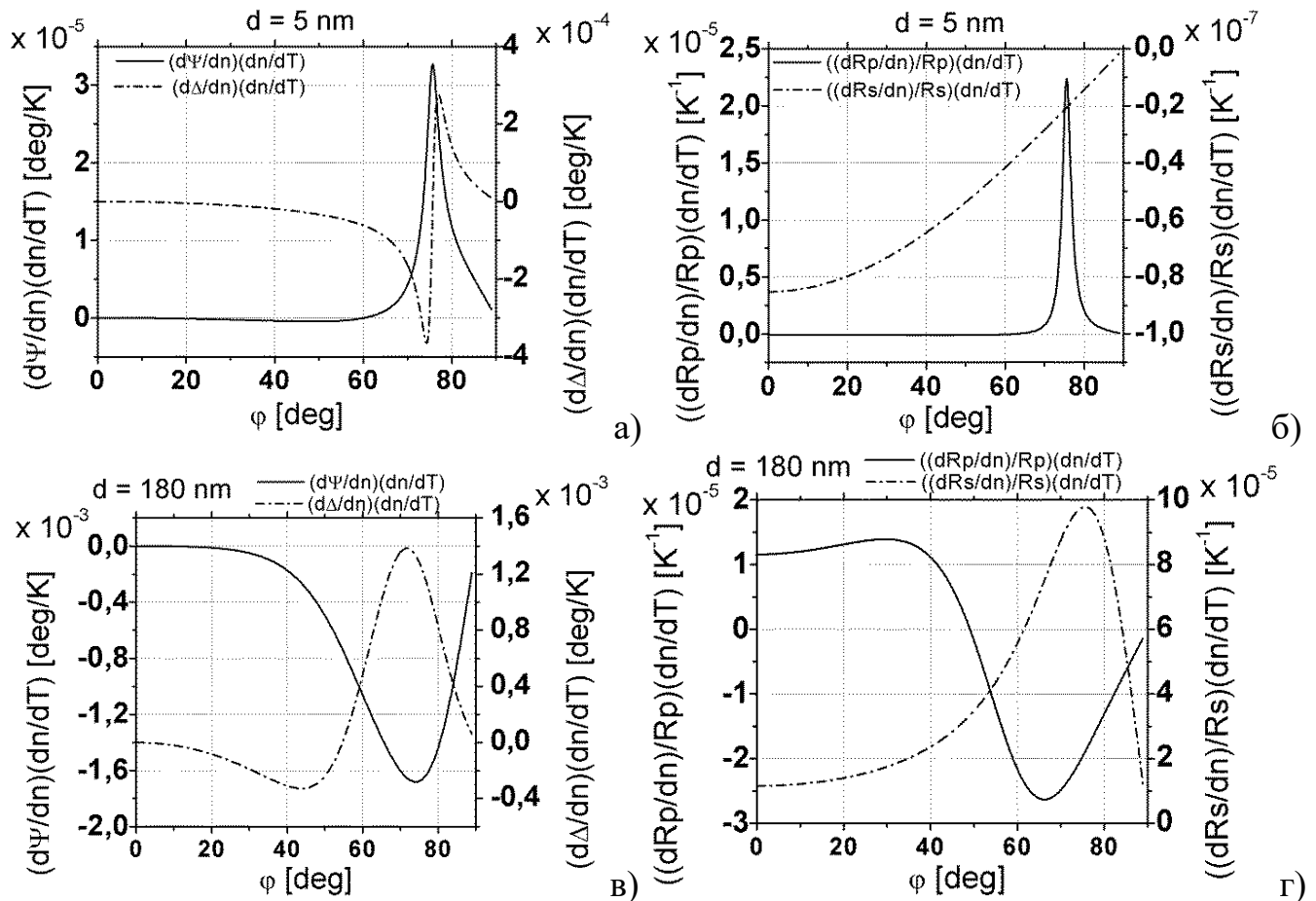
Един пример за структура от типа слой върху подложка с реален показател на пречупване на слоя и комплексен на подложката е силициев диоксид върху силиций (SiO_2/Si). Стойността на показателя на пречупване за силициевият диоксид е взета

$n(\text{SiO}_2) = 1,46$ и за силиция $n(\text{Si}) = 3,882 - i0,019$ (за $\lambda = 632 \text{ nm}$) [46]. Направени са симулации на оптичния отклик за две различни дебелини на оксидния слой съответно 5 nm и 180 nm. Избрани са такива дебелини, защото съответстват на образците използвани за тестове на предложената апаратура. Производните $d\psi/dn$, $d\Delta/dn$, $(dR_p/dn)/R_p$ и $(dR_s/dn)/R_s$ са пресметнати за промяна на реалния показател на пречупване на оксидния слой (Фигура 23).



Фигура 23. Производни на а) - елипсометричните ъгли $d\psi/dn$, $d\Delta/dn$ и б) - на коефициентите на отражение $(dR_p/dn)/R_p$ и $(dR_s/dn)/R_s$ за система SiO_2/Si с дебелина на слоя 5nm; и в) - съответно $d\psi/dn$, $d\Delta/dn$ и г) - $(dR_p/dn)/R_p$ и $(dR_s/dn)/R_s$ за образец SiO_2/Si с дебелина на слоя 180nm [A2]

Оптичният отклик за изменение на температурата с 1 K е представен на Фигура 24. Термо-оптичният коефициент е $dn/dT(\text{SiO}_2) = 1,2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [49, 50, 52].



Фигура 24. Симулация на оптичния отклик а) - $d\psi/dT$ и $d\Delta/dT$, б) - $(dR_p/dT)/R_p$ и $(dR_s/dT)/R_s$ за дебелина на оксидния слой 5 nm; в) - $d\psi/dT$ и $d\Delta/dT$ и г) - $(dR_p/dT)/R_p$ и $(dR_s/dT)/R_s$ за дебелина на оксидния слой 180 nm

Както се вижда от симулациите на Фигура 23 и Фигура 24 оптичният отклик зависи и от дебелината на слоя силициев диоксид. За да има детектируема промяна температурното изменение на слоя силициев диоксид трябва да е около 10 K за дебелина 5 nm и около 1 K за дебелина 180 nm.

Резултатите от симулациите за оптичния отклик за силиций (с $d(\text{SiO}_2) = 180 \text{ nm}$) са публикувани в „Bulgarian Chemical Communications“ [A2], а тези за злато, стъклен стандарт K8 и за силиций (с $d(\text{SiO}_2) = 5 \text{ nm}$) са представени в доклад на конференция, публикуван в пълен текст в „Journal of Physics: Conference Series“ [B1].

6.1.2.4. Изводи

От проведените теоретични изчисления може да се заключи, че за да има стабилна детектируема промяна на коефициента на отражение е необходима промяна в температурата около 10 K (при праг на детектируемост 10^{-5} - 10^{-6} относително изменение на интензитета). За метали промяната на реалната част на показателя на пречупване dn влияе повече на елипсометричния ъгъл ψ . Промяната на комплексната dk влияе повече на елипсометричния ъгъл Δ . Промяната на коефициентите на отражение за p - поляризация $(dR_p/dn)/R_p$ или $(dR_p/dk)/R_p$ и за s - поляризация

$(dR_s/dn)/R_s$ или $(dR_s/dk)/R_s$ зависят по различен начин от ъгъла на падане. За s -поляризация промяната на коефициента на отражение е най-голяма при ъгъл 0° (нормално падане). Промяната на коефициента на отражение за p -поляризация е най-голяма при ъгъла на Брюстер (псевдо Брюстер за метали), като нейният максимум е по-голям от този за s -поляризация. От това следва, че и за неполяризиран лъч по-голям отклик се очаква близо до ъгъла на Брюстер (псевдо Брюстер).

6.2. Изследване на оптичния отклик при термо- и фотоотражение

Преди да бъде тествана възможността за комбиниране на сканираща електронна микроскопия с оптична детекция (с неполяризиран или поляризиран лъч), са проведени някои предварителни изследвания. Въпреки че предлаганата комбинация на електронно възбуждане с оптична детекция формално води до замяна на оптичния възбуждащ лъч в конфигурацията за термоотражение с електронен лъч, то директното използване на последната в тази ситуация не е тривиално. То е свързано в решаване на редица проблеми, като например размер на детектиращата част, необходимостта за работа във вакуум и въвеждане и извеждане на електрични и/или оптични сигнали от камерата, невъзможност за визуално съвместяване на електронния (възбуждащ) и оптичния (детектиращ) лъч. За целта различни конфигурации на детектиращата част са реализирани и тествани с различни методи на възбуждане – съпротивителни и оптични (фотоотражение). Допълнително, това позволява изследване на зависимост между оптичния отклик, мощността на загряването и честотата на модулация за използваните тестови образци, както и предварителна оценка на праговата чувствителност. Така може да се установи какви по големина сигнали трябва да се очакват. Също така може да даде яснота какви проблеми се очакват (като например възникване на паразитни сигнали) и възможните им решения.

6.2.1. Изследване на отклика при термо-отражение с джаулово нагряване на образца и при фотоотражение

Най-простият подход за тестване на детектиращата част е равномерно по площ изменение на температурата на образца. В последващо описаните експерименти то се постига чрез модулация на тока през подходящ образец. Изследвана е зависимостта на относителната промяна на коефициента на отражение $\Delta R/R$ като функция на отделената мощност на единица площ P/S на образец, който представлява тънък златен слой върху покривно стъкло. Той е получен с плазмено разпрашване („Gold Sputter Coater EMITECH K500X“). Полученият златен слой е с дебелина $d = 20$ nm, съпротивление $R = 76$ Ω . Фотодетекторът е силициев с предусилвател (модел PDA36A, Thorlabs). Тъй като се очаква измерваните сигнали да са слаби, това налага използването на синхронен детектор (lock-in amplifier). Използван е модел EG 5207. Сигналят на изхода на фотодетектора има променлива U_s и постоянна компонента U_{dc} . Измерването на относителната промяна на

коэффициента на отражение става като се измерват променливата U_s от синхронния детектор и постоянната U_{dc} . Относителното изменение на коэффициента на отражение $\Delta R/R$:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{U_s}{U_{dc}}, \quad (14)$$

Грешката му е

$$\Delta \left(\frac{\Delta R}{R} \right)_{ep} = \frac{\Delta U_s}{U_{dc}}, \quad (15)$$

където ΔU_s грешката, която е оценена от колебанието на показанието на синхронния детектор. Това означение ще бъде използвано и в по-нататъшните описания.

Изследвана е зависимостта на относителната промяна на коэффициента на отражение $\Delta R/R$ в зависимост от отделената мощност на единица площ P/S на образец, който представлява тънък златен слой върху покривно стъкло. Дебелината му е 20 nm. При мощност на единица площ $P/S = 8,3 \times 10^3 \text{ W/m}^2$ и честота $f = 10 \text{ Hz}$ отклика е $\Delta R/R = 6,5 \times 10^{-5}$.

Резултатите показват, че има получен стабилен сигнал, предизвикан от промяна на отражението.

Един начин за решаване на проблема с ограниченото пространство в камерата на електронния микроскоп и достигане на минимални работни разстояния, е използване на оптични влакна като източник и детектор на пробния лъч. За целта е използвано раздвоено оптично влакно (bifurcated optical fibre), което насочва пробния лъч към повърхността на образца. След отражение светлината отново попада във влакното, което я отвежда към фотодетектора. Светлинният източник е същият полупроводников лазер. Използван е същият образец.

Изследвано е как детекцията през оптичното влакно влияе на измерването. Измерена е зависимостта на промяната на коэффициента на отражение $\Delta R/R$ от мощността на единица площ P/S при честота на модулация $f = 10 \text{ Hz}$. В сравнение с този при директно отражение сигналът тук е по-слаб (близо 5 пъти) и с по-голяма грешка. Това най-вероятно се дължи на загуби на интензитета на входния и отразен лъч при куплиране и отражение от междинни повърхности, на механични вибрации и нестабилности в установката.

Следващата стъпка към конструиране на реална установка е замяна на равномерното нагряване с точково, предизвикано от възбуждащ (оптичен) лъч. Това позволява тестване на степента на съвместяване на двете петна.

При фотоотражение с мощност за единица площ на загреващия лъч $P/S = 4,78 \times 10^{10} \text{ W/m}^2$ и честота на модулация $f = 723 \text{ Hz}$, е получен отклик за силиций $\Delta R/R (\text{SiO}_2/\text{Si}) = (2,5 \pm 0,1) \times 10^{-5}$ и за индиев фосфид $\Delta R/R (\text{InP}) = (3,6 \pm 0,4) \times 10^{-5}$. Установено е, че измерим оптичен отклик, трябва да е от порядъка на поне 1×10^{-5} .

Големината на сигнала зависи силно от позицията на двете лазерни петна. При отместване на едното от тях сигналът намалява. Причината за това е, че ефектът на загреването е локален, а топлинните вълни затихват с увеличаване на разстоянието от източника им. Това е един от основните проблеми за решаване при внасяне на

установката в електронния микроскоп, а именно точното съвместяване на електронното и оптичното петна и запазването му при сканиране на повърхността на образеца.

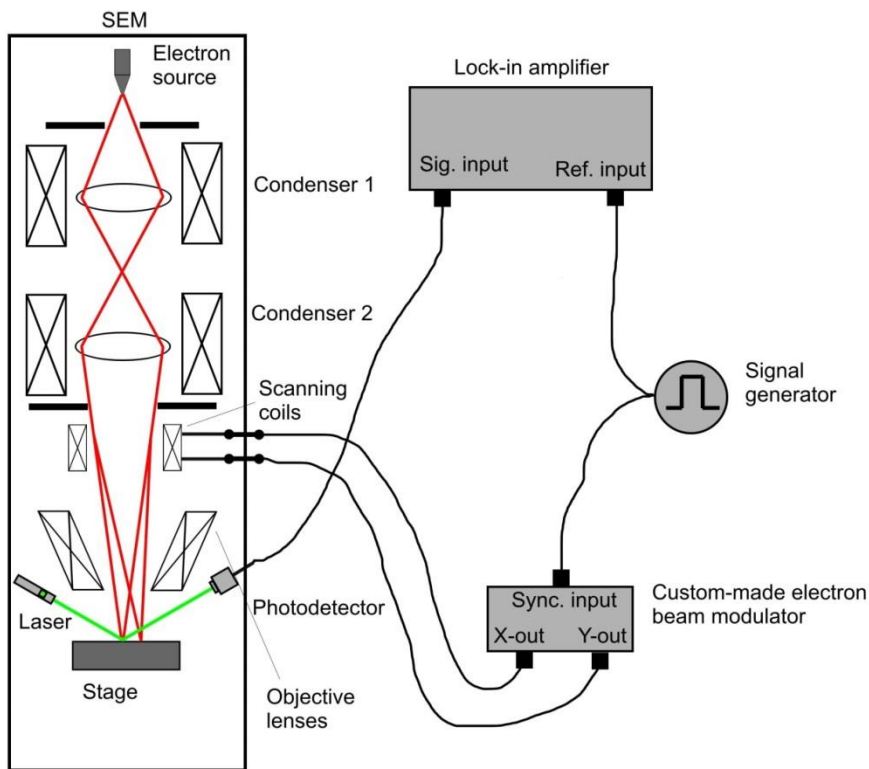
По-подробни данни са представени в основния текст на дисертацията.

6.3. Детекция на оптичния отклик, предизвикан от електронния лъч

Последната стъпка от практическата реализация на предложения метод е внасянето на детектиращата част в камерата на електронния микроскоп. Въпреки опитите (на базата на експериментите, описани по-горе) за оптимизация на конструкцията на детектиращата част, при въвеждането на оптична детекция в сканиращ електронен микроскоп, възникналите допълнителни проблеми бяха решени поетапно чрез няколкократно промени в конфигурацията на експерименталната установка.

Основната принципна схема на установката е дадена на Фигура 25. Сканиращите намотки се използват за модулиране на електронния лъч, който се отмества от една точка на образеца в друга. Пробният лъч на лазера осветява една от тези точки и отразеният лъч от същата точка попада в детектора. Модулацията на електронния лъч се извършва чрез бързото му отместване извън областта на детекция и връщането му обратно, като се контролира времето на престой в работната област и извън нея. Това става със специално конструиран модулатор, който подава съответни напрежения към сканиращите намотки. Честотата на модулация се определя от сигнален генератор (или от вградения генератор на синхронния детектор), който подава напрежение с определена честота и коефициент на запълване към модулатора. Измерването на изменението на сигнала от фотодетектора се осъществява със синхронен детектор (lock-in amplifier), като референтния сигнал е взет от сигналния генератор.

Тази принципна схема е донякъде опростена и е подходяща за описание на общия случай. Тя не показва някои детайли като например, че лазерният лъч е фокусиран. Също така в някои от експериментите вместо сигнален генератор се използва генератора на самия синхронен детектор, защото има по стабилна честота на сигнала. Възможните трудности, които възникват, са невъзможност за получаване на оптичен отклик или получаване на паразитен сигнал, който не е свързан с промяна на отражението (преминаването).



Фигура 25. Принципна схема на установката сканиращ електронен микроскоп с оптична детекция (термо-отражение).

Липсата на оптичен отклик може да се дължи на малка мощност на електронния лъч (загряващ) или лошо съвместяване на петната на електронния и лазерния (пробен) лъч. Получаването на паразитен сигнал може да се дължи на

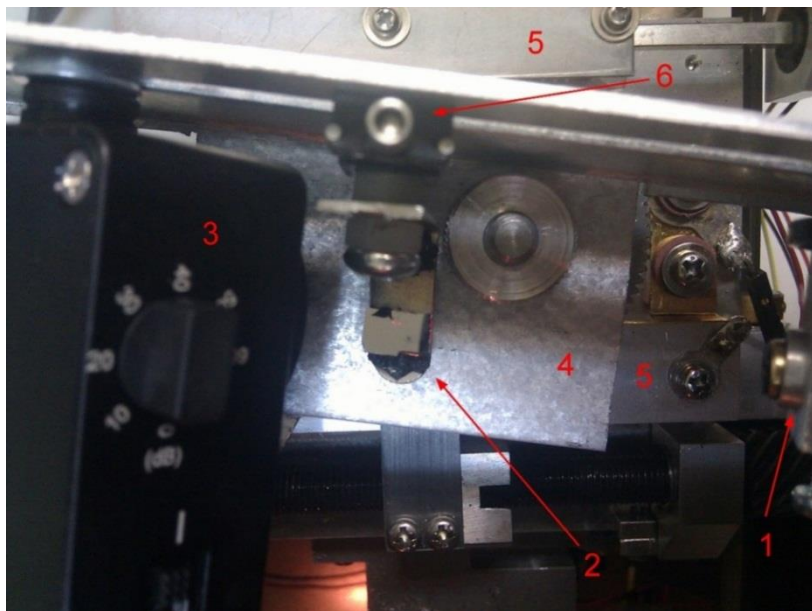
катодолуминесценция, предизвикана от електронния лъч или някакъв вид шумове (електрически или механични). Преди всяко измерване на оптичния отклик е необходима настройка за съвместяване на петната на лазера и на електронния лъч. Тъй като лазерният лъч не може да се вижда директно в зрителното поле на електронния микроскоп, за ориентация се използва близък обект, който е достатъчно голям, за да се вижда и с просто око. Лазерното петно се позиционира в близост до този обект, който може да се наблюдава с електронния микроскоп.

При всички експерименти са проведени и контролни измервания при: изключен електронен лъч и включен пробен оптичен лъч; изключен електронен лъч и изключен пробен оптичен лъч; включен електронен лъч и изключен пробен оптичен лъч.

Това позволява да бъде извършена проверка, за това дали измерения отклик, е предизвикан наистина от промяната на коефициента на отражение, както и оценка на шума на отделните канали. При правилно измерване на отклика трябва да има сигнал единствено в случай на включени едновременно електронен и лазерен лъч. Наличието на сигнал при изключен електронен лъч може да се дължи на шумове от светлинния източник (лазера). Ако се наблюдава сигнал при включен електронен и изключен пробен лъч, това означава, че сигналят най-вероятно е луминесцентен, предизвикан от електронния лъч.

6.3.1. Получаване на зависимостта на оптичния отклик от мощността и честотата на модулация на електронния лъч

От мощността на загряващия електронен лъч се очаква да зависи оптичния отклик – относителната промяна на коефициента на отражение ($\Delta R/R$). Направено е изследване на тази зависимост при честота на модулацията 95 Hz. Така избраната честота е компромис между изискването за по-голям сигнал (растящ с намаляване на честотата, вж. по-горе), $1/f$ шума (също растящ с намаляване на честотата) и избягване на кратни на 50 Hz честоти. Установката за детекция, монтирана върху предметната маса на електронния микроскоп, е показана на Фигура 26. Използваният за пробен лъч полупроводников лазер е с дължина на вълната $\lambda = 656 \text{ nm}$ и мощност $P \approx 5 \text{ mW}$. Фокусирането на лъча е извършено с лещата на лазера до петно с размери около $100 \text{ }\mu\text{m}$. Детекторът е поставен вътре в микроскопа, като захранването и изхода му са прекарани през куплунг DB15, който е монтиран на вратата на вакуумната камера. Лазерът също е захранван през този куплунг от батерия (9V). Върху планката, която държи лазера и детектора, е монтирана и x- маса, която служи за настройка на височината на която се намира образеца. Ъгълът на падане при тази установка е $\varphi = 68 \pm 2^\circ$. Тъй като мястото във вакуумната камера на микроскопа е малко, няма много възможности за промяна на ъгъла на падане. Този ъгъл не е избран произволно, а така, че да съответства на максималния оптичен отклик предвиден от теоретичните симулации – между $60^\circ - 80^\circ$ т.е. близо до псевдо Брюстер ъгъла (виж и Фигура 19 Фигура 24).



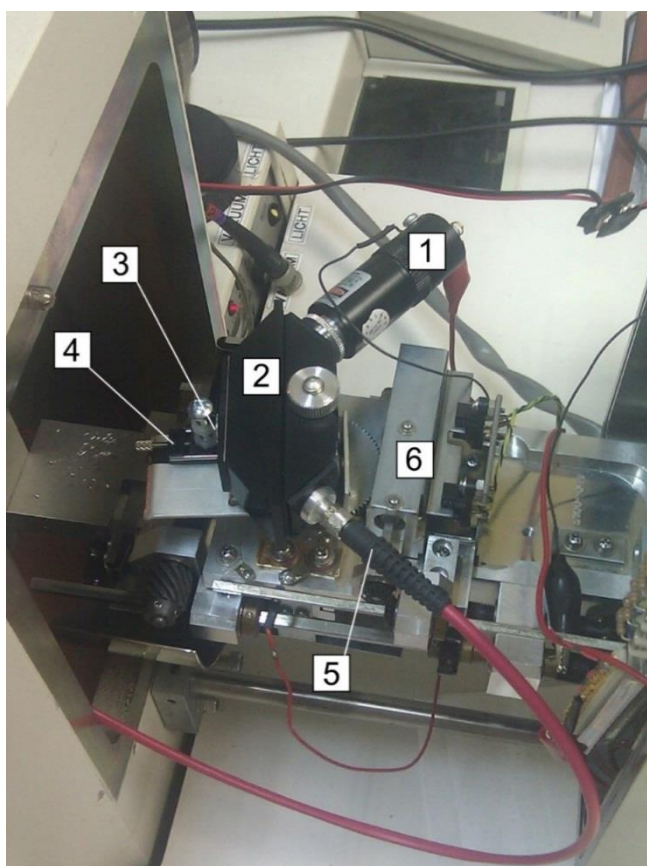
Фигура 26. Снимка на експерименталната установка за оптична детекция монтирана върху предметната маса на електронния микроскоп. Състои се от 1 – полупроводников лазер, 2 – силициев образец, 3 – фотодетектор, 4 – планка държаща лазера, детектора и образеца върху микроскопската маса, 5 – микроскопска маса, 6 – микрометричан винт за настройка на височината на образеца

Първоначално са изследвани някои основни зависимости на оптичния отклик $\Delta R/R$ от честотата и мощността на единица площ за различни образци – силиций, златен слой върху ситал. След това е изследвана зависимостта на оптичния отклик от взаимното разположение на електронния (загряващ) лъч и лазерния (пробен) лъч.

Накрая е изследвана зависимостта на оптичния отклик от облъчваната повърхност (с различен материал), чрез сканиране.

Установено е, че необходимата мощност на единица площ за силициевия образец е $P/S = 1,2 \times 10^9 \text{ W/m}^2$ и полученият отклик е $\Delta R/R = 1,1 \times 10^{-5}$. За златния за приблизително на порядък по-малка мощност на единица площ $P/S = 5,99 \times 10^8 \text{ W/m}^2$ се получава отклик $\Delta R/R = 1,3 \times 10^{-4}$.

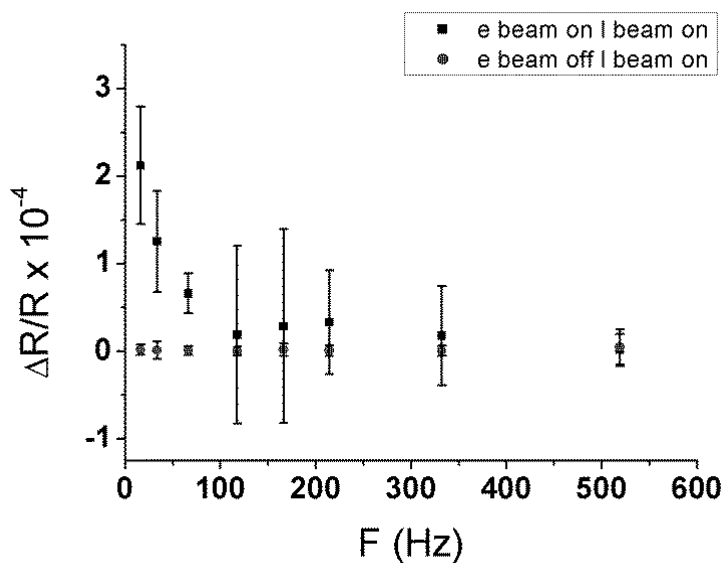
Получена е и честотната зависимост за двата образца (силиций и златен слой върху ситал). Честотният диапазон е от 80 до 540 Hz за златния слой и от 10 до 500 Hz за силициевия образец. Тъй като за силициевия образец е необходима много голяма мощност за предизвикване на детектируем сигнал, установката е модифицирана, както е показано на Фигура 27.



Фигура 27. Снимка на модифицирана установка за оптична детекция в сканиращ електронен микроскоп. Тя се състои от 1 – лазер NdYAG с удвоител, 2 – обектив за микроскоп под ъгъл на Брюстер, 3 – силициев образец, 4 – х-маса с микрометричен винт за настройка на работното разстояние, 5 – оптично влакно за събиране на сигнала, 6 – предметна маса на микроскопа

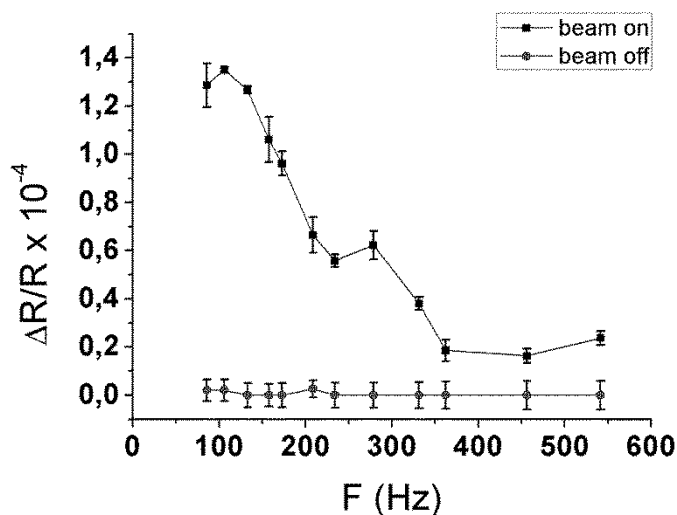
Към предметната маса на електронния микроскоп е монтиран обектив на микроскоп с увеличение $\times 30$. Той е предназначен за микроскопия под ъгъл на Брюстер (53° за вода), но е използван в този случай за удобство за това, че има две фокусиращи системи за падащ и отразен лъч. Светлинният източник е лазер NdYAG с удвоител с дължина на вълната $\lambda = 532 \text{ nm}$ и мощност $P = 150 \text{ mW}$. Отразеният от образца пробен лъч се събира от оптично влакно, което извежда оптичния сигнал извън микроскопа през SMA конектор. Фотодетекторът е същият като от предходните експерименти - PDA36A. Лазерът, който е използван за пробния лъч е фокусиран в малка област (от порядъка на микрон) от обектива. Параметрите на измерването са мощност на лъча $P = 0,378 \text{ W}$, диаметър на електронния лъч $d = 1 \times 10^{-5} \text{ m}$, мощност на единица площ $P/S = 1,2 \times 10^9 \text{ W/m}^2$ и коефициентът на запълване на модулацията е 50%.

Представителни резултати за честотната зависимост на оптичния отклик от честотата за силиций, са дадени на Фигура 28.



Фигура 28. Честотна зависимост на промяната на коефициента на отражение (оптичния отклик $\Delta R/R$) в честотен диапазон 10 – 500 Hz и сравнение между включен/изключен загряващ (електронен) лъч

Честотната зависимост на отклика $\Delta R/R$ от честотата за златния слой е дадена на Фигура 29. Използваната конфигурация на установката е същата като на Фигура 26 при $P/S = 5,99 \times 10^8 \text{ W/m}^2$.



Фигура 29. Зависимост на относителната промяна на коефициента на отражение от честотата в диапазон 80 – 540 Hz. Образецът е златен слой върху ситал. За проверка и сравнение е направено и измерване при изключен електронен лъч

Изследвана е повторимостта на измерването. Разликите при повторни измервания са в рамките на 30 – 50 %. И за двата образца отклика $\Delta R/R$ следва тенденция за намаляване с нарастване на честотата, което се очаква. Максималният оптичен отклик $\Delta R/R$, за силициевия образец, достига от 2×10^{-4} до 3×10^{-4} при честота на модулация $f = 10 \text{ Hz}$. Наблюдава се значителна нестабилност при измервания в диапазон от 100 до 350 Hz. Тя най-вероятно се дължи на механични вибрации, които влияят на измерването, тъй като пробният лъч се събира чрез оптично влакно.

6.3.1.1. Изводи

От проведените дотук изследвания следва, че е възможна детекцията на промяната на отражението предизвикана от модулиран електронен лъч. Необходимата мощност на единица площ за получаване на детектируем сигнал е различна за различните образци. По-лесно се детектира промяна при топлинно проводящ слой върху непроводяща подложка (злато върху ситал), отколкото непроводящ слой върху топлинно проводяща подложка (SiO_2/Si), защото различните материали имат различен коефициент на топлинна дифузия α . Направената проверка на измерването при изключен лазерен или електронен лъч показва, че сигналът не паразитен (катодолуминесценция или шумове). Намалването на оптичния отклик с честотата е още едно потвърждение на това, че той е предизвикан от промяната на коефициента на отражение.

Детекцията с оптично влакно се влияе силно от механични вибрации. Поради това детекцията при директно отражение и попадане на пробния лъч в детектора (без оптично влакно) е по-добра.

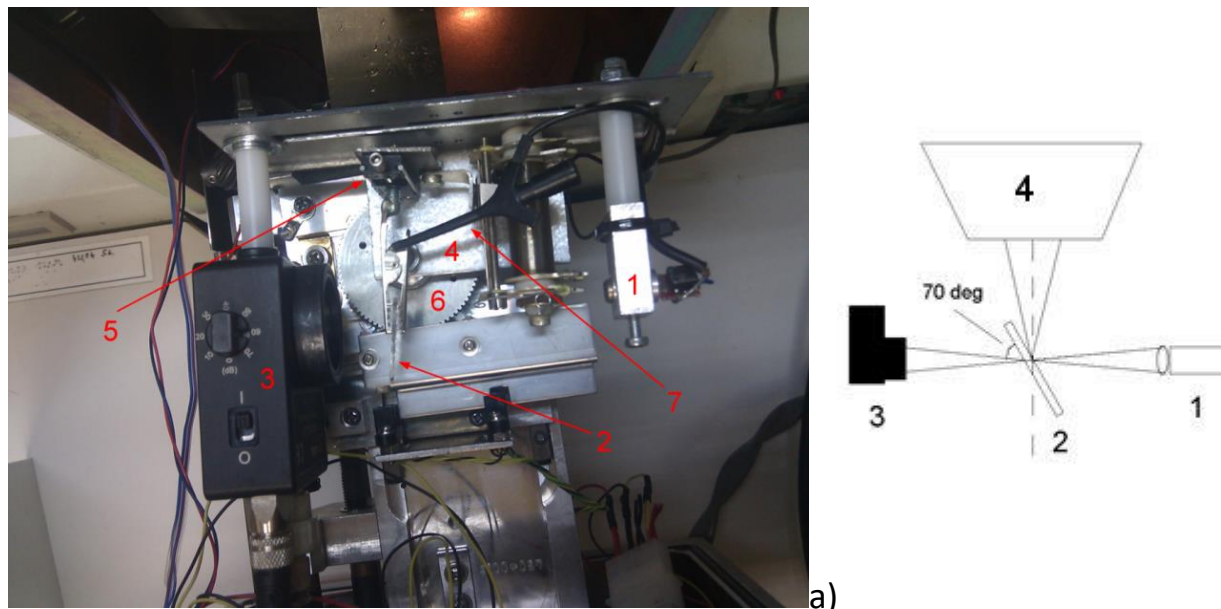
6.3.2. Получаване на разпределението на оптичния отклик при преминаване на пробния лъч

За да се установят и още възможности на този прототип на апаратурата сканиращ електронен микроскоп с оптична детекция са проведени и изследвания за разпределението на оптичния отклик в зависимост от взаимното положение на петната на електронния и лазерния лъч. Поради някои технически причини свързани с позиционирането на двете петна е по-удобно да се работи с конфигурация на преминаване на пробния лъч. Промяната на оптичните свойства включва промяна на показателя на пречупване и не само на коефициента на отражение, а и промяна на коефициента на преминаване.

Експерименталната установка за оптична детекция на преминаване е показана на Фигура 30. Промяната при нея спрямо предишната е, че лазерът и детекторът са изправени така, че лъчът да попада директно в детектора. Ъгълът на падане на лазерния лъч спрямо образеца е около 30° . Следователно и равнината на образеца е под наклон 70° спрямо равнината на микроскопската маса. Това означава, че всички снимки, направени с електронния микроскоп при тази установка са при образец под наклон. Самите образци представляват покривно стъкло, покрито с тънък слой злато (с дебелина около $d = 20 \text{ nm}$) за да бъдат полупрозрачни и проводящи, което е необходимо за да преминава пробния лъч и да се отвежда заряда от електронния. Покритието е отложено с установка за плазмено разпръскване „Gold Sputter Coater EMITECH K500X“. За съвместяването на двата лъча (лазерен и електронен) са използвани микро-обекти, които се виждат ясно в сканиращ електронен микроскоп. Петното на лазера не може да се вижда директно в зрителното поле на електронния микроскоп. Микро-обектите са сребърни микро-частици, обикновено с форма на плоски хексагони или триъгълници, синтезирани със сребърен нитрат и метол по

метода описан по-горе в първа точка от специалната част. Те са отложени върху повърхността като е използвана стъклена капиляра, за да бъдат преместени.

По-нататъшните изследвания са извършени със синхронен детектор – Model 5301 Lock-in Amplifier (EG & G Princeton Applied Research).



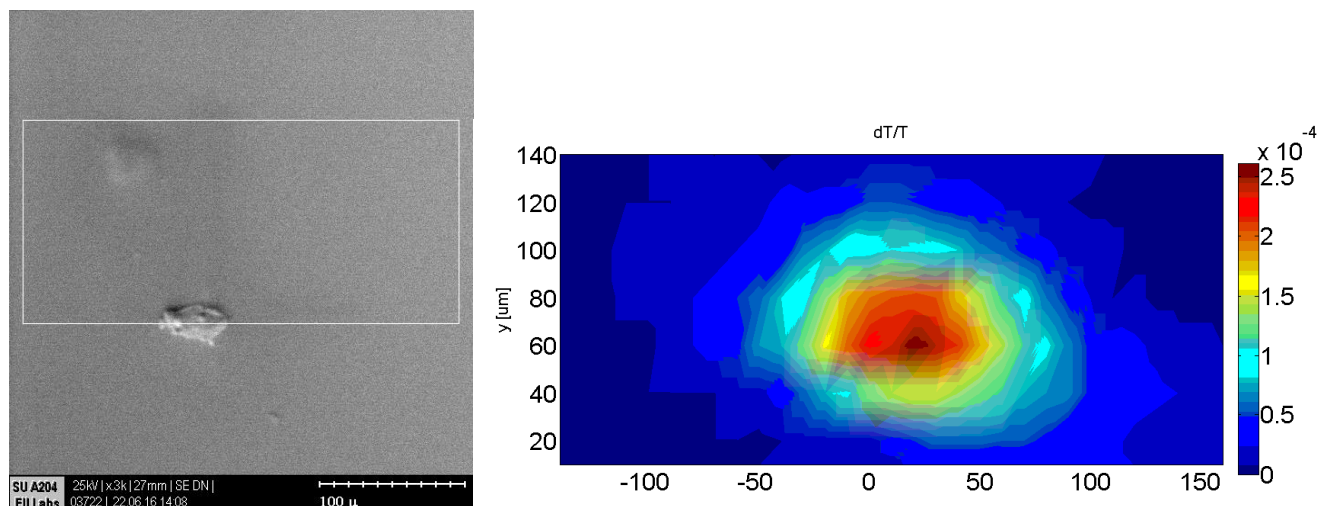
Фигура 30. Снимка Експерименталната установка на термо-преминаване монтирана върху масата на сканиращия електронен микроскоп а) – снимка: 1 – полупроводников лазер, 2 – образец, 3 – фотодетектор, 4 – планка (държател) на лазера, образеца и детектора, 5 – х- маса за контрол на височината на образеца, 6 – маса на микроскопа, 7 – сонда даваща електрически контакт между образеца и корпуса на микроскопа; б) – принципна схема: 1 – лазер, 2 – образец, 3 – фотодетектор, 4 – електронна колона

6.3.2.1. Получаване на разпределение на оптичния отклик по две направления

Получено е разпределението на оптичния отклик $\Delta T/T$ (относителна промяна в коефициента на преминаване) по линия, за да бъде изследвана зависимостта на отклика от позицията на двете петна. При сканирането се премества петното на електронния лъч спрямо неподвижното лазерно петно. Измерването е проведено в близост до сребърен хексагон, служещ за ориентир. Мощността на единица площ на електронния лъч е $P/S = 1,65 \times 10^8 \text{ W/m}^2$ (при кондензатори $C1 = 3$; $C2 = 2$), а честотата на модулация е $f = 571 \text{ Hz}$ и коефициента на запълване е 50%. Избрана е такава честота, защото синхронният детектор работи по-бързо при по-високи честоти, като ограничението отгоре е от индуктивността (и съответно бързодействието) на сканиращите бобини на СЕМ и намаляването на сигнала с честотата. Изборът тук е компромис между бързодействие (особено важно при използване на метода за 1D и

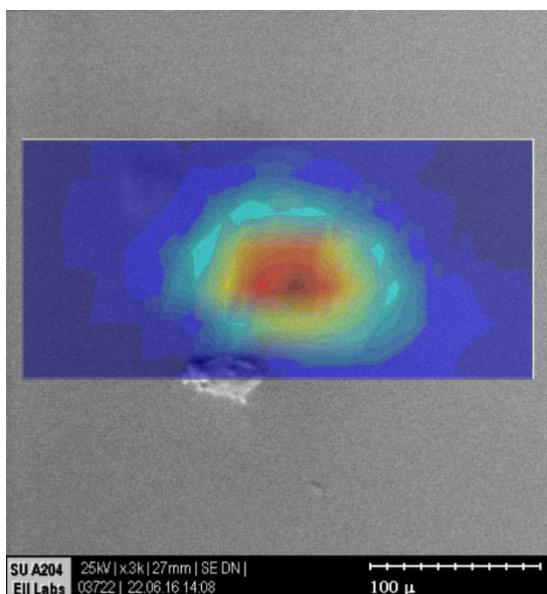
2D сканиране) и силата на сигнала. Едномерното разпределение е представено в основния текст на дисертацията.

За пълно изследване на разпределението на оптичния отклик ($\Delta T/T$) е получен двумерното му разпределение. Сканираната област и разпределението на отклика са дадени на Фигура 31 съответно ляво и дясно. Мощността на единица площ е $P/S = 1,65 \times 10^8 \text{ W/m}^2$, а честотата е $f = 571 \text{ Hz}$.



Фигура 31. Получаване на разпределението на отклика ($\Delta T/T$): ляво – областта на извършеното сканиране на електронно микроскопско снимка и дясно – разпределение на относителната промяна на коефициента на преминаване $\Delta T/T$

Разпределението на $\Delta T/T$ е получено в област $x = 300 \mu\text{m}$ на $y = 140 \mu\text{m}$, а броя точки във съответните направление е по $x - 31$ по $y - 8$ и е показано на Фигура 31 б). Направена е линейна интерполация и по двете направления. На Фигура 32 са показани насложени профила на разпределение и снимката на областта на сканиране.



Фигура 32. Разпределение на промяната на коефициента на преминаване $\Delta T/T$ насложено върху повърхността на образеца близо до сребърен хексагон служещ за ориентир

От получените резултати се вижда, че разпределението на $\Delta T/T$ е с размери от близки до тези на лазерното петно – около $100 \mu\text{m}$. Максималната относителна промяна на коефициента на преминаване е $\Delta T/T = 2,5 \times 10^{-4}$. Тъй като профила на топлинното разпределение е по-тесен между $10 - 20 \mu\text{m}$, ширината на

разпределението на $\Delta T/T$ се определя главно от ширината на пробния лазерен лъч. Отклика намалява силно с отместването на петната едно спрямо друго.

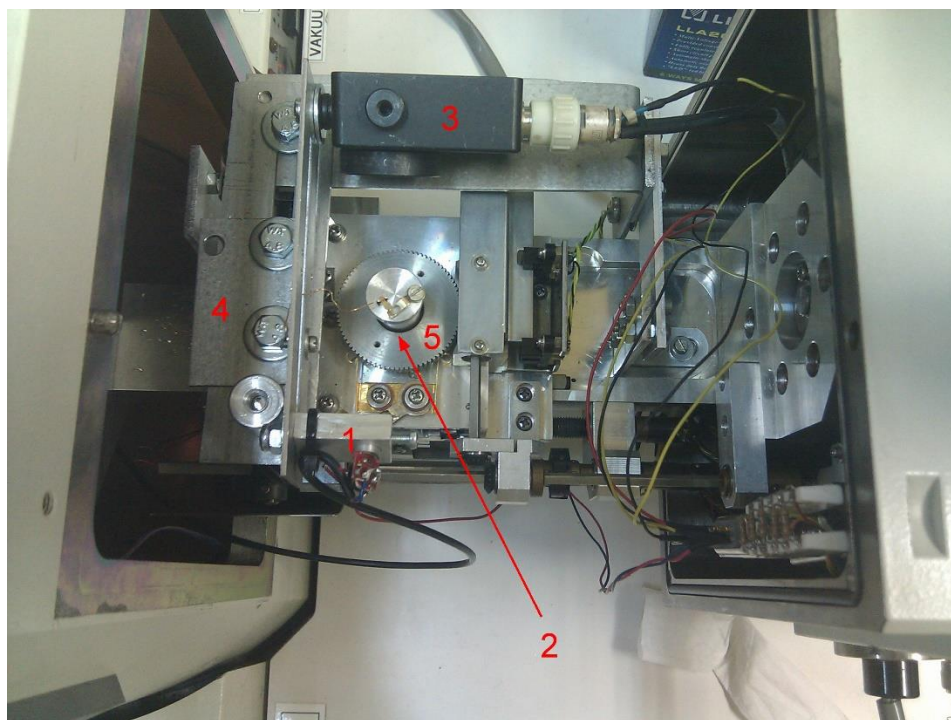
Изследвано е и разпределението на отклика $\Delta T/T$ при разширено петно на пробния лъч до 200 μm . Изследвано е и влиянието на непрозрачен микрообект поставен в петното на пробния лъч. Обектът сребърен хексагон е непрозрачен, но топлинното разпределение зависи от това, дали електронният лъч е върху обекта или върху стъклената повърхност. Тези изследвания са представени подробно в основния текст на дисертацията.

От проведените изследвания е показано, че може да се детектира изменение в свойствата на материал под действие на електронен лъч. Големината на измерения отклик $\Delta T/T$ е между 10^{-5} и 10^{-4} , като той зависи от размера на петното на лазерния лъч. Също така зависи силно от позицията на двете петна.

При направените до момента изследвания сканирането е извършвано при неподвижно петно на пробния лъч. Това позволява сканиране и измерване в малка област около него. Тестовите показват, че микро-обект има влияние върху оптичния отклик, но промяната на сигнала с промяна на положението на електронния лъч може да се дължи както на промяна на повърхността на образеца, така и на промяна на интензитета на светлината в различни точки от облъчваната от лазера област. Разделянето на двата ефекта може да представлява сериозна трудност. Поради тези причини е по-изгодно да се работи в режим на отражение, като е внесена модификация с възможност за измерване при отражение в различни точки от образеца без изваждане от вакуумната камера.

6.3.3. Получаване на разпределението на оптичния отклик в зависимост от свойствата на материала

За да бъде получено разпределението на отклика, което да зависи само от свойствата на материала (а не да интерферира с разпределението на интензитета на пробния лъч), са наложени някои промени в експерименталната установка. Изследването на преминаване изисква използване на прозрачни образци и това налага някои ограничения. Поради това, установката е видоизменена (отново работи на отражение) и е показана на Фигура 33. При нея е въведена възможност за измерване в различни точки от образеца, като това е постигнато с монтиране на държателя ѝ върху неподвижната част на масата на микроскопа. Целта е да се съвместят двата лъча електронен (загриващ) и лазерен (пробен) в една точка. Сканирането се извършва не чрез преместване на позицията на електронния лъч, а чрез преместване на предметната маса. По този начин се осигурява независимостта на измерването от профила (разпределението на интензитета на лазерното петно). Така електронният лъч винаги е в центъра на облъчваната от лазера област.



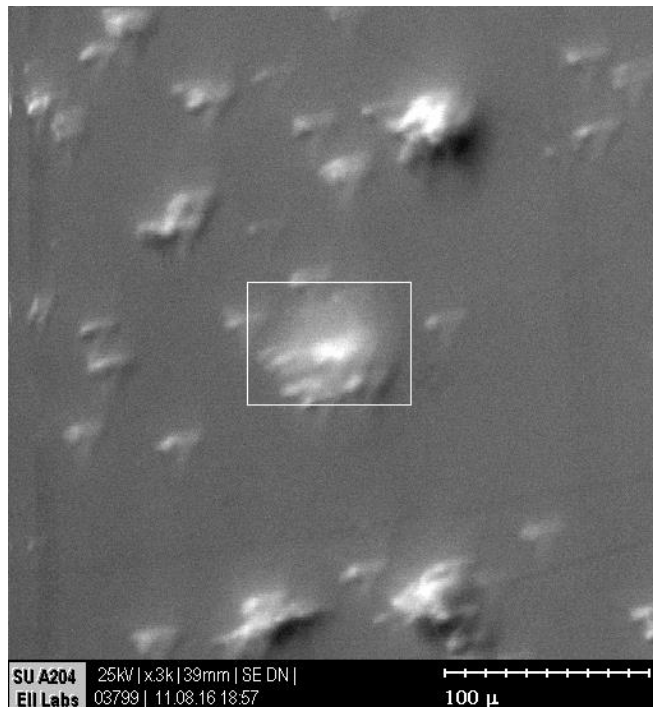
Фигура 33. Снимки на експерименталната установка на отражение монтирана върху неподвижната част на масата на микроскопа а) изглед отгоре 1 – лазер, 2 – образец, 3 – фотодетектор, 4 – планка държател на лазера и фотодетектора, 5 – подвижна част на масата на микроскопа

Ъгълът на падане при тази установка е приблизително $\varphi = 71 \pm 3^\circ$. Ъгълът на падане е избран така, че да е близък до псевдо Брюстер ъгъла на тестовите обекти от злато и сребро. В диапазона от $60^\circ - 80^\circ$ се очаква максимален оптичен отклик (виж стр. 35). Образецът, който е използван е златен слой с дебелина 200 nm върху ситал, като върху слоя са отложени сребърни микро-частици по метода на пускане на капката (drop casting method).

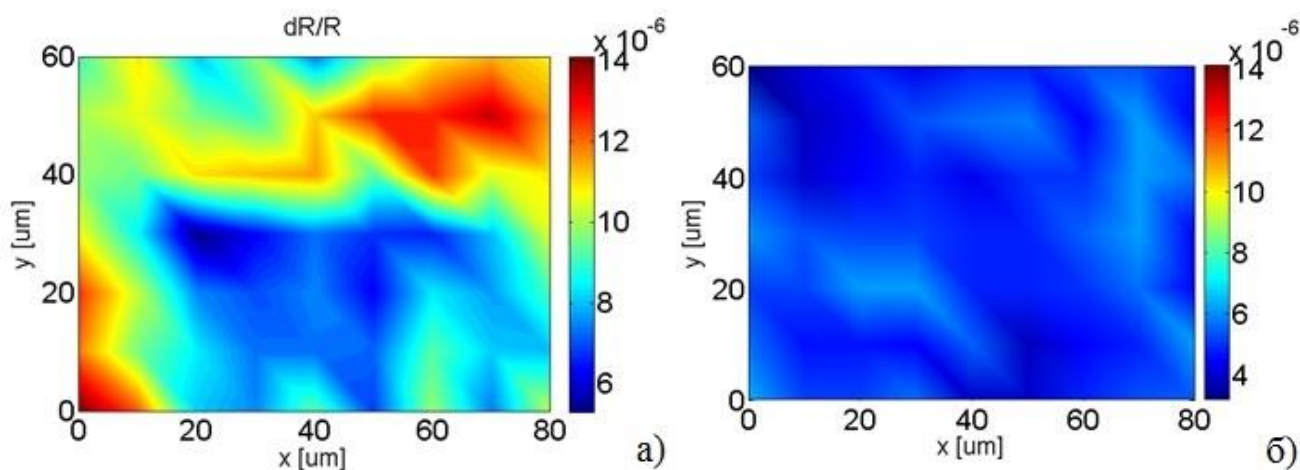
6.3.3.1. Получаване на двумерно разпределение на оптичния отклик за микро-обект с неполяризиран лъч

Следващият тест представлява сканиране и измерване на относителната промяна на коефициента на отражение $\Delta R/R$ в област, в която има микро-обект. Целта е да се направи „карта“ на разпределението на изменението на изходния сигнал U_s и промяната коефициента на отражение $\Delta R/R$. По този начин може да се оценят възможностите на предложения метод за получаване на образ, който зависи от локалната промяна на свойствата предизвикана от електронния лъч (загряване, инжекция на носители, промяна в геометрията). Този образ ще носи информация за топлинни, електрични, оптични свойства на образца в локална област. Областта на сканиране е с дължина по оста $x - 80 \mu\text{m}$ (с измервания в 9 точки) и с дължина по оста $y - 60 \mu\text{m}$ (с измервания в 7 точки) след което е направена линейна интерполация в двете направления. Разпределението на сигнала е показано на Фигура 35. Мощността на единица площ на електронния лъч е $P/S = 3,82 \times 10^8 \text{ W/m}^2$,

а честотата отново е $f = 571$ Hz. Снимка на микро-частицата и областта, в която е извършено сканирането е дадена на Фигура 34. Частицата представлява сребърен хексагон с ширина около $50 \mu\text{m}$.



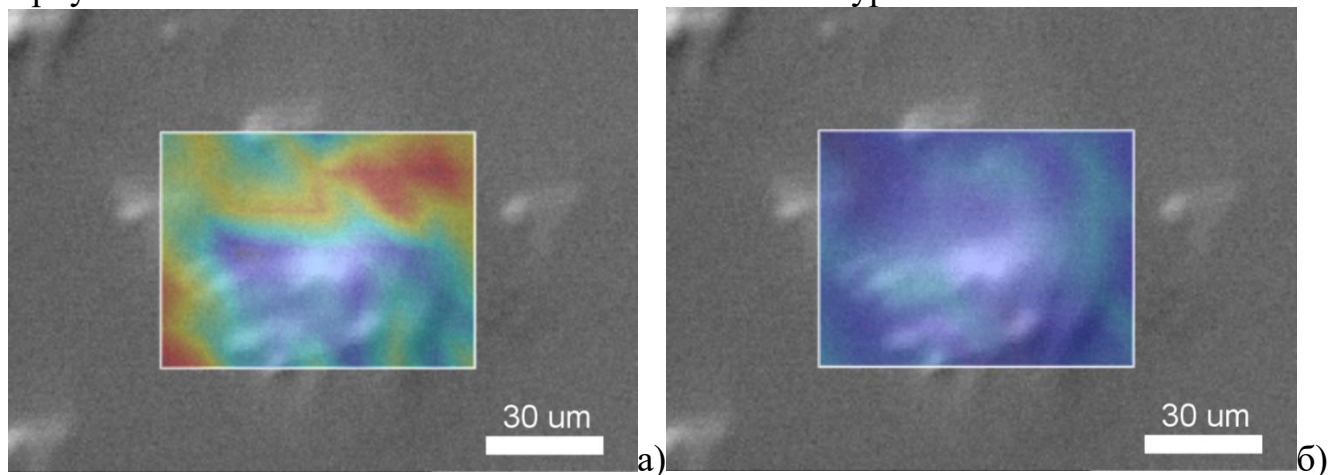
Фигура 34. Снимка на сребърен хексагон направена със сканиращ електронен микроскоп. В рамка е показана и областта в която е извършено сканирането



Фигура 35. Разпределение на относителната промяна на коефициента на отражение а) – при включен електронен лъч и б) – при изключен електронен лъч

За да се направи проверка дали това не е паразитен сигнал е направено сравнение между сигналите на изхода на детектора U_s в три случая: при включени електронен и лазерен лъч, при изключен електронен и включен лазерен лъч и при включен електронен и изключен лазерен лъч. При изключен лазерен или изключен

електронен лъч сигналът на изхода на детектора U_s е в рамките на шума. Наблюдава се разлика в отклика ($\Delta R/R$) между повърхността на сребърната частица и златния слой само при включени лазерен и електронен лъч. Това може да се види най-добре като се насложат разпределенията на $\Delta R/R$ при включен и изключен електронен лъч върху снимката на хексагона. Това е показано на Фигура 36.



Фигура 36. Разпределението на $\Delta R/R$ насложено върху хексагона а) – при включен електронен лъч и б) – при изключен електронен лъч

Както се вижда от Фигура 36 а) се наблюдава по-слаб сигнал върху повърхността на хексагона отколкото върху повърхността на златото.

6.3.3.2. Изводи

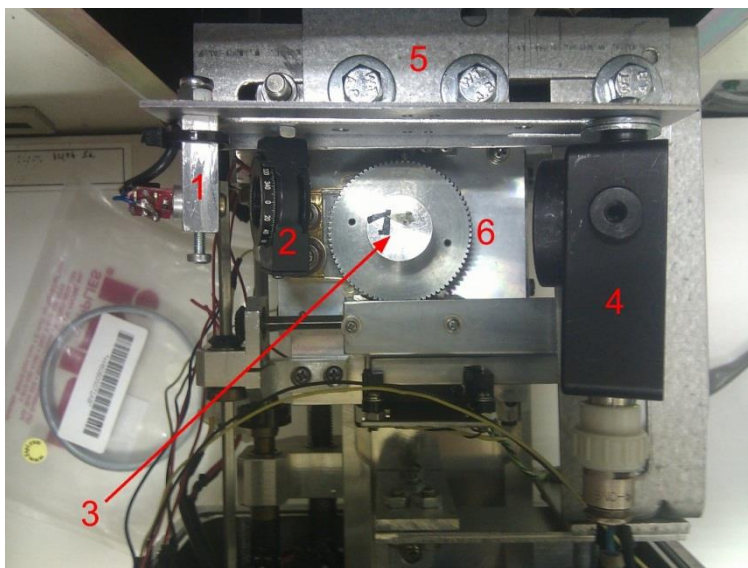
От получените разпределения на отклика може да се направят няколко извода. Наблюдава се детектируем сигнал предизвикан от електронния лъч. Възможно е да се направи сканиране, при което да се получи разпределението на сигнала $\Delta R/R$, което от своя страна да носи информация за обекта, т.е. да се прави визуализация или изображение. Постигнатата разделителна способност е от порядъка на $10 - 20 \mu\text{m}$. Сравнението в сигнала и съответно относителната промяна на коефициента на отражение между златната повърхност и сребърната микро-частица показва значителна разлика. Откликът от повърхността на златото е по-голям от този от повърхността на частицата. Това най-вероятно се дължи на неидеален топлинен контакт на хексагона с повърхността на златото. Както се вижда от снимките, сред сребърните хексагони има и дребни сребърни частици. Възможно е между хексагона и златната повърхност да са попаднали такива.

При зададената мощност на лъча (и постоянно немодулирано нагряване) се очаква изменение на средната температура за площ с радиус $100 \mu\text{m}$ с около 100 K и очакваният отклик е от порядъка на $\Delta R/R = 10^{-4}$. Тъй като нагряването е модулирано с честота $f = 571 \text{ Hz}$ отклика е се отличава на порядък $- 1,4 \times 10^{-5}$.

6.3.4. Получаване на линейно разпределение на оптичния отклик върху микро-обект с поляризиран лъч

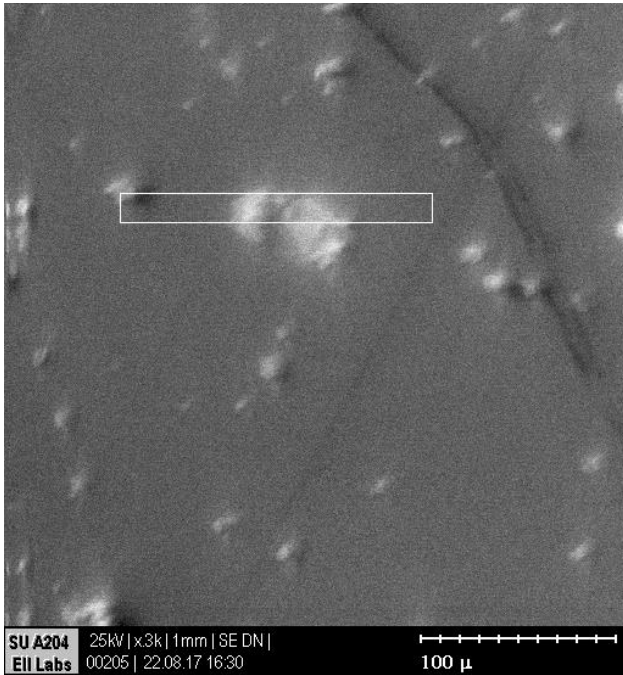
В изследванията дотук е разгледана оптична детекция с неполяризиран пробен лъч на промяна в свойствата на материал под действие на електронен лъч. Тъй като промяната на поляризацията на светлината носи информация за обекта (при елипсометрията), интерес представлява и оптичната детекция с поляризиран лъч.

Получени са разпределенията на $\Delta R/R$ по линия върху микро-обект, като в единия е използван p - поляризиран пробен лъч, а в другия s - поляризиран. Единствената промяна в експерименталната установка е, че е монтиран и дихроичен поляризатор (Фигура 37).



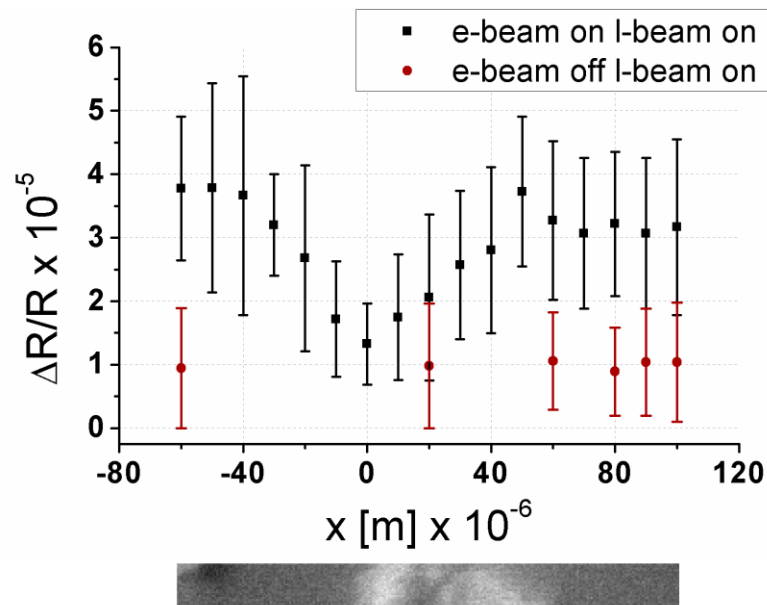
Фигура 37. Снимки на експерименталната установка на отражение монтирана върху неподвижната част на масата на микроскопа с поляризиран пробен лъч. 1 – лазер, 2 – поляризатор, 3 – образец, 4 – фотодетектор, 5 – планка държаща лазера, поляризатора и фотодетектора, 6 – подвижна част на микроскопската маса

Извършено е сканиране и измерване на отклика по едно направление върху микро-обект, който представлява две сребърни частици, намиращи се една до друга. Мощността на единица площ е $P/S = 5,99 \times 10^8 \text{ W/m}^2$, а честотата е $f = 571 \text{ Hz}$. Областта на сканиране и обекта са дадени на Фигура 38.



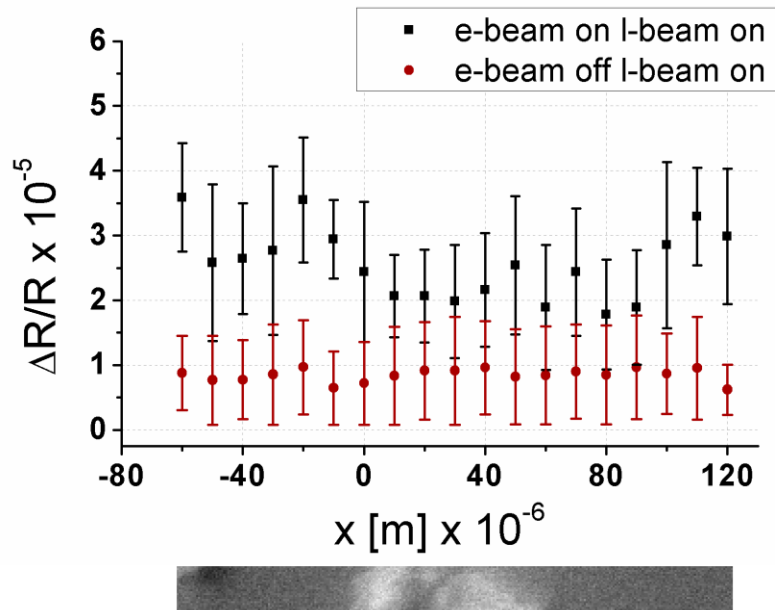
Фигура 38. Снимка на сканиращ електронен микроскоп на двете сребърни частици използвани като тестови обекти при експериментата с поляризиран пробен лъч

Резултатите от сканирането и измерването на $\Delta R/R$ с p - поляризиран пробен лъч са дадени на Фигура 39.



Фигура 39. Разпределение по линия с p - поляризиран пробен лъч върху сребърни микро-частици на отклика $\Delta R/R$, като за някои точки е направено сравнение при изключен електронен лъч

Резултатите от сканиране върху същата област с s - поляризиран пробен лъч са показани на Фигура 40.



Фигура 40. Разпределение по линия с *s*- поляризиран пробен лъч върху сребърни микро-частици на отклика $\Delta R/R$, като е направено сравнение и при изключен електронен лъч

Подробни данни за изходния сигнал са дадени в основния текст на дисертацията.

6.3.4.1. Изводи

И при двете разпределения на $\Delta R/R$ спрямо координатата се наблюдава понижаване на сигнала при измерване върху хексагоните. При *p*- поляризиран лъч това изменение е по-рязко отколкото при *s*- поляризация, но изглежда леко отместено спрямо позицията на обекта (хексагоните). Контрастът за *p*- поляризиран лъч е по-добър. Отместването на минимума при *p*- поляризация може да бъде обяснено с промяна на условията при правенето на снимката и измерването на U_s и $\Delta R/R$. Те са правени при различни стойности на тока на емисия. Това може да предизвика леко отместване на образа. При двете поляризации се наблюдава промяна на сигнала, което предполага, че може да се наблюдава разлика в свойствата (топлинни, електрични, оптични) на микро-обекти.

Заклучение

1. Предложени са прототипи на микро-елипсометрична апаратура с подобрена пространствена разделителна способност (около 10 – 20 μm), спрямо конвенционалния метод. Предложен е нов подход за количествени елипсометрични измервания на микро-обекти, чрез вграждането им в прозрачна среда, което елиминира влиянието на подложката. Демонстрирано е определяне на показател на пречупване и дебелина на микро-обекти от микро-елипсометрични данни.
2. По нов химичен метод са синтезирани монокристални квазидвумерни сребърни микрочастици, подходящи за тестови образци и представляващи самостоятелен интерес като изходен материал в плазмониката.
3. Предложено е ново аналитично решение на обратната елипсометрична задача за система прозрачен слой вграден в прозрачна среда. Методът за обработка на данни е демонстриран върху реални физични системи.
4. Предложена е оптичната детекция на индуцираните от електронния лъч промени в оптичните свойства като нов канал за информация в сканиращата електронна микроскопия. Проведените теоретични разглеждания и симулации показват, че оптичната детекция на промени, предизвикани от електронния лъч, е възможна и са установени оптималните условия за това.
5. Предложен и реализиран е модул за оптична детекция в сканиращ електронен микроскоп в две конфигурации – на отражение и преминаване. Демонстрирана е работа на метода с реални системи.

Научни публикации, на които се основава дисертацията:

- A1. D. L. Lyutov, K. V. Genkov, A. D. Zypkov, G. G. Tsutsumanova, A. N. Tzonev, L. G. Lyutov, et al. Synthesis and structure of large single crystalline silver hexagonal microplates suitable for micromachining. *Mater Chem Phys*.**143**(2):642-6 2014.
- A2. S. A. Hadjiiski, D. L. Lyutov, K. M. Kirilov, K. V. Genkov, G. G. Tsutsumanova, A. N. Tzonev, et al. Ellipsometric detection of optically and electron-beam induced changes in the optical properties of materials. *Bulg Chem Commun*.**47**:148-55 2015.
- A3. D. L. Lyutov, G. G. Tsutsumanova, S. C. Russev. Ellipsometry of micro-objects and structures. *Bulg Chem Commun*.**47**:141-7 2015.

- A4. G. Tsutsumanova, D. Lyutov, A. Tzonev, S. Russev. Unambiguous analytical inversion of multiple thickness ellipsometric data for an embedded nonabsorbing uniform layer. *Optik*.**126**(22):3321-5 2015.

Доклади от научни конференции, публикувани в пълен текст:

- B1. D. Lyutov, S. Hadjiiski, K. Kirilov, G. Tsutsumanova, A. Tsonev, S. Russev. Electron beam induced changes in the reflectance of materials. *J Phys Conf Ser*.**559**, 012021 2014. (INERA WORKSHOP “Transition Metal Oxide Thin Films-functional Layers in “Smart windows” and Water Splitting devices: Technology and Optoelectronic properties”; Varna, Bulgaria 4 – 6 September 2014)
- B2. Д. Лютов, Г. Цуцуманова, С. Русев „Елипсометрия на микро-обекти и структури“ на Национална научна конференция по физика (Пловдив 10 – 12 октомври 2014) – (Забележка: Публикувано в А3.)

Доклади от научни конференции:

- B1. D. Lyutov, S. Hadjiiski, G. Tsutsumanova, and S. Russev ”Quantitative ellipsometric measurements of single micro-objects” in NANOTECH FRANCE 2015, International Nanotechnology Conference 15 – 17 June (Paris, France, 2015), p. 27
- B2. D. L. Lyutov, S. A. Hadjiiski, G. G. Tsutsumanova, and S. C. Russev, ”Ellipsometry as a new channel of information in the scanning electron microscopy” in Multinational Congress on Microscopy MCM2015 23 – 28 August (Eger, Hungary, 2015)

Забелязани цитирания:

1. N. D. Nikolić, E. R. Ivanović, G. Branković, U. Č. Lačnjevac, S. I. Stevanović, J. S. Stevanović, et al. Electrochemical and Crystallographic Aspects of Lead Granular Growth. *Metallurgical and Materials Transactions B*.**46**(4):1760-74. 2015. (цитирана А1)

Използвана апаратура

Всички изследвания са направени в България.

Наблюденията с трансмисионен електронен микроскоп и електронната дифракция са извършени с JEM2100 TEM с висока разделителна способност (HRTEM JEOL) на ускоряващо напрежение 200 kV. Той се намира в Институт по оптически материали и технологии „Акад. Йордан Малиновски“, Лаборатория Електронна микроскопия на Българска Академия на Науките.

За характеризиране на формата и размера на сребърните частици е използвана комбинирана система сканиращ електронен микроскоп с фокусиран йонен лъч LYRA I XMU (Tescan) с детектор за рентгенов микроанализ (Quantax, Bruker). Галиев източник на йони и газова инжектираща система присъединени към електронния микроскоп са използвани съответно за отнемането на среброто и отлагането на платина. Комбинираната установка LYRA I XMU се намира в „Лабораторията по технология на материалите“ към катедра „Физика на Твърдото Тяло и Микроелектроника“ на Физическия факултет на Софийски университет.

За експериментите свързани с въвеждането на оптична детекция в сканиращ електронен микроскоп е използван SEM Hitachi S-570, който се намира в „Лабораторията по елипсометрия“ към катедра „Физика на Твърдото Тяло и Микроелектроника“ на Физическия факултет на Софийски университет.

За елипсометричните измервания по конвенционален метод е използван многоъглов елипсометър, който се помещава в „Лабораторията по елипсометрия“ към катедра „Физика на Твърдото Тяло и Микроелектроника“ на Физическия факултет на Софийски университет.

Използваният спектрометър за измерване на дебелина на сребърни микрочастици е „Avantes“ и се помещава в „Лабораторията по технология на материалите“ към катедра „Физика на Твърдото Тяло и Микроелектроника“.

Исползвана литература:

1. U. Wurstbauer, C. Roling, U. Wurstbauer, W. Wegscheider, M. Vaupel, P. H. Thiesen, et al. Imaging ellipsometry of graphene. *Appl Phys Lett*.**97**(23). 2010.
2. A. J. Choi, T. H. Ghong, Y. D. Kim, J. H. Oh, J. Jang. Imaging ellipsometry study on the Ni-mediated crystallization of a-Si. *J Appl Phys*.**100**(11). 2006.
3. E. H. Korte, K. Hinrichs, A. Roseler. Spectroscopic infrared ellipsometry to determine the structure of layered samples. *Spectrochim Acta B*.**57**(10):1625-34. 2002.
4. Y. Wyart, G. Georges, C. Deumie, C. Amra, P. Moulin. Membrane characterization by optical methods: Ellipsometry of the scattered field. *J Membrane Sci*.**318**(1-2):145-53. 2008.
5. C. M. Herzinger, P. G. Snyder, F. G. Celli, Y. C. Kao, D. Chow, B. Johs, et al. Studies of thin strained InAs, AlAs, and AlSb layers by spectroscopic ellipsometry. *J Appl Phys*.**79**(5):2663-74. 1996.
6. S. G. Lim, S. Kriventsov, T. N. Jackson, J. H. Haeni, D. G. Schlom, A. M. Balbashov, et al. Dielectric functions and optical bandgaps of high-K dielectrics for metal-oxide-semiconductor field-effect transistors by far ultraviolet spectroscopic ellipsometry. *J Appl Phys*.**91**(7):4500-5. 2002.
7. P. Revol, D. Perret, F. Bertin, F. Fusalba, V. Rouessac, A. Chabli, et al. Porosimetry measurements on low dielectric constant-thin layers by coupling spectroscopic ellipsometry and solvent adsorption-desorption. *J Porous Mat*.**12**(2):113-21. 2005.
8. Y. Habibi, L. Foulon, V. Aguié-Beghin, M. Molinari, R. Douillard. Langmuir-Blodgett films of cellulose nanocrystals: Preparation and characterization. *J Colloid Interf Sci*.**316**(2):388-97. 2007.
9. S. Bohm, R. Greef, H. N. McMurray, S. M. Powell, D. A. Worsley. Kinetic and mechanistic studies of rare earth-rich protective film formation using in situ ellipsometry. *J Electrochem Soc*.**147**(9):3286-93. 2000.
10. D. Tsankov, K. Hinrichs, A. Roseler, E. H. Korte. FTIR ellipsometry as a tool for studying organic layers: From Langmuir-Blodgett films to can coatings. *Physica Status Solidi a-Applied Research*.**188**(4):1319-29. 2001.
11. D. E. a. S. Aspnes, A. A. 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**(2):985-1009. 1983.
12. I. Jung, M. Vaupel, M. Pelton, R. Piner, D. A. Dikin, S. Stankovich, et al. Characterization of thermally reduced graphene oxide by imaging ellipsometry. *J Phys Chem C*.**112**(23):8499-506. 2008.
13. H. Fujiwara, M. Kondo. Effects of carrier concentration on the dielectric function of ZnO : Ga and In₂O₃ : Sn studied by spectroscopic ellipsometry: Analysis of free-carrier and band-edge absorption. *Phys Rev B*.**71**(7). 2005.
14. F. Hook, B. Kasemo, T. Nylander, C. Fant, K. Sott, H. Elwing. Variations in coupled water, viscoelastic properties, and film thickness of a Mefp-1 protein film during adsorption and cross-linking: A quartz crystal microbalance with dissipation monitoring, ellipsometry, and surface plasmon resonance study. *Anal Chem*.**73**(24):5796-804. 2001.
15. M. G. Sullivan, B. Schnyder, M. Bartsch, D. Alliata, C. Barbero, R. Imhof, et al. Electrochemically modified glassy carbon for capacitor electrodes characterization of thick anodic layers by cyclic voltammetry, differential electrochemical mass spectrometry, spectroscopic ellipsometry, X-ray photoelectron spectroscopy, FTIR, and AFM. *J Electrochem Soc*.**147**(7):2636-43. 2000.
16. D. Tsankov, K. Hinrichs, E. H. Korte, R. Dietel, A. Roseler. Infrared ellipsometry of Langmuir-Blodgett films on gold. Toward interpreting the molecular orientation. *Langmuir*.**18**(17):6559-64. 2002.
17. C. Ye. Spectroscopic Imaging ellipsometry of wood fiber cell walls: a comparison with confocal microscopy. *Tappi J*.**6**(8):26-32. 2007.
18. G. Jin, Y. H. Meng, L. Liu, Y. Niu, S. Chen, Q. Cai, et al. Development of biosensor based on imaging ellipsometry and biomedical applications. *Thin Solid Films*.**519**(9):2750-7. 2011.
19. H. Arwin. Ellipsometry on thin organic layers of biological interest: characterization and applications. *Thin Solid Films*.**377**:48-56. 2000.
20. F. F. Meng, Y. Li, X. J. Wu, K. Chen, H. Y. Wei, X. Wang. Improved full-field rotating analyzer ellipsometry method for ultrathin film characterization. *Opt Eng*.**54**(8). 2015.

21. G. Gonella, O. Cavalleri, I. Emilianov, L. Mattera, M. Canepa, R. Rolandi. Spectro-ellipsometry on cadmium stearate Langmuir-Blodgett films. *Mat Sci Eng C-Bio S.***22**(2):359-66. 2002.
22. E. H. Korte, A. Roseler. Infrared spectroscopic ellipsometry: a tool for characterizing nanometer layers. *Analyst.***123**(4):647-51. 1998.
23. A. V. Tikhonravov, M. K. Trubetskov, A. V. Krasilnikova, E. Masetti, A. Duparre, E. Quesnel, et al. Investigation of the surface micro-roughness of fluoride films by spectroscopic ellipsometry. *Thin Solid Films.***397**(1-2):229-37. 2001.
24. R. W. Collins, A. S. Ferlauto, G. M. Ferreira, C. Chen, J. Koh, R. J. Koval, et al. Evolution of microstructure and phase in amorphous, protocrystalline, and micro crystalline silicon studied by real time spectroscopic ellipsometry. *Sol Energ Mat Sol C.***78**(1-4):143-80. 2003.
25. M. Losurdo, M. M. Giangregorio, P. Capezzuto, G. Bruno. Ellipsometry as a Real-Time Optical Tool for Monitoring and Understanding Graphene Growth on Metals. *J Phys Chem C.***115**(44):21804-12. 2011.
26. Z. Kozarac, D. Mobius, M. T. M. Romero. Characterization of aquatic natural microlayers by monolayer techniques and Brewster angle microscopy. *Water Res.***34**(5):1463-72. 2000.
27. M. A. C. Stuart, R. A. J. Wegh, J. M. Kroon, E. J. R. Sudholter. Design and testing of a low-cost and compact Brewster angle microscope. *Langmuir.***12**(11):2863-5. 1996.
28. A. Hatef, B. Darvish, A. Dagallier, Y. R. Davletshin, W. Johnston, J. C. Kumaradas, et al. Analysis of Photoacoustic Response from Gold-Silver Alloy Nanoparticles Irradiated by Short Pulsed Laser in Water. *J Phys Chem C.***119**(42):24075-80. 2015.
29. C. J. Tang, R. S. Chang, C. Y. Han. Using imaging ellipsometry to determine angular distribution of ellipsometric parameters without scanning mechanism. *Opt Laser Eng.***77**:39-43. 2016.
30. H. K. Pak, B. M. Law. 2d Imaging Ellipsometric Microscope. *Rev Sci Instrum.***66**(10):4972-6. 1995.
31. C. C. Streinz, J. W. Wagner, J. Kruger, P. J. Moran. Analysis of Passive Film Growth by Dynamic Imaging Microellipsometry. *J Electrochem Soc.***139**(3):711-5. 1992.
32. S. H. Ye, Y. K. Kwak, S. H. Kim, H. M. Cho, Y. J. Cho, W. Chegal. Development of a focused-beam ellipsometer based on a new principle. *Aip Conf Proc.***931**:69-73. 2007.
33. W. Khunrattanasiri, S. Boonsang. An interferometric back focal plane microellipsometry for the determination of optical properties of a slider's air bearing surface. *2014 Asia-Pacific Signal and Information Processing Association Annual Summit and Conference (Apsipa).* 2014.
34. P. Karageorgiev, H. Orendi, B. Stiller, L. Brehmer. Scanning near-field ellipsometric microscope-imaging ellipsometry with a lateral resolution in nanometer range. *Appl Phys Lett.***79**(11):1730-2. 2001.
35. L. Asinovski, D. Beaglehole, M. T. Clarkson. Imaging ellipsometry: quantitative analysis. *Phys Status Solidi A.***205**(4):764-71. 2008.
36. P. de Boer, J. P. Hoogenboom, B. N. G. Giepmans. Correlated light and electron microscopy: ultrastructure lights up! *Nat Methods.***12**(6):503-13. 2015.
37. D. Tranchida, J. Diaz, P. Schon, H. Schonherr, G. J. Vancso. Scanning Near-Field Ellipsometry Microscopy: imaging nanomaterials with resolution below the diffraction limit. *Nanoscale.***3**(1):233-9. 2011.
38. P. J. Timans, R. A. McMahon, H. Ahmed. Time-Resolved Reflectivity Techniques for Dynamic Studies of Electron-Beam Recrystallization of Silicon-on-Insulator Films. *Appl Phys Lett.***53**(19):1844-6. 1988.
39. К. Сангвал. *Травление кристаллов теория, эксперимент, применение*: Москва "Мир"; 1990.
40. C. R. Johnson, M. Turnansky. Normal matrices subordinate to a graph. *Linear Algebra Appl.***531**:54-63. 2017.
41. P. B. Johnson, R. W. Christy. Optical Constants of the Noble Metals. *Phys Rev B.***6**(12):4370--9. 1972.
42. D. Almond, P. Patel. *Photothermal Science and Techniques*: Chapman & Hall; 1996.
43. M. S. Jin, K. Q., X. G. Han, S. F. Xie, Z. X. Xie, L. S. Zheng. Liquid-liquid interface assisted synthesis of size- and thickness-controlled Ag nanoplates. *J Solid State Chem.***183**(6):1354-8. 2010.
44. M. Erman, J. B. Theeten. Spatially Resolved Ellipsometry. *J Appl Phys.***60**(3):859-73. 1986.
45. J. Lekner. Analytic Inversion of Ellipsometric Data for an Unsupported Nonabsorbing Uniform Layer. *J Opt Soc Am A.***7**(10):1875-7. 1990.
46. E. D. Palik. *Handbook of Optical Constants of Solids*: Academic Press; 1998.
47. R. Azzam, N. Bashara. *Ellipsometry and polarized light*. Amsterdam, New York and Oxford: North-Holland Publishing Company; 1977.

48. H. C. v. d. Hulst. *Light Scattering by Small Particles*: Dover Publications; 1981.
49. S. C. Russev, J. P. Drolet, D. Ducharme. Standards for which the ellipsometric parameter ψ remains insensitive to variations in the angle of incidence. *Appl Optics*.**37**(25):5912-22. 1998.
50. M. Han, A. Wang. Temperature compensation of optical microresonators using a surface layer with negative thermo-optic coefficient. *Opt Lett*.**32**(13):1800-2. 2007.
51. T. Favaloro, J. H. Bahk, A. Shakouri. Characterization of the temperature dependence of the thermorefectance coefficient for conductive thin films. *Rev Sci Instrum*.**86**(2). 2015.
52. J. Ptasinski, I. C. Khoo, Y. Fainman. Passive Temperature Stabilization of Silicon Photonic Devices Using Liquid Crystals. *Materials*.**7**(3):2229-41. 2014.

СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ
ФИЗИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ
ДЕКЛАРАЦИЯ ЗА ОРИГИНАЛНОСТ И ДОСТОВЕРНОСТ
(по чл. 27, ал.2 от ПП ЗРАСРБ)

От Димитър Людмилов Лютов докторант към катедра Физика на твърдото тяло и микроелектроника към Физически факултет , на Софийски университет „Св. Климент Охридски“, декларирам, че представената от мен за защита дисертация на тема: „Елипсометрия на микро- и наноструктури“ за присъждане на образователната и научна степен "доктор" е оригинална разработка и съдържа оригинални резултати, получени при проведени от мен научни изследвания (с подкрепата и/или съдействието на научния ми ръководител). Декларирам, че резултатите, които са получени, описани и/или публикувани от други учени, са надлежно и подробно цитирани в библиографията, при спазване на изискванията за защита на авторското право. Уведомен/а съм, че в случай на констатиране на плагиатство в представената дисертация, комисията по защитата е в правото си да я отхвърли. Декларирам, че настоящата дисертация не е представяна пред други университети, институти и други висши училища за придобиване на образователна и научна степен.

Дата: 24.04.2018

Декларатор: Димитър Лютов
(име и фамилия)