Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ, НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 7

ТВЕРЬ 2015

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
Ф50

Рецензенты:
Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики Тверского государственного технического университета
А.Н. Болотов
Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного состояния Тверского государственного университета
Н.Н. Большакова

Рецензирование осуществляется на основания Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:
www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2015. – Вып. 7. – 588 с.

ISBN 978-5-7609-1071-4
Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
ISBN 978-5-7609-1071-4
ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2015
© Тверской государственный университет, 2015

УДК 532.62 : 547.27

О МЕТОДИКЕ ОЦЕНКИ ЗАВИСИМОСТИ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ОТ ТОЛЩИНЫ НАНОРАЗМЕРНОЙ ПЛЕНКИ ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Н.Ю. Сдобняков, Н.В. Новожилов, А.С. Антонов, Е.А. Воронова, О.В. Михайлова (Зонова)
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35
nsdobnyakov@mail.ru

Аннотация: В данной работе с использованием фотометрического спектроэллипсометра «Эльф» на основе анализа спектра эллипсометрических углов ψ и Δ изложена методика оценки зависимости показателя преломления для наноразмерных жидких пленок.
Ключевые слова: фотометрический спектроэллипсометр, наноразмерные жидкие пленки, показатель преломления, размерная зависимость.

В последнее время метод эллипсометрии получил чрезвычайно широкое распространение: контроль в оптической и электронной технологии, включая нанотехнологии, изучение кинетики процессов на поверхности жидкости или твердого тела. В частности в работах [1-5] с использованием фотометрического спектроэллипсометра «Эльф» на основе анализа спектра эллипсометрических углов ψ и Δ было проведено исследование зависимости показателя преломления наноразмерных летучих жидких пленок (ацетон, этиловый спирт), нанесенных на подложку (кремний, стекло). Отметим, что жидкие наноразмерные пленки все чаще находят технологическое применение, в частности, пленки этилового спирта, напыленные на углеродные и углеводородные подложки, находят свое применение в стороны электронной промышленности [6], пленки ацетона – в качестве стабилизатора для наночастиц золота [7] и для приготовления углеродных нанотрубок [8].

Важным результатом, полученным в [1-5] является на наш взгляд зависимость поведения показателя преломления наноразмерной летучей жидкой пленки от материала подложки. В частности в работах [4, 5] получена зависимость показателя преломления от толщины слоя ацетона на кремнии (показатель преломления пленки ацетона уменьшается с увеличением ее толщины, по-видимому, вплоть до макроскопического значения, интересно, что согласно работам [1-3] для этилового спирта на кремневой подложке наблюдается аналогичный результат). Для подложки из стекла результаты, полученные в [1-3] для наноразмерных пленок этилового спирта, свидетельствует о существенном изменении характера размерной зависимости показателя преломления от толщины пленки (он увеличивается с увеличением толщины вплоть до макроскопического

значения). Данный факт косвенно подтверждается тем, что, например, характер размерной зависимости температуры плавления наноразмерных пленок от их толщины также может существенно зависеть от материала подложки. В работах [9-13] была исследована размерная зависимость температуры плавления T_m наноразмерных по толщине металлических пленок (олово, медь) на твердой подложке, включая другой тугоплавкий металл и углерод. В соответствии с полученными результатами увеличение температуры плавления с уменьшением толщины пленки h должно наблюдаться для металлических пленок на углеродной подложке. Для системы, представленной металлической пленкой на поверхности другого металла зависимость температуры плавления от толщины пленки является менее выраженной и соответствует уменьшению T_m с уменьшением h.

Таким образом, процесс подготовки образцов к проведению эллипсометрических изменений, в том числе, выбор подложки, качество ее обработки, температура могут существенно повлиять на характер получаемых размерных зависимостей оптических характеристик. При этом важно отметить, что очень часто комплекс данных, получаемых с помощью эллипсометрии, не может быть получен никаким другим методом исследования. Методы электронной и зондовой микроскопии, достоинства которых в исследовании наносистем неоспоримы, дают информацию о локальных участках образца. Таким образом, для случая жидких наноразмерных пленок из веществ, скорость испарения которых высока, время измерения является определяющим фактором при выборе метода исследования.

Основное уравнение эллипсометрии имеет вид:

$$\rho = tg\psi e^{i\Delta}, \qquad (1)$$

где $\rho = R_p / R_s$ – относительный коэффициент отражения, R_p, R_s – коэффициенты отражения $p-$ и $s-$ компонент соответственно. Тогда определяя $U = (R-1)/(R+1)$, легко показать, что

$$\frac{U_s + 1}{1 - U_s}\rho = \frac{U_p + 1}{1 - U_p}, \qquad (2)$$

если предположить, что система многослойная и при этом общая толщина составляет h, то, дифференцируя, будем иметь

$$\frac{1}{2\rho}\frac{d\rho}{dh} = \frac{1}{1 - U_p^2}\frac{dU_p}{dh} - \frac{1}{1 - U_s^2}\frac{dU_s}{dh}. \qquad (2)$$

Оценка производных $dU_p / dh, dU_s / dh$ произведена в работе [14] оценки профиля показателя преломления $n(h)$ при последовательном стравливании или наращивании пленки.

В нашем случае изменение толщины пленки происходит естественным образом при ее испарении. Окончательно для построения профиля показателя преломления при известных измеряемых параметрах исследуемой системы запишем:

$$\frac{1}{2\rho}\frac{d\rho}{dh} = i\frac{2\pi(1-n^2)}{\lambda\cos\varphi}\left[\frac{\sin^2\varphi - n^2\cos^2\varphi U_p^2}{n^2\left(1-U_p^2\right)} - \frac{1}{1-U_s^2}\right], \qquad (4)$$

где λ – длина волны, φ – угол падения. В этом случае именно величина $d\rho/dh$ – может определять степень влияния подложки на вид профиля показателя преломления $n(h)$. Насколько чувствительным является изменение оптических параметров системы, входящих в уравнение (4), по отношению к виду профиля показателя преломления $n(h)$ позволяют показать номограммы эллипсометрических углов ψ и Δ.

На рис. 1 и 2 представлены номограммы эллипсометрических углов ψ и Δ, полученные для наноразмерных пленок этилового спирта и ацетона. В качестве подложки использовался кремний. Анализ приведенных зависимостей показывает, что для наноразмерной пленки этилового спирта на кремнии номограмма показывает, что с ростом толщины пленки и, соответственно показателя преломления, зависимость ψ от Δ становится практически линейной, при этом сам график смещается в сторону больших значений ψ и Δ.

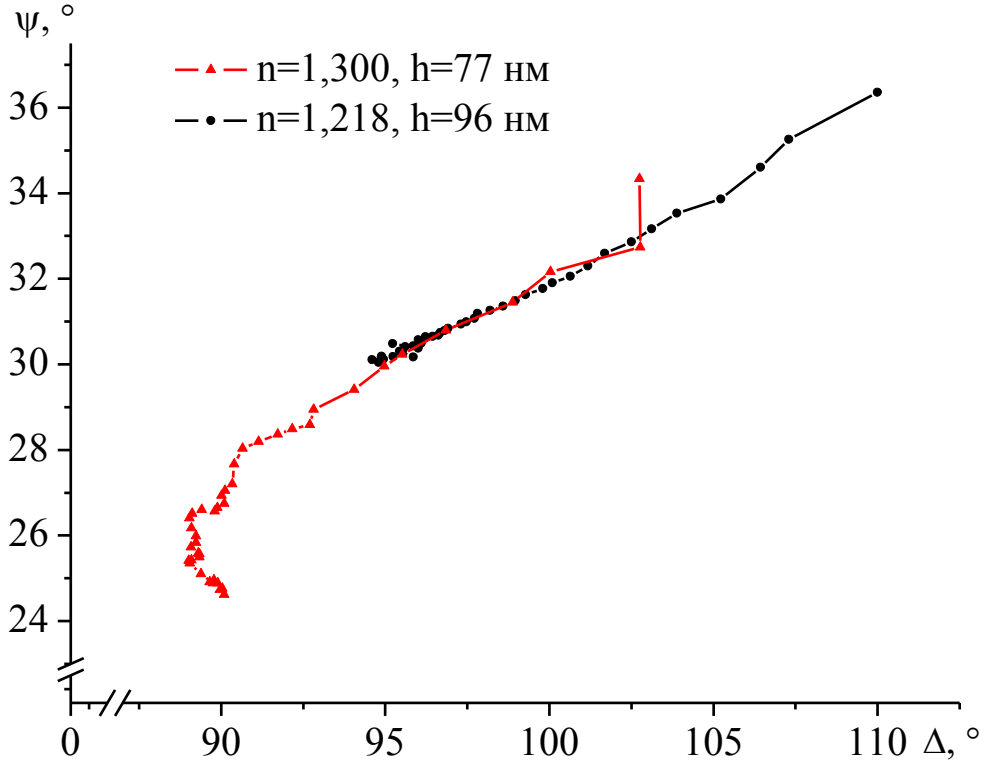

Рис. 1. Номограммы эллипсометрических углов ψ и Δ для слоев различной толщины этилового спирта на кремниевой подложке.

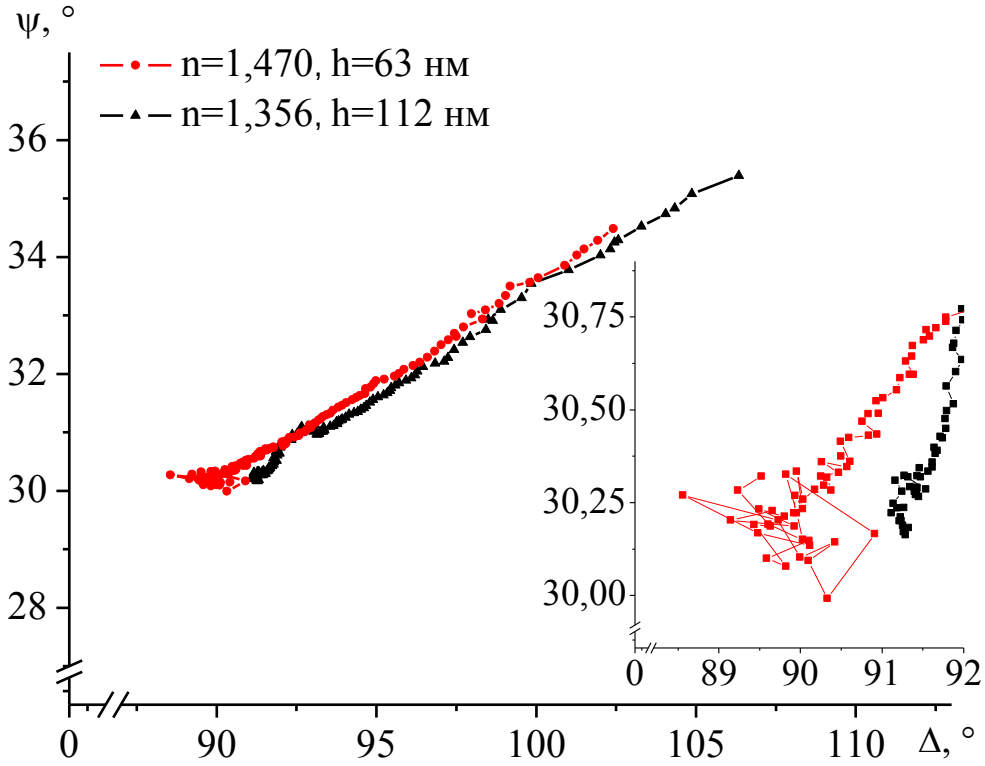

Рис. 2. Номограммы эллипсометрических углов ψ и Δ для слоев различной толщины ацетона на кремниевой подложке.

Если на рис. 2 в диапазоне малых толщин пленки этилового спирта лишь наблюдается зарождение спирали на номограмме эллипсометрических углов ψ и Δ, то для ацетона спираль ярко выражена (см. вкладку к рис. 3). При этом для пленки ацетона также наблюдается аналогичное поведение зависимости ψ от Δ: график смещается в сторону больших значений ψ и Δ, а сама зависимость становится практически линейной.

Возможно, что именно в диапазоне малых толщин проявляется специфическое поведение зависимости ψ от Δ, которое может быть обусловлено в большей степени межмолекулярным взаимодействием с веществом подложки. Косвенным подтверждением возможности существенно нелинейного поведения зависимости ψ от Δ являются результаты модельного расчета для 2-слойной свободной пленки (жидкая пленка толщиной $d_l = 3 \div 240$ нм, стеклянная пленка толщиной $d_g = 60 \div 260$ нм) [15]. Кроме того, особенность поведения зависимости на номограмме эллипсометрических углов ψ и Δ (петли, изломы) объясняется резким изменением толщины пленки. В заключение отметим, что правильное определение толщин и показателей преломления жидких пленок затруднено из-за неконтролируемой шероховатости поверхности, а

также возможности впитывания жидкости в поры подложки, такой эффект для диэлектрических пленок наблюдался в [17].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-00119-а), а также при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (проект № 3.2448.2014/К).

Библиографический список:

1. **Ким, Д.А.** Исследование особенностей размерной зависимости показателя преломления наноразмерной плёнки этилового спирта на различных подложках / Д.А. Ким, Н.Ю. Сдобняков, Н.В. Новожилов, А.С. Антонов, Д.Н. Соколов, Е.А. Воронова // Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» ФПЯ и ФП 3, Нальчик – Ростов н/Д – Туапсе: труды симпозиума, 17-21 сентября 2013. Выпуск 3. – Нальчик – Ростов н/Д – Туапсе: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2013. – С. 202-205.
2. **Ким, Д.А.** Исследование эллипсометрическим методом зависимости показателя преломления от толщины наноразмерной пленки этилового спирта / Д.А. Ким, Н.Ю. Сдобняков, Н.В. Новожилов, А.С. Антонов, Д.Н. Соколов, Е.В. Воронова, О.В. Михайлова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. − Тверь: Твер. гос. ун-т, 2012. − Вып. 4. − С. 122-128.
3. Ким, Д.А. Измерение показателя преломления наноразмерной пленки этилового спирта / Д.А. Ким, Н.Ю. Сдобняков, Н.В. Новожилов, А.С. Антонов, Д.Н. Соколов, Е.А. Воронова // Нанотехника. − 2013. − № 2 (34). − С. 72-74.
4. Сдобняков, Н.Ю. Исследование эллипсометрическим методом зависимости показателя преломления от толщины наноразмерной пленки ацетона / Н.Ю. Сдобняков, Н.В. Новожилов, А.С. Антонов, Е.А. Воронова, О.В. Михайлова // Четвертый международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» ФПЯ и ФП 4, Нальчик – пос. Южный, 16-21 сентября 2014: труды симпозиума. Выпуск 4. – Нальчик – Ростов н/Д – Грозный – пос. Южный: Изд-во Фонд науки и образования, 2014. – Т. 1. − С. 93-95.
5. **Сдобняков, Н.Ю.** Исследование эллипсометрическим методом зависимости показателя преломления от толщины наноразмерной пленки ацетона / Н.Ю. Сдобняков, Н.В. Новожилов, А.С. Антонов, Е.А. Воронова, О.В. Михайлова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. − Тверь: Твер. гос. ун-т, 2014. – Вып. 6. – С. 349-352.
6. **Любинская, Р.И.** Определение четырех параметров системы изотропная пленка – ориентированный одноосный кристалл / Р.И. Любинская, А.С. Мардежов, К.К. Свиташев, Т. Хасанов // Оптика и спектроскопия. – 1988. – Т. 65. – № 3. – С. 632-636.
7. **Giorgetti, E.** Stable gold nanoparticles obtained in pure acetone by laser ablation with different wavelengths / E. Giorgetti, M. Muniz-Miranda, P. Marsili, D. Scarpellini, F. Giammanco // Journal of Nanoparticle Research. − 2012. − V. 14:648. − I. 1. − P. 1-13.
8. **Melezhik, A.V.** Synthesis of carbon nanotubes from acetone / A.V. Melezhik, M.A. Smykov, E.Yu. Filatova, A.V. Shuklinov, R.A. Stolyarov, I.S. Larionova,

A.G. Tkachov // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. − 2013. − V. 47. − I. 4. − P. 435-443.
9. **Самсонов, В.М.** Термодинамический подход к проблеме размерной зависимости температуры плавления тонких пленок / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, А.Г. Бембель, Д.Н. Соколов, Н.В. Новожилов // Шестнадцатый междисциплинарный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (ODPO-16), Нальчик – Ростов н/Д – Туапсе, 7-12 сентября 2013: труды симпозиума. Выпуск 16. – Нальчик – Ростов н/Д – Туапсе: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2013. – Т. 2. – С. 116-120.
10. **Самсонов В.М.** Термодинамический подход к проблеме размерной зависимости температуры плавления тонких пленок / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, А.Г. Бембель, Д.Н. Соколов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. − Тверь: Твер. гос. ун-т, 2012. − Вып. 4. − С. 257-263.
11. **Самсонов, В.М.** Термодинамический подход к проблеме размерной зависимости температуры плавления тонких пленок / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, А.Г. Бембель, Д.Н. Соколов, Н.В. Новожилов // Известия РАН. Серия физическая. − 2014. − Т. 78. − № 8. − С. 960-963.
12. **Samsonov, V.M.** Size dependence of the melting temperature of metallic films: two possible scenarios / V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov, A.G. Bembel, D.N. Sokolov, N.V. Novozhilov // Journal of Nano- and Electronic Physics. − 2013. − V. 5. − № 4. − P. 04005-1-04005-3.
13. **Самсонов, В.М.** Термодинамическая модель плавления тонких металлических пленок / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, М.В. Самсонов, Н.В. Новожилов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. − 2015. − № 8. − С. 76-80.
14. **Антонов, В.А.** Эллипсометрия неоднородных поверхностных слоев и пленок / В.А. Антонов, О.С. Дронь, В.И. Пшеницин. В кн.: Эллиспометрия – метод исследования поверхности; отв. ред. А.В. Ржанов. – Новосибирск: Наука, 1983. – С. 9-13.
15. **Бойнович, Л.Б.** Применение эллипсометрии свободных пленок для определения показателей преломления субтонких слоев жидкости / Л.Б. Бойнович, А.М. Емельяненко. В кн.: Эллипсометрия: теория, методы, приложения: сборник статей; отв. ред. чл.-корр. АН СССР К.К. Свиташева, А.С. Мардежова. – Новосибирск: Наука, 1991. – 253 с.
16. **Аззам, Р.** Эллипсометрия и поляризованный свет; пер. с англ. под ред. чл.-корр. АН СССР А.В. Ржанова, К.К. Свиташева / Р. Аззам, Н. Башара. – М.: Мир, 1981. – 583 с.
17. **Григорьева, Т.И.** Эллипсометрическое определение толщины титана для цепей волноводной оптики / Т.И. Григорьева, К.К. Зилинг, А.С. Мардежов, Т. Хасанов // Препринт 3-85. – Новосибирск: ИФП СО РАН. Новосибирск, 1985. – 10 с.