

УДК 535.51:621.383: 666.011.01

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СЕКЦИОНИРОВАНИЯ В ЭЛЛИПСОМЕТРИИ
НЕОДНОРОДНЫХ ОТРАЖАЮЩИХ СИСТЕМ**

А.Н. Горляк^a, В.М. Солонуха^b, И.А. Храмцовский^b

^a Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ), Санкт-Петербург, Россия, ellipsometry@mail.ru

^b Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия, vsolonukha@yandex.ru

Исследованы особенности применения методов эллипсометрии и ультрафиолетовой спектрофотометрии при механической и химической обработке поверхности элементов оптоэлектроники, изготовленных из кварцевого стекла. В качестве техники эксперимента использован эллипсометр ЛЭФ-3М-1, спектрофотометр СФ-26 и интерферометр МИИ-4 с широко известными техническими характеристиками. Методом эллипсометрии измерялись поляризационные характеристики отраженного светового пучка; методом фотометрии измерялся коэффициент пропускания излучения в ультрафиолетовой области спектра; методом интерферометрии измерялась толщина поверхностного слоя при травлении кварцевого стекла.

На основе уравнения эллипсометрии для отражающей системы «неоднородный слой–неоднородная подложка» разработан метод HF-секционирования неоднородного поверхностного слоя полированного кварцевого стекла. Метод позволяет провести измерения и анализ оптических характеристик системы неоднородных слоев на неоднородной подложке и реконструировать оптический профиль поверхностных слоев при химической обработке поверхности кварцевого стекла.

Для определения изменения показателя преломления по глубине слоя используется аппроксимация экспериментальных значений поляризационных характеристик системы однородных слоев. Неоднородный поверхностный слой полированного кварцевого стекла состоит из области (толщиной до 20 нм) с показателем преломления слоя меньше показателя преломления кварцевого стекла и области (толщиной до 0,1 мкм) с показателем преломления слоя больше показателя преломления кварцевого стекла. Методами эллипсометрии и фотометрии определены технологические условия и оптические характеристики неоднородных слоев при химической обработке кварцевого стекла для оптических элементов с минимальными потерями излучения в ультрафиолетовой области спектра.

Ключевые слова: эллипсометрия, поверхностный слой, показатель преломления и толщина слоя.

**SECTIONING METHOD APPLICATION AT ELLIPSOMETRY
OF INHOMOGENEOUS REFLECTION SYSTEMS**

A.N. Gorlyak^a, V.M. Solonukha^b, I.A. Khramtsovsky^b

^a Saint Petersburg State Electrotechnical University (LETI), Saint Petersburg, Russia, ellipsometry@mail.ru

^b ITMO University, Saint Petersburg, Russia, vsolonukha@yandex.ru

The paper deals with investigation of application peculiarities of ellipsometry methods and UF spectrophotometry at mechanical and chemical processing of optical engineering surface elements made of quartz glass. Ellipsometer LEF-3M-1, spectrophotometer SF-26 and interferometer MII-4 are used as experiment tools; they obtain widely known technical characteristics. Polarization characteristics of reflected light beam were measured by ellipsometry method; spectrophotometry method was used for measuring radiation transmission factor in UF spectrum area; by interference method surface layer thickness at quartz glass etching was measured.

A method for HF-sectioning of inhomogeneous surface layer of polished quartz glass is developed based on ellipsometry equation for reflection system «inhomogeneous layer – inhomogeneous padding». The method makes it possible to carry out the measuring and analysis of optical characteristics for inhomogeneous layers system on inhomogeneous padding and to reconstruct optical profile of surface layers at quartz glass chemical processing.

For definition of refractive index change along the layer depth, approximation of experimental values for polarization characteristics of homogeneous layers system is used. Inhomogeneous surface layer of polished quartz glass consists of an area (with thickness up to 20 nm) and layer refractive index less than refractive index for quartz glass and an area (with thickness up to 0,1 μm) and layer refractive index larger than refractive index for quartz glass. Ellipsometry and photometry methods are used for definition of technological conditions and optical characteristics of inhomogeneous layers at quartz glass chemical processing for optical elements with minimum radiation losses in UF spectrum area.

Keywords: ellipsometry, surface layer, refractive index and layer thickness.

Введение

Для изготовления оптических внутрирезонаторных элементов ионных лазеров (аргоновых и криптоновых) в качестве основного материала используется кварцевое стекло, коэффициент пропускания которого в видимой и ультрафиолетовой (УФ) области спектра имеет наибольшее значение среди силикатных стекол [1–6]. Вследствие целого ряда технологических особенностей синтеза кварцевого стекла и условий обработки поверхности оптического элемента [6–11] в структуре, химическом составе стекла и

поверхностном слое (ПС), образующемся при полировании детали, наблюдается наличие «комбинационной» (структурной и химической) и оптической неоднородностей. При определении оптической неоднородности в ПС элементов применяются различные физико-математические методы моделирования распределения показателя преломления $n(z)$ по глубине слоя z [10–15]. Однако при расчете локального значения показателя преломления $n(z_j)$ в неоднородном ПС возможна неоднозначность в численном решении обратной задачи эллипсомерии для слоисто-неоднородной структуры ПС [16, 17].

Важнейшими аспектами, определяющими возможность практической реализации преимуществ метода секционирования (последовательное травление порции материала (секции)) вещества в эллипсомерии неоднородных ПС оптических элементов, являются алгоритм решения обратной задачи эллипсомерии, метрологические возможности эллипсометрического контроля *in situ* и аппаратная реализация метода [10]. При последовательном методе определения оптических характеристик неоднородных слоев повышается информативность эллипсометрического метода: снимается проблема неоднозначности в измерении толщины и возникает возможность определить распределение показателя преломления по глубине слоисто-неоднородной структуры.

Для определения оптических параметров неоднородных ПС и анализа амплитудно-фазовых соотношений поляризационных компонент отраженного светового пучка от многослойной системы обычно используются рекуррентные соотношениями Скендонна–Баллерини или Абеле [10], когда заранее предполагается, что многослойная система находится на однородной подложке. Однако неучет ряда методических особенностей применяемого способа определения оптических характеристик неоднородного слоя по методу секционирования зачастую приводит к существенным ошибкам в расчете толщины d_j и показателя преломления n_j элементарного слоя. Отметим, что под «элементарными слоями» понимаются слои конечной толщины $d \ll \lambda$, где λ – длина волны излучения, из системы которых составляется модель многослойной отражающей системы, эквивалентная по своим поляризационно-оптическим свойствам исследуемому неоднородному поверхностному слою [10]. В основном это связано с тем, что каждый «элементарный слой» находится на части нижележащей многослойной системы, т.е. на «неоднородной подложке» [17–19].

Цель настоящей работы заключалась в усовершенствовании эллипсометрического метода определения оптических характеристик неоднородного слоя, находящегося на неоднородной подложке, и оптимизации технологических режимов химической обработки для получения оптических элементов с минимальными потерями излучения в УФ области спектра.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования использовались элементы оплотехники, изготовленные из кварцевого стекла КУ2 (показатель преломления $n_0 = 1,4570$ при $\lambda = 0,6328$ мкм), которые полировались по стандартной технологии алмазным порошком АСМ 1,0/0. Для последующего удаления ПС, образующегося при полировании деталей, использовалась химическая обработка поверхности оптических элементов в 1% мол. растворе HF при температуре 20–25°C.

Измерение поляризационных характеристик отраженного светового пучка – азимута линейной восстановленной поляризации Ψ и разности фаз между двумя взаимно ортогональными компонентами отраженного светового пучка Δ – осуществлялось на приборе ЛЭФ-3М-1 [20] при угле падения светового пучка $\varphi = 60^\circ$ и длине волны излучения $\lambda = 0,6328$ мкм с погрешностью $S_\Delta \leq 2'$ и $S_\Psi \leq 1'$. Методика измерений основных эллипсометрических параметров объекта исследования и их метрологическая аттестация подробно описаны в [10].

На приборе СФ-26 проводилось измерение коэффициента пропускания T в УФ при длине волны излучения $\lambda = 200, 250$ и 300 нм с погрешностью $S_T \leq 1\%$. Методика метрологической аттестации измерений коэффициента пропускания T проводилась по образцовым элементам, предварительно аттестованным методом импульсной фотометрии [4].

Толщина стравленного слоя d_j и показатель преломления элементарного слоя n_j , а также распределение показателя преломления $n(z_j)$ по глубине ПС определялись на основе уравнения эллипсомерии для отражающей системы «неоднородный слой–неоднородная подложка» [17]:

$$\Phi_j = (i \cdot k_0 \cdot A_0 \cdot \rho_0)^{-1} \cdot [(\rho_j - \rho_0) - (\rho_{j-1} - \rho_0) \cdot \exp(-i \cdot 2k_0 \cdot U_0^{(s)} \cdot d_j)], \quad (1)$$

$$\Phi_j = \int_0^{d_j} (\varepsilon_j(z) - \varepsilon_0) \cdot (\varepsilon_j(z) - \varepsilon_B) \cdot \varepsilon_j^{-1}(z) \cdot \exp(-i2k_0 U_0^{(s)} z) dz, \quad (2)$$

$$A_0 = 2\varepsilon_0 \operatorname{tg}^2 \varphi \cdot U_B^{(s)} \cdot ([\operatorname{tg}^4 \varphi \cdot (U_B^{(s)})^2 - (U_0^{(s)})^2] \cdot (\varepsilon_0 - \varepsilon_B))^{-1}, \quad (3)$$

$$\rho = \operatorname{tg} \Psi \cdot \exp i\Delta, \quad k_0 = 2\pi/\lambda, \quad (4)$$

$$U_0^{(s)} = (\varepsilon_0 - \varepsilon_B \cdot \sin^2 \varphi)^{1/2}, \quad U_B^{(s)} = \sqrt{\varepsilon_B} \cdot \cos \varphi, \quad (5)$$

где $\rho_0, \rho_j, \rho_{j-1}$ – эллипсометрическое отношение для геометрически плоской границы раздела сред, для поверхностного слоя до его стравливания ρ_j и после травления ρ_{j-1} в растворе плавиковой кислоты соот-

ветственно; λ – длина волны излучения; φ – угол падения светового пучка; $\epsilon_o, \epsilon_B, \epsilon_j$ – диэлектрические проницаемости однородной подложки, внешней среды и стравленного j -го тонкого слоя.

По результатам измерений основных эллипсометрических параметров Δ и Ψ на каждом этапе стравливания j -го тонкого слоя по уравнению эллипсометрии (1)–(5) проводилась реконструкция оптического профиля $n(z)$ неоднородного ПС полированного кварцевого стекла. Толщина стравленного слоя d_c определялась также методом интерферометрии на приборе МИИ-4 по величине ступеньки травления

$$d_c = d_o - d_j, \quad (6)$$

образованной между двумя частями образца – стравленной частью поверхностного слоя d_j и частью образца d_o , маскируемой воском. Такая методика использовалась ранее в [6], и погрешность S_d в определении общей толщины стравленного слоя d_Σ составила $S_d \leq 10$ нм.

Эксперимент и обсуждение результатов

Изменение оптических и спектральных характеристик элементов оптоэлектроники при химической обработке полированного кварцевого стекла в водном растворе плавиковой кислоты показаны на рис. 1, 2.

Из представленных на рис. 1 данных следует, что при малых временах травления (до t около 2 мин) происходит возрастание показателя преломления ПС. Это можно объяснить удалением приповерхностной области слоя, в которой присутствуют органические соединения на поверхности элемента. При дальнейшем травлении полированного кварцевого стекла (до $t \approx 7$ мин) удаляется область ПС с нарушенной структурой кремнекислородной сетки ПС, которая формируется при механическом воздействии зерен алмазного порошка на поверхность детали в процессе ее полирования [6–11]. При стравливании этой области ПС показатель преломления слоя приближается к значению показателя преломления кремнекислородной матрицы кварцевого стекла $n_o = 1,4570$ (рис. 1).

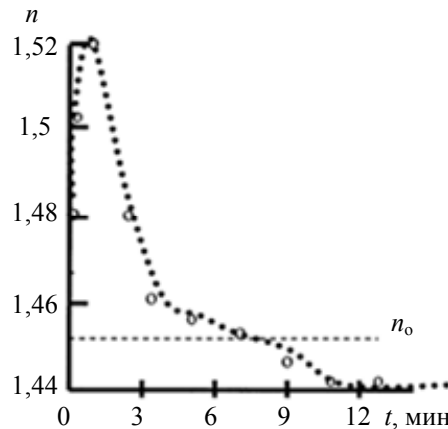


Рис. 1. Изменение показателя преломления поверхностного слоя при химической обработке кварцевого стекла ($\lambda = 0,6328$ мкм)

Удаление этой области ПС в процессе химического травления кварцевого стекла приводит к уменьшению потерь излучения на оптический детали и соответственно к возрастанию коэффициента пропускания элемента в УФ области спектра (рис. 2). Однако при длительном воздействии раствора плавиковой кислоты на механически обработанную поверхность детали ($t > 7$ мин) происходит растравливание трещиноватого слоя, который был ранее образован на стадии предварительного шлифования детали [11] и не был полностью удален при полировании кварцевого стекла. При этом возрастает микрорельеф поверхности, что подтверждается образованием ПС с показателем преломления меньше объемного значения n_o , и возрастают потери оптического излучения на поверхности детали, т.е. коэффициент пропускания в УФ области спектра уменьшает свое значение (рис. 2).

Из установленных корреляционных связей между оптическими параметрами ПС и спектроскопическими характеристиками в УФ области спектра (рис. 1, 2) были определены оптимальные условия химической обработки, при которых потери излучения в оптических элементах минимальны ($t_{\text{опт}} \approx 7$ мин в 1% мол. растворе HF при температуре 20–25°C).

Используя результаты эллипсометрических и спектрофотометрических исследований, можно по формулам (1)–(6) провести реконструкцию оптического профиля $n(z)$ стравленного ПС, образованного при полировании кварцевого стекла (рис. 3), т.е. только при травлении ПС в течение времени $t \leq 7$ мин.

Область ПС, образованная при травлении оставшегося после механической обработки трещиноватого слоя ($t > 7$ мин), не учитывается при аппроксимации распределения показателя преломления $n(z)$ по глубине ПС системой тонких однородных слоев $n(m)$ на неоднородной подложке кварцевого стекла.

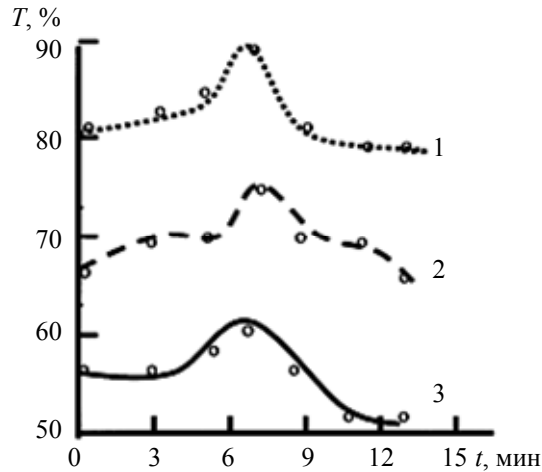


Рис. 2. Изменение коэффициента пропускания элементов кварцевого стекла в УФ области спектра: кривая 1 – $\lambda = 300$ нм; кривая 2 – $\lambda = 250$ нм; кривая 3 – $\lambda = 200$ нм

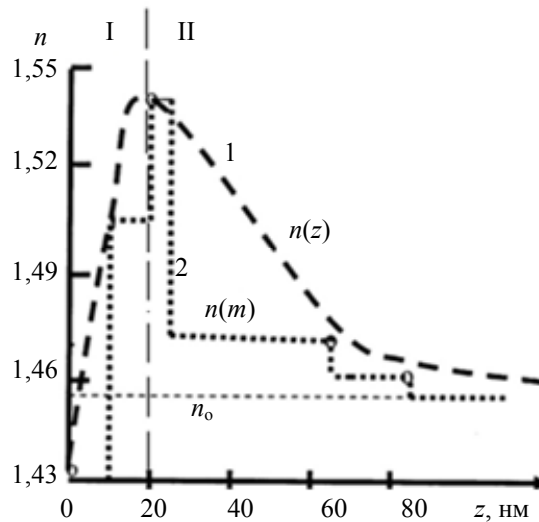


Рис. 3. Оптический профиль поверхностного слоя полированного кварцевого стекла: кривая 1 – схематическое изображение двух областей (I и II) ПС $n(z)$; кривая 2 – аппроксимация оптического профиля ПС $n(z)$ многослойной системой $n(m)$

Из представленных на рис. 3 результатов анализа поляризационно-оптических свойств ПС можно выделить две области поверхностного слоя, образующегося при полировании кварцевого стекла алмазным порошком: I – приповерхностную область слоя толщиной до d порядка 20 нм, в которой показатель преломления $n(z)$ изменяется от значений $n(z) < n_0$ до некоторого максимального значения $n_{\max} > n_0$; II – протяженную область ПС толщиной d порядка 20–90 нм, в которой показатель преломления $n(z)$ по глубине слоя z изменяется от некоторого значения n_{\max} до значений показателя преломления в кварцевом стекле n_0 .

Если изменение $n(z)$ в приповерхностной области можно объяснить наличием микрорельефа поверхности детали, а также наличием органических соединений, которые могут содержаться в полирующей суспензии и проникающих в ПС [11], то образование области в глубине ПС с показателем преломления $n(z) > n_0$ связано с физико-механическим воздействием зерна полировального порошка на поверхность кварцевого стекла и нарушением его кремнекислородной структуры.

Заключение

На основе уравнения эллипсометрии для неоднородной отражающей системы «неоднородный слой–неоднородная подложка» усовершенствован метод секционирования в эллипсометрии неоднородных поверхностных слоев элементов оптотехники. Метод позволяет по непосредственным измерениям поляризационных характеристик отраженного светового пучка осуществить реконструкцию распределения показателя преломления $n(z)$ по глубине поверхностного слоя, образующегося при полировании элементов оптотехники, после его секционирования в водном растворе плавиковой кислоты. При этом не требуется проводить сложное и трудоемкое численное физико-математическое моделирование нижележащей слоистой неоднородной системы, определяющей оптические характеристики неоднородной подложки.

Спектрофотометрические и эллипсометрические исследования кинетики процесса химического травления полированного кварцевого стекла в водном растворе плавиковой кислоты показали, что поверхностный слой неоднороден по своей структуре и отличается от кремнекислородной матрицы стекла. При этом уменьшение показателя преломления в приповерхностной области слоя связано с наличием микрорельефа поверхности и органических соединений, входящих в состав полирующей суспензии и проникающих в ПС. В глубине поверхностного слоя показатель преломления слоя $n(z)$ превышает значение показателя преломления кремнекислородной матрицы стекла n_0 и его последующее стравливание позволяет уменьшить потери излучения в ультрафиолетовой области спектра.

Продолжительное травление поверхности элемента в растворе плавиковой кислоты приводит к травлению трещиноватого слоя, образованного ранее на стадии шлифования детали и оставшегося после полирования элемента, что уменьшает коэффициент пропускания элемента в ультрафиолетовой области спектра. Определены оптимальные условия химической обработки кварцевого стекла.

В дальнейшем предполагается использовать разработанный метод секционирования в эллипсометрии неоднородных отражающих систем при оптимизации различных условий технологической обработки поверхности элементов оптоэлектроники, изготовленных из многокомпонентных силикатных стекол.

Литература

1. Землянский В.С., Горляк А.Н., Степанчук А.А., Храмовский И.А. Эллипсометрический метод технологического контроля элементов лазерной техники и градиентной оптики // Научно-технический вестник СПбГУ ИТМО. 2007. № 9 (43). С. 81–87.
2. Новиков А.А., Горляк А.Н., Степанчук А.А., Храмовский И.А. Спектроскопический и эллипсометрический методы аттестации потоков оптического излучения в материале и поверхностном слое элементов ионных и эксимерных лазеров // Научно-технический вестник СПбГУ ИТМО. 2007. № 9 (43). С. 88–96.
3. Новиков А.А., Прокопенко В.Т., Храмовский И.А. Определение потерь излучения на оптических элементах методами эллипсометрии и спектрофотометрии // Известия вузов. Приборостроение. 2007. Т. 50. № 3. С. 62–68.
4. Александров М.Е., Данилова Т.М., Беломутская П.С., Храмовский И.А. Определение потерь излучения на оптических элементах методом эллипсометрии и импульсной фотометрии // Научно-технический вестник СПбГУ ИТМО. 2011. № 6 (76). С. 9–11.
5. Беломутская П.С., Данилова Т.М., Храмовский И.А. Определение оптических характеристик элементов лазерной техники методом внутриврезонаторных потерь излучения // Изв. вузов. Приборостроение. 2012. Т. 55. № 1. С. 73–78.
6. Храмовский И.А., Вощенко Т.К., Черезова Л.А., Пшеницын В.И., Апинов А.А. Изменение оптических свойств поверхностного слоя при ионно-плазменном распылении кварцевого стекла // Оптика и спектроскопия. 1988. Т. 65. № 1. С. 141–145.
7. Землянский В.С., Степанчук А.А., Сычев М.М., Храмовский И.А. Влияние структуры поверхностного слоя кварцевого стекла на потери излучения в ультрафиолетовой области спектра // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34. № 3. С. 326–335.
8. Степанчук А.А., Сычев М.М., Прокопенко В.Т., Храмовский И.А. Исследование оптической неоднородности физико-химической структуры парофазного стекла // Сборник «Неразрушающий контроль и диагностика окружающей среды, материалов и промышленных изделий» / Под ред. А.И. Потапова. СПб: СЗТУ, 2007. Вып. 14. С. 184–193.
9. Gorlyak A.N., Khramtsovskij I.A. Diagnostics of the physicochemical state of the surface of optoelectronics elements by ellipsometry method // Proc of. 5th Workshop Ellipsometry. Zweibruecken, Germany, 2009. P. 63.
10. Пшеницын В.И., Абаев М.И., Лызлов Н.Ю. Эллипсометрия в физико-химических исследованиях. Л.: Химия, 1986. 152 с.
11. Пшеницын В.И., Мишин А.В., Храмовский И.А., Банщиков А.Г., Холлдаров Н.Х., Толмачев В.А., Калинина М.А. Применение эллипсометрии и Оже-спектроскопии для исследования поверхности стекол // Сборник «Эллипсометрия в науке и технике» / Под ред. К.К. Свиташева и А.С. Мардеева. Новосибирск: ИФП СО АН СССР, 1987. С. 142–150.
12. Землянский В.С., Новиков А.А., Храмовский И.А., Степанчук А.А. Особенности физико-математического моделирования структуры неоднородных поверхностных слоев элементов оптоэлектроники // Сборник «Неразрушающий контроль и диагностика окружающей среды, материалов и промышленных изделий» / Под ред. А.И. Потапова. СПб: СЗТУ, 2007. Вып. 14. С. 207–216.
13. Землянский В.С., Храмовский И.А., Горляк А.Н., Степанчук А.А. Методы эллипсометрического анализа поляризационно-оптических свойств неоднородных поверхностных слоев элементов оптоэлектроники // Оптика и спектроскопия. 2008. Т. 105. № 2. С. 346–351.

14. Дагман Э.Е., Семененко А.Л. Исследование неоднородных отражающих систем методом эллипсометрии. I Аппроксимация однородными слоями // Украинский физический журнал. 1981. Т. 26. № 5. С. 820–826.
15. Дагман Э.Е., Семененко А.Л. Исследование неоднородных отражающих систем методом эллипсометрии. Алгоритмический подход. II Аппроксимация «линейными» слоями // Украинский физический журнал. 1981. Т. 26. № 6. С. 922–928.
16. Пшеницын В.И., Храмцовский И.А. Новый подход к эллипсометрии реальной поверхности оптических материалов // Сборник «Эллипсометрия: теория, методы, приложение» / Под ред. А.В. Ржанова и Л.А. Ильина. Новосибирск: Наука, 1987. С. 8–14.
17. Пшеницын В.И., Храмцовский И.А., Крылова Н.А., Подсекаев А.В., Туркбоев А. Эллипсометрия отражающей системы «неоднородный слой–неоднородная подложка» // Сборник «Методы прикладной математики в транспортных системах» / Под ред. Ю.М. Кулибанова. СПб: ГУВК, 2000. вып. 3. С. 32–37.
18. Golyak A.N., Cramtsovsky I.A. The ellipcometry of the roug siface on an inhomogeneous substrate // Proc. of 4th International Conference on Spectroscopic Ellipsometry, ICSE 4. 2007. Stockholm, Sweden, 2007, Poster Session. P. 74.
19. Алексеев С.А., Крылова Н.А., Миронов А.О., Туркбоев А., Храмцовский И.А. Применение метода секционирования при контроле окисных покрытий на ферритах // Вопросы материаловедения. 2000. № 1 (21). С. 63–65.
20. Алгазин Ю.Б., Иощенко Н.Н., Леоненко А.Ф., Панькин В.Г., Рыхлитский С.В., Свиташев К.К. Лазерный фотоэлектрический эллипсометр ЛЭФ-3М-1 // Приборы и техника эксперимента. 1987. № 6. С. 204.

| | |
|--------------------------------------|--|
| <i>Горляк Андрей Николаевич</i> | – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ), Санкт-Петербург, Россия, ellipsometry@mail.ru |
| <i>Солонуха Владимир Михайлович</i> | – аспирант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия, vsolonukha@yandex.ru |
| <i>Храмцовский Игорь Анатольевич</i> | – кандидат технических наук, ведущий инженер, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия, ellipsometry@mail.ru |
| <i>Andrey N. Gorlyak</i> | – leading scientific researcher, PhD, Saint Petersburg State Electrotechnical University (LETI), Saint Petersburg, Russia, ellipsometry@mail.ru |
| <i>Vladimir M. Solonukha</i> | – postgraduate, ITMO University, Saint Petersburg, Russia, vsolonukha@yandex.ru |
| <i>Igor A. Khramtsovsky</i> | – leading engineer, PhD, ITMO University, Saint Petersburg, Russia, ellipsometry@mail.ru |

Принято к печати 12.03.14

Accepted 12.03.14