

## ЗАВИСИМОСТЬ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ И ПОГЛОЩЕНИЯ ОТ ТОЛЩИНЫ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЖИДКИХ ПЛЕНОК

Н. В. Новожилов, Н. Ю. Сдобняков, И. Д. Родин

*Тверской государственный университет, 170002 Тверь, Россия  
E-mail: nsdobnyakov@mail.ru*

С использованием фотометрического спектроэллипсометра „Эльф“ на основе анализа спектра эллипсометрических углов  $\psi$  и  $\Delta$  исследованы размерные зависимости показателя преломления и показателя поглощения наноразмерных пленок этилового спирта, нанесенных на кремниевую подложку и подложку из стекла. Установлено, что для показателя преломления в исследуемом интервале наблюдается монотонное уменьшение с ростом толщины пленки. В области 85—140 нм для подложки из стекла и 120—150 нм для кремниевой подложки зафиксирован достаточно резкий спад показателя поглощения с уменьшением толщины пленки. Предполагается, что для показателя преломления такой эффект будет наблюдаться только в диапазоне меньших толщин пленок.

**Ключевые слова:** *показатель преломления, показатель поглощения, размерная зависимость, эллипсометрия, наноразмерные жидкие пленки*

В настоящее время эллипсометрия переживает период бурного развития. В первую очередь это связано с потребностями современной индустрии, в частности, нанотехнологии. Уменьшение размера частиц приводит к изменению физико-химических свойств вещества, а в ряде случаев к появлению принципиально новых, в том числе оптических, свойств [1, 2]. Оптические свойства (показатели преломления  $n$  и поглощения  $k$ ), в конечном счете, и определяют результат эллипсометрических измерений.

Эллипсометрия позволяет исследовать не только твердые, но и жидкие среды [2—5]. Можно утверждать, что технологии напыления пленочных оптически прозрачных пленок, в том числе жидких и гелеобразных, могут использоваться в медицинских и биологических технологиях, в том числе связанных с робототехникой.

В настоящей работе на примере этилового спирта с использованием фотометрического спектроэллипсометра „Эльф“ на основе анализа спектра эллипсометрических углов  $\psi$  и  $\Delta$  исследованы зависимости показателя преломления и показателя поглощения нанесенной на кремниевую подложку (WaferWorld) и подложку из предметного стекла (Levenhuk G50) наноразмерной пленки от ее толщины.

На рис. 1 приведены зависимости показателя преломления от толщины слоя этилового спирта на предметном стекле (*a*) и кремниевой подложке (*b*). Для обоих типов образцов в исследуемом интервале толщин наблюдается уменьшение показателя преломления с увеличением толщины пленки.

При этом в диапазоне значений толщины до 80 нм показатель преломления этилового спирта на предметном стекле слабо растет при увеличении толщины слоя [6]. По-видимому, для малых толщин монотонный рост эффективного показателя преломления свидетельствует о систематической составляющей, не связанной со случайными ошибками, и определяется наличием некоторого переходного слоя на границе раздела „пленка—подложка“. Подобный эффект, в частности, продемонстрирован в работе [5].

Для кремниевой подложки характер зависимости показателя преломления от толщины в целом совпадает с данными работы [6]. Подобного рода системы достаточно часто применяются в

микро- и нанoeлектронике. В частности, уменьшение размеров рабочих элементов в микросхемах вызвало новый интерес к углеродным и углеводородным пленкам. Например, еще в работе [7] было проведено определение толщины и показателя преломления углеводородных пленок, полученных при напылении паров этилового спирта на кремниевую подложку с помощью ионного источника с азимутальным дрейфом электронов. После измерений эллипсометрических параметров, обработки этих данных с помощью номограммы получены толщина и показатель преломления в различных областях пленки. Средние значения показателя преломления и толщины соответственно составили  $n = 1,92 \pm 0,11$  и  $d = 30 \pm 2$  нм, эти результаты находятся в хорошем согласии, если экстраполировать наши данные рис. 1, б в диапазон толщин, исследуемых в [7].

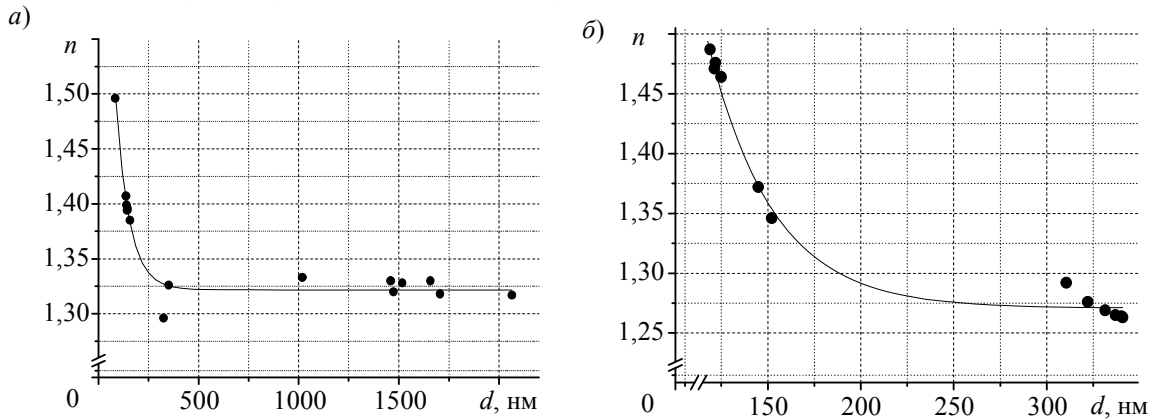


Рис. 1

Другой не менее важной оптической характеристикой, для которой в данной работе исследуется размерная зависимость, является показатель поглощения. Отдельные результаты в достаточно узком интервале толщин нами были получены для пленок этилового спирта на кремниевой подложке в работе [8]. Для показателя поглощения дисперсия  $k(\lambda)$  аппроксимируется экспоненциальной зависимостью

$$k(\lambda) = k_m \exp\{(\lambda_m - \lambda)/\lambda_1\},$$

где  $k_m$  — значение показателя поглощения  $k$  на длине волны  $\lambda_m = 550$  нм,  $\lambda_1$  — интервал длины волны, на котором  $k$  меняется в  $e$  раз.

На рис. 2 показаны полученные зависимости показателя поглощения от толщины слоя этилового спирта на предметном стекле и кремниевой подложке. Наблюдается уменьшение показателя поглощения (зависимость удовлетворительно описывается линейным законом в диапазоне толщин более 150—200 нм) с ростом толщины пленки. На рис. 2, а имеется экспериментальная точка в области толщин порядка 85 нм, для которой показатель поглощения существенно ниже по сравнению со значениями в диапазоне 140—150 нм. Этот результат в целом согласуется с данными работы [8], в области толщин до 150 нм наблюдался монотонный рост показателя поглощения. Аналогичная ситуация наблюдается и для пленок этилового спирта на стекле в диапазоне 120—125 нм (рис. 2, б).

С учетом результатов [6] можно высказать предположение, что для жидких пленок в диапазоне менее 100 нм показатель преломления, также как показатель поглощения, может следовать тенденции уменьшения с уменьшением толщины пленки. Подтверждением такого предположения можно считать результаты работы [9], в которой проведено исследование профиля показателя преломления неоднородных диэлектрических слоев методом послойного травления, что фактически является своеобразным аналогом для жидких пленок — уменьшение толщины пленки в процессе испарения. В [9] для твердой многослойной пленки Si-SiO<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> немонотонное поведение зависимости  $n(d)$  наблюдалось в диапазоне 20—80 нм и для однослойной модели Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в диапазоне 10—40 нм также наблюдался рост показателя

преломления с ростом толщины пленки. Однако при проведении эксперимента следует учитывать возможное влияние переходного слоя на границе пленка—подложка [10], но при этом в отличие от твердых пленок для жидких пленок способ нанесения не должен влиять на ход размерной зависимости показателя преломления, как это представлено, например, в [10].

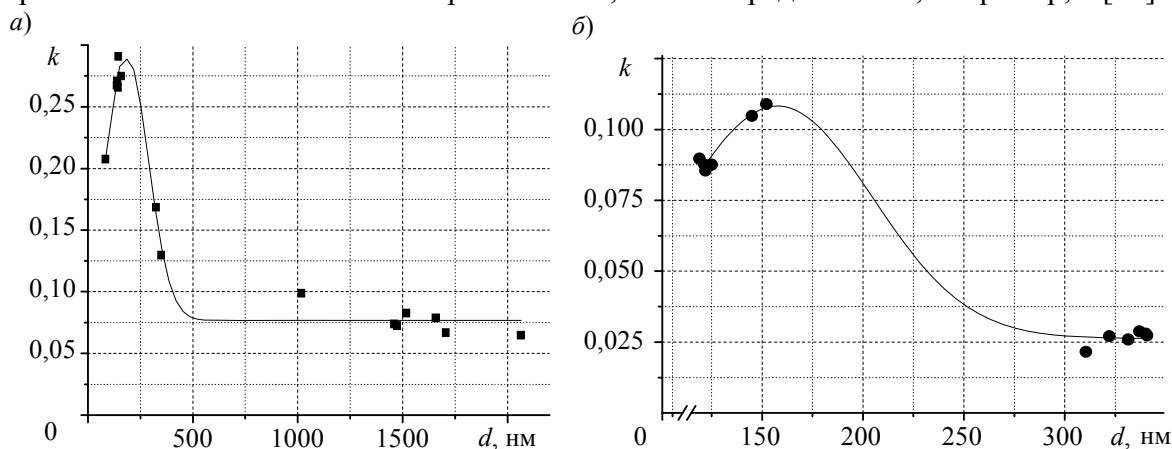


Рис. 2

В работе [11], например, были предприняты попытки вычисления оптических характеристик (показатели преломления и поглощения) при одновременном измерении толщины модельной толстой слабопоглощающей пленки (подложка кварца с нанесенными на него аморфными пленками  $ZrO_2$  толщиной 500 нм). Было выявлено, что измеренное изменение оптических характеристик (показатель преломления и показатель поглощения), сопоставимо с величиной ошибки в диапазоне толщин  $d = 510—515$  нм:  $n = 1,96—2,01$  и  $k = 0,02—0,025$ . Однако важным результатом работы [11] является установление факта, что для определения значений  $n, k, d$  достаточно экспериментально измерить только зависимости  $\psi = \psi(\lambda)$ .

В заключение отметим, что точное определение значений  $n, k, d$  для жидких пленок затруднено из-за неконтролируемой шероховатости поверхности [12]. При этом очень часто комплекс данных, получаемых с помощью эллипсометрии, не может быть получен никаким другим методом исследования. Для случая жидких наноразмерных пленок из веществ, скорость испарения которых высока (как например пленки этилового спирта [6] или ацетона [13]), время измерения является определяющим фактором при выборе метода исследования. Заметим, что при рассмотрении наноразмерных пленок характер размерных зависимостей их физических характеристик может существенным образом изменяться при использовании различных подложек, например, подобная ситуация наблюдалась в [14] для температуры плавления металлических пленок. В этой связи важным технологическим аспектом является поиск и подбор материалов в системе пленка—подложка, удовлетворяющий необходимым параметром прикладной задачи. В частности, согласно [15] толщина подложки (в работе рассматривается подложка из стекла) может ограничивать диапазон толщин жидких пленок из-за сильного падения интенсивности отраженного света.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания (проект 2019-0126).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Peiponen K.-E. Optical spectra analysis of turbid liquids Faculty of Technology, Department of Electrical and Information Engineering. Oulu: University of Oulu, 2009. 60 p.
2. Henkel S., Beyrau F., Hardalupas Y., Taylor A. M. K. P. A novel method for the measurement of liquid film thickness during fuel spray impingement on surfaces // Optics Express. 2016. Vol. 16, N 3. P. 2542—2561. DOI:10.1364/OE.24.002542.

3. Weir K., Yurapin P. V. P., Chitaree R., Palmer A. W., Grattan K. T. V. Dynamic measurement of thin liquid film parameters using high-speed ellipsometry // *Sensors and Actuators A: Physical*. 1998. Vol. 65, N 1. P. 19—22. DOI: 10.1016/S0924-4247(97)01642-7.
4. Webster R. D., Beaglehole D. In situ electrochemical-ellipsometry studies of charge-transfer processes at the liquid/liquid interface // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2000. Vol. 2. P. 5660—5666. DOI: 10.1039/B005629O.
5. Hirtz A., Findenegg G. H. The surface profile of aqueous solutions of an amphiphile (C<sub>10</sub>E<sub>4</sub>) near liquid/liquid phase separation probed by ellipsometry // *J. of Physics: Condensed Matter*. 1996. Vol. 8. P. 9541—9545. DOI: 10.1088/0953-8984/8/47/059.
6. Ким Д. А., Сдобняков Н. Ю., Новожилов Н. В., Антонов А. С., Соколов Д. Н., Воронова Е. А. Измерение показателя преломления наноразмерной пленки этилового спирта // *Нанотехника*. 2013. № 2(34). С. 72—74.
7. Любинская Р. И., Мардежов А. С., Свиташев К. К., Хасанов Т. Определение четырех параметров системы изотропная пленка—ориентированный одноосный кристалл // *Оптика и спектроскопия*. 1988. Т. 65, Вып. 3. С. 632—636.
8. Новожилов Н. В., Сдобняков Н. Ю., Родин И. Д. О размерной зависимости коэффициента поглощения наноразмерной пленки этилового спирта на кремнии // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. 2016. Вып. 8. С. 269—272.
9. Ширишов Ю. М., Набок А. В., Доценко А. М. Исследование профиля показателя преломления неоднородных диэлектрических слоев методом послойного травления // *Эллипсометрия — метод исследования поверхности*. Новосибирск: Наука, 1983. С. 100—102.
10. Мутилин С. В., Хасанов Т. Показатель преломления тонкой однородной пленки SiO<sub>2</sub> // *Оптика и спектроскопия*. 2008. Т. 105, Вып. 3. С. 505—510.
11. Чураева М. Н., Зорин З. М., Конюшкина Н. И. Определение оптических характеристик толстых слабопоглощающих пленок методом спектральной эллипсометрии // *Эллипсометрия: теория, методы, приложения: сб. статей / Отв. ред. чл.-корр. АН СССР К. К. Свиташева, А. С. Мардежова*. Новосибирск: Наука, 1991. С. 67—72.
12. Григорьева Т. И., Зилинг К. К., Мардежов А. С., Хасанов Т. Эллипсометрическое определение толщины титана для целей волноводной оптики. Препринт 3-85. Новосибирск: ИФП СО РАН, 1985. 10 с.
13. Сдобняков Н. Ю., Новожилов Н. В., Антонов А. С., Воронова Е. А., Михайлова О. В. Исследование эллипсометрическим методом зависимости показателя преломления от толщины наноразмерной пленки ацетона // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. 2014. Вып. 6. С. 349—352.
14. Samsonov V. M., Sdobnyakov N. Yu. Bembel A. G., Sokolov D. N., Novozhilov N. V. Size dependence of the melting temperature of metallic films: two possible scenarios // *J. of Nano- and Electronic Physics*. 2013. Vol. 5, N 4. P. 04005-1—04005-3.
15. Бойнович Л. Б., Емельяненко А. М. Применение эллипсометрии свободных пленок для определения показателей преломления субтонких слоев жидкости // *Эллипсометрия: теория, методы, приложения: сб. статей / Отв. ред. чл.-корр. АН СССР К. К. Свиташева, А. С. Мардежова*. Новосибирск: Наука, 1991. С. 61—66.

#### Сведения об авторах

- Николай Владимирович Новожилов** — Тверской государственный университет, кафедра общей физики; мл. научный сотрудник; E-mail: nnowhereman@gmail.com
- Николай Юрьевич Сдобняков** — канд. физ.-мат. наук, доцент; Тверской государственный университет, кафедра общей физики; E-mail: nsdobnyakov@mail.ru
- Илья Дмитриевич Родин** — магистрант; Тверской государственный университет, кафедра общей физики; E-mail: w\_f13@mail.ru

Поступила в редакцию  
19.04.19 г.

**Ссылка для цитирования:** Новожилов Н. В., Сдобняков Н. Ю., Родин И. Д. Зависимость показателей преломления и поглощения от толщины наноразмерных жидких пленок // *Изв. вузов. Приборостроение*. 2019. Т. 62, № 8. С. 758—762.

**DEPENDENCE OF THE REFRACTIVE AND ABSORPTION INDICES  
ON NANOSCALE LIQUID FILM THICKNESS**

**N. V. Novozhilov, N. Yu. Sdobnyakov, I. D. Rodin**

*Tver State University, 170002 Tver, Russia*

*E-mail: nsdobnyakov@mail.ru*

Based on the spectrum analysis of the ellipsometry angles obtained with photometric spectral ellipsometer «El'f», an investigation of size dependences for the refractive index and absorption index of nanosized ethanol film deposited on a silicon substrate and a glass substrate is performed. The refractive index is found to decrease monotonically with the film thickness in the thickness range under investigation. In the region of 85–140 nm for the glass substrate and 120–150 nm for the silicon substrate, a rather sharp decrease in the absorption coefficient was observed with a decrease in the film thickness. It is assumed that for the refractive index such an effect occurs only in the range of smaller film thicknesses.

**Keywords:** refractive index and absorption index, size dependence, ellipsometry, nanosized liquid film

**REFERENCES**

1. Peiponen K.-E. *Optical spectra analysis of turbid liquids Faculty of Technology*, Department of Electrical and Information Engineering, Oulu, University of Oulu, 2009, 60 p.
2. Henkel S., Beyrau F., Hardalupas Y., Taylor A.M.K.P. *Optics Express*, 2016, no. 3(16), pp. 2542–2561. DOI:10.1364/OE.24.002542.
3. Weir K., Yupapin P.V.P., Chitaree R., Palmer A.W., Grattan K.T.V. *Sensors and Actuators A: Physical*, 1998, no. 1(65), pp. 19–22. DOI: 10.1016/S0924-4247(97)01642-7.
4. Webster R.D., Beaglehole D. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2000, vol. 2, pp. 5660–5666. DOI: 10.1039/B005629O.
5. Hirtz A., Findenegg G.H. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1996, Vol. 8, pp. 9541–9545. DOI: 10.1088/0953-8984/8/47/059.
6. Kim D.A., Sdobnyakov N.Yu., Novozhilov N.V., Antonov A.S., Sokolov D.N., Voronova E.A. *Nanotekhnika*, 2013, no. 2(34), pp. 72–74.
7. Lyubinskaya R.I., Mardezhov A.S., Svitashv K.K., Khasanov T. *Optics and Spectroscopy*, 1988, no. 3(65), pp. 632–636. (in Russ.)
8. Novozhilov N.V., Sdobnyakov N.Yu., Rodin I.D. *Fiziko-khimicheskiye aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* (Physico-Chemical Aspects of the Study of Clusters, Nanostructures and Nanomaterials), 2016, no. 8, pp. 269–272. (in Russ.)
9. Shirshov Yu.M., Nabok A.V., Dotsenko A.M. *Issledovaniye profilya pokazatelya prelomleniya neodnorodnykh dielektricheskikh sloev metodom posloynogo travleniya* In: *Ellipsometriya – metod issledovaniya poverkhnosti* (Ellipsometry is a Surface Research Method), Novosibirsk, 1983, pp. 100–102.
10. Mutilin S.V., Khasanov T. *Optics and Spectroscopy*, 2008, no. 3(105), pp. 461–465.
11. Churayeva M.N., Zorin Z.M., Konyushkina N.I. *Opredeleniye opticheskikh kharakteristik tolstykh slabopogloshchayushchikh plenok metodom spektral'noy ellipsometrii* In: *Ellipsometriya: teoriya, metody, prilozheniya* (Ellipsometry: Theory, Methods, Applications), Novosibirsk, 1991, pp. 67–72.
12. Grigor'yeva T.I., Ziling K.K., Mardezhov A.S., Khasanov T. *Ellipsometricheskoye opredeleniye tolshchiny titana dlya tseley volnovodnoy optiki* (Ellipsometric Determination of Titanium Thickness for Waveguide Optics Circuits), Preprint 3-85, Novosibirsk, 1985, 10 p. (in Russ.)
13. Sdobnyakov N.Yu., Novozhilov N.V., Antonov A.S., Voronova E.A., Mikhaylova O.V. *Fiziko-khimicheskiye aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* (Physico-Chemical Aspects of the Study of Clusters, Nanostructures and Nanomaterials), 2014, no. 6, pp. 349–352. (in Russ.)
14. Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu. Bembel A.G., Sokolov D.N., Novozhilov N.V. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 2013, no. 4(5), pp. 04005-1–04005-3.
15. Boynovich L.B., Emel'yanenko A.M. *Primeneniye ellipsometrii svobodnykh plenok dlya opredeleniya pokazatelya prelomleniya subtonkikh sloev zhidkosti* In: *Ellipsometriya: teoriya, metody, prilozheniya* (Ellipsometry: Theory, Methods, Applications), Novosibirsk, 1991, pp. 61–66. (in Russ.)

**Data on authors**

- |                                |   |
|--------------------------------|---|
| <b>Nickolay V. Novozhilov</b>  | — Tver State University, Department of General Physics; Junior Scientist; E-mail: nnowhereman@gmail.com       |
| <b>Nickolay Yu. Sdobnyakov</b> | — PhD, Associate Professor; Tver State University, Department of General Physics; E-mail: nsdobnyakov@mail.ru |
| <b>Ilya D. Rodin</b>           | — Graduate Student; Tver State University, Department of General Physics; E-mail: w_f13@mail.ru               |

**For citation:** Novozhilov N. V., Sdobnyakov N. Yu., Rodin I. D. Dependence of the refractive and absorption indices on nanoscale liquid film thickness. *Journal of Instrument Engineering*. 2019. Vol. 62, N 8. P. 758–762 (in Russian).

DOI: 10.17586/0021-3454-2019-62-8-758-762