

УДК 535.321; 535.391.4; 535.515; 535.524; 548.1.022/025; 548.1.025/027
PACS number(s): 42.81.Gs; 78.20.Ci; 78.20.Fm

КОМБІНОВАНА ЕЛІПСОМЕТРИЧНА МЕТОДИКА ОПТИЧНОЇ ХАРАКТЕРИЗАЦІЇ КРИСТАЛІВ. ЧАСТИНА 1

В. Белюх, М. Пашковський

*Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна
e-mail: belyukh@electronics.wups.lviv.ua*

На підставі ретельних вимірювань одновісних кристалів LiNbO_3 і двовісних кристалів CdWO_4 запропоновано еліпсометричну методику оптичної характеристики кристалів. Проаналізовано точність визначення основних оптичних констант кристалів за допомогою такої методики. Вперше методом еліпсометрії здійснено повну оптичну характеристику кристалу вольфрамату кадмію. Показано, що CdWO_4 є яскраво вираженим двовісним кристалом з кутом між оптичними осями, близьким до 90° .

Ключові слова: еліпсометрія, оптична індикатриса, головні показники заломлення, одновісні і двовісні кристали.

Можливість і перспективи застосування еліпсометрії для оптичної характеристики анізотропних структур досить ґрунтовно проаналізовані ще в перших працях, присвячених цій проблемі (див., наприклад, [1, 2]). Особливо варто відзначити дуже важливу, на наш погляд, працю Р. Грейвса (Graves R.) [2], який запропонував простий і ефективний спосіб визначення оптичних констант кристалів методом еліпсометрії. Однак його методика застосовна лише до кристалів ромбічної сингонії і сингоній з вищою симетрією за умови, що орієнтація кристалографічної системи координат досліджуваного зразка визначена попередньо. Це, безперечно, обмежує використання такої еліпсометричної методики для дослідження кристалів.

Експериментальне обґрунтування еліпсометричної методики. Інтенсивно досліджуючи кристали складних оксидів (CdWO_4 , LiNbO_3 , PbWO_4) упродовж декількох останніх років, ми розробили комбіновану еліпсометричну методику оптичної характеристики кристалів, яка застосовна для кристалів будь-яких сингоній. Основна проблема, яку нам необхідно було вирішити – це відшукати спосіб визначення орієнтації оптичної індикатрисы відносно кристалографічної системи координат в кристалах моноклінної і триклінної сингоній. У Р. Грейвса [2] такої проблеми не було, оскільки в кристалах ромбічної сингонії, які він досліджував, головні осі індикатрисы збігаються з осями 2 або в класі $mm2$ з віссю 2 і площинами m [3]. Тобто, напрям головних осей індикатрисы збігається з напрямом головних кристалографічних осей. У цьому разі, виконуючи вимірювання в головних перерізах оптичної індикатрисы (які, підкреслимо,

точно відповідають площинам (100), (010) і (001) кристала) і використовуючи співвідношення, виведені у праці [2], одержують значення головних показників заломлення кристала. Для кристалів середньої категорії симетрії (тригональна, гексагональна і тетрагональна сингонії) ситуація ще простіша, оскільки вісь обертання оптичної індикатриси збігається з головною віссю симетрії кристала. Складніша ситуація в кристалах моноклінної і триклінної сингоній. У моноклінних кристалах в класах 2 і $2/m$ одна з осей оптичної індикатриси проходить вздовж осі 2 або по нормалі до площини m , а напрями двох інших осей не залежать від симетрії кристала. У триклінних кристалах орієнтація оптичної індикатриси взагалі ніяк не пов'язана із симетрією кристала і її доводиться визначати для кожної речовини [3].

За допомогою численних еліпсометричних вимірювань, виконаними в площині (010) кристалів CdWO_4 (рис. 1), ми з'ясували, що залежність ефективного показника заломлення n_{ef} від кута повороту α кристала навколо осі b (напрямок [010]) має яскраво виражені максимум і мінімум (рис. 2) (зазначимо, що n_{ef} – це показник заломлення, розрахований за моделлю “оптично ізотропне однорідне середовище – оптично ізотропний однорідний зразок”). Для ретельної перевірки цього експериментального факту ми виконали вимірювання на різних кристалах вольфрамату кадмію при різних кутах падіння лазерного променя. Зокрема, ми дослідили кристали CdWO_4 , у яких вісь росту була як перпендикулярною, так і паралельною до площини (010) (рис. 1). Окрім чистих кристалів CdWO_4 , були досліджені також кристали, леговані домішками Fe і PbO . Було з'ясовано, що у всіх досліджених кристалах CdWO_4 у разі фіксації максимуму в залежності $n_{\text{ef}}=f(\alpha)$ площина падіння лазерного променя повернута відносно площини пінакоїда (100) приблизно на $18,5\text{--}19^\circ$ (рис. 2). Спочатку ми розглядали цей експериментальний факт лише як зручний спосіб визначення кристалографічної орієнтації кристалів. Однак згодом виникло припущення, що вимірюючи залежність $n_{\text{ef}}=f(\alpha)$, ми можемо визначити не тільки кристалографічну орієнтацію, але, що важливіше, і орієнтацію оптичної індикатриси. Для перевірки цього припущення ми використали той факт, що в моноклінних кристалах в класах 2 і $2/m$ одна із осей оптичної індикатриси проходить вздовж осі 2 або по нормалі до площини m . Отже, якщо наше припущення правильне, то, вимірюючи залежність $n_{\text{ef}}=f(\alpha)$ в площині (100) кристала CdWO_4 (або будь-якій іншій площині, яка перпендикулярна до площини (010)), у напрямі осі b ми повинні були одержати мінімум або максимум цієї залежності. Додаткові вимірювання, виконані в площині (100), переконливо довели правильність такого припущення: у напрямі осі b в залежності $n_{\text{ef}}=f(\alpha)$ був зафіксований яскраво виражений мінімум (рис. 3).

Для упевненості у зроблених висновках ми виконали також ретельні дослідження кристалів ніобату літію, LiNbO_3 . Добре відомо [4, 5], що ніобат літію належить до тригональної сингонії. Отже, оптична індикатриси кристалів LiNbO_3 – це одновісний еліпсоїд, вісь обертання якого збігається з оптичною віссю кристала. Виконуючи еліпсометричні вимірювання у площинах (100) і (010) кристала LiNbO_3 , ми одержали результати в якісному плані ідентичні результатам для CdWO_4 (рис. 3) – у напрямі осі c (напрямок [001]) в залежності $n_{\text{ef}}=f(\alpha)$ був зафіксований дуже виразний мінімум. Однак, у дослідженнях кристалів LiNbO_3 нас насамперед цікавили вимірювання в площині (001), оскільки саме ця площина відповідає коловому перерізу оптичної індикатриси цього кристала. Зрозуміло, що у цьому випадку n_{ef} взагалі не повинен залежати від кута повороту α кристала навколо вертикальної осі (у цьому разі – осі c). Результати еліпсометричних вимірювань цілком підтвердили цей висновок – при вимірюваннях у площині (001) на добре орієнтованих кристалах LiNbO_3 з високим рівнем

плоскопаралельності і високим класом чистоти поверхні розкид у значеннях $n_{\text{еф}}$ становив $\pm 0,001$ при куті падіння променя $\varphi=45^\circ$. Далі ми покажемо, що такий розкид знаходиться у межах точності цієї методики при вимірюваннях на еліпсометрах типу ЛЕФ-3М-1.

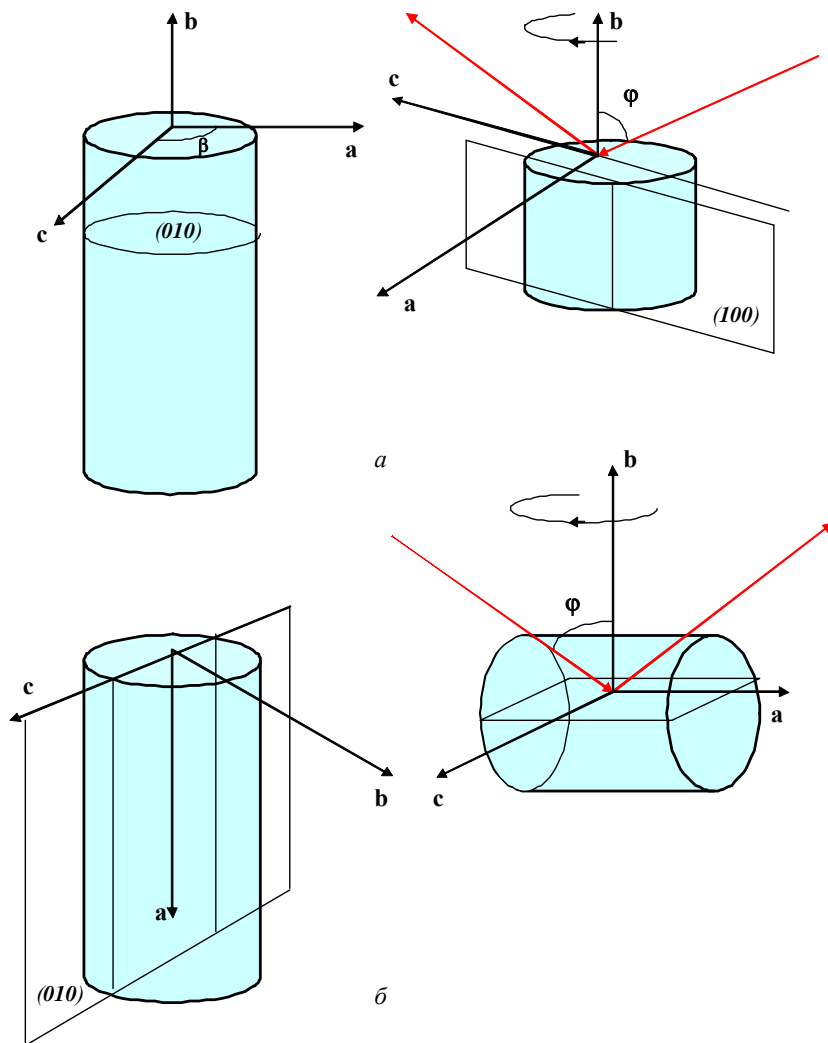


Рис. 1. Схема еліпсометричних досліджень монокристалів CdWO_4 : a – вісь росту кристала перпендикулярна до площини (010) ; b – вісь росту кристала паралельна до площини (010)

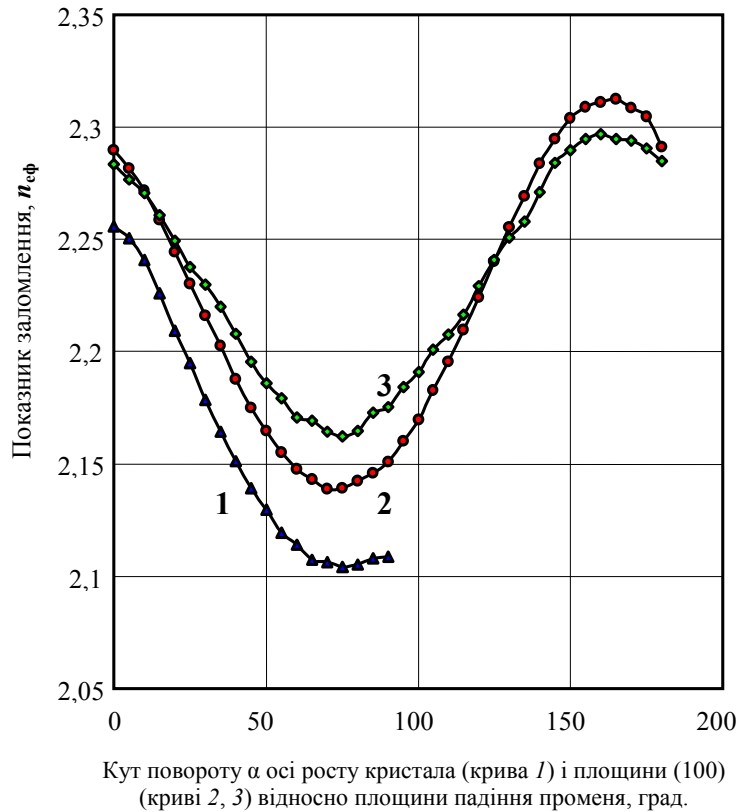


Рис. 2. Залежність “ефективного” показника заломлення $n_{\text{эф}}$ від орієнтації кристала CdWO_4 (вимірювання виконані в площині (010) на довжині хвилі $\lambda=632,8$ нм): 1 – зразок №1/1 (вісь росту кристала паралельна площині (010), кут падіння променя $\varphi=50^\circ$); 2 – зразок №2/1 (вісь росту перпендикулярна площині (010), $\varphi=50^\circ$); 3 – зразок №2/1 (вісь росту перпендикулярна до площини (010), $\varphi=55^\circ$)

Результатом цих досліджень стала розробка комбінованої еліпсометричної методики оптичної характеристики кристалів, яка складається з двох етапів.

Перший етап. *Визначення орієнтації оптичної індикатрис.* Для цього необхідно виконати вимірювання у певних площинах кристала і побудувати залежності $n_{\text{эф}}=f(\alpha)$, які і дадуть змогу визначити цю орієнтацію. Вибір площин загалом може бути довільним. Однак, якщо, наприклад, відома орієнтація осі росту кристала, то це значно пришвидшує процес досягнення мети.

Другий етап. *Визначення оптичних констант кристала.* Для цього потрібно виконати еліпсометричні вимірювання у площинах, які відповідають головним перерізам оптичної індикатрис. Згодом, використавши запропоновані у праці [2] співвідношення, визначити головні показники заломлення кристала комплексно N_g, N_m, N_p (для двовісних

кристалів) або N_o, N_e (для одновісних кристалів). За значеннями дійсних частин n_g, n_m, n_p (або n_o, n_e) можна визначити оптичний знак кристала, величину

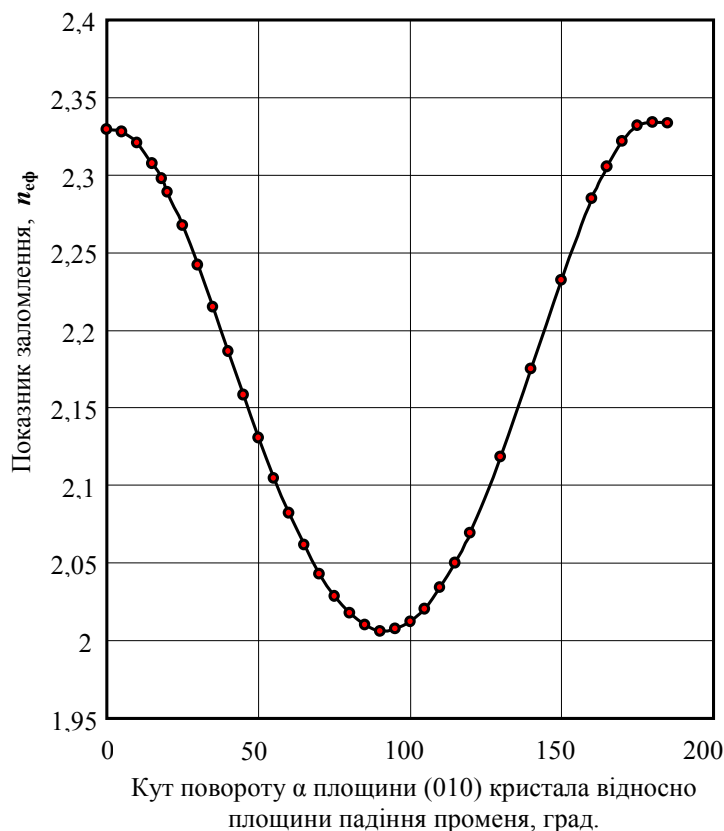


Рис. 3. Залежність "ефективного" показника заломлення $n_{\text{эф}}$ від орієнтації кристала CdWO_4 (зразок № 4/1, вимірювання, виконані в площині (100), кут падіння променя $\varphi=50^\circ$)

подвійного променезаломлення $\Delta n = n_g - n_p$ (або $\Delta n = n_e - n_o$), а також гострий кут $2V$ між оптичними осями. Ця методика застосовна для кристалів будь-яких сингоній.

Методика еліпсометричних вимірювань і визначення головних показників заломлення кристалів. Якщо орієнтація оптичної індикатрисі досліджуваного кристала точно визначена, то наступним кроком є підготовка якісних поверхонь кристала, які відповідають головним перерізам оптичної індикатрисі.

Для одновісних кристалів (наприклад, LiNbO_3), оптична індикатриса яких є еліпсоїдом обертання, достатньо виконати вимірювання тільки в одному (еліптичному) головному перерізі індикатрисі. Оскільки в одновісного еліпсоїда таких перерізів є безліч, то вибір площини для вимірювань є довільним: необхідно лише щоб вона була перпендикулярною до площини, що відповідає коловому перерізу оптичної індикатрисі.

У разі двовісних кристалів необхідно виконати вимірювання у двох головних перерізах оптичної індикатрисі. Оскільки у тривісного еліпсоїда (який є оптичною індикатрисою таких кристалів) є три головні еліптичні перерізи, то існує двадцять

можливих вимірювальних конфігурацій для трьох різних площин. Загалом вибір конфігурації вимірювань є довільним, але, безперечно, перевагу слід віддавати вимірюванням на поверхнях вищого класу чистоти. Наприклад, розглянемо одну із можливих конфігурацій вимірювань кристала CdWO_4 (рис. 4).

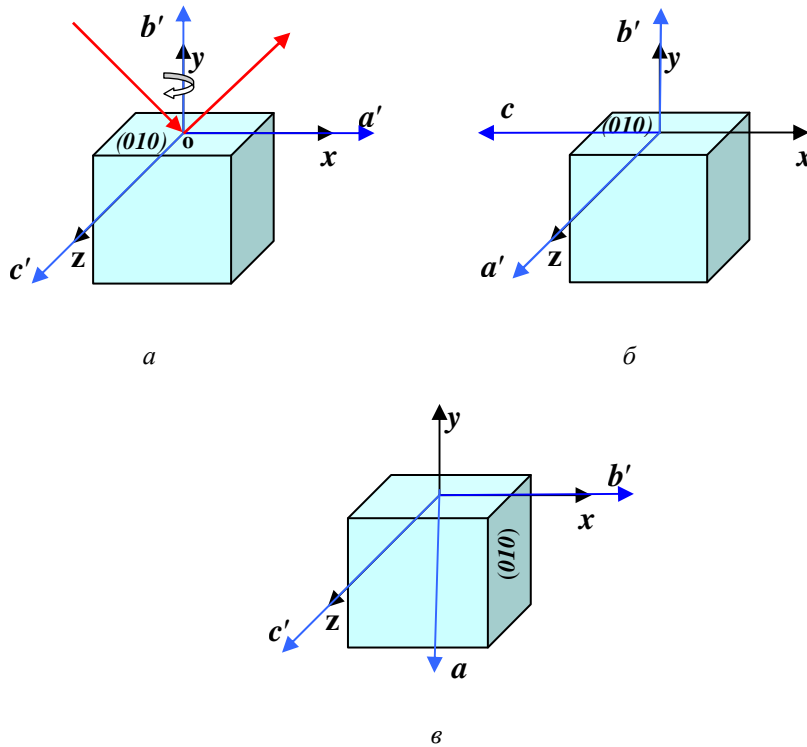


Рис. 4. Конфігурація еліпсометричних вимірювань кристала CdWO_4 для визначення його головних показників заломлення. Умовне позначення конфігурації: $a'x-b'y-c'z$ (а), $a'z-b'y-c'x$ (б), $a'y-b'x-c'z$ (в). Площина падіння лазерного променя: xoy

У цьому разі два вимірювання виконують у площині (010) кристала CdWO_4 , а одне – в площині, яка є перпендикулярною до площини (010) і повернута відносно площини (100) приблизно на 19° . Зазначимо, що xuz – це система координат, пов'язана з еліпсометром, а $a'b'c'$ – система координат, зв'язана з оптичною індикатрисою. Система координат $a'b'c'$ у загальному випадку ніяк не пов'язана з кристалографічною системою координат, тому ми і використали таке “штриховане” позначення. Головні показники заломлення кристала, N_a, N_b, N_c , відповідають саме тим напрямкам, які визначені головними осями оптичної індикатриси. Але для того, щоб не перевантажувати формули надмірною кількістю символів, індекси в позначеннях N_a, N_b, N_c ми не “штрихували”. Після визначення N_a, N_b, N_c ці позначення відповідно до величини дійсної частини комплексного показника заломлення замінюють на N_s, N_m ,

N_p [3]. Виконавши необхідні вимірювання, одержимо три пари еліпсометричних параметрів (кутів) Ψ і Δ , які зв'язані з головними показниками заломлення кристала основним рівнянням еліпсометрії [2]:

$$\operatorname{tg} \Psi_1 \cdot e^{i\Delta_1} = R_{p1} / R_{s1}, \quad (1)$$

$$R_{p1} = \frac{\sqrt{N_b^2 - \sin^2 \varphi} - N_a N_b \cos \varphi}{\sqrt{N_b^2 - \sin^2 \varphi} + N_a N_b \cos \varphi}, \quad (2)$$

$$R_{s1} = \frac{\cos \varphi - \sqrt{N_c^2 - \sin^2 \varphi}}{\cos \varphi + \sqrt{N_c^2 - \sin^2 \varphi}}, \quad (3)$$

$$\operatorname{tg} \Psi_2 \cdot e^{i\Delta_2} = R_{p2} / R_{s2}, \quad (4)$$

$$R_{p2} = \frac{\sqrt{N_b^2 - \sin^2 \varphi} - N_c N_b \cos \varphi}{\sqrt{N_b^2 - \sin^2 \varphi} + N_c N_b \cos \varphi}, \quad (5)$$

$$R_{s2} = \frac{\cos \varphi - \sqrt{N_a^2 - \sin^2 \varphi}}{\cos \varphi + \sqrt{N_a^2 - \sin^2 \varphi}}, \quad (6)$$

$$\operatorname{tg} \Psi_3 \cdot e^{i\Delta_3} = R_{p3} / R_{s3}, \quad (7)$$

$$R_{p3} = \frac{\sqrt{N_a^2 - \sin^2 \varphi} - N_b N_a \cos \varphi}{\sqrt{N_a^2 - \sin^2 \varphi} + N_b N_a \cos \varphi}, \quad (8)$$

$$R_{s3} = \frac{\cos \varphi - \sqrt{N_c^2 - \sin^2 \varphi}}{\cos \varphi + \sqrt{N_c^2 - \sin^2 \varphi}}, \quad (9)$$

де $R_{p1}, R_{s1}, R_{p2}, R_{s2}, R_{p3}, R_{s3}$ – узагальнені коефіцієнти Френеля. Отож, ми одержуємо систему трьох нелінійних трансцендентних рівнянь [(1), (4), (7)] у комплексній формі, яку й розв'язуємо відносно комплексних показників заломлення N_a, N_b, N_c .

Для повноти картини наведемо також одну із можливих вимірювальних конфігурацій одновісного кристала (рис. 5) і відповідні рівняння для визначення головних показників заломлення. Зазначимо, що у цьому випадку система координат $a'b'c'$, яка зв'язана з оптичною індикатрисою, цілком збігається з кристалографічною системою координат abc . Тому “штриховані” позначення тут можна і не використовувати, але для загальності ми їх збережемо.

Оскільки одновісні кристали характеризують тільки двома головними показниками заломлення, N_o і N_e , то система рівнянь спрощується. Зокрема, у ніобаті літію $N_a = N_b = N_o$, (показник заломлення звичайного променя) і $N_c = N_e$ (показник заломлення незвичайного променя). Тому відповідні рівняння набувають такого вигляду:

$$\operatorname{tg} \Psi_1 \cdot e^{i\Delta_1} = R_{p1} / R_{s1}, \quad (10)$$

$$R_{p1} = \frac{\sqrt{N_o^2 - \sin^2 \varphi} - N_o^2 \cos \varphi}{\sqrt{N_o^2 - \sin^2 \varphi} + N_o^2 \cos \varphi}, \quad (11)$$

$$R_{s1} = \frac{\cos \varphi - \sqrt{N_e^2 - \sin^2 \varphi}}{\cos \varphi + \sqrt{N_e^2 - \sin^2 \varphi}}, \quad (12)$$

$$\operatorname{tg} \Psi_2 \cdot e^{i\Delta_2} = R_{p2} / R_{s2}, \quad (13)$$

$$R_{p2} = \frac{\sqrt{N_o^2 - \sin^2 \varphi} - N_e N_o \cos \varphi}{\sqrt{N_o^2 - \sin^2 \varphi} + N_e N_o \cos \varphi}, \quad (14)$$

$$R_{s2} = \frac{\cos \varphi - \sqrt{N_o^2 - \sin^2 \varphi}}{\cos \varphi + \sqrt{N_o^2 - \sin^2 \varphi}}. \quad (15)$$

Отже, розв'язавши систему двох нелінійних трансцендентних рівнянь [(10), (13)], одержимо головні показники заломлення N_o і N_e у комплексному вигляді.

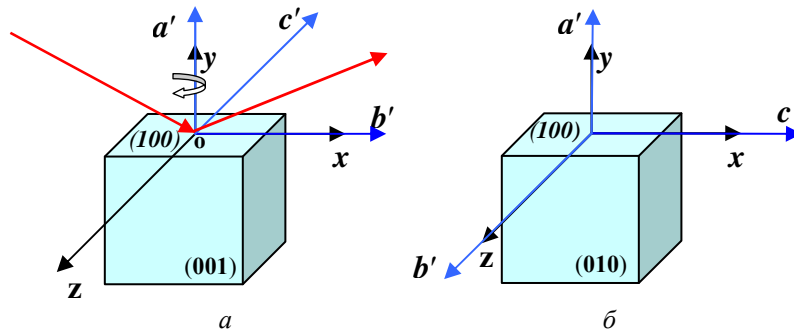


Рис. 5. Конфігурація еліпсометричних вимірювань кристала LiNbO_3 для визначення його головних показників заломлення. Умове позначення конфігурації: $a'y-b'x-c'z$ (а), $a'y-b'z-c'x$ (б). Площина падіння лазерного променя: xy

Аналіз точності визначення оптичних констант кристалів за допомогою комбінованої еліпсометричної методики. Одразу ж після завершення розробки комбінованої еліпсометричної методики постало питання про точність визначення основних оптичних констант кристалів. Окрім відповіді на це питання, необхідно було з'ясувати, які саме фактори впливають на цю точність і, відповідно, запропонувати способи її покращення. З цією метою ми виконали велику кількість вимірювань одновісних кристалів LiNbO_3 і двовісних кристалів CdWO_4 . При цьому досліджували як чисті кристали, так і леговані різними домішками. Всі вимірювання виконані на лазерному еліпсометрі ЛЕФ-3М-1 ($\lambda=632,8$ нм) за кімнатної температури.

Дослідження кристалів LiNbO_3 (тригональна сингонія, клас $3m$, просторова група симетрії $R3c$; параметри ромбоєдричної комірки: $a=0,549$ нм, $\alpha=55^\circ 53'$; гексагональної комірки: $a=0,515$ нм, $c=1,386$ нм [5]) були для нас дуже важливими з погляду тестування

самої методики оптичної характеристики кристалів. Оскільки кристал LiNbO_3 ґрунтовно досліджений (див., наприклад, [4–7]), то ми мали можливість порівняти наші результати з результатами, одержаними іншими дослідниками за допомогою інших методів. У табл. 1 наведені результати досліджень кристала LiNbO_3 , вирощеного в НВО “Карат” (м. Львів). Зазначимо, що у цьому разі був досягнутий високий рівень плоскопаралельності зразка і клас чистоти поверхні, на якій виконували вимірювання (площина (100)). Для досягнення загальності в аналізі точності визначення оптичних констант ми виконали вимірювання при різних кутах падіння лазерного променя. Значення n і k , наведені в табл. 1 – це середні значення відповідних діапазонів, межі яких вказані числами у дужках. Тобто, числа у дужках фактично показують чутливість цієї методики. Її ще можна було б назвати локальною точністю для кожного кута падіння, оскільки вимірювання виконані в одній точці поверхні і в одній вимірювальній конфігурації.

Таблиця 1

Головні показники заломлення кристала LiNbO_3 і значення подвійного променезаломлення Δn , визначені за результатами вимірювань в одній конфігурації (умовне позначення конфігурації:

$$a'y-b'x-c'z, a'y-b'z-c'x)$$

Кут падіння променя φ	Показник заломлення (довжина хвилі $\lambda=632,8$ нм)		Значення подвійного променезаломлення $\Delta n = n_e - n_o$
45°	$N_o=n_o-i \cdot k_o$	$2,2832(\pm 0,0009) - i \cdot 0,0698(\pm 0,0003)$	– 0,0790 ($\pm 0,0005$)
	$N_e=n_e-i \cdot k_e$	$2,2042(\pm 0,0009) - i \cdot 0,0458(\pm 0,0003)$	
50°	$N_o=n_o-i \cdot k_o$	$2,2812(\pm 0,0007) - i \cdot 0,0721(\pm 0,0003)$	– 0,0782 ($\pm 0,0005$)
	$N_e=n_e-i \cdot k_e$	$2,2030(\pm 0,0007) - i \cdot 0,0472(\pm 0,0003)$	
55°	$N_o=n_o-i \cdot k_o$	$2,2812(\pm 0,0006) - i \cdot 0,0727(\pm 0,0002)$	– 0,0785 ($\pm 0,0004$)
	$N_e=n_e-i \cdot k_e$	$2,2027(\pm 0,0006) - i \cdot 0,0471(\pm 0,0002)$	
60°	$N_o=n_o-i \cdot k_o$	$2,2789(\pm 0,0005) - i \cdot 0,0718(\pm 0,0001)$	– 0,0763 ($\pm 0,0004$)
	$N_e=n_e-i \cdot k_e$	$2,2026(\pm 0,0005) - i \cdot 0,0468(\pm 0,0001)$	
65°	$N_o=n_o-i \cdot k_o$	$2,27702(\pm 0,00004) - i \cdot 0,07145(\pm 0,00001)$	– 0,07602 ($\pm 0,00004$)
	$N_e=n_e-i \cdot k_e$	$2,20100(\pm 0,00001) - i \cdot 0,04734(\pm 0,00001)$	
70°	$N_o=n_o-i \cdot k_o$	$2,2767(\pm 0,0005) - i \cdot 0,0724(\pm 0,0001)$	– 0,0765 ($\pm 0,0004$)
	$N_e=n_e-i \cdot k_e$	$2,2002(\pm 0,0002) - i \cdot 0,0469(\pm 0,0001)$	

Чутливість методики залежить головно від точності вимірювання еліпсометричних параметрів Ψ і Δ . За умови використання чотирьох зонної методики і при правильному виборі умов вимірювання на еліпсометрах типу ЛЕФ-3М-1 параметри Ψ і Δ можна визначити з точністю $\pm 0,5'$. Отож, числа у дужках в табл.1 визначають той діапазон значень n і k , який задовольняє вимірюваному набору значень Ψ і Δ (для одновісних кристалів – це дві пари значень Ψ і Δ). Слід, однак, зробити одне зауваження. З огляду

на структуру рівнянь [(10)–(15)] зрозуміло, що значення комплексних показників заломлення N_o і N_e є взаємозв'язаними. Тому у зазначених діапазонах і суто показники заломлення n_o і n_e , і коефіцієнти екстинкції k_o і k_e не можуть одночасно набувати діаметрально протилежних значень (наприклад, n_o – максимальне значення, а n_e – мінімальне). Саме з цієї причини чутливість (або локальна точність) цієї методики для величини подвійного променезаломлення Δn є іншою, ніж для n_o і n_e . Як і слід було очікувати, в околі кута Брюстера (а для ніобату літію це $\approx 64^\circ$) чутливість методики різко зростає (див. табл. 1). Здавалося б, що це одразу ж вказує при якому куті падіння променя варто виконувати вимірювання. Однак, тут не все так однозначно. Якщо порівняти значення n_o і n_e , наведені в табл.1, із даними з інших джерел, то легко зауважити, що саме при кутах падіння $45\text{--}55^\circ$ значення n_o і n_e практично збігаються з наведеними, наприклад, у довіднику [5]. На наш погляд, головна причина зменшення n_o і n_e при збільшенні кута падіння ϕ полягає ось у чому. На досліджуваній поверхні кристала, підданій механічній і хімічній обробці, завжди є порушений шар, властивості якого суттєво відрізняються від об'ємних властивостей цього кристала. Отже, виникає, строго кажучи, певна невідповідність моделі “оптично ізотропне однорідне середовище – оптично анізотропний однорідний кристал” (яку ми і використовуємо при розрахунках N_o і N_e) реальному об'єкту досліджень. При збільшенні кута падіння збільшується площа взаємодії лазерного променя з поверхнею кристала. Отже, роль порушеного шару у формуванні відбитого променя зростає. Відповідно стає більшою невідповідність моделі до реального об'єкта, що і призводить до зменшення значень n_o і n_e . З огляду на сказане, при дослідженнях кристалів на еліпсометрах типу ЛЕФ-3М-1 слід очевидно вибирати кути падіння лазерного променя у межах $45\text{--}55^\circ$.

Якщо виконати усереднення за всіма значеннями, наведеними в табл.1, і визначити межі відхилень від середніх значень, то можна ввести поняття інтегральної точності. Отже, з незначними заокругленнями одержимо:

$$\begin{aligned} N_o &= n_o - i \cdot k_o = 2,280(\pm 0,003) - i \cdot 0,0712(\pm 0,0015), \\ N_e &= n_e - i \cdot k_e = 2,202(\pm 0,002) - i \cdot 0,0465(\pm 0,0005), \\ \Delta n &= n_e - n_o = -0,0775(\pm 0,0015). \end{aligned}$$

Як бачимо, навіть у цьому загальному випадку точність визначення основних оптичних констант LiNbO_3 залишається досить високою. Зрозуміло, що інтегральна точність, визначена за результатами вимірювань при декількох кутах падіння і, до того ж, у різних вимірювальних конфігураціях, завжди буде меншою, ніж чутливість методики. Однак чим точніше визначена орієнтація оптичної індикатриси, чим вищою є якість досліджуваних поверхонь, тим вищою буде інтегральна точність. Власне, саме результати оптичної характеристики кристала LiNbO_3 і стали вагомим доказом коректності цієї еліпсометричної методики та ефективності її використання при визначенні основних оптичних констант кристалів. Аналізуючи структуру розглянутої методики, легко зауважити, що з погляду повної оптичної характеристики кристалів дана методика є, безперечно, найбільш потрібною для кристалів моноклінної і триклінної сингоній. У цьому разі еліпсометрія є очевидно єдиним ефективним методом визначення орієнтації оптичної індикатриси. Тому саме результати досліджень кристалів CdWO_4 (моноклінна сингонія, клас $2/m$, просторова група симетрії $P2/c$, $a=0,502$ нм, $b=0,585$ нм, $c=0,507$ нм, $\beta=91,5^\circ$ [8]) і стали, на наш погляд, вирішальним аргументом, який остаточно підтвердив ефективність і перспективність використання еліпсометричної методики для визначення основних оптичних констант будь-яких кристалів. Зазначимо, що всі досліджувані кристали вольфрамату кадмію вирощені в технологічній лабораторії

кафедри фізики напівпровідників ЛНУ імені Івана Франка. У результаті застосування розглянутої методики ми вперше методом еліпсометрії здійснили повну оптичну характеристизацію кристала CdWO_4 . У табл. 2 наведені значення головних показників заломлення кристала CdWO_4 , легovanого домішкою PbO . Для ґрунтового аналізу точності вимірювання були виконані у двох конфігураціях пар площин при різних кутах падіння лазерного променя на поверхню зразка.

Таблиця 2

Головні показники заломлення кристала CdWO_4 (0,375 мас.% PbO), визначені за результатами вимірювань у двох конфігураціях

Кут падіння променя φ	Показник заломлення (довжина хвилі $\lambda=632,8$ нм)		
		Конфігурація вимірювань	
		$a'x-b'y-c'z$ $a'z-b'y-c'x$ $a'y-b'x-c'z$	$a'x-b'y-c'z$ $a'z-b'y-c'x$ $a'z-b'x-c'y$
45°	$N_g=n_g-i\cdot k_g$	2,2505(±0,0008) – $i\cdot 0,0749(\pm 0,0002)$	2,2466(±0,0008) – $i\cdot 0,0753(\pm 0,0002)$
	$N_m=n_m-i\cdot k_m$	2,1868(±0,0008) – $i\cdot 0,0627(\pm 0,0002)$	2,1832(±0,0008) – $i\cdot 0,0630(\pm 0,0002)$
	$N_p=n_p-i\cdot k_p$	2,1374(±0,0008) – $i\cdot 0,0560(\pm 0,0002)$	2,1215(±0,0007) – $i\cdot 0,0574(\pm 0,0002)$
50°	$N_g=n_g-i\cdot k_g$	2,2441(±0,0007) – $i\cdot 0,0727(\pm 0,0002)$	2,2408(±0,0007) – $i\cdot 0,0723(\pm 0,0002)$
	$N_m=n_m-i\cdot k_m$	2,1795(±0,0007) – $i\cdot 0,0591(\pm 0,0002)$	2,1764(±0,0006) – $i\cdot 0,0587(\pm 0,0002)$
	$N_p=n_p-i\cdot k_p$	2,1276(±0,0006) – $i\cdot 0,0604(\pm 0,0002)$	2,1140(±0,0006) – $i\cdot 0,0577(\pm 0,0002)$
55°	$N_g=n_g-i\cdot k_g$	2,2409(±0,0006) – $i\cdot 0,0742(\pm 0,0001)$	2,2382(±0,0006) – $i\cdot 0,0734(\pm 0,0001)$
	$N_m=n_m-i\cdot k_m$	2,1784(±0,0006) – $i\cdot 0,0562(\pm 0,0001)$	2,1757(±0,0006) – $i\cdot 0,0554(\pm 0,0001)$
	$N_p=n_p-i\cdot k_p$	2,1203(±0,0005) – $i\cdot 0,0636(\pm 0,0001)$	2,1090(±0,0006) – $i\cdot 0,0596(\pm 0,0001)$
60°	$N_g=n_g-i\cdot k_g$	2,2409(±0,0005) – $i\cdot 0,0813(\pm 0,0001)$	2,2383(±0,0006) – $i\cdot 0,0806(\pm 0,0001)$
	$N_m=n_m-i\cdot k_m$	2,1747(±0,0005) – $i\cdot 0,0576(\pm 0,0001)$	2,1723(±0,0006) – $i\cdot 0,0570(\pm 0,0001)$
	$N_p=n_p-i\cdot k_p$	2,1142(±0,0005) – $i\cdot 0,0677(\pm 0,0001)$	2,1039(±0,0006) – $i\cdot 0,0644(\pm 0,0001)$

Зазначимо, що і у цьому разі, як і у випадку LiNbO_3 , значення n_g , n_m і n_p зі збільшенням кута падіння променя зменшуються. Значення головних показників заломлення n_g , n_m і n_p , одержані за результатами вимірювань у двох конфігураціях, також дещо відрізняються. На наш погляд, основна причина такої відмінності полягає у недостатньо точному визначенні орієнтації оптичної індикатриси. Помітно також, що

значення n_p різняться між собою значно більше, ніж n_g і n_m . Найімовірніше це зумовлено особливостями структури CdWO_4 . Кристал CdWO_4 дуже легко сколюється по площині (010), яка є площиною спайності у цьому кристалі. Позитивним є те, що у такий спосіб можна одержати високоякісні поверхні, які не мають порушеного механічною і хімічною обробками шару (для еліпсометричних вимірювань це дуже важливо). Однак, при цьому дуже високою є імовірність утворення багатошарової структури на поверхні кристала внаслідок відшаровування у процесі сколювання. Оскільки показник заломлення n_p характеризує електромагнітну хвилю, що поширюється паралельно до площини (010), то вплив такого дефектного шару на значення n_p , одержані у різних вимірювальних конфігураціях, може бути суттєво різним. Якщо виконати усереднення значень головних показників заломлення за даними вимірювань у двох конфігураціях пар площин при куті падіння, наприклад, $\varphi=45^\circ$ (табл. 2), то з незначними заокругленнями одержимо:

$$\begin{aligned} N_g (N_c) &= 2,249(\pm 0,002) - i \cdot 0,0751(\pm 0,0002), \\ N_m (N_a) &= 2,185(\pm 0,002) - i \cdot 0,0628(\pm 0,0002), \\ N_p (N_b) &= 2,130(\pm 0,008) - i \cdot 0,0567(\pm 0,0007). \end{aligned}$$

Отже, інтегральна точність визначення головних показників заломлення за результатами вимірювань у різних конфігураціях при одному куті падіння є досить високою (за винятком N_p , що зумовлено особливостями структури CdWO_4 і не поширюється на інші кристали).

Отже, якщо розглянути тільки дійсні частини комплексних показників заломлення, то одержимо величину подвійного променезаломлення, яку зазвичай характеризують максимальною різницею $\Delta n = n_g - n_p$ [3], і кут $2V$ між оптичними осями. Зазначимо, що у цьому разі ми визначали кут, бісектрисою якого є вісь N_g оптичної індикатриси. Результати обчислень Δn і $2V$ наведені в табл. 3 і 4. Там же вказаний і оптичний знак кристала CdWO_4 , визначений як за критерієм $n_g - n_m < > n_m - n_p$, так і за критерієм гострого кута $2V$. Отже, CdWO_4 , легований домішкою PbO , є яскраво вираженим двовісним кристалом з кутом між оптичними осями, близьким до 90° . Однак, досить велика різниця у значеннях головних показників заломлення (особливо n_p), одержаних за результатами вимірювань у різних конфігураціях площин, не дає змоги впевнено визначити оптичний знак кристала CdWO_4 з домішкою PbO . Як видно з табл. 3 і 4, немає однозначності у результатах визначення оптичного знаку як за критерієм $n_g - n_m < > n_m - n_p$, так і за критерієм гострого кута. На нашу думку цей факт не зменшує ефективності застосування комбінованої еліпсометричної методики оптичної характеристики кристалів, а лише підкреслює важливість якісної підготовки об'єктів досліджень з метою досягнення якомога більшої відповідності до їх теоретичних моделей, які використовують для аналізу результатів вимірювань.

Принагідно варто наголосити на одній дуже важливій обставині. Незважаючи на свій, так би мовити, "уявний" статус, коефіцієнти екстинкції k_g, k_m, k_p (k_o, k_e) мають цілком реальний фізичний зміст. У разі слабко поглинаючих речовин (а CdWO_4 і LiNbO_3 на довжині хвилі $\lambda=632,8$ нм і є саме такими речовинами) коефіцієнти екстинкції характеризують інтенсивність процесів розсіяння світла кристалом. Зрозуміло, що величину коефіцієнтів екстинкції k_g, k_m, k_p (або k_o і k_e) визначають як якість підготовленої поверхні, так і особливості структури (зокрема, дефектної) досліджуваного кристала. При досить високих значеннях коефіцієнтів екстинкції розсіяння світла може зумовити значні похибки у визначенні оптичних констант кристалів.

Можливі напрями застосування комбінованої еліпсометричної методики. Основним напрямом застосування запропонованої методики є, безперечно, оптична

характеризація як вихідних (as-grown) кристалів, так і кристалів, підданих певним зовнішнім впливам. В останньому випадку можна досліджувати вплив різного типу відпалів на оптичні властивості кристалів, а також температурні залежності головних показників заломлення N_g, N_m, N_p (для двовісних кристалів) або N_o, N_e (для одновісних кристалів), величини подвійного променезаломлення $\Delta n = n_g - n_p$ і кута $2V$ між оптичними осями.

Таблиця 3

Значення подвійного променезаломлення і оптичний знак кристала CdWO_4 (0,375 мас.% PbO) для двох конфігурацій вимірювань, виконаних при різних кутах падіння лазерного променя

Кут падіння променя φ	Значення подвійного променезаломлення $\Delta n = n_g - n_p$			
	Конфігурація вимірювань	Знак кристала за критерієм $n_g - n_m < > n_m - n_p$	Конфігурація вимірювань	Знак кристала за критерієм $n_g - n_m < > n_m - n_p$
	$a'x-b'y-c'z$ $a'z-b'y-c'x$ $a'y-b'x-c'z$		$a'x-b'y-c'z$ $a'z-b'y-c'x$ $a'z-b'x-c'y$	
45°	0,1130(±0,0005)	+	0,1251(±0,0005)	+
50°	0,1165(±0,0005)	+	0,1268(±0,0005)	+
55°	0,1206(±0,0005)	+	0,1291(±0,0005)	-
60°	0,1267(±0,0005)	+	0,1344(±0,0005)	-

Таблиця 4

Кут між оптичними осями і оптичний знак кристала CdWO_4 (0,375 мас.% PbO) для двох конфігурацій вимірювань, виконаних при різних кутах падіння лазерного променя

Кут падіння променя φ	Кут між оптичними осями (бісектриса кута – вісь N_g оптичної індикатриси)			
	Конфігурація вимірювань	Знак кристала за критерієм гострого кута	Конфігурація вимірювань	Знак кристала за критерієм гострого кута
	$a'x-b'y-c'z$ $a'z-b'y-c'x$ $a'y-b'x-c'z$		$a'x-b'y-c'z$ $a'z-b'y-c'x$ $a'z-b'x-c'y$	
45°	85°0'(±20')	+	91°40'(±20')	-
50°	86°0'(±20')	+	91°35'(±20')	-
55°	90°20'(±20')	-	94°25'(±20')	-
60°	89°55'(±20')	+ / -	93°40'(±20')	-

Такі вимірювання дадуть змогу аналізувати динаміку зміни форми оптичної індикатриси (якщо такі зміни будуть), а також фіксувати температури можливих

фазових переходів у досліджуваних кристалах. Перевага цієї методики (як, власне, і методу еліпсометрії загалом) полягає в тому, що ці дослідження можна виконувати *in situ*. Особливо ефективно ця методика може бути застосована для одновісних кристалів, в яких, як ми зазначали, вимірювання виконуються тільки в одному головному перерізі оптичної індикатриси. У цьому разі динаміку зміни оптичних констант аналізують за результатами вимірювань тільки в одній фіксованій точці поверхні кристала. У випадку двовісних кристалів ситуація складніша через необхідність виконання вимірювань у двох головних перерізах оптичної індикатриси. Але при точній фіксації кристала на столику еліпсометра це ускладнення не вносить суттєвих похибок у результати вимірювань. Комбінована еліпсометрична методика може бути з успіхом застосована і для оптичної характеристики тонких анізотропних плівок. Звичайно, у цьому разі специфіка досліджень дещо інша. По-перше, вимірювання можуть бути виконані тільки в одній площині. По-друге, для аналізу їхніх результатів (зокрема, для визначення оптичних констант і товщини анізотропних плівок) необхідно використовувати інші моделі.

-
1. *De Smet D.J.* Ellipsometry of anisotropic surfaces / D.J. De Smet // *J. Opt. Soc. Am.* – 1973. – Vol. 63, N 8. – P. 958–964.
 2. *Graves R.H.W.* Determination of the optical constants of anisotropic crystals / R.H.W. Graves // *J. Opt. Soc. Am.* – 1969. – Vol. 59, N 9. – P. 1225–1228.
 3. *Шаскольская М.П.* Кристаллография. – М. : Высшая школа, 1984. – 376 с.
 4. *Кузьминов Ю.С.* Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. – М. : Наука, 1987. – 264 с.
 5. Акустические кристаллы : справочник / А.А. Блистанов, В.С. Бондаренко, Н.В. Переломова, Ф.Н. Стрижевская, В.В. Чкалова, М.П. Шаскольская // под ред. М.П. Шаскольской. – М. : Наука, 1982. – 632 с.
 6. *Shlarb U.* Refractive indices of lithium niobate as a function of temperature, wavelength and composition: a generalized fit / U. Shlarb, K. Betzler // *Phys. Rev. B.* – 1993. – Vol. 48, N 21. – P. 15613–15620.
 7. *Shlarb U.* Influence of the defect structure on the refractive indices of undoped and Mg-doped lithium niobate / U. Shlarb, K. Betzler // *Phys. Rev. B.* – 1994. – Vol. 50, N 2. – P. 751–757.
 8. *Чичагов А.П.* Кристаллическая структура кадмиевого вольфрамата $CdWO_4$ / А.П. Чичагов, В.В. Илюхин, Н.В. Белов // Кристаллография. – 1966. – Т. 166, № 1. – С. 87–89.

COMBINED ELLIPSOMETRIC TECHNIQUE OF THE OPTICAL CHARACTERIZATION OF CRYSTALS. PART I**V. Belyukh, M. Pashkowskyi**

*Ivan Franko Lviv National University
Dragomanov Str., 50, UA-79005 Lviv, Ukraine
e-mail: belyukh@electronics.wups.lviv.ua*

The ellipsometric technique of the optical characterization of crystals is proposed, using precise ellipsometric measurements on uniaxial LiNbO_3 and biaxial CdWO_4 crystals. The accuracy of determining the principal optical constants of crystals by this technique is analyzed. For the first time the full optical characterization of CdWO_4 crystal was performed using ellipsometry. It was found, that CdWO_4 is characteristic biaxial crystal with the angle between optical axes equal to approximately 90° .

Key words: ellipsometry, optical indicatrix, principal refractive indices, uniaxial and biaxial crystals.

КОМБИНИРОВАННАЯ ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКАЯ МЕТОДИКА ОПТИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ КРИСТАЛЛОВ. ЧАСТЬ I**В. Белюх, М. Пашковский**

*Львовский национальный университет им. И. Франко
ул. Драгоманова, 50, 79005 Львов, Украина
e-mail: belyukh@electronics.wups.lviv.ua*

На основе тщательных измерений одноосных кристаллов LiNbO_3 и двуосных кристаллов CdWO_4 предложено эллипсометрическую методику оптической характеристики кристаллов. Проанализирована точность определения основных оптических констант кристаллов с помощью такой методики. Впервые методом эллипсометрии выполнена полная оптическая характеристика кристалла вольфрамата кадмия. Показано, что CdWO_4 является ярко выраженным двуосным кристаллом с углом между оптическими осями близким к 90° .

Ключевые слова: эллипсометрия, оптическая индикатриса, главные показатели преломления, одноосные и двуосные кристаллы.

Стаття надійшла до редколегії 21.01.2010

Прийнята до друку 07.06.2010