

PACS numbers: 68.35.Ct, 78.20.Ci, 81.16.Rf, 81.65.Cf, 81.65.Ps, 81.70.Fy

Оптимізація задачі визначення умов ефективного фотохімічного субнанополірування шерсткої поверхні кварцу при освітленні з боку кварцу

В. І. Канєвський¹, С. О. Колоєнов², В. І. Григорук², Ю. В. Прокопенко³

¹*Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України,
вул. Генерала Наумова, 17,
03164 Київ, Україна*

²*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 60,
01033 Київ, Україна*

³*Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
просп. Перемоги, 37,
03056 Київ, Україна*

Розглянуто розв'язок електродинамічної задачі для визначення оптимальної конфігурації еванесцентного поля, яке утворюється поблизу шерсткої поверхні кварцу при освітленні з боку кварцу, що забезпечує ефективне фотохімічне полірування цієї поверхні до субнанометрового рівня шерсткості. Встановлено, що для профілю поверхні кварцу, який має форму трикутних виступів і западин, які періодично повторюються, оптимальні умови фотохімічного полірування досягаються, коли кут падіння світла дорівнює критичному, а висота виступів поверхні є незначною (до 20 нм). Також показано, за якими критеріями регулярний профіль у вигляді виступів і западин трикутної форми може бути використаний як еквівалентний за визначення оптимальних параметрів поля для випадкового профілю поверхні, що характеризується Гауссовою кореляційною функцією.

The solution of the electrodynamic task for defining the optimal configuration of the evanescent field formed near the rough quartz surface, when lighting from the quartz side that provides effective photochemical polishing of this surface up to a subnanometer level of roughness, is considered. It is found that, for a quartz surface profile in the form of triangular protrusions and troughs, which are periodically repeated, optimal conditions for photochemical polishing are achieved when the angle of light incidence is critical and the height of the surface protrusions is small (up

to 20 nm). It is also shown what the criteria are, at which a regular profile in the form of triangular protrusions and troughs can be used as equivalent in defining the optimal field parameters for a random surface profile characterized by the Gaussian correlation function.

Ключові слова: поверхневий плазмонний резонанс, розсіяння плоских електромагнетних хвиль, векторне Гельмгольцове рівняння, фотохімічне полірування, еванесцентне поле, цілковите внутрішнє відбивання.

Key words: surface plasmon resonance, scattering of plane electromagnetic waves, vector Helmholtz equation, photochemical polishing, evanescent field, total internal reflection.

(Отримано 15 квітня 2021 р.)

1. ВСТУП

Важливою характеристикою багатьох оптичних елементів є ступінь неоднорідності (шерсткості) їхньої поверхні. Відомий ряд методів, застосування яких зменшує шерсткість поверхні, як то: (а) хеміко-механічні способи полірування [1], (б) вакуумне йонно-променеове щавлення [2], (с) використання оптимального близького поля [3], що використовується для нанополірування, наприклад, кварцу. В загальному випадку така метода полягає у зануренні шерсткої поверхні кварцу в середовище, що містить молекулярний Хлор, та створенні над цією поверхнею еванесцентного поля, шляхом опромінення її світлом з певною потужністю. Як наслідок впливу ефекту вістря, еванесцентне поле поблизу поверхні буде неоднорідним через наявність на поверхні виступів, біля яких поле буде локалізуватися та мати підвищену напруженість порівняно з плоскими ділянками поверхні. В областях підвищеної напруженості поля за правильного вибору довжини хвилі та потужності випромінення відбувається фотодисоціація молекулярного Хлору з утворенням атомарного Хлору та його йонів, які, поляризуючись у зовнішньому полі, притягуються до виступів поверхні та взаємодіють із ними [4]. Це приводить до локального щавлення виступів поверхні кварцу, що зменшує її шерсткість. Зауважимо, що конфігурація та потужність еванесцентного поля біля поверхні кварцу можуть істотно відрізнятись в залежності від напрямку поширення випромінення та параметрів середовища над поверхнею кварцу. Це, відповідно, буде впливати на ефективність процесу нанополірування. На жаль, в роботі [3] не звернено увагу на кут, під яким світло падає на поверхню кварцу, що може впливати на параметри еванесцентного поля біля поверхні кварцу і, відповідно, на якість процесу щавлення. Тому це питання потребує додаткового уточнення.

В даній роботі, як альтернатива розглянутій у [3] методи, пропонується інший підхід, який полягає у створенні еванесцентного поля над поверхнею кварцу за допомогою використання ефекту цілковитого внутрішнього відбивання. В цьому випадку освітлення шерсткої поверхні кварцу відбувається з боку кварцу, і процедура фотохімічного субнанополірування поверхні полягає в наступному. Платівку (підкладку) з кварцу, що має нанометровий рівень шерсткості поверхні, розташовують на горизонтальній поверхні трикутної призми також із кварцу (рис. 1). Далі, їх розміщують у вакуумній камері, заповненій молекулярним Хлором, хемічної активності якого недостатньо щоб вступити в реакцію з кварцом за кімнатної температури.

За умови опромінення бокової грані призми лазерний промінь проходить крізь призму, потрапляє в платівку та частково відбивається від її верхньої поверхні. У випадку, коли процес відбивання відбувається під кутом, більшим ніж кут цілковитого внутрішнього відбивання, над верхньою поверхнею платівки утворюється еванесцентне поле, яке спричинене як ефектом вістря, так і явищем цілковитого внутрішнього відбивання, що істотно відрізняє даний підхід від варіанту, розглянутого в [3]. Це поле, яке різко спадає при віддаленні від платівки, сприяє фотодисоціації молекулярного Хлору, що знаходиться поблизу її поверхні. Як результат, в областях підвищеного еванесцентного поля, а саме, в областях виступів нанонеоднорідностей, виникають умови для утворення, зокрема, атомарного Хлору та його йонів. Вказані



Рис. 1. Загальна схема фотохімічного субнанополірування шерсткої поверхні кварцу, де k_{ev} і E_{ev} — хвильовий вектор і напруженість еванесцентного поля відповідно; θ_{in} — кут падіння лазерного випромінювання на верхню поверхню кварцової підкладки; θ_{cr} — критичний кут.¹

продукти, поляризуючись у зовнішньому електромагнетному полі, притягуються до поверхні платівки, яка також поляризується під дією вказаного поля. Як показано в [3], під дією електромагнетного випромінення взаємодія атомарного Хлору з поверхнею платівки кварцу має більш активний характер в області виступів неоднорідностей, що приводить до локального щавлення кварцу і, як наслідок, зменшує шерсткість поверхні зразка.

Для того, щоб здійснити субнанополірування шерсткою поверхні кварцу, необхідно, щоб області підвищеної напруженості еванесцентного поля, де можлива фотодисоціація Хлору, локалізувалися, насамперед, над виступами поверхні. Тоді, вочевидь, інтенсивність процесу фотодисоціації Хлору та, відповідно, субнанополірування шерсткою поверхні кварцу буде залежати від ступеня перевищення рівня напруженості еванесцентного поля над пороговим значенням, за якого має місце фотодисоціація, а отже, важливим параметром буде також контрастність електричного поля над виступами та западинами поверхні, за якої напруженість поля в області западин залишається нижче порогового значення і, відповідно, фотодисоціація Хлору там не відбувається. Отже, для визначення умов, які забезпечують таку конфігурацію електричного поля біля поверхні кварцу, виникає потреба провести електродинамічний розрахунок параметрів еванесцентного поля в близькій зоні нанонеоднорідностей поверхні кварцу, які, вочевидь, пов'язані з її параметрами шерсткості, а також з довжиною хвилі електромагнетного випромінення. З іншого боку, зробивши розрахунки поля на основі однієї реалізації профілю поверхні, яка описується випадковою функцією, неможливо одержати однозначні результати. Для одержання достовірних результатів з необхідною точністю потрібно виконати розрахунки для значної кількості таких реалізацій. Все це потребує значних обсягів розрахунків.

Таким чином, задачу субнанополірування шерсткою поверхні кварцу можна умовно розділити на декілька частин: (а) електродинамічний розрахунок параметрів еванесцентного поля в близькій зоні нанонеоднорідностей шерсткою поверхні кварцу; (б) квантово-хемічний розрахунок взаємодії продуктів фотодисоціації молекулярного Хлору з поверхнею кремнезему, який враховує вплив зовнішнього електромагнетного поля, а також взаємодії атомарного Хлору та його йонів з поверхнею кремнезему; (в) опис результатів натурального експерименту близькопольового полірування поверхні кварцу.

У випадку (а), який розглянуто в даній роботі, постає декілька задач, актуальних для розв'язку: (і) вибір форми профілю роздільної межі «кварц–вакуум» шляхом заміни випадкової функції профілю, що описується Гауссовим кореляційним розподілом,

періодичною функцією; (ii) розрахунок конфігурації електричної складової електромагнетного випромінення вздовж вибраної роздільчої межі, що забезпечує необхідні умови для ефективного щавлення кварцу в областях виступів поверхні кварцу та відсутність такого щавлення в областях западин; (iii) визначення умов, за яких вибрана форма поверхні зразка у порівнянні з випадковою формою поверхні забезпечує однакові характеристики поля випромінення поблизу поверхні.

Для виконання розрахунків було розроблено власне програмне забезпечення, що реалізує розв'язок системи Максвеллових рівнянь з використанням методи скінченних елементів.

2. РОЗРАХУНОК ПАРАМЕТРІВ ЕВАНЕСЦЕНТНОГО ПОЛЯ В БЛИЗЬКІЙ ЗОНІ НАНОНЕОДНОРІДНОСТЕЙ ПОВЕРХНІ КВАРЦУ З ПРОФІЛЕМ У ВИГЛЯДІ ВИСТУПІВ І ЗАПАДИН ТРИКУТНОЇ ФОРМИ, ЯКІ ПЕРІОДИЧНО ПОВТОРЮЮТЬСЯ

На рисунку 2 показано двовимірну область для розрахунку параметрів еванесцентного поля у близькій зоні нанонеоднорідностей поверхні кварцу, в якій роздільча межа «кварц-вакуум» має профіль у вигляді виступів і западин трикутної форми, які періодично повторюються. Таку форму профілю вибрано з наступних міркувань: (i) вважаємо, що в просторовому спектрі шерсткої поверхні кварцу відсутні наслідки особливостей попереднього оброблення (полірування) поверхні кварцу, тобто відсутнє домінування виступів або западин; (ii) трикутня форма виступів або запа-

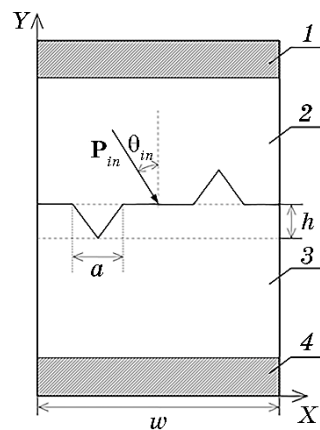


Рис. 2. Двовимірний область для розрахунку параметрів еванесцентного поля в близькій зоні нанонеоднорідностей шерсткої поверхні кварцу. Области 1, 2, 3 та 4 є, відповідно, область верхнього поглинального шару, шар кварцу, вакуум, область нижнього поглинального шару.²

дин є однією з найпростіших форм моделювання шерсткої поверхні, енергетичний просторовий спектер якої може бути добре наближений до спектру випадкової шерсткої поверхні, що має Гауссову кореляційну функцію; (iii) числове моделювання розподілу поля уздовж поверхні, що має форму регулярної функції (порівняно з випадковою формою), є простішим і ефективнішим, оскільки не потребує багаторазових моделювань для одержання статистично усереднених результатів.

Як параметри шерсткості поверхні, на рис. 2 позначено висоту h і ширину a виступу; западина має аналогічні параметри. Віддаль w — ширина розрахункової комірки. $\mathbf{P}_{in}, \theta_{in}$ — Пойнтингів вектор падної хвилі та кут, під яким падає дана хвиля. Праворуч і ліворуч розрахункову комірку обмежуємо вертикальними лініями, вздовж яких виконуються періодичні крайові умови. Об'ємний кварц в області 2 має коефіцієнт заломлення $n = 1,5168$. Втратами нехтуємо. Знизу та зверху розрахункової комірки (рис. 2) розташовуються абсолютно поглинальні шари [5, 6].

Заміна випадкового просторового сигналу періодичним із імпульсами заданої ширини уможливорює для спрощення досліджень ввести параметер шпаруватості даного періодичного сигналу $Q = w / 2a$. Для вказаного профілю шерсткої поверхні кварцу такі параметри, як висота h , ширина a та півперіод $T = w / 2$, можна безпосередньо пов'язати з середнім квадратичним відхилом висоти профілю δ за допомогою співвідношення

$$\delta = h \sqrt{\frac{a}{3T}} = \frac{h}{\sqrt{3Q}}. \quad (1)$$

В роботі [7] було показано, що є безпосередній зв'язок між енергетичним просторовим спектром шерсткої поверхні $|S(v)|^2$ та параметрами шерсткості цієї поверхні, а саме, середньоквадратичним відхилом поверхні δ та довжиною кореляції шерсткої поверхні σ . Якщо випадкова функція форми поверхні має кореляційну функцію з Гауссовим розподілом, то цей зв'язок в одновимірному випадку можна записати у вигляді

$$|S(v)|^2 = \sqrt{\pi} \delta^2 \sigma \exp(-\pi^2 \sigma^2 v^2), \quad (2)$$

де v — просторова частота профілю шерсткої поверхні. Зауважимо, що довжина кореляції σ шерсткої поверхні кварцу відповідає значенню аргументу кореляційної функції даної поверхні, за якого ця кореляційна функція зменшується в e разів. При цьому просторовий спектер енергії $|S(v)|^2$ сигналу, що відповідає формі трикутників і западин, які періодично повторюються, буде мати вигляд, наближений до Гауссової форми просторового спектру

випадкової шерсткої поверхні, якщо: (i) їхні довжини кореляції σ збігаються; (ii) висота трикутників h збігається з середньоквадратичним відхилом δ випадкової шерсткої поверхні. В такому випадку, із правильним вибором параметра Q даного профілю, маємо наступне. Контрастність K еванесцентного поля, яка описує форму шерсткої поверхні у вигляді виступів і западин трикутної форми, буде збігатися з контрастністю, яку одержано у випадку застосування випадкової форми шерсткої поверхні, просторовий спектр якої можна апроксимувати Гауссовою функцією.

Розподіл напруженості електричного поля \mathbf{E} в областях 2, 3 (рис. 2) розраховується на основі розв'язку однорідного векторного Гельмгольцового рівняння [8]:

$$\nabla \times (\boldsymbol{\mu}_r^{-1} \nabla \times \mathbf{E}_m) - k_0^2 \boldsymbol{\epsilon}_r \mathbf{E}_m = \mathbf{0}, \quad (3)$$

де $\boldsymbol{\epsilon}_r, \boldsymbol{\mu}_r$ — тензори другого порядку відносної комплексної діелектричної та магнетної проникностей; k_0 — хвильове число у вільному просторі; \mathbf{E}_m — комплексні амплітуди векторів електричного поля монохроматичної хвилі. Вважаємо, що середовища, які охоплює розрахункова комірка, не мають магнетних властивостей ($\boldsymbol{\mu}_r = \mathbf{1}$). Розв'язавши рівняння (3) можна також одержати просторовий розподіл комплексних амплітуд магнетного вектора монохроматичної хвилі в стаціонарному електромагнетному полі \mathbf{H}_m .

Для розв'язку рівняння (3) виберемо скінченно-елементний підхід, який складається з Гальоркінової методи та, власне, з методи скінченних елементів [9, 10]. Як векторні скінченні елементи використовувалися трикутники.

Як джерело світла використаємо пласку ТМ-хвилю, яка поляризована в площині падіння та розсіюється на роздільчій межі «кварц–вакуум». Її напрямок руху представимо за допомогою Пойнтингова вектора \mathbf{P} , що направлений під кутом θ_{in} відносно осі Y , причому на вказану роздільчу межу ТМ-хвиля падає з боку кварцу.

Враховуючи той факт, що напруженості електричного \mathbf{E} та магнетного \mathbf{H} полів можна записати у вигляді

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2} (\mathbf{E}_m e^{j\omega t} + \mathbf{E}_m^* e^{-j\omega t}), \quad \mathbf{H} = \frac{1}{2} (\mathbf{H}_m e^{j\omega t} + \mathbf{H}_m^* e^{-j\omega t}),$$

то Пойнтингів вектор можемо представити як

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_{av} + \mathbf{P}_{var}, \quad \mathbf{P}_{av} = \frac{1}{2} \text{Re}(\mathbf{E}_m \times \mathbf{H}_m^*), \quad \mathbf{P}_{var} = \frac{1}{2} \text{Re}(\mathbf{E}_m \times \mathbf{H}_m e^{j2\varphi(t)}), \quad (4)$$

де $\varphi(t) = \omega t$ — фаза падної хвилі, ω — циклічна частота, t — час,

E_m, E_m^*, H_m, H_m^* — комплексні амплітуди векторів E, H та їхніх комплексно-спряжених значень, P_{av} — постійна складова Пойнтингова вектора (активна потужність), P_{var} — змінна складова Пойнтингова вектора (реактивна потужність). Зауважимо, що співвідношення (4) уможливають однозначно описати хвильовий процес поширення енергії, яка розповсюджується в розрахунковій комірці.

Вважатимемо, що контрастність K еванесцентного поля між виступами та западинами уздовж роздільної межі «кварц–вакуум» (рис. 2) визначається виразом $K = |E_1 - E_2| / (E_1 + E_2)$, де E_1, E_2 — амплітуди еванесцентного поля в областях виступів і западин, розташування яких визначається по відношенню до середньої лінії згаданої межі.

3. АНАЛІЗА ОДЕРЖАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

Одним із способів перевірити правильність розрахунків числового моделю є розрахунок коефіцієнта відбиття R у випадку, коли, наприклад, між зразком з кварцу із пласкою поверхнею та вакуумом розмістити плівку золота товщиною d . Коефіцієнт відбиття для цього можна одержати зі співвідношення:

$$R = \left(\frac{E_{out}^{av}}{E_{in}^{av}} \right)^2, \quad (5)$$

де $E_{in}^{av}, E_{out}^{av}$ — середні значення комплексних амплітуд векторів напруженостей електричного поля уздовж нижньої горизонталь-

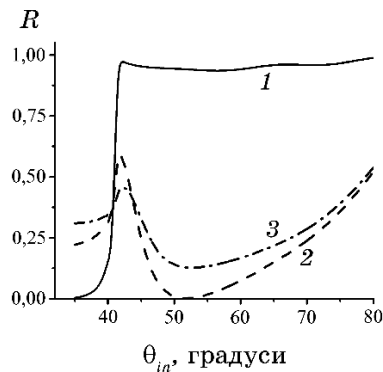


Рис. 3. Залежність коефіцієнта відбиття R від кута падіння θ_{in} світлової хвилі з довжиною $\lambda = 500$ нм, коли товщина шару гладкої поверхні золота має значення $d = 1$ нм (крива 1), $d = 30$ нм (крива 2), $d = 50$ нм (крива 3).³

ної лінії верхнього поглинального шару розрахункової комірки у випадку падної та відбитої хвиль відповідно. Оптичні константи n, η (n — показник заломлення, дійсна частина; η — показник заломлення, уявна частина) для золота було взято з роботи [11], звідки випливає, що в діапазоні довжин хвиль $\lambda \in 400\text{--}650$ нм дійсна частина діелектричної проникності $\varepsilon'(\lambda)$ має особливість: $\varepsilon'(\lambda) \leq 0$ ($\varepsilon'(\lambda) = n^2 - \eta^2$), тобто з розсіянням пласкої електромагнетної хвилі на зразку із золота (у вказаному діапазоні довжин хвиль) є умови для виникнення плазмонного резонансу на його поверхні. В такому випадку, в залежності від товщини плівки золота та довжини падної хвилі, маємо різні залежності коефіцієнта відбиття R від кута падіння θ_{in} , яких зображено на рис. 3.

За фіксованої товщини плівки, з підлаштуванням кута падіння променя θ_{in} , є можливість задовольнити умовам збудження поверхневих плазмонів-поляритонів (ППП) на роздільчій межі «кварц–золото–вакуум» (привести у відносну відповідність тангенційні компоненти хвильових векторів фотона та плазмона на пласкій поверхні плівки золота). Мінімум коефіцієнта відбиття R за незмінних інших параметрів відповідає згаданим умовам збудження ППП і, як наслідок, частковому перетворенню енергії лазерного променя в ППП. Занадто тонка плівка золота сприяє пришвидшеному затуханню ППП (посилене зворотнє перевипромінювання); занадто товста плівка золота також сприяє пришвидшеному затуханню ППП (підвищене поглинання в товщі плівки). Нульове значення коефіцієнта відбиття R відповідає оптимальним умовам збудження ППП. Одержані результати повністю узгоджуються з результатами у роботах [12, 13]. Можна припустити, що даний ефект буде мати місце також і у випадку, коли замість пласкої поверхні кварцу використати шерстку поверхню, покриту тонкою плівкою золота, товщина якої не змінюється вздовж поверхні, причому даний факт буде мати місце, коли $\lambda \gg \sigma$.

Розглянемо розподіл модуля напружености електричного поля уздовж роздільчої межі «кварц–вакуум», що має трикутній профіль з півперіодом $T = 125$ нм і висотою виступів поверхні кварцу $h = 25$ нм за різних значень кута падіння для довжини падної хвилі у вакуумі $\lambda = 500$ нм (рис. 4). Для цього виберемо параметер шпаруватости $Q = 4$, для якого довжина кореляції поверхні кварцової платівки складатиме $\sigma = 13,3$ нм. У випадку, коли $\theta_{in} = 42^\circ$, просторовий профіль (рис. 2) і розподіл поля (рис. 4, крива 3) в цілому будуть повторювати одне одного, а отже, фотодисоціація молекул Хлору буде здійснюватися в області виступів шерсткої поверхні кварцу, і щавлення кварцу буде здійснюватися переважно в областях виступів, а не западин. Освітлення зразка під іншими кутами, як показує порівняння просторового

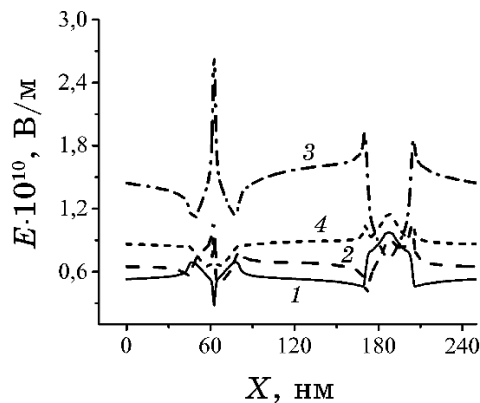


Рис. 4. Розподіл модуля напружености електричного поля уздовж роздільної межі «кварц–вакуум» із профілем у вигляді виступів і западин трикутної форми, які періодично повторюються, за різних значень кута падіння: $\theta_{in} = 0^\circ$ (крива 1), $\theta_{in} = 30^\circ$ (крива 2), $\theta_{in} = 42^\circ$ (крива 3), $\theta_{in} = 70^\circ$ (крива 4).⁴

профілю зразка з відповідними розподілами напружености електричного поля уздовж згаданої роздільної межі на рис. 4, є неприйнятним з точки зору нанополірування шерсткої поверхні кварцу, оскільки максимумами та мінімумами поля вже не будуть збігатися з максимумами та мінімумами профілю.

Отже, оптимальна конфігурація напружености електричного поля вздовж роздільної межі «кварц–вакуум» для здійснення ефективного щавлення саме виступів поверхні кварцу формуватиметься, якщо кут падіння світла дорівнюватиме критичному куту: $\theta_{in} = \theta_{cr} = 42^\circ$.

На рисунку 5 показано двовимірний розподіл амплітуди модуля напружености електричної складової електромагнетного поля (сіре тло) та потоків Пойнтингова вектора (стрілки) у близькій зоні роздільної межі «кварц–вакуум» для кута падіння світла $\theta_{in} = \theta_{cr} = 42^\circ$, що яскраво ілюструє факт наявности максимуму напружености поля саме над виступом поверхні кварцу.

Знаючи кут падіння променя, під дією якого необхідно виконувати нанолокальне щавлення кварцу, потрібно з'ясувати, в якому діапазоні параметра h доцільно виконувати нанополірування. Висота нерівностей поверхні має істотний вплив на формування еванесцентного поля.

На рисунку 6 показано розподіл напружености електричного поля уздовж роздільної межі «кварц–вакуум» за різних значень виступів поверхні кварцу h , коли кут падіння плоскої хвилі $\theta_{in} = 42^\circ$, період повторення профілю поверхні $T = 125$ нм і шпаруватість $Q = 4$.

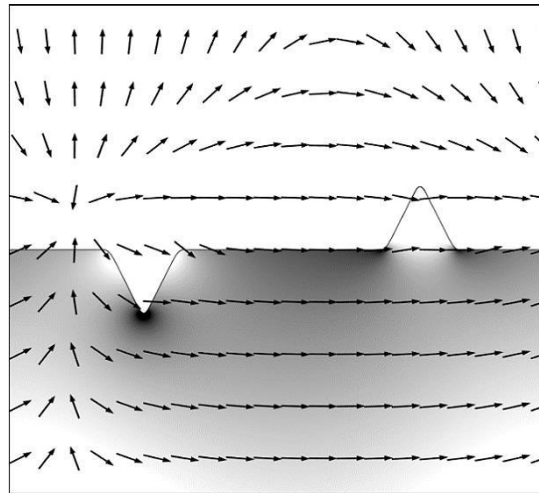


Рис. 5. Двовимірний розподіл амплітуди електричної складової електромагнетного поля (сіре тло) та потоків Пойнтингова вектора (стрілки) у близькій зоні роздільної межі «кварц–вакуум» для кута падіння світла $\theta_{in} = \theta_{cr} = 42^\circ$.⁵

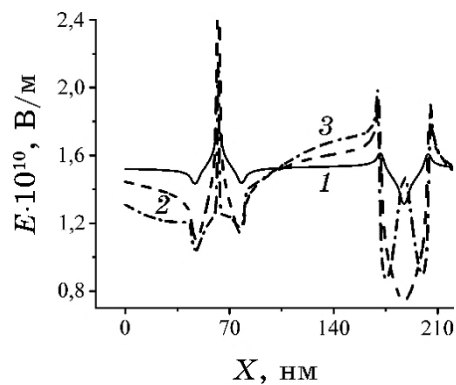


Рис. 6. Розподіл модуля напруженості електричного поля уздовж роздільної межі «кварц–вакуум» у вигляді виступів і западин трикутної форми, які періодично повторюються, за різних значень висоти виступів поверхні кварцу: $h = 3,5$ нм (крива 1), $h = 35$ нм (крива 2), $h = 105$ нм (крива 3).⁶

Згідно з рисунком 6, за різних значень параметра h положення максимумів і мінімумів модуля напруженості електричного поля відносно профілю поверхні кварцу не змінюється, проте зазнає істотних змін форма функції, що описує зміну напруженості поля за координатою. Так, із збільшенням висоти профілю напру-

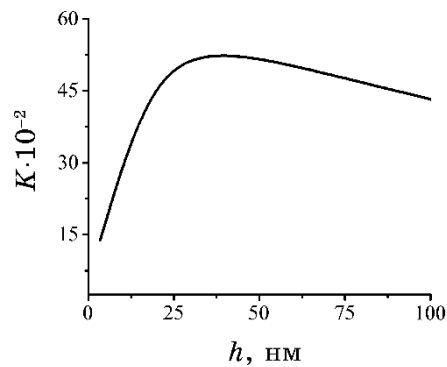


Рис. 7. Контрастність K еванесцентного поля на роздільчій межі «кварц–вакуум» у вигляді виступів і западин трикутньої форми, які періодично повторюються, в залежності від висоти виступів h .⁷

женість електричного поля концентрується ближче до верхівки виступу та по краях западини. В той же час на дні западини зміна напруженості поля уповільнюється. Це відповідно призводить до непропорційного щавлення виступів з висотою, а також областей навколо западин. В цьому випадку ефективність процесу щавлення буде понижуватися. Більш того, за доволі великих значень параметра h (див. криву 3 на рис. 6 для $h = 105$ нм) на дні западини замість мінімуму поля з'являється максимум, і це може призвести також і до можливості щавлення не тільки виступів, але і западин, що є неприйнятним.

Рисунок 7 уможлиблює визначити діапазон зміни висоти поверхні, за якого поле вздовж поверхні виступу буде розподілятися пропорційно висоті поверхні. Рисунок 7 показує, що в діапазоні зміни висоти профілю поверхні приблизно до 20 нм контрастність поля має майже лінійну залежність від h . У випадку, коли контраст поля змінюється лінійно з висотою профілю поверхні, амплітуда поля у западинах і над виступами також буде лінійно залежати від висоти. В такому разі зміна напруженості електричного поля вздовж профілю поверхні кварцу буде точно повторювати форму цього профілю. Лінійна зміна напруженості електричного поля з висотою виступу поверхні уможлиблює створити умови для ефективного щавлення усєї площі виступу, а не тільки його верхівки. Отже, для трикутного профілю кварцу з точки зору формування оптимального поля над його поверхнею фотохемічне щавлення цієї поверхні матиме максимальну ефективність, якщо висота профілю поверхні не перевищує 20 нм.

На рисунку 8 зображено розподіли модуля активної складової Пойнтингова вектора $P_{av} = |\mathbf{P}_{av}|$ та модуля Пойнтингова вектора $P = |\mathbf{P}|$ уздовж роздільчої межі «кварц–вакуум», одержані для рі-

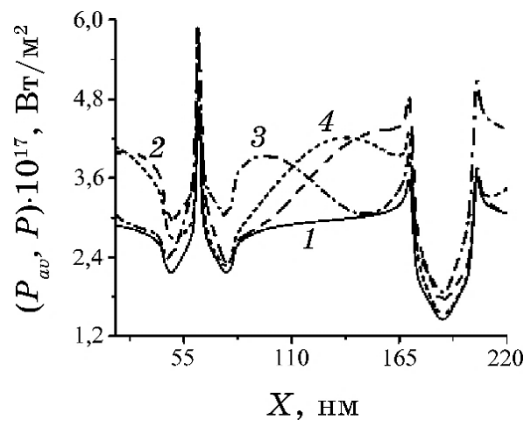


Рис. 8. Розподіли модуля активної складової P_{av} Пойнтинґова вектора (крива 1) та модуля Пойнтинґова вектора P уздовж роздільчої межі «кварц-вакуум» для різних фаз падної хвилі: $\varphi = 0$ (крива 2), $\varphi = \pi/4$ (крива 3), $\varphi = 3\pi/7$ (крива 4).⁸

зних фаз падної хвилі за довжини падної хвилі у вакуумі $\lambda = 500$ нм та кута падіння світла $\theta_{in} = 42^\circ$, коли півперіод повторення профілю поверхні $T = 125$ нм і шпаруватість $Q = 4$. Зауважимо, що розподіл активної складової Пойнтинґова вектора P_{av} уздовж роздільчої межі «кварц-вакуум», подібно розподілу модуля вектора E , при освітленні зразка під критичним кутом повторює форму просторового профілю. З іншого боку, враховуючи той факт, що Пойнтинґів вектор P складається з векторної суми векторів P_{av} та P_{var} , тобто залежить від фази φ , можемо стверджувати, що зі зміною фази падної хвилі її максимальне значення (гребінь вектора P) «дрейфує» уздовж роздільчої межі «кварц-вакуум», створюючи оптимальні умови для субнанополірування даної поверхні.

Одержаний раніше факт можливості наноцвплення згаданої поверхні потребує уточнення, оскільки необхідно виконувати локальне цвплення саме виступів, а не западин. Рисунок 9 дає змогу показати, що вказане наноцвплення більш ефективне на ділянках виступів, аніж западин. Порівняємо розподіли модуля активної складової Пойнтинґова вектора та модуля Пойнтинґова вектора у перпендикулярному напрямку до роздільчої межі «кварц-вакуум» на ділянках виступу та западини, яких показано на рис. 9, для випадку довжини падної хвилі у вакуумі $\lambda = 500$ нм і кута падіння $\theta_{in} = 42^\circ$, коли півперіод повторення профілю поверхні $T = 125$ нм і шпаруватість $Q = 4$, а висота виступів $h = 35$ нм. Таким чином, можна зробити висновок: ефективність наноцвплення (з точки зору значень вектора P на ділян-

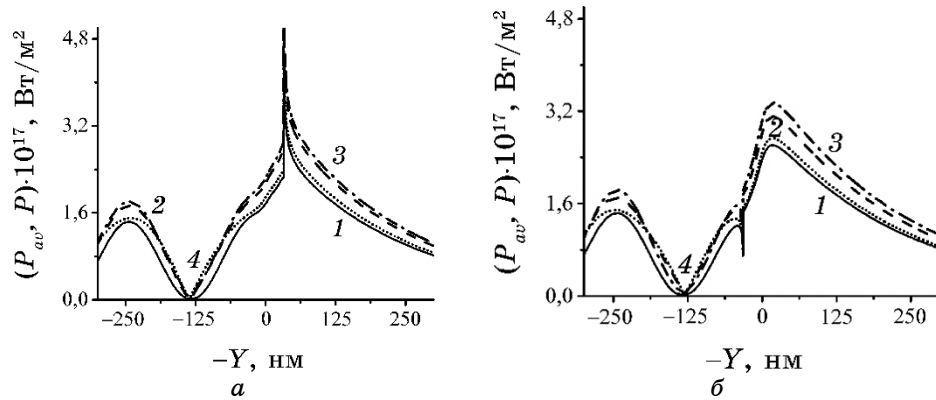


Рис. 9. Розподіл модуля активної складової P_{av} Пойнтинґова вектора (крива 1) і модуля Пойнтинґова вектора P у перпендикулярному напрямку до роздільної межі «кварц–вакуум» в залежності від фази падної хвилі: $\varphi = 0$ (крива 2), $\varphi = \pi/4$ (крива 3), $\varphi = 3\pi/7$ (крива 4). Перпендикулярний напрямок проходить крізь виступ (а) і западину (б).⁹

ках виступів по відношенню до ділянок западин шерсткої поверхні кварцу) більш вагома на ділянці виступів, аніж западин, за умови, що кут падіння дорівнює критичному куту.

Розглядаючи рисунки 8 і 9, можемо стверджувати, що за умови цілковитого внутрішнього відбивання перенесення енергії відбувається переважно уздовж горизонтальної координати (спостерігаємо біжучі хвилі), уздовж вертикальної координати практично відсутнє перенесення енергії (спостерігаємо стоячі хвилі), а відбита хвиля частково заходить у вакуум, згасаючи експоненційно з віддаленням від роздільної межі.

З точки зору ефективності здійснення наношавлення шерсткої поверхні кварцу важливою характеристикою є контрастність поля на згаданій поверхні, що визначається максимальним і мінімальним значеннями амплітуди поля в областях виступів і западин відповідно. На рисунку 10, а показано графік контрастності K еванесцентного поля на роздільній межі «кварц–вакуум» в залежності від довжини кореляції σ поверхні кварцової платівки за умови, коли кут падіння $\theta_{in} = 42^\circ$, висота трикутних виступів $h = 1$ нм і шпаруватість $Q = 4$, для довжин падної хвилі $\lambda = 400$ нм (крива 1), $\lambda = 500$ нм (крива 2) та $\lambda = 600$ нм (крива 3). Зауважимо, що зі збільшенням довжини кореляції контрастність падає, оскільки в цьому випадку поверхня кварцу стає більш пласкою, коливання контрастності практично відсутні. В цілому, криві 1–3 збігаються, тобто контрастність практично не залежить від довжини падної хвилі за умови, що середньоквадратичний відхил δ є незначним. На рисунку 10, б показано графік контрастності K

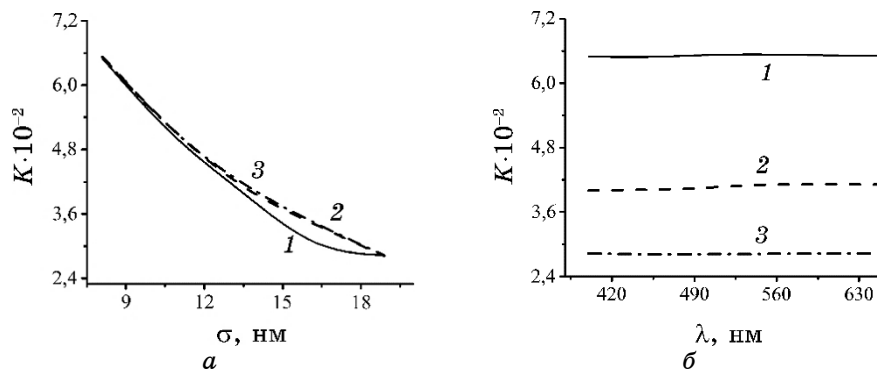


Рис. 10. Контрастність K еванесцентного поля, що утворюється для кута падіння плоскої електромагнетної хвилі $\theta_{in} = 42^\circ$ на роздільчій межі «кварц–вакуум»: в залежності від довжини кореляції σ поверхні кварцової платівки для довжин падної хвилі $\lambda = 400$ нм (крива 1), $\lambda = 500$ нм (крива 2) та $\lambda = 600$ нм (крива 3) (а); в залежності від довжини падної хвилі λ за умови, що кореляційна довжина поверхні кварцової платівки $\sigma = 8,1$ нм (крива 1), $\sigma = 13,5$ нм (крива 2) та $\sigma = 18,9$ нм (крива 3) (б).¹⁰

еванесцентного поля на роздільчій межі «кварц–вакуум» в залежності від довжини падної хвилі λ за умови, коли кут падіння $\theta_{in} = 42^\circ$, висота трикутних виступів $h = 1$ нм і шпаруватість $Q = 4$, для довжин кореляції поверхні кварцової платівки $\sigma = 8,1$ нм (крива 1), $\sigma = 13,5$ нм (крива 2) та $\sigma = 18,9$ нм (крива 3). Криві 1–3 практично не залежать від довжини падної хвилі за умови, що висота виступів поверхні h є незначною. Це підтверджує висновок, одержаний при розгляді рис. 10, а: контрастність практично не залежить від довжини падної хвилі.

Наступним кроком є знаходження можливості заміни випадкового профілю поверхні кварцу [14] регулярним профілем з трикутною формою виступів і западин для визначення оптимальних параметрів еванесцентного поля, що забезпечать ефективне щавлення поверхні кварцу. Для цього потрібно, щоб обраний регулярний профіль поверхні кварцу був еквівалентним випадковому профілю із заданими параметрами за певним критерієм. Одним з таких критеріїв може виступати контрастність еванесцентного поля. При цьому, як параметер трикутного профілю поверхні, який уможливить узгодити контрастність еванесцентного поля для регулярного та випадкового профілів, може бути вибраною шпаруватість Q . У відповідності з (1) параметер Q можна змінювати, змінюючи висоту виступу h при сталому значенні середньоквадратичного відхилу δ або змінюючи середньоквадратичний відхил δ при сталому значенні висоти виступу h .

На рисунку 11 зображено графік контрастности K еванесцент-

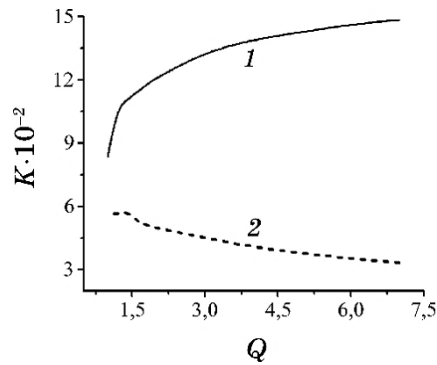


Рис. 11. Контрастність K еванесцентного поля на роздільчій межі «кварц–вакуум» у вигляді виступів і западин трикутньої форми, які періодично повторюються, в залежності від шпаруватості Q для випадків, коли сталим є середньоквадратичний відхил, що дорівнює $\delta = 1$ нм, (крива 1) або сталою є висота виступу (западини), що дорівнює $h = 1$ нм (крива 2).¹¹

ного поля на роздільчій межі «кварц–вакуум» у формі виступів і западин трикутньої форми, які періодично повторюються, в залежності від шпаруватості Q для довжини падної хвилі у вакуумі $\lambda = 500$ нм і кута падіння $\theta_{in} = 42^\circ$, для випадків, коли сталим є середньоквадратичний відхил висоти профілю $\delta = 1$ нм (крива 1) або сталою є висота виступу (западини) трикутньої форми $h = 1$ нм (крива 2). В першому випадку (крива 1) із зменшенням параметра Q буде зменшуватися висота виступів (западин) $h = \delta\sqrt{3Q}$, а також період повторення T за незмінної ширини a виступів (западин). Із зменшенням висоти виступів поверхня стає пласкішою, а контрастність буде зменшуватися. У другому випадку (крива 2) із збільшенням параметра Q буде зменшуватися середньоквадратичний відхил $\delta = h / \sqrt{3Q}$, а також збільшуватися період повторення T за незмінної ширини a виступів (западин). Таким чином, поверхня також буде ставати пласкішою, і, як наслідок, контрастність буде зменшуватися. Використання кривих на рис. 11 уможливило підібрати параметри регулярного профілю з трикутньою формою виступів і западин так, щоб досягти збігу контрастності еванесцентного поля для випадку випадкового профілю поверхні з Гауссовим розподілом кореляційної функції.

На рисунку 12 показано графіки залежності контрастності K еванесцентного поля на роздільчій межі «кварц–вакуум» в залежності від довжини кореляції σ поверхні кварцу за умови, що довжина падної хвилі у вакуумі $\lambda = 500$ нм, кут падіння якої $\theta_{in} = 42^\circ$. Крива 1 на цьому рисунку відповідає залежності, яку одержано шляхом усереднення контрастності за ансамблем реа-

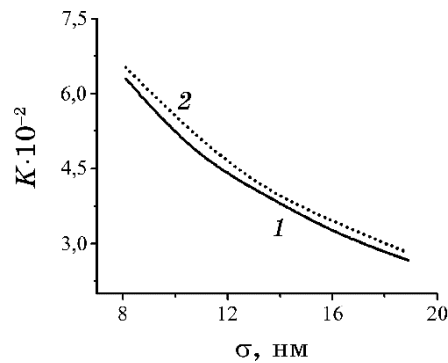


Рис. 12. Контрастність K еванесцентного поля на роздільчій межі «кварц–вакуум» в залежності від довжини кореляції σ поверхні кварцової платівки, профіль якої описується Гауссовою просторовою кореляційною функцією (крива 1) і має форму трикутніх виступів і западин (крива 2), відповідно, з параметром $Q = 4$.¹²

лізацій випадкового профілю поверхні кварцової платівки, що описуються Гауссовою кореляційною функцією з параметром $\delta = 1$ нм. Крива 2 відповідає залежності, яку одержано для випадку регулярного профілю, що має форму трикутніх виступів і западин, висота яких $h = 1$ нм. Дані криві одержано для випадку, коли параметр $Q = 4$; вони показують збіг у межах 5% -похибки. Тобто надалі є можливість використовувати детерміновану періодичну функцію для опису роздільчої межі «кварц–вакуум» замість випадкової функції, але тільки у випадку, коли в якості інтегрального параметра близького поля роздільчої межі «кварц–вакуум» використовується контрастність K еванесцентного поля.

4. ВИСНОВКИ

Для розрахунку параметрів еванесцентного поля у близькій зоні нанонеоднорідностей шерсткої поверхні кварцу було використано модель з профілем у вигляді виступів і западин трикутньої форми, що періодично повторюються. Показано, що, коли кут падіння променя дорівнює критичному куту та коли середньоквадратичний відхил δ шерсткості є незначним ($\delta < 10$ нм): (а) профіль напруженості електричного поля уздовж роздільчої межі «кварц–вакуум» повторює форму просторового профілю уздовж згаданої роздільчої межі; (б) в залежності від фази падної хвилі її гребінь змінює своє положення уздовж роздільчої межі; (в) величина даного гребня в області виступів має значно більші значення, ніж в області западин, створюючи оптимальні умови для субнанополірування даної поверхні; (г) відбита хвиля частково захо-

дять в об'єм розчину, затухаючи по експоненті з віддаленням від роздільчої межі; (∂) зі збільшенням довжини кореляції шерсткої поверхні кварцу контрастність поля уздовж згаданої поверхні зменшується, причому вона практично не залежить від довжини падної хвилі.

В результаті аналізу поширення світлової хвилі, яка падає на поверхню кварцової платівки (з боку кварцу) у вигляді виступів і западин трикутньої форми, одержано зв'язок контрастності поля, що утворюється падною хвилею, з параметрами вказаної шерсткої поверхні. Це дає розуміння можливостей нанолокального щавлення шерсткої поверхні кварцу із заданою формою профілю.

Встановлено, що користуватися згаданим профілем для оптимізації умов полірування шерсткої поверхні кварцу замість профілю, який описується Гауссовою просторовою кореляційною функцією, можливо, коли, наприклад, контрастності даних поверхонь збігаються, а саме: (*i*) коли середньоквадратичний відхил профілю, що має Гауссову просторову кореляційну функцію, вибирається як висота трикутників (западин) вибраного профілю; (*ii*) довжина кореляції випадкового профілю відповідає довжині кореляції вибраного профілю; (*iii*) при належному виборі шпаруватості вибраного профілю (в розглянутому випадку найліпше підходить параметер $Q = 4$). Розрахунки показують, що в такому випадку контрастності даних профілів збігаються. Це істотно скорочує обсяг розрахунків. Зауважимо, що в розглянутому випадку даний підхід має місце тільки у випадку, коли в якості інтегрального параметра близького поля роздільчої межі «кварц-вакуум» використовується контрастність K еванесцентного поля. В іншому випадку виникає необхідність повторити запропоновану процедуру для іншого обраного параметра.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. I. Ali, S. R. Roy, and G. Shinn, *Solid State Technology*, **37**, No. 10: 63 (1994).
2. L. F. Johnson and K. A. Ingersoll, *Appl. Opt.*, **22**: 1165 (1983); <https://doi.org/10.1364/AO.22.001165>
3. W. Nomura, T. Yatsui, and M. Ohtsu, *Progress in Nano-Electro-Optics VII. Springer Series in Optical Sciences*, **155**: 113 (2010); https://doi.org/10.1007/978-3-642-03951-5_4
4. T. Yatsui et al., *phys. status solidi (a)*, **211**, No. 10: 2339 (2014); <https://doi.org/10.1002/pssa.201431161>
5. W. C. Chew and W. C. Weedon, *Microwave Opt. Tech. Lett.*, **7**: 599 (1994); <https://doi.org/10.1002/mop.4650071304>
6. Z. S. Sacks et al., *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, **12**, No. 43: 1460 (1995); <https://doi.org/10.1109/8.477075>
7. H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Grat-*

- ings (Berlin: Springer: 1988); <https://doi.org/10.1007/BFb0048317>
8. M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics* (New York: Pergamon: 1999).
 9. J. Jin, *The Finite Element Method in Electromagnetics* (New York: Wiley: 2002).
 10. J. L. Volakis, A. Chatterjee, and L. C. Kempel, *Finite Element Method for Electromagnetics* (New York: Wiley-IEEE Press: 1998); <https://doi.org/10.1109/9780470544655>
 11. P. W. Johnson and R. W. Christy, *Phys. Rev. B*, **6**, No. 12: 4370 (1972); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.6.4370>
 12. L. Novotny and B. Hecht, *Osnovy Nanooptiki* [Principles of Nano-Optics] (Moscow: Fizmatlit: 2011) (Russian translation).
 13. M. Quinten, *Optical Properties of Nanoparticle Systems: Mie and Beyond* (Weinheim: Wiley-VCH Verlag&Co. KGaA: 2011).
 14. V. I. Grygoruk, V. I. Kanevskii, and S. O. Koliienov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 1: 105 (2020) (in Ukrainian); [doi:10.15407/mfint.42.01.0105](https://doi.org/10.15407/mfint.42.01.0105)

¹*Chuiko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
17, General Naumov Str.,
UA-03164 Kyiv, Ukraine*

²*Taras Shevchenko National University of Kyiv,
60, Volodymyrska Str.,
UA-01033 Kyiv, Ukraine*

³*National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',
37, Peremohy Prosp.,
UA-03056 Kyiv, Ukraine*

¹ **Fig. 1.** The general scheme of photochemical subnanopolishing of the rough surface of quartz, where \mathbf{k}_{ev} and \mathbf{E}_{ev} are the wave vector and the strength vector of the evanescent field, respectively, θ_{in} is the incident angle of laser radiation on the upper surface of the quartz substrate, θ_{cr} is the critical angle.

² **Fig. 2.** 2D cell used to calculate evanescent field parameters in the near-field region of the nanoirregularities of the quartz rough surface. Regions 1, 2, 3 and 4 are the region of the upper absorbing layer, the quartz layer, the vacuum, the region of the lower absorbing layer, respectively.

³ **Fig. 3.** Dependences of the reflection coefficient on the incidence angle θ_{in} of the light wave with $\lambda = 500$ nm when the thicknesses of the gold film are $d = 1$ nm (curve 1), $d = 20$ nm (curve 2), $d = 30$ nm (curve 3), $d = 50$ nm (curve 4).

⁴ **Fig. 4.** The distribution of electric-field strength module along the 'quartz-vacuum' interface with a profile in the form of protrusions and troughs of a triangular shape, which are periodically repeated, for the different incidence angles: $\theta_{in} = 0^\circ$ (curve 1), $\theta_{in} = 30^\circ$ (curve 2), $\theta_{in} = 42^\circ$ (curve 3), $\theta_{in} = 70^\circ$ (curve 4).

⁵ **Fig. 5.** Two-dimensional distribution of the amplitude of the electric component of the electromagnetic field (grey background) and the Poynting vector flows (arrows) in the near zone of the 'quartz-vacuum' interface at a light-incidence angle $\theta_{in} = \theta_{cr} = 42^\circ$.

⁶ **Fig. 6.** The distribution of the electric-field strength module along the 'quartz-vacuum' interface with a profile in the form of protrusions and troughs of a triangular shape, which are periodically repeated, for the different values of the quartz-surface protrusions' height: $h = 3.5$ nm (curve 1); $h = 35$ nm (curve 2); $h = 105$ nm (curve 3).

⁷ **Fig. 7.** The contrast K of the evanescent field at the 'quartz-vacuum' interface with a profile in the form of protrusions and troughs of a triangular shape, which are periodically repeated, depending on the protrusions' height h .

⁸ **Fig. 8.** The distribution of the module of active component \mathbf{P}_{av} of the Poynting vector (curve 1) and the module of Poynting vector \mathbf{P} along the 'quartz-vacuum' interface depending on the incident-wave phase $\varphi = 0$ (curve 2), $\varphi = \pi/4$ (curve 3) and $\varphi = 3\pi/7$ (curve 4).

⁹ **Fig. 9.** The distribution of the module of active component \mathbf{P}_{av} of the Poynting vector (curve 1) and the module of the Poynting vector \mathbf{P} in the perpendicular direction to the ‘quartz–vacuum’ interface depending on the incident-wave phase $\varphi = 0$ (curve 2), $\varphi = \pi/4$ (curve 3) and $\varphi = 3\pi/7$ (curve 4). The perpendicular direction passes through the protrusion (a) and through the trough (б).

¹⁰ **Fig. 10.** The contrast K of the evanescent field formed when the plane electromagnetic wave-incidence angle $\theta_m = 42^\circ$ at the ‘quartz–vacuum’ interface: depending on the length of the surface correlation σ of the quartz plate (a) for the incident wavelengths $\lambda = 400$ nm (curve 1), $\lambda = 500$ nm (curve 2) and $\lambda = 600$ nm (curve 3); depending on the incident wavelength λ (б) for the correlation lengths of the quartz rough surface $\sigma = 8.1$ nm (curve 1), $\sigma = 13.5$ nm (curve 2) and $\sigma = 18.9$ nm (curve 3).

¹¹ **Fig. 11.** The contrast K of the evanescent field at the ‘quartz–vacuum’ interface in the form of triangular protrusions and troughs, which are periodically repeated, depending on the filling factor for cases when the standard deviation is constant and equal to $\delta = 1$ nm (curve 1) or the height of the protrusion (trough) is constant and equal to $h = 1$ nm (curve 2).

¹² **Fig. 12.** The contrast K of the evanescent field at the ‘quartz–vacuum’ interface, depending on the correlation length of the quartz plate surface with the profile, which is described by a Gaussian spatial correlation function (curve 1) and which has the shape of triangular protrusions and troughs (curve 2), respectively, with the parameter $Q = 4$.