

АНОТАЦІЯ

Ямпольський А.Л. Поляриметрична діагностика неоднорідних шаруватих середовищ з різною оптичною провідністю. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії у галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія». – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 2021.

Удосконалено та модернізовано апаратну та програмну складові гоніополяриметричного комплексу. Його автоматизація включає в себе впровадження системи машинного зору для визначення кутів, оснащення установки механічними приводами та уніфікованими модулями позиціонування оптичних поляризаційних елементів, розробку чутливого фотоприймального модуля з широким динамічним діапазоном, а також створення програмного забезпечення для функціонування комплексу як єдиного цілого. Відпрацьовано методики вимірювання кутових розподілів поляризаційних параметрів оптичного випромінювання, що дає змогу визначати вектори Стокса та матриці Мюллера оптичних об'єктів шляхом розв'язання перевизначеної системи лінійних рівнянь. Розглянуто питання оптимізації відповідних алгоритмів. Аналіз Мюллерівських матриць здійснюється поетапно: спочатку відділяється деполаризуюча складова, а далі, спираючись на теорему еквівалентності Джонса в узагальненому вигляді, проводиться розклад недеполаризуючої складової на компоненти, що відповідають за амплітудну та фазову анізотропію для лінійно та циркулярно поляризованих хвиль. Окремо налагоджено методику вимірювання кривих порушеного повного внутрішнього відбивання.

Проведено поляриметричну діагностику неоднорідних поверхневих шарів діелектричних середовищ на прикладі оптичних стекел. Такі

середовища мають порівняно низьку, але все ж відмінну від нуля оптичну провідність ($\sigma \sim 10^7 \text{ c}^{-1}$ для безбарвних, і до $\sim 10^{11} \text{ c}^{-1}$ для кольорових стекол). Враховано реальну будову шліфованих і полірованих поверхонь та способи її контролю. Технологічна обробка призводить до модифікації структури поверхневого шару, який стає тріщинуватим, деформованим і напруженим, а його характеристики – відмінними від глибинних. Продемонстровано вплив порушеного підповерхневого шару на еліпсометричні параметри зразків і показано, що модель напівнескінченного середовища не є цілком точною в даному випадку. Натомість, приповерхнева область була представлена у вигляді послідовності великої кількості елементарних шарів, функціонально пов'язаних один з одним за значеннями оптичних параметрів, а до цієї послідовності було застосовано матричний метод розрахунку проходження світла багат шаровими системами, що дало змогу проаналізувати ряд фізичних моделей оптичного профілю середовища. Серед цих моделей було ефективно напівнескінченне середовище, однорідний шар, а також лінійний, експоненційний та подвійний експоненційний оптичні профілі. І хоча для детальної інформації про морфологічну будову порушеного шару необхідно застосовувати додаткові експериментальні методики, перевагою поляриметричного підходу є реєстрація оптичного відгуку системи. Порушений приповерхневий шар представлено також як ефективно середовище з застосуванням підходу Бруггемана і одержано параметри неоднорідності для зразків стекол різного сорту. Вперше розглянуто потенційну можливість прояву хвилеводних властивостей в поверхневому шарі. Встановлено наявність деяких анізотропних властивостей у цього шару.

Досліджено оптичні властивості надтонких металевих плівок, отриманих методом магнетронного розпорошення, на прикладі золота. У металах час релаксації збурень густини заряду на кілька порядків менший за період коливань світлової хвилі, а оптична провідність становить $\sigma \sim 10^{14} \text{ c}^{-1}$ у видимій області, що зумовлює їхню високу відбивальну здатність. Морфологію поверхонь одержаних зразків було безпосередньо

проконтрольовано методом атомно-силової мікроскопії. Серію зразків було виготовлено таким чином, щоб можна було дослідити перехід надтонких плівок через поріг перколяції. Проаналізовано поляризаційні характеристики та деполаризуючу дію зразків в залежності від морфології острівцевих плівок. Показано перехід еліпсометричних характеристик від типових для середовищ з низькою оптичною провідністю (діелектриків) до притаманних металам, котрі мають високу оптичну провідність. Продемонстровано зв'язок деполаризації з кількістю острівців (неоднорідностей) на одиниці площі поверхні та з явищем розсіяння світла на неоднорідностях з розмірами, меншими за довжину хвилі. Товщину та характер структури відповідних плівок було додатково проконтрольовано шляхом фотометрії та вимірювання питомого опору. Окрім вимірювання параметрів Стокса, проведено вимірювання матриць Мюллера зразків за різними методиками та одержано значення їх елементів з відповідною точністю. Показано кореляцію елементів матриці Мюллера та анізотропних властивостей зразків з кількістю напиленого металу, що утворює надтонку плівку.

Поляриметричні вимірювання застосовані для аналізу будови шарів поруватого кремнію. Кристалічний напівпровідник характеризується оптичною провідністю $\sigma \sim 10^{13} \text{ c}^{-1}$, а наявність пор знижує її величину. Вкрай сильний вплив на оптичну провідність має нестабільність поруватого кремнію внаслідок його окиснення. Розглянуто ряд моделей будови неоднорідного поруватого шару, включаючи окислену його частину та область, заповнену продуктами електрохімічних реакцій. Для пошуку значень параметрів моделей, що забезпечують найкраще їх узгодження з експериментальними даними, залучено чисельний метод диференційної еволюції. Вперше показано, що верхній шар поруватого кремнію має неоднорідний по глибині профіль показника заломлення, тоді як наступний шар під ним є однорідним за глибиною. Продемонстровано, що оптичні властивості цього глибинного шару не залежать від типу розчинника, що входить до складу травильного

електроліту. За результатами дослідження встановлено, що верхівка поруватого кремнію завтовшки у ~ 20 нм окислена повністю, наступні ~ 130 нм окислені частково, а далі на дні пор можуть міститися продукти реакцій. Показано, що, незважаючи на неоднорідну структуру поруватого кремнію, величина деполаризації ним світла видимого діапазону є досить помірною ($\sim 0,12$). На форму залежностей ступеня поляризації відбитого світла може впливати те, які саме області поруватої структури беруть участь у розсіянні світла при його падінні під різними кутами. Для додаткової верифікації результатів моделювання було зроблено крок, що полягає у співставленні розрахованого за спектром відбивання та спостережуваного забарвлення зразка за допомогою колориметричних методів.

Виконано тестування та моделювання складних систем, елементи яких мають різну оптичну провідність, на прикладі шаруватих метало-діелектричних гетероструктур на основі золота, срібла та міді як хімічних сенсорів, що функціонують завдяки ефекту поверхневого плазмонного резонансу. Для збудження поверхневих хвиль в тонких плівках застосовано оптичну схему Кречмана порушеного повного внутрішнього відбивання. Для теоретичного розрахунку резонансних кривих та впливу на їхню форму вибору конкретних матеріалів було виконано чисельне моделювання оптичних поляризаційних властивостей багат шарових структур із застосуванням матричного методу. Продемонстровано відсутність одночасного узгодження еліпсометричних параметрів ψ та Δ таких гетероструктур, одержаних згідно теоретичної моделі та експерименту, імовірною причиною чого є розсіяння світла внаслідок їхньої неоднорідності. Проаналізовано ефективність функціонування таких сенсорів в залежності від їхньої будови. Показано, що вплив захисного та функціонального графенового шару на відгук сенсорів практично відсутній.

Проведено вивчення структури та оптичних поляризаційних властивостей співполімеру полівініліденфториду з трифторетиленом P(VDF-

TrFE). При охолодженні розплаву такі полімери зазвичай кристалізуються в неполярну α -фазу, тоді як основний інтерес при формуванні плівок з п'єзо- чи сегнетоелектричними властивостями становить саме β -фаза. Такі матеріали мають доменну структуру, що може динамічно змінюватись при зовнішній поляризації, отож, їхня оптична провідність, в загальному випадку, має тензорний характер. Відпрацьовано методику одержання полімерних плівок методом спіноутінгу, підібрано оптимальну концентрацію полімеру в розчиннику DMA. Методом оптичної мікроскопії з'ясовано, що концентрація напряму впливає на структуру одержуваних плівок – в них можуть бути острівцеві або бульбашкові неоднорідності з характерними розмірами 10...100 нм. Фазовий склад полімеру модифіковано шляхом відпалювання за температури 140 °С. При цьому гладенькі округлі обриси нерівностей їх поверхні перетворюються на характерну нитчасту структуру. Продемонстровано вплив відпалу полімерних P(VDF-TrFE) плівок на їхні оптичні поляризаційні характеристики. Протестовано сегнетоелектричні властивості P(VDF-TrFE) та підтверджено наявність у цих полімерів електрооптичних властивостей. Вперше показано вплив прикладеного до плівки електричного поля на ступінь поляризації світла, що провзаємодіяло з цією плівкою.

Ключові слова: поляриметрія, вектор Стокса, матриця Мюллера, неоднорідне середовище, оптичний профіль, скло, поверхневий шар, острівцева плівка, окислений шар, поруватий кремній, поверхневий плазмонний резонанс, тонка плівка, біосенсор, багатошарова система, сегнетоелектричний полімер.

SUMMARY

Yampolskiy A.L. Polarimetric diagnostics of inhomogeneous layered media with different optical conductivity. – Qualifying scientific work as a manuscript.

Thesis for a Doctor of Philosophy Degree in the field of knowledge 10 “Natural Sciences” in specialty 104 “Physics and Astronomy”. – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, 2021.

The hardware and software components of the goniopolarimetric complex have been improved and modernized. Its automation includes the introduction of a machine vision system for determining angles, equipping the installation with mechanical drives and unified positioning modules for optical polarization elements, development of a high-sensitivity photodetector module with a wide dynamic range, and software for the complex functioning as a whole. Techniques for measuring the angular distributions of the polarization parameters of optical radiation have been developed, which makes it possible to determine Stokes vectors and Mueller matrices of optical objects. In general, this is done by solving an overdefined linear equations system. The question of corresponding algorithms optimization is considered. The analysis of Mueller matrices is carried out step by step: first the depolarizing component is separated, and then, based on Jones's equivalence theorem in generalized form, the nondepolarizing component is decomposed into matrices responsible for amplitude and phase anisotropy for linearly and circularly polarized waves. A method of measuring attenuated total internal reflection curves is established separately.

Polarimetric diagnostics of inhomogeneous surface layers of dielectric media on the example of optical glasses is carried out. Such media have a relatively low, but still non-zero optical conductivity ($\sigma \sim 10^7 \text{ s}^{-1}$ for clear, and up to $\sim 10^{11} \text{ s}^{-1}$ for colored glass). The real structure of polished surfaces and methods of its control are taken into account. Technological processing leads to modification of the surface

layer structure, which becomes fractured, deformed and stressed, and its characteristics are different from the deep ones. The near-surface region was represented as a sequence of a large number of elementary layers, functionally related to each other by the values of optical parameters, and a matrix method of calculating light transmission by multilayer systems was applied to this sequence, which allowed analyzing a number of physical models. These models included an efficient semi-infinite medium, a homogeneous layer, and linear, exponential, and double exponential optical profiles. And although for detailed information on the morphological structure of the disturbed layer it is necessary to apply additional experimental techniques, the advantage of the polarimetric approach is direct system's optical response registration. The disturbed near-surface layer is also presented as an effective medium using the Bruggeman approach and the inhomogeneity parameters for glass samples of some different sorts are obtained. For the first time, the potential for the waveguide properties manifestation in the surface layer was considered. The presence of some anisotropic properties in this layer has been established.

Optical properties of ultrathin metal films obtained by magnetron sputtering have been studied on the example of gold. In metals, the relaxation time of charge density perturbations is several orders of magnitude shorter than the period of light wave oscillations, and the optical conductivity $\sim 10^{14} \text{ s}^{-1}$ in the visible, which determines their high reflectivity. The morphology of the surfaces of the obtained samples was directly controlled by atomic force microscopy. A series of samples was fabricated in such a way that it was possible to investigate the ultrathin films transition through the percolation threshold. Polarization characteristics and depolarizing effect of the samples depending on the islet films morphology were analyzed. The ellipsometric characteristics transformation from typical for media with low optical conductivity (dielectrics) to inherent metals with high optical conductivity is shown. The connection of depolarization with the number of islands (inhomogeneities) per unit surface area and with the light scattering phenomenon on

inhomogeneities with dimensions smaller than the wavelength has been demonstrated. The thickness and structure of the respective films were additionally controlled by photometry and resistivity measurement. In addition to measuring the Stokes parameters, the Mueller matrices of the samples were measured by two different methods and the values of their elements were obtained with appropriate accuracy. The correlation of the Mueller matrix elements and the anisotropic properties of the samples with the amount of sprayed metal forming an ultrathin film is shown.

Polarimetric measurements are employed to analyze the structure of porous silicon layers. The crystalline semiconductor is characterized by an optical conductivity $\sigma \sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$, and the presence of pores reduces its value. The instability of porous silicon due to its oxidation has an extremely strong effect on the optical conductivity. A number of models of an inhomogeneous porous layer structure are considered, including its oxidized part and the region filled with the electrochemical reactions products. To find the values of the models parameters that provide the best agreement with the experimental data, the differential evolution numerical method is involved. It was shown for the first time that the upper layer of porous silicon has a depth-inhomogeneous refractive index profile, while the next layer below it is uniform in depth. It is shown that the optical properties of this deep layer do not depend on the solvent used the etching electrolyte preparing. According to the study results, it is established, that the tip of porous silicon with a thickness of $\sim 20 \text{ nm}$ is completely oxidized, the next $\sim 130 \text{ nm}$ is partially oxidized, and then the reaction products may be contained at the bottom of the pores. It is shown that, despite the inhomogeneous structure of porous silicon, its amount of light depolarization is quite moderate (~ 0.12 in the visible). The shape of the reflected light polarization degree angular dependences can be influenced by which areas of the porous structure are involved in the light scattering process when it falls at different angles. To further verify the simulation results, unusual step was taken, which is to compare the sample color observed and computed by the reflection spectrum using colorimetric methods.

Testing and modeling complex systems, the elements of which have different optical conductivity, on the example of the layered metal-dielectric heterostructures based on gold, silver and copper action as chemical sensors functioning due to the surface plasmon resonance effect is performed. To excite surface waves in thin films, the Kretschmann's optical scheme of attenuated total internal reflection was employed. Numerical modeling of optical polarization properties of multilayer structures using the matrix method was performed for the theoretical calculation of resonance curves and the influence of specific materials choice on their shape. The lack of simultaneous coordination of such heterostructures ellipsometric parameters ψ and Δ obtained according to the theoretical model and experimentally is demonstrated, the probable reason for which is light scattering due to their inhomogeneity. The efficiency of such sensors operation depending on their structure is analyzed. It is shown that the influence of the protective and functional graphene layer on the sensors response is practically absent.

The structure and optical polarization properties of a copolymer of polyvinylidene fluoride with trifluoroethylene P(VDF-TrFE) were studied. When the melt is cooled, such polymers usually crystallize into a nonpolar α -phase, while the main interest in films with piezoelectric or ferroelectric properties formation is the β -phase. Such materials have a domain structure that can change dynamically during external polarization, therefore, their optical conductivity, in general, is tensor. The method of obtaining polymer films by spincoating has been worked out, the optimal concentration of polymer in DMA solvent has been selected. Optical microscopy revealed that the concentration directly affects the structure of the films obtained - they may contain islet or bubble inhomogeneities with characteristic dimensions of 10... 100 nm. The phase composition of the polymer was modified by annealing it at 140 °C. In this case, smooth rounded outlines of their surface irregularities are transformed into a characteristic filamentous structure. The effect of annealing of P(VDF-TrFE) polymer films on their optical polarization characteristics is demonstrated. The ferroelectric properties of P(VDF-TrFE) were

tested and the presence of electro-optical properties in these polymers was confirmed. The effect of the electric field applied to the film on the polarization degree of light that interacted with this film is shown for the first time.

Keywords: polarimetry, Stokes vector, Mueller matrix, inhomogeneous medium, optical profile, glass, surface layer, islet film, oxidized layer, porous silicon, surface plasmon resonance, thin film, biosensor, multilayer system, ferroelectric polymer.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у наукових фахових виданнях

1. Роговець А.В., Карленко Б.В., Макаренко О.В., **Ямпольський А.Л.** Автоматизація вимірювань: алгоритм візуального розпізнавання шкали приладу, реалізований у LabView// Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія: фіз.-мат. науки. – 2017. – Вип. 4. – с.193-196.
2. **Ямпольський А.Л.**, Макаренко О.В., Шарапа А.І. Фотодіодний приймальний модуль з цифровим перемиканням діапазонів// Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія: фіз.-мат. науки. – 2018. – Вип. 1. – с.120-125.
3. Макаренко О.В., **Ямпольський А.Л.**, Завалістий О.І. Еліпсометрія та моделювання тонких окислених плівок Mo й Ti // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія: фіз.-мат. науки. - 2018. - Вип.2. – с.123-128.
4. Макаренко О.В., Завалістий О.І., **Ямпольський А.Л.**, Поперенко Л.В. Особливості змін оптичного відгуку в межах поверхневого оксидного шару в Si та GaAs// Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія: фіз.-мат. науки. -2018. - Вип.3. – с.99-104.
5. **Ямпольський А.Л.**, Макаренко О.В., Лендел В.В., Пророк В.В., Шарапа А.І., Поперенко Л.В. Стокс-поляриметрия надтонких острівцевих плівок Au та Sn // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія: фіз.-мат. науки. - 2018. - Вип.4. – с.122-129.
6. **Yampolskiy A.L.**, Makarenko O.V., Poperenko L.V., and Lysiuk V.O. Ellipsometry of hybrid noble metal-dielectric nanostructures. //

- Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics. – 2018. – 21, №4, 412-416 pp.
7. Makarenko O.V., Poperenko L.V., Zavalistyi O.I., **Yampolskiy A.L.** Ellipsometric diagnostics of a transient surface layer in optical glass // Ukr. J. Phys. 2019. Vol. 64, No. 5, 442-447 pp.
 8. Poperenko L.V., **Yampolskiy A.L.**, Makarenko O.V., Zavalistyi O.I. Optimization of optical parameters of metal-dielectric heterostructures for plasmonic sensor formation // Metallophysics and advanced technologies. 2019. Vol. 41, No. 6, 751-764 pp.
 9. Poperenko L.V., **Yampolskiy A.L.**, Makarenko O.V., Zavalistyi O.I., Prorok V.V. Observation of surface-plasmon resonance in metal-dielectric thin films covered by graphene // Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii. 2019. Vol. 17, No. 3, 473-482 pp.
 10. Makarenko O.V., **Yampolskiy A.L.**, Lendiel V.V., Poperenko L.V., and Lysiuk V.O. Mueller polarimetry of discontinuous gold films. // Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics. – 2019. – 22, №3, 338-342 pp.
 11. Zavalistyi O.I., Makarenko O.V., Odarych V.A., **Yampolskiy A.L.** The structure of oxide film on the porous silicon surface // Ukr. J. Phys. 2020. Vol. 65, No. 1, 75-81 pp.
 12. **Ямпольський А.Л.**, Макаренко О.В. Поляриметрія анізотропного поверхневого шару на склі // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія: фіз.-мат. науки. - 2020. - Вип.4. – с.95-98.

Патенти

13. Пат. 131953 Україна, МПК G01N 21/43. Спосіб визначення показника заломлення і показника поглинання стекол / Макаренко О.В., Поперенко Л.В., **Ямпольський А.Л.**, Карленко Б.В.; заявник і патентовласник Київський національний університет імені Тараса Шевченка. – №U201807915 ; заяв. 16.07.2018 ; опубл. 11.02.2019, Бюл. № 3/2019.
14. Пат. 131954 Україна, МПК G01B 11/26. Комплекс автоматизації гоніометра / Макаренко О.В., **Ямпольський А.Л.**, Карленко Б.В., Слободянюк І.В.; заявник і патентовласник Київський національний університет імені Тараса Шевченка. – №U201807916 ; заяв. 16.07.2018 ; опубл. 11.02.2019, Бюл. № 3/2019.
15. Пат. 131955 Україна, МПК G01N 21/45, G01B 9/02, G01J 4/04. Спосіб позиціонування оптичного елемента / Макаренко О.В., **Ямпольський А.Л.**, Карленко Б.В., Слободянюк І.В.; заявник і патентовласник Київський національний університет імені Тараса Шевченка. – №U201807917 ; заяв. 16.07.2018 ; опубл. 11.02.2019, Бюл. № 3/2019.

Матеріали, що засвідчують апробацію дисертації

16. **Yampolskiy A. L.**, Sharapa A. I., Makarenko O. V., Slobodyanyuk I. V. Diode photodetector module with digital gain control. 18-th International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science – SPO-2017. Ukraine, Kyiv, October 26-29, 2017. Kyiv: VPC «Kyiv University». p. 196.
17. **Ямпольський А.Л.**, Карленко Б.В., Макаренко О.В. Особливості візуального розпізнавання шкали гоніометра Г-5. Міжнародна науково-технічна конференція «Фотоніка ОДС - 2018», Вінниця, 2-4 жовтня 2018 р., с. 72-73.

18. **Ямпольський А.Л.,** Макаренко О.В., Карленко Б.В., Шарапа А.І., Слободянюк І.В. Автоматизована гоніополяриметрична установка на базі гоніометра Г5. Третя Українська науково-технічна конференція «Спеціальне приладобудування: стан та перспективи», Київ, 4-5 грудня 2018 р., с. 164-166.
19. **Yampolskiy A. L.,** Makarenko O. V., Zavalisty O. I., Poperenko L. V. Ellipsometry of oxidized thin titanium films. 19-th International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science – SPO-2018. Ukraine, Kyiv, October 25-28, 2018. Kyiv: VPC «Kyiv University». pp. 136-137.
20. **Yampolskiy A. L.,** Makarenko O. V., Lendiel V. V., Poperenko L. V. Light depolarization by discontinuous gold and tin films. 20-th International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science – SPO-2019. Ukraine, Kyiv, September 26-29, 2019. Kyiv: VPC «Kyiv University». pp. 150-151.
21. **Yampolskiy A.L.,** Zavalisty O.I., Makarenko O.V., Poperenko L.V. Observation and simulation of surface plasmon resonance in hybrid metal-dielectric film nanostructures. Наука XXI сторіччя: сучасні проблеми фізики. – Київ, 7-10 травня 2019 р.
22. **Yampolskiy A.L.,** Odarych V.A., Makarenko O.V. Stokes polarimetry of porous silicon. XXV Galyna Puchkovska International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules and Crystals”. Ukraine, Kyiv, September 21-24. Kyiv: “Talcom”. p. 150.