

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕХОДНЫХ СЛОЕВ НА ГРАНИЦАХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЯХ

А. А. Тихий^{1*}, Ю. М. Николаенко², А. С. Корнеев²,
Е. А. Свиридова², Ю. И. Жихарева³, И. В. Жихарев²

УДК 539.216.2

¹ Луганский национальный университет им. Т. Шевченко

91011, Луганск, ул. Оборонная, 2, Украина; e-mail: ea0000ffff@mail.ru

² Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина, Донецк, 83114, Украина

³ Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, 01601, Украина

(Поступила 24 мая 2019)

Рассматриваются практические аспекты моделирования однослойных тонкопленочных покрытий при интерпретации результатов эллипсометрических измерений. Сформулированы ограничения, накладываемые на количество и параметры слоев модели, толщиной скин-слоя и погрешностью измерений. Представленные теоретические заключения экспериментально подтверждены исследованиями тонких пленок состава $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ и In_2O_3 .

Ключевые слова: эллипсометрия, моделирование, тонкие пленки, манганиты, оксид индия.

Practical aspects of modeling single-layer thin-film coatings for the interpretation of ellipsometric measurements are considered. The restrictions imposed by the thickness of the skin layer and the measurement error on the number and parameters of the model layers are formulated. The presented theoretical conclusions are experimentally confirmed by studies of thin films of the $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ and In_2O_3 compositions.

Keywords: ellipsometry, modeling, thin films, manganites, indium oxide.

Введение. В интерпретации результатов эллипсометрических измерений решающую роль играет правильный выбор модели исследуемой поверхности. Такой выбор, как правило, проводится на основании дополнительной информации о структуре образца (способах изготовления, свойствах материала), а также требуемой точности модели и возможностей имеющегося экспериментального оборудования (в частности, точности выполняемых измерений) [1].

Простейший объект эллипсометрического исследования — поверхность массивного материала. Такая поверхность реализуется на свежих сколах твердых тел или на поверхности жидкости. Однако в общем случае поверхность твердого тела нельзя рассматривать как границу двух полубесконечных сред, поскольку на границе раздела возможно существование переходных слоев, внутри которых происходит плавное изменение оптических свойств от значений, присущих объему исследуемого тела, до значений, являющихся характеристической внешней среды. Такое изменение может иметь немонотонный и даже экстремальный характер.

На практике при исследованиях поверхностей массивных образцов переходный слой нередко моделируется одним однородным слоем, характеристики которого в случае неизвестной природы переходного слоя не имеют определенного физического смысла, однако учет его наличия позволяет корректно определить оптические параметры объема материала. Особенно хорошо эта модель опи-

MODELING OF TRANSITION LAYERS AT THE BOUNDARIES OF THIN-FILM COATINGS AT ELLIPSOMETRIC MEASUREMENTS

A. A. Tikhii^{1*}, Yu. M. Nikolaenko², A. S. Kornievets², K. A. Svyrydova², Yu. I. Zhikhareva³,
I. V. Zhikharev² (¹ Taras Shevchenko Lugansk National University, 2 Oboronnyaya Str., Lugansk, 91011,
Ukraine; e-mail: ea0000ffff@mail.ru; ² A. A. Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering,
Donetsk, 83114 Ukraine; ³ Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, 01601 Ukraine)

сывает слои, возникшие в результате химического (и ван-дер-ваальсова) взаимодействия поверхности твердого тела с внешней средой, так как обычно они имеют более резкие границы и их оптические параметры не связаны с оптическими характеристиками обрамляющих сред. К ним можно применять и более сложные модели, предназначенные для описания однослойных тонкопленочных покрытий.

Для шероховатых слоев, а также для других слоев, возникших в результате механической обработки, лучше подходят модели с плавным (или линейным) изменением оптических параметров от значений в объеме одной среды к значениям в объеме другой. При этом во время измерений важным признаком, указывающим на необходимость учета шероховатого переходного слоя, является наличие заметной диффузной составляющей в отраженном излучении. Ситуация еще более усложняется, если необходимо определить истинные параметры поверхностного слоя (пленки). В этом случае учет плавного изменения свойств материала вблизи поверхности может существенно улучшить согласие модели с экспериментальными данными (по сравнению с однослойной моделью) [1, 2].

Ряд факторов ограничивают сложность моделей, пригодных для описания исследуемой поверхности. Помимо фундаментальных математических ограничений, связанных с количеством измерений, проведенных при различных условиях эксперимента, существуют физические ограничения, обусловленные конечной точностью измерений и глубиной проникновения зондирующего излучения в исследуемый образец, которые и являются предметом рассмотрения данной работы.

Обычно для иллюстрации различных аспектов проведения и обработки результатов эллипсометрических измерений используются системы на основе кремния и оксида кремния [2] по причине их важности для индустрии полупроводников. В настоящей работе в качестве экспериментального подтверждения действия указанных ограничений приведены примеры обработки результатов эллипсометрических измерений пленок состава $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) и In_2O_3 в рамках различных моделей. Выбор пленок LSMO основан на их перспективности для дальнейшего развития электронных средств обработки информации — создания устройств спинтроники, при этом для обеспечения воспроизводимости их свойств чрезвычайно важно контролировать стехиометрию по кислороду и толщине пленок, что может осуществляться эллипсометрическим методом. Пленки In_2O_3 имеют развитый поверхностный переходный слой, свойства которого играют важнейшую роль в процессах, обеспечивающих чувствительность электропроводности данных пленок к химическим воздействиям, а следовательно, во многом определяют характеристики датчиков концентрации химических веществ, построенных на их основе.

Ограничения, обусловленные возникновением скин-слоя. Глубина проникновения зондирующего излучения в сильно проводящих тонкопленочных покрытиях ограничена толщиной скин-слоя $\lambda/(2\pi k_1)$ (λ — длина волны зондирующего излучения, k_1 — коэффициент экстинкции материала пленки). Поэтому при исследовании свойств таких покрытий, нанесенных на подложку с известными свойствами, однослойная модель справедлива только в случае, если толщина покрытия $d_1 \ll \lambda/(2\pi k_1)$ [3]. При выполнении этого условия дополнительной поляризацией и обеднением носителей в скин-слое [4] можно пренебречь. Однако с увеличением толщины покрытия до $d_1 \sim \lambda/(2\pi k_1)$ указанными эффектами пренебрегать нельзя. В этом случае попытка интерпретации результатов измерений в рамках однослойной модели дает эффективные значения показателя преломления $n_1^{\text{эфф}}$, коэффициента экстинкции $k_1^{\text{эфф}}$ и толщины $d_1^{\text{эфф}}$, характеризующие скин-слой и зависящие от угла падения. Как следствие, имеет место тенденция к росту $n_1^{\text{эфф}}$ и уменьшению $k_1^{\text{эфф}}$ с увеличением угла падения. При этом интерпретация экспериментальных данных в модели массивного материала дает значения n и k , близкие к $n_1^{\text{эфф}}$, $k_1^{\text{эфф}}$ (n несколько занижено, k несколько завышено по сравнению с $n_1^{\text{эфф}}$ и $k_1^{\text{эфф}}$).

Проявления данных ограничений наблюдались нами при исследованиях пленок LSMO [3, 5, 6], полученных методом dc-магнетронного распыления мишени [7] состава $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ на плоскость (012) монокристаллического Al_2O_3 при температуре подложки 650 °С. Время напыления 1 и 2 ч. Обработка экспериментальных результатов в модели однослойного покрытия дает одинаковые толщины указанных образцов ($d_1 = 120$ нм), что противоречит технологическому режиму их получения.

На рис. 1, а представлены номограммы решения обратной задачи эллипсометрии модифицированным методом Малина—Ведама в модели однослойного покрытия для образца с временем напыления 1 ч. Как видно, пересечение номограмм в одной точке отсутствует, причем их отклонение тем больше, чем больше угол падения. (Для сравнения на рис. 1, б представлены номограммы решения обратной задачи для пленки с временем напыления 15 мин.) Отсутствие пересечения в одной точке номограмм связано с увеличением оптической длины пути $d_{\text{опт}}$ в поглощающей среде и переходом

к условию $d_{\text{opt}} \geq \lambda / (2\kappa_1)$. В этом случае определяемая по частичному пересечению номограмм для небольших углов падения толщина не может быть признана соответствующей истинной толщине пленки. Подтверждением такого вывода могут служить результаты численного моделирования, в ходе которого исследованы зависимости эллипсометрических углов Ψ и Δ от толщины пленки при значениях n_1 и κ_1 , характерных для пленок LSMO. Из рис. 2 видно, что при толщине пленки ~ 150 нм углы Ψ и Δ не зависят от дальнейшего роста d_1 .

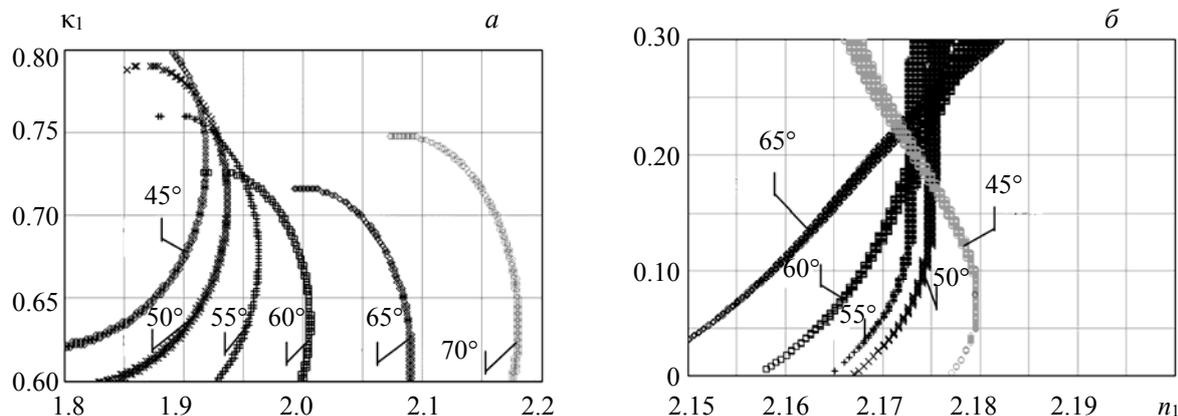


Рис. 1. Номограммы $n - \kappa$ для LSMO пленки с временем напыления 1 ч (а) и 15 мин (б) при различных углах падения; показатель преломления последней пленки $n_1 = 2.17$, коэффициент экстинкции $\kappa_1 = 0.2$, толщина $d_1 = 65$ нм

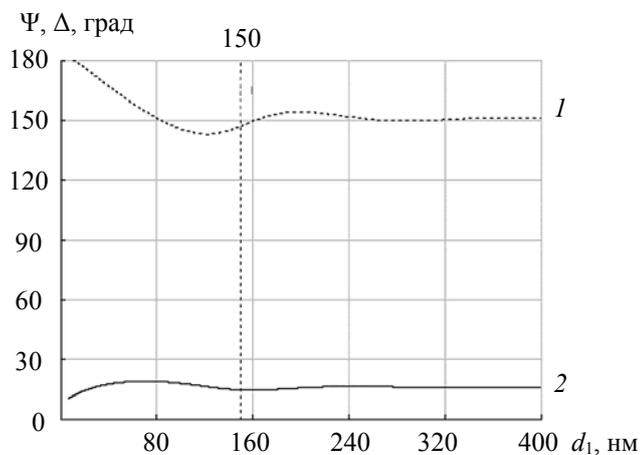


Рис. 2. Зависимость эллипсометрических углов Δ (1) и Ψ (2) от толщины пленки при n_1 и κ_1 , характерных для пленок LSMO, и угле падения $\varphi_0 = 55^\circ$, лежащем в диапазоне, обеспечивающем оптимальные условия измерений

Ограничения, обусловленные погрешностью эллипсометрических измерений. Наличие погрешности измерений эллипсометрических углов приводит к тому, что две модели поверхности становятся экспериментально неразличимыми, если выполняется условие [8]:

$$(|\Delta^c - \Delta^{c'}| < \eta_{\Delta e}) \wedge (|\Psi^c - \Psi^{c'}| < \eta_{\Psi e}), \quad (1)$$

где нештрихованные величины вычислены в одной модели, штрихованные — в другой; $\eta_{\Delta e}$, $\eta_{\Psi e}$ — погрешности измерений Δ и Ψ . Этот критерий универсален и справедлив как для прозрачных, так и для поглощающих покрытий.

Наглядно это можно наблюдать на примере интерпретации результатов эллипсометрических измерений недопированных пленок In_2O_3 и допированных пленок состава $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.9}-(\text{SnO}_2)_{0.1}$ (ITO) на

подложках Al_2O_3 (012), полученных методом магнетронного распыления [9] в атмосфере аргон—кислород. Поскольку для пленок такого типа характерно наличие развитого переходного слоя на поверхности пленки, можно сравнить точность описания экспериментальных данных в рамках моделей пленки с различным числом слоев (рис. 3). По оси ординат представлены минимальные значения “функции ошибки” вида

$$G = \sum_{w=1}^W \left(\frac{(\Psi_w^e - \Psi_w^c)^2}{\Psi_w^e} + \frac{(\Delta_w^e - \Delta_w^c)^2}{\Delta_w^e} \right) \quad (2)$$

в зависимости от общего количества слоев модели m . Данная целевая функция характеризует отклонение эллипсометрических углов $\Psi_1^c, \Delta_1^c, \Psi_2^c, \Delta_2^c, \dots, \Psi_W^c, \Delta_W^c$, вычисленных для предполагаемых параметров модели, от их экспериментальных значений $\Psi_1^e, \Delta_1^e, \Psi_2^e, \Delta_2^e, \dots, \Psi_W^e, \Delta_W^e$, соответствующих различным условиям проведения эксперимента (например, разным углам падения).

Минимизация целевой функции (2) проводилась полным перебором параметров ближайшего к подложке слоя и общей толщины пленки, а показатели преломления остальных h слоев задавались согласно закону линейного убывания показателя преломления в направлении поверхности образца:

$$n_j^{\text{fw}} = n_a + j \frac{n_f - n_a}{h}, \quad j = 1, \dots, h - 1, \quad (3)$$

где n_a — показатель преломления слоя пленки, граничащего с внешней средой; n_f — показатель преломления ближайшего к подложке слоя пленки.

Как видно из рис. 3, минимальное значение функции ошибки становится меньше погрешности измерений уже при количестве слоев в модели, равном 2. Помимо уменьшения минимального значения функции ошибки с ростом числа слоев в модели улучшается согласие соответствующих этому значению параметров модели с результатами, полученными для подобных пленок другими авторами [10, 11].

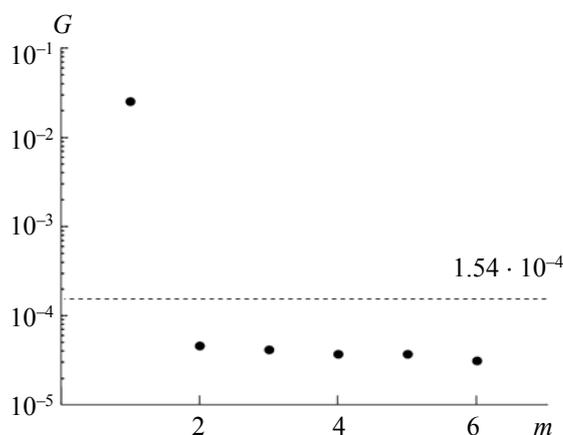


Рис. 3. Зависимость минимального значения функции ошибки (2) от числа слоев в используемой модели

Число слоев, которое целесообразно использовать в модели, зависит также от оптических свойств соседних слоев. Близость оптических свойств соседних слоев делает их плохо различимыми и затрудняет определение их толщины (рис. 4). Так, на примере простой модели однородной изотропной пленки на однородной изотропной подложке видно, как начиная с некоторой толщины d_1^{max} выполняется критерий (1) и определение толщины покрытия становится невозможным. Глобальный минимум на рис. 4 соответствует совпадению параметров пленки с параметрами подложки, так как в этом случае понятие пленки теряет смысл. При этом важно отметить, что по причине сложных квазипериодических зависимостей между параметрами изменения эллипса поляризации и параметрами исследуемой поверхности критерий (1) может выполняться не только для полубесконечных, но и для конечных областей значений параметров моделей.

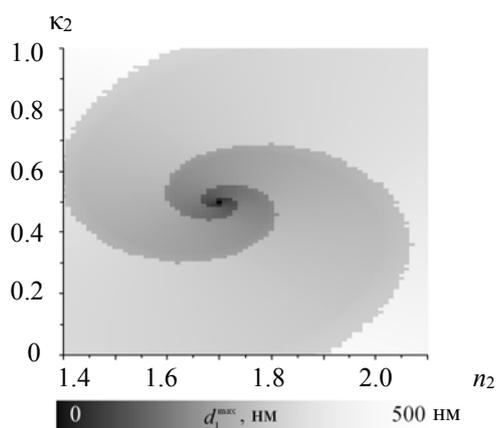


Рис. 4. Зависимость “верхней границы толщины” d_1^{\max} пленки от показателей преломления (n_2) и поглощения (k_2) подложки при $N = 1.7 - 0.5i$ для угла падения 55° ; d_1^{\max} указаны для крайних точек

Заключение. При обработке данных эллипсометрических измерений для проводящих пленок следует рассматривать как минимум две модели поверхности — модель массивного материала и модель пленочного покрытия. При этом если значения n_1 и k_1 , полученные в рамках данных моделей, оказываются практически не различимыми, то рассчитанная толщина покрытия не является его истинной толщиной, а представляет собой характеристику скин-слоя. На примере реальных экспериментальных данных подтверждено, что моделирование переходных слоев на границах пленки в общем случае следует проводить, постепенно увеличивая количество слоев модели до тех пор, пока минимальная погрешность в рамках выбранной модели не сравнится с погрешностью измерений.

- [1] В. И. Пшеницын, М. И. Абаев, Н. Ю. Лызлов. Эллипсометрия в физико-химических исследованиях, Ленинград, Химия (1986)
- [2] Н. G. Tompkins, E. A. Irene. Handbook of Ellipsometry, USA, William Andrew Publishing (2005) 829—847
- [3] Б. В. Беляев, В. А. Грицких, И. В. Жихарев, С. В. Кара-Мурза, Н. В. Корчи́кова, Ю. М. Николаенко, А. А. Тихий. Сб. докл. междунар. науч. конф. “Актуальные проблемы физики твердого тела ФТТ-2009”, 20—23 октября 2009 г., Минск, ЧПУП “ЮВА”, 3 (2009) 169—170
- [4] В. А. Александров. ЖТФ, 79, № 3 (2009) 84—88
- [5] И. В. Жихарев, А. А. Тихий, Б. В. Беляев, В. А. Грицких, С. В. Кара-Мурза, Н. В. Корчи́кова, Ю. М. Николаенко. Вісн. Східноукр. нац. ун-ту ім. В. Даля, 150, № 8, Ч. 2 (2010) 60—63
- [6] А. А. Тихий, В. А. Грицких, С. В. Кара-Мурза, Н. В. Корчи́кова, Ю. М. Николаенко, Ю. Ф. Ревенко, И. Ю. Решидова, И. В. Жихарев. Физика низких температур, 40, № 8 (2014) 968—974
- [7] Ю. М. Николаенко, А. Б. Мухин, В. А. Чайка, В. В. Бурховецкий. ЖТФ, 80 (2010) 115—119 [Yu. M. Nikolaenko, A. B. Mukhin, V. A. Chaika, V. V. Burkhovetski. Techn. Phys., 80 (2010) 1189—1192]
- [8] А. А. Тихий, В. А. Грицких, С. В. Кара-Мурза, Н. В. Корчи́кова, Ю. М. Николаенко, В. В. Фарапонов, И. В. Жихарев. Опт. и спектр., 119, № 2 (2015) 282—286 [A. A. Tikhii, V. A. Gritskikh, S. V. Kara-Murza, N. V. Korchikova, Yu. M. Nikolaenko, V. V. Farapov, I. V. Zhikharev. Opt. Spectrosc., 119, N 2 (2015) 268—272]
- [9] А. А. Тихий, Ю. М. Николаенко, Ю. И. Жихарева, А. С. Корнеевец, И. В. Жихарев. ФТП, 52, № 3 (2018) 337—341
- [10] Z. M. Jarzebski. Phys. Status Solidi (a), 71 (1982) 13—41
- [11] H. Kim, C. M. Gilmore, A. Piqué, J. S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. H. Kafafi, D. B. Chrisey. J. Appl. Phys., 86 (1999) 6451—6461