

06.5

Анализ поверхностного слоя пленки платины, выращенной методом ионно-плазменного распыления на подложках Si (001) и MgO (001)

© С.П. Зинченко^{1,2}, В.Б. Широков^{1,2}, А.В. Павленко^{1,2}, Л.И. Киселева¹¹ Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия² Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: zinch5050@mail.ru

Поступило в Редакцию 31 июля 2023 г.

В окончательной редакции 13 сентября 2023 г.

Принято к публикации 10 октября 2023 г.

Методом ионно-плазменного (катодного) распыления на постоянном токе на (001) срез монокристаллических подложек кремния и оксида магния нанесены пленки платины. Выполнены измерения угловой зависимости коэффициентов отражения оптических мод Е- и Н-поляризации лазерного излучения с длиной волны 632.8 nm. Показано, что в пределах погрешности измерений недостаточно использовать обычные формулы отражения с оптическими параметрами платины, необходимо дополнительно ввести эффективный анизотропный слой, связанный с неоднородностью поверхности.

Ключевые слова: ионно-плазменное напыление, пленка платины, рельефная поверхность, эффективный слой.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.01.56921.19696

Платина обладает высокой химической устойчивостью, поэтому часто применяется в качестве электродов или подслоев для последующего нанесения пленочных структур, а благодаря высокой отражательной способности тонкопленочные покрытия из платины используются как зеркала. Технологические особенности нанесения пленок на поверхность приводят к образованию рельефа, характерные размеры которого значительно превосходят топологические особенности изначально гладкой поверхности, на которую наносится металл. Образование поверхностного рельефа приводит при взаимодействии со светом к появлению некоторого переходного поверхностного слоя, свойства которого отличаются от объемных, что необходимо учитывать при исследовании оптических свойств [1–4]. Если покрытие используется в качестве электрода, граничащего с сегнетоэлектриком, то поверхностный рельеф приводит к увеличению промежуточного слоя (dead layer), ухудшающего сегнетоэлектрические характеристики [5]. В настоящей работе по результатам измерения угловой зависимости коэффициента отражения лазерного излучения определены параметры эффективного поверхностного слоя.

Пленки платины толщиной 200 nm были нанесены на полированные (001) поверхности монокристаллических подложек оксида магния и кремния *p*-типа (КДБ-12) методом катодного (ионно-плазменного) распыления на постоянном токе в атмосфере остаточных газов. Начальная температура подложки кремния составляла 300°C, подложки MgO — 400°C, расстояние мишень–подложка 18–20 mm, $P_{atm} = 0.007$ Torr. Подаваемое напряжение от высоковольтного источника составляло от 7 до 9 kV. Ток разряда устанавливался на уровне 70–120 mA. Время напыления 5 min. Анализ рентгенограмм θ – 2θ показал наличие (00l) и (111) рефлексов платины, что

указывает на поликристалличность пленки. Оптические измерения угловой зависимости интенсивности отражения пленок выполнены на стенде [6] с применением в качестве источника монохроматического поляризованного (ТЕ- и ТМ-моды) зондирующего излучения гелий-неонового лазера с длиной волны 632.8 nm.

Полученные угловые зависимости интенсивности отражения не нормированы. Для определения нормированных коэффициентов отражения и показателя преломления измеренные зависимости обрабатывались следующим образом. Поскольку зондирующий луч лазера не является идеальным плоскопараллельным пучком, он слабо расходится. Это приводит к ослаблению интенсивности луча. Кроме того, луч распространяется в слаборассеивающей среде (воздух), что кроме ослабления интенсивности приводит к появлению слабого фона. В связи с этими искажениями, которые будем называть аппаратными, каждую угловую зависимость коэффициента отражения представим в виде

$$\exp(\theta) = NR(\theta) + S, \quad (1)$$

где θ — угол падения; $\exp(\theta)$ — экспериментальное значение интенсивности отраженного луча для угла θ ; $R(\theta)$ — истинный коэффициент отражения; N — масштабирующий множитель; S — величина фона смещения. При отсутствии потерь величина N равна обратной величине интенсивности падающего луча. Чтобы избавиться от аппаратных величин N и S при обработке экспериментальных кривых, спектры преобразовывались к следующему виду:

$$\frac{\exp(\theta) - \exp(\theta_{shift})}{\exp(\theta_{norm}) - \exp(\theta_{shift})} = \frac{R(\theta) - R(\theta_{shift})}{R(\theta_{norm}) - R(\theta_{shift})}, \quad (2)$$

где θ_{norm} , θ_{shift} — углы приведения, $\theta_{norm} \neq \theta_{shift}$. Введенные в (2) углы θ_{norm} , θ_{shift} не являются подгоночными параметрами. Это, вообще говоря, произвольные углы, взятые из набора экспериментальных данных. В (2) отсутствуют аппаратные параметры из формулы (1), в левой части содержатся только экспериментальные значения, в правую входит только коэффициент отражения с параметрами, которые следует определить.

Определение величины комплексного показателя преломления из угловой зависимости спектров отражения выполнялось по методу наименьших квадратов с использованием формулы (2). В качестве углов приведения в формуле (2) использовались следующие: $\theta_{shift}^H = 75^\circ$, $\theta_{norm}^H = 35^\circ$, $\theta_{shift}^E = 20^\circ$, $\theta_{norm}^E = 75^\circ$ для ТМ- и ТЕ-волн соответственно (более точно величины углов определяются на основе экспериментального массива данных вблизи этих значений). После нахождения показателя преломления для сравнения полученной угловой зависимости с экспериментальными данными с помощью формулы (1) по методу наименьших квадратов определялись параметры N и S .

При обработке результатов измерения мы обнаружили следующие проблемы. Прежде всего, согласно литературным данным, для оптического диапазона длин волн имеются два существенно различных показателя преломления платины. Так, в работе [7] для длины волны 632.8 нм приведен комплексный показатель преломления, равный $n + ik = 2.32 + i \cdot 4.16$. Согласно работе [8], на той же длине волны показатель преломления равен $n + ik = 0.53 + i \cdot 6.12$. При использовании формул для коэффициента отражения от полубесконечного слоя платины [9] последние значения дают более удовлетворительное согласие с нашими экспериментальными данными. Поэтому для дальнейших вычислений мы приняли для показателя преломления платины значения из работы [8]: $n = 0.53$, $k = 6.12$. Глубина проникновения электромагнитной волны определяется множителем $\exp(-2\pi kz/\lambda)$. На длине волны 632.8 нм при толщине пленки 200 нм и величине комплексной части показателя преломления $k = 6.12$ получим значение множителя $5.27 \cdot 10^{-6}$, т.е. электромагнитная волна практически не проникает на глубину 200 нм. Поэтому мы считаем слой платины полубесконечным.

Обработка экспериментальных значений с этим показателем преломления дает среднеквадратичную погрешность порядка 5%, что превосходит точность измерения. Поэтому для лучшего согласия теории и эксперимента нами введен эффективный поверхностный слой с толщиной, которую следует определить. Поскольку поверхность имеет естественную анизотропию, эффективный слой введен с показателем преломления, изотропным в плоскости пленки ($n_{2o} = n_o + ik_o$) и отличающимся вдоль нормали к плоскости пленки ($n_{2e} = n_e + ik_e$). Аппроксимация угловой зависимости кривых отражения с учетом эффективного поверхностного слоя выполнялась по формулам для коэффициента отражения R от анизотропной плоскопараллельной пленки, лежащей на полубесконечном слое:

$$R = rr^*, \quad r = \frac{r_{12} + r_{23} \exp(2i\beta)}{1 + r_{12}r_{23} \exp(2i\beta)},$$

где для ТЕ-моды $n_2 = n_{2o}$,

$$r_{12} = \frac{n_1 \cos(\theta_1) - n_2 \cos(\theta_2)}{n_1 \cos(\theta_1) + n_2 \cos(\theta_2)},$$

$$r_{23} = \frac{n_2 \cos(\theta_2) - n_3 \cos(\theta_3)}{n_2 \cos(\theta_2) + n_3 \cos(\theta_3)},$$

для ТМ моды

$$n_2 = \sqrt{n_{2e}^2 n_{2o}^2 + n_1^2 \sin^2(\theta_1) (n_{2e}^2 - n_{2o}^2) / n_{2e}^2},$$

$$r_{12} = \frac{n_{2o}^2 \cos(\theta_1) - n_1 n_2 \cos(\theta_2)}{n_{2o}^2 \cos(\theta_1) + n_1 n_2 \cos(\theta_2)},$$

$$r_{23} = \frac{n_2 n_3 \cos(\theta_2) - n_{2o}^2 \cos(\theta_3)}{n_2 n_3 \cos(\theta_2) + n_{2o}^2 \cos(\theta_3)}.$$

Здесь всюду

$$\theta_2 = \arcsin(\sin(\theta_1) n_1 / n_2),$$

$$\theta_3 = \arcsin(\sin(\theta_1) n_1 / n_3),$$

$$\beta = 2\pi n_2 \cos(\theta_2) h / \lambda.$$

Для полубесконечного слоя платины показатель преломления n_3 взят из работы [8], показатель преломления воздуха $n_1 = 1$. В ТЕ-моды (ТМ-моды) вектор электрического (магнитного) поля нормален плоскости падения. Нахождение параметров пленки выполнено минимизацией квадрата разности левых и правых частей выражения (2), суммированной по всем экспериментальным точкам угловой зависимости. Минимизировалась общая

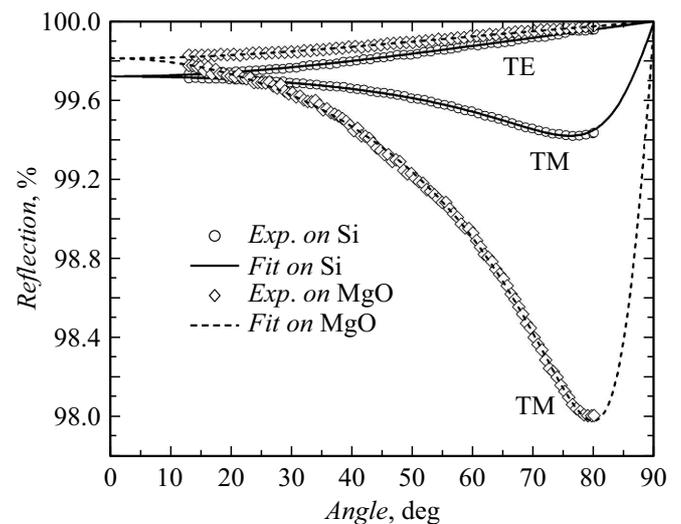


Рис. 1. Угловая зависимость коэффициентов отражения ТЕ- и ТМ-мод на длине волны $\lambda = 632.8$ нм от тонкой пленки платины, нанесенной на подложку кремния (кружки) и оксида магния (ромбы). ТМ-моды имеют минимум при 75.9 и 79.8° для пленок на подложках кремния и оксида магния соответственно.

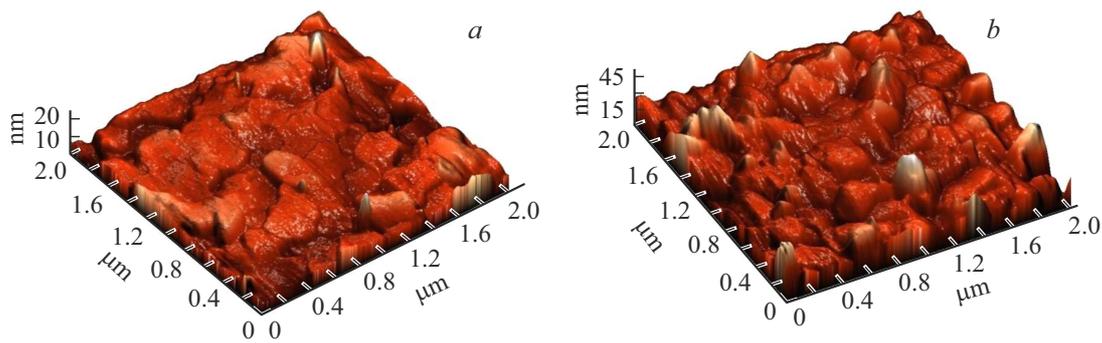


Рис. 2. 3D-изображения поверхности пленки платины, нанесенной на полированную поверхность (001) среза монокристаллической подложки оксида магния (а) и кремния (b).

сумма для ТЕ- и ТМ-мод. По результатам вычислений получены следующие параметры для эффективных слоев (σ — среднеквадратичное отклонение, h — эффективная толщина поверхностного слоя):

на подложке MgO ($\sigma_H = 0.001\%$, $\sigma_E = 0.6\%$)

$h = 11$ nm, $n_o = -0.21$, $k_o = 5.26$, $n_e = 1.62$, $k_e = 4.99$,

на подложке Si ($\sigma_H = 0.003\%$, $\sigma_E = 0.6\%$)

$h = 27$ nm, $n_o = -0.03$, $k_o = 4.06$, $n_e = -0.002$, $k_e = 4.98$.

Результаты вычислений представлены на рис. 1, где символами показаны экспериментальные значения. Как видно из рисунка, коэффициенты отражения для ТЕ-мод для обоих образцов не различаются в пределах погрешности измерений (0.1%). Однако различие коэффициентов отражения для ТМ-мод заметно выходит за пределы погрешности измерений.

Для реалистичной оценки толщины поверхностного слоя выполнены измерения рельефа поверхности полученных образцов на атомном силовом микроскопе INTEGRA фирмы НТ-МДТ. Изображения рельефа поверхности пленок приведены на рис. 2. Статистический анализ поверхности дает гистограмму в виде пика, похожего на гауссово распределение. Ширина этого пика на половине высоты характеризует среднестатистическую толщину поверхностного слоя. Такой анализ для пленки платины, нанесенной на поверхность MgO, дает величину, равную 12 nm. Для пленки на поверхности кремния такой анализ дает толщину слоя, равную 22 nm. Эти значения близки к размерам эффективных слоев (11 и 27 nm), полученным из проведенных оптических измерений. Неидеально гладкий поверхностный слой для электромагнитного излучения с длинами волн, значительно превосходящими характерные размеры поверхностного рельефа, можно представить как слой с неоднородным показателем преломления, меняющимся от значения показателя преломления материала пленки на нижней границе до значения показателя преломления воздуха на верхней границе. Представление такого поверхностного слоя с помощью введения эффективного слоя, изотропного в плоскости и с анизотропией вдоль нормали, удовлетворительно описывает отражение ТМ- и ТЕ-волн от поверхности платины.

Таким образом, для оптической характеристики пленок платины, нанесенных на подложку, выполнена ма-

тематическая обработка результатов измерений угловой зависимости коэффициента отражения лазерного излучения двух поляризаций (Е и Н). Согласование эксперимента и теории достигнуто с помощью введения в алгоритм расчета тонкого поверхностного слоя. Показано, что в пределах погрешности измерений недостаточно использовать традиционные формулы отражения [9] с оптическими параметрами платины, а необходимо дополнительно ввести эффективный анизотропный слой, связанный с неоднородностью поверхности.

Финансирование работы

Публикация подготовлена в рамках реализации госзадания ЮНЦ РАН (№ гр. проекта 122020100294-9).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.F. Mayadas, M. Shatzkes, *Phys. Rev. B*, **1** (4), 1382 (1970). DOI: 10.1103/PhysRevB.1.1382
- [2] J. Sotelo, J. Ederth, G. Niklasson, *Phys. Rev. B*, **67** (19), 195106 (2003). DOI: 10.1103/PhysRevB.67.195106
- [3] R.A. Synowicki, C.M. Herzinger, J.T. Hall, A. Malingowski, *Appl. Surf. Sci.*, **421** (Pt B), 824 (2017). DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.03.126
- [4] V.S. Makin, Yu.I. Pestov, P. Kohns, *J. Opt. Technol.*, **73** (6), 413 (2006). DOI: 10.1364/JOT.73.000413
- [5] A.K. Tagantsev, L.E. Cross, J. Fousek, *Domains in ferroic crystals and thin films* (Springer, N.Y., 2010). DOI: 10.1007/978-1-4419-1417-0
- [6] С.П. Зинченко, А.П. Ковтун, Г.Н. Толмачёв, *Рос. нанотехнологии*, **5** (5-6), 77 (2010). [S.P. Zinchenko, A.P. Kovtun, G.N. Tolmachev, *Nanotechnologies in Russia*, **5** (5-6), 328 (2010). DOI: 10.1134/S1995078010050071].
- [7] A.D. Rakić, A.B. Djurišić, J.M. Elazar, M.L. Majewski, *Appl. Opt.*, **37** (22), 5271 (1998). DOI: 10.1364/AO.37.005271
- [8] W.S.M. Werner, K. Glantschnig, C. Ambrosch-Draxl, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **38** (4), 1013 (2009). DOI: 10.1063/1.3243762
- [9] М. Борн, Э. Вольф, *Основы оптики* (Наука, М., 1973). [M. Born, E. Wolf, *Principles of optics* (Pergamon Press, Oxford, 1970).].