

07;11;12

О возможности контроля роста тонких пленок методом угловой рефлектометрии в области угла Брюстера

© С.П. Зинченко, А.П. Ковтун, Г.Н. Толмачев

Южный научный центр РАН,
344006 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: tres-3@mail.ru

(Поступило в Редакцию 14 мая 2008 г.)

Для анализа динамики формирования слоевых структур на прозрачных подложках использовали метод угловой рефлектометрии, выгодно отличающийся высокой чувствительностью к изменению параметров пленочных структур начиная с первой стадии ее формирования. Метод основан на использовании угловой зависимости интенсивности отраженного сигнала в зоне угла Брюстера и практически не зависит от состояния технических средств измерений. Представлены результаты исследований тонких пленок мультиферроика на корундовой изотропной кристаллической подложке (скол 001). Пленки на подложке Al_2O_3 (001) с различным временем напыления (5–600 s) были получены осаждением продуктов распыления мишени $\text{Bi}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{FeO}_3$ в высокочастотном тлеющем разряде в атмосфере кислорода.

PACS: 78.20.-e

Введение

Настоящая работа посвящена способам контроля оптических характеристик слоевых структур на подложке начиная с первой стадии их роста. В задаче исследования тонких пленок в первую очередь следует обратить внимание на оптические методы. Наиболее известными представителями методик этого класса являются эллипсометрия, лазерная интерферометрия и методы, основанные на измерении коэффициента отражения [1,2], каждый из которых обладает своими преимуществами и недостатками. Для анализа динамики формирования сверхтонких слоевых структур на прозрачных подложках был использован метод угловой рефлектометрии, отличающийся своей простотой, высокой чувствительностью и защищенностью от искажений [3]. В работе представлены результаты исследований тонких пленок мультиферроика на корундовой изотропной кристаллической подложке (скол 001). Пленки с различным временем напыления (5–600 s) были получены распылением мишени $\text{Bi}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{FeO}_3$ в высокочастотном тлеющем разряде в атмосфере кислорода [4] с последующим осаждением продуктов распыления на подложку Al_2O_3 (001).

Материалы мультиферроиков, которые демонстрируют одновременно сегнетоэлектрические и магнитные свойства, проявляют необычные физические свойства и предвещают новые приборные применения. Одним из самых популярных соединений является феррит висмута BiFeO_3 , так как в материале предполагалось существование линейного магнитоэлектрического эффекта и намагниченности, которую можно было бы легко переключать полями в несколько эрстед. Однако значения полей, в которых это происходило, оказались столь высоки (~ 200 kOe), что говорить о практическом применении магнитоэлектрика не приходилось.

Так обстояли дела, пока в тонких пленках феррита висмута не был открыт гигантский магнитоэлектрический (МЭ) эффект ~ 3 V/cm · Oe при значительном пьезоэлектрическом эффекте (70 pC/N) [5]. Эти результаты были оспорены в публикациях [6,7], но в итоге было установлено [8], что спонтанная намагниченность и поляризуемость является свойством именно тонких пленок феррита висмута, хотя их значения более скромные по сравнению с заявленными. Тем не менее они существенно превышают соответствующие значения для объемных образцов кристаллов феррита висмута, что является решающим в вопросе о перспективности практического их применения. При этом свойства высококачественных тонкопленочных мультиферроиков через эпитаксиальное натяжение легче приспособить под конкретные приложения.

Метод исследований

В работе применялся метод угловой рефлектометрии оптического излучения, без измерения коэффициента отражения [3]. В методе используется измеренная в относительных единицах по гониометрической схеме $\vartheta-2\vartheta$ угловая зависимость интенсивности отраженного сигнала P -поляризации $J(\lambda, \vartheta)$ с последующим извлечением из нее логарифмической производной по углу падения. Дело в том, что вид функции $J(\lambda, \vartheta)$ полностью определяется оптическими параметрами и морфологией поверхности отражающего объекта. При этом для оптического излучения P -поляризации для каждой длины волны эта зависимость представляет собой монотонную кривую с минимумом в угле Брюстера, а функция $J(\lambda, \vartheta)$ для E -поляризации целиком монотонна и в ней отсутствуют какие-либо характерные точки. Это обстоятельство серьезно затрудняет анализ отражающих

объектов по таким зависимостям. Поэтому для оптической характеристики объектов и, в частности анализа тонкопленочных структур, предлагается использовать производную по углу от логарифма измеренных угловых зависимостей интенсивностей отражения от пленки сигнала при различных длинах волн зондирующего излучения.

Рассмотрим типичный при измерениях случай, когда интенсивность отраженного сигнала $J(\lambda, \vartheta)$ связана с измеряемым сигналом фотоприемника $u(\lambda, \vartheta)$ линейным образом:

$$J(\lambda, \vartheta) = k(\lambda)u(\lambda, \vartheta). \quad (1)$$

В этом выражении коэффициент пропорциональности $k(\lambda)$ является функцией не только длины волны, но и большого числа параметров, характеризующих состояние измерительного комплекса: температуры окружающей среды, режимов работы усилителей и т.п. Минимальную зависимость от состояния технических средств измерений нам дает величина, которая представляет собой производную по углу логарифма отраженного сигнала:

$$\eta(\vartheta) = \frac{\partial \ln J(\lambda, \vartheta)}{\partial \vartheta} = \frac{u'_\theta(\lambda, \vartheta)}{u(\lambda, \vartheta)}. \quad (2)$$

Введенная нами функция (логарифмическая производная) удобна по ряду причин. Во-первых, η -функция строится с привлечением массива измеренных интенсивностей только отраженного сигнала, регистрируемого приемником в относительных единицах. Такие измерения более удобны и надежны, нежели измерение коэффициента отражения, особенно для случая тонких пленок на прозрачных подложках, когда интенсивность отраженного сигнала на порядки меньше интенсивности падающего излучения. Во-вторых, η -функция имеет максимальную величину в окрестности угла Брюстера — в самой информативной зоне [1,2] и не искажается при нормальном прохождении через грани оптических элементов измерительного тракта (в этом случае η -функция равна нулю), что позволяет вводить и выводить излучение через окна камеры без искажения сигнала. В-третьих, η -функция не зависит от интенсивности падающего излучения.

Рассмотрим связь η -функции с оптическими характеристиками объекта. В самом общем виде интенсивность отраженного излучения содержит две составляющие: зеркальную $\xi(\lambda, \vartheta; p_1, p_2, \dots)$, которая сосредоточена в схеме $\vartheta-2\vartheta$ (ту, что измеряется) и „незеркальную“ $\psi(\lambda, \vartheta, \rho_1, \rho_2, \dots)$, распространяющуюся в любых направлениях. Это может быть диффузное рассеяние от неровностей пленки, ее дефектов, интерфейса между пленкой и подложкой и т.п., зеркальное отражение от элементов пленки, которые не параллельны поверхности подложки (морфологические особенности пленки). Какая-то часть его может быть зарегистрирована в схеме $\vartheta-2\vartheta$, поэтому интенсивность отраженного сигнала

следует записывать в следующем виде:

$$J(\lambda, \vartheta) = J_0(\lambda)[\xi(\lambda, p_1, p_2, \dots)R(\lambda, \vartheta) + \psi(\lambda, \vartheta, \rho_1, \rho_2, \dots)]. \quad (3)$$

В этом выражении $J(\lambda, \vartheta)$ — количество зарегистрированных фотонов в фотоприемнике по схеме $\vartheta-2\vartheta$; $J_0(\lambda)$ описывает падающее излучение; коэффициент $\xi(\lambda, p_1, p_2, \dots)$ есть доля зеркально отражающих поверхностей в схеме $\vartheta-2\vartheta$ от общей напряженности отражающей поверхности. Его величина определяется морфологией поверхности и зачастую он остается неизвестным, что затрудняет измерение непосредственно коэффициента зеркального отражения $R(\lambda, \vartheta)$, характеризующего оптические параметры объекта. Однородность пленки по поверхности обеспечивает независимость $\xi(\lambda, p_1, p_2, \dots)$ от угла падения. Если „незеркальная“ часть $\psi(\lambda, \vartheta, \rho_1, \rho_2, \dots)$ существенна, то она также создает значительные трудности при определении коэффициента отражения $R(\lambda, \vartheta)$ исходя из измерений интенсивности падающего и отраженного излучения.

В предлагаемом методе, где по схеме $\vartheta-2\vartheta$ проводятся измерения лишь интенсивности отраженного сигнала, можно в значительной мере избавиться от искажений за счет „незеркальной“ части достаточно простыми техническими средствами и приемами, такими как фокусировка и диафрагмирование пучков, а если иметь дело с достаточно совершенными пленками, то, пренебрегая влиянием „незеркальной“ части $\psi(\lambda, \vartheta, \rho_1, \rho_2, \dots)$, для η -функции можно записать:

$$\eta(\vartheta) = \frac{\partial \ln J(\lambda, \vartheta)}{\partial \vartheta} = \frac{u'_\theta(\lambda, \vartheta)}{u(\lambda, \vartheta)} = \frac{R'(\lambda, \vartheta)}{R(\lambda, \vartheta)}. \quad (4)$$

Измеренная нами в относительных единицах угловая зависимость интенсивности отраженного сигнала позволяет рассчитать угловую форму коэффициента отражения $R(\lambda, \vartheta)$ из решения дифференциального уравнения:

$$\frac{dR(\vartheta)}{d\vartheta} - \eta(\vartheta)R(\vartheta) = 0 \quad (5)$$

с граничным условием $R(\pi/2) = 1$. Решение этой задачи представляется в следующем виде:

$$R(\vartheta) = \exp \left[- \int_{\vartheta}^{\pi/2} \eta(x) dx \right]. \quad (6)$$

Таким образом, через функцию $\eta(\vartheta)$ можно получить коэффициент зеркального отражения, полностью описывающий оптические параметры объекта.

На рис. 1 представлена типичная форма логарифмической производной вблизи угла Брюстера. Характерными для η -функции точками являются: главный угол отражения — ϑ_0 , (угол минимального отраженного сигнала a_0); максимальные и минимальные значения η -функции — ϑ_{\max} , η_{\max} , и ϑ_{\min} , η_{\min} и соответственно $\Delta\vartheta_{\max(\min)}$ —

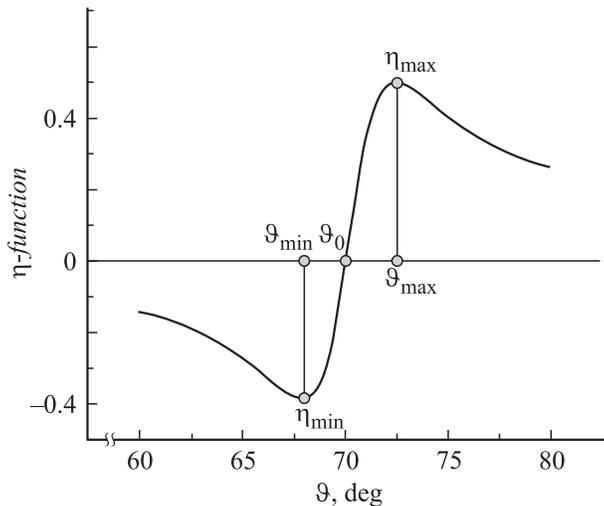


Рис. 1. Типичный вид η -функции и ее характерные точки.

отклонение этих особенностей от главного угла отражения ϑ_0 , а также величины этих максимумов и минимумов.

Была сделана оценка величины отклика η -функции на изменение оптических параметров структуры подложка—пленка: в диапазоне изменений показателей преломления пленки и подложки 2.0–2.6; коэффициента поглощения — 2.0–2.3; толщина пленки 5–40 nm. Значение η -функции численно оценивалось с использованием уравнения Друде для однородной пленки на подложке [2]. Расчет проводился по схеме расчета частной производной функции многих переменных: изменялся один из пяти параметров объекта и фиксировались остальные четыре. Каждый параметр в той или иной степени реагировал на изменение оптических характеристик объекта. При этом наибольшее влияние на параметр $\eta_{\max/\min}$ оказывает изменение показателя преломления подложки, угол ϑ_0 резко изменяется от величины поглощения в пленке, а параметр $\Delta\vartheta_{\max(\min)}$ в наибольшей степени зависит от поглощения в подложке.

Таким образом, установлено, что форма η -функции чувствительна к изменению оптических параметров слоев структур — показателей преломления и поглощения, толщины пленки, при этом измерительная схема представляется достаточно простой. Именно эти свойства η -функции делают ее привлекательной для исследования пленок.

Важным моментом в предложенной схеме является процедура сглаживания угловой зависимости отраженного сигнала, которая должна обеспечить плавную угловую зависимость как самого сигнала, так и его первой производной. В качестве примера на рис. 2 приведена типичная угловая зависимость интенсивности отраженного от пленки оптического сигнала. Особенность этого сигнала заключается в том, что в точке минимума отражения (угол Брюстера) уровень шумов сравним с величиной отраженного сигнала. В такой ситуации

требуется надежная, не уничтожающая информацию, процедура сглаживания, которая была бы устойчивой в передаче угловой зависимости не только сигнала, но и его первой производной.

В основе наиболее используемых на сегодняшний день алгоритмов сглаживания лежит задание интервала сглаживания. Например, для случая равномерной сетки данных при использовании метода преобразования Фурье или сглаживающей операции Савитского—Голая (Savitzky–Golay) [9] задается число n , определяющее интервал сглаживания. Сглаженная функция определяется в окрестности центральной точки (середины интервала) с использованием $2n + 1$ значений экспериментальных величин и представляет собой кусочно-гладкую функцию.

Поскольку в настоящей задаче возникает принципиальная необходимость извлечь из массива экспериментальных данных не только значение функции, но и ее первую производную, использовался разработанный нами алгоритм. Был учтен тот факт, что основным недостатком традиционного способа сглаживания является существование резких границ интервала сглаживания. В результате при переходе от одной центральной точки к другой сглаживаемая функция меняется скачкообразно. Интервал с резкими границами заменялся введением некоторой весовой функции вокруг центральной точки, которая сохраняет интервал сглаживания, но с размытыми границами.

Переходим к описанию нашего алгоритма. При вычислении значения функции $J(\lambda, \vartheta)$ и ее первой производной для каждого угла ϑ использовался измеренный массив экспериментальных данных $u_i(\vartheta_i)$ ($i = 1, 2, \dots, N$). Массив по размеру очень большой: $N = 1000\text{--}8000$. Сглаживаемая функция выбирается в виде полинома степени n (первый параметр сглаживания), однако не на всем интервале углов, а в некоторой малой области между двумя соседними узлами угловой сетки. Для вы-

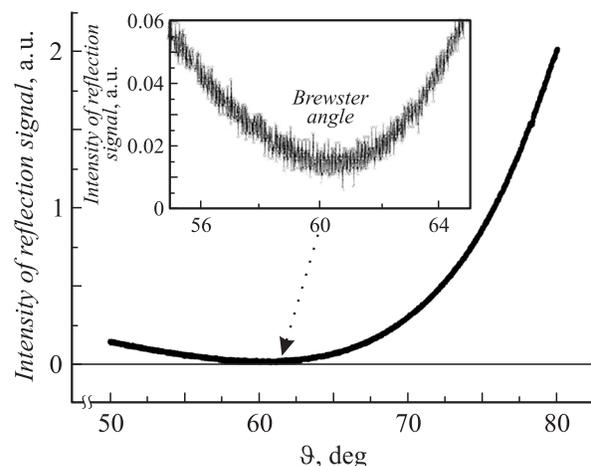


Рис. 2. Типичная угловая зависимость интенсивности отраженного оптического излучения от тонкой пленки на подложке.

числения сглаженной функции при некотором заданном угле ϑ выбирается центральный узел ϑ_c угловой сетки (общепринятый ближайший узел экспериментальной сетки). Относительно этого центрального узла записывается полином:

$$P_n(\vartheta - \vartheta_c) = a_0(\vartheta_c) + a_1(\vartheta_c)(\vartheta - \vartheta_c) + \dots + a_n(\vartheta_c)(\vartheta - \vartheta_c)^n. \quad (7)$$

Для нахождения коэффициентов этого полинома минимизируем функционал:

$$F(u_0, u_1, \dots, u_n) = \sum_i w_i(\vartheta_c) [P_n(\vartheta_i - \vartheta_c) - u_\lambda(\vartheta_i)]^2. \quad (8)$$

В выражении (6) квадраты разностей суммируются по всему массиву экспериментальных данных с весами

$$w_i = \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\vartheta_i - \vartheta_c}{\sigma}\right)^2\right],$$

которые определены через второй параметр сглаживания σ . Текущие коэффициенты полинома позволяют вычислять сглаженный сигнал, его первую производную и величину η -сигнала по следующим формулам:

$$\left. \begin{aligned} u(\vartheta) &= a_0 + a_1(\vartheta - \vartheta_c) + \dots + a_n(\vartheta - \vartheta_c)^n \\ u'(\vartheta) &= a_1 + 2a_2(\vartheta - \vartheta_c) + \dots + na_n(\vartheta - \vartheta_c)^{n-1} \\ \eta(\vartheta) &= u'(\vartheta)/u(\vartheta) \end{aligned} \right\} \vartheta_c - h/2 < \vartheta < \vartheta_c + h/2. \quad (9)$$

На рис. 3 представлены левые ветви η -функции в зоне угла Брюстера. Слева показана η -функция, полученная после сглаживания измеренной зависимости в рамках стандартных процедур. Справа представлен тот же сигнал, но обработанный в рамках алгоритма, который описан выше.

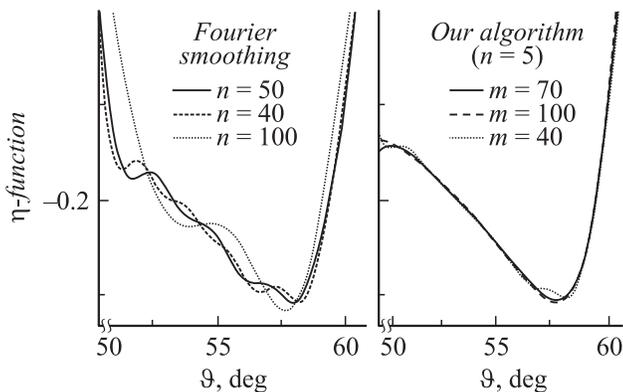


Рис. 3. Левая ветвь η -функции при различных методах и параметрах сглаживания.

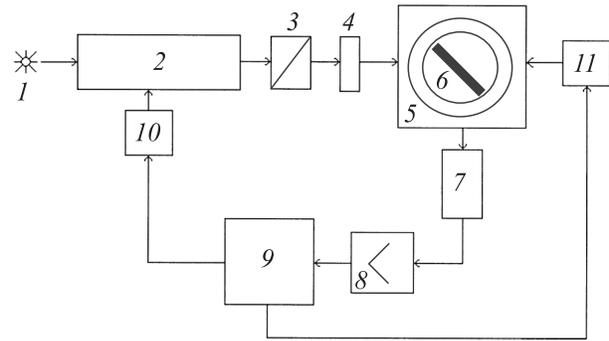


Рис. 4. Схема экспериментальной установки: 1 — галогеновая лампа; 2 — спектрограф, 3 — поляризатор, 4 — аттенюатор, 5 — ГУР-5, 6 — объект, 7 — ФЭУ, 8 — усилитель, 9 — компьютер, 10, 11 — шаговые двигатели.

Экспериментальная установка и обсуждение результатов

Для измерения угловой зависимости интенсивности зеркально отраженного от пленки сигнала создана экспериментальная установка, в состав которой входят: гониометр ГУР-5 (гониометр универсальный рентгеновский) для обеспечения требуемого взаимного расположения источника излучения, объекта и приемника излучения по схеме $\vartheta-2\vartheta$; совмещенные с ГУР-5 и спектрографом шаговые двигатели (10, 11) для задания угла падения/отражения и длины волны; персональный компьютер и оптические элементы видимого диапазона. Управление установкой и регистрация экспериментальных данных осуществлялась компьютером. Схема измерительной установки приведена на рис. 4.

Для устранения влияния внешних механических возмущений на результаты измерений интенсивности отраженного сигнала все элементы схемы располагались на голографическом столе. В качестве источника зондирующего излучения использовался He-Ne-лазер (1) с длиной волны $0.63 \mu\text{m}$ и круговой поляризацией. В случае проведения измерений на различных длинах волн в качестве источника использовалась галогеновая лампа накаливания и дифракционный спектрограф (2) с диапазоном перестройки от 0.3 до $1 \mu\text{m}$. В этом случае потеря в монохроматичности излучения по сравнению с лазером не вносила каких-либо значимых изменений в результаты измерений и их математическую обработку. С помощью поляроида (3) выбиралась необходимая поляризация зондирующего излучения, которое корректировалось аттенюатором (4) и попадало на объект (6), размещенный на оси ϑ гониометра ГУР-5 (5). Ось гониометра 2ϑ использовалась для слежения фотоэлектронным умножителем (7) за отраженным от объекта сигналом. Сигнал с ФЭУ-100, умноженный усилителем (8), преобразовывался АЦП в цифровой и далее регистрировался в компьютере (9). Измерительная система позволяла получать несколько тысяч эксперимен-

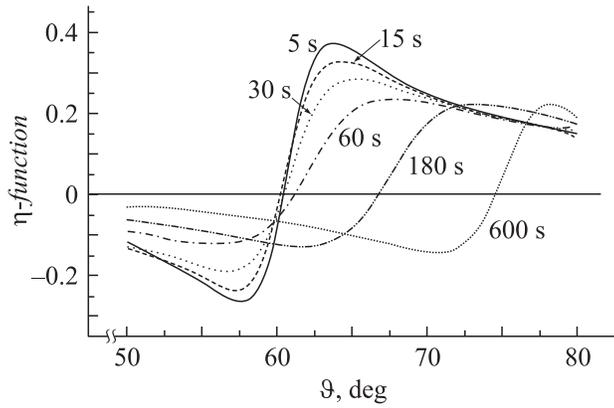


Рис. 5. Семейство логарифмических производных для пленок с различным временем напыления. Длина волны 500 nm.

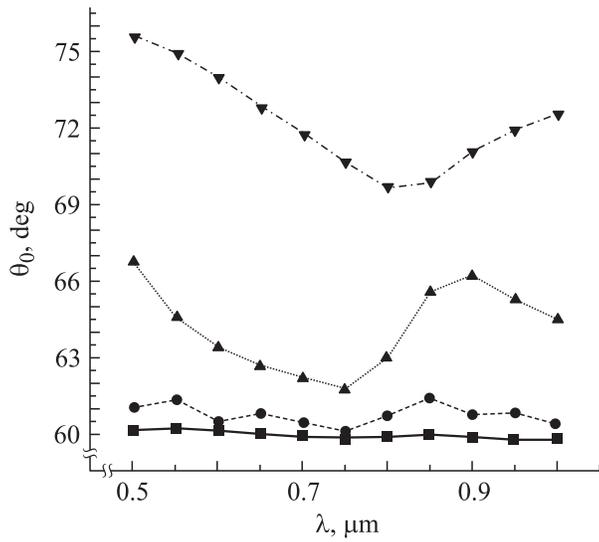


Рис. 6. Дисперсионная зависимость параметра ϑ_0 (■ — 15, ● — 60, ▲ — 180, ▼ — 600 s.)

тальных точек за одно измерение в диапазоне углов от 45 до 85 градусов.

Полученные результаты приведены на графиках. На рис. 5 представлено семейство логарифмических производных для пленок с различным временем напыления (временем пребывания в разряде). Видно, что η -функция и соответственно оптические параметры слоевой структуры существенно меняются в зависимости от времени пребывания ее в плазме, даже если эти значения малы (5, 15, 30, ..., s), что говорит о высокой чувствительности используемого метода.

На рис. 6 приведена дисперсионная зависимость главного угла отражения ϑ_0 для пленок различного времени напыления. Если учесть связь тангенса угла ϑ_0 с показателем преломления, то видно, что для пленок большой толщины в исследуемом диапазоне длин волн появляется ярко выраженная область аномальной дисперсии, которая с ростом толщины пленки смещается в область больших длин волн.

Изменение параметров слоевых структур от времени пребывания в разряде можно проследить по изменению введенных выше параметров η -функции. На рис. 7 приведена зависимость главного угла отражения ϑ_0 от времени пребывания пленки в плазме. Видно, что в течение первых 60 s параметр ϑ_0 и соответственно показатель преломления существенно не меняются. Тем не менее в этот период все же происходит изменение оптических свойств объекта, что отражается на значениях параметров $\eta_{\text{max}(\text{min})}$ и $\Delta\vartheta_{\text{max}(\text{min})}$ (см. рис. 8, 9).

Предполагается, что в этот период времени на поверхности подложки не образуется вещество с иным от подложки показателем преломления. И только позднее на поверхности подложки появляется материал, показатель преломления которого выше, чем у корунда, каковым является, по-видимому, мультиферроик. В период до 60 s происходит модификация подложки путем формирования на ее поверхности переходного слоя для последующего эпитаксиального роста на ней мультиферроика. Следует отметить, что при напылении сегнетоэлектрика

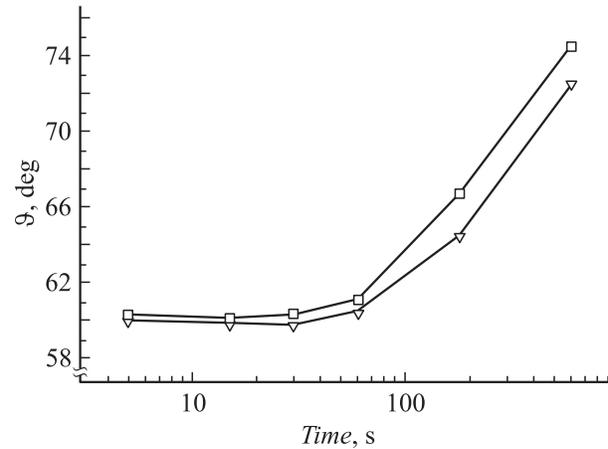


Рис. 7. Зависимость величины главного угла отражения ϑ_0 от времени напыления (□ — 500, ▽ — 1000 nm).

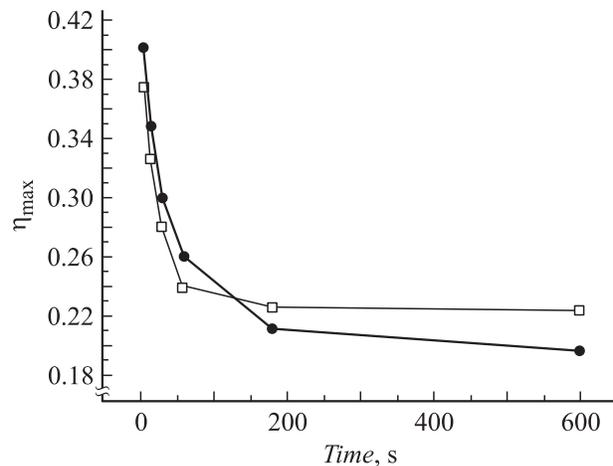


Рис. 8. Зависимость параметра η_{max} от времени напыления (□ — 1500, ● — 1000 nm).

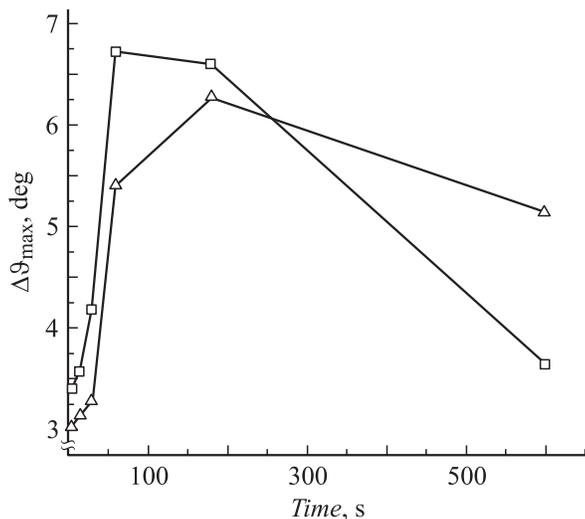


Рис. 9. Зависимость параметра $\Delta\vartheta_{\max}$ от времени напыления (\square — 500, \triangle — 1000 nm).

$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ на подложках LaAlO_3 также существует некое критическое время (300 s), свойства и динамика формирования слоевой структуры до и после которого различны [4].

Таким образом, изменение параметров η -функции от времени пребывания в разряде указывают на наличие двух принципиально различных периодов в формировании слоевой структуры. Параметр $\eta_{\max/\min}$ особо чувствителен к изменению оптических свойств на первом этапе, когда, по нашему предположению, происходит формирование поверхностного переходного слоя, параметр ϑ_0 — особо откликаются на результаты процессов роста на втором этапе — этапе формирования пленки мультиферроика. Параметр $\Delta\vartheta_{\max(\min)}$ проявляет чувствительность на обоих этапах.

Понятно, что регистрируемые изменения параметров η -функции не имеют четкого физического смысла. Для оптической характеристики объекта необходимо знание таких параметров, как показатели поглощения и преломления, толщина пленки, которые могут быть получены в результате решения обратной задачи спектральной рефлектометрии (задачу восстановления оптического „образа“ пленки на подложке). Это является следующим этапом нашей работы. На данном этапе установлено, что особую чувствительность метод проявляет на начальной стадии напыления, т. е. на тонких пленках, и имеет место два этапа в формировании слоевой структуры.

Таким образом, учитывая приведенные выше свойства η -функции, главные из которых — высокая чувствительность к изменению параметров пленочных структур на начальной стадии роста, минимальная зависимость от состояния технических средств измерений, простота ее конструирования с привлечением только отраженного сигнала, регистрируемого приемником в относительных единицах, нечувствительность сигнала к флуктуациям интенсивности зондирующего излучения, можно считать

логарифмическую производную угловой зависимости интенсивности отраженного сигнала пригодной для использования в средствах исследования и контроля роста слоевых структур.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 06-08-00419а и гранта ЮФУ № 05/6-180.

Список литературы

- [1] Кизель В.А. Отражение света. М.: Наука, 1973. 352 с.
- [2] Громов В.К. Введение в эллипсометрию. Л.: Изд-во ЛТУ, 1986. 192 с.
- [3] Ковтун А.Н., Толмачев Г.Н., Зинченко С.П., Мухортов В.М. // Тр. ЮНЦ РАН. 2007. Т. 2. С. 265–287.
- [4] Мухортов В.М., Головки Ю.И., Мамотов А.А., Толмачев Г.Н., Бришников С.В., Масычев С.И. // Тр. ЮНЦ РАН. 2007. Т. 2. С. 224–265.
- [5] Wang J., Zheng H., Nagarajan V. et al. // Science. 2003. Vol. 299. P. 1719.
- [6] Eerenstein W. et al. // Science. 2005. Vol. 307. P. 1203a.
- [7] Béa H., Bibes M., Barthélémy A. et al. // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 87. P. 072 508.
- [8] Bai F., Wang J., Wuttig M., Li J.F., Wang N., Pyatakov A., Zvezdin A.K., Cross L.E., Viehland D. // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 86. P. 032 511.
- [9] Шэрвуд П.М.А. // Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М.: Мир, 1987. 497 с.