

ЭЛЛИПСОМЕТРИЯ В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
ИССЛЕДОВАНИЯХ

УДК 535.51 : 535.361.2

Н. В. Сопинский
(Киев, Украина)

ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ЭФФЕКТА ФОТОЛЕГИРОВАНИЯ
В ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ СТРУКТУРЕ PbI_2-Cu

Методом многоугловой эллипсометрии исследованы профили оптических постоянных пленок — продуктов фотостимулированного взаимодействия — в структурах PbI_2-Cu с исходной объемной долей металла в них: $q_0 = 0,04-0,15$. Установлено, что характер этих профилей определяется распределением меди по толщине, коагулирующей в металлические кластеры в объеме и на поверхности пленки PbI_2 , а последнее зависит от доли металла в структуре, экспозиции и интенсивности облучения. Результаты эллипсометрического моделирования подтверждены результатами совместных масс-спектрометрических и эллипсометрических измерений, с помощью которых получен реальный профиль распределения концентрации меди в пленке $PbI_2(Cu)$.

Введение. Изучение эффекта фотостимулированного взаимодействия в структурах полупроводник — металл (эффекта фотолегирования) имеет научный и практический интерес, поскольку, с одной стороны, является важной составной частью фундаментальной физики низкоэнергетического радиационного влияния на тонкослойные структуры и примеси в твердых телах, а с другой — на основе этого эффекта созданы регистрирующие среды, используемые в качестве высокоразрешающего неорганического фоторезиста в электронной технике, оплотехнике, среды для голографии, записи информации и т. д. [1, 2].

Суть этого эффекта состоит в том, что под воздействием света в тонкопленочных структурах происходит проникновение металла в полупроводник и образование новой фазы, физико-химические свойства которой существенно отличаются от свойств исходных компонент. Данные о концентрационном профиле легирования могут дать полезную информацию для установления механизма явления и важны также для технологических применений. Такие исследования выполнены в структурах на основе аморфных пленок халькогенидных стеклообразных полупроводников, в том числе эллипсометрическим методом [3, 4].

В последнее время предложена конкурентоспособная бессеребряная регистрирующая среда на основе пленок PbI_2 и меди [5]. Однако до настоящего времени отсутствовали данные о концентрационном профиле металла в поликристаллических пленках галогенидов металлов. Настоящая работа призвана хотя бы частично восполнить этот пробел.

Приготовление образцов. Исходные образцы готовились с помощью вакуумного термического напыления ($P = 5 \cdot 10^{-3}$ Па) пленок Cu и PbI_2 на оптически полированные подложки из стекла К-8. Контроль скорости осаждения и толщины пленок в процессе осаждения осуществлялся кварцевым

измерителем КИТ-1. Геометрические толщины исходных и экспонированных структур измерялись на интерферометре МИИ-4. Толщина пленок PbI_2 составляла 40—70 нм, пленок Cu — 1,5—12 нм.

Экспонирование структур осуществлялось светом с длиной волны $\lambda = 436$ нм (из области собственного поглощения иодида свинца) интенсивностью $(J) 2 \cdot 10^{-3}$ и $7 \cdot 10^{-4}$ Вт/см². Контроль процесса экспонирования велся фотометрически (отслеживались коэффициенты отражения R и пропускания T на длине волны облучения).

Эллипсометрические измерения и их обработка. Поляризационные углы экспонированных структур Δ и Ψ определялись на эллипсометре ЛЭФ-3М-1 ($\lambda = 632,8$ нм) по четырехзонной методике при восьми углах падения света в интервале $\varphi_0 = 45 \div 80^\circ$. Результаты измерений анализировались с помощью реализованной на алгоритмическом языке Фортран-77 программы, минимизирующей целевую функцию [6]:

$$G(\mathbf{b}) = \sum_{i=1}^M \left[(\Psi_i^m - \Psi_i^c(\mathbf{b}, \varphi_{0i}))^2 + (\Delta_i^m - \Delta_i^c(\mathbf{b}, \varphi_{0i}))^2 \right], \quad (1)$$

где Ψ_i^m, Δ_i^m — поляризационные углы, измеренные при углах падения φ_{0i} ; Ψ_i^c, Δ_i^c — углы, рассчитанные по основному уравнению эллипсометрии [6, 7] в рамках заданной модели, параметры которой являются компонентами вектора \mathbf{b} ; M — количество углов падения.

Для вычисления Ψ_i^c, Δ_i^c использовался матричный метод Абелеса — расчета амплитудных коэффициентов отражения для изотропных многослойных отражающих систем в методологии, изложенной в [7, гл. V]. Полные матрицы слоистой системы, через компоненты которых выражаются Ψ_i^c, Δ_i^c , представляют собой произведение матриц отдельных слоев, образующих систему:

$$M_{s,p}(0, z_0) = M_{s,p}(0, z_1)M_{s,p}(z_1, z_2) \dots M_{s,p}(z_{n-1}, z_0) \quad (2)$$

(здесь $z = 0$ соответствует нижней границе слоистой системы, а $z = z_0$ — ее верхней границе).

При разработке программы мы исходили из того, что подход, использующий описание зависимости комплексной диэлектрической постоянной от толщины

$$\varepsilon = (n - i\kappa)^2 = n^2 - \kappa^2 - i2n\kappa \quad (3)$$

(n и κ — показатели преломления и поглощения) различными функциями с последующим определением той из них, которая обеспечивает наилучшую минимизацию $G(\mathbf{b})$, требует численного вычисления интегралов матриц неоднородных слоев, значительно усложняет и замедляет вычисление полной матрицы отражающей системы [8]. Другой подход состоит в том, что любой профиль можно описать ломаной кривой, состоящей из линейных отрезков. Во многих практических случаях неоднородность распределения $\varepsilon(z)$ является настолько резкой, что такой неоднородный слой может быть разделен на два однородных слоя [3].

Исходя из этого, программа моделирует исследуемый объект набором однородных и/или линейно-неоднородных слоев, находящихся на подложке. В пределах линейно-неоднородного слоя зависимость диэлектрической постоянной от координаты z имеет вид:

$$\varepsilon(z) = \varepsilon_n - (\varepsilon_n - \varepsilon_b)(z - z_n)/h, \quad (4)$$

где $\varepsilon_n, \varepsilon_b$ — значения диэлектрической постоянной на нижней ($z = z_n$) и верхней ($z = z_b$) границах неоднородного слоя; $h = z_b - z_n$ — толщина слоя. В программе моделируется также состояние границ раздела между слоями и между нижним слоем и подложкой. Граница раздела выбирается или резкой

(на границе имеет место прыжок ϵ), или нерезкой (прыжок ϵ на границе отсутствует).

Для вычисления матрицы линейного слоя он разбивается на тонкие суб-слои толщиной h_c : однородные либо линейно-неоднородные. Матрица линейного слоя находится перемножением матриц однородных либо линейных суб-слоев. Для тонких линейных субслоев интегралы — компоненты матрицы — во втором приближении по параметру h_c/λ_0 могут быть вычислены в явном виде [8], что и было нами сделано.

Минимизация целевой функции $G(b)$ осуществлялась методом Нелдера — Мида [9]. Критериями адекватности моделей, кроме глубины абсолютного минимума целевой функции G_{\min} , служили также такие факторы, как значения толщин слоев экспонированной структуры, которые должны соответствовать установленным интерферометрически, физичность получаемых в модели оптических параметров, чувствительность $G(b)$ к изменению оптических параметров.

Результаты эллипсометрического моделирования. Экспонированные светом с $J = 2 \cdot 10^{-3}$ Вт/см² до момента исчерпания пленки Си структуры в первую очередь описывались моделью однородного изотропного слоя. Для структур с $q_0 \leq 0,1$ эта модель дает абсолютные минимумы целевой функции (1) величиной всего в несколько сотых, при этом толщины, найденные из эллипсометрических данных, совпадают с толщинами h_i , полученными из интерферометрических измерений на МИИ-4. Это указывает на полную адекватность этой модели данным образцам. Как пример приведем данные моделирования для структуры с $q_0 = 0,08$ (экспозиция H в этом случае составила $0,17$ Дж/см²): $G_{\min} = 0,012$ при $n = 2,42$, $\kappa = 0,39$, $h = 53$ нм ($h_i = 53$ нм). Дополнительное моделирование линейно-неоднородным слоем и двумя однородными слоями подтверждает однородность экспонированной структуры: оптические параметры нижней и верхней границ слоя в линейной модели приближаются друг к другу, в двухслойной модели также наблюдается выравнивание оптических постоянных обоих слоев.

Оптические постоянные полученного в результате экспонирования однородной пленки продукта фотостимулированного взаимодействия отличаются от оптических постоянных пленки PbI_2 ($n \cong 2,7$, $\kappa = 0$) в первую очередь наличием поглощения при $\lambda = 632,8$ нм. Они близки к оптическим постоянным керметных пленок $PbI_2(Cu)$, получаемых одновременным осаждением на подложку Си и PbI_2 и содержащих вкрапления меди нанометровых размеров в матрице PbI_2 , которые и обуславливают возникновение поглощения в области прозрачности PbI_2 [10]. Это позволило предположить, что полученная пленка продукта представляет собой пленку PbI_2 с вкраплениями металлической меди в нем. Исследования спектральных зависимостей оптических постоянных таких слоев [11] подтвердили это предположение, в [11] установлено также, что в металлические кластеры коагулирует значительная часть диффундировавших в пленку PbI_2 атомов меди.

Модель однородного слоя для образцов с $q_0 \geq 0,1$, экспонированных при $J = 2 \cdot 10^{-3}$ Вт/см² до момента исчерпания медной пленки, дает уже несколько большие значения абсолютного минимума G_{\min} (около 0,1), причем полученные значения h на 15—25 нм больше h_i . Например, для образца с $q_0 = 0,12$ (при $H = 0,41$ Дж/см²) $G_{\min} = 0,068$ при $n = 2,40$, $\kappa = 0,35$, $h = 72,5$ нм, тогда как $h_i = 55$ нм. Для диагностирования причины такого положения дел проводилось сравнение различных моделей, при этом значение толщины моделированной структуры бралось фиксированным и равным h_i . Рассмотрим это на последнем примере. При задании толщины $h = h_i = 55$ нм для «однородной» модели $G = 0,197$ при $n = 2,364$, $\kappa = 0,63$. Модель линейно-неоднородного слоя вдвое уменьшает значение G : $G = 0,09$ при $\epsilon_{1n} = 6,55$, $\epsilon_{2n} = 3,66$, $\epsilon_{1b} = 4,79$, $\epsilon_{2b} = 1,33$ ($n_n = 2,65$, $\kappa_n = 0,69$, $n_b = 2,21$, $\kappa_b = 0,30$). Еще меньшее значение G дает модель двух однородных слоев: $G = 0,013$ при $n_1 = 2,6$, $\kappa_1 = 0,3$, $h_1 = 52$ нм, $n_2 = 0,29$, $\kappa_2 = 0,68$, $h_2 = 3,0$ нм (индекс 1

относится к нижнему, а индекс 2 — к верхнему слою). Таким образом, две последние модели указывают на то, что этой экспонированной структуре присуща неоднородность по толщине, приводящая либо к плавному уменьшению показателей преломления и поглощения от нижней к верхней части, либо к значительному уменьшению n и увеличению κ в довольно тонком приповерхностном слое структуры. Учитывая значительно меньшую величину G в двухслойной модели, преимущество следует отдать последнему варианту.

Оптические постоянные верхнего слоя (очень низкие (несколько десятых) значения показателя преломления и приблизительно такие же значения показателя поглощения) дают как низкие значения мнимой части диэлектрической постоянной ϵ_2 (в данном случае $\epsilon_2 = 0,39$), так и низкие (и даже отрицательные, в данном случае $\epsilon_1 = -0,38$) значения действительной части диэлектрической постоянной ϵ_1 в верхнем слое. Это позволяет интерпретировать верхний слой как шероховатый слой с большим содержанием металлической меди [12]. Дальнейшее экспонирование образцов из этой серии (с $q_0 = 0,12$) светом с $J = 2 \cdot 10^{-3}$ Вт/см² ведет к еще худшему согласованию с однослойной моделью и, как показывают результаты моделирования, к увеличению толщины верхнего обогащенного медью слоя. Таким образом, после фоторастворения металлической пленки идет процесс перераспределения меди в слое $PbI_2(Cu)$, который, как показывает сравнение экспозиций, протекает значительно медленнее, чем процесс собственно растворения металла.

Результаты моделирования экспонированных при $J = 7 \cdot 10^{-4}$ Вт/см² структур свидетельствуют, что с уменьшением интенсивности облучения образование приповерхностного слоя протекает значительно медленнее. Для примера рассмотрим образец из серии с $q_0 = 0,12$ при $H = 0,84$ Дж/см² (эта экспозиция вдвое больше той, которая необходима для полного растворения медной пленки). В отличие от предыдущего в этом случае в модели однородного слоя абсолютный минимум G получаем при нефизичных значениях n и κ и значениях толщины, близких к нулю, тогда как $h_i = 55$ нм. При $h = h_i$ в модели однородного слоя $G = 2,38$ при $n = 1,98$, $\kappa = 0,445$. Модель линейного слоя втрое уменьшает величину G : при $h = 55$ нм минимум $G = 0,856$ при $\epsilon_{1n} = 0,924$, $\epsilon_{2n} = 4,70$, $\epsilon_{1b} = 7,57$, $\epsilon_{2b} = 1,77$ ($n_n = 1,69$, $\kappa_n = 1,39$, $n_b = 2,77$, $\kappa_b = 0,32$). Еще более глубокий минимум дает модель двух однородных слоев: $G = 0,0405$ при $n_1 = 3,12$, $\kappa_1 = 0,85$, $h_1 = 25$ нм, $n_2 = 1,39$, $\kappa_2 = 1,975$, $h_2 = 31$ нм. Таким образом, количество меди, находящейся в PbI_2 в виде медных кластеров, больше в приподложечной и меньше в приповерхностной частях пленки.

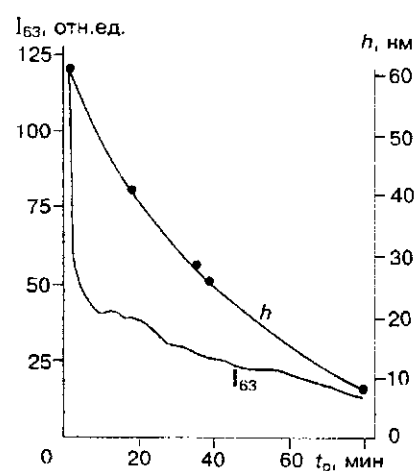
Из полученных результатов следует вывод о том, что образование металлических вкраплений внутри фотолегированного слоя PbI_2 имеет большую вероятность при экспонировании структур светом с меньшими интенсивностями, а условия движения меди в дисперсном состоянии через пленку PbI_2 и образование металлических кластеров на ее поверхности являются более благоприятными при экспонировании структур светом с большими интенсивностями.

Результаты совместных эллипсометрических и масс-спектрометрических исследований. Для проверки достоверности полученных эллипсометрических результатов проведены одновременные исследования экспонированных структур методами эллипсометрии и вторично-ионной масс-спектрометрии. Структуры для этих измерений осаждались на оптически полированные шайбы из нержавеющей стали. Эффективные оптические постоянные таких подложек при $\lambda = 632,8$ нм имели значения $n \approx 2,2$, $\kappa \approx 3,6$. Эллипсометрическое моделирование находящихся на таких подложках структур дает результаты, аналогичные результатам для структур на стеклянных подложках, разница состоит лишь в больших значениях целевой функции, что может быть обусловлено худшим качеством подложки (большая шероховатость, наличие нарушенного слоя и окисной пленки).

Масс-спектрометрические измерения проводились в масс-спектрометре МС-7201М. Распыление осуществлялось ионами Ag^+ с энергиями 1 кэВ. Плотность потока ионов выбиралась малой, чтобы избежать влияния потока на концентрационный профиль меди. Уменьшение плотности потока достигалось дефокусированием пучка, одновременно это улучшало однородность распыления образца по площади. В процессе распыления экспонированной структуры регистрировались амплитудные значения тока вторичных ионов $^{63}\text{Cu}^+$ (I_{63}). В качестве внутреннего стандарта использовались токи вторичных ионов $^{56}\text{Fe}^+$, $^{27}\text{Al}^+$. Для сравнения исследовалось травление отдельных пленок меди и PbI_2 . В последнем случае регистрировался ток ионов $^{127}\text{I}^+$, величина этого тока была много меньше величины тока ионов $^{63}\text{Cu}^+$, пленка PbI_2 толщиной 60 нм распылялась примерно за минуту, что давало скорость распыления ~ 1 нм/с. Ток I_{63} при распылении медной пленки был большим, чем при распылении фотолегированного PbI_2 .

Рассмотрим результаты эллипсометрического моделирования нанесенной на стальную подложку структуры с $q_0 = 0,09$, экспонированной при $J = 7 \cdot 10^{-4}$ Вт/см² до $H = 1,8$ Дж/см². Модель однородного слоя дает абсолютный минимум $G_{\text{min}} = 0,995$ при $h = 87$ нм, $n = 2,103$, $\kappa = 0,346$, тогда как $h_i = 60$ нм. При $h = h_i = 60$ нм эта модель дает минимум $G = 14,96$ при $n = 2,586$, $\kappa = 0,352$. Модель линейно-неоднородного слоя лишь несколько улучшает целевую функцию, давая для ϵ_{1b} , ϵ_{2b} , n_n и κ_b более низкие значения, нежели для ϵ_{1n} , ϵ_{2n} , n_n , κ_n соответственно: $G = 12,14$ при $\epsilon_{1n} = 9,06$, $\epsilon_{2n} = 2,12$, $\epsilon_{1b} = 4,92$, $\epsilon_{2b} = 1,03$ ($n_n = 3,03$, $\kappa_n = 0,35$, $n_b = 2,23$, $\kappa_b = 0,23$). Уменьшение значения G почти на порядок достигается в модели двух однородных слоев: $G = 1,70$ при $h_1 = 6$ нм, $n_1 = 2,73$, $\kappa_1 = 0,214$, $h_2 = 54$ нм, $n_2 = 0,49$, $\kappa_2 = 1,17$. Таким образом, эллипсометрическое моделирование указывает на то, что при значительных экспозициях образование приповерхностного слоя, обогащенного медью, наблюдается и в полученной экспонированием малоинтенсивным светом пленке $\text{PbI}_2(\text{Cu})$ с низким содержанием меди.

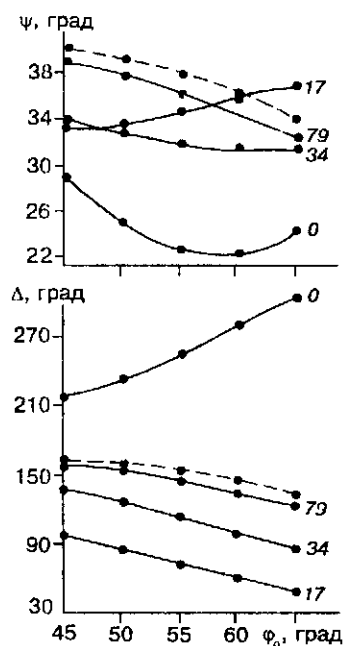
Для получения реального концентрационного профиля в этой пленке проведены масс-спектрометрические и эллипсометрические измерения при ее распылении. Временная зависимость тока вторичных ионов I_{63} показана на рис. 1. Ток, наибольший в первый момент распыления, и далее спадает сначала резко, а затем плавно. На рис. 2 приведена эволюция угловых зависимостей $\Psi(\varphi_0)$ и $\Delta(\varphi_0)$ по мере распыления. Зависимости измерены в интервале $\varphi_0 = 45 \div 65^\circ$, что обусловлено ограниченными размерами травленной поверхности. Как видим, наблюдается постепенное приближение зависимостей $\Psi(\varphi_0)$, $\Delta(\varphi_0)$ к зависимостям, присущим поверхности полированной стали. После длительного травления аргоном, когда сигнал I_{63} практически уже



отсутствует, Ψ и Δ соответствуют значениям исходной подложки. Оптические постоянные подложки, вычисленные по достигнутым при травлении значениям Ψ и Δ , составили: $n = 2,41$, $\kappa = 3,78$. Наиболее вероятно, что здесь имеет место очистка поверхности стали вследствие ионного травления; это приводит к возрастанию ее оптической проводимости $\sigma_{\text{оп}} = 2\pi\kappa\nu$ [13].

Рис. 1. Зависимость тока I_{63} вторичных ионов $^{63}\text{Cu}^+$ и толщины h пленки фотолегированного $\text{PbI}_2(\text{Cu})$ с объемной долей меди $q_0 = 0,09$ от времени распыления ионами Ag^+

Рис. 2. Угловые зависимости параметров Ψ и Δ подложки из нержавеющей стали (штриховые кривые) и распыляемой разное время ионами Ag^+ пленки фотолегированного $\text{PbI}_2(\text{Cu})$ на этой подложке (сплошные кривые). Цифры возле кривых обозначают время распыления (в мин)



Следует отметить, что в результате распыления оптическое качество пленки $\text{PbI}_2(\text{Cu})$ не ухудшается: после травления пленка дает интерференционные цвета и имеет зеркальную поверхность. Толщина этой остаточной пленки определялась эллипсометрически по однослойной модели с использованием средних по толщине исходной пленки значений оптических постоянных: $n = 2,586$, $k = 0,352$. Полученная таким образом зависимость остаточной толщины от времени травления также представлена на рис. 1.

Из кривой $h(t_p)$, приведенной на рис. 1, можно получить зависимость скорости распыления V_p от координаты z , а из кривых $I_{63}(t_p)$ и $h(t_p)$ — зависимость $I_{63}(z)$; обе зависимости показаны на рис. 3. Ток вторичных ионов в каждый момент времени пропорционален скорости распыления и концентрации меди в распыляемом материале. Поэтому распределение концентрации металла по толщине пропорционально:

$$C(z) \sim I_{63}/V_p.$$

Полученное таким образом распределение $C(z)$ также показано на рис. 3. Как видим, оно характеризуется довольно однородной концентрацией в большей части пленки и приповерхностным слоем с увеличенной концентрацией меди, что подтверждает результаты, найденные с помощью только эллипсометрического метода.

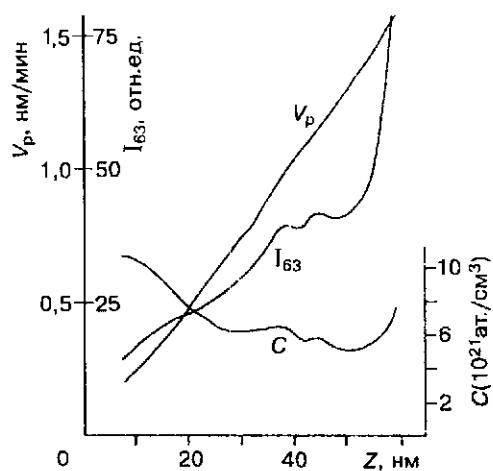


Рис. 3. Распределение по толщине пленки $\text{PbI}_2(\text{Cu})$ скорости распыления пленки ионами Ag^+ (V_p), тока вторичных ионов $^{63}\text{Cu}^+$ (I_{63}) и концентрации меди в ней (C)

Заключение. Таким образом, эллипсометрическое исследование фотолегированных медью пленок диоксида свинца в совокупности с данными масс-спектрального анализа позволяет построить непротиворечивую картину распределения легирующей примеси по толщине слоев для разных экспозиций и интенсивностей засветки.

В заключение автор выражает благодарность проф. И. З. Индутному за полезные обсуждения результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Индутный И. З., Костышин М. Т., Касярун О. П. и др. Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл — полупроводник. Киев: Наук. думка, 1992.
2. Данько В. А., Индутный И. З., Минько В. И. Особенности фотостимулированного переноса серебра в тонкопленочной системе As_2S_3 —Ag // Автометрия. 1990. № 6. С. 67.
3. Honig V., Fedorov V., Liebmann G., Suptitz P. Ellipsometric investigation of Ag-doping profiles in amorphous chalcogenide thin films // Phys. Stat. Sol. (a). 1986. 96, N 2. P. 611.
4. Сопинский Н. В., Бекетов Г. В., Шепелявый П. Е. Эллипсометрические исследования тонкопленочной системы медь — халькогенидный стеклообразный полупроводник // Эллипсометрия в науке и технике. Новосибирск: ИФП СО АН СССР, 1990. Вып. 2. С. 93.
5. Сопинский Н. В., Индутный И. З. Тонкопленочная структура PbI_2 —Cu: характеристики светочувствительности и механизм фотостимулированной диффузии меди // Журн. науч. и прикл. фотогр. 1994. 39, № 6. С. 11.
6. Аззам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. М.: Мир, 1981.
7. Основы эллипсометрии /Под ред. А. В. Ржанова. Новосибирск: Наука, 1979.
8. Воробьева Л. П., Дагман Э. Г., Любинская Р. И. и др. Алгоритмы и программы для исследования неоднородных структур методом эллипсометрии. Новосибирск, 1980. (Препр. /СО АН СССР. ИФП; № 51-80).
9. Nelder J. A., Mead R. A simplex method for function minimization // Comput. Journ. 1965. 7, N 4. P. 308.
10. Theriault J. M., Boivin G. Maxwell — Garnett theory extended for Cu— PbI_2 cermets // Appl. Opt. 1984. 23, N 24. P. 4494.
11. Индутный И. З., Сопинский Н. В., Стецун А. И. Оптические исследования слоев PbI_2 , фотолегированных медью // УФЖ. 1990. 35, № 12. С. 1791.
12. Ржанов А. В., Свиташева С. Н., Свиташев К. К. Графический метод интерпретации результатов эллипсометрических измерений на шероховатых поверхностях // ДАН СССР. 1983. 273, № 5. С. 1123.
13. Шайкевич И. А., Дрозд П. И., Поперенко Л. В., Сопинский Н. В. Исследование процессов окисления олова в твердом и жидком состояниях эллипсометрическим методом // Оптика и спектроскопия. 1982. 53, № 1. С. 145.

Поступила в редакцию 13 ноября 1996 г.