

УДК 535.3 : 535.31

Н. Л. Дмитрук, О. Ю. Борковская, О. В. Фурсенко

*(Киев, Украина)***ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ  
ДВУХСЛОЙНЫХ ПОГЛОЩАЮЩИХ ПЛЕНОК  
МЕТОДОМ МНОГОУГЛОВОЙ ЭЛЛИПСОМЕТРИИ  
С ВОЗБУЖДЕНИЕМ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПОЛЯРИТОНОВ**

Предложен комплексный эллипсометрический метод определения оптических параметров и толщины двухслойных поглощающих пленок на прозрачной подложке, предполагающий измерение поляризационных углов при обычном отражении и в режиме возбуждения поверхностных поляритонов (с привлечением данных по пропусканию системы). Разработанный алгоритм решения обратной эллипсометрической задачи позволяет надежно определить шесть параметров отражающей системы с использованием современного персонального компьютера.

Эллипсометрия с возбуждением поверхностных электромагнитных волн (ПЭВ) в силу их локализации на поверхности (границе раздела пленок) отличается высокой чувствительностью к состоянию этой границы раздела, в частности, к наличию тонких слоев, адсорбированных, образованных вследствие коррозии или специально осажденных [1, 2]. Угловые зависимости эллипсометрических параметров  $\Psi$  и  $\Delta$  в случае возбуждения ПЭВ на внешней поверхности металлической пленки, напыленной на стеклянный полуцилиндр (метод Кречмана) и содержащей дополнительный слой (покрытие), могут быть рассчитаны на основе точных (или приближенных в случае тонких слоев) формул Друде для четырехслойной системы (стекло — металл — покрытие — воздух). Можно показать, что чувствительность результатов многоугловых измерений (вблизи угла возбуждения ПЭВ) к оптическим константам и толщине слоя покрытия позволяет определять их даже при толщинах пленки металла меньше так называемой оптимальной [2]. Однако необходимость учета зависимости параметров металлической пленки от толщины, а также изменения последней в процессе ее коррозии (т. е. фактически необходимость определения шести параметров отражающей системы) повышает требования к выбору как вида целевой функции, так и нулевого приближения параметров, уточняемых в процессе итераций. В настоящей работе используется целевая функция, предложенная в [3]. Параметры пленок определяются из результатов многоугловых измерений эллипсометрических параметров  $\Psi$  и  $\Delta$  как в режиме возбуждения ПЭВ (падение света со стороны стеклянного полуцилиндра), так и в режиме обычного внешнего отражения света от металлической поверхности в соответствующих угловых диапазонах, а также проверяются по величине пропускания такой двухслойной структуры на плоскопараллельной кварцевой пластине-спутнике. В качестве примера приводятся результаты использования методики для исследования процесса деградации напыленных серебряных пленок различной толщины при длительном хранении в комнатных условиях.

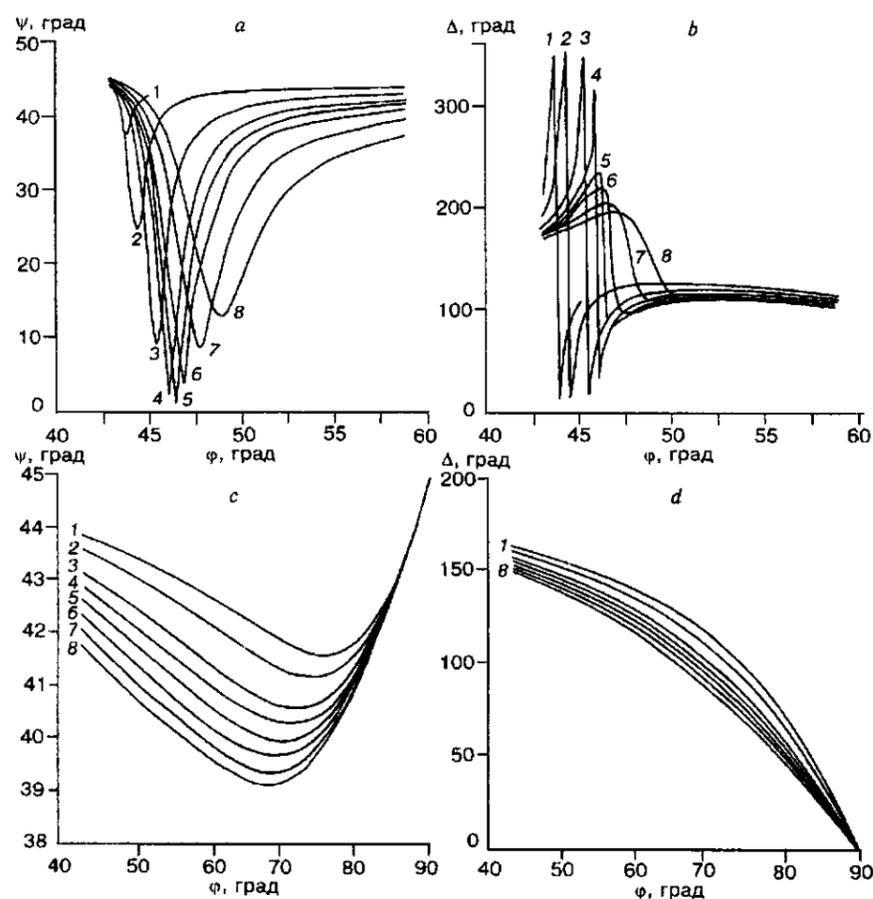


Рис. 1. Расчетные угловые зависимости поляризационных углов  $\Psi$  и  $\Delta$  структуры стеклянный полужилиндр — металл — покрытие — воздух (а, б) и воздух — покрытие — металл — стекло (с, д) с параметрами:  $n_0 = 1,495$ ,  $n_1 = 0,055$ ,  $k_1 = 4,27$ ,  $d_1 = 30$  нм,  $n_2 = 2,5$ ,  $k_2 = 0,5$ ,  $d_2 = 0$  (1), 3 (2), 7 (3), 9 (4), 10 (5), 11 (6), 13 (7), 15 (8) нм

Расчет угловых зависимостей  $\Psi$  и  $\Delta$ . Угловые зависимости  $\Psi$  и  $\Delta$  четырехслойной системы в прямой (стекло — металл — покрытие — воздух (А)) и обратной (воздух — покрытие — металл — стекло (В)) геометрии рассчитывались по точным формулам Друде [4]. На рис. 1, а—д приведен пример изменения таких зависимостей с увеличением толщины  $d_2$  слоя-покрытия для структуры стеклянный полужилиндр — Ag-коррозионный слой (покрытие) с параметрами коррозионного слоя, определенными экспериментально на полностью корродировавшей пленке Ag:  $n_0 = 1,495$  (стекло),  $n_1 = 0,055$ ,  $k_1 = 4,27$  (Ag при  $\lambda = 632,8$  нм согласно [5]),  $d_1 = 30$  нм,  $n_2 = 2,5$ ,  $k_2 = 0,5$ . Изменение зависимостей  $\Psi(\varphi)$  и  $\Delta(\varphi)$  в условиях возбуждения ПЭВ (А-геометрия) с изменением толщины слоя металла (Ag) показано на рис. 2 для структур с  $d_2 = 0$  (а, б) и  $d_2 = 10$  нм (с, д). Из сравнения приведенных зависимостей вытекает следующее:

1. Чувствительность эллипсометрических измерений к параметрам слоя-покрытия в режиме возбуждения ПЭВ даже при толщинах слоя металла, меньших оптимальной, в несколько раз выше, чем в режиме обычной отражательной геометрии (В) в угловом диапазоне, соответствующем его максимальной чувствительности (как по диапазону изменения  $\Psi$ , так и по изменению

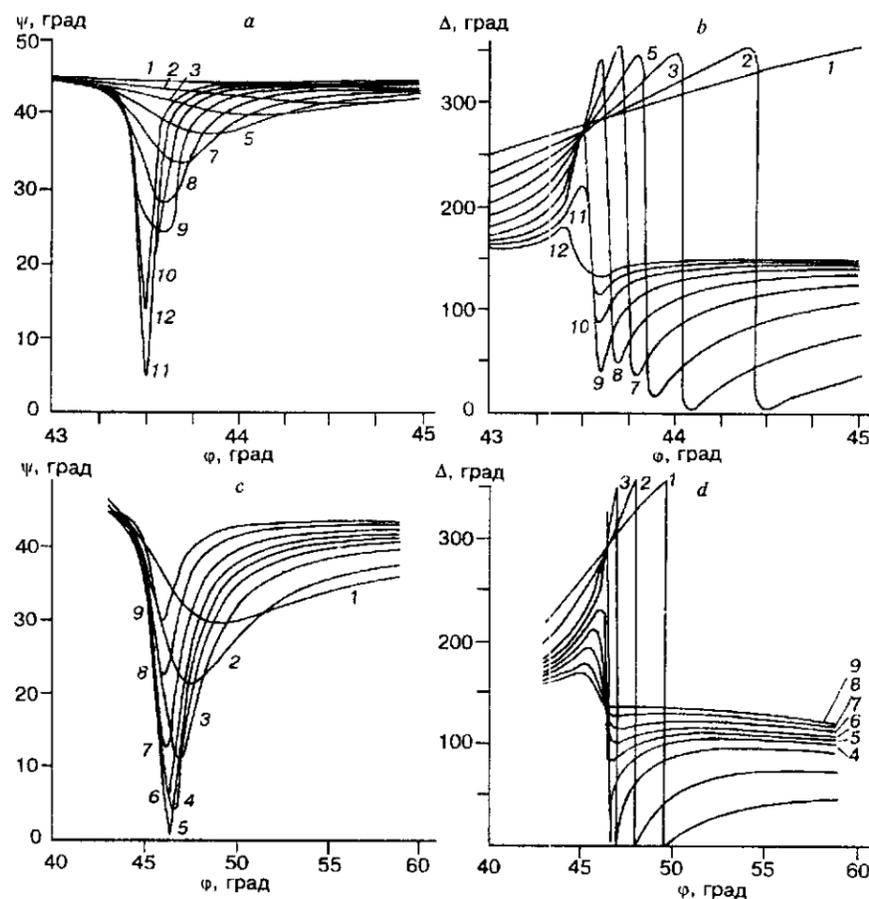


Рис. 2. Расчетные угловые зависимости поляризационных углов  $\Psi$  и  $\Delta$  структуры стекло — металл — покрытие — воздух в режиме возбуждения ПЭВ в отсутствие покрытия (*a, b*) и при его толщине 10 нм (*c, d*). Оптические параметры соответствуют рис. 1:  $d_1 = 15$  (1), 20 (2), 25 (3), 28 (4), 30 (5), 32 (6), 35 (7), 40 (8), 45 (9), 50 (10), 55 (11), 60 (12) нм

характера угловой зависимости  $\Psi(\varphi)$ ,  $\Delta(\varphi)$ , см. рис. 1, *a—d*). Аналогичный вывод можно сделать и в отношении чувствительности обоих методов к параметрам слоя металла.

2. Величина оптимальной толщины слоя металла для возбуждения ПЭВ в геометрии Кречмана, соответствующая уменьшению угла  $\Psi$  практически до 0, при наличии слоя-покрытия с отличным от нуля поглощением уменьшается. Так, если в отсутствие слоя-покрытия  $d_{\text{опт}} = 55$  нм (см. рис. 2, *a*), что соответствует данным [1], то при наличии слоя толщиной  $d_2 = 10$  нм  $d_{\text{опт}}$  уменьшается до 30 нм (см. рис. 2, *c*).

3. С увеличением толщины слоя-покрытия условие оптимального возбуждения ПЭВ, соответствующее минимальному значению  $\Psi_{\text{min}}$ ,  $\varphi_{\text{min}}$ , сдвигается в сторону больших углов падения света (рис. 3, кривая 1), как и в случае толщин слоя металла, больших оптимальной [2]. В ту же сторону сдвигается  $\varphi_{\text{min}}$  и с уменьшением толщины слоя металла. Зависимость  $\Psi_{\text{min}}$  от толщины покрытия (рис. 3, кривая 2), как и от толщины слоя металла, немонотонна, причем каждой толщине слоя металла соответствует своя оптимальная толщина слоя-покрытия. Параметры исследуемых пленок могут быть определены в результате решения обратной задачи эллипсометрии посредством минимизации

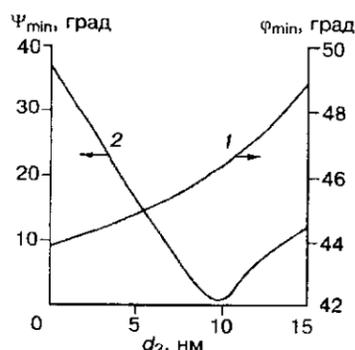


Рис. 3. Зависимость углового положения  $\varphi_{\min}$  (1) и величины поляризационного угла  $\Psi_{\min}$  (2), соответствующего возбуждению ПЭВ в структуре с параметрами рис. 1, от толщины слоя покрытия

ции целевой функции, обеспечивающей совпадение расчетных зависимостей  $\Psi(\varphi)$  и  $\Delta(\varphi)$  к экспериментальным.

Решение обратной задачи эллипсометрии. Для решения обратной эллипсометрической задачи был использован алгоритм [3], адаптированный к персональному компьютеру типа IBM PC/XT. Он

характеризуется двумя положительными особенностями по сравнению с обычно используемыми.

Во-первых, целевая функция выбирается в виде, позволяющем объективно оценивать качество оптимизации независимо от количества измерений и их точности:

$$S(\mathbf{x}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[ \frac{(\Psi(\mathbf{x}, \varphi_i) - \Psi_{\text{экс}}(\varphi_i))^2}{(\delta\Psi_{\text{экс}}(\varphi_i))^2} + \frac{(\Delta(\mathbf{x}, \varphi_i) - \Delta_{\text{экс}}(\varphi_i))^2}{(\delta\Delta_{\text{экс}}(\varphi_i))^2} \right] \times \sum_{i=1}^N \left[ (\delta\Psi_{\text{экс}}(\varphi_i))^2 + (\delta\Delta_{\text{экс}}(\varphi_i))^2 \right],$$

где  $\Psi_{\text{экс}}(\varphi_i)$  и  $\Delta_{\text{экс}}(\varphi_i)$  — экспериментально измеренные поляризационные углы при угле падения  $\varphi_i$ ;  $\Psi(\mathbf{x}, \varphi_i)$  и  $\Delta(\mathbf{x}, \varphi_i)$  — результаты вычислений прямой задачи эллипсометрии для угла  $\varphi_i$  и вектора параметров  $\mathbf{x}$ , представляющего собой столбик из оптических параметров отражающей системы и толщин слоев (в нашем случае двухслойной поглощающей пленки на известной подложке это набор  $n_1, k_1, d_1, n_2, k_2, d_2$ );  $\delta\Psi_{\text{экс}}(\varphi_i)$  и  $\delta\Delta_{\text{экс}}(\varphi_i)$  — погрешности измерений, различные при разных  $\varphi_i$ ;  $N$  — общее число используемых углов падения.

Во-вторых, для получения глобального минимума целевой функции  $S(\mathbf{x})$  независимо от сложности ее рельефа и возможной неунимодальности используется модифицированный метод общего поиска, заключающийся в том, что очередной гиперпараллелепипед неопределенности сдвигается в  $n$ -мерном пространстве проектирования так, чтобы точка с минимальным значением  $S$  находилась внутри него, затем он дробится, выбирается лучшая точка и вокруг нее строится уменьшенный параллелепипед неопределенности. Такой метод более надежен, чем известный метод Мишке [6], и более эффективен, чем метод общего поиска.

Кроме того, анализ угловых распределений  $\delta\Psi = \Psi_{\text{экс}} - \Psi_{\text{расч}}$  или  $\delta\Delta = \Delta_{\text{экс}} - \Delta_{\text{расч}}$  позволяет оценить реальную точность измерений и применимость выбранной модели к исследуемой отражающей системе. Модельные расчеты подтверждают высокую эффективность разработанного метода в реализации на современном ПК.

Эксперимент. С помощью предложенного метода исследовано изменение оптических свойств пленок Ag при длительном хранении их в комнатных условиях. Для этого пленки Ag разной толщины (в пределах 15—50 нм) напылялись в вакууме на плоскую полированную поверхность стеклянного полуцилиндра и одновременно на кварцевую пластину-спутник, которая затем хранилась в тех же условиях.

Угловые зависимости  $\Psi$  и  $\Delta$  измерялись с помощью лазерного эллипсометра ЛЭМ-2 по четырехзонной методике при длине волны света  $\lambda = 632,8$  нм в диапазоне углов падения света 44—80°.

Расчет оптических параметров структуры проводился по двухслойной модели металлическая пленка — покрытие в предположении их изотропности.

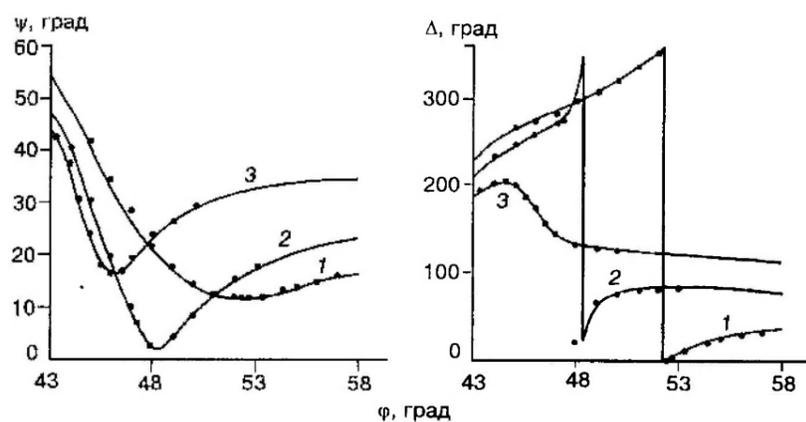


Рис. 4. Экспериментальные (точки) и расчетные (сплошные линии) угловые зависимости поляризационных углов  $\Psi$  и  $\Delta$  для трех пленок Ag разной толщины на стеклянном полуцилиндре через 4 мес. после их напыления

Первоначальная оценка параметров металлических пленок осуществлялась по однослойной модели сразу после их изготовления. Нулевое приближение для параметров  $n_2$  и  $k_2$  коррозионного слоя основывалось на работе [7], где исследовался начальный этап коррозии Ag и было установлено, что при хранении пленок Ag на воздухе образуются не окислы серебра, а слой  $Ag_2S$ , обладающий конечным поглощением. Определение параметров образующегося слоя после полной коррозии наиболее тонких пленок Ag приблизительно за два года подтвердило их близость к известным из литературы [7], т. е. образование слоя  $Ag_2S$ . В результате итерационной минимизации целевой функции определялась толщина слоя  $Ag_2S$  и уточнялись остальные параметры. На рис. 4 представлены экспериментальные и расчетные угловые зависимости поляризационных углов  $\Psi$  и  $\Delta$  в режиме возбуждения ПЭВ для трех пленок Ag различной толщины после четырехмесячного хранения в условиях комнатной атмосферы. Параметры пленок, определенные в результате такой подгонки, а также вычисленные значения пропускания представлены в таблице. Последние в пределах точности эксперимента совпадают с измеренными.

Видно, что параметры коррозионного слоя, образованного за одно и то же время на пленках Ag разной толщины, близки, хотя показатель поглощения больше, чем у полностью корродировавшего слоя.

Проведенное исследование позволило установить как кинетику образования коррозионного слоя на поверхности Ag в течение длительного хранения (до 24 мес.) в комнатных условиях, так и зависимость оптических параметров пленок Ag и коррозионного слоя от их толщины [8]. Наблюдаемое увеличение  $n$  и  $k$  пленок Ag с уменьшением их толщины совпадает с установленным в [9], а повышенные значения  $k$  коррозионного слоя малой толщины, который, согласно [7], является слоем  $Ag_2S$  и имеет островковый характер, по-видимому, свидетельствуют о несферичности частиц, распределении их по размерам и размерной зависимости частоты столкновений электронов с границами островков.

Пленка	$n_1$	$k_1$	$d_1$ , нм	$n_2$	$k_2$	$d_2$ , нм	$T$
1	0,940	4,770	9,38	2,835	1,263	8,01	0,315
2	0,406	4,264	14,01	2,332	1,868	8,92	0,251
3	0,138	4,670	21,37	3,021	1,793	8,21	0,131

Таким образом, совпадение оптических параметров исследованных пленок и характера их толщинной зависимости с известными из литературы свидетельствует о надежности результатов, полученных с помощью предложенной комплексной методики эллипсометрии с привлечением измерения пропускания отражающей системы. Метод позволяет получить шесть параметров двухслойной отражающей системы, в одном из слоев которой возбуждаются поверхностные поляритоны.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abeles F. Surface electromagnetic waves ellipsometry // Surf. Sci. 1976. 56, N 1.
2. Никитин А. К., Тищенко А. А. Исследование адсорбционных и оксидных слоев методом эллипсометрии с возбуждением поверхностных электромагнитных волн // Поверхность. Физика. Химия. Механика. 1987. № 12.
3. Антонюк В. Н., Дмитрук Н. Л., Медведева М. Ф. Определение оптических постоянных реальной и анодно-окисленной поверхности GaAs методом многоугловой эллипсометрии // Эллипсометрия в науке и технике. Новосибирск: Наука, 1987.
4. Основы эллипсометрии /Под ред. А. В. Ржанова. Новосибирск: Наука, 1979.
5. Johnson P. V., Christy R. W. Optical constants of the noble metals // Phys. Rev. B. 1972. N 12.
6. Шуп Т. Решение инженерных задач на ЭВМ. М.: Мир, 1982.
7. Burge D. K., Bennet J. M., Peck R. L., Bennett H. E. Growth of surface films on silver // Surf. Sci. 1969. 16, N 1.
8. Dmitruk N. L., Borkovskaya O. Yu., Fursenko O. V. Characterization of thin metal films with overlayers by transparency and multiangle reflectance ellipsometry method including surface plasmon excitation // SPIE/PL's Intern. Conf. on Polarimetry and Ellipsometry: Abstracts. Warszawa, 1996.
9. Xu J. J., Tang J. F. Optical properties of extremely thin films: studies using ATR techniques // Appl. Opt. 1989. 28, N 14. P. 2925.

*Поступили в редакцию 13 ноября 1996 г.*