

УДК 535.241.6

## ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Ю. А. Бобровников, А. В. Козарь, К. В. Попов, А. Н. Тихонов, А. В. Тихонравов, М. К. Трубецков

(кафедра математики)

Рассматривается возможность применения спектрофотометрического метода для изучения неоднородности тонких пленок. Предлагается иерархический подход к построению математических моделей исследования тонких пленок.

### 1. Введение

Тонкие диэлектрические пленки (покрытия, слои), напыляемые различными способами, могут быть заметно неоднородными по толщине [1]. Одна из причин неоднородности пленок — специфические особенности их микроструктуры [2]. Наличие пустот в материале пленки и нерегулярный характер этих пустот приводят к зависимости показателя преломления пленки от ее толщины. Теоретическому исследованию тонких пленок с неоднородным по толщине распределением показателя преломления посвящен ряд работ, среди которых одной из наиболее часто цитируемых является статья Копельманна и Кребса [3]. В этой работе, в частности, показано, что спектральные зависимости коэффициента отражения для неоднородной и однородной пленки различаются.

Спектрофотометрические методы исследования тонких пленок, т.е. измерение их коэффициентов отражения и пропускания, составляют основу определения оптических параметров пленок (их толщины, показателя преломления и коэффициента экстинкции). В настоящее время не существует единого универсального метода определения оптических параметров реальных пленок по спектрофотометрическим данным. Более того, построение такого метода вряд ли возможно. Это связано с тем, что задача определения параметров пленки является типичной некорректной обратной задачей [4] и ее решение существенно зависит от наличия априорной информации о специфических особенностях исследуемых пленок.

В настоящей работе исследована структура неоднородностей слабопоглощающих диэлектрических тонких пленок, обладающих заметной дисперсией показателя преломления. В качестве объекта исследования использованы пленки двуокиси циркония. Эти пленки заведомо обладают заметной неоднородностью и широко применяются на практике.

Очевидно, что точность определения оптических параметров по данным спектрофотометрических измерений существенно зависит от выбора модели исследуемого объекта. В работе приводится обоснование модели, используемой для исследования неоднородных пленок из материала с заметной дисперсией. Показано, что путем численной обработки экспериментальных данных возможно, по крайней мере, качественно определить

характер неоднородности пленок двуокиси циркония.

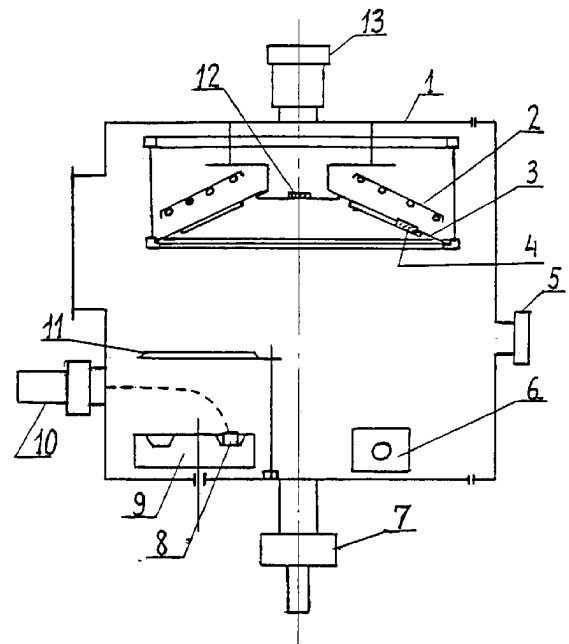


Рис. 1

### 2. Условия эксперимента

Общая схема напылительной установки изображена на рис. 1. Пленки двуокиси циркония были нанесены методом электронно-лучевого испарения в высоком вакууме (около  $10^{-4}$  Па) на напылительной установке УВНЗ-68. Диаметр напылительной камеры составлял 0,8 м, расстояние от источника испарения (9) до подложек (4) — около 0,6 м. Для напыления использовалась электронная пушка (10) с максимальной мощностью 12 кВт при напряжении анод-катод 10 кВ. Для более равномерного нанесения пленки подложки размещались на вращающейся карусели планетарного типа (3), которая допускала их вращение вокруг собственной оси. Этим достигалось более равномерное осаждение пленки вдоль диаметра подложки. Штриховой линией на рис. 1 обозначена траектория электронного пучка при включенном отклоняющем электромагните (6). При достижении температуры сублимации для выбранного вещества ( $2400^\circ\text{C}$  для двуокиси циркония) откидывали заслонку (11), и начинался процесс осаждения. Толщину

напыляемой пленки контролировали с помощью четвертьволнового оптического метода. Оптическая система включала в себя источник белого света (7) с модулятором и фокусирующими линзами, фотоприемник (13) с узкополосным светофильтром и дополнительную подложку — «свидетель» (12), с помощью которой и осуществлялся четвертьволновый контроль. Подложку подогревали с помощью нагревателя (2).

Пленки наносили на полированные подложки из плавленого кварца. Общая геометрическая толщина пленок колебалась в пределах от 0,7 до 1,8 мкм.

Спектральные исследования полученных пленок проводили на спектрофотометре Beckman 5270 в диапазоне длин волн от 0,35 до 1,5 мкм, а также на спектрофотометре MR-40 в видимой области спектра.

### 3. Выбор модели

Рассмотрим следующую модель диэлектрической пленки. Имеется тонкий слой, характеризуемый его толщиной, показателем преломления и коэффициентом экстинкции. В принципе показатель преломления и коэффициент экстинкции могут зависеть как от длины волны, так и от пространственной переменной  $z$  (ось  $z$  перпендикулярна поверхности пленки). Слой ограничен с одной стороны внешней средой, с другой — подложкой. Обе эти среды считаются однородными, причем внешняя среда — непоглощающей. Из внешней среды на покрытие падает электромагнитная волна.

Задача состоит в определении параметров тонкой пленки (ее толщины, показателя преломления) по заданным энергетическим характеристикам — коэффициентам отражения и пропускания.

До настоящего времени методы, позволяющие определить параметры тонких пленок, использовали в основном лишь с предположением о дисперсионной зависимости показателя преломления. Однако большое количество экспериментальных данных показывает, что не всегда удается получить надежный результат, используя лишь это предположение. Необходимо разрабатывать физические модели слоя и математические методы, в которых учитывается также зависимость показателя преломления от толщины пленки.

Как уже указывалось во введении, практически невозможно создать единый универсальный метод для определения оптических параметров произвольных пленок. В связи с этим в настоящей работе предлагается подход, позволяющий исследовать различные пленки, учитывая их особенности в каждом конкретном случае.

В нашем подходе используется иерархия моделей тонкой пленки. Расчет начинается с простейшей модели, базирующейся на предположении об однородности и отсутствии дисперсии показателя преломления слоя. Однако, как показывает обработка реальных экспериментальных данных, лишь немногие пленочные материалы обладают указанными свойствами. Как будет видно ниже, рассматриваемые образцы пленок двуокиси циркония представляют собой именно такой случай.

Поэтому на следующей ступени иерархии вводятся модели, учитывающие зависимость показателя преломления и коэффициента экстинкции от длины волны. Для учета дисперсионной зависимости показателя преломления используется модель Коши:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4},$$

где  $A$ ,  $B$ ,  $C$  — параметры модели.

В ультрафиолетовой и видимой областях спектра используется следующая модель коэффициента экстинкции:

$$k(\lambda) = De^{-f\lambda},$$

где  $D$ ,  $f$  — параметры.

Если не удается получить решение, соответствующее по точности экспериментальным данным (подробнее об этом пойдет речь в следующем разделе), то далее вводится предположение о неоднородности пленки. При этом используется следующая модель: комплексный показатель преломления  $\tilde{n}(z, \lambda)$  представляется в виде

$$\tilde{n}(z, \lambda) \Rightarrow q(z)n(\lambda) - ik(\lambda).$$

Здесь функция  $n(\lambda)$  учитывает дисперсию показателя преломления, функция  $k(\lambda)$  — дисперсию коэффициента экстинкции, функция  $q(z)$  — неоднородность показателя преломления по толщине пленки. Дисперсионные зависимости  $n$  и  $k$  параметризуются с помощью моделей, рассмотренных выше, а  $q(z)$  полагается непрерывной или кусочно-непрерывной функцией, не зависящей от длины волны.

Для устойчивого определения  $q(z)$  при решении обратной задачи требуется введение априорной информации о характере исследуемой неоднородности. В нашем случае были использованы предположения либо гладкости, либо монотонности, либо ограниченности полной вариации функции  $q(z)$ . При численных расчетах применялся метод регуляризации. Так, в случае наличия априорной информации о гладкости функции  $q(z)$  вводится сглаживающий функционал Тихонова:

$$M_\alpha[q(z)] = F[q(z)] + \alpha\Omega[q(z)],$$

где все обозначения имеют стандартный смысл [4].

### 4. Результаты расчетов

При обработке экспериментальных данных были последовательно использованы различные модели пленок (см. п. 3). При этом определение параметров модели осуществляется путем минимизации функционала невязки между экспериментальными и теоретическими данными (в случае параметрических моделей) или путем минимизации соответствующего сглаживающего функционала (в случае неоднородной модели). Функционал невязки между экспериментальными и теоретическими данными определяется следующим образом:

$$F = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m \left[ \frac{R(\lambda_j) - \widehat{R}(\lambda_j)}{\Delta R(\lambda_j)} \right]^2.$$

Здесь  $\widehat{R}(\lambda_j)$  и  $R(\lambda_j)$  — соответственно теоретические и экспериментальные значения коэффициента отражения на заданной сетке длин волн  $\lambda_j$ ,  $\Delta R(\lambda_j)$  — стандартные отклонения, которые в нашем случае задавались равными 0,01. Таким образом, корень из функционала невязки представляет собой среднеквадратичное отклонение теоретических данных от экспериментальных, выраженное в процентах.

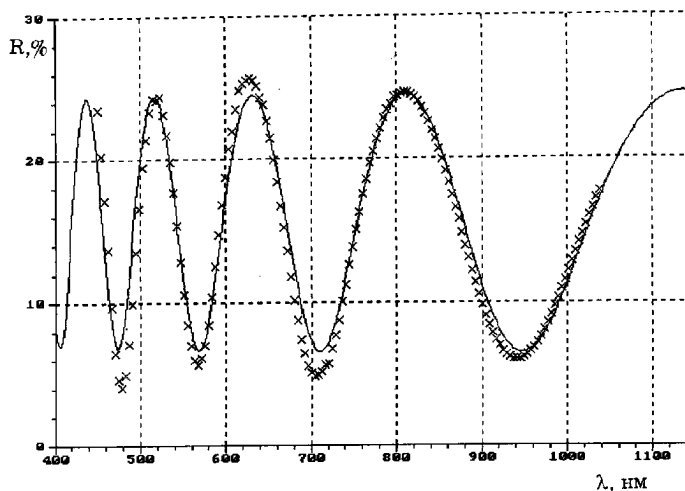


Рис. 2

Численная обработка начинается с рассмотрения самой простой модели: коэффициент преломления не зависит ни от длины волны, ни от толщины пленки. Результаты представлены на рис. 2.

Корень из функционала невязки равняется 1,305. При этом показатель преломления равен 2,012, оптическая толщина пленки — 1420,2 нм. Однако по нашей оценке ошибка экспериментальных данных составляет около 0,5%. Очевидно, что результат, полученный в рамках рассматриваемой модели, не соответствует по точности экспериментальным данным.

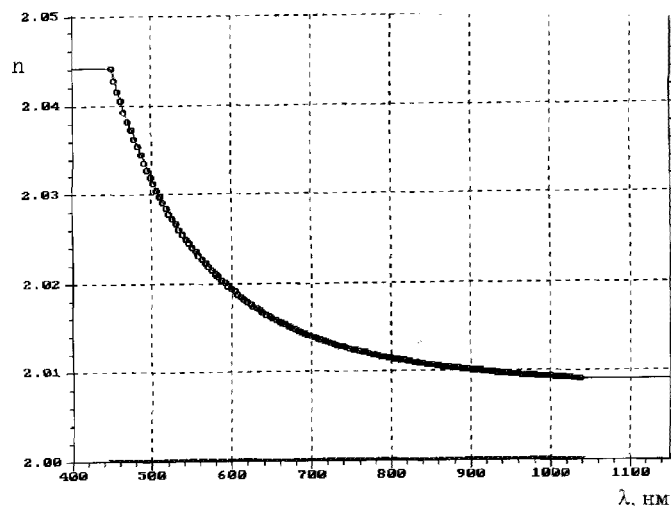


Рис. 3

Таким образом, естественно использовать следующую модель, в которой, как указывалось выше, предполагается дисперсионная зависимость показателя преломления пленки. График зависимости показателя преломления от длины волны представлен на рис. 3.

Оптическая толщина пленки равняется 1411,9 нм. Показатель преломления изменяется от значения 2,04 при длине волны 450 нм до 2,005 при длине волны 1155 нм. Корень из функционала невязки составил 0,935. Как мы видим, и при использовании такой модели соответствующая точность экспериментальных данных не достигается.

Поэтому на следующем шаге рассматривается модель, предполагающая неоднородность показателя преломления пленки. При расчетах используется информация о дисперсионной зависимости показателя преломления, полученная на предыдущем этапе исследования. В результате расчетов с использованием такой модели корень из функционала невязки равняется 0,536, что практически соответствует по точности экспериментальным данным. Тем самым дальнейшее усложнение модели не имеет смысла. Найденный профиль неоднородности представлен на рис. 4.

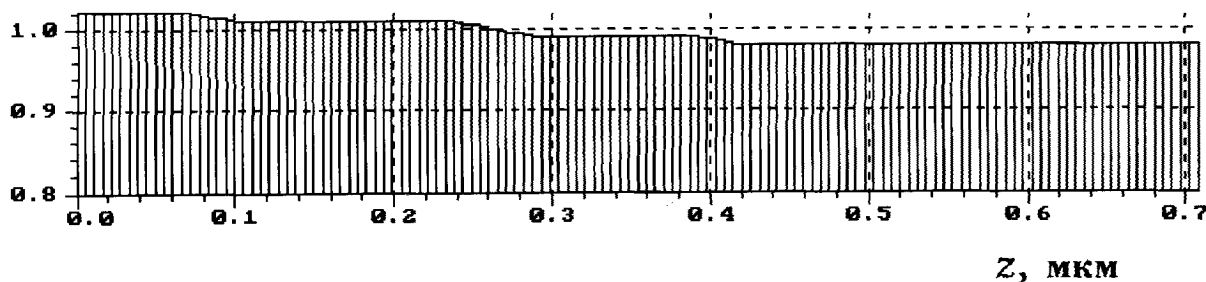


Рис. 4

Как следует из рис. 4, степень относительной неоднородности образца (отношение вариации показателя преломления к его среднему значению в пленке) составляет приблизительно 10%.

Исследование других образцов пленок циркония приводит к аналогичным результатам.

### 5. Заключение

Полученные в работе результаты находятся в соответствии с предположением о колончатой структуре пленочного материала.

Используя результаты численной обработки данных на конкретном примере, можно с уверенностью утверждать, что необходимо рассматривать модели, учитыва-

ющие зависимость показателя преломления покрытия как от длины волны, так и от толщины слоя. Использование введенных в настоящей работе моделей пленки позволяет оценить вклад того или иного физического свойства в совокупные волновые свойства диэлектрических пленок.

### Литература

1. Pulker H. K. // Appl. Opt. 1989. **28**, № 12. P. 1969.
2. Borgogno J. P., Flory E., Roche P. et al. // Ibid. 1984. **23**, № 20. P. 3567.
3. Koppelmann G., Krebs K. // Z. f. Phys. 1961. **164**. P. 539.
4. Тихонов А. Н., Арсенин В. Я. Методы решения некорректных задач. М., 1986.

Поступила в редакцию  
25.12.96

## ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 669.017.3:533.77

# ПОДВИЖНОСТЬ АТОМОВ САМАРИЯ В НАСЫЩЕННОМ ВОДОРОДОМ СПЛАВЕ ПАЛЛАДИЙ–САМАРИЙ

Г. П. Ревкевич, М. К. Миткова, А. А. Кацнельсон

(кафедра физики твердого тела)

Изучена рентгеновская дифракционная картина для образца сплава Pd–Sm. Экспериментально установлено, что в результате насыщения водородом при комнатной температуре двухфазный образец перешел в однофазное состояние. Для этого потребовалось 10–15 сут. Скорость диффузии атомов самария в присутствии водорода возросла на 4–5 порядков.

Восходящая, т.е. направленная против градиента концентрации самария, диффузия в насыщенных водородом сплавах Pd–Sm была обнаружена в работе [1]. Причиной восходящей диффузии служит различное сродство к водороду атомов самария и палладия, а также существенная разница в размерах этих атомов ( $r_{Pd} = 1,37 \text{ \AA}$  и  $r_{Sm} = 1,81 \text{ \AA}$ ). Необходимым условием существования восходящей диффузии является неоднородное распределение водорода, которое может быть достигнуто прежде всего за счет образования богатой водородом  $\beta$ -фазы. В работе [1] были получены предварительные данные об увеличении коэффициента диффузии атомов самария.

Настоящая работа проведена с целью выяснить, насколько возрастает коэффициент диффузии атомов самария в сплаве Pd–Sm–H, если диффузия является восходящей. Наиболее целесообразным представлялось провести эти исследования на исходно двухфазном образце сплава Pd–Sm.

### Методика эксперимента

Образец сплава Pd–4,5 ат.% Sm, находящегося в области  $\alpha$ -твердого раствора самария в палладии [2], изготовлялся путем сплавления чистых (99,98) компонен-

тов в электродуговой печи в атмосфере аргона, затем подвергался гомогенизирующему отжигу в течение 24 ч при 900 °C. Однако на дифрактограмме были обнаружены две системы линий, отвечающих ГЦК решеткам с разными параметрами. Это означало, что изучаемый образец из-за сильной ликвации состоял из двух фаз сплава Pd–Sm с разным содержанием самария: 3,5 и 5,5 ат.%. Объемное содержание богатой самарием фазы составляло около 40%.

Образец электролитически насыщался водородом и затем хранился на воздухе при комнатной температуре. Согласно диаграмме состояния системы Pd–Sm–H [3] «богатая» водородом  $\beta$ -фаза может образовываться в обеих присутствующих в образце фазах.

Описание методики рентгендифракционных измерений можно найти в работе [4].

### Результаты эксперимента

Непосредственно после первого насыщения (плотность тока 40 мА/см<sup>2</sup>, время 60 мин) на дифрактограмме были обнаружены четыре системы дифракционных линий, две из которых соответствовали  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазам сплава Pd–3,5 ат.% Sm–H, две —  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазам сплава Pd–5,5 ат.% Sm–H. На рис. 1 в качестве примера приве-