

УДК 66.017

П.Л. Журавлева<sup>1</sup>, П.А. Шур<sup>1</sup>, А.А. Мельников<sup>1</sup>

## ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ТОНКИХ ПЛЕНОК АНАЛИТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-6-104-113

*Описаны возможности, особенности и ограничения применения методов атомно-силовой микроскопии и рентгеновской рефлектометрии для определения основных структурных параметров тонкопленочных систем на твердых подложках (силикатное стекло, Si) а также полимерных материалах. Показаны возможные подходы к минимизации расхождения модели и экспериментальных данных при определении параметров пленок (плотности, толщины, качества границ раздела) методом рентгеновской рефлектометрии. Показаны результаты исследований тонких пленок Ag, Al и Ti, нанесенных на стеклянные подложки методом реактивного магнетронного распыления металлических мишеней.*

**Ключевые слова:** рентгеновская рефлектометрия, атомно-силовая микроскопия, тонкие пленки, магнетронное распыление, толщина, плотность, шероховатость.

P.L. Zhuravleva<sup>1</sup>, P.A. Schur<sup>1</sup>, A.A. Melnikov<sup>1</sup>

## THIN FILMS STRUCTURAL PARAMETERS RESEARCH BY ANALYTICAL METHODS

*Opportunities, features and restrictions of atomic force microscopy and X-ray reflectometry methods for thin-film systems on firm substrates (silicate glass, Si) and polymeric materials key structural parameters determination are described. Possible approaches to model and experimental data deviation minimization are shown in case of films parameters (density, thickness, surfaces and interfaces roughness) measurement by x-ray reflectometry. Research results of thin films Ag, Al and Ti obtained by magnetron reactive deposition of metal targets are shown.*

**Keywords:** x-ray reflectometry, atomic force microscopy, thin films, magnetron reactive deposition, thickness, density, roughness.

---

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

### Введение

В настоящее время тонкопленочные покрытия широко используются в различных областях науки и техники – в частности, в авиации и космонавтике. Прозрачные нитридные, оксидные, фторидные тонкие пленки (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgF<sub>2</sub> и т. д.) используются в качестве составных слоев многослойных оптических покрытий – просветляющих, антибликовых, спектрально-селективных, изготавливаемых в большинстве случаев вакуумными методами – в частности, магнетронным и электронно-лучевым распылением. Контроль толщин каждого слоя является критически важным для попадания в заданные оптические характеристики составных покрытий при их изготовлении. Контроль толщин может быть осуществлен *in-situ* по спектральным кривым отражения и/или пропускания наносимых покрытий, по показаниям емкостного пьезоэлектрического датчика во время нанесения либо по завершении изготовления

каждого слоя покрытия оптическими методами или методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Недостатком оптических методов является взаимосвязанность оптической толщины и показателя преломления, что в некоторых случаях затрудняет определение физической толщины и истинного показателя преломления покрытий, а также сложность модели расчета оптических показателей и толщины поглощающих покрытий и подложек. Для получения достоверных результатов АСМ необходимо образование резкой ступени между чистой подложкой и нанесенным покрытием, что невозможно в случаях нанесения сплошного покрытия на изделие. Таким образом, неразрушающие методы контроля, позволяющие определять толщину, в том числе поглощающих покрытий, являются актуальными для применения в науке и технике. Одним из таких методов является рентгеновская рефлектометрия, позволяющая определять толщину тонкопленочных покрытий при разнице в электронной плотности пленки и подложки в сотые доли процента. Метод не требует сложной пробоподготовки и кроме контроля толщины слоев позволяет получать информацию о шероховатости поверхности (в сочетании с АСМ), шероховатости границ раздела и массовой плотности.

Цель данной работы состояла в проверке применимости метода рентгеновской рефлектометрии для исследования тонкопленочных оптических покрытий, изготавливаемых во ФГУП «ВИАМ», а также сопоставлении полученных результатов с результатами АСМ.

Работа проведена в рамках реализации комплексных научных проблем 2.1. «Фундаментально-ориентированные исследования», 4.2. «Адаптивные материалы и покрытия», 15.4. «Оптические материалы и материалы остекления» и 15.5. «Функциональные материалы для снижения заметности в оптическом и радиодиапазонах» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1–4].

### Материалы и методы

Исследованные пленки нанесены на стеклянные подложки методом реактивного магнетронного распыления металлических мишеней в вакуумной установке УНИП-900П [5–9]. В случае нанесения металлических пленок распыление проводили в атмосфере аргона при рабочем давлении 0,3 Па, в случае нанесения оксидных пленок – в атмосфере аргона и кислорода при рабочем давлении 0,3 Па и минимальном парциальном давлении кислорода, необходимом для получения полных оксидов, соответствующих стехиометрическому составу. Удельную мощность распыления мишеней варьировали в диапазоне 1,2–5,8 Вт/см<sup>2</sup> в зависимости от распыляемого материала. Скорость нанесения пленок контролировали во время процесса распыления по кварцевому датчику.

Параметры структуры пленок исследованы методом рентгеновской рефлектометрии с применением  $\theta$ - $\theta$ -дифрактометра Empyrean (фирма PanAlytical), регистрация кривых рефлектометрии выполнена в режиме симметричного сканирования  $\theta$ - $2\theta$ , на углах падения от 0 до ~5 градусов. Шероховатость пленок определяли методом АСМ с применением сканирующего зондового микроскопа Solver Next (фирма NT MDT), а толщину – по спектрам пропускания в диапазоне длин волн  $\lambda=380$ – $780$  нм с применением спектрофотометра Agilent Cary 5000.

### *Атомно-силовая микроскопия*

Метод АСМ широко используется для исследования морфологии тонких пленок и позволяет детектировать шероховатость в диапазоне от нескольких микрометров до десятой доли нанометра. По изображениям, полученным с помощью метода АСМ, устанавливают следующие основные параметры шероховатости:  $R_a$ ,  $R_q$ , расстояние между пиками неоднородностей, высоту пиков, глубину впадин и др. Значение  $R_a$  вычисляется следующим образом:

$$R_a = \frac{1}{M \cdot N} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M |z|(x_i, y_j), \quad (1)$$

а  $R_q$  – посредством уравнения

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{M \cdot N} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M z^2(x_i, y_j)}, \quad (2)$$

где  $M$  и  $N$  – число колонок и рядов на поверхности.

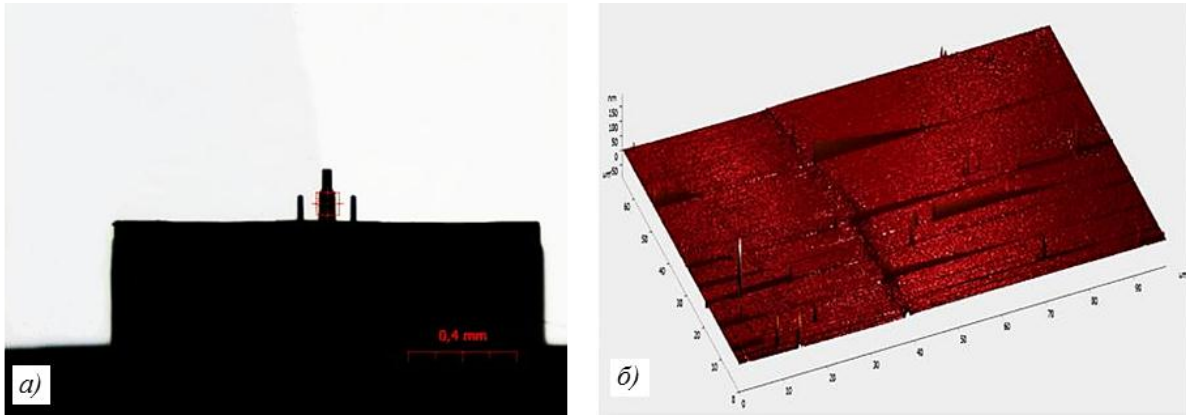


Рис. 1. «Ступенька» между тонким серебряным покрытием толщиной 7 нм и подложкой из кремния:

*a* – 2D-изображение; *б* – 3D-изображение

Измерение толщины покрытия в большинстве случаев может быть затруднено вследствие неярко выраженной «ступеньки» между покрытием и подложкой (рис. 1). Однако метод АСМ позволяет исследовать неплоские образцы, что актуально для подложек из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и затруднительно с применением рентгеновской рефлектометрии.

#### *Рентгеновская рефлектометрия*

Исчерпывающие обзоры по аналитическим методам исследований тонких пленок, в том числе по методу рентгеновской рефлектометрии, представлены в публикациях [10–12]. Метод применим как для кристаллических, так и для аморфных материалов, но имеет ряд ограничений: пленки должны быть латерально однородными, плоскими, с шероховатостью границ не более нескольких нанометров. Толщина пленок, доступная для измерения, зависит от применяемой длины волны излучения  $\lambda$ , оптической схемы прибора и в общем случае составляет от единиц до нескольких сотен нанометров.

Стандартом при проведении исследований методом рефлектометрии является применение многослойного зеркала Гебеля, формирующего квазипараллельный рентгеновский пучок с высокой яркостью. В данной работе в качестве первичной оптики применен гибридный монохроматор, в котором зеркало Гебеля совмещено с двухкристальным монохроматором Ge (220), а также высокоразрешающий четырехкристальный монохроматор Ge (440). Оба оптических модуля исключают  $K_{\alpha 2}$ -линию из спектра излучения рентгеновской трубки. Толщина пленок, доступная для измерения и оцененная по ширине прямого рентгеновского пучка, составляет 110 нм для гибридного монохроматора и 260 нм для высокоразрешающего монохроматора.

Аналогично оптической интерференции от тонких пленок в основе метода лежит интерференция рентгеновских лучей при отражении от границ слоев с различной электронной плотностью. В ходе рентгеновского эксперимента на очень малых углах падения ( $\theta$ ) регистрируют кривую рассеяния с интерференционными осцилляциями – полосами Киссига, чей период связан с толщинами слоев  $d$ :

$$d = \frac{\lambda}{2\Delta\theta}, \quad (3)$$

где  $\Delta\theta$  – расстояние между максимумами или минимумами интерференционных пиков.

До некоторого критического угла  $\theta_c$  на кривой рассеяния наблюдается эффект полного внешнего отражения, далее за счет прохождения луча в образце интенсивность рассеяния резко убывает. Соотношение показателей преломления воздуха (вакуума)  $n_1$  и среды  $n_2$  определяется законом Снелла:

$$n_1 \cdot \cos\theta_1 = n_2 \cdot \cos\theta_2, \quad (4)$$

где  $\theta_1$  и  $\theta_2$  – углы падения и рефракции.

Поскольку коэффициент преломления рентгеновского луча в любой среде  $<1$ , то существует критический угол  $\theta_c$ , при котором  $\theta_2$  обращается в ноль. При малом угле падения  $\theta_1 = \theta_c$ , следовательно, можно записать:

$$n_2 \approx 1 - \frac{\theta_c^2}{2}. \quad (5)$$

Для рентгеновской части спектра электромагнитных волн показатель преломления  $n$  [13]:

$$n = 1 - \frac{r_0 \cdot \lambda^2}{2\pi} n_e, \quad (6)$$

где  $r_0$  – боровский радиус;  $n_e$  – электронная плотность.

В свою очередь:

$$n_e = f \cdot n_a = f \cdot \frac{N_a}{A} \rho, \quad (7)$$

где  $f$  – атомный фактор рассеяния;  $n_a$  – атомная концентрация;  $N_a$  – число Авогадро;  $A$  – атомная масса;  $\rho$  – плотность.

Таким образом, определяют массовую плотность из выражения  $\rho \approx \theta_c^2$ , сопоставив выражения (5) и (6) и зная элементный состав пленки. Шероховатость границ раздела или наличие некоторого переходного слоя с градиентом состава определяют по характеру спада кривой рассеяния.

Непосредственно из кривой рассеяния данные о структуре среды получить весьма затруднительно, так как проблема относится к классу обратных задач с ограниченными экспериментальными данными [14]. Поэтому выполняется моделирование профиля рефлектометрической кривой (рис. 2) на основе представлений о системе «подложка–тонкая пленка» (табл. 1). Специализированные программы для моделирования основаны на формализме Парратта [10, 15, 16]. Для вычисления интенсивности рассеяния на каждом угле падения применяется рекурсивная процедура, объединяющая амплитуды отраженного и проходящего излучения по всей глубине образца. Расхождение расчетных и экспериментальных данных минимизируется путем последовательного изменения начальных структурных параметров. Результаты представлены в табл. 2 (в скобках дана погрешность измерения).

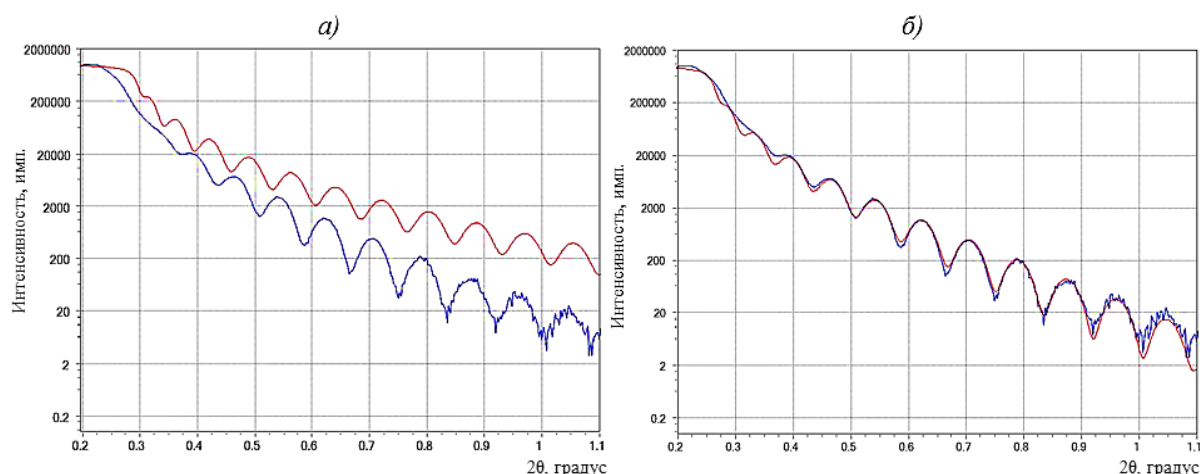


Рис. 2. Рефлектометрическая кривая тонкой пленки  $\text{TiO}_2$  толщиной  $\sim 50$  нм (— экспериментальные данные; — расчетные):  
*a* – начальное приближение; *б* – результат моделирования

Таблица 1

**Исходные параметры для моделирования**

Слой	Состав	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Толщина, нм	Шероховатость, нм
1	$\text{TiO}_2$	4,17	50	1,5
Подложка	$\text{SiO}_2$	2,64	600000	0,5

Таблица 2

**Результаты моделирования**

Слой	Состав	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Толщина, нм	Шероховатость, нм
1	$\text{TiO}_2$	3,29*	48,3 (9)	1,3 (4)
2	Переходный слой	4,12	1,4 (1)	1,4 (4)
Подложка	$\text{SiO}_2$	2,64	600000	1,2 (3)

\* Покрытие в аморфном состоянии.

Основные типы тонкопленочных структур, информацию о которых можно получить методом рентгеновской рефлектометрии, представлены на рис. 3. Однослойное покрытие (рис. 3, *a*) является наиболее простым для интерпретации данных, однако по нескольким причинам сходимость данных модели и эксперимента может быть неудовлетворительной. Металлические пленки окисляются, в этом случае в модель структуры должен быть добавлен тонкий ( $\sim 2$  нм) слой оксида исследуемого металла. На границе между подложкой и пленкой может существовать переходный слой, и, поскольку шероховатость и градиент состава в стандартном эксперименте различить невозможно [14], при моделировании вводится промежуточный монослой со своими значениями параметров. В случае двух и более слоев в составе покрытия (рис. 3, *б*) каждый слой будет вносить свой вклад в суммарную картину рассеяния. Особенностью картины рассеяния от многослойных пленок с повторяющейся последовательностью слоев (рис. 3, *в*) является появление брэгговских максимумов, по расстоянию между которыми определяется период сверхрешетки.

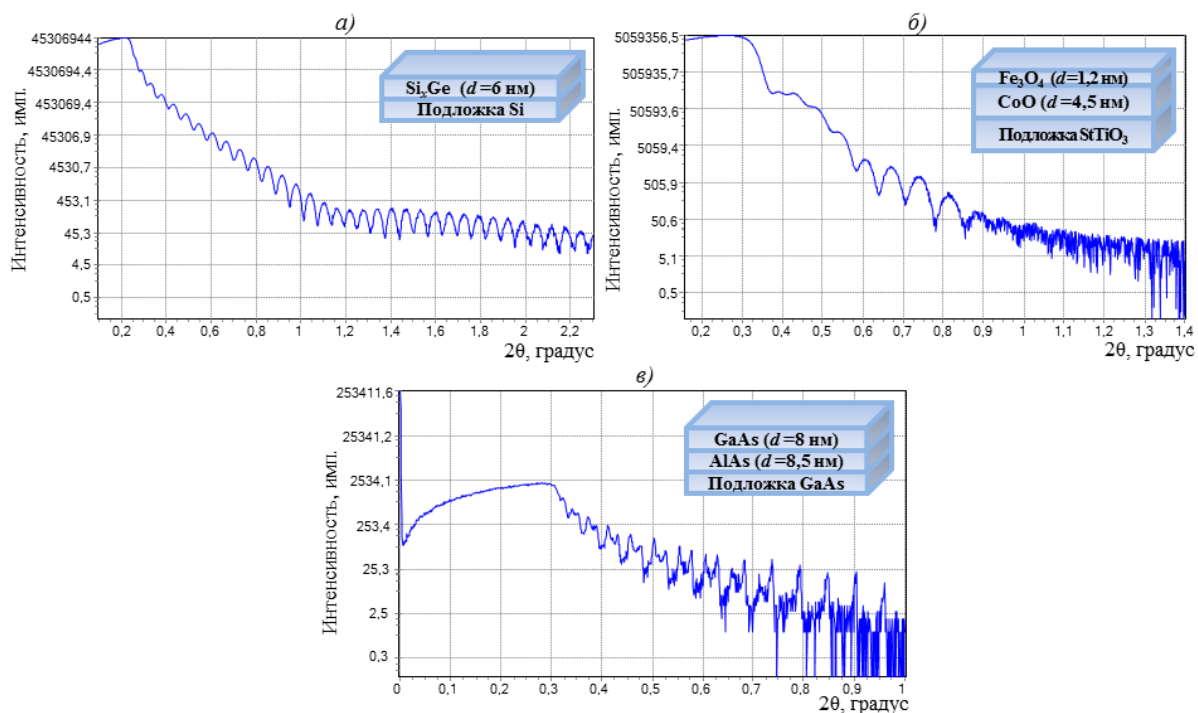


Рис. 3. Кривые рассеяния однослойного (а) и двухслойного покрытий (б) и периодической структуры (в) (данные предоставлены компанией PanAlytical B.V.)

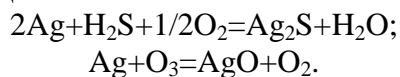
### Результаты и обсуждение

На рис. 4–6 представлены топографические карты поверхности тонких пленок  $\text{Ti}$ ,  $\text{Ag}$  и  $\text{Al}$ , нанесенных на стеклянную подложку, и профили их сечения. Выступающие над поверхностью пики на 3D-изображении тонкой пленки  $\text{Ti}$  соответствуют характерным сферическим образованиям (островкам), формирующимся в процессе напыления пленки [17]. Высота данных структурных элементов составляет  $\sim(10\div 15)$  нм, диаметр  $\sim(150\div 250)$  нм и расстояние между ними – до 2 мкм. Поверхности с подобным рельефом имеют негауссово распределение по высотам. В зависимости от поля зрения значения среднеквадратического отклонения шероховатости  $R_q$  для  $\text{Ti}$ -пленки составляют от 1,5 до 6,3 нм.

Профили шероховатости  $\text{Ag}$ - и  $\text{Al}$ -пленок имеют более равномерный вид, значения  $R_q$  составляют  $\sim(2\div 5)$  и  $0,9\div 4$  нм соответственно в зависимости от поля зрения. Для стеклянной подложки значение  $R_q$  составляет  $0,4\div 1,5$  нм.

После регистрации кривых рефлектометрии тонких пленок  $\text{Ti}$ ,  $\text{Ag}$  и  $\text{Al}$ , нанесенных на стеклянную подложку, толщина пленок оценена непосредственно по периоду осцилляций, полученные значения послужили начальным приближением для моделирования. При дальнейшей обработке получены расчетные значения толщины, шероховатости и плотности пленок (табл. 3 – в скобках дана погрешность измерения). Расчетные значения толщины пленок несколько корректируются (увеличиваются) относительно значений, определенных по периоду осцилляций.

В отличие от титана и алюминия, поверхность которых на воздухе покрывается оксидной пленкой, серебро непосредственно с кислородом не реагирует, но если в воздухе присутствует примесь сероводорода или озона, то, вероятно, образуется слой сульфида или оксида по реакциям



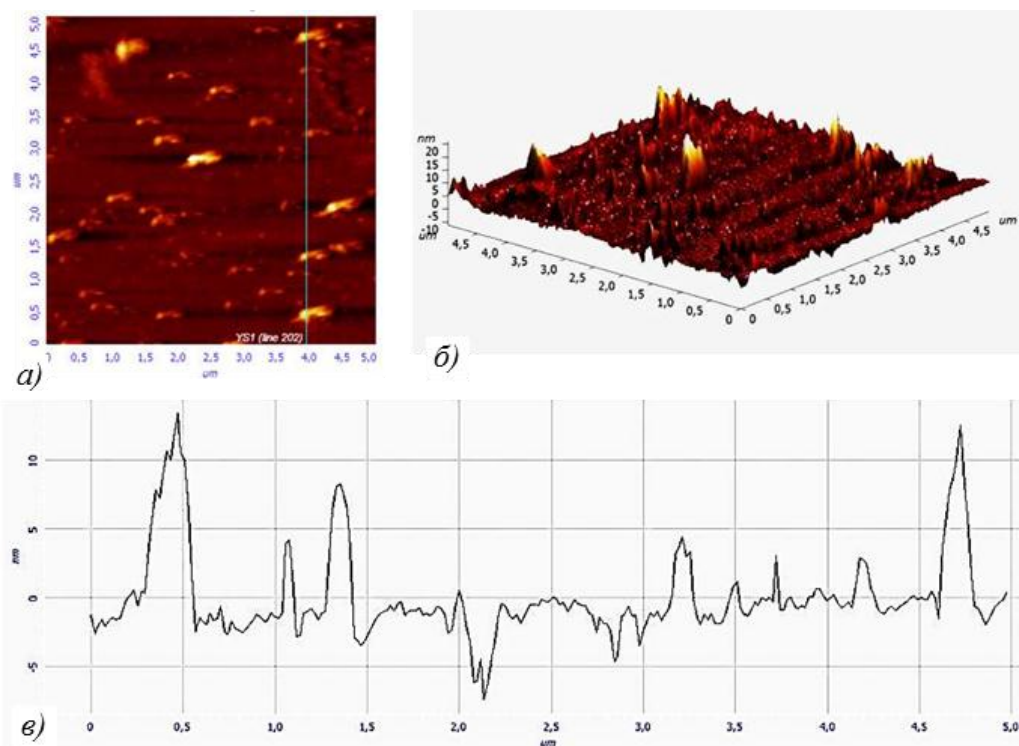


Рис. 4. АСМ-изображения участка поверхности тонкой Тi-пленки:  
 а – 2D-изображение с указанием линии измерения;  
 б – 3D-изображение; в – профиль сечения

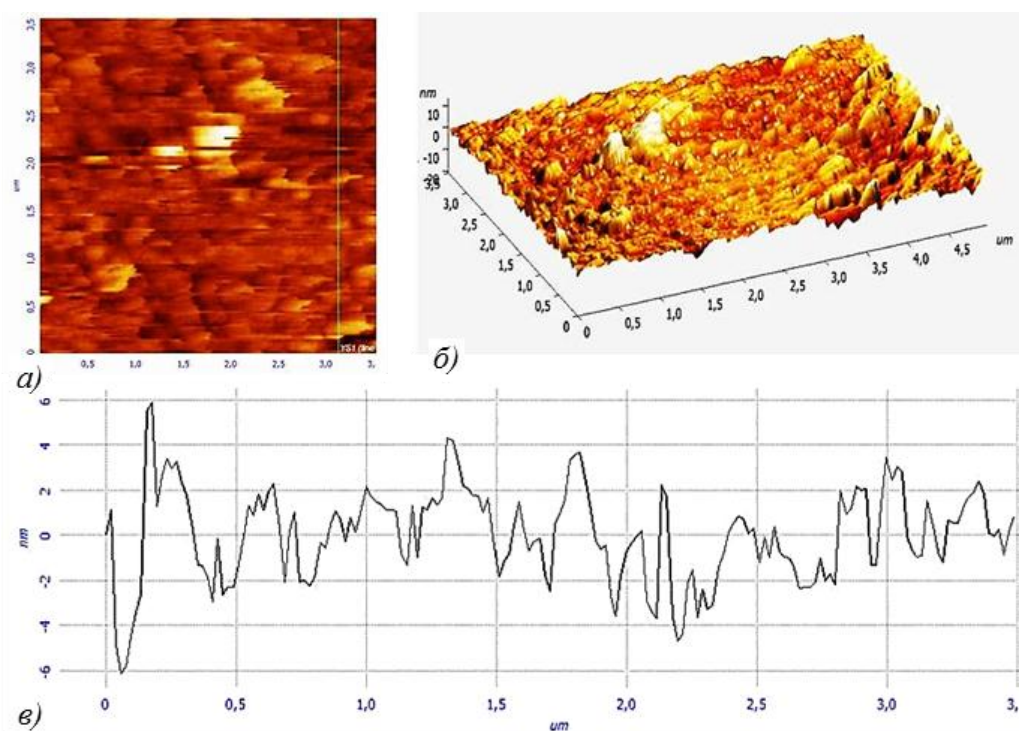


Рис. 5. АСМ-изображения участка поверхности тонкой Аl-пленки:  
 а – 2D-изображение с указанием линии измерения;  
 б – 3D-изображение; в – профиль сечения

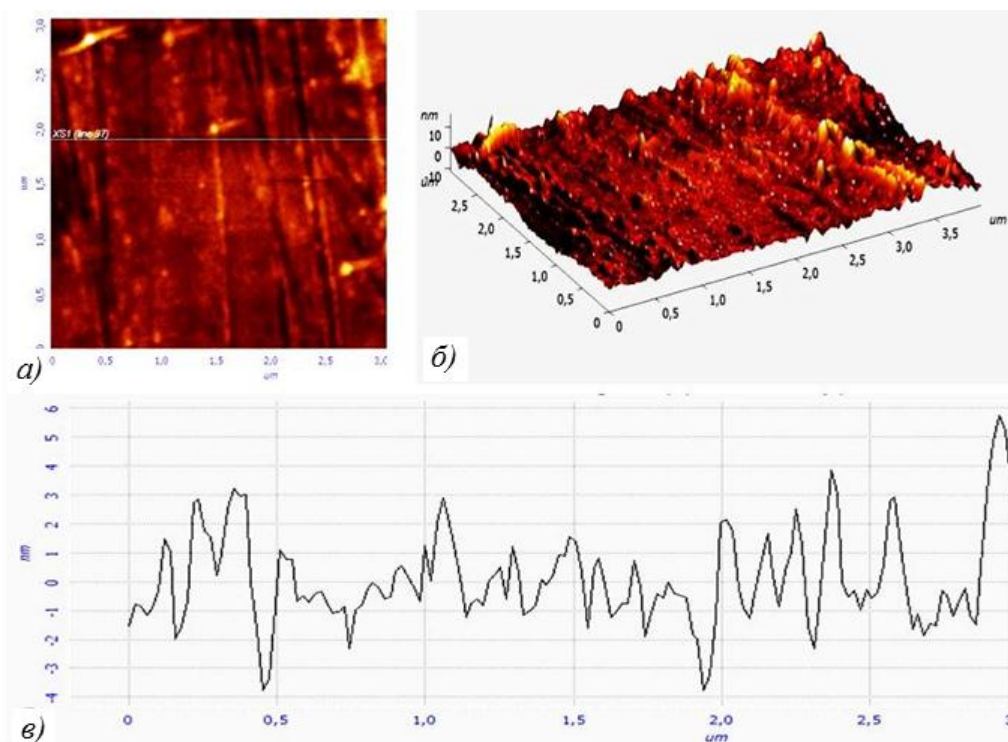


Рис. 6. АСМ-изображения участка поверхности тонкой Ag-пленки: а – 2D-изображение с указанием линии измерения; б – 3D-изображение; в – профиль сечения

Таблица 3

**Результаты обработки кривых рефлектометрии тонких пленок Ti, Ag и Al**

Слой	Состав	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Толщина, нм		Шероховатость, нм
			прямое измерение	моделирование	
Титановая пленка					
1	TiO <sub>2</sub>	3,59	39	2,9 (0)	1,8 (6)
2	Ti	4,392		37,2 (9)	1,7 (5)
Подложка*	SiO <sub>2</sub>	2,64	600000	600000	1,2 (9)
Алюминиевая пленка					
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,076	101	1	3,9 (9)
2	Al	2,593		101,7 (2)	3,2 (2)
Подложка*	SiO <sub>2</sub>	2,64	600000	600000	1,5 (9)
Серебряная пленка					
1	AgO	7,44	65	3,7 (9)	5
2	Ag	10,5		61,8 (0)	1,3 (4)
Подложка*	SiO <sub>2</sub>	2,64	600000	600000	1,3 (4)

\* Плотность и толщина не уточнялись.

В процессе моделирования рассмотрены оба случая, и как показано на рис. 7 – наилучшее соответствие расчетной и экспериментальной кривых для Ag-пленки получено с учетом верхнего слоя оксида, так же как и для пленок Ti и Al.

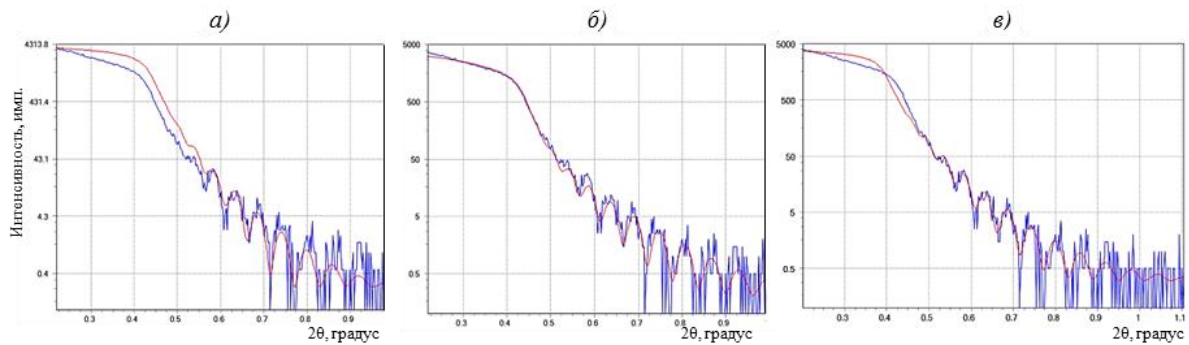


Рис. 7. Результаты моделирования рефлектометрической кривой Ag-пленки:  
*a* – без верхнего слоя; *б* – с окисленным слоем; *в* – со слоем сульфида

Известно, что для развитых поверхностей с негауссовым распределением высот наблюдается несоответствие между величинами шероховатости, измеренными методами АСМ и рентгеновской рефлектометрии [18, 19]. Наличие низкочастотной составляющей профиля поверхности Ti-пленки (островков) приводит к большему разбросу показателей шероховатости, определенных методом АСМ, в то же время характер рентгеновского рассеяния, как предполагается в работе [18], определяется гауссовой компонентой рельефа. Таким образом, значение шероховатости, определенное методом рентгеновской рефлектометрии, в данном случае условно. Для Ag- и Al-пленок и силикатного стекла значения шероховатости, полученные методом рентгеновской рефлектометрии, близки к верхним значениям шероховатости, полученным методом АСМ.

Толщина металлических покрытий, определенная по спектрам пропускания в диапазоне длин волн  $\lambda=380\text{--}780$  нм, составляет: 60 нм – для Al-пленки, 32 нм – для Ti-пленки, 60 нм – для Ag-пленки. Приведенные значения хорошо соответствуют значениям, определенным методом рентгеновской рефлектометрии для Ti- и Ag-пленок. Существенное различие данных, полученных для Al-пленки, может быть объяснено неоднородностью пленки, большой толщиной и отличием оптических констант Al в полученной пленке от известных по научно-техническим литературным данным.

### Заключения

Метод рентгеновской рефлектометрии является неразрушающим и не требует сложной пробоподготовки, но предъявляет высокие требования к качеству поверхности образцов – допустимая шероховатость не должна превышать  $\sim 5$  нм. Результаты определения структурных параметров (толщины, шероховатости и плотности) необходимо интерпретировать с учетом информации о типе исследуемой поверхности. По итогам моделирования профиля рефлектометрической кривой можно предположить наличие переходных или верхних окисленных слоев и рассчитать их параметры.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. №5. С. 8–18.
3. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России: сб. научно-информационных материалов. 3-е изд. М.: ВИАМ, 2015. 720 с.

4. Kablov E.N., Solovyanchik L.V., Kondrashov S.V., Buznik V.M., Yurkov G.Y., Kushch P.P., Kichigina G.A., Kiryukhin D.P., Dyachkova T.P. Electroconductive hydrophobic polymer composite materials based on oxidized carbon nanotubes modified with tetrafluoroethylene telomers // *Nanotechnologies in Russia*. 2016. Vol. 11. No. 11–12. P. 782–790.
5. Богатов В.А., Кондрашов С.В., Хохлов Ю.А. Получение градиентного покрытия оксинитрида алюминия методом реактивного магнетронного распыления // *Авиационные материалы и технологии*. 2010. №3. С. 19–21.
6. Хохлов Ю.А., Богатов В.А., Крынин А.Г., Попков О.В. Контроль реактивного осаждения ИТО покрытия по эмиссионному спектру плазмы магнетронного разряда // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №4 (37). С. 67–71. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-67-71.
7. Дермель И.В., Шашкеев К.А. Особенности магнетронного распыления металлов в присутствии реактивных газов // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2017. №11 (59). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.02.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-11-11-11.
8. Хохлов Ю.А., Березин Н.М., Богатов В.А., Крынин А.Г. Реактивное магнетронное осаждение оксида индия, легированного оловом, с контролем рабочего давления // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №3 (36). С. 60–63. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-3-60-63.
9. Богатов В.А., Крынин А.Г., Щур П.А. Влияние величины натекания в вакуумной камере на параметры реактивного магнетронного распыления и свойства покрытия оксида титана // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. №1 (54). С. 17–22. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-17-22.
10. Fewster P.F. X-ray analysis of thin films and multilayers // *Reports on Progress Physics*. 1996. Vol. 59. No. 11. P. 1339–1407. DOI: 10.1088/0034-4885/59/11/001.
11. Щербина М.А., Чвалун С.Н., Пономаренко С.А., Ковальчук М.В. Современные подходы к исследованию тонких пленок и монослоев: рентгеновская рефлектометрия, рассеяние в скользящих углах отражения и метод стоячих рентгеновских волн // *Успехи химии*. 2014. Т. 83. №12. С. 1091–1119.
12. Stoev K., Sakurai K. Recent theoretical models in grazing incidence x-ray reflectometry // *The Rigaku Journal*. 1997. Vol. 14. No. 2. P. 22–37.
13. Чижов П., Левин Э., Митяев А., Тимофеев А. Приборы и методы рентгеновской дифракции. Можайск: Можайский полиграфический комбинат, 2011. 151 с.
14. Боуэн Д.К., Таннер Б.К. Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия и топография. СПб.: Наука, 2002. 256 с.
15. Parratt L.G. Surface studies of solids by total reflection of X-rays // *Physical Review*. 1954. Vol. 95. P. 359–369.
16. Fewster P.F. X-Ray Scattering from Semiconductors. London: Imperial College Press, 2003. 299 p.
17. Беляева А.О., Сидорова С.В., Миронов Ю.М., Панфилов Ю.В. Формирование наноразмерных пленок титана на кремнии // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Приборостроение*. 2010. Спецвыпуск. С. 169–177.
18. Protopopov V.V., Valiev K.A., Imamov R.M. Comparative study of rough substrates for x-ray mirrors by the methods of x-ray reflectivity and scanning probe microscopy // *Crystallography Reports*. 1997. Vol. 42. P. 686–694.
19. Востоков Н.В., Гапонов С.В., Миронов В.Л. и др. Определение эффективной шероховатости подложек из стекла в рентгеновском диапазоне длин волн по данным атомно-силовой микроскопии // *Поверхность*. 2001. Т. 1. С. 38–42.