УДК 534.34

І.А. Шайкевич[1], д.ф.-м.н., проф.,
В.В. Лендел[1], провідний інженер,
О.В.Ломакіна, к.ф.-м.н.,
Л.Ю. Мельниченко[1], к.ф.-м.н., ст.н.с.

Спектроеліпсометричні властивості тонких плівок молібдену при збудженні поверхневих поляритонів із застосуванням тришарової моделі плівки

Методом Бітті виміряні спектроеліпсометричні параметри тонких плівок молібдену різної товщини, а саме tgΨ, (де Ψ-азимут відновленої лінійної поляризації відбитого світла) в ділянці довжин хвиль λ÷ 550 нм−1200 нм. В цьому ж спектральному діапазоні на основі тришарової моделі тонкої плівки за допомогою рекурентних формул Ейрі розраховані аналогічні параметри. Порівняння експериментальних і теоретичних кривих показує їх якісне узгодження. В той же час повне кількісне узгодження відсутнє. Останнє пояснюється тим, що в теоретичній моделі межі поділу між шарами ідеально плоскі, а в реальних плівках шорсткі і неоднорідні. Як на теоретичних, так і на експериментальних спектральних кривих існує максимум, який можна пояснити міжзонними переходами в районі Г і Н точок зони Бріллюена. Центральний шар у тришаровій моделі є металічним молібденом, а крайні шари окислами Мо.

Ключові слова: тонкі плівки, оксид молібдену, спектроеліпсометрія, поверхневі поляритони

[1]Київський національний університет імені Тараса Шевченка,03680, м. Київ, пр-т. Глушкова 4д, E-mail:

I.A. Shaykevich[1], Dr. Sci., Prof.
V.V. Lendel[1], Chief Eng.
O.V. Lomakina, PhD,
L.Yu. Melnichenko[1], PhD, Sen. Sci. Res.

Spectroellipsometry properties of the thin molybdenum films with excitations of surface polaritons using three-layer model of the film

Spectroellipsometric parameters, namely tgΨ (where Ψ-an azimuth of restored linear polarization of the reflected light) of thin molybdenum films of various thickness are measured by the Beattie method in the range of the wave lengths λ ÷ 550 nm−1200 nm. In this spectral range on the base of three-layer model of thin film similar parameters were calculated by means of Ayri recurent formulas. The comparison of experimental and theoretical curves has shown their qualitative accordance. At the same time full quantitative coincidence is absent. The last can be explained,thet in theoretical model interfaces between layers are ideally flat, but in real films there rough and nonhomogeneous. Both theoretical and experimental spectral curves have the maximum, which can be explained by interband transitions in region of G and N point of the Brillyuene zone. The central layer in three-layer model consists of metallic molybdenum, extreme layers - oxide of Mo.

Key Words: thin films, molybdenum oxide, three-layer model, spectro ellipsometry, surface polaritons

[1]Taras Shevchenko National University of Kyiv, 03680, Kyiv, Glushkova st., 4d, e-mail lmeln@ukr.net

Статтю представив член-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф. Макара В.А .

Вступ

Формули Ейрі часто застосовуються при еліпсометричних і рефлектометричних вимірюваннях для тонких плівок [1]. В той же час формули Ейрі були виведені для експериментів без збудження поверхневих поляритонів, і в монографіях, присвячених поверхневим поляритонам [2,3], нічого не говориться про можливість їх застосування у цьому випадку. Вперше експериментальна перевірка можливості застосування формул Ейрі при збудженні поверхневих поляритонів була виконана для тонких плівок хрому і титану в [4]. Проведені досліди показали, що ці формули цілком можливо застосовувати і у випадку збудження поверхневих поляритонів. Але в [4] була використана загальноприйнята модель одношарової тонкої плівки, для якої оптичні сталі плівки значно відрізняються від оптичних сталих відповідного металу, і крім того оптичні сталі плівки залежать від її товщини. В [5] була запропонована тришарова модель тонких

© І.А. Шайкевич, В.В. Лендел,
О.В.Ломакіна, Л.Ю. Мельниченко, 2013

напівпрозорих плівок Mo і перевірена при еліпсометричних дослідженнях без збудження поверхневих поляритонів при зміні кута падіння світла на зразок. Проведені досліди показали, що середній шар в такій моделі є металічним Mo, а верхній і нижній шари є окислами Mo. В роботах [6,7] були проведені теоретичні розрахунки за допомогою формул Ейрі з використанням одношарової моделі тонкої плівки і показано, що для високопровідних, а також перехідних металів на спектральних залежностях величини tgΨ, де Ψ-азимут відновленої лінійної поляризації, існують максимуми, які відповідають міжзонним переходам в цих металах .В даній роботі виконані експериментальні і теоретичні дослідження можливості застосування тришарової моделі для тонких плівок Mo при спектроеліпсометричних вимірюваннях із збудженням поверхневих поляритонів.

Методика експерименту.

Досліджувані плівки молібдену наносились на скляні підкладки з показником заломлення n=1.52 методом магнетронного напилення в атмосфері аргону при тиску $6.6\text{x}10^{-1}$Па. Попередньо напилювальна камера відкачувалась до тиску $1.33\text{x}10^{-3}$Па. Еліпсометричні вимірювання проводилися з використанням безкомпенсаторного метода Бітті. Поляризаційний гоніометр був з'єднаний із спектрометром, спектральний інтервал якого складав λ÷550нм − 1200нм. Геометрія експерименту (рис.1) відповідала збудженню поверхневих поляритонів за методом Кречмана.

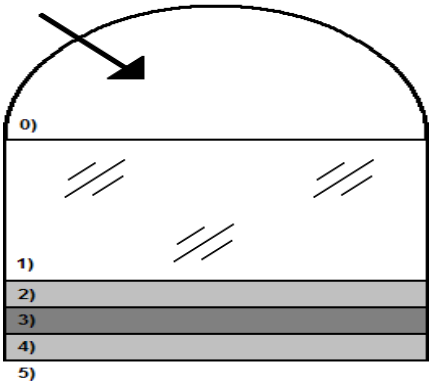


Рис.1.

Світло вводилося у скляну підкладку *1)* з боку, протилежного до нанесеної плівки Mo, за допомогою полімерного напівциліндра з показником заломлення n=1.59 *0)* (Вказано стрілкою). З протилежного боку досліджувана плівка межувала з повітрям *5)*. Скляна підкладка *1)* приклеювалась до напівциліндра за допомогою касторового масла з показником заломлення n=1.46. На межах поділу між шарами *1) – 2)*, *2) – 3)*, *3) – 4)*, *4) – 5)* тришарової моделі тонкої плівки Mo відбувалося відбивання та заломлення світла. У теоретичній моделі результуюча хвиля розраховувалася з використанням рекурентних формул Ейрі з урахуванням багаторазових відбивань від меж поділу з коефіцієнтами відбивання, що описувалися звичайними формулами Френеля для p- та s-компонент відбитого світла на кожній межі поділу. Як показали відповідні теоретичні розрахунки, шар касторового масла між напівциліндром і скляною підкладкою мало впливає на еліпсометричні параметри світла, що проходить крізь систему на рис.1. Тому при теоретичних розрахунках еліпсометричних параметрів шар касторового масла на рис.1 відсутній. Теоретичний розрахунок представляв собою розгляд оберненої задачі еліпсометрії. Для отримання амплітудного коефіцієнту відбивання для багатошарового покриття, яке показане на рис.1, було використано рекурентні співвідношення Ейрі (1):

$$R_{s,p_i} = \frac{r_{s,p_i} + R_{s,p_{i+1}} e^{2ig_i}}{1 + r_{s,p_i} R_{s,p_{i+1}} e^{2ig_i}} \qquad (1)$$

де індекси *i* відносяться до шарів системи (відбивання на границі поділу середовищ *i* та *i + 1*), n_i та f_i – відповідні комплексні показники заломлення та кути падіння на шари.

Кути падіння f_i , які одночасно були кутами заломлення на попередній межі поділу, розраховувалися за законом Снелліуса за відомим початковим кутом входження світла в напівциліндр f_0, який дорівнював куту падіння на скляну підкладку. Оскільки вирази для показників заломлення шарів *2)*, *3)* і *4)* є, взагалі кажучи, комплексними величинами (вигляду ñ = n + iк, де n – власне показник заломлення, к – показник поглинання), то і кути f_i також мали комплексний вигляд. $r_{s,pi}$ у формулі (1) − амплітудні коефіцієнти відбивання Френеля від межі поділу *i*-го та *(i+1)*-го шарів для відповідної компоненти світла, які мають вигляд:

$$r_{s_i} = \frac{n_i \cos(f_i) - n_{i+1} \cos(f_{i+1})}{n_i \cos(f_i) + n_{i+1} \cos(f_{i+1})}, \qquad r_{p_i} = \frac{n_{i+1} \cos(f_i) - n_i \cos(f_{i+1})}{n_{i+1} \cos(f_i) + n_i \cos(f_{i+1})} \qquad (2)$$

g_i – фазова товщина *i*-го шару у вигляді $g_i = \frac{2\pi}{\lambda} n_i d_i \cos(f_i)$, де n_i та d_i – відповідно показник заломлення (n_i у загальному випадку комплексний) та товщина *i*-го шару відповідно, λ– довжина світлової хвилі. $R_{s,pi+1}$ – амплітудний коефіцієнт відбивання від попереднього шару, розрахований за аналогічним співвідношенням, або рівний амплітудному коефіцієнту відбивання Френеля у випадку останньої межі поділу *4)- 5)*. Вищевказаний розрахунок проводився лише для відбитої хвилі, що вийшла з плівки у скляну пластинку. Обчислення результуючого амплітудного коефіцієнту відбивання проводилось з урахуванням інтерференції хвилі, що вийшла із скляної пластинки, відбившись від молібденової плівки, і хвилі безпосередньо відбитої на межі поділу полімерний напівциліндр–скляна пластинка 0)–1), за формулами (3):

$$R_{1p} = \left[\left(|r_{0p}|\right)^2 + \left(|R_p|\right)^2 + 2|r_{0p}||R_p| \cdot \cos\left(\arg\left(r_{0p}\right) - \arg\left(R_p\right)\right) \right]^{0.5}$$
$$R_{1s} = \left[\left(|r_{0s}|\right)^2 + \left(|R_s|\right)^2 + 2|r_{0s}||R_s| \cdot \cos\left(\arg\left(r_{0s}\right) - \arg\left(R_s\right)\right) \right]^{0.5} \quad (3)$$

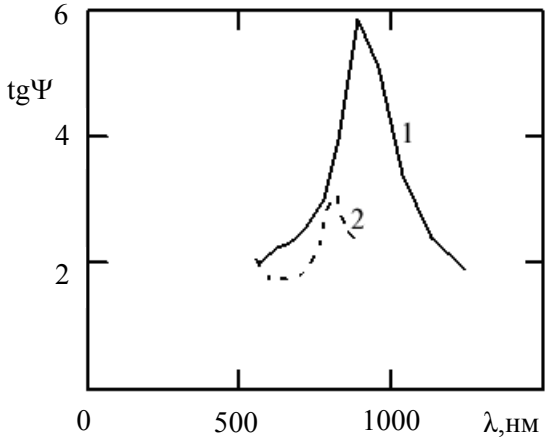
По формулам (4) визначалися відповідні еліпсометричні параметри, а саме тангенс азимута відновленої лінійної поляризації Ψ_1 і зсув фаз Δ_1.

$$\Delta_1 = \arg(r_{0p}) + \arg(R_p) - \arg(r_{0s}) - \arg(R_s)$$
$$tg\,\Psi_1 = \frac{|R_{1p}|}{|R_{1s}|} \quad (4)$$

Експериментальні результати та їх обговорення.

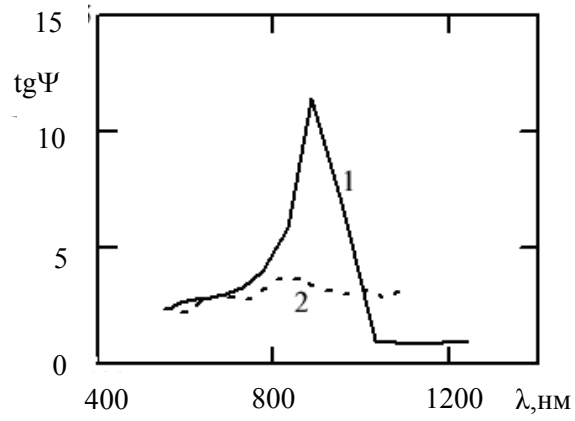
Експериментальні вимірювання і теоретичні розрахунки були виконані для трьох тонких напівпрозорих плівок Mo різної товщини, які далі позначаються як Mo1, Mo2 і Mo3. Оскільки в роботах [6,7] було показано, що для високопровідних, а також перехідних металів на спектральних залежностях величини tgΨ існують максимуми, які відповідають міжзонним переходам в цих металах, то були проведені порівняння експериментально виміряних спектральних залежностей величини tgΨ з теоретично розрахованими аналогічними залежностями на основі тришарової моделі тонкої плівки Mo.

На рис.2–4 суцільні криві одержані теоретичним розрахунком по тришаровій моделі, а пунктирні криві по експериментальним результатам. Довжина хвилі на рисунках λ приведена в нанометрах.



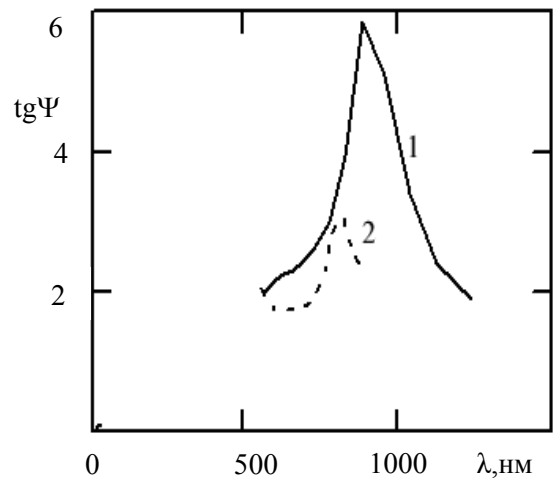
1 – теорія, 2 – експеримент

Рис. 2. Залежності tgΨ від довжини хвилі λ для плівки Mo1



1 – теорія, 2 – експеримент

Рис. 3. Залежності tgΨ від довжини хвилі λ для плівки Mo2



1 – теорія, 2 – експеримент

Рис. 4. Залежності tgΨ від довжини хвилі λ для плівки Mo3

Кут падіння був вибраний і в розрахунках і в експерименті 39^0, бо при цьому куті спостерігається максимум збудження поверхневих поляритонів. Оптичні сталі всіх трьох шарів для розрахунків були взяті з роботи [5]. Товщини шарів варіювалися з метою максимального співпадання теоретичних і експериментальних даних. Як випливає з рис.2−4 і на теоретичних і на експериментальних кривих в районі довжин світлової хвилі приблизно 800 нм існують максимуми, але на експериментальних кривих вони значно менші по величині і трохи зсунуті в бік менших довжин хвиль. Аналогічний максимум існує і на спектральній залежності оптичної провідності для молібдену [8].

В [8] відзначається, що шорсткість поверхні зразка приводить до зменшення величини максимумів поглинання, викликаних міжзонними переходами. Крім того максимуми при цьому уширюються. Саме це спостерігається на рис.2−4.

Експериментальні значення, зняті на реальних зразках з шорсткими неоднорідними поверхнями, значно менші по величині ніж розраховані теоретично для ідеально плоских поверхонь. Останнє особливо добре видно на рис.3 для зразка Mo2. Справа в тому, що проведені дослідження поверхні плівок на атомно-силовому мікроскопі показали, що зразок Mo2 має найгіршу поверхню. Саме тому розходження між теорією і експериментом найбільше для цього зразка. Згідно роботі [9], в якій приведено енергетичний спектр Mo, максимум на рис.2−4 можна інтерпретувати як перехід із зони $25'$ між симетричними точками Γ і H зони Бріллюена в Δ напрямі на рівень Фермі.

Висновки.

1. Проведені теоретичні і експериментальні дослідження показали, що експериментальні і теоретичні спектральні залежності еліпсометричного параметра tgΨ узгоджуються для плівок Mo лише якісно. Кількісне співпадання відсутнє. Останній факт можна пояснити тим, що в теоретичній тришаровій моделі плівки границі всіх шарів були ідеально плоскими, а в реальних плівках вони шорсткі і неоднорідні.

2. Розрахунки на основі тришарової моделі показують, що середній шар є металічним молібденом, а крайні шари окислами типу MoO_3.

3. Максимум на спектральних кривих залежності tgΨ(λ) може бути інтерпретовано, як перехід із 25’ між симетричними точками Γ і H зони Бріллюена в Δ напрямі на рівень Фермі.

Список використаних джерел

1. *Born M., Wolf E.W.* Principles of Optics, Pergamon Press, Oxford, 1991. − 950 p.
2. Surface polaritons (Ed. By *V.M.Agranovicha i D.L.Millsa*) Moscow:, Nauka. − 1985. − 525 p. (in Russian).
3. *Dmitruk N.L., Litovchenko V.G., Strishevsky V.L.*. Surface polaritons in semiconductors and dielectrics / Kyiv:, Naukova Dumka. − 1989. − 376 p. (in Russian).
4. *Melnichenko L.Yu., Shybiko Ya.A., Shaykevich I.A.* Angular dependences of ellipsometric parameters of thin Cr and Ti films under surface polariton excitation // Functional Materials. − 2006. − V.13, №1. − P.161-163.
5. *Lendel V.V., Lomakina O.V., Melnichenko L.Yu., Shaykevich I.A.* Spectroellipsometric research of thin molybdenum films and their transition overlayers // Metallofizika i noveishie tekhnologii. − 2010. − T.32, №8. − C.1013-1019. (in Ukrainian).
6. *Shybiko Ya.A., Melnichenko L.Yu, Prorok V.V., Shaykevich I.A.* Spectral dependencies of ellipsometric parameters of high conductive thin films with excitation of surface polaritons // Visn. Kyiv Univ. im. Tarasa Shevchenka. Ser. Fiz.-Mat. Nauky,. – 2007. – N 2. – P. 367-370. (in Ukrainian).
7. *Shaykevich I.A., Lomakina O.V., Melnichenko L.Yu., Shybiko Ya.A.* Spectral dependencies of ellipsometric parameters of transitional metals thin films with excitation of surface polaritons // Visn. Kyiv Univ. im. Tarasa Shevchenka. Ser. Fiz.-Mat. Nauky,– 2010. – N 2. – P. 307-312.. (in Ukrainian).
8. *Noskov M.M.* Optical and magnetooptical properties of metals / Sverdlovsk. − 1983. − 219 p. (in Russian).
9. *Iverson I.R.J., Hodges L.* Molybdenum: band structure, Fermi surface and spin-orbit interaction // Phys.Rev.B. − 1973. − **V**.8, №4. − P.1429-1432.

Надійшла до редколегії 07.02.13 р.