

В.А. Одарич

## Еліпсометричні дослідження неоднорідності плівок $\text{HfO}_2$

*Київський університет імені Тараса Шевченка,  
пр. Глушкова 6, м. Київ, 03127, Україна e-mail: [wladodarych@narod.ru](mailto:wladodarych@narod.ru)*

Проведено багатокутові еліпсометричні виміри у видній області спектра на діелектричних плівках, одержаних на кварцовому склі розпиленням матеріалу електронним пучком. Показано, що виміряна еліпсометрична функція описується двошаровою системою, яка включає основний шар і перехідний шар на його поверхні. Знайдено показники заломлення та товщини шарів. Внутрішній шар має більший показник заломлення, ніж зовнішній, однаковий для обох досліджених плівок. Товщина зовнішнього шару перебуває у межах 15-20 нм. Висловлено припущення, що зовнішній шар утворений вершинами стовпчиків, які утворюють внутрішній шар.

**Ключові слова:** еліпсометрія, плівки  $\text{HfO}_2$ , методи обрахунку параметрів

*Стаття постуила до редакції 20.02.2009; прийнята до друку 15.03.2010.*

### Вступ

В даний час приділяється великий інтерес дослідженням мікроструктури діелектричних плівок  $\text{HfO}_2$ , які є перспективним матеріалом для створення пристроїв опто- і мікроелектроніки, бар'єрних шарів, просвітлювальних покриттів тощо.

Встановлено [1-6], що значення показника заломлення плівок виявляють значний розкид, який пов'язується із особливостями методу нанесення, поруватістю плівок тощо.

В наших роботах [7-9] на плівках даної системи в ряді випадків також спостерігалися значно завищені значення показника заломлення, одержані із еліпсометричних даних.

Розкид показника заломлення, поряд із причинами технологічного характеру, може бути пов'язаним із відхиленням реальної моделі відбивної системи від обраної при обрахунку еліпсометричних даних ідеальної моделі одношарової однорідної плівки. Розширення умов еліпсометричних вимірів може допомогти обрати реальну модель відбивної системи і визначити її параметри.

Метою даної роботи було встановити реальну модель відбивної системи діелектричних плівок, нанесених на підкладки із оптичного кварцу, і обчислити її параметри.

### I. Зразки та деталі експерименту

Плівки  $\text{HfO}_2$  (зразки 5899 і 4712) одержано напиленням електронним пучком на підкладку із

оптичного кварцового скла (аморфний  $\text{SiO}_2$ ). Значення показника заломлення підкладки виміряні рефрактометричним методом і вони збігаються із наведеними у відповідному стандарті з точністю до  $10^{-4}$ .

Плівки одержано напиленням електронним пучком на установці УВН-60 за тиску у камері 0,26 мПа. Температура підкладки  $160^\circ\text{C}$ , струм променя 250 мА за прискорюючої напруги 6 кв. Товщина плівок була однаковою по площі зразків, що діагностувалось за однаковим інтерференційним забарвленням.

Еліпсометричні параметри  $\cos \Delta$  і  $\text{tg } \psi$ , де  $\Delta$  – різниця фаз між р- і s- складовими електричного вектора світлової хвилі, а  $\text{tg } \psi$  – відношення коефіцієнтів відбиття у р- і s- площинах, вимірювали з допомогою варіанта [10] методу Бітті, в якому безпосередньо вимірюваними величинами є інтенсивності світла, відбитого від досліджуваної дзеркальної поверхні при чотирьох азимутах поляризатора 0, 45, -45 і  $90^\circ$  відносно площини падіння і фіксованому азимуті аналізатора.

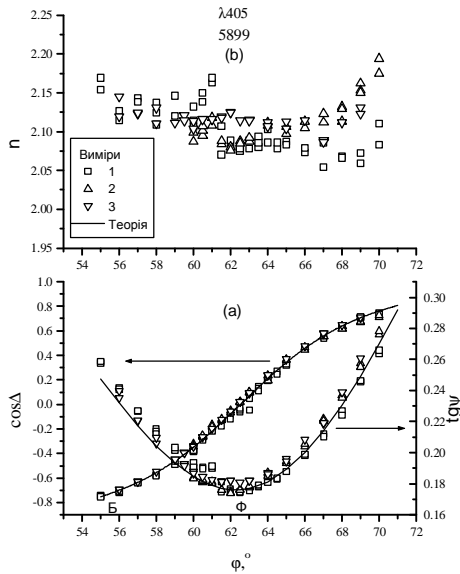
Вимірювання виконано у видній області на лініях спектра випромінювання ртуті у широкому інтервалі кутів падіння по обидва боки від головного кута  $\Phi$  – кута падіння, при якому  $\cos \Delta = 0$ . Величину  $\text{tg } \psi$  при головному куті називають еліптичністю.

### II. Одержані результати

На рис. 1а і рис. 2а подано для прикладу типові кутові криві, одержані на деяких із довжин хвиль. Виміряні кутові криві є монотонними, без

інтерференційних максимумів, що свідчить про невелику, в межах перших періодів, товщину шару.

На рис. 1 представлено результати трьох вимірів, проведених на одному і тому ж зразку в різний час і



**Рис. 1.** Залежність виміряних значень  $\cos\Delta$  і  $\text{tg}\psi$  (а) та показника заломлення  $n$  плівки (б), обчисленого в одношаровій моделі, від кута падіння  $\phi$ . Суцільні криві (а) обчислено за рівнянням еліпсометрії на основі параметрів двошарової системи:  $n_1 = 1,94$ ,  $n_2 = 2$ ,  $d_1 = 17$  нм,  $d_2 = 75$  нм.

при різному стані юстування еліпсометра та зразка. Розкид експериментальних точок дає уявлення про похибку вимірювання еліпсометричних параметрів та похибку обчислення параметрів плівки.

Видно також, що головний кут  $\Phi$  еліпсометричних кривих зсунутий відносно кута Брюстера  $B$  підкладки, для зразка 5899 більше, а для зразка 4712 менше.

**Таблиця 1**

Значення головного кута  $\Phi$  та еліптичності  $\text{tg}\psi$ , виміряні на різних довжинах хвиль  $\lambda$  для зразка 5899, показники заломлення  $n_1$ ,  $n_2$  відповідно верхнього та нижнього шарів і товщина  $d_1$  верхнього шару. Товщина внутрішнього шару  $d_2 = 71$  нм.

$\lambda$ , нм.	$\Phi$ , °	$\text{tg}\psi$	$n_2$	$n_1$	$d_1$ , нм.
579	67,79	0,0545	1,994	1,901	21
546	67,556	0,0769	1,995	1,896	20,4
492	66,6	0,1227	1,9995	1,923	21,1
435	64,66	0,1611	2,005	1,952	20,6
405	62,817	0,1768	2,008	1,957	20,1

Із багатокутних вимірів визначали головний кут і еліптичність. Одержані значення головного кута і еліптичності наведено для обох досліджених зразків в табл. 1 і 2.

Задачею даної роботи було встановити модель відбивної системи, виходячи із всієї сукупності

**Таблиця 2**

Значення головного кута  $\Phi$  та еліптичності  $\text{tg}\psi$ , виміряні на різних довжинах хвиль  $\lambda$  для зразка 4712, показники заломлення  $n_1$ ,  $n_2$  відповідно верхнього та нижнього шарів і товщина  $d_1$  верхнього шару. Товщина внутрішнього шару  $d_2 = 128,5$  нм.

$\lambda$ , нм.	$\Phi$ , °	$\text{tg}\psi$	$n_2$	$n_1$	$d_1$ , нм.
579	56,88	0,126	1,995	1,934	22,5
546	55	0,048	1,995	1,902	22,2
435	63,5	0,141	1,999	1,941	22,5
405	66,15	0,101	2,010	1,947	22,7
365	68,45	0,0204	2,052	1,966	22,8

одержаних експериментальних результатів. Цю задачу ми розв'язували, порівнюючи і аналізуючи результати обрахунків, проведених у різних моделях.

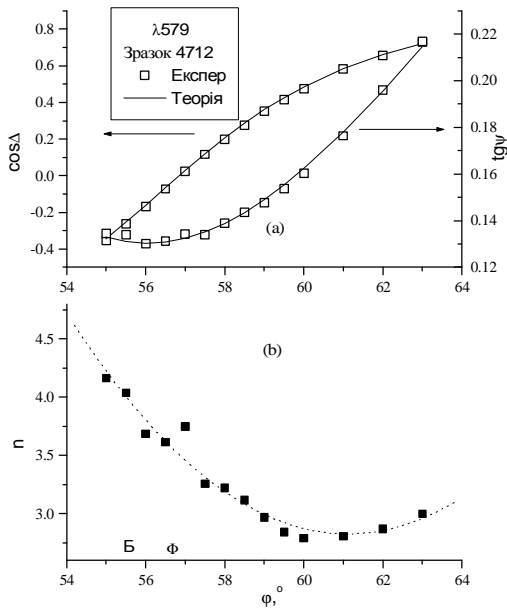
В найпростішій моделі одношарової однорідної плівки її параметри – показник заломлення  $n_1$  та товщину  $d_1$  – розраховано на кожному куті падіння з допомогою ітераційного методу [7] за виміряними еліпсометричними параметрами  $\cos\Delta$  і  $\text{tg}\psi$ . Результати розрахунку в одношаровій моделі подано на рис. 1b і рис. 2b.

На обох досліджених плівках спостерігається залежність значень показника заломлення від кута падіння зонduючого світла на досліджуваній об'єкт. При цьому на деяких довжинах хвиль (рис.1) ця залежність не перевищує кількох сотих часток після коми, а на інших (рис.2) становить кілька цілих одиниць. Видно, що ця залежність є монотонною, а не статистичною, і перевищує похибку експерименту (розкид точок).

На довжині хвилі 546 нм для зразка 4712 (табл.2) головний кут ( $55^\circ$ ) також близький до кута Брюстера підкладки, але його значення менше за кут Брюстера підкладки. Показник заломлення, обчислений на цій довжині хвилі в одношаровій моделі, дорівнює 1,256 і значно менше від очікуваного для плівок  $\text{HfO}_2$  ( $\sim 2$ ).

Відмічені аномалії виникають тоді, коли значення головного кута  $\Phi$  близький до кута Брюстера  $B$  підкладки, як це спостерігається на довжині хвилі 579 нм, зразок 4712, де головний кут ( $56,88^\circ$ ) не набагато відрізняється від кута Брюстера підкладки ( $55,57^\circ$ ).

На інших довжинах хвиль головний кут перевищує кут Брюстера на кілька градусів і прояви неоднорідності досліджуваної системи значно менші.



**Рис. 2.** Залежність вимірних значень  $\cos \Delta$  і  $\text{tg } \psi$  (а) та показника заломлення  $n$  плівки (б), обчисленого в одношаровій моделі, від кута падіння  $\phi$ . Суцільні криві (а) обчислено за рівнянням еліпсометрії на основі параметрів двошарової системи:  $n_1 = 1,87$ ,  $n_2 = 1,985$ ,  $d_1 = 18$  нм,  $d_2 = 135$  нм.

Відмічені факти свідчать, що модель одношарової системи не описує одержані експериментальні дані, насправді будова досліджених плівок є складнішою.

### III. Обрахунок одержаних даних

Обрахунок еліпсометричних даних проведено у двошаровій моделі плівки. Параметрами, які необхідно визначити, є показники заломлення  $n_1$ ,  $n_2$  і товщини  $d_1$ ,  $d_2$  відповідно покриття і прошарку за відомого показника заломлення  $n_3$  підкладки.

Для знаходження параметрів двошарової системи нами застосовано пакет еліпсометричних програм [7] та спеціально розроблений метод обрахунку спектроеліпсометричних даних, одержаних на одному і тому ж зразку. Кожна із програм пакету дозволяє ітераційним методом знаходити два невідомі параметри відбивної системи за умови, що решта параметрів задана. Наявність такого пакету дозволяє визначити більше ніж два невідомі параметрів будови досліджуваної системи.

Процедура знаходження параметрів шарів плівки полягала в наступному.

За еліпсометричними параметрами, вимірними на кожній довжині світлової хвилі, з допомогою автоматизованої програми обчислювали показник заломлення  $n_1$  і товщину  $d_1$  зовнішнього шару, задаючи показник заломлення  $n_2$  та товщину  $d_2$  внутрішнього шару в околі очікуваних значень. Одержаний масив значень  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $d_1$  і  $d_2$  представляли

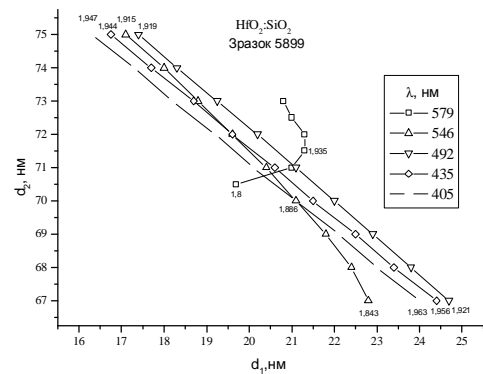
на діаграмі, де по горизонтальній осі відкладали  $d_1$ , а по вертикальній –  $d_2$ .

В результаті одержували сукупність кривих, кожна із яких відповідає певній довжині хвилі (певному  $n_2$ ) і вздовж якої змінюється  $n_1$ . Для різних довжин хвиль показники заломлення є різними, змінюючись у відповідності в даному разі прозорій системи з законом нормальної дисперсії, але значення  $d_1$  і  $d_2$  повинні бути однаковими. На діаграмі криві повинні мати точку перетину, якій відповідають спільне для цих кривих значення товщини  $d_1$  і  $d_2$ .

Внаслідок дії похибки спільної точки перетину не існує, криві перетинаються попарно, але існує область найбільшого зближення кривих. Товщини  $d_1$  і  $d_2$  одержують за положенням цієї області на діаграмі, значення  $n_2$  відповідає кожній із кривих, а значення  $n_1$  зчитується на кожній із кривих в області зближення.

Під час знаходження  $n_1$  і  $d_1$  автоматизованою програмою [7] для даної пари експериментальних значень  $\cos \Delta$  і  $\text{tg } \psi$  інколи з'являються кілька можливих розв'язків для параметрів відбивної системи. Описана вище графічна процедура дозволяє відсіяти деякі із них як хибні через неузгодження із розв'язками для інших довжин хвиль.

На рис. 3 подано діаграму для зразка 5899. Тут кожній кривій відповідає певна довжина світлової



**Рис. 3.** Криві розв'язків відносно товщини  $d_1$  зовнішнього і внутрішнього  $d_2$  шарів для різних довжин  $\lambda$  світлової хвилі. Вздовж кожної кривої змінюється показник заломлення зовнішнього шару, числа біля кожної кривої вказують початкове і кінцеве значення його, показники заломлення  $n_2$  внутрішнього шару наведено у табл. 1.

хвилі, а також певне значення показника заломлення  $n_2$  внутрішнього шару плівки. Показник заломлення  $n_1$  зовнішнього шару змінюється вздовж кожної кривої.

Фактично такі криві розраховували для кожної довжини хвилі для цілого набору показників заломлення  $n_2$ . Із одержаних кривих обирали ті, які йдуть найближче одна до одної.

Видно, що криві йдуть найближче одна до одної поблизу значення товщини внутрішнього шару

$d_2 = 71$  нм і відповідно товщини  $d_1 = 21$  нм зовнішнього шару. Цим значенням відповідає показник заломлення  $n_1$  зовнішнього шару.

Параметри шарів, знайдені описаним способом для зразка 5899, подано у табл.1. Результати обрахунку для зразка 4712, проведених аналогічно, наведено у табл.2.

Сукупна похибка визначення показника заломлення та товщини шарів близька до таких значень:  $\Delta n_1 = 0,02 - 0,04$ ,  $\Delta n_2 = 0,01$ ,  $\Delta d_1 = 3 - 4$  нм,  $\Delta d_2 = 4 - 6$  нм.

На рис. 1а і рис.2а подано порівняння експериментальних кутових залежностей еліпсометричних параметрів із теоретичними, обчисленими у двохшаровій моделі плівки  $\text{HfO}_2$ . Експериментальні точки добре вкладаються на теоретичні криві.

#### IV. Обговорення результатів

Прояви неоднорідності досліджених плівок, зокрема залежність показника заломлення, обчислюваного в моделі однорідної плівки, від кута падіння зондувального світлового пучка, залежать від довжини світлової хвилі і товщини плівки.

Цей факт можна пояснити періодичною залежністю еліпсометричних параметрів від товщини плівки, причому період зміни прямо пропорційний довжині світлової хвилі.

В моделі однорідної плівки еліпсометричні параметри на діаграмі  $\Phi - \text{tg} \psi$  із зростанням товщини змінюються таким чином, що вони описують криву, якій відповідає певне значення показника заломлення (крива сталого показника заломлення, СПЗ). Криві СПЗ для різних показників заломлення починаються від точки, якій відповідає підкладинка, вільна від плівки – в даному разі від кута Брюстера підкладинки. Поблизу цього кута криві СПЗ йдуть близько одна до одної і через період вони знову повертаються до кута Брюстера.

Якщо експериментальна точка, одержана на реальній неоднорідній плівці, потрапляє в цю область діаграми, то навіть невеликі відхилення від однорідності здатні значно спотворити показник заломлення, визначуваний у моделі однорідної відбивної системи.

На іншій довжині хвилі величина періоду є іншою і експериментальна точка, одержана на цій же плівці, потраплятиме в область діаграми, далеку від кута Брюстера, де розходження кривих СПЗ велике і похибка обчислення показника заломлення, викликана неоднорідністю, буде меншою.

Враховуючи ці міркування, можна припустити, що розкид значень показника заломлення плівок  $\text{HfO}_2$ , одержаних різними авторами, пояснюється не тільки впливом технологічних умов одержання плівок, але й неврахуванням неоднорідності при обрахунку їх параметрів із експериментальних даних.

Плівки  $\text{HfO}_2$ , одержані різними методами, мають неоднорідну структуру. Зокрема, в [6] встановлено,

що густина плівок більша в середині їх, ніж на поверхні, і відповідно показник заломлення плівок в області біля підкладинки більший, ніж біля її зовнішньої поверхні. В [1] припущено, що градієнт показника заломлення є сталим по всій товщині плівки, а в [2] виявилось неможливим у рамках похибки експерименту вибрати той чи інший профіль неоднорідності показника заломлення плівки.

Одержані нами дані узгоджуються із даними про стовпчикову структуру плівок  $\text{HfO}_2$  [2, 3, 5]. Пустоти між стовпчиками зменшують ефективний показник заломлення, як це показано в [11], де його розраховано як для суміші двох діелектриків, один із яких є сукупністю стовпчиків, а інший – міжстовпчикових проміжків.

Спостережений нами внутрішній шар можна уявити як шар  $\text{HfO}_2$  із замкнутими пустотами. Щільно упакована стовпчикова циліндрична структура має щільність упаковки приблизно 0,9 [11]. Якщо прийняти для показника заломлення  $\text{HfO}_2$  у масивній формі значення 2,11-2,15 [3], то такий шар матиме показник заломлення 1,95–1,98 згідно із формулою Лорентц-Лоренца. Наше значення 1,995 (579 нм) дещо більше, що може свідчити про порушення досконалої стовпчикової структури досліджених нами плівок.

Зовнішній шар, спостережений в даній роботі, може відображати реальний шорсткий приповерхневий шар, утворений вершинами стовпчиків, які звужуються до поверхні. В такому шарі частка пустот вища, ніж частка матеріалу стовпчиків, і показник заломлення повинен бути меншим, ніж в глибині.

За невеликої шорсткості з висотами, які значно менші довжини світлової хвилі, її в еліпсометричних вимірах можна описати еквівалентним шаром з певними значеннями показника заломлення та товщини. При цьому товщину зовнішнього шару можна трактувати як висоту шорсткості, яка є індивідуальною для кожної плівки, змінюючись, як показано в даній роботі, у межах 15–20 нм.

Одержані нами значення показника заломлення  $n_2$  внутрішнього шару дещо менші за наведені в [4,6], що може бути обумовлене меншою щільністю плівок, досліджених в даній роботі. В той же час, значення показника заломлення  $n_1$  практично збігаються із даними роботи [4], що може свідчити про однакову форму стовпчикових вершин.

#### Висновки

Виявлено неоднорідність плівок  $\text{HfO}_2$ , яка проявляється в тому, що показник заломлення плівки, визначуваний за еліпсометричними вимірами в моделі однорідної плівки, залежить від кута падіння світла на досліджуваній зразок.

Еліпсометричні дані описуються моделлю двохшарової плівки, яка відображає стовпчикову структуру плівок, причому внутрішній шар утворений власне стовпчиками, а зовнішній – їх вершинами, що звужуються до поверхні.

Зовнішній шар має менший показник заломлення, ніж внутрішній, а його товщина перебуває у межах 15-20 нм. Показник заломлення внутрішнього шару однаковий для обох досліджених зразків і ближчий до показника заломлення

масивного HfO<sub>2</sub>.

**Одарич В. А.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент, старший науковий співробітник.

- [1] J.P. Bogorno, B. Lazarides, E. Pelletier. The automatic determination of optical constants of unhomogeneous thin films // *Applied Optics*, **21** (22), pp. 4020-4029 (1982).
- [2] M.F. Al-Kuhaili, S.M.A. Durrani, E.E. Khavaja. Study of hafnium oxide thin films, produced by the electron-beam deposition // *J.Phys*, **37** (8), pp. 1254-1261 (2004).
- [3] J.P. Lehan, Y. Vao, B.G. Bovard, M.A. Macleod. Optical and microstructural properties of HfO<sub>2</sub> // *Thin Solid Films*, **203** (2), pp. 227–250 (1991).
- [4] J.F. Conley, Jr., Y. Ono, D.J. Tweet, W. Zhuang, R. Solanki. Atomic layer deposition of thin hafnium oxide films using a carbon free precursor // *J.Appl.Phys.*, **93** (1), pp. 712–718 (2003).
- [5] S.M. Edlou, A. Smajkelwicz, G.A. Al-Jumaily. Optical properties and environmental stability of oxide coatings, deposited by reactive sputtering // *Applied Optics*, **32** (28), pp. 5601-5605 (1993).
- [6] D. Reicher, P. Black, K. Jungling. Defects formation in the hafnium dioxide thin films // *Applied Optics*, **39** (10), pp. 1589-1599 (2000).
- [7] М.А. Бятец, В.Т. Куш, В.А. Одарич, В.Й. Панасюк. Еліпсометричні дослідження діелектричних шарів, напилених на кварцове скло // *Вісник КУ.Фіз.-мат. науки*, (7), сс. 7-12 (1992).
- [8] V.A.Odarych. Determination of the surface region structure from ellipsometric data // *Functional Materials*, **7** (3), pp. 475-479 (2000).
- [9] В.А.Одарич. Еліпсометричні дослідження шарів HfO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на кварцовому склі // *Укр. фіз. ж.*, **45** (1), сс.44-49 (2000).
- [10] В.А. Одарич. Измерение малых величин эллипсометрических параметров фотометрическим методом // *Завод. Лаборатория*, **43** (9), сс. 1093-1095 (1970).
- [11] M. Harris, M. Bowden, H.A. Macleod. Refractive index variation in dielectric films having columnar microstructure // *Opt. Communs*, **51** (1), pp. 29-30 (1984).

V.A. Odarych

## Ellipsometric Investigation of HfO<sub>2</sub> Films Heterogeneity

Taras Shevchenko Kiev National University, pr. Gloushkova, 2, Kyiv, Ukraine, 03022, e-mail: [wladodarych@narod.ru](mailto:wladodarych@narod.ru)

The multiangular ellipsometric measurements are conducted in the visible region on the dielectric films was deposited on silica glass substrate by electron beam evaporation. It is shown, that the measured ellipsometric function is described by the two layers system which includes a basic layer and transitional layer on his surface. The indexes of refraction and thickness of layers are found. An internal layer has the greater index of refraction, than external, identical for both explored films. Thickness of external layer is found within bounds of 15 – 20 nm. Supposition is expressed, that an external layer is formed by the tops of columns which form an internal layer.