

PACS numbers: 07.85.Jy, 61.05.cp, 61.41.Vx, 68.47.Pe, 68.55.am, 68.55.J-, 81.70.Pg

## Рентгенографічні дослідження близької впорядкованості надтонких плівок

Ю. П. Гомза, В. В. Клепко, С. Д. Несін, Е. А. Лисенков,  
Ю. А. Куницький\*, М. Ю. Барабаш\*, Л. Г. Хоменко\*

*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,  
Харківське шосе, 48,  
02160 Київ, Україна  
\*Технічний центр НАН України,  
вул. Покровська, 13,  
03070 Київ, Україна*

З використанням стандартного дифрактометра ДРОН-2.0 реалізовано методику вивчення особливостей близької впорядкованості матеріалу надтонких епітаксійних плівок з використанням геометрії паралельних ковзних променів в умовах цілковитого зовнішнього відбивання. Виконані експерименти з вивчення особливостей близької впорядкованості полімерних і неорганічних плівок товщиною 200–500 нм на підложках різної природи.

Technique for investigation of short-range ordering in ultrathin epitaxial films is realized using standard x-ray DRON-2.0 diffractometer in the geometry of parallel gliding beams under conditions of total external reflection. Peculiarities of short-range ordering in polymer and inorganic films of 200–500 nm in thickness on various substrates are studied.

С использованием стандартного дифрактометра ДРОН-2.0 реализована методика изучения особенностей ближней упорядоченности материала сверхтонких эпитаксиальных пленок с использованием геометрии параллельных скользящих лучей в условиях полного внешнего отражения. Проведены эксперименты по изучению особенностей ближней упорядоченности полимерных и неорганических пленок толщиной 200–500 нм на подложках различной природы.

**Ключові слова:** надтонкі плівки, ковзне падіння Рентгенового жмута, близька впорядкованість.

*(Отримано 1 квітня 2009 р.)*

## 1. ВСТУП

Тонкі плівки різних матеріалів знаходять надзвичайно широке застосування в різних областях сучасної науки і техніки [1, 2]. В якості матеріалів для нанесення нанорозмірних функціональних плівок використовуються метали, діелектрики, полімери різної хемічної природи.

Зокрема, неорганічні та полімерні матеріали, в залежності від їх хемічної природи, способу та режимів одержання можуть знаходитися в аморфному або в кристалічному стані. Особливості їх близької впорядкованості суттєво впливають на функціональні властивості пристроїв, в яких вони застосовуються. В більшості випадків явища кристалізації матеріалу таких надтонких плівок радикальні і в небажаний бік змінюють функціональні властивості пристроїв на їх основі. Діагностика особливостей близької впорядкованості таких матеріалів з використанням стандартних метод ширококутової дифрактометрії [7], яка розвинена для порошків, монокристалів або товстих плівок суттєво ускладнена і в більшості випадків не дає задовільних результатів.

Сучасний рівень розвитку експериментальної техніки дозволяє дослідження особливостей близької впорядкованості матеріалу надтонких органічних та неорганічних плівок з використанням потужних джерел Рентгенового випромінювання та геометрії мікродифракції або псевдоковзного падіння [3–6].

Вивчення особливостей близької впорядкованості надтонких епітаксійних плівок рентгенографічною методою також додатково утруднене їх малою вбирною здатністю. Останнє призводить до різкого зниження опроміненого об'єму зразка при використанні геометрії зйомки за методом Дебая–Шеррера «на просвіт», що супроводжується значною втратою інтенсивності, що несе структурну інформацію розсіяного випромінювання. Найбільш поширеним способом підвищення інтенсивності розсіяння у такому разі є використання зразка або у вигляді «стопки» вільних плівок, або «зрізів» тонкоплівкового матеріалу епітаксійної плівки з підкладки. Перший варіант у разі надтонких плівок практично непридатний, другий не гарантує відсутності спотворень структури привнесених препаративанням зразка. У разі дослідження плівок, що знаходяться на підкладці, в геометрії Бреґґа–Брентано («на відбивання») освітлюється первинним жмутом велика площа поверхні зразка. Але при цьому мала вбирна здатність таких надтонких епітаксійних плівок призводить до прояву високого внеску розсіяння підкладкою в результуючу розсіяну інтенсивність.

Метою даного дослідження є розроблення рентгенографічної методики вивчення особливостей близької впорядкованості матеріалу епітаксійних плівок товщиною 10–500 нм з використанням ста-

ндартного дифрактометричного обладнання.

## 2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

Одним з підходів, який дозволяє вивчати структуру надтонких плівок, є метода паралельних ковзних променів, суть якого зводиться до освітлення поверхні зразка Рентгеновим жмутом, що падає під кутом близьким до кута ковзання. При цьому ефективна товщина зразка (якою в даному випадку є шлях випромінення первинного жмута в зразку) зростає обернено пропорційно до синуса кута ковзання. Прості підрахунки показують, що при куті ковзання  $5^\circ$  відношення ефективної товщини до реальної товщини плівки буде рівне 11,5, при куті  $1-57,3$ , при куті  $0,1-573$ . Це означає, що варіювання кута падіння Рентгенового жмута забезпечує можливість одержання структурної інформації про надтонкі епітаксійні плівки, товщина яких відповідно в 11,5, 57,3 і 573 разів менша оптимальної для зйомки в рамках стандартної геометрії. Крім того, необхідно врахувати і той факт, що всі матеріяли характеризуються хоча і малим, але відмінним від одиниці значенням коефіцієнта заломлення Рентгенового випромінення. Тому будь-яка поверхня характеризується невеликим, але реальним значенням кута повного зовнішнього відбивання, який для випромінення мідної аноди знаходиться в діяпазоні від  $0,1$  до  $0,4^\circ$  залежно від матеріялу [8].

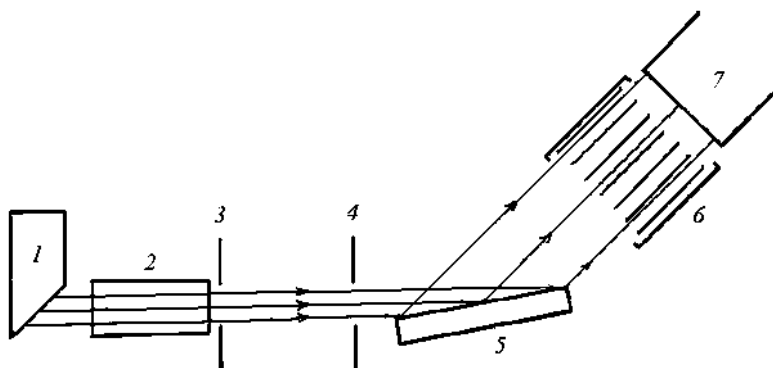
Основною експериментальною проблемою, що виникає в рентгенодифрактометричних дослідженнях при надмалих кутах ковзання Рентгенових променів до площини зразка, є проблема втрати інтенсивності у випадку використання стандартних приймальних щілин перед детектором. В цьому випадку одержати хорошу світлосилу при оптимальній роздільчій здатності можна, встановивши перед детектором систему Солерових щілин. Найбільш оптимальною для дослідження надтонких епітаксійних плівок є запропонована в роботі [9] схема дифракції в паралельних ковзних променях, яка використовує геометрію експерименту, що представлена на рис. 1. Конструктивні параметри Солерових щілин (6) обирались з міркувань одержання достатньої роздільчої здатності і максимальної світлосили.

Представлена на рис. 1 рентгенооптична схема дифракції в паралельних ковзних променях реалізована нами на дифрактометрі ДРОН-2,0. При цьому були внесені невеликі зміни до рентгенооптичної схеми «на просвіт» яка використовувалась для дослідження структури слабковбирних матеріялів, зокрема полімерів [9]. Суть змін проілюстрована на рис. 2. Як основа використовувався стандартний гоніометер ГУР-5. Щілини (1, 2) і Солерові щілини (3) входять в комплект гоніометра ГУР-5 і встановлюються у відповідні гнізда. Щілина (4) конструктивно виконана як окремий вузол і встановлюється на спеціально виготовленому кронштейні.

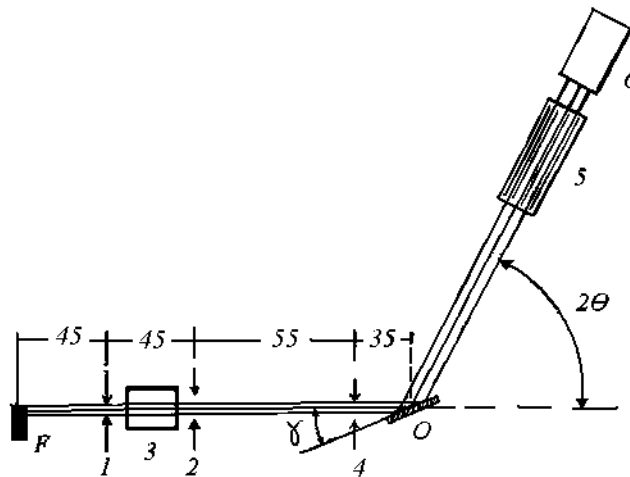
Ширину щілини (4) можна дискретно змінювати, вставляючи стандартні щілини шириною від 0,05 до 2,0 мм з комплекту гоніометра, висота може плавно змінюватися від 0 до 12 мм за допомогою мікрометричного гвинта. Вибір щілини (4) шириною 0,05 мм забезпечує (при врахуванні поперечного розміру проєкції фокальної плями Рентгенової рурки БСВ-23 в проєкції під кутом відбору  $3^\circ$ , рівного 50 мкм) ширину падаючого на зразок жмута близько 80 мкм. При цьому величина кутової розбіжності первинного жмута складає близько 1,5 кутових хвилин. Збільшення ширини щілини (4) до 0,1 мм призводить до збільшення перетину падаючого на зразок жмута до 150 мкм і його кутової розбіжності до 3 кутових хвилин. Такі параметри первинного жмута дозволяють проводити дифракційні дослідження в області кутів повного зовнішнього відбивання від 15 до 30 кутових хвилин. При необхідності ширину первинного жмута можна зменшити приблизно вдвоє, відсунувши Рентгенову рурку від вісі гоніометра на віддалі, передбачену конструкцією дифрактометра ДРОН-2,0.

Приймальна система Солерових щілин (5) (рис. 2) кріпиться на кронштейні детектора замість стандартних приймальних щілин гоніометра. Максимальні розміри входного вікна приймальної системи Солерових щілин (5) складають  $16 \times 12 \text{ мм}^2$  і визначаються з одного боку розміром кристалу-сцинтилятора, використовуваного в детекторі (6), а з іншої — висотою фокальної плями аноди Рентгенової рурки.

Необхідні параметри приймальної системи Солерових щілин (товщина набору пластин, висота приймального вікна) визначаються не тільки наведеними вище параметрами входної апертури детекто-



**Рис. 1.** Принципова схема дослідження структури нанорозмірних епітаксійних плівок в паралельних ковзних променях: 1 — Рентгенова рурка; 2 — Солерові щілини, що обмежують вертикальну розбіжність первинного жмута; 3, 4 — щілини коліматора первинного Рентгенового жмута; 5 — зразок; 6 — приймальна система Солерових щілин, що обмежує горизонтальну розбіжність і забезпечує селекцію кутів розсіяння; 7 — детектор.



**Рис. 2.** Рентгенооптична схема модифікації дифрактометра ДРОН-2.0, що забезпечує дослідження тонких епітаксійних плівок при ковзних кутах падіння: 1, 2 — стандартні щілини шириною 0,25 і 0,05 мм відповідно; 3 — Солерові щілини з комплекту гоніометра ГУР-5; 4 — додаткова щілина шириною 0,05 мм; 5 — виготовлена нами приймальна система Солерових щілин; 6 — детектор; F — фокальна пляма Рентгенової рурки; O — зразок;  $\gamma$  — кут ковзного падіння первинного жмута;  $2\theta$  — кут розсіяння.

ра і фокальної плями рурки. Для впевненої реєстрації всієї розсіяної зразком під даним кутом  $2\theta$  інтенсивності розміри вхідного вікна приймальної системи Солерових щілин мають бути завідомо не менші, ніж спостережена під цим кутом проекція опроміненої поверхні зразка. При порушенні цієї умови будуть спостерігатися неконтрольовані втрати зареєстрованої інтенсивності розсіяння, що призведе до додаткових спотворень кутової залежності розсіяння.

З рисунка 2 видно, що поперечний розмір освітленої частини поверхні зразка задають значення ширини первинного жмута  $\sigma$  та кута ковзного падіння  $\gamma$ . Крім того, в реальному експерименті з'являється додатковий фактор збільшення цього розміру — поперечні варіації положення поверхні зразка відносно вісі первинного жмута  $s$ . В такому випадку значення необхідної поперечної ширини  $S'$  приймальної системи Солерових щілин (5) в залежності від встановленого кута ковзання та від поточного значення кута розсіяння  $2\theta$  можна представити у вигляді [9]:

$$S' = \frac{\sigma \sin(2\theta - \gamma) + |s| \sin 2\theta}{\sin \gamma}. \quad (1)$$

Другий член чисельника даного виразу відображає невизначеність положення проекції опроміненої частини зразка на коло гоніомет-

ра при установці зразка на вісі гоніометра з точністю  $\pm s$ . З рівняння (1) також витікає, що максимальне значення  $S'_{\max}$  обмежене розмірами робочого вікна детектора (товщиною набору пластин). Результати чисельної аналізи поперечної апертури для діапазону кутів розсіювання  $5-95^\circ$  з точністю встановлення зразка на вісі гоніометра  $\pm 0,1$  мм і ширині падаючого на зразок жмути 100 мкм, представлено в таблиці.

З таблиці видно, що в діапазоні кутів розсіювання, в якому зосереджена максимальна інформація про особливості близької впорядкованості матеріялу нанорозмірних епітаксійних плівок (згідно [7] у випадку використання випромінювання мідної аноди він становить  $5-70$  градусів), обраний нами розмір вхідної апертури приймальної системи Солерових щілин забезпечує упевнену реєстрацію при куті ковзного падіння  $\sim 1^\circ$ .

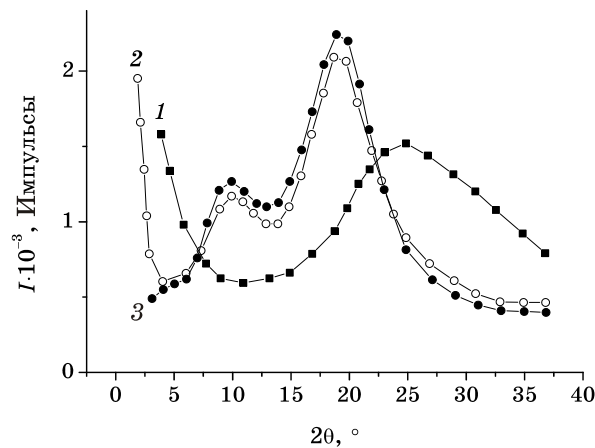
Другим важливим параметром дифрактометра такого типу є кут апертура приймальної системи Солерових щілин (5) (див. рис. 2). Відомо [7], що при близькому до Гавсових профілів максимумів розсіювання спотворення, які виникають внаслідок внеску півширини кутвої апертури приймальної системи Солерових щілин, можна оцінити із квадратичного співвідношення:

$$(\Delta I_{\text{експ}})^2 \approx (\Delta I)^2 + (\delta)^2. \quad (2)$$

У випадку, якщо півширина дифракційних максимумів знаходиться в межах  $0,5-1,0^\circ$  значення апертури приймальної системи

**ТАБЛИЦЯ.** Розрахункові значення поперечної апертури приймальної системи Солерових щілин в реалізації схеми паралельних ковзних променів ( $l$  поперечний розмір опроміненої поверхні).

Кут розсіювання $2\theta$ , град.	Поперечна апертура $S'$ , мм		
	$\gamma = 1^\circ$ $l = 5,8$ мм	$\gamma = 0,5^\circ$ $l = 11,5$ мм	$\gamma = 0,25^\circ$ $l = 22,9$ мм
5	1,4	2,9	4,25
10	2,9	—	—
15	4,4	—	—
20	5,8	—	—
25	7,2	—	—
30	8,5	17,1	25,6
35	9,8	—	—
40	11,0	22,02	33,0
45	12,1	—	—
50	13,1	26,3	39,3
90	17,2	34,4	51,6
95	17,1	34,3	51,3

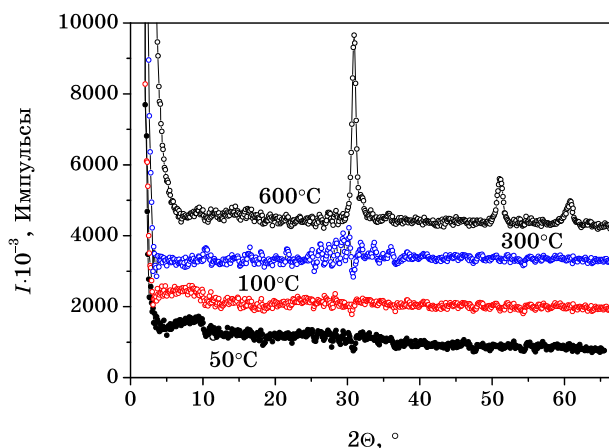


**Рис. 3.** Ширококутові дифрактограми тонких полімерних плівок, одержані методом ковзного падіння Рентгенових променів: 1 — скляна підкладка, кут падіння жмута  $0,25^\circ$ ; 2 — надтонкий шар полістиролу товщиною 500 нм на склі, кут падіння жмута  $0,25^\circ$ ; 3 — одержана «на просвіт» дифрактограма плівки полістиролу товщиною 1 мм.

Солерових щілин  $\sim 0,3^\circ$  забезпечує рівень спотворень в межах 5–20%, що є допустимим для більшості застосувань рентгенофазової аналізи, використання в експерименті приймальних Солерових щілин з пластин Ni товщиною 50 мкм і довжиною 66 мм з проміжком між ними 0,4 мм забезпечувало значення кутової апертури  $0,35 \pm 0,05^\circ$ .

Оскільки при кутах ковзання порядку  $0,25\text{--}0,4^\circ$  товщина аналізованого шару зменшується в 150–200 разів в порівнянні з оптимальною для зйомки в традиційній геометрії «на просвіт», використання геометрії ковзного падіння забезпечує можливість аналізи близької впорядкованості не тільки поверхневих шарів або плівок, але й об'ємів блокових зразків після механічного видалення поверхневого шару і механічного шліфування до одержання пласкої поверхні з розмірами шорсткостей не більше 100 нм. Для гарантування відсутності привнесених текстур шліфування слід проводити при температурах, свідомо менших температур кристалізації або склування відповідних полімерів.

Для перевірки експериментальних можливостей даної дифрактометричної методики нами були одержані профілі ширококутового розсіяння Рентгенових променів в геометрії ковзного падіння від вільної скляної підкладки і від підкладки з нанесеним з розчину в толуолі шару полістиролу товщиною 500 нм (рис. 3). Для порівняння на цьому ж рисунку представлений профіль розсіяння блокового полістиролу, одержаний при використанні геометрії зйомки «на просвіт».



**Рис. 4.** Зміни ширококутового розсіяння нанорозмірної плівки оксиду цирконію в залежності від температури відпалу  $T_k$  (кут падіння жмута —  $0,2^\circ$ ).

З порівняння кривих 2, 3, наведених на рис. 3, витікає, що відмінності кривих, одержаних такими різними методами, незначні. Спостережені відмінності можуть бути пов'язані як з неповністю врахованими інструментальними чинниками, так і з можливим впливом на структурний стан тонкої плівки полістиролу скляної підкладки, а також з відмінностями структурного стану матеріалу тонкого поверхневого шару і об'ємних характеристик полімера.

Прикладом застосування розробленої методики для діагностики структурного стану неорганічних нанорозмірних плівок є дослідження структурних змін надтонких (біля 200 нм) плівок оксиду цирконію, нанесених на пласку керамічну підкладку (рис. 4). Видно, що вихідна плівка є аморфною. Такий характер близької впорядкованості зберігається й при її термообробленні до  $300^\circ\text{C}$ . Підвищення температури термооброблення до  $600^\circ\text{C}$  веде до кристалізації, на що вказує поява піків при кутах розсіяння  $30,9$ ,  $51$  та  $60,8$  градусах, які відповідають кристалічній структурі діоксиду цирконію.

Таким чином, розроблена і реалізована нами методика одержання профілів ширококутового розсіяння Рентгенових променів при ковзному падінні первинного жмута забезпечує широкі можливості аналізу особливостей близької впорядкованості надтонких як полімерних, так і неорганічних плівок з достатнім для діагностики стану близької впорядкованості ступенем точності.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. *Тонкие ферромагнитные пленки* (Москва: Мир: 1964).
2. *Тонкие поликристаллические и аморфные пленки: физика и применения*



- (Ред. Л. Казмерски) (Москва: Мир: 1983).
3. M. J. Marques, J. Pina, A. M. Dias, and J. L. Lebrun, *Surface and Coating Technology*, **195**, Iss. 1: 8 (2005).
  4. M. H. Cheng, W. X. Ni, G. L. Luo, S. C. Huang, J. J. Chang, and C. Y. Lee, *Thin Solid Films*, **517**, Iss. 1–3: 5761 (2008).
  5. S. I. Drapak, A. P. Bakhtinov, S. V. Gavrylyuk, Z. D. Kovalchuk, and O. S. Lytvyn, *Superlattices and Nanostructures*, **44**, Iss. 4–5: 563 (2008).
  6. I. Berbezier and A. Ronda, *Surface Science Reports*, **64**, Iss. A.2: 47 (2009).
  7. Ю. С. Липатов, В. В. Шилов, Ю. П. Гомза и др., *Рентгенографические методы изучения полимерных систем* (Киев: Наукова думка: 1982).
  8. А. В. Андреев, *ПТЭ*, **145**, вып. 1: 113 (1985).
  9. Н. И. Штыпуляк, И. И. Якимов, В. В. Литвинцев, *ПТЭ*, № 5: 181 (1988).