

## МЕТОДИКА ПОСЛОЙНОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА МУЛЬТИСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ Zr/Nb МЕТОДАМИ ОПТИЧЕСКОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

А. Ломыгин, Р.С. Лаптев

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
пр. Ленина 30, 634050 Томск, Россия, lomyginanton141@gmail.com, laptevrs@tpu.ru*

Мультислоиные покрытия представляют огромный интерес в применении в различных областях техники, начиная от оптических покрытий, заканчивая защитными. Также, как и любые покрытия, мультислоиные системы требуют контроля деградации материала при его использовании, и контроля качества формирования покрытий. Одним из методов, позволяющих разрешать ультратонкие слои и при этом иметь высокое глубинное разрешение, является оптическая эмиссионная спектрометрия тлеющего разряда (ОЭСТР). При работе с ОЭСТР существуют особенности, влияющие на результаты исследований. В данной работе показана разработка методики распыления мультислоиных покрытий с целью учета неравномерности распыления, обусловленная наличием инструментальных и физических артефактов.

**Ключевые слова:** мультислоиные покрытия; Zr/Nb; ОЭСТР; режим распыления.

## METHODOLOGY OF LAYER-BY-LAYER CHEMICAL ANALYSIS OF Zr/Nb MULTILAYER COATINGS BY GLOW DISCHARGE OPTICAL EMISSION SPECTROSCOPY

Anton Lomygin, Roman Laptev

*National Research Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin Ave., 634050 Tomsk, Russia,  
roman.laptev@gmail.com, lomyginanton141@gmail.com*

Thin films and coatings are used in various fields of engineering, from microelectronics and optics to protective coatings against various influences. A number of interesting properties of multilayer systems are caused by the presence of an unusual structure, multiple interfaces, etc. Optimization of coating deposition processes and determination of coating failure mechanisms are based on investigations of the microstructure and elemental and chemical composition using electron microscopy, X-ray structure analysis and photoelectron spectroscopy. However, in this case, in addition to the technological problems associated with the deposition of a large number of layers, methodological problems also arise in depth profiling as a result of the physical and instrumental artifacts that accompany the ion sputtering of ultra-thin and thin multilayer coatings. Thin-film analysis by depth profiling methods is based on the erosion of surfaces as a result of bombardment by particles with different energies, with the substance being continuously removed as a function of bombardment time. One such method is glow discharge optical emission spectrometry (GD-OES). Considering the high sputtering rates in GD-OES, the main advantage is the possibility to use a radiofrequency source in pulsed mode, thereby reducing the sputtering rate. The application of pulsed discharges allows reproducible measurements with improved detection limits and lower self-absorption, allowing the detection of less material present in thin layers. This study will use the GD-Profiler 2 glow discharge spectrometer. This paper demonstrates the development of a methodology for sputtering multilayer coatings in order to account for sputtering unevenness caused by the presence of instrumental and physical artifacts.

**Keywords:** multi-layer coatings; Zr/Nb; GD-OES; sputtering mode.

### Введение

Разработка методики распыления представляет из себя подбор основных параметров распыления: давление, мощности радиочастотного разряда (РЧ разряда), коэффициента заполнения и частоту. При распылении образуется кратер, форма которого является основополагающим кри-

терием оптимальной методики распыления. Форма кратера должна иметь плоское дно и вертикальные стенки, что позволяет достичь высокого разрешения по глубине и чувствительности [1, 2, 3, 4, 5].

### Результаты эксперимента

Значительно ухудшение данных пара-

метров возникает из-за «эффекта кратера (ЭК)». ЭК возникает в силу разного заряда ионов аргона и анода, при достижении края анода происходит отклонение ионов на угол порядка 1-2° за счет чего образуется градиент скорости распыления от центра кратера к его стенкам (рис. 1). Если около 75% дна кратера имеет постоянную скорость распыления, то у края кратера скорость может быть больше на 35%.

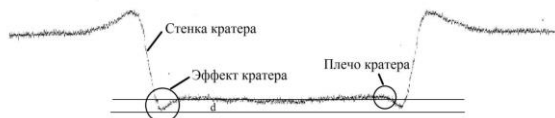


Рис. 1. Схематическое изображение эффекта кратера, высота  $d$  представляет собой разность между краем кратера и центром дна кратера

Fig. 1. Schematic representation of the crater effect, the height  $d$  is the difference between the crater edge and the center of the crater bottom

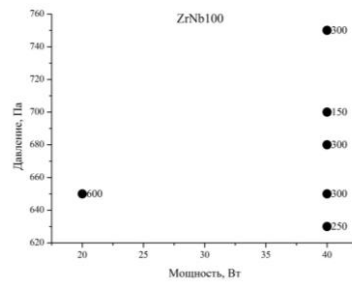
Первоначально подбирается режим распыления, при котором стенки кратера будут наиболее вертикальными, а дно кратера плоским.

Таблица 1. Подбор режимов распыления НМС Zr/Nb с различной толщиной индивидуальных слоев

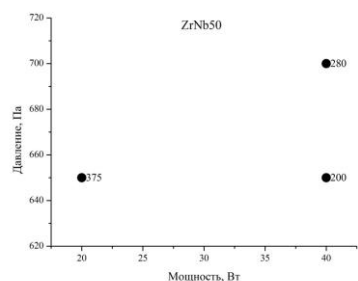
Table 1. Sputtering modes selection of NMS Zr/Nb with different thickness of individual layers

№	НМС Zr/Nb	Режим распыления
3	ZrNb 100	650 Па, 20 Вт, 4 кГц, 25 %
5	ZrNb100	630 Па, 40 Вт, 2 кГц, 12.5 %
7	ZrNb 100	700 Па, 40 Вт, 2 кГц, 12.5%
10	ZrNb50	700 Па, 40 Вт, 2 кГц, 12.5%
12	ZrNb 50	650 Па, 20 Вт, 4 кГц, 25 %
13	ZrNb 50	650 Па, 40 Вт, 1 кГц, 12.5 %
16	ZrNb25	650 Па, 40 Вт, 0,5 кГц, 12.5 %
18	ZrNb 25	650 Па, 20 Вт, 5 кГц, 25 %
19	ZrNb25	650 Па, 40 Вт, 1 кГц, 12.5 %
21	ZrNb10	650 Па, 40 Вт, 1,5 кГц, 12.5 %
24	ZrNb 10	650 Па, 20 Вт, 0,4 кГц, 12.5 %
23	ZrNb 10	650 Па, 40 Вт, 1 кГц, 12.5 %

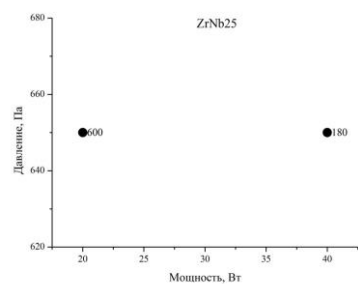
Для оптимизации полученных режимов распыления была проанализирована форма кратера и профили распределения элементов с построением карты давления от мощности (рис. 2) с указанием высоты  $d$ . Данный параметр характеризует степень деградации плоскости кратера от неравномерного распыления поверхности [1].



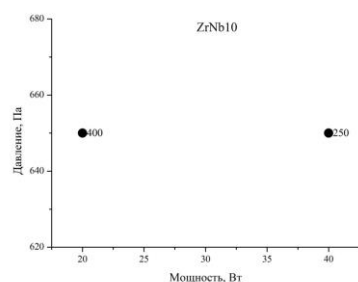
а(а)



б(б)



в(в)



г(г)

Рис. 1. Карта давление – мощность для НМС Zr/Nb на кремниевой подложке. Рядом с экспериментальным значением указан параметра  $d$  в нм.

Fig. 1. Pressure-power map for Zr/Nb NMS on silicon substrate. The  $d$  parameter in nm is shown next to the experimental value.

Согласно полученным картам давление – мощность, были выбраны следующие

режимы распыления: для НМС Zr/Nb с толщиной чередующихся слоев 100 нм – режим № 7 с наименьшим значением параметра  $d = 150$  нм, для НМС Zr/Nb с толщинами чередующихся слоев 50, 25 и 10 нм – режим № 13 с наименьшим значением параметров  $d = 200, 180$  и  $250$  нм, соответственно. Далее оценивался параметр  $\delta W$ , который определяет ширину перехода границы раздела пленка/подложка и влияет на разрешения по глубине для данной переходной области [2]. Профиль распределения элементов по глубине для НМС Zr/Nb с толщиной индивидуальных слоев 100 нм с указанием параметра  $\delta W$  представлен на рис. 3.

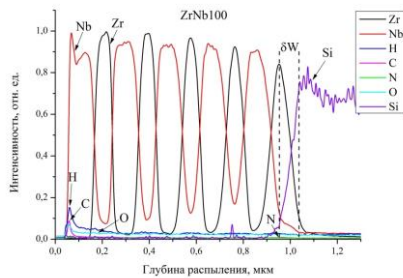


Рис. 3. Профили распределения элементов для НМС Zr/Nb с толщиной чередующихся слоев 100 нм, параметры распыления и полученные кратеры указаны в таблице 1: № 7. Ширина перехода пленка/подложка равна  $\delta W = 90$  нм

Fig. 3. The distribution profiles of elements for NMS Zr/Nb with thickness of alternating layers 100 nm, sputtering parameters and obtained craters are shown in Table 1: No. 7. The width of the film/substrate transition is  $\delta W = 90$  nm

Анализ параметра  $\delta W$  показал, что при оптимальных параметрах распыления переход пленка/подложка становится более острым и четким, что свидетельствует о сохранение высокого разрешения по глубине.

При уменьшении толщины чередующихся слоев НМС Zr/Nb наблюдается увеличение значения параметра  $\delta W$ , за счет периодического изменения скорости распыления слоев Zr и Nb, что приводит к снижению разрешения по глубине. Далее анализировалась зависимость параметра  $\delta W$  от давления [3], результаты представлены на рис. 4 для НМС Zr/Nb с чередующимися слоями толщиной 100 и 50 нм.

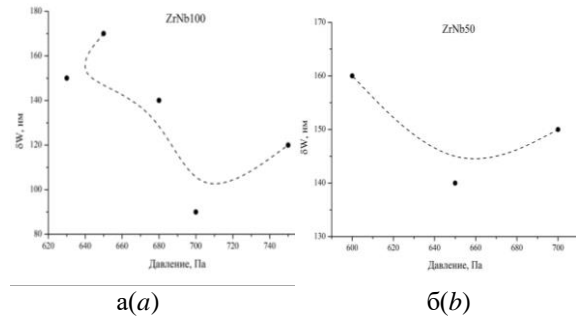


Рис. 4. Зависимость параметра  $\delta W$  на границе раздела пленка/подложка от давления при распылении НМС Zr/Nb с толщиной чередующихся слоев 100 (а) и 50 (б) нм

Fig. 4. Pressure dependence of the parameter  $\delta W$  at the film/substrate interface in sputtering of Zr/Nb NMS with the thickness of alternating layers 100 (a) and 50 (b) nm

В результате было выявлено, что для НМС Zr/Nb характерно снижение влияния давления на параметр  $\delta W$  при уменьшении толщин чередующихся слоев. Далее анализировалась зависимость параметра  $\delta W$  на границе раздела пленка/подложка от частоты импульсов РЧ разряда при распылении НМС Zr/Nb с толщиной чередующихся слоев 25 и 10 нм [3], результаты представлены на рис. 5.

Установлено, что для покрытий НМС Zr/Nb с толщиной индивидуальных слоев до 25 нм наилучшее разрешение по глубине для границы пленка/подложка достигается при частоте импульсов РЧ 1 кГц. Параметр  $\delta W$  дает разрешение по глубине только для границы пленка/подложка, высокие значения данного параметра свидетельствуют о невозможности анализа НМС с толщиной чередующихся слоев менее 100 нм. Для характеристики разрешения по глубине относительно каждого слоя НМС используется параметр  $\delta z$  [4], который рассчитывается по формуле [5]:

$$I_s/I_o = \text{erf}(d/\sqrt{2}\delta z) \quad (1)$$

где  $d$  – толщина слоя НМС,  $I_o$  – исходная интенсивность свечения элемента,  $I_s$  – полученная в ходе анализа интенсивность свечения элемента,  $\delta z$  – разрешение по глубине для определенного слоя НМС. Расчеты производились для слоев Zr, по-

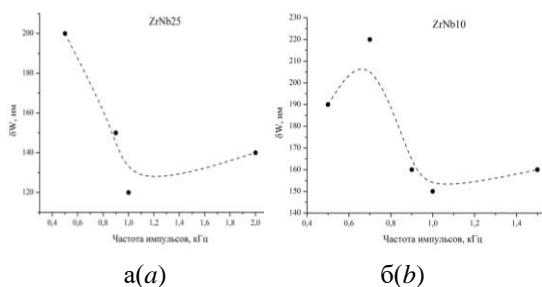


Рис. 5. Зависимость параметра  $\delta W$  на границе раздела пленка/подложка от частоты импульсов РЧ разряда при распылении НМС Zr/Nb с толщиной чередующихся слоев 25 (а) и 10 (б) нм

Fig. 5. Dependence of the parameter  $\delta W$  at the film/substrate interface on the frequency of RF discharge pulses during sputtering of Zr/Nb NMS with the thickness of alternating layers 25 (a) and 10 (b) nm

сколько интенсивность их свечения выше Nb. При оптимизации режимов распыления значение  $I_0$  определялось как интенсивность свечения для первого слоя Zr. Результаты расчета разрешения по глубине  $\delta z$  в зависимости от глубины распыления для НМС Zr/Nb разной толщины представлены на рис. 6.

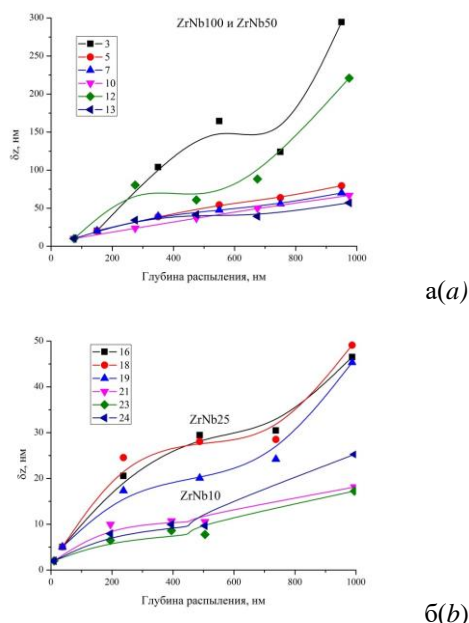


Рис. 6. Зависимость разрешения по глубине  $\delta z$  от глубины распыления НМС Zr/Nb при различных режимах распыления. Режимы распыления указаны в таблице 1

Fig. 6. Dependence of the depth resolution  $\delta z$  on the sputtering depth of NMS Zr/Nb at different sputtering modes. Sputtering modes are shown in Table 1

## Заключение

По анализу совокупности влияния па-

раметров распыления на основные характеристики ОЭС-ТР при анализе НМС Zr/Nb с разной толщиной покрытий, установлены оптимальные режимы. Для НМС Zr/Nb с толщиной индивидуальных слоев 100 нм оптимальными параметрами являются: давление 700 Па, мощность 40 Вт, частота 2 кГц, коэффициент заполнения плазмы 12.5 %. Для НМС Zr/Nb с толщиной индивидуальных слоев от 10 до 50 нм оптимальный режим: давление 650 Па, мощность 40 Вт, частота 1 кГц, коэффициент заполнения плазмы 12.5 %.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-10343).

## Библиографические ссылки/ References

- Galindo R. E., Fornies E., Albella J. M. Interfacial effects during the analysis of multilayer metal coatings by radio-frequency glow discharge optical emission spectroscopy Part 1. Crater shape and sputtering rate effects. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2005; 20(10): 1108-1115.
- Shimizu K., Habazaki H., Skeldon P., Thompson G. E., Wood G. C. Influence of argon pressure on the depth resolution during GDOES depth profiling analysis of thin films. *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films* 2000; 29(2): 155-159.
- Shimizu K., Habazaki H., Skeldon P., Thompson G. E., Marcus R. K. Influence of interfacial depth on depth resolution during GDOES depth profiling analysis of thin alumina films. *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films* 2001; 31(9): 869-873.
- Galindo R. E., Fornies E., Munoz-Martin A., Climent F. A., Albella J. M. Nanometric resolution in glow discharge optical emission spectroscopy and Rutherford backscattering spectrometry depth profiling of metal (Cr, Al) nitride multilayers. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2006; 61(5): 545-553.
- Galindo R. E., Fornies E., Albella J. M. Interfacial effects during the analysis of multilayer metal coatings by radio-frequency glow discharge optical emission spectroscopy Part 2. Evaluation of depth resolution function and application to thin multilayer coatings. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2005; 20(10): 1116-1120.