

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ И ЧАСТИЦ С КОНДЕНСИРОВАННЫМ ВЕЩЕСТВОМ

PACS numbers: 02.60.Gf, 07.85.-m, 42.30.Va, 61.05.cp, 61.72.Mm, 68.55.ag, 81.05.Hd

Новый подход к анализу рентгеновских дифрактограмм на основе вейвлет-преобразований

И. М. Фодчук, Ю. Т. Роман, С. В. Баловсяк

*Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича,
ул. Коцюбинского, 2,
58012 Черновцы, Украина*

Проведены рентгеновские структурные исследования тонких плёнок TiN, полученных методом реактивного магнетронного распыления. Для уменьшения влияния высокочастотного шума и неоднородной фоновой интенсивности на форму дифракционных максимумов применена методика вейвлет-фильтрации с помощью семейства биортогональных вейвлетов. Это позволило значительно повысить точность определения периода решётки, размера зерна и значения микродеформации.

Ключевые слова: нитрид титана, тонкие плёнки, рентгеновская дифрактометрия, вейвлет-анализ.

Проведено рентгенівські структурні дослідження тонких плівок TiN, одержаних методою реактивного магнетронного розпорошення. Для зменшення впливу високочастотного шуму та неоднорідної фонові інтенсивності на форму дифракційних максимумів застосовано методіку вейвлет-фільтрації за допомогою сімейства біортогональних вейвлетів. Це уможливило значно підвищити точність визначення періоду ґратниці, розміру зерна та значення мікродеформації.

Ключові слова: нітрид титану, тонкі плівки, X-променева дифрактомет-

Corresponding author: Igor Mykhaylovych Fodchuk
E-mail: ifodchuk@ukr.net

*Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,
2 Kotsyubynsky Str., UA-58012 Chernivtsi, Ukraine*

Please cite this article as: I. M. Fodchuk, Yu. T. Roman, and S. V. Balovsyak, The New Approach to the Analysis of X-Ray Diffractograms Based on the Wavelet Transformations, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 7: 855–863 (2017) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.39.07.0855.

рія, вейвлет-аналіза.

X-ray structural studies of thin TiN films obtained by reactive magnetron sputtering are carried out. The wavelet-filtration technique by means of a set of biorthogonal wavelets is used to reduce the influence of both high-frequency noise and non-uniform background intensity on the shape of diffraction maxima. It allows us to improve the accuracy of determination of lattice period, grain size, and value of microdeformation significantly.

Key words: titanium nitride, thin films, x-ray diffraction, wavelet analysis.

(Получено 26 июня 2017 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Тонкие плёнки нитрида титана (TiN) широко применяются в полупроводниковых устройствах [1–3] благодаря удачному сочетанию совокупности физико-химических параметров: низкого удельного сопротивления, достаточно высоких коэффициентов пропускания в видимой области спектра, высокой твёрдости, химической инертности и стойкости к коррозии [4–6]. За последние годы опубликовано значительное количество работ по исследованию свойств нитрида титана [1–6], однако в литературе отсутствуют результаты детальных исследований структурных свойств тонких полупроводниковых плёнок TiN, полученных методом реактивного магнетронного распыления [7]. Вышеуказанные исследования имеют важное практическое значение для дальнейшей разработки приборов на основе гетеропереходов для электроники и солнечной энергетики, поскольку на их эффективность существенно влияют характеристики полупроводниковых компонент гетероструктур [8–12].

Для определения структурных параметров тонких поликристаллических плёнок часто используется рентгеновская дифрактометрия [13]. Как правило, на экспериментальных распределениях интенсивности $I(\theta)$ в области малых углов отражения θ наблюдается сильный высокочастотный шум и неоднородный фон, который постепенно уменьшается при увеличении угла θ [13]. В данной работе для избавления от вышеназванных эффектов предлагается использование методики вейвлет-фильтрации [14]. На примере анализа дифрактограмм, полученных от тонких поликристаллических плёнок TiN, показан способ уменьшения влияния высокочастотного шума и неоднородного фона на распределения $I(\theta)$. Это позволило более точно определить параметры решётки a данных плёнок.

2. ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследований является серия тонких плёнок TiN, тех-

нология получения которых описана в работе [7].

Структурные исследования TiN были проведены в ЦКПП «Диагностика полупроводниковых материалов, структур и приборных систем» в Институте физики полупроводников им. В. Е. Лашкарёва НАН Украины в двух- и трёхкристальной схемах дифракции рентгеновских волн на дифрактометре X'Pert PRO MRD. Для съёмки использовалась установка с высоким разрешением: параболическое зеркало Гегеля, размещённое за рентгеновской трубкой, за которым следуют четырёхкристальный монохроматор Бартеляса ($4 \times \text{Ge220}$) и точечный детектор с трёхкратным кристаллом-анализатором ($3 \times \text{Ge220}$). Расхождение первичного пучка и угловое восприятие кристалла-анализатора, использованного перед детектором, составляли $\Delta\alpha_{i,t} \cong 12$ угловых секунд.

3. ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Для расчёта размеров кристаллитов D и микродеформаций ε в традиционных подходах используются соотношения [15, 16]:

$$D = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

$$\varepsilon = \beta / 4\text{tg}\theta, \quad (2)$$

где β — интегральная ширина дифракционного максимума, λ — длина волны рентгеновских лучей, θ — угол дифракции.

В поликристаллических образцах уширение кривых дифракционного отражения, в основном, определяется двумя факторами: размерами блоков и величиной микродеформаций. Главная проблема возникает при определении вклада каждого из них в физическое уширение β дифракционного максимума. Как правило, для её разрешения используется метод аппроксимаций [15].

Экспериментальные общие уширения максимумов B' и b' интенсивности $I(\theta)$ от образца и эталона искажаются из-за дублетности K_α -излучения. Поэтому сначала нужно внести поправки на дублетность линий $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ для образца и эталона. По подправленным значениям B и b соответственно от образца и эталона можно найти истинное физическое уширение β [15]:

$$B = \frac{\beta b}{\int g(x)f(x)dx}, \quad (3)$$

где $g(x)$ — функция распределения интенсивности при одновременном воздействии микродеформаций и размеров блоков на ширину линии, $f(x)$ — функция распределения интенсивности, связанная с

геометрией съёмки.

На практике, как правило, в качестве аппроксимирующих функций используют функции Гаусса или Коши.

Вклад от дисперсности блоков и микродеформаций в истинное физическое уширение согласно [15] определяется как:

$$\beta = \frac{mn}{\int M(x)N(x)dx}, \quad (4)$$

где m и n — части физического уширения, связанные с дисперсностью блоков и микродеформациями соответственно, $M(x)$ — функция распределения интенсивности, вызванная только микродеформациями решётки, $N(x)$ — функция распределения интенсивности, связанная только с размерами блоков.

Для материалов с кубической решёткой функции $M(x)$ и $N(x)$ задаются функцией Коши или квадратичной функцией Коши [15]. Тогда из (4) получим:

$$\beta = \frac{(m + 2n)^2}{m + 4n}. \quad (5)$$

В методе аппроксимаций для расчёта m и n необходимо использовать, как минимум, два дифракционных максимума. Для повышения точности желательно, чтобы эти максимумы отвечали отражениям от одного семейства плоскостей. Вместо (5) получим два соотношения:

$$\beta_1 = \frac{(m_1 + 2n_1)^2}{m_1 + 4n_1}, \quad (6)$$

$$\beta_2 = \frac{(m_2 + 2n_2)^2}{m_2 + 4n_2}. \quad (7)$$

Учитывая (1) и (2), получим ещё два уравнения:

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{\cos \theta_1}{\cos \theta_2}, \quad (8)$$

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{\operatorname{tg} \theta_2}{\operatorname{tg} \theta_1}. \quad (9)$$

Общее решение уравнений (6)–(9) позволяет определить необходимые для построения номограмм отношения m_1/β_1 и n_2/β_2 . Их удобнее представлять как функцию отношения β_2/β_1 [15]:

$$m_1/\beta_1 = f(\beta_2/\beta_1) \text{ и } n_2/\beta_2 = f(\beta_2/\beta_1). \quad (10)$$

Построив номограммы и зная рабочее отношение β_2/β_1 , находят величины m_1/β_1 и n_2/β_2 , а по ним, в свою очередь, D и ε .

Для повышения точности определения структурных параметров были использованы вейвлет-преобразования [14]. Вейвлетный анализ представляет собой особый тип линейного преобразования сигналов и физических данных. Базис собственных функций, по которому проводятся вейвлетные разложения сигналов, обладает многими специфическими свойствами и возможностями: вейвлетные функции базиса позволяют сконцентрировать внимание на тех или иных локальных особенностях рассматриваемых процессов, которые не могут быть обнаружены с помощью традиционных преобразований Фурье и Лапласа [14]. Поэтому для обработки дифракционных кривых используются вейвлет-преобразования, которые позволили устранить высокочастотный шум и неоднородный фон интенсивности на рентгеновских дифрактограммах. Использовано одномерное дискретное вейвлетное преобразование (discrete wavelet transform—DWT) [14], которое, по сравнению с непрерывным вейвлетным преобразованием, требует меньших ресурсов, обеспечивая при этом должную точность полученных результатов обработки.

Вейвлет-анализ рентгеновских кривых выполнен в среде Matlab средствами пакета «Wavelet Toolbox» в следующем порядке:

1. вычисление одномерных вейвлетных преобразований исходной рентгеновской дифрактограммы;
2. коррекция вейвлетных коэффициентов D_L для каждого уровня L , где $L = 1, \dots, L_{\max}$ (при этом коэффициенты D_1 отвечают за максимальные частоты сигналов, а коэффициенты D_{\max} — за минимальные);
3. получение результирующей дифрактограммы путём обратного вейвлетного преобразования.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На экспериментальной дифрактограмме (рис. 1, кривая *a*) наблюдаются два дифракционных максимума, на форму которых значительно влияют высокочастотный шум и неоднородный фон, который постепенно уменьшается при увеличении угла θ . Это значительно усложняет анализ экспериментальных данных. Наличие этих максимумов согласуется с литературными данными, полученными в работе [7] для плёнок TiN с кубической решёткой типа NaCl.

Применение вейвлет-анализа позволяет, в первую очередь, устранить высокочастотный шум путём обнуления вейвлетных коэффициентов, которым отвечают максимальные частоты сигнала. При этом использовано семейство биортогональных вейвлетов [14]. При вейвлет-фильтрации высокочастотного шума коэффициенты

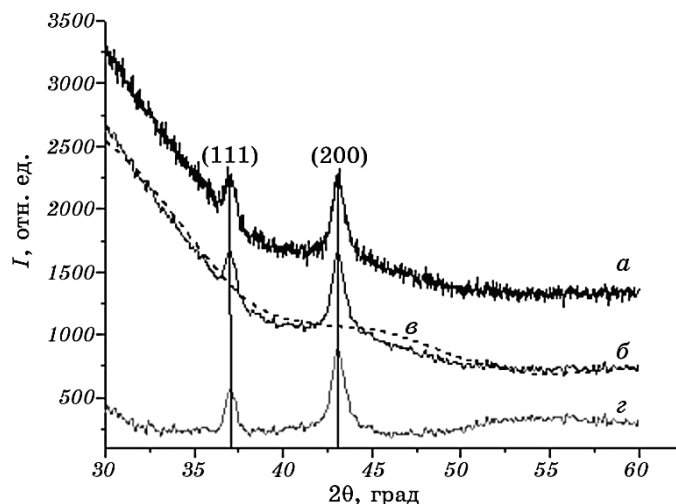


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма тонких плёнок TiN: без обработки (*a*); после устранения высокочастотного шума (*б*); вклад от фона, полученный при уменьшении вкладов средних и высоких частот путём пропуска только вейвлетных коэффициентов уровня D_9 (*в*); полезный сигнал (*г*), полученный путём вычитания зависимости (*б*) от (*в*).

Fig. 1. X-ray diffractograms of thin TiN films: without processing (*a*); after elimination of high-frequency noise (*b*); background obtained by the reduction of contributions of the medium and high frequencies keeping only the D_9 -level coefficients (*c*); desired signal (*d*) obtained by subtracting dependence (*b*) from (*c*).

уровней D_1 – D_2 устанавливались равными нулю (рис. 1, кривая *б*), поскольку при занулении коэффициентов уровней с большим масштабом происходило искажение формы полезного сигнала. Определено, что для фильтрации высокочастотного шума на рентгеновских дифрактограммах целесообразно использовать биортогональные вейвлеты при масштабе функции $\cong 6,8$.

Устранения неоднородного фона на рентгеновской дифрактограмме можно достичь путём уменьшения вклада средних и высоких частот, т. е. оставляя только коэффициенты уровня D_9 (рис. 1, кривая *в*). Удаление фона также было выполнено с помощью семейства биортогональных вейвлетов при том же масштабе функции $\cong 6,8$.

Результирующая дифрактограмма на рисунке 1 (кривая *г*) получена путём вычитания фона из кривой без высокочастотного шума. Это позволило применить в качестве аппроксимирующей функции для анализа дифракционных максимумов (111) и (200) квадратичную функцию Коши. Положения максимумов интенсивности на исходной дифрактограмме для отражений (111) и (200) наблюдаются при углах $2\theta_1 = 36,9^\circ$ и $2\theta_2 = 43,14^\circ$ соответственно, а после подавления фона и шума — при $2\theta_1 = 37,02^\circ$ и $2\theta_2 = 43,11^\circ$. Параметры

решётки a , определённые исходя из местоположений максимумов (111) и (200) интенсивности на исходной дифрактограмме, равны $a_1 = 0,4219$ нм и $a_2 = 0,4194$ нм соответственно. Такой разброс значений $\Delta a \cong 0,0025$ нм обусловлен, по-видимому, негативным влиянием фона. После вейвлет-обработки дифрактограммы и соответствующей аппроксимации максимумов интенсивности получены параметры $a_1 = 0,4206$ нм и $a_2 = 0,4196$ нм. В этом случае разница между этими значениями $\Delta a \cong 0,0009$ нм существенно меньше и находится в пределах погрешности измерений для поликристаллических тонких плёнок.

Решая уравнения (6)–(10) и на их основе построив номограммы, получим, что $\beta_2/\beta_1 = 1,145$ и, соответственно, $m_1/\beta_1 = 0,276$ и $n_2/\beta_2 = 0,812$. Из уравнений (1) и (2) получим средний размер зерна плёнки $D \cong 13,5$ нм и усреднённое значение деформации $\varepsilon \cong 11,4 \cdot 10^{-3}$. Такой размер зёрен свидетельствует о развитой текстуре и способствует сглаживанию морфологии поверхности. Это может иметь положительное влияние с точки зрения повышения микротвёрдости покрытия [19] и привести к значительному улучшению коррозионной стойкости материала [20].

5. ВЫВОДЫ

1. Проведены рентгеновские структурные исследования тонких плёнок TiN, полученных методом реактивного магнетронного распыления. На рентгеновских дифрактограммах наблюдаются характерные максимумы интенсивности, которые присущи объёмным поликристаллическим образцам нитрида титана стехиометрического состава с кубической решёткой типа NaCl.

2. Вейвлет-фильтрация, как современная методика компьютерной обработки данных, позволила уменьшить влияние высокочастотного шума и неоднородной фоновой интенсивности на форму дифракционных максимумов, полученных от тонких плёнок TiN. Фильтрация высокочастотного шума и удаление фона на рентгеновской дифрактограмме было выполнено с помощью семейства биортогональных вейвлетов при масштабе функции $\cong 6,8$.

Такой подход значительно упрощает дальнейший анализ дифрактограмм и существенно повышает точность определения характеристик исследуемых плёнок. Уточнённые структурные параметры плёнок TiN: период решётки $a = 0,4201$ нм, размер зерна $D \cong 13,5$ нм, значение микродеформации $\varepsilon \cong 11,4 \cdot 10^{-3}$.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. X. Lu, G. Wang, T. Zhai, M. Yu, S. Xie, Y. Ling, C. Liang, Y. Tong, and Y. Li,

- Nano Lett.*, **12**, No. 10: 5376 (2012).
2. V. M. Vinokur, T. I. Baturina, M. V. Fistul, A. Yu. Mironov, M. R. Baklanov, and C. Strunk, *Nature*, **452**, No. 7187: 613 (2008).
 3. M. Tao, D. Udeshi, S. Agarwal, E. Maldonado, and W. P. Kirk, *Solid-State Electron.*, **48**, No. 2: 335 (2004).
 4. G. Gagnon, J. F. Currie, C. Beique, J. L. Brebner, L. Gujrathi, and S. G. Onllet, *J. Appl. Phys.*, **75**, No. 2: 1565 (1994).
 5. М. Н. Солован, В. В. Брус, Э. В. Майструк, П. Д. Марьянчук, *Неорганические материалы*, **50**, № 1: 46 (2014).
 6. M. S. R. N. Kiran, M. Ghanashyam Krishna, and K. A. Padmanabhan, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, No. 5: 1934 (2008).
 7. М. Н. Солован, В. В. Брус, П. Д. Марьянчук, *Физика и техника полупроводников*, **48**, № 2: 232 (2014).
 8. V. V. Brus, M. I. Pashchuk, Z. D. Kovalyuk, P. D. Maryanchuk, and K. S. Ulyanytskiy, *Semicond. Sci. Technol.*, **26**, No. 12: 125006 (2011).
 9. В. В. Брус, М. И. Илащук, З. Д. Ковалюк, П. Д. Марьянчук, К. С. Ульяницкий, Б. Н. Грицюк, *Физика и техника полупроводников*, **45**, № 8: 1109 (2011).
 10. A. L. Fahrenbruch and R. H. Bube, *Fundamentals of Solar Cells: Photovoltaic Solar Energy Conversion* (New York: Academic Press: 1983).
 11. B. L. Sharma and R. K. Purohit, *Semiconductor Heterojunctions* (Oxford, New York: Pergamon Press: 1974).
 12. М. Н. Солован, В. В. Брус, П. Д. Марьянчук, И. М. Фодчук, В. М. Лорентс, А. М. Слетов, М. М. Слетов, and М. Глуба, *Opt. Spectrosc.*, **117**, No. 5: 755 (2014).
 13. A. N. Kuchuk, V. P. Kladko, V. F. Machulin, A. Piotrowska, E. Kaminska, K. Golaszewska, R. Ratajczak, and R. Minikayev, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **8**, No. 1: 22 (2004).
 14. R. Gonzalez, R. Woods, and S. Eddins, *Digital Image Processing Using MATLAB* (New Jersey: Pearson Education Inc.: 2004).
 15. A. K. Kulkarni, H. Schulz Kirk, T. S. Lim, and M. Khan, *Thin Solid Films*, **345**, No. 2: 273 (1999).
 16. S. B. Hu, J. P. Tu, Z. Mei, Z. Z. Li, and X. B. Zhang, *Surf. Coat. Technol.*, **141**, Nos. 2–3: 174 (2001).
 17. T. S. Li, H. Li, and F. Pan, *Surf. Coat. Technol.*, **137**, Nos. 2–3: 225 (2001).
 18. M. Haichuan, J. Seok, and R. Y. Lin, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, No. 2: C67 (2003).

REFERENCES

1. X. Lu, G. Wang, T. Zhai, M. Yu, S. Xie, Y. Ling, C. Liang, Y. Tong, and Y. Li, *Nano Lett.*, **12**, No. 10: 5376 (2012).
2. V. M. Vinokur, T. I. Baturina, M. V. Fistul, A. Yu. Mironov, M. R. Baklanov, and C. Strunk, *Nature*, **452**, No. 7187: 613 (2008).
3. M. Tao, D. Udeshi, S. Agarwal, E. Maldonado, and W. P. Kirk, *Solid-State Electron.*, **48**, No. 2: 335 (2004).
4. G. Gagnon, J. F. Currie, C. Beique, J. L. Brebner, L. Gujrathi, and S. G. Onllet, *J. Appl. Phys.*, **75**, No. 2: 1565 (1994).

5. M. N. Solovan, V. V. Brus, E. V. Maystruk, and P. D. Mar'yanchuk, *Neorganicheskie Materialy*, **50**, No. 1: 46 (2014) (in Russian).
6. M. S. R. N. Kiran, M. Ghanashyam Krishna, and K. A. Padmanabhan, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, No. 5: 1934 (2008).
7. M. N. Solovan, V. V. Brus, and P. D. Mar'yanchuk, *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, **48**, No. 2: 232 (2014) (in Russian).
8. V. V. Brus, M. I. Ilashchuk, Z. D. Kovalyuk, P. D. Maryanchuk, and K. S. Ulyanytskiy, *Semicond. Sci. Technol.*, **26**, No. 12: 125006 (2011).
9. V. V. Brus, M. I. Ilashchuk, Z. D. Kovalyuk, P. D. Mar'yanchuk, K. S. Ul'yanytskiy, and B. N. Gritsyuk, *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, **45**, No. 8: 1109 (2011) (in Russian).
10. A. L. Fahrenbruch and R. H. Bube, *Fundamentals of Solar Cells: Photovoltaic Solar Energy Conversion* (New York: Academic Press: 1983).
11. B. L. Sharma and R. K. Purohit, *Semiconductor Heterojunctions* (Oxford, New York: Pergamon Press: 1974).
12. M. N. Solovan, V. V. Brus, P. D. Maryanchuk, I. M. Fodchuk, V. M. Lorents, A. M. Sletov, M. M. Sletov, and M. Gluba, *Opt. Spectrosc.*, **117**, No. 5: 755 (2014).
13. A. N. Kuchuk, V. P. Kladko, V. F. Machulin, A. Piotrowska, E. Kaminska, K. Golaszewska, R. Ratajczak, and R. Minikayev, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **8**, No. 1: 22 (2004).
14. R. Gonzalez, R. Woods, and S. Eddins, *Digital Image Processing Using MATLAB* (New Jersey: Pearson Education Inc.: 2004).
15. A. K. Kulkarni, H. Schulz Kirk, T. S. Lim, and M. Khan, *Thin Solid Films*, **345**, No. 2: 273 (1999).
16. S. B. Hu, J. P. Tu, Z. Mei, Z. Z. Li, and X. B. Zhang, *Surf. Coat. Technol.*, **141**, Nos. 2–3: 174 (2001).
17. T. S. Li, H. Li, and F. Pan, *Surf. Coat. Technol.*, **137**, Nos. 2–3: 225 (2001).
18. M. Haichuan, J. Seok, and R. Y. Lin, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, No. 2: C67 (2003).