

УДК 535.39

Эллипсометрия – прецизионный метод контроля тонкопленочных структур с субнанометровым разрешением

В.А. Швец, Е.В. Спесивцев, С.В. Рыхлицкий, Н.Н. Михайлов

*Институт физики полупроводников СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 13
e-mail: shvets@isp.nsc.ru*

Поступила в редакцию: 27.05.2008

Принята в печать: 03.12.2008

Рассмотрены перспективы использования оптической эллипсометрии в современных нанотехнологиях и в научном эксперименте. Главная особенность метода – отсутствие возмущающего воздействия, что в совокупности с высокой чувствительностью делает его привлекательным для целого ряда применений в различных областях знаний: физике полупроводников, физики и химии поверхности, материаловедении, химии, биологии и других. Представлен ряд современных моделей эллипсометров, разработанных и выпускаемых в ИФП СО РАН. В основе всех этих приборов лежит запатентованная оригинальная статическая схема эллипсометрических измерений. Возможности аппаратуры иллюстрируются примерами эллипсометрического исследования для решения ряда научных задач, а также использования эллипсометрии в технологии выращивания полупроводниковых фоточувствительных гетероструктур на основе $Cd_xHg_{1-x}Te$.

ELLIPSOMETRY AS A PRECISE TECHNIQUE FOR THIN FILM STRUCTURE CONTROL WITH SUBNANOMETER RESOLUTION

The use of optical ellipsometry in novel nanotechnologies as well in science investigations is reviewed. Being non-invasive and having high sensitivity the method becomes an attractive instrument for application in many fields, such as: semiconductor physics, physics and chemistry of surface, material science, organic chemistry, biology and others. A whole number of modern ellipsometers developed and fabricated in Institute of Semiconductor Physics is presented. The instruments operate according to suggested and patented original static scheme. Some examples of of ellipsometric investigations for solving of scientific problems are discussed. Also application of ellipsometry for technological control of heterostructures based on $Cd_xHg_{1-x}Te$ is presented.

ВВЕДЕНИЕ

Современные тенденции в развитии тонкопленочных технологий и полупроводниковой индустрии неизбежно ведут к уменьшению характерных размеров создаваемых структур [1]. Это предъявляет повышенные требования к аналитическим средствам контроля параметров слоистых структур в процессе их производства: состава слоев, кристаллического совершенства материалов и в первую очередь их геометрических характеристик – толщин слоев. Существует обширный арсенал методов такого контроля: оже-спектроскопия,

дифракция медленных и быстрых электронов, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, атомно-силовая микроскопия и другие. Особое место в этом ряду занимает эллипсометрия (например, [2, 3]). Это оптический метод, основанный на анализе состояния поляризации отраженного от образца света. Он используется для исследования физико-химических свойств поверхности, ее морфологии, для измерения толщин многослойных структур и характеристики оптических свойств тонких пленок. Ряд существенных достоинств этого метода делают его крайне привлекательным. Перечислим только некоторые из них.

Прежде всего это его универсальность. Оптические константы (показатели преломления n и поглощения k), которые, в конечном счете, и определяют результат эллипсометрических измерений, есть фундаментальные характеристики вещества. Любое внешнее воздействие приводит, как правило, к изменению оптических свойств измеряемого объекта. Поэтому с помощью метода эллипсометрии можно характеризовать широкий спектр физических параметров: состав композиционных соединений, плотность инородных нановключений, структурное совершенство материала, качество границ раздела; регистрировать изменения, обусловленные изменением температуры или воздействием электрических, магнитных, механических полей и многое другое. При этом, в отличие, например, от дифракции электронов, эллипсометрия одинаково хорошо применима как к кристаллическим веществам, так и к аморфным. Можно еще добавить, что эллипсометрические измерения имеют высокую чувствительность: к изменению показателя преломления она составляет $\sim 1 \times 10^{-3}$, а к изменению толщины пленки достигает долей монослоя. При оптимизации условий эксперимента приведенные здесь значения могут быть улучшены на порядок.

Еще одно важное свойство метода – это неразрушающее и невозмущающее воздействие измерений. Энергия зондирующих фотонов составляет всего несколько электрон-вольт. Их воздействие на исследуемую структуру пренебрежимо мало по сравнению, например, с электронным пучком, где энергия электронов на 3-4 порядка выше. Это делает возможным использование эллипсометрии для таких деликатных химических соединений, как белки, и даже для живых объектов в микробиологии. Глубина проникновения света зависит от поглощения материала и составляет, как правило, около сотни нанометров. Именно с такой глубины «считывается» вся полезная информация о структуре. Поэтому нет необходимости проводить послойное удаление материала, тем самым разрушая образец, чтобы измерить параметры глубинных слоев или делать его профилирование. Нужно только правильно расшифровать полученную информацию.

Как правило, использование тех или иных измерительных средств накладывает определенные ограничения как на исследуемые образцы, так и на условия, при которых проходят измерения (например, зачастую измерения проводятся в вакууме). Многие методы предполагают препарирование образцов перед измерениями. Иногда эти требования вступают в противоречие с технологическими условиями. В этом отношении эллипсометрия выглядит более чем неприятной. Свет одинаково хорошо распространяется как в вакууме, так и в воздухе или в любой прозрачной среде, даже если эта среда агрессивная. Исследуемый образец не нужно специально готовить к измерениям. Тем самым проявляется еще одно качество этого метода – экспрессность. Весь цикл измерений, включая

размещение образца на предметном столике, занимает считанные секунды. Слабые требования к условиям измерения, а также бесконтактность и высокое быстродействие делают метод очень технологичным и позволяют использовать его для контроля непосредственно в процессе создания структур или при изучении различного рода физических воздействий в реальном времени, т.е. *in situ*.

Возникновение метода эллипсометрии восходит к работам Пауля Друде конца XIX века [4-6], где были сформулированы основные принципы эллипсометрии и отражение поляризованного света использовалось для измерения оптических констант металлов. Вплоть до середины прошлого столетия метод оставался мало востребованным. Толчок в его развитии был связан с потребностями интенсивно развивающейся в то время полупроводниковой микроэлектроники. Потребовался простой, доступный и надежный метод для прецизионного контроля толщины диэлектрических слоев полупроводниковых структур, и эллипсометрия как нельзя лучше удовлетворяла всем этим требованиям. Более того, оказалось, что возможности, заложенные в физических принципах метода, гораздо шире и позволяют не только измерять толщины слоев, но и характеризовать их физико-химические свойства, а также исследовать достаточно тонкие процессы на поверхности.

С этого началось интенсивное развитие эллипсометрии. Оно было обусловлено еще двумя обстоятельствами: появлением источников направленного монохроматического излучения – лазеров и широким распространением быстродействующей вычислительной техники. Последнее обстоятельство позволило облегчить процедуру интерпретации измерений, существенно расширить рамки модельных представлений при описании исследуемых структур и тем самым перейти к изучению более сложных объектов. Развитие метода шло по нескольким взаимосвязанным направлениям. Прежде всего, это разработка его аппаратного обеспечения: создание эллипсометров широкого спектрального диапазона, быстродействующих лазерных эллипсометров, а также специализированных приборов с узко функциональными возможностями. Параллельно этому шло развитие методических основ, разработка моделей для интерпретации эллипсометрических измерений, создание алгоритмов и методов численного решения эллипсометрических задач. Это, в свою очередь, привело к распространению метода эллипсометрии из микроэлектроники в другие области знаний: физику твердого тела, физику поверхности, материаловедение, технологию оптических покрытий, химию полимеров и электрохимию, биологию, медицину и др.

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ МЕТОДА

Суть метода поясняется *рис. 1*. На исследуемый образец падает плоско поляризованная волна, которая

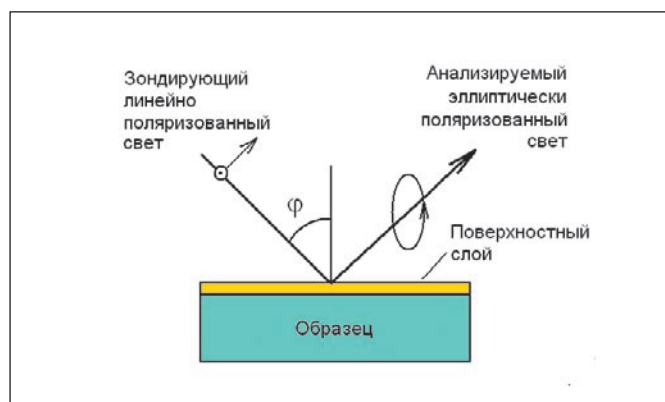


РИСУНОК 1 | Схема, поясняющая принцип эллипсометрических измерений. Падающий линейно поляризованный свет после отражения от образца становится эллиптически поляризованным

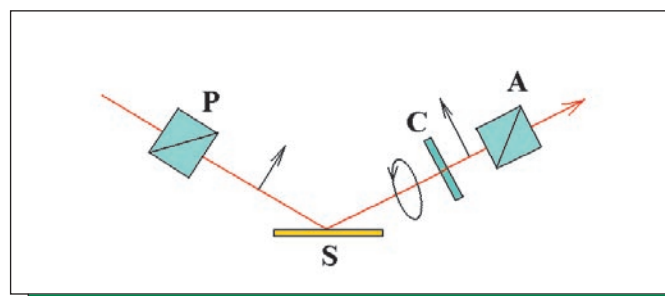


РИСУНОК 2 | Схема эллипсометрических измерений. P – поляризатор, S – отражающая поверхность, C – компенсатор (фазосдвигающий элемент), A – анализатор

после отражения становится в общем случае эллиптически поляризованной. Параметры эллипса поляризации, т.е. ориентация его осей и эксцентриситет, определяются оптическими свойствами отражающей структуры и углом падения света. В эксперименте измеряется отношение комплексных коэффициентов отражения для двух типов поляризации световой волны: в плоскости падения (p) и перпендикулярно к ней (s). Это отношение принято выражать через эллипсометрические параметры ψ и Δ , которые характеризуют относительное изменение амплитуд для p- и s-поляризаций и сдвиг фаз между ними:

$$\operatorname{tg} \psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s}. \quad (1)$$

Эллипсометрические измерения оказываются более информативными, чем фотометрические, так как одновременно измеряются сразу две величины: амплитудный параметр ψ и фазовый – Δ . Поэтому из уравнения (1) можно определить любые два параметра модели, описывающей коэффициенты отражения R_p и R_s . Последние зависят от оптических свойств исследуемой структуры, а также от угла падения света и длины волны. Если количество параметров, подлежащих определению, больше двух, то можно провести измере-

ния при нескольких углах падения света (многоугольная эллипсометрия) или при сканировании длины волны света (спектральная эллипсометрия) и тем самым увеличить число уравнений.

Эллипсометрический эксперимент предполагает последовательное выполнение следующих шагов:

- проведение необходимого количества измерений (определение левой части уравнений вида (1));
- выбор адекватной оптической модели, описывающей отражающие свойства исследуемого образца (моделирование правой части уравнения (1));
- численное решение системы уравнений и определение искомых параметров модели;
- интерпретация полученных численных результатов на языке физических характеристик исследуемого объекта.

Существующие на сегодняшний день модели позволяют рассчитать коэффициенты отражения многослойных и неоднородных по толщине структур, гетерогенных слоев, состоящих из смеси нескольких компонентов, описать отражение от шероховатых поверхностей и островковых пленок. В результате такого комплексного подхода удастся проводить неразрушающий оперативный контроль достаточно сложных слоистых наноструктур.

ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКАЯ АППАРАТУРА

Существует большое разнообразие оптических схем эллипсометров – приборов для измерения эллипсометрических параметров [2, 3, 7-10]. В основе всех этих измерений лежит преобразование поляризации света оптическими линейными элементами – поляризационными призмами и фазосдвигающими устройствами. Суть измерений можно пояснить с помощью схемы на рис. 2. Монохроматический пучок света, излучаемый источником, проходит через поляризационную призму (поляризатор P) и приобретает линейную поляризацию. После отражения от исследуемой поверхности S поляризация света становится эллиптической. Параметры этого эллипса анализируются с помощью фазосдвигающей пластинки (компенсатора C) и второй поляризационной призмы (анализатора A). При некоторых азимутальных положениях оптических элементов световой пучок полностью гасится, и фотоприемник регистрирует нулевой сигнал. Определяя экспериментально эти положения, измеряют эллипсометрические параметры. Это принцип работы нулевого эллипсометра. Можно зафиксировать два из этих элементов, а третий вращать с постоянной угловой скоростью (например, анализатор). Амплитуды Фурье-компонент сигнала, снимаемого с фотоприемника, также позволяют рассчитать эллипсометрические параметры ψ и Δ . Это принцип работы фотометрического эллипсометра. Можно разделить световой пучок, отраженный от образца, на отдельные поляризованные компоненты и измерять интенсивность каждой из них. Тогда вообще не потре-

буется азимутального вращения элементов, и можно добиться высокого быстродействия. Это – статическая фотометрическая схема измерений.

По функциональным возможностям коммерчески доступные эллипсометры можно условно разделить на несколько классов. Прежде всего, это спектральные эллипсометры, позволяющие проводить измерения в оптическом диапазоне от ближнего ИК вплоть до вакуумного ультрафиолета. Основная область применения таких приборов – научные исследования: измерение спектров оптических постоянных и спектральных характеристик различных материалов [11–19], анализ неоднородных и слоистых структур [20–22], характеристика сверхчистой поверхности [23, 24]. Как правило, работа со спектральными эллипсометрами предполагает высокую квалификацию пользователя как в области проводимых исследований, так и в части интерпретации результатов эллипсометрического эксперимента.

Другой класс аппаратуры – лазерные быстродействующие эллипсометры. Эти приборы используются не только в научных исследованиях, но и в высокотехнологичном производстве в качестве инструмента контроля [25]. Простота в эксплуатации позволяет работать на них персоналу средней квалификации. Иногда такие эллипсометры, встроенные в технологическую линейку, используются как индикаторы, сигнализирующие об отклонении технологического процесса и позволяющие отбраковывать некондиционную продукцию. Высокое быстродействие лазерных эллипсометров находит широкое применение также при исследовании

кинетики быстропротекающих процессов [26, 27].

Для проведения локальных измерений на поверхности и исследования микробъектов изготавливается аппаратура, с размером зондирующего пятна несколько микрон. В автоматическом режиме за короткое время с помощью такого прибора можно сделать картирование физических характеристик по поверхности исследуемого образца.

В ИФП СО РАН эллипсометрическая тематика начала развиваться с 1967 г. В течение многих лет Институт регулярно проводил всесоюзные конференции по эллипсометрии, труды которых выходили в издательстве «Наука» [28–31]. За 40-летний период были достигнуты значительные успехи в решении ряда методических проблем в области практического применения эллипсометрии для исследования полупроводниковых структур и для технологического контроля. В течение всего этого периода велись работы по созданию образцов эллипсометрической аппаратуры, удовлетворяющих широким потребностям научного эксперимента и промышленного контроля. На сегодняшний день в ИФП разработаны и выпускаются эллипсометры всех перечисленных выше классов [32–35]. В основе этих приборов лежит оригинальная статическая оптическая схема [36, 37]. Главные ее достоинства – отсутствие вращающихся элементов и модуляторов, высокое быстродействие и высокая чувствительность.

Спектральный эллипсометр, выпускаемый уже несколько лет и постоянно совершенствуемый, представлен на *рис. 3*. Эллипсометр позволяет проводить измерения в спектральном диапазоне от 250 до 1000 нм

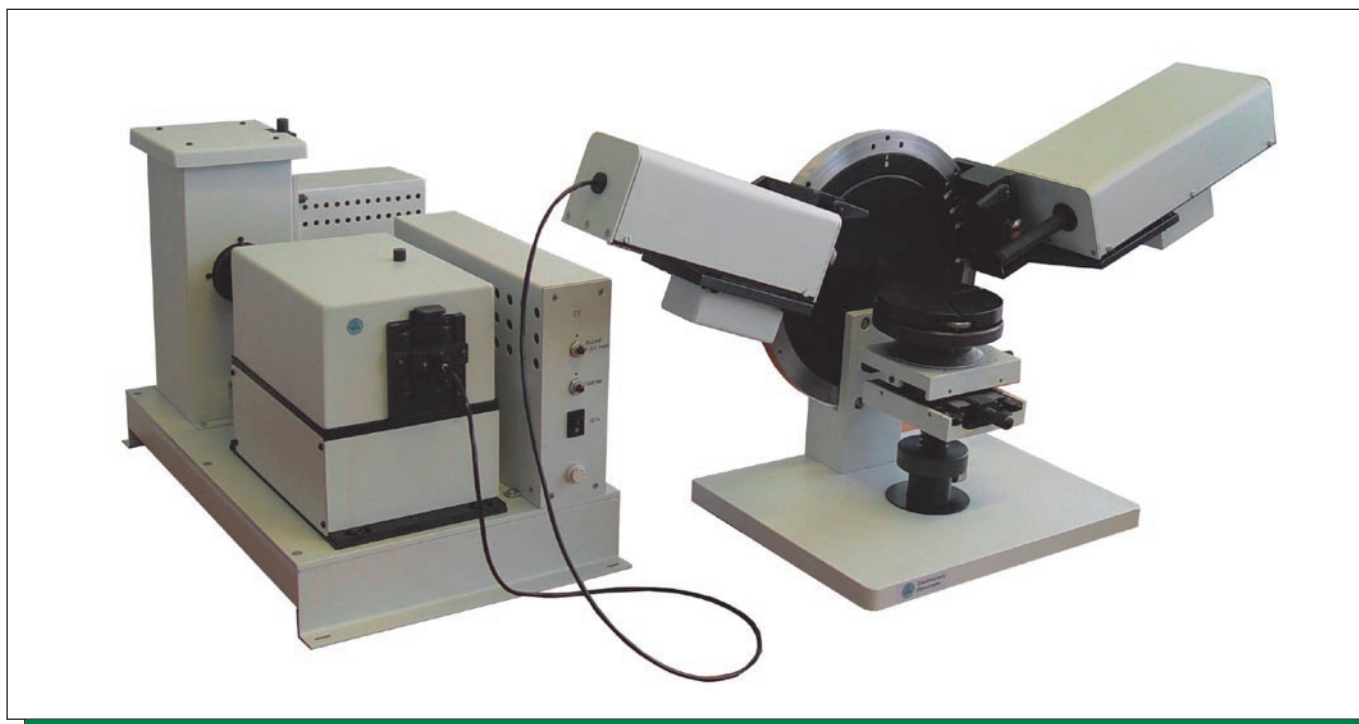


РИСУНОК 3 | Внешний вид спектрального эллипсометра: он состоит из блока осветителя и измерительного блока, соединенных оптоволоконном

за несколько секунд. Для этой цели специально был разработан быстродействующий монохроматор, обеспечивающий развертку спектра в этом диапазоне за 2 сек. Минимальный шаг сканирования составляет 0.5 нм. В качестве источника света в эллипсометре используется высокостабильная ксеноновая или галогенная лампа. Источник света с монохроматором располагается поблизости от эллипсометра, а свет в плечо поляризатора заводится через кварцевое оптоволокно. Эллипсометр снабжен предметным столиком, позволяющим перемещать образец по двум горизонтальным координатам в диапазоне 0-25 мм и в вертикальной плоскости, а также регулировать его наклон. Гониометр с механизмом подъема плеч позволяет менять угол падения света на образец для выбора наиболее оптимальных условий измерения. Еще одно удобство этого прибора – USB интерфейс, через который он взаимодействует с компьютером. Это обеспечивает высокую надежность, удобство и универсальность.

Современный эллипсометр немалозначим без развитого программного обеспечения. Данный прибор снабжен компьютерной программой, работающей в среде Windows XP. Программа позволяет реализовать различные режимы измерения, проводить анализ и моделирование измеренных данных, а именно, вычислять толщины пленочных структур, определять дисперсионные зависимости оптических констант новых материалов по формулам Коши, Селмейера, Форохи-Блумера [38]; рассчитывать состав композиционных материалов по модели эффективной среды Бругемана, Максвелла-Гарнета, Лоренц-Лоренца [39]; определять градиент распределения свойств материала по толщине. Программа также включает обширную базу данных по оптическим константам современных материалов.

Лазерный эллипсометр имеет похожий внешний вид, но без блока осветителя. В качестве источника света

в нем используется HeNe лазер, который смонтирован прямо на плече поляризатора. Газовый лазер дает стабильное узконаправленное монохроматическое излучение высокой мощности с высоким отношением сигнал/шум. Это, в свою очередь, обеспечивает высокую точность измерения за очень малое время. Поскольку в данном эллипсометре используется та же статическая фотометрическая схема без вращающихся элементов и модуляции сигнала, то время измерения определяется только временем накопления и оцифровки сигналов для достижения требуемой точности. Минимальное время измерения в приборе – 40 микросекунд, а оптимальное время, при котором достигается чувствительность измерений поляризационных углов на уровне 0.003°, составляет 1 миллисекунду. Такие характеристики обеспечивают измерения толщин и оптических параметров пленочных структур с высокой точностью в реальном времени, позволяют исследовать высокоскоростные кинетические процессы адсорбции/десорбции, нагрева и т.п. Для этих целей модифицированная версия как спектрального, так и лазерного эллипсометров может быть установлена на технологические или исследовательские вакуумные камеры для проведения *in situ* измерений.

Для проведения микроизмерений в ИФП СО РАН разработан лазерный сканирующий эллипсометр высокого пространственного разрешения МИКРОСКАН. Он снабжен микрооптикой для фокусировки лазерного пучка в пятно размером 10 мкм, 20× микроскопом/автоколлиматором для визуальной настройки образца и двухкоординатным сканирующим столиком для перемещения образца в процессе измерений по двум координатам в пределах 0-150 мм. Измерения проводятся в автоматическом режиме в процессе сканирования исследуемой поверхности, и их результаты отображаются в реальном времени в виде топограммы измеряемой

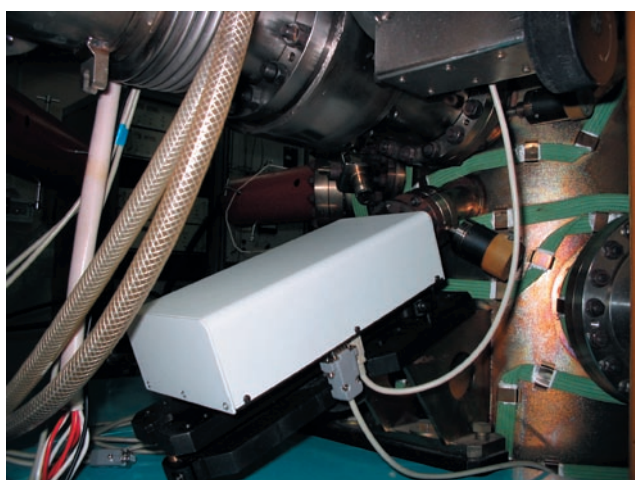


РИСУНОК 4 | Анализирующий блок эллипсометра, смонтированный на высоковакуумной установке эпитаксии фоточувствительных слоев кадмий-ртуть-теллур



РИСУНОК 5 | Сканирующий лазерный эллипсометр МИКРОСКАН позволяет проводить локальные измерения и осуществлять картирование свойств поверхности по площади образца

ТАБЛИЦА 1 |

Область знаний	Примеры применения
Физика твердого тела	Изучение энергетической зонной структуры
Физика полупроводников, микро- и наноэлектроника	Характеризация слоистых структур, измерение толщин сверхтонких слоев; исследования быстропротекающих процессов (фазовых переходов, превращений кристаллической структуры)
Физика поверхности	Исследования атомарно-чистой поверхности и сверхструктурных переходов; исследования адсорбционно-десорбционных процессов; характеристика морфологии поверхности
Технология полупроводниковых структур и материалов	Контроль толщины подзатворного диэлектрика в технологии МДП транзисторов; контроль процессов эпитаксии: толщины и скорости роста слоев, их структурного совершенства и химического состава, качества межфазных границ; измерение температуры в условиях сверхвысокого вакуума; диагностика финишной стадии ионно-плазменного травления слоев
Оптика и оптические технологии	Контроль толщины и спектров оптических параметров многослойных интерференционных покрытий; диагностика слоев с градиентными свойствами; контроль качества обработки оптических поверхностей; измерение констант пьезо-, магнито- и электрооптических эффектов
Электрохимия	Изучение процессов роста – растворения анодных оксидов; коррозия металлов
Органическая химия	Исследования структурных превращений в полимерных материалах; исследования пленок Лэнгмюра-Блоджетт
Биология и медицина	Исследования свертываемости крови; исследования адсорбции белков и иммунологических реакций, иммунологические тест
Офтальмология	Исследования оптических свойств глазных сред
Космонавтика	Изучение воздействия околоземного пространства на конструкции летательных аппаратов и приборы; космическое материаловедение

характеристики или в виде трехмерного ее изображения. В МИКРОСКАНЕ также проявились достоинства статической схемы. Сканирующие измерения проводятся в режиме «нон-стоп», т.е. сигналы читаются непрерывно с интервалом 1 миллисекунда в процессе движения столика и согласовываются с текущей координатой. Это открывает широкие возможности для создания промышленных эллипсометрических установок для быстрого картирования шайб размером 200 и 300 мм.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЛИПСОМЕТРИИ В НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ И В ТЕХНОЛОГИЯХ

Применение эллипсометрии для решения всевозможных задач в различных областях знаний представляет собой обширную тему, и ей посвящены специальные обзоры [40-44]. Некоторое представление об этом вопросе можно получить из приведенной *таблицы*.

Даже при беглом взгляде обращает на себя внимание широкий спектр прикладных задач, решаемых с использованием метода в таких разных областях, которые никак не связаны друг с другом. Общим

во всех приведенных примерах является наличие тонкопленочных структур нанометровой толщины, которые и являются предметом исследования эллипсометрии. Проводя классификацию, все примеры можно разделить на две части: научные исследования и диагностика технологических процессов.

В ИФП СО РАН накоплен богатый опыт использования эллипсометрии как для решения научных проблем, так и в задачах прикладного характера. Ниже представлены примеры применения эллипсометрии для решения широкого класса таких задач. Все измерения выполнены с помощью эллипсометрической аппаратуры, разработанной в ИФП и представленной в предыдущем разделе.

Одно из перспективных направлений современной наноэлектроники базируется на применении структур «кремний на изоляторе» (КНИ) в технологии создания интегральных схем. Эллипсометрия использовалась для контроля толщины и характеристики свойств отсеченного слоя кремния в КНИ структурах при пошаговом его утонении путем окисления [45]. На *рис. 6* показаны измеренные спектры $\Psi(\lambda)$, $\Delta(\lambda)$ и восстановлен-

ные параметры исследуемой структуры Si/SiO₂/Si/SiO₂ для трех последовательных шагов утонения. Оптические спектры отсеченного слоя моделировались как смесь аморфной и кристаллической фазы. Используя эллипсометрический контроль, удастся уменьшить толщину слоя Si вплоть до нескольких нанометров. При этом из полученных спектров следует, что, начиная с толщины 3 нм, дальнейшее ее уменьшение сопровождается исчезновением кристаллической структуры кремния и появлением аморфной фазы. В дополнение к представленным результатам эллипсометрические измерения позволяют качественно характеризовать степень размытия межфазных границ Si-SiO₂.

В последние годы внимание исследователей привлекают низкоразмерные структуры, примером которых могут служить нанокристаллы кремния или германия, внедренные в диэлектрическую матрицу. Спектры фотолуминесценции таких структур смещены в коротковолновую область по сравнению с краем поглощения объемного полупроводника и могут варьироваться в зависимости от размеров включений. Это делает перспективным их применение в оптоэлектронике в качестве излучающей среды.

На рис. 7 показана спектральная зависимость коэффициента поглощения для пленки GeO₂ с включениями германиевых нанокластеров, рассчитанная

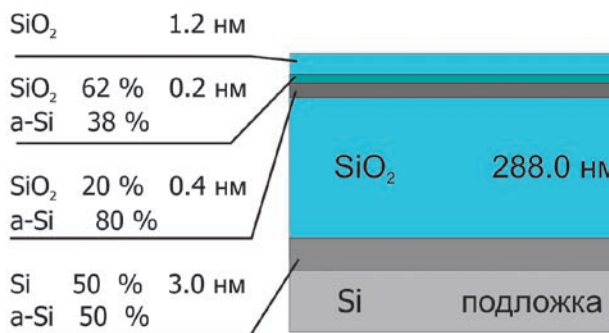
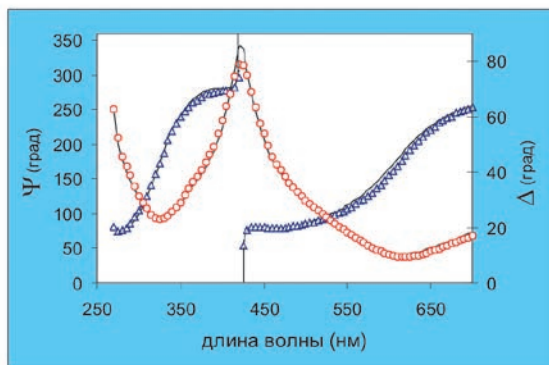
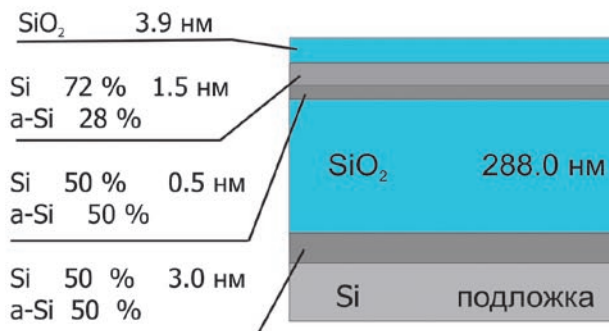
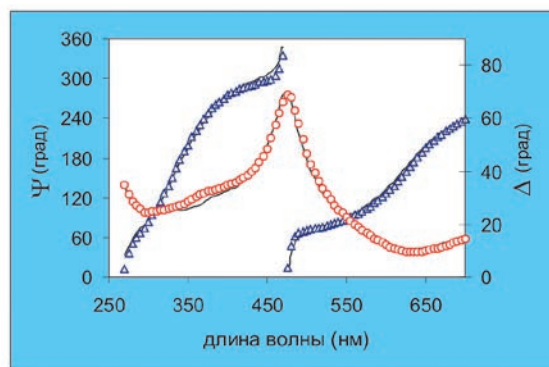
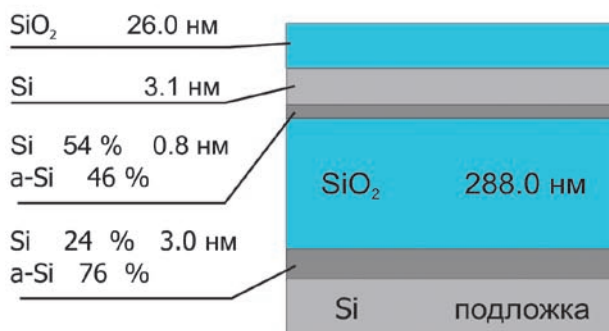
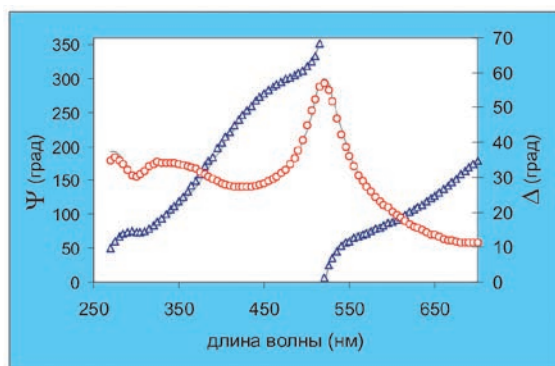


РИСУНОК 6 | Результаты спектроскопических измерений (кружки и треугольники) и структуры, рассчитанные по результатам этих измерений. 1 шаг: после утонения верхнего слоя кремния получилась пленка толщиной 3 нм с оптическими свойствами кристаллического кремния; на границах раздела имеются переходные области. 2 шаг: дальнейшее утонение кремния до 1.5 нм приводит к трансформированию оптических свойств пленки в сторону аморфного кремния. 3 шаг: на последней ступени утонения пленка приобретает вид островков аморфного кремния в массиве SiO₂

по результатам измерения на спектроэллипсометре [46]. Стрелками помечены наблюдаемые максимумы поглощения. Энергии 4.37 и 3.7 эВ соответствуют краю фундаментальной полосы поглощения в GeO_2 и максимуму поглощения в аморфном германии. А вот слабый пик при $E = 2.28$ эВ связан с переходами в электронной структуре нанокристаллов. Энергетическое положение этого пика определяется средними размерами кластеров. Полученные результаты коррелируют со спектрами фотолюминесценции.

Процесс формирования нанокластеров представляет большой интерес для понимания физики таких структур. Быстродействующая лазерная эллипсоме-

трия использовалась для наблюдения за структурными изменениями в пленках SiO_2 , имплантированных ионами Ge^+ в реальном времени в процессе их высокотемпературного отжига [47]. Для этих целей был сконструирован компактный нагреватель, позволяющий проводить импульсный высокотемпературный нагрев образцов (рис. 8). Нагреватель устанавливался на предметный столик быстродействующего лазерного эллипсометра. Измерения имплантированных структур проводились в азотной атмосфере с периодичностью 100 мс. Результаты измерений ψ и Δ в процессе непрерывного возрастания температуры показаны на рис. 9. В экспериментах наблюдалось быстрое изменение

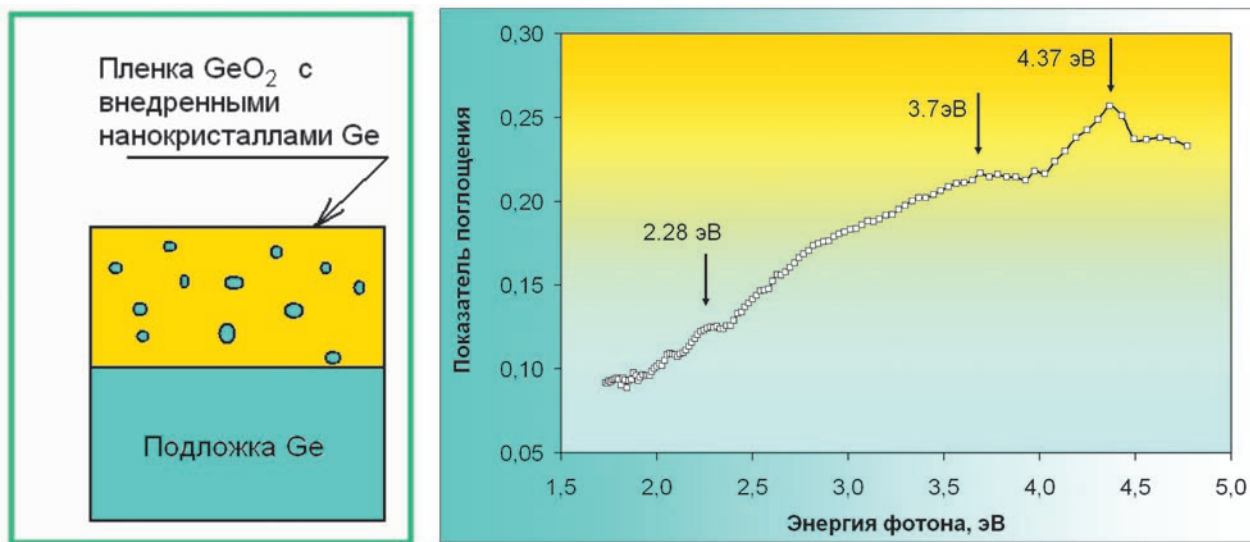


РИСУНОК 7 | Схематическое изображение исследуемой структуры и спектр показателя поглощения пленки, рассчитанный из эллипсометрических измерений. Слабый максимум поглощения при $E = 2.28$ эВ связан с электронными переходами в квантовых точках

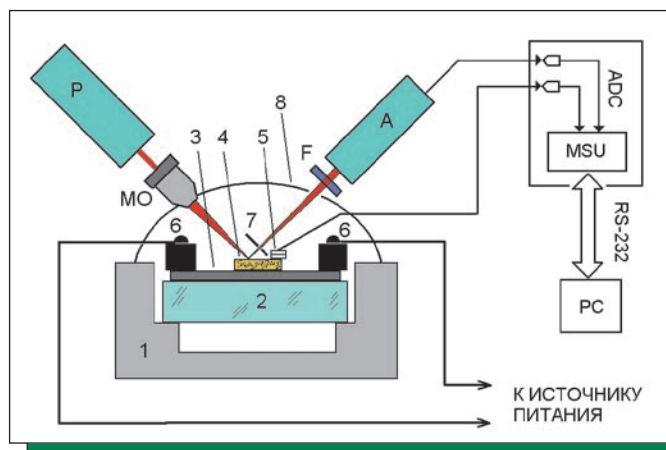


РИСУНОК 8 | Малогабаритный нагреватель, состыкованный с лазерным эллипсометром: 1 – основание, 2 – кварцевый пьедестал, 3 – кремниевый нагреватель, 4 – исследуемый образец, 5 – спай термопары, 6 – электрические контакты, 7 – диафрагма, 8 – защитный кожух, P, A – плечи эллипсометра, MO – микрообъектив, F – светофильтр

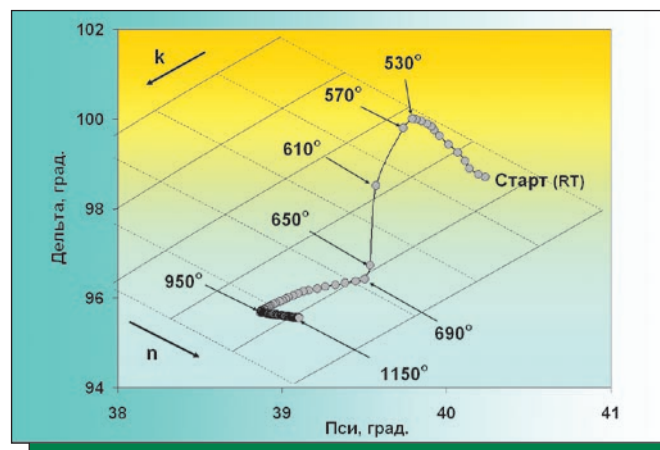


РИСУНОК 9 | Изменения эллипсометрических параметров, измеренные в процессе кратковременного нагрева пленки SiO_2 , имплантированной ионами Ge^+ . Резкий поворот в траектории вблизи температуры 550°C связан с отжигом радиационных дефектов. Дальнейшие изменения в ψ и Δ обусловлены структурными изменениями в пленке

эллипсометрических параметров в диапазоне температур 500–650 °С. Установлено, что скорость этих изменений лимитируется только температурой и не связана с миграцией атомов. В результате численного моделирования установлено, что эти изменения происходят за счет кристаллизации нарушенного кремния вблизи границы раздела Si-SiO₂, а также благодаря отжигу радиационных дефектов, образовавшихся в слое SiO₂ после имплантации. При температуре вблизи 950 °С начинается процесс образования нанокристаллов в диэлектрическом слое, который сопровождается резким изменением в траектории эллипсометрических параметров.

Системы пониженной размерности обладают уникальными физическими свойствами, которые могут заметно отличаться от свойств объемного материала. В частности, сообщалось, что температура плавления германиевых нанокластеров на 200 °С превышает температуру плавления объемного Ge [48]. С помощью лазерной эллипсометрии в реальном времени наблюдался процесс плавления тонких пленок Ge [49]. Аморфная пленка германия толщиной 5 нм наносилась в установке МЛЭ на структуру Si/SiO₂, а сверху закрывалась слоем SiO₂, выращенным плазмо-химическим способом. В полученной структуре Si/SiO₂/a-Ge/SiO₂ тонкий слой аморфного германия был зажат в диэлектрической матрице, которая оставалась термически стойкой во всем температурном интервале. На рис. 10 показаны зависимости эллипсометрических пара-

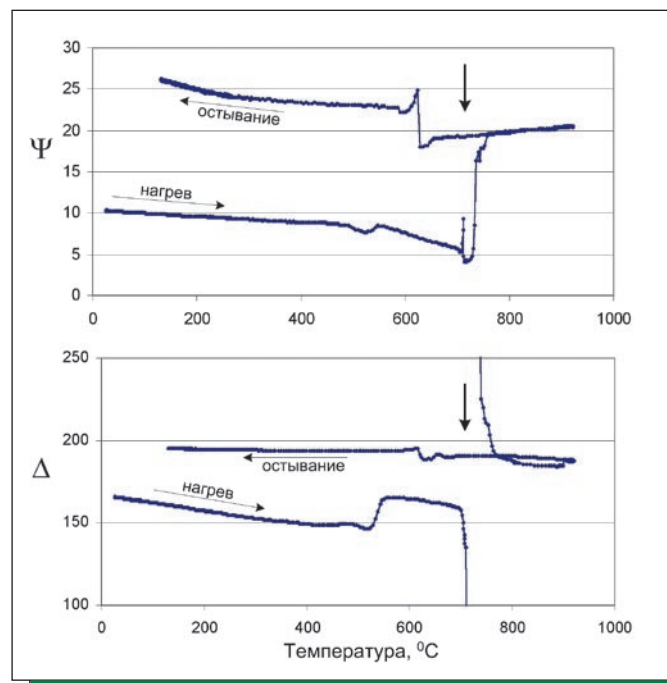


РИСУНОК 10 | Эллипсометрические параметры, измеренные в процессе нагрева тонкой 5 нм пленки аморфного Ge, зажатого между слоями SiO₂. Стрелками показаны скачкообразные изменения в ψ , Δ , которые связаны с плавлением германиевой пленки при ее нагреве. Аналогичные скачки наблюдаются на стадии остывания и связаны с кристаллизацией слоя Ge

метров, измеренные в процессе кратковременного нагрева такой структуры. На начальном этапе нагрева до температуры 500 °С изменения эллипсометрических параметров происходили только за счет температурной зависимости оптических постоянных слоев. Заметные изменения наблюдаются на интервале 500–550 °С и связаны с частичной кристаллизацией аморфного германия. При температуре 700 °С наблюдаются скачкообразные изменения эллипсометрических параметров, свидетельствующие о резком изменении оптических свойств структуры. Полученные результаты в количественном отношении можно объяснить эффектом плавления пленки Ge, так как оптические постоянные расплава резко отличаются от оптических постоянных кристаллической фазы. Интересно отметить, что аналогичный скачок, но в обратном направлении наблюдается при остывании структуры. При этом плавление пленки происходит при температуре, которая на 200 °С ниже температуры плавления кристаллического Ge (937 °С), а температура затвердевания оказывается еще более заниженной и равна приблизительно 620 °С.

Одним из эффективных примеров является применение эллипсометрии в технологии молекулярно-лучевой эпитаксии фоточувствительных структур на основе тройного соединения Hg_{1-x}Cd_xTe (КРТ). Рост слоев КРТ происходит при сравнительно низкой температуре ~200 °С, поэтому использование дифракции электронов в качестве метода контроля становится малоэффективным, так как высокоэнергетичный электронный пучок приводит к локальному разогреву образца и к изменению условий роста в области зондирования. В отличие от этого, мягкое, невозмущающее воздействие света никак не сказывается на процессах эпитаксии.

Эллипсометрия использовалась для контроля термической очистки поверхности GaAs, которая применяется на финишной стадии предэпитаксиальной

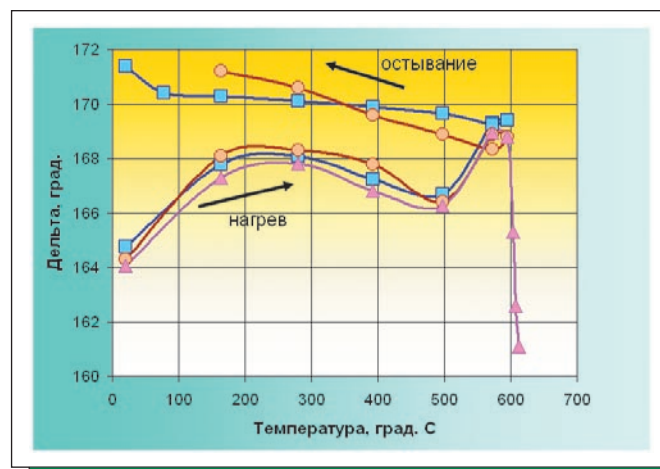


РИСУНОК 11 | Контроль термической очистки поверхности GaAs. Возрастание Δ в температурном интервале до 200 °С связано с удалением адсорбированных слоев, а в интервале 500–600 °С – с удалением оксидов. Резкое падение Δ при температуре выше 600 °С – огрубление поверхности из-за неконгруэнтного испарения

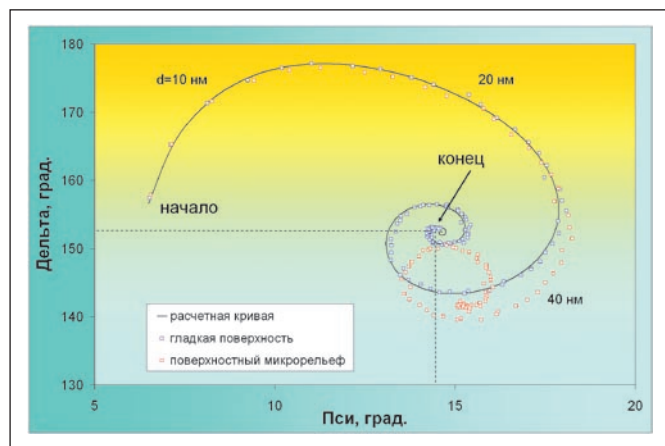


РИСУНОК 12 | Изменения эллипсометрических параметров, измеренные на начальной стадии роста пленки КРТ. Из сравнения эксперимента с расчетной кривой определяется скорость роста. Огрубление поверхности, вызванное неоптимальными условиями роста, приводит к смещению кривой в сторону меньших значений параметра Δ .

подготовки подложек [50]. На *рис. 11* показано изменение параметра Δ от температуры отжига для (100) GaAs. Возрастание Δ соответствует уменьшению толщины адсорбированных поверхностных слоев и оксидов. В температурном интервале 500–550° наблюдается значительное возрастание Δ , которое связано со слетом оксидного слоя и образованием атомарно чистой поверхности. Однако незначительный перегрев приводит к разложению образца и развитию морфологии поверхности. Этот процесс сопровождается резким уменьшением Δ , как это показано одной из представленных кривых. Используя эллипсометрические измерения можно в реальном времени контролировать процесс очистки поверхности и избежать ее огрубления.

При выращивании слоев КРТ на начальной стадии наблюдаются затухающие интерференционные осцилляции эллипсометрических параметров, которые в плоскости ψ - Δ представляют сворачивающуюся спираль (*рис. 12*). Форма этой спирали и ее конечная точка определяются составом x растущего слоя $Hg_{1-x}Cd_xTe$, а также степенью совершенства поверхности роста: образование рельефа приводит к смещению конечной точки в сторону меньших значений Δ . Появление рельефа свидетельствует об отклонении условий роста (плотностей молекулярных пучков, температуры подложки) от оптимальных значений. Это приводит к росту дефектного слоя и, в конечном итоге, его структура становится поликристаллической. На начальной стадии возникновения рельефа технологические параметры можно скорректировать таким образом, чтобы избежать дальнейшего его развития и тем самым добиться роста слоя с высоким структурным совершенством [51, 52]. В данном случае рельеф выполняет роль индикатора, свидетельствующего о неблагоприятных условиях роста.

В технологии создания фоточувствительных гетероструктур с заданными свойствами на основе КРТ

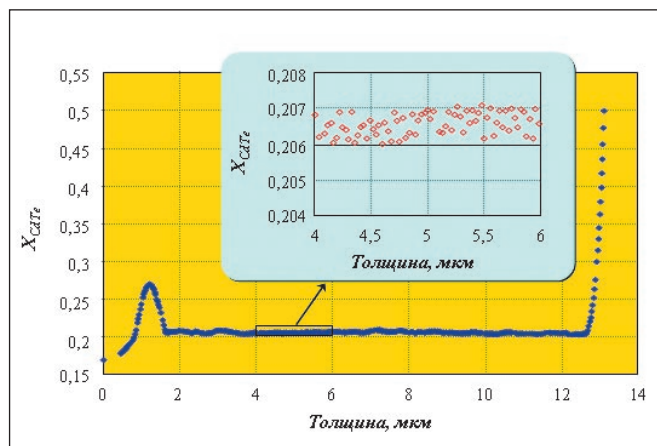


РИСУНОК 13 | Профиль состава КРТ по толщине пленки для фоточувствительной структуры, полученный с помощью эллипсометрического контроля в процессе роста. На выноске – фрагмент рисунка, который демонстрирует, что разброс состава по толщине лежит в пределах ± 0.0005 мольных долей

одним из определяющих параметров является состав слоя. При этом необходимо поддержание состава x (т.е. мольной доли CdTe в тройном соединении $Hg_{1-x}Cd_xTe$) в течение всего процесса роста с точностью $\delta x \sim 0.001$. Эллипсометрический контроль позволяет реализовать такую точность благодаря сильной зависимости оптических постоянных КРТ от состава. Вследствие этого значение параметра ψ , измеренного для растущего слоя, является функцией x , и поддержание величины ψ в процессе роста на заданном уровне равнозначно поддержанию состава. Более того, эмпирически определенная зависимость $\psi(x)$ позволяет контролируемо менять x и выращивать слои переменного состава [53, 54]. На *рис. 13* показана одна из таких структур, где на границах рабочей области фотодиода были выращены участки широкозонного материала, которые служили для уменьшения поверхностной рекомбинации носителей. Изменение состава достигалось плавным изменением потока кадмия.

Возможность контролируемого изменения состава открывает широкие перспективы создания квантовых наноструктур на основе КРТ [54–57]. Имея в арсенале такой эффективный аналитический метод контроля *in situ* состава и толщины слоев, как эллипсометрия, можно выращивать структуры, представляющие собой квантовые барьеры, квантовые ямы, сверхрешетки и другие объекты с уникальными физическими свойствами. На *рис. 14* показана схематически структура квантовой ямы, в которой должны проявляться квантовые особенности магнитотранспортных свойств. Для достижения высоких характеристик необходимо выдерживать указанные толщины слоев с точностью 1–2 нм. На *рис. 15* изображена расчетная кривая изменения эллипсометрических параметров при последовательном нанесении слоев такой структуры (показана кружочками). Участки OA и BC соответствуют росту

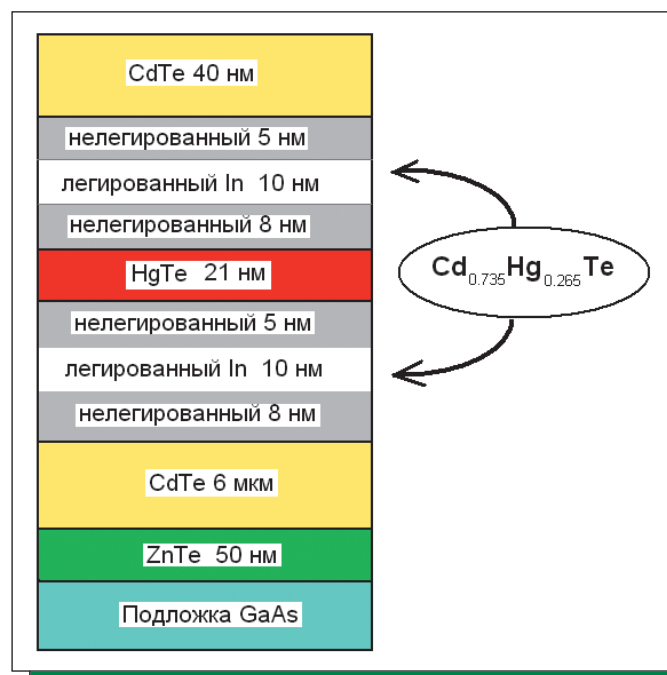


РИСУНОК 14 | Структура квантовой ямы, выращенной для изучения магнитотранспортных свойств

широкозонных обкладок $\text{Cd}_{0.735}\text{Hg}_{0.265}\text{Te}$, участок АВ – рост квантовой ямы HgTe , CD – рост 40 нм слоя CdTe . Расчетная кривая была проградуирована по толщине. Это позволило контролировать процесс роста в реальном времени: в нужный момент переключать молекулярные потоки, проводить легирование In и выращивать слои заданного состава и толщины. Маркерами показаны границы слоев, т.е. те точки на экспериментальной кривой, при достижении которых происходило переключение источников для изменения состава, а также включение/выключение источника легирующей примеси. Для выращенных таким образом структур были проведены измерения эффекта Холла, которые показали наличие двумерного электронного газа с рекордными величинами подвижности [57].

Одна из актуальных проблем вакуумного роста – это измерение температуры. Внутренние элементы вакуумной камеры (криопанели, нагреватели, источники молекулярных пучков) имеют существенно различающиеся температуры, что может создавать значительные температурные градиенты и затрудняет измерение температуры образца. Эллипсометрические измерения несут информацию о температуре непосредственно поверхности образца, так как глубина проникновения света, как правило, меньше микрона. В основе эллипсометрического измерения температуры лежит термооптический эффект – зависимость показателя преломления от температуры. Основываясь на этом, по эллипсометрическим данным удастся измерять температуру для таких материалов, как Si, GaAs с точностью несколько градусов [58, 59].

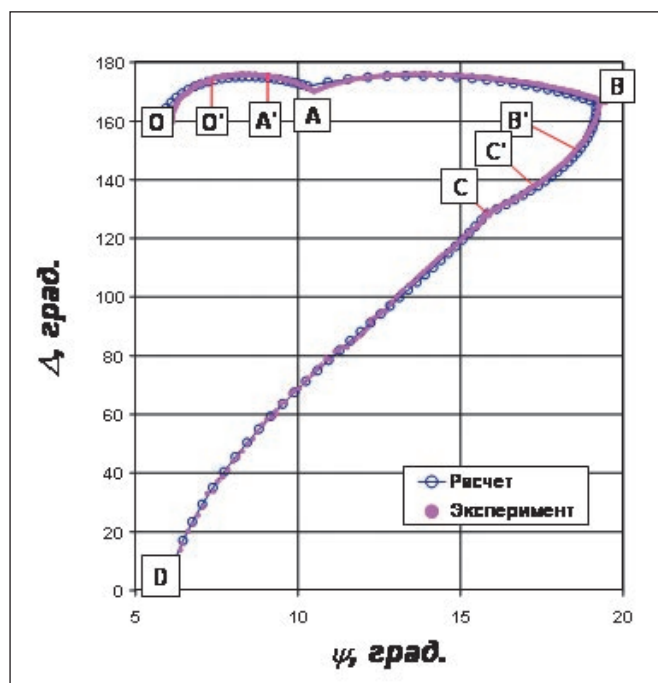


РИСУНОК 15 | Расчетная траектория эллипсометрических параметров для структуры, изображенной на рис. 14 (кружочки) и результаты эллипсометрических измерений, выполненных в процессе роста (точки). Изломы на кривых (точки А, В и С) соответствуют границам слоев с различным составом

В работах [60, 61] был предложен оригинальный эллипсометрический метод измерения температуры, основанный на интерференционном эффекте. В качестве датчика используется пленка ZnTe , выращенная на полупроводниковой подложке. При возрастании температуры изменяется фазовая толщина пленки, а это, в свою очередь, приводит к значительному изменению эллипсометрических параметров. Особенность рассматриваемого метода в том, что эффект пропорционален геометрической толщине пленки, и чувствительность можно сделать очень высокой, если использовать «толстые» (более одного микрона) пленки ZnTe . Данный материал выбран лишь потому, что для него край фундаментального поглощения находится вблизи энергии зондирующего света и обеспечивает тем самым большую величину термооптического эффекта.

На рис. 16 показана расчетная кривая изменения эллипсометрических параметров при прогреве структуры ZnTe/GaAs с толщиной пленки 1.7 мкм. Эта кривая проградуирована в градусах Цельсия. Измерения, проведенные для такого образца в установке молекулярно-лучевой эпитаксии в режиме «нагрев – стабилизация», показали, что с ростом температуры эллипсометрические параметры смещаются вдоль расчетной кривой, и это позволило с высокой точностью (~1 °C) измерить текущую температуру поверхности и откалибровать температурные режимы нагревателя. Разброс точек на рисунке представляет собой слабый дрейф температуры на финишной стадии ее стабилизации. Одно

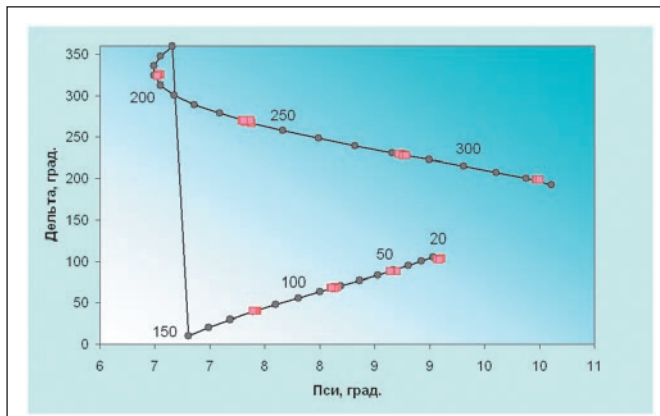


РИСУНОК 16 | Расчетная кривая показывает изменение эллипсометрических параметров при прогреве гетероструктуры ZnTe/GaAs. Цифры возле кривой – температура в градусах Цельсия. Группы символов – результаты измерения этого образца в вакуумной камере при различных температурах подложки

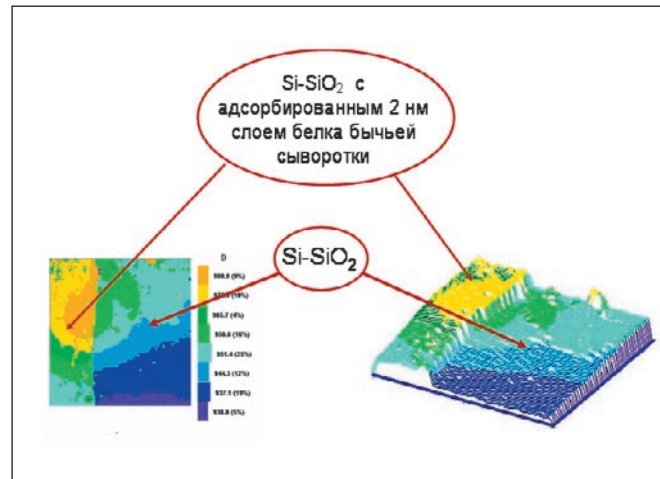


РИСУНОК 17 | Топограмма распределения толщины пленки SiO₂ по площади образца. На участке с адсорбированной пленкой альбумина наблюдается сдвиг толщин в среднем на 2 нм

из существенных преимуществ такого оптического метода измерения температуры – это его безынерционность, в отличие, например, от термпарного, для которого время релаксации может составлять несколько секунд.

В медицине, в биологических исследованиях в основе ряда иммунологических тестов лежит адсорбционная способность специально приготовленных поверхностей к соединениям определенного сорта. В этом направлении ведутся работы по созданию биочипов для диагностики различных заболеваний [42, 62-65]. На рис. 17 приведен пример изображения, полученного картированием на эллипсометре МИКРОСКАН образца Si-SiO₂, частично покрытого адсорбированной пленкой альбумина. На топограмме изображено распределение толщины по площади образца. В левой его части, покрытой адсорбированной пленкой, шкала цветов сдвинута в сторону большей толщины на 2 нм. Особенно наглядно изменение толщины проявляется на трехмерном изображении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развитие нанотехнологий в настоящее время неразрывно связано с использованием прецизионных измерительных средств, предназначенных для эффективной диагностики и контроля создаваемых перспективных материалов и структур. К таким средствам по праву относятся эллипсометры, обладающие рядом весомых достоинств в области контроля тонкопленочных наноструктур, что определяет высокую эффективность их использования как при проведении научных исследований, так и непосредственно в технологическом контроле. Широкая область применения эллипсометрии от нанoeлектроники до биотехнологий, а также наличие на рынке современной эллипсометрической аппаратуры, делает метод оптической эллипсометрии чрезвычайно привлекательным и доступным для многих направлений тонкопленочных нанотехнологий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Асеев А.Л. // Российские нанотехнологии, 2006. Т. 1. № 1, 2. С. 97.
2. Ржанов А.В., Свиташев К.К., Семенов А.И., Семенов Л.В., Соколов В.К. Основы эллипсометрии. Новосибирск, Наука, 1979. 424 с.
3. Азам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. М.: Мир, 1981. 583 с.
4. Drude P. // Ann. Physik, 1887. В. 32. С. 584.
5. Drude P. // Ann. Physik, 1889. В. 34. С. 489.
6. Drude P. // Ann. Physik, 1889. В. 36. С. 532.
7. Aspnes D.E., Studna A.A. // Appl. Optics, 1975. V. 14. № 1. P. 220.
8. Hauge P.S. // Surf. sci. 1980. V. 96. P. 108.
9. Oshige T., Yamada T., Kazama A. Measuring method for ellipsometric parameters and ellipsometer. US Patent № 5311285.
10. Collins R.W., Ilisin An, Fujiwara H, et al. // Thin Sol. Films, 1998. V. 313-314. P. 18.
11. Aspnes D.E., Studna A.A. // Phys. Rev. B, 1983. V. 27. № 2. P. 985.
12. Vina L., Cardona M. // Phys. Rev. B, 1986. V. 34. № 4. P. 2586.
13. De Sande J.C.G., Afonso C.N., Escudero J.L. et al. // Appl. Optics, 1992. V. 31. № 28. P. 6133.
14. Aspnes D.E., Studna A.A., Kinsbron E. // Phys. Rev. B, 1984. V. 29. № 2. P. 768.
15. Suto K., Adachi S. // J. Appl. Phys., 1993. V. 73. № 2. P. 926.
16. Aspnes D.E., Kelso S.M., Logan R.A., Bhat R. // J. Appl. Phys., 1986. V. 60. № 2. P. 754.
17. Adachi S., Kimura T., Suzuki N. // J. Appl. Phys., 1983. V. 74. № 5. P. 3435.
18. O. Castaing, R. Granger, J.T. Benhlahl, R. Triboulet. // J. Phys.: Condens. Matter, 1996. V. 8. P. 5757.

20. Hu Z.G., Huang Z.M., Wu Y.N., Wang G.S., Meng X.J., Shi F.W., Chu J.H. // *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2004. V. 22. № 4. P. 1152.
21. Miao L., Jiang T., Tanemura S., et al. // *Phys. Stat. Sol. (c)*, 2008. V. 5. № 5. P. 1125.
22. Rivory J. // *Thin Sol. Films*, 1998. V. 313-314. P. 333.
23. Eitzinger C., Fikar J., Forsich C. et al. // *Materials Science Forum*, 2006. V. 518. P. 423.
24. Hammadi Z., Gauch M., Muller P., Quentel G. // *Surf. Sci.*, 1995. V. 341. № 1-2. P. 202.
25. Barna G.G., Loewenstein L.M., Henck S.A. et al. // *Sol. State Technology*, 1994. V. 37. № 1. P. 47.
26. Seitz R., Brings R., Geiger R. // *Appl. Surf. Sci.*, 2005. V. 252. № 1. P. 154.
27. Bonhomme G., LeMieux A., Weisbecker P., Tsukruk V.V., Dubois J.M. // *Journ. Of Non-Crystalline Solids*, 2004. V. 334. P. 532.
28. Современные проблемы эллипсометрии / Отв. ред. А.В. Ржанов. «Наука», Новосибирск, 1980.
29. Эллипсометрия – метод исследования поверхности / Отв. ред. А.В. Ржанов, «Наука», Новосибирск, 1983.
30. Эллипсометрия: теория, методы, приложения. / Отв. редакторы А.В. Ржанов, Л.А. Ильина, «Наука», Новосибирск, 1987.
31. Эллипсометрия: теория, методы, приложения. / Отв. редакторы К.К. Свиташев, А.С. Мардезов, «Наука», Новосибирск, 1991.
32. Спесивцев Е.В., Рыхлицкий С.В., Назаров Н.И. // *Автометрия*, 1997. № 1. С. 100.
33. Рыхлицкий С.В., Спесивцев Е.В., Назаров Н.И., Аульченко Н.А., Иощенко Н.И., Борисов А.Г. // *ПТЭ*, 2005. № 3. С. 166.
34. Рыхлицкий С.В., Спесивцев Е.В., Швец В.А., Прокопьев В.Ю. // *ПТЭ*, 2007. № 2. С. 160.
35. Рыхлицкий С.В., Швец В.А., Прокопьев В.Ю и др. // *ПТЭ*, 2005. № 5. С. 160.
36. Спесивцев Е.В., Рыхлицкий С.В., Швец В.А. Эллипсометр. Патент на изобретение № 2303623, 2007.
37. Швец В.А., Спесивцев Е.В., Рыхлицкий С.В. // *Опт.и спектр.*, 2004. Т. 97. № 3. С. 514.
38. Forouhi A.R., Bloomer I. // *Phys. Rev. B*, 1986. V. 34. № 10. P. 7018
39. Aspnes D.E. // *Thin Sol. Films*, 1982. V. 89. P. 249.
40. Швец В.А., Рыхлицкий С.В. // *Автометрия*, 1997. № 1. С. 5.
41. Gref R. // *Spectroscopic Ellipsometry: Proc. of the 1-st Int.Conf. Paris, France, Jan 11-14, 1993*. P. 32.
42. Arvin H. // *Thin Sol. Films*, 1998. V. 313-314. P. 764.
43. Schubert M. // *Springer Tracts in Modern Physics*, 2004. V. 209. P. 1.
44. Рыхлицкий С.В., Швец В.А., Спесивцев Е.В., Михайлов Н.Н. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2006. Т. 8. № 4. С. 327.
45. Naumova O.V., Antonova I.V., Popov V.P., Sapognikova N.V., Nastaushev Yu.V., Spesivtsev E.V., Aseev A.L. // *Microelectronic Engineering*, 2003. V. 66. P. 457.
46. Горохов Е.Б., Володин В.А., Марин Д.В., Орехов Д.А., Черков А.Г., Гутаковский А.К., Швец В.А., Борисов А.Г., Ефремов М.Д. // *ФТП*, 2005. Т. 39. Вып. 10. С. 1210.
47. Shvets V.A., Tyschenko I.E., Chikichev S.I., and Prokopiev V.Yu. // *Phys. Stat. Sol. (c)*, 2008. V. 5. № 5. P. 1287.
48. Xu Q., Sharp I.D., Yuan C.W., Yi D.O., Liao C.Y., Glaeser A.M., Minor A.M., Beeman J.W., Ridgway M.C., Kluth P., Ager J.W. III, Chrzan D.C., and Haller E.E. // *Phys. Rev. Lett.*, 2006. V. 97. P. 155701.
49. Швец В.А., Чикичев С.И., Прокопьев В.Ю., Рыхлицкий С.В., Спесивцев Е.В. // *Автометрия*, 2004. Т. 40. № 6. С. 61.
50. Мардезов А.С., Михайлов Н.Н., Швец В.А. // *Поверхность*, 1990. № 12. С. 92.
51. Svitashov K.K., Dvoretzky S.A., Sidorov Yu.G., Shvets V.A., Mardezhov A.S., Nis I.E., Varavin V.S., Liberman V., Remesnik V.G. // *Crys. Rec. Technol.*, 1994. V. 29. № 7. P. 931.
52. Svitashov K.K., Shvets V.A., Mardezhov A.S., Dvoretzky S.A., Sidorov Yu.G., Mikhailov N.N., Spesivtsev E.V., Ryckhlitsky S.V. // *Mat. Sci. Eng.*, 1997. B 44. № 1-3, P. 164.
53. Свиташев К.К., Швец В.А., Мардезов А.С., Дворецкий С.А., Сидоров Ю.Г., Спесивцев Е.В., Рыхлицкий С.В., Чикичев С.И., Придачин Д.Н. // *Автометрия*, 1996. № 4. С. 100.
54. Shvets V.A., Ryckhlitski S.V. Spesivtsev E.V., Aulchenko N.A., Mikhailov N.N., Dvoretzky S.A., Sidorov Yu.G., Smitrnov R.N. // *Thin Sol.Films*, 2004. V. 455-456. P. 688.
55. Михайлов Н.Н., Швец В.А., Дворецкий С.А., Спесивцев Е.В., Сидоров Ю.Г., Рыхлицкий С.В., Смирнов Р.Н. // *Автометрия*, 2003. Т. 39. № 4. С. 71.
56. Михайлов Н.Н., Смирнов Р.Н., Дворецкий С.А., Сидоров Ю.Г., Швец В.А., Спесивцев Е.В., Рыхлицкий С.В. // *Int.Journ.Nanotechnology*, 2006. V. 3. № 1. P. 120.
57. Дворецкий С.А., Икусов Д.Г., Квон Д.Х., Михайлов Н.Н., Дай Н., Смирнов Р.Н., Сидоров Ю.Г., Швец В.А. // *Автометрия*, 2007. Т. 43. № 4. С. 104.
58. Tomita T., Kinoshita T., Yamashita T. et al. // *Jap. J. Appl. Phys.*, 1986. V. 25. № 11. P. L929.
59. Jiang Z.T., Yamagushi T., Aoyama M., Hayashi T. // *Jap. J. Appl. Phys.*, 1998. V. 37. № 2. P. 479.
60. Якушев М.В., Швец В.А. // *Письма в ЖТФ*, 1999. Т. 25. Вып. 14. С. 65.
61. Якушев М.В., Швец В.А. // *Автометрия*, 2002. № 1. С. 95.
62. Чечеткин В.Р., Прокопенко Д.В., Макаров А.А., Заседателев А.С. // *Российские нанотехнологии*, 2006. Т. 1. № 1-2. С. 13.
63. Jin G. // *Phys. Stat. Sol. (a)*, 2008. V. 205. № 4. P. 810.
64. Anastasiadou M., De Martino A., Clement D. et al. // *Pys. Stat. Sol. (c)*. V. 5. № 5. P. 1423.
65. Bakker J.W.P., Arwin H., Lundstrom I., Filippini D. // *Pys. Stat. Sol. (c)*. V. 5. № 5. P. 1431.