

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
НАУКИ

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ им. А. В. РЖАНОВА  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

*на правах рукописи*

Свиташёва Светлана Николаевна

**РАЗВИТИЕ МЕТОДА ЭЛЛИПСОМЕТРИИ ДЛЯ  
ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ДИЭЛЕКТРИКОВ,  
ПОЛУПРОВОДНИКОВ И МЕТАЛЛОВ**

*специальность:* 01.04.01- приборы и методы экспериментальной физики

Диссертация на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Научный консультант:

доктор физико-математических наук, профессор,

академик РАН Чаплик Александр Владимирович

Новосибирск-2013 г.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Содержание</b> .....	2
<b>Введение</b> .....	11
На защиту выносятся следующие основные научные положения.....	13
<b>ГЛАВА 1. Метод эллипсометрии и некоторые особенности измерения параметров отражающей системы</b> .....	15
§1.1. Суть метода эллипсометрии и способы математического описания взаимодействия поляризованного света с веществом.....	15
§1.2. Классификация эллипсометрических измерений.....	20
§ 1.3. Способы измерения двух параметров отражающей системы .....	24
1.3.1. Метод аналитического определения комплексного показателя преломления чистой подложки.....	24
1.3.2. Метод аналитического определения свойств прозрачной пленки на известной подложке.....	24
§ 1.4. Способы измерения трех параметров отражающей системы для поглощающих пленок .....	25
§ 1.5. Особенности измерения сильно поглощающих пленок .....	32
1.5.1. Неоднозначность решения ОЗЭ для одного угла падения (развитие метода).....	33
1.5.2. Метод оценки границ поиска в пространстве $\{n_1-k_1-d_1\}$ .....	35
1.5.3. Метод устранения неоднозначности. (Правило отбора корней)..	38
1.5.4. Способ оценки адекватности модели.....	39
§ 1.6. Графоаналитический метод точного измерения четырех параметров неомогенной пленки .....	41
<b>ГЛАВА 2. Статистическая обработка результатов для повышения</b>	

<b>точности метода эллипсометрии</b> .....	45
§ 2.1. Фундаментальные ограничения точности восстановления параметров пленочной системы и обусловленность .....	46
2.1.1 Численный алгоритм решения обратной задачи эллипсометрии и обусловленности обратной задачи эллипсометрии.....	49
2.1.2 Повышение точности статистической обработкой решений.....	54
2.1.3. Повышение точности путем статистической обработки решений.....	55
§ 2.2. Моделирование (машинный эксперимент) отражающей системы и взаимная зависимость результатов решения при определении четырех неизвестных параметров .....	57
§ 2.3. Чувствительность и однозначность метода эллипсометрии.....	65
2.3.1. Математическая модель эллипсометрических измерений.....	66
2.3.2. Единственность и устойчивость решения ОЗЭ.....	67
2.3.3. Независимость решений (вопрос о <u>выборе числа измерений</u> )	70
2.3.4. Численный эксперимент моделирования многоугловых измерений .....	71
§2.4. Метод Гаусса для повышения точности восстановления параметров при исследовании тонких пленок .....	74
2.4.1. Регуляризованный вариант метода Гаусса.....	77
§ 2.5. Информативность и планирование измерений .....	78
2.5.1. Методы устранения плохой обусловленности отражающей системы.....	79
2.5.1.1. Выбор величины шага $\rho_n$ итерации.....	80
2.5.1.2. Момент останова процедуры вычисления.....	81
2.5.1.3. Дефект решения ОЗЭ.....	81
2.5.1.4. Влияние информативности эллипсометрических измерений	

на точность восстановления искомых параметров .....	83
2.5.1.5. Моделирование состояния поляризации для спектральных и многоугловых эллипсометрических измерений .....	83
<b>ГЛАВА 3. Способы повышения точности метода эллипсометрии</b>	<b>87</b>
§ 3.1. Однозначность прямой и обратной задачи эллипсометрии.....	88
3.1.1. Метод отображения плоскости параметров пленки на плоскость эллипсометрических углов .....	89
§ 3.2. Фундаментальные ограничения точности и свойства относительного коэффициента отражения.....	93
3.2.1. О нулях и полюсах мероморфных функций.....	93
3.2.2. Отображение в полярных координатах относительного коэффициента $\rho$ .....	95
3.2.3. Число решений ОЗЭ -число нулей функции $(\rho-\rho_0)$ .....	95
3.2.4. Зависимость числа решений от нормализованной толщины пленки	97
§ 3.3. Метод оценки неоднозначности при измерении параметров отражающих систем.....	99
3.3.1. Уравнение эллипсометрии в дифференциальной форме.....	101
3.3.2 Начальный набор решений.....	102
3.3.3. Примеры численного моделирования неоднозначности .....	104
<b>ГЛАВА 4. Методы эллипсометрии для измерения кинетических параметров окисления тонких пленок.....</b>	<b>108</b>
§ 4.1. Новый метод номограмм приращений для повышения точности при исследовании кинетики и состава оксида на сколотой поверхности GaAs (110).....	109

4.1.1. Методы исследования.....	110
4.1.2. Метод вспомогательных номограмм для наноразмерных пленок	110
4.1.3. Экспериментальные результаты измерений и их обсуждение..	112
4.1.4. Метод РФЭС: зависимость параметров оксида GaAs от условий окисления.....	119
§ 4.2. Точность измерения оптических констант CdTe и свойств естественного окисла теллурида кадмия .....	121
4.2.1. Способы измерения свойств естественного окисла на CdTe....	122
4.2.2. Методы исследования.....	124
4.2.3. Сравнение результатов эллипсометрии, ОЖЭ и РФЭ спектров	124
§ 4.3. Метод Друде и Метод вспомогательных номограмм для исследования свойств естественного окисла меди .....	131
4.3.1. Методика эксперимента и результаты.....	132
4.3.2. Точность метода Друде .....	133
4.3.3. Номограммный эллипсометрический метод измерения оптических свойств и состава окисла меди .....	135
§ 4.4. Сочетание нескольких методов эллипсометрических измерений термического окисления ванадия .....	141
4.4.1. Постановка задачи исследования .....	142
4.4.2. Выбор методов измерений для окислов переходного металла..	144
4.4.3. Точность измерений и «погрешность исследуемой системы»...	147
4.4.4. Метод сшивки двух задач по общему параметру: результаты эксперимента для многофазного окисла ванадия .....	149
4.4.5. Метод модуляционной эллипсометрии: механизм окисления	

ванадия и температурная зависимость.....	158
4.4.6. Метод динамических измерений для характеристики фазового перехода и содержания $VO_2$ в оксидной пленке.....	160
4.4.7. ОЖЭ спектроскопия как дополнительный метод.....	163
4.4.8. Спектральный метод измерения комплексного показателя преломления как функции температуры и времени окисления...	165
§ 4.5. Метод эллипсометрии для определения параметров блокирующего слоя диэлектрика в МНОП структурах .....	168
4.5.1. Модель исследуемой системы и проблемы точности.....	168
4.5.2. Выбор метода для определения свойств блокирующего слоя диэлектрика МНОП структур, полученного низкотемпературным окислением (метод масштабирования) .....	171
4.5.3. Метод эллипсометрии и спектроскопии энергетических потерь электронов (EELS) для исследования границы $Si_3N_4/SiO_2$ .....	176
4.5.3.1. Актуальность проблемы.....	177
4.5.3.2. Описание образцов для эллипсометрических измерений	178
4.5.3.3. Выбор метода эллипсометрических измерений и методика алгоритма решения для ОНО структур .....	178
4.5.3.4. Сравнение результатов методов эллипсометрии, ИКС (IRS), ОЖЭС, РФЭС(XPS) и ЭПЭС (EELS).....	182
<b>ГЛАВА 5. Методы моделирования отражения света от рельефных поверхностей диэлектриков, полупроводников и металлов....</b>	<b>190</b>
§ 5.1. Метод математического моделирования шероховатой поверхности эквивалентной пленкой .....	192
5.1.1. Анализ метода: оптические свойства эквивалентных	

пленок.....	194
5.1.2. Графо-аналитический метод определения параметров наноразмерных неровностей металлических поверхностей (метод эквивалентной пленки).....	203
5.1.3. Метод оценки наноразмерных шероховатостей МЛЭ пленок (Ge-Ge).....	208
5.1.4. Применимость метода эквивалентной пленки.....	210
§ 5.2. Имитационное моделирование шероховатой поверхности	
вытравленным рельефом случайной фазовой маски .....	211
5.2.1. Описание случайной фазовой маски (две модели ее профиля).....	212
5.2.2. Метод оценки условий отражения света в зеркальную компоненту от поверхности с трапециидальным рельефом...	215
5.2.3. Метод оценки угловой зависимости эллипсометрических углов при отражении поляризованного света от <b>трапециидальной</b> ячейки СФМ.....	218
5.2.3.1. Метод оценки интерференции при рассеянии света <u>тремя</u> гранями.....	219
5.2.3.2. Метод оценки интерференции при рассеянии света <u>двумя</u> гранями .....	222
5.2.3.3. Метод оценки условий интерференции в области больших углов падения $\varphi_0 > 2\alpha - \pi/2$ и при наличии ступеньки или треугольной царапины.....	224
5.2.3.4. Метод оценки влияния параметров ячейки трапециидального	

рельефа на <u>расчетные</u> зависимости $\Delta(\varphi_0)$ и $\Psi(\varphi_0)$ .....	225
5.2.4. Метод оценки угловой зависимости эллипсометрических параметров $\Psi$ и $\Delta$ поляризованного света, отраженного от элементарной ячейки СФМ с <b>цилиндрическими</b> гранями	230
5.2.4.1. Анализ условий влияния рассеянного света на точность измерений.....	231
5.2.4.2. Влияние параметров рельефа на расчетные зависимости $\Psi(\varphi_0)$ и $\Delta(\varphi_0)$ для меди с вытравленным рельефом с учетом <b>кривизны</b> граней.....	239
§ 5.3. Измерение поляризационных характеристик света, отраженного от поверхности с вытравленным рельефом .....	244
5.3.1. <b>Экспериментальные</b> результаты: зависимости от параметров рельефа поляризационных углов $\Psi(\varphi_0)$ и $\Delta(\varphi_0)$ .....	248
5.3.1.1. Сравнение поляризационных характеристик поверхности диэлектрика и металла с вытравленным рельефом СФМ 25×25 мкм.....	250
5.3.1.2. Сравнение поляризационных характеристик поверхности диэлектрика и металла с вытравленным рельефом СФМ 2.5×2.5 мкм.....	253
5.3.2. Поверхностная анизотропия рельефной поверхности.....	255
§ 5.4 Метод эллипсометрии для измерения аномального поглощения и отрицательного показателя преломления в наноструктурных системах.....	256
5.4.1. Описание нановискеров; их параметры и свойства.....	256
5.4.2. Интерпретация аномального кажущегося поглощения и	



отрицательного показателя преломления в области относительной прозрачности кремния.....	257
<b>ГЛАВА 6. Методы измерения и моделирования свойств тонких пленок в области энергий фотонов 1.5-4.75 эВ .....</b>	<b>261</b>
§ 6.1. Метод описания диэлектрической функции при интерпретации спектральных измерений.....	262
6.1.1. Метод Форохи и Блумера для описания спектрального вида ДФ кристаллических и аморфных материалов.....	263
6.1.2. Метод дисперсионной аппроксимации диэлектрической функции.....	266
6.1.3. Практика применения метода параметризации ДФ.....	268
6.1.4. Сочетание метода параметризации ДФ и метода эквивалентной пленки.....	273
§ 6.2. Метод спектральной эллипсометрии для измерений свойств неоднородной пленки оксида титана.....	274
6.2.1. Описание исследуемой структуры.....	274
6.2.2. Свойства окислов титана.....	275
6.2.3. Обоснование выбора методов измерений.....	276
6.2.4. Экспериментальные эллипсометрические спектры $\varepsilon(\lambda)$ .....	278
6.2.5. Два метода измерений пространственно неоднородных полиморфных пленок: метод эквивалентной пленки и метод параметризации ДФ.....	280
6.2.6. Результаты моделирования и обсуждение.....	282
6.2.7. Подтверждение фазового состава термически окисленных на воздухе пленок титана Рамановской спектроскопией...	285

§ 6.3. Комбинированный метод измерения свойств МЛЭ пленок GaAs с использованием областей прозрачности и поглощения.....	287
6.3.1. Обоснование выбора метода измерения и цель работы .....	288
6.3.2. Описание исследуемых структур.....	292
6.3.3. Метод измерения двух параметров структур в области прозрачности.....	293
6.3.4. Экспериментальные эллипсометрические спектры и результаты решений.....	294
§ 6.4. Корреляционные методы измерения оптических параметров МЛЭ пленок в зависимости от их морфологии, полярности и состава.....	299
6.4.1 Метод спектральной эллипсометрии для установления корреляции оптических свойств пленок AlN, выращенных молекулярно-лучевой эпитаксией, и морфологией их поверхности .....	299
6.4.1.1. Описание образцов.....	300
6.4.1.2. Методы параметризации для спектральных измерений пленок AlN .....	302
6.4.2. Зависимость края поглощения пленок $Al_xGa_{1-x}N$ от состава.....	305
6.4.2.1. Экспрессный метод определения состава слоев гетероструктур.....	306
6.4.2.2. Метод спектральной эллипсометрии для характеристики Ga/N терминированной поверхности $Al_xGaN$ .....	308
<b>Основные результаты и выводы .....</b>	<b>316</b>
<b>Заключение.....</b>	<b>320</b>
<b>Список литературы.....</b>	<b>327</b>

## Введение

Создание низкоразмерных структур для микро- и нанoeлектронных приборов требует комплексного подхода к анализу и контролю как свойств пленок металлов, диэлектриков и полупроводников, так и синтезируемых материалов, не существующих в природе. Среди аналитических методов исследования структуры и морфологии тонких пленок эллипсометрический метод благодаря неразрушающему воздействию занимает особое место, наряду с такими методами, как электронная, рентгеновская и туннельная микроскопия; дифракция электронов или рентгеновских лучей, электронная спектроскопия для химического анализа, электронная ОЖЕ спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

Бурное развитие метода эллипсометрии обеспечивает изучение многообразных свойств пленок для микро- и нано- электроники, . В большей части работ используется эллипсометрия на отражение, хотя есть работы по эллипсометрии на пропускание (по поляриметрии). Например, фирмы Rudolph Research Analytical, Shimadzu, Beckman, E-C Apparatus Corp., Optical Activity Limited и другие хорошо известны своими приборами для поляриметрии (рефрактометрами, поляриметрами, сахариметрами и т.д.). Кроме того, исследователи, традиционно занимающиеся эллипсометрией, для решения новых проблем используют эллипсометр-поляриметр, или как его называют, эллипсометр матрицы Мюллера [25-31]. Большая чувствительность поляризационных характеристик отраженного света к наличию неровностей или пленок на поверхности позволила использовать эллипсометрический метод, как для оценки качества поверхности, так и для определения параметров пленок (толщины пленки, дисперсии комплексной диэлектрической функции, а также анизотропии и профиля показателя преломления [32]). Традиционной в таких случаях стала ссылка на работу Арчера и Гобели [33], которые при исследовании хемосорбции на кремнии

эллипсометрическим методом измерили адсорбционные покрытия с точностью до 0.02 монослоя.

Задачи эллипсометрии делятся, прежде всего, на прямые и обратные.

**Прямая** задача - определение эллипсометрических характеристик отраженного электромагнитного излучения от поверхности, для которой известны высота, форма, плотность и закон распределения неровностей; наличие пленок и их свойства в измеряемом диапазоне. **Обратная** задача - это нахождение параметров исследуемой системы по измеренным поляризационным характеристикам отраженного сигнала. В любом случае, если измеряемая система не является полубесконечной средой, т.е. чистой поверхностью, то необходимо решить задачу ее описания, т.е. выбрать физическую и математическую модели и достаточное число параметров, однозначно ее описывающих. Решение ОЗЭ только в редких случаях удается получить аналитически, **численные методы минимизации некоторого функционала являются основным вычислительным инструментом решения ОЗЭ.** Процедура поиска решения сводится к вычислению основного уравнения эллипсометрии с достижением минимального несоответствия вычисленных и измеренных величин. **Точность** найденного решения ОЗЭ зависит не только от точности (ошибок) измерения, но и от выбранного алгоритма вычислений. С развитием эллипсометрии *in situ* и управления процессом роста слоя (составом и толщиной пленки) с использованием обратной связи проблема точности, а также скорости и способа вычислений стала еще более важной. Поэтому в данной работе основное внимание уделено **РАЗВИТИЮ МЕТОДА ЭЛЛИПСОМЕТРИИ: исследованию фундаментальных ограничений на точность метода; разработке новых принципов и методов измерений физических величин, основанных на современных достижениях в области нанотехнологий и позволяющих существенно увеличить точность и чувствительность метода; и разработке методов математической обработки**

**экспериментальных результатов с использованием моделирования физических явлений и процессов.**

**На защиту выносятся следующие научные положения**

1. Универсальный метод решения задач эллипсометрии (для оптически прозрачных и поглощающих сред) в виде пространственной кривой, одна из проекций которой на плоскости параметров является логарифмической спиралью с переменным коэффициентом роста, что позволяет определить адекватность выбранной модели, оптические константы и толщины слоев.
2. Увеличение точности метода эллипсометрии для восстановления параметров измеряемых систем путем оптимизации информативности эллипсометрических измерений, способов минимизации функционала (выбора формы функции ошибок, выбора шага итераций и момента останова) и способа формирования симплекса (при статистической обработке результатов решения).
3. Метод оценки единственности решения или определения числа (семейства) решений задач эллипсометрии в заданной области параметров пленки при фиксированной и известной нормализованной толщине пленки ( $d/\lambda$ ). Метод предсказывает, что число решений определяется числом нулей и полюсов мероморфной функции, полученной из основного уравнения эллипсометрии.
4. Метод специальных номограмм для определения параметров наноразмерных пленок оксидов на полупроводниках [GaAs(110), CdTe(111)], диэлектриках ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) и металлах (Cu, V, Ti). Установление причин, влияющих на работу прибора, при образовании окислов. Объяснение зависимости толщины и состава оксидов от условий окисления, подтвержденное независимыми методами анализа поверхности.

5. Графоаналитический метод построения номограмм для восстановления двух независимых параметров (толщины  $d_e$  и коэффициента заполнения  $q$ ) из четырех ( $n_e$ ,  $k_e$ ,  $d_e$ ,  $q$ ), полностью описывающих гетерогенную пленку диэлектриков, полупроводников и металлов.
6. Метод имитационного моделирования поверхности с вытравленным нерегулярным рельефом, позволяющий объяснить ограничения на **точность измерения** оптических констант. Метод анализа основных общих закономерностей (наличие экстремумов в зависимостях  $\Psi(\varphi_0)$  и  $\Delta(\varphi_0)$ , обусловленных интерференцией отраженного и рассеянного света) и существенных отличий (в магнитуде и ширине экстремумов и их количестве) для поляризации света, отраженного от модельной поверхности **диэлектриков и металлов**.
7. Неразрушающий бесконтактный высокочувствительный метод диагностики, разработанный на базе двух методов: метода параметризации диэлектрической функции (на основе зонной теории твердого тела) и метода эквивалентной пленки (на основе принципа аддитивности) для определения параметров наноразмерных пленок high-k dielectric и пленок в гетероструктурах, содержащих сверхрешетку, полученных молекулярно-лучевой эпитаксией для изготовления транзисторов гигагерцового диапазона.

## ГЛАВА 1. МЕТОД ЭЛЛИПСОМЕТРИИ И НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ОТРАЖАЮЩЕЙ СИСТЕМЫ

Первая глава посвящена развитию метода эллипсометрии, т.к. в ней рассмотрены суть метода, формализм метода, **фундаментальные ограничения на точность** измерений и методы математической обработки экспериментальных результатов при нахождении искомых параметров, т.е. рассмотрены случаи, когда возможно аналитическое решение, и исследованы фундаментальные причины ограничения точности, однозначности (единственности) и независимости решения задач эллипсометрии численными методами. В этой главе предложен новый способ обработки экспериментальных данных для известного МЕТОДА, позволяющий **впервые решить задачу в общем виде** (для поглощающих и непоглощающих сред). Простота измерений и доступность оборудования (эллипсометра ЛЭФ-3М, работающего на одной длине волны  $\lambda=0.63$  мкм) в данном случае очень важны для практики. Показано улучшение точности предложенными новыми методами решения и моделированием процессов отражения.

### §1.1. Суть метода эллипсометрии и способы математического описания взаимодействия поляризованного света с веществом

Эллипсометрия базируется на известных коэффициентах Френеля, и любая задача начинается с рассмотрения **основного уравнения (1) эллипсометрии на отражение:**

$$\rho \equiv tg\Psi e^{i\Delta} = R_p/R_s, \quad (1)$$

$$R_p = \frac{N_2 \cos \varphi_1 - N_1 \cos \varphi_2}{N_2 \cos \varphi_1 + N_1 \cos \varphi_2} = \frac{tg(\varphi_1 - \varphi_2)}{tg(\varphi_1 + \varphi_2)}, \quad R_s = \frac{N_1 \cos \varphi_1 - N_2 \cos \varphi_2}{N_1 \cos \varphi_1 + N_2 \cos \varphi_2} = \frac{\sin(\varphi_1 - \varphi_2)}{tg(\varphi_1 + \varphi_2)}, \quad (2)$$

где  $\rho$ - относительный коэффициент отражения, а  $R_p$  и  $R_s$  –коэффициенты Френеля для отражения на границе двух сред с комплексными показателями  $N_1$  и  $N_2$  для угла падения света  $\varphi_1$  и угла преломления  $\varphi_2$  (тоже в общем случае комплексным).

## 1. Обобщенные коэффициенты Френеля

Если на границе двух сред имеется один плоскопараллельный слой, отличающийся по оптическим характеристикам от окружающих его сред, то отражение от этой системы выражается **обобщенными коэффициентами Френеля  $R_p$  и  $R_s$** :

$$R_p = \frac{r_{12p} + r_{23p}e^{-2i\delta}}{1 + r_{12p}r_{23p}e^{-2i\delta}}, \quad R_s = \frac{r_{12s} + r_{23s}e^{-2i\delta}}{1 + r_{12s}r_{23s}e^{-2i\delta}}, \quad \delta = \frac{2\pi}{\lambda}d_2N_2 \cos \varphi_2, \quad (3)$$

где  $\delta$ - комплексная оптическая разность хода в слое или комплексная фазовая толщина слоя;  $r_{12p}$ ,  $r_{23p}$ ,  $r_{12s}$ ,  $r_{23s}$  – коэффициенты Френеля на границах раздела двух сред. В случае, когда на границе имеются два плоскопараллельных изотропных слоя, обобщенные коэффициенты Френеля принимают более громоздкий вид:

$$\begin{cases} R_p = \frac{r_{12p} + r_{23p}e^{-2i\delta_1} + r_{12p}r_{23p}r_{34p}e^{-2i\delta_2} + r_{34p}e^{-2i(\delta_1+\delta_2)}}{1 + r_{12p}r_{23p}e^{-2i\delta_1} + r_{23p}r_{34p}e^{-2i\delta_2} + r_{12p}r_{34p}e^{-2i(\delta_1+\delta_2)}}, & \delta_1 = \frac{2\pi}{\lambda}d_2N_2 \cos \varphi_2, \\ R_s = \frac{r_{12s} + r_{23s}e^{-2i\delta_1} + r_{12s}r_{23s}r_{34s}e^{-2i\delta_2} + r_{34s}e^{-2i(\delta_1+\delta_2)}}{1 + r_{12s}r_{23s}e^{-2i\delta_1} + r_{23s}r_{34s}e^{-2i\delta_2} + r_{12s}r_{34s}e^{-2i(\delta_1+\delta_2)}}, & \delta_2 = \frac{2\pi}{\lambda}d_3N_3 \cos \varphi_3. \end{cases} \quad (4)$$

Для многослойных покрытий, содержащих  $m$  слоев, используются рекуррентные соотношения, когда каждый следующий слой выражается через предыдущий и **обобщенные коэффициенты Френеля  $R_{p(m+1)}$  и  $R_{s(m+1)}$**  приобретают унифицированный вид [17, 19, 34, 35]:

$$R_{m+1} = \frac{r_{m+1} + r_m e^{-i\beta_m d_m}}{1 + r_{m+1} r_m e^{-i\beta_m d_m}}, \quad \text{где} \quad \beta_m = \frac{4\pi}{\lambda} N_m \cos \varphi_m, \quad (5)$$

$$r_m = \frac{(g_m - g_{m-1})M_m e^{i\beta_m d_m} + (g_m + g_{m-1})z_m e^{-i\beta_m d_m}}{(g_m + g_{m-1})M_m e^{i\beta_m d_m} + (g_m - g_{m-1})z_m e^{-i\beta_m d_m}} = \frac{z_m}{M_m}, \quad (6)$$

$$g_m = \begin{cases} N_m \cos \varphi_m, & \text{для } s\text{-поляризации,} \\ \frac{\cos \varphi_m}{N_m}, & \text{для } p\text{-поляризации.} \end{cases}$$

## 2. Метод Скэндонна и Баллерини и метод Абелеса



С развитием средств вычислительной техники для описания многослойных отражающих систем широко используются матричные методы [17, 18, 19, 36], которые существенно упрощают технологию вычислений. Наиболее известны два метода: а) метод Скэндонна и Баллерини [37] и б) метод Абелеса [38, 39]. Из рекуррентных формул, учитывая, что в каждой точке системы электрический вектор равен сумме двух компонентов: проходящего и отраженного векторов и тангенциальные составляющие суммарных векторов равны, были введены матрицы  $M_j$ , устанавливающие связь между падающими и выходящими из системы векторами поля.

$$M_{\text{СкБал}} = \begin{vmatrix} \frac{\exp(j\Phi_j)}{g_{j-1}} & \frac{f_{j-1} \exp(-j\Phi_j)}{g_{j-1}} \\ \frac{f_{j-1} \exp(-j\Phi_j)}{g_{j-1}} & \frac{\exp(j\Phi_j)}{g_{j-1}} \end{vmatrix}, \quad M_{\text{Абелес}} = \begin{vmatrix} \cos \Phi_j & \frac{i \sin \Phi_j}{N_j} \\ iN_j \sin \Phi_j & \cos \Phi_j \end{vmatrix}, \quad (7)$$

$$\Phi_j = \frac{2\pi N_j d_j}{\lambda}, \quad f_{j-1} = \frac{N_{j-1} - N_j}{N_{j-1} + N_j}, \quad g_{j-1} = \frac{2N_{j-1}}{N_{j-1} + N_j}.$$

Преимущество метода Абелеса (7) состоит в том, что  $M_j$  зависит от характеристик самого слоя, а матрица Скэндонна и Баллерини (7) зависит еще и от характеристик предыдущего слоя.

### 3. Метод матрицы Джонса и матрицы Мюллера

В эллипсометрии для характеристики изменения состояния поляризации волны, прошедшей через слой или систему  $n$  слоев, Джонсом введена матрица  $M$ , которая носит его имя [40]:

$$\begin{vmatrix} E_x \\ E_y \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} \begin{vmatrix} E_{x0} \\ E_{y0} \end{vmatrix}, \quad M = \begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix}, \quad M_{\text{обобщенная}} = M_n M_{n-1} M_{n-2} M_{n-3} \dots M_1. \quad (8)$$

**Матрица Джонса** пригодна для описания полностью поляризованного света и ее вид определен для всех основных элементов эллипсометра: поляризатора, анализатора, компенсатора (четвертьволновой пластинки). Для

образца матрица Джонса неизвестна и ее определение является смыслом обратной задачи эллипсометрии (ОЗЭ).

Полностью или частично поляризованный свет можно описать с помощью 4-вектора Стокса  $S$ , имеющего компоненты:  $S_0, S_1, S_2, S_3$ , и определяемого в Декартовых координатах для электромагнитной волны с компонентами  $E_x e^{i\delta x}$  и  $E_y e^{i\delta y}$ , следующим образом [21]:

$$S = \begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix}, \quad \begin{aligned} S_0 &= \langle E_x^2 \rangle + \langle E_y^2 \rangle = I_0, & S_1 &= \langle E_x^2 \rangle - \langle E_y^2 \rangle = I_x - I_y, \\ S_2 &= 2 \langle E_x E_y \rangle \cos(\delta_x - \delta_y) = I_{\pi/4} - I_{-\pi/4}, & S_3 &= 2 \langle E_x E_y \rangle \sin(\delta_x - \delta_y) = I_r - I_l, \end{aligned} \quad \begin{aligned} S_0^2 &= S_1^2 + S_2^2 + S_3^2, \\ P &= \sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2} / S_0, \\ \xi &= \frac{1}{2} \arcsin S_3 / \sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}, \\ \theta &= \frac{1}{2} \arctg \frac{S_2}{S_1}, \end{aligned} \quad (9)$$

где  $I$  – интенсивности световой волны,  $P$  - степень поляризации,  $\xi$  и  $\theta$  – эллиптичность и азимут поляризованного света. Таким образом, используя параметры Стокса, изменение состояния поляризации в случае, как полностью, так и частично поляризованной падающей волны можно описать **4×4 матрицей Мюллера** [41, 42]. Кроме того, с помощью 4×4 матрицы Мюллера можно определить степень деполяризации света. Если перейти к нормированному вектору Стокса  $s$ , то любой поляризующий элемент изменит состояние поляризации, которое описывается новым вектором Стокса  $s'$ , преобразованным умножением на матрицу Мюллера, состоящей из 16 элементов. Изменение вектора Стокса, обусловленное воздействием всех элементов системы, описывается обобщенной **матрицей Мюллера**:

$$s = \begin{bmatrix} 1 \\ S_1/S_0 \\ S_2/S_0 \\ S_3/S_0 \end{bmatrix}, \quad s' = sM, \quad M = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{44} \end{bmatrix} \quad s'_n = sM_{\text{обобщенная}}, \quad (10)$$

для отыскания  $a_{ik}$  элементов каждой матрицы необходимо решить 16 линейных уравнений, если известно воздействие каждого устройства оптической системы.

#### 4. Метод четырехполюсника

(Амплитудная и фазовая передаточные функции (ATF и PhTF) отражающей системы)

Прибор для измерения состояния поляризации, называемый эллипсометром, схематично изображен на Рис. 1а, где исследуемая оптическая система, чей нормализованный вектор Джонса измерен, представлена «черным ящиком  $S$ » с передаточной функцией для комплексной амплитуды волны (CATF-Complex Transfer Function) при прохождении через оптическую систему. CATF можно разложить на две действительные: амплитудную и фазовую передаточные функции (ATF-Amplitude Transfer Function и PhTF-Phase Transfer Function). Схема сбора и обработки данных эллипсометра с фазовой модуляцией сигнала представлена на Рис. 1б [43]. На вход поляризатора падает свет с круговой поляризацией (или циркулярно поляризованный), чтобы интенсивность прошедшего света не зависела от азимута собственной плоскости поляризатора. Интенсивность света на выходе эллипсометра зависит от азимутов элементов  $P$ ,  $C$ ,  $A$  и свойств исследуемой отражающей системы. В нуль-эллипсометрах задается комбинация азимутов  $P$  и  $C$ , чтобы получить такую эллиптическую поляризацию света, которая дает линейно поляризованный свет при отражении от  $S$ , и тогда может быть найден ортогональный азимут гашения анализатора. Следовательно, интенсивность на выходе нуль-эллипсометра равна нулю (в идеальном случае) или близка к нулю (для большинства измеряемых отражающих систем).

В ненулевых (фотометрических) эллипсометрических методах измерения интенсивность светового пучка на выходе эллипсометра определяется при нескольких комбинациях азимутов оптических элементов  $P$ ,  $C$ ,  $A$ .

$$\begin{aligned}
I(\lambda, t) &= I[I_0 + I_s \sin \delta(t) + I_c \cos \delta(t)], \\
\begin{cases} I_0 = 1 - 2 \cos 2\Psi \cos 2A + \cos 2(P - M) \cos 2M (\cos 2A - \cos 2\Psi) + \\ \quad + \sin 2A \cos \Delta \cos 2(P - M) \sin 2\Psi \sin 2M, \\ I_s = \sin 2(P - M) \sin 2A \sin 2\Psi \sin \Delta, \\ I_c = \sin 2(P - M) [\sin 2M (\cos 2\Psi - \cos 2A) + \sin 2A \cos 2M \sin 2\Psi \cos \Delta]. \end{cases} & \quad (11a) \\
\begin{cases} \sin \delta(t) = 2J_1(A) \sin \omega t + 2J_3(A) \sin 3\omega t + \dots, \\ \cos \delta(t) = J_0(A) + 2J_2(A) \cos 2\omega t + 2J_4(A) \cos 4\omega t + \dots \end{cases} & \quad , \delta(t) \square A \sin \omega t,
\end{aligned}$$

$\delta(t)$ -фазовый сдвиг, вносимый пьезоэлектрическим модулятором, а  $J_n(A)$ -функции Бесселя  $n$ -порядка от  $A$ . Из уравнений приведенных выше видно, что уравнения для интенсивности на выходе эллипсометра сильно упрощаются, если  $I_0=1$ ,  $(P-M)=45^\circ$ ,  $A=45^\circ$  и  $M=45^\circ$  (или  $0^\circ$ ).

$$\begin{cases} I_0 = 1, M = 0^\circ, \\ I_s = \sin 2\Psi \sin \Delta, \\ I_c = \sin 2\Psi \cos \Delta. \end{cases} \quad \begin{cases} I_0 = 1, M = 45^\circ, \\ I_s = \sin 2\Psi \sin \Delta, \\ I_c = \cos 2\Psi. \end{cases} \quad (11б)$$

Уравнения (11а-11б) определяют амплитудную и фазовую передаточные функции (ATF и PhTF) измеряемой системы. Ненулевые методы широко используются при автоматизации измерений и мониторинге (с обратной связью) процессов изготовления стратифицированных структур для современных приборов и устройств.

## §1.2. Классификация эллипсометрических измерений

Поскольку основное уравнение эллипсометрии устанавливает связь обобщенных коэффициентов Френеля с параметрами системы, то эллипсометрические углы  $\Psi$  и  $\Delta$  являются функциями многих параметров, определяющими интенсивность и поляризацию отраженного света исследуемой системы (1а), такими как длина волны света  $\lambda$ , монохроматичность излучения  $\delta\lambda$ , угол падения света  $\varphi_0$ , температура  $T^\circ\text{C}$ , давление  $P$ , напряженность электрического  $E$  или магнитного  $H$  поля, количество слоев и их толщины  $d_i$ , дисперсия показателя преломления  $n_i(\lambda)$  и

коэффициента поглощения  $k_i(\lambda)$  каждого из слоев, а также наличие неоднородности состава пленок по глубине, т.е. наличие профиля комплексного показателя преломления  $n_i(d)$ ,  $k_i(d)$ .

$$\begin{cases} \Psi = \arctg |\rho| = f_{\Psi} [n_0, \lambda, \delta\lambda, \varphi_0, n_i(\lambda, d), k_i(\lambda, d), d_i, E, H, T^{\circ}C, P], \\ \Delta = \arg \rho = f_{\Delta} [n_0, \lambda, \delta\lambda, \varphi_0, n_i(\lambda, d), k_i(\lambda, d), d_i, E, H, T^{\circ}C, P], \end{cases} \quad (1a)$$

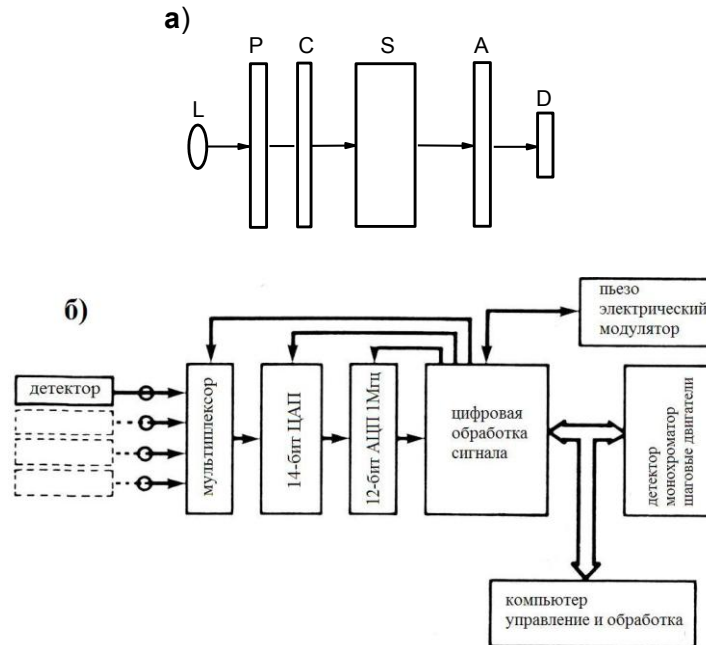


Рис. 1. а) Схема PCSA эллипсометра [поляризатор(P)-компенсатор(C)-исследуемый образец(S)-анализатор(A)]. Азимуты осей поляризатора, компенсатора (четвертьволновой пластинки) и анализатора измерены относительно плоскости падения света и известны. L –источник монохроматического излучения и D-фотоприемник [18]; б) Схема сбора и обработки данных автоматического спектрального эллипсометра с фазовой модуляцией сигнала [43].

Варьирование вышеперечисленных параметров определяет тип измерений, например, измерения с варьированием угла падения  $\varphi_0$  называются многоугловыми (или **MAI –Multiple-Angle-of-Incidence** эллипсометрией), измерения с варьированием длины волны света  $\lambda$

называются одноволновыми или спектральными (**одноволновой** или **спектральной** эллипсометрией). Измерения с варьированием температуры  $T^{\circ}C$ , давления  $P$ , напряженности электрического  $E$  или магнитного  $H$  полей называются модуляционными (или **модуляционной** эллипсометрией). Измерения с варьированием показателя преломления окружающей среды  $n_0$  называются иммерсионными (или **иммерсионной** эллипсометрией).

В последние два десятилетия эллипсометрия интенсивно используется для изучения разнообразных наноразмерных объектов не только в микроэлектронике, но и в биологии и в медицине. Для этих целей были созданы специальные эллипсометры, позволяющие **визуализировать** отраженную картинку в поляризованном свете. Такие измерения получили название **отображающей** эллипсометрии (**imaging ellipsometry**). Первые работы появились еще в 70-е годы {см., например, §6.6 в книге Аззама и Башары [18], где дано более десятка ссылок на оригинальные статьи, или §6.6 в книге Горшкова М.М. [19]}. В настоящее время, очень много работ, посвященных отображающей эллипсометрии для а) изучения процессов адсорбции антигенов-антител, б) исследования взаимодействия протеинов с лекарственными препаратами, в) изучения анизотропии биологических мембран и механизма межклеточного взаимодействия, г) изучения процессов роста бактериальных колоний и д) для разработки новых конструкций приборов для таких исследований,. К ним привлечены ведущие специалисты в области эллипсометрии. На Рис. 1в из работы Meng Y.H., Chen Y.Y., Qi C., Liu L., Jin G. показан пример эллипсометра PCSA конфигурации с визуализацией изображения образца и измерением поляризационных углов  $\Psi(x,y,\lambda)$  и  $\Delta(x,y,\lambda)$  с латеральным разрешением несколько пикселей. На Рис. 1г из этой же работы приведено распределение измеренных эллипсометрических параметров  $\Psi$  и  $\Delta$  **нано размерной ступеньки  $SiO_2/Si$** .

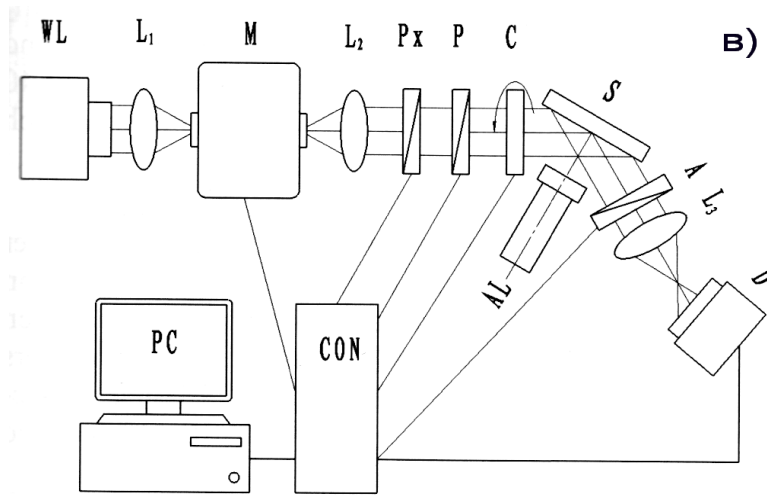


Рис. 1в. Схематическая диаграмма **спектрального отображающего** автоматического эллипсометра PCSA конфигурации (ISE- Imaging Spectroscopic Ellipsometer). Обозначения: WL- Хе-лампа;  $L_1$  и  $L_2$  – коллимирующие линзы; М- монохроматор;  $P_x$ -добавочный поляризатор; Р- поляризатор, С-компенсатор, S-образец, А-анализатор;  $L_3$  –изображающая линза; D- CCD камера; PC- компьютер, CON- контроллер.

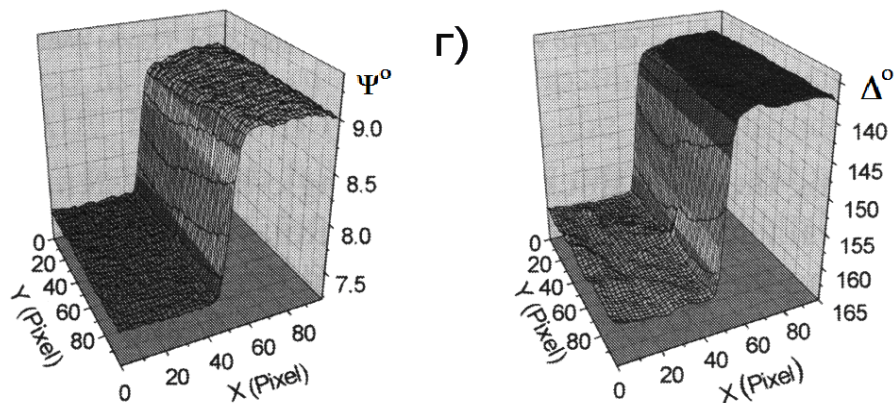


Рис. 1г. Пространственное распределение эллипсометрических углов  $\Psi(x,y)$  и  $\Delta(x,y)$  для **наноразмерной** ступеньки  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  на длине волны  $\lambda=490$  нм.

### §1.3. Способы измерения двух параметров отражающей системы

Основное уравнение эллипсометрии (1) в общем случае для многослойной отражающей системы содержит обобщенные коэффициенты

Френеля (5)-(6), выраженные через показательные и тригонометрические функции характеристик этой системы, и является трансцендентным. Аналитическое решение такого уравнения возможно только в частных случаях [44]: а) для отражающей системы «среда-подложка», если известен показатель преломления среды, и б) для отражающей системы «среда-пленка-подложка», если не известна только толщина пленки  $d_1$ .

### 1.3.1 Метод аналитического определения комплексного показателя преломления чистой подложки

Случай «а». Измерения на одном угле падения определяют пару эллипсометрических углов  $\Psi$  и  $\Delta$ , которые характеризуют изменение амплитуды и фазы относительного коэффициента  $\rho$ . Если в уравнение (1) подставить значения коэффициентов Френеля  $R_p$  и  $R_s$  (2) и использовать закон Снеллиуса:

$$N_1 \sin \varphi_1 = N_2 \sin \varphi_2, \quad (12)$$

то найдем аналитическое решение уравнения (1) для комплексного показателя преломления подложки  $N_2 = n_2 + ik_2$ :

$$N_2 = N_1 \operatorname{tg} \varphi_1 \left[ 1 - \frac{4\rho \sin^2 \varphi_1}{(1+\rho)^2} \right]^{1/2} \quad \text{или} \quad N_2 = N_1 \sin \varphi_1 \left[ 1 + \frac{(1-\rho)^2}{(1+\rho)^2} \operatorname{tg}^2 \varphi_1 \right]^{1/2}. \quad (13)$$

### 1.3.2. Метод аналитического определения свойств прозрачной пленки на известной подложке

Случай «б». Единственную неизвестную величину – толщину пленки  $d_2$  можно определить из уравнения (1), если уравнения (3) переписать в виде [45, 46, 47]:

$$R_p = \frac{a + bX}{1 + abX}, \quad R_s = \frac{c + dX}{1 + cdX}, \quad X = e^{-2i\delta}, \quad a = r_{12p}, \quad b = r_{23p}, \quad c = r_{12s}, \quad d = r_{23s}, \quad (14)$$

тогда уравнение (1) принимает вид:

$$\rho \equiv \operatorname{tg} \Psi e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s} = \frac{(a + bX)(1 + cdX)}{(1 + abX)(c + dX)} \quad \text{или} \quad \rho = \frac{A + BX + CX^2}{D + EX + FX^2}, \quad (15)$$



$$X = \exp\left(-i \frac{4\pi}{\lambda} d_2 N_2 \cos \varphi_2\right) = \exp\left(-i \frac{4\pi d_2}{\lambda} \sqrt{N_2^2 - N_1^2 \sin^2 \varphi_1}\right) = \exp\left(-i \frac{2\pi d_2}{D_0}\right), \quad (16)$$

$$D_0 = \lambda/2 \sqrt{N_2^2 - N_1^2 \sin^2 \varphi_1}. \quad (17)$$

Решая уравнение (15) относительно  $X$ , находим корни квадратного уравнения  $X_1$  и  $X_2$ , а далее из (16) находим значение толщины пленки  $d_2$  с точностью до периода  $D_0$ . В соответствии с выражением (17)  $D_0$  – действительное число, если пленка прозрачна.

$$d_2 = i \frac{\lambda \ln X_{1,2}}{4\pi \sqrt{N_2^2 - N_1^2 \sin^2 \varphi_1}} = i \frac{D_0 \ln X_{1,2}}{2\pi}, \quad (16a)$$

#### §1.4. Способы измерения трех параметров отражающей системы

Развитие молекулярно- лучевой эпитаксии как новой технологии для создания полупроводниковых приборов требует развития методик, в том числе и эллипсометрических, однозначного определения как состава и структурных свойств, так и толщины эпитаксиальных пленок. Как правило, эти пленки сильно поглощают в видимом диапазоне и описываются тремя параметрами:  $n_1$  — показателем преломления,  $k_1$  — коэффициентом поглощения и толщиной  $d_1$ .

Цель данного параграфа описать разработанный **метод точного** решения основного уравнения эллипсометрии для системы «поглощающая пленка—поглощающая подложка» в трехмерном пространстве  $n_1 — k_1 — d_1$ .

Пусть в исследуемой системе известны только параметры подложки, тогда основное уравнение эллипсометрии, представленное уравнением (15), как предложено ранее в [18, 45, 46], содержит коэффициенты  $A, B, C, D, E, F$ , зависящие только от оптических констант пленки и подложки (14), и параметр  $X$  (14, 16), зависящий от трех неизвестных параметров пленки  $n_1, k_1, d_1$ . Поскольку теперь  $X$  – комплексная величина, то разделим ее на реальную

и мнимую части, где  $\gamma$  и  $\beta$  составляющие комплексной фазовой толщины пленки зависят от угла падения света  $\varphi_1$  и  $n_2$  и  $k_2$ :

$$X = \exp\left[-\frac{4\pi d_1}{\lambda}(\gamma + i\beta)\right], \quad (18)$$

Решая уравнение (15) относительно  $X$ , получим два комплексных значения корня  $X_1$  и  $X_2$ :

$$X_{1,2} = \frac{-(B - \rho E) \pm \sqrt{(B - \rho E)^2 - 4(C - \rho F)(A - \rho D)}}{2(C - \rho F)} = |X_{1,2}| e^{i\theta_{1,2}}, \quad (19)$$

После деления комплексного уравнения (18) на два действительных и после исключения общего множителя  $4\pi d_1/\lambda$  получим, что действительные и мнимые части  $X_1$  и  $X_2$  удовлетворяют уравнению **логарифмической спирали** [48]:

$$-\frac{1}{\gamma} \ln |X_{1,2}| = \frac{1}{\beta} \theta_{1,2}, \quad (20)$$

Знак минус в левой части уравнения (20) указывает, что оно действительно только для  $0 < |X_{1,2}| < 1$ ,

(21)

поскольку  $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $\theta_{1,2}$  — величины положительные по определению. Как видно из (18),  $|X_{1,2}| \rightarrow 0$  при  $d_1 \rightarrow \infty$ , тогда как  $|X_{1,2}| \rightarrow 1$  при  $d_1 \rightarrow 0$ , либо при  $\gamma \rightarrow 0$ . Кроме того, из (19) следует, что если  $C - \rho F = 0$ , то  $X$  может принимать очень большие значения, и, если  $A - \rho D = 0$ , то один из корней  $X$  может устремляться к нулю. Два последних условия при использовании (12) для трехфазной среды выполняются, если

$$N_1 = n_1 - ik_1 = \pm \frac{\rho - 1}{\rho + 1} \frac{N_2 \sin \varphi_0}{\sqrt{N_2^2 - \sin^2 \varphi_0}}, \quad (22)$$

где  $N_2$  и  $\varphi_0$  — показатель преломления подложки и угол падения света, соответственно; показатель преломления окружающей среды  $N_0 = 1$ .

Каждая из частей уравнения (20) тождественно равна  $4\pi d_1/\lambda$ , поэтому **уравнение логарифмической спирали** (20) является решением основного

уравнения эллипсометрии (15) для любого произвольного значения толщины  $d_I$ , **кроме**  $d_I = 0$ . Таким образом, для поглощающей пленки экспериментально измеренной паре значений эллипсометрических углов  $\Psi$  и  $\Delta$  при решении обратной задачи эллипсометрии соответствует множество решений удовлетворяющих уравнению (20), которое является логарифмической спиралью на плоскости  $\text{Im } X - \text{Re } X$ . Величины, входящие в уравнение (20), не зависят от толщины  $d_I$ , поэтому его можно построить на плоскости  $n_I - k_I$ , получив при этом одну из проекций общего решения в виде искаженной (деформированной) логарифмической спирали, благодаря нелинейности преобразования  $X \rightarrow N_I = n_I - ik_I$ .

Следовательно, для любого произвольного  $d_I > 0$  существуют такие  $n_I$  и  $k_I$  пленки, для которых выполняются уравнения (15) —(20). Однако, не справедливо обратное утверждение. Более того, на плоскости  $n_I - k_I$  существуют области, где не выполняется неравенство (21), а следовательно, нет решений для уравнения (15).

Интересно рассмотреть предельный случай, когда  $|X_{1,2}|=1$  и **уравнение логарифмической спирали** (20) распадается на два: уравнение окружности [48]:

$$(\text{Im } X_{1,2})^2 + (\text{Re } X_{1,2})^2 = 1, \quad (23)$$

две точки которой  $X_1$  и  $X_2$  являются решением уравнения (15), и уравнение (24):

$$4\pi d_{1,2}/\lambda = \theta_{1,2}/\beta. \quad (24)$$

Из уравнений (18) и (23) следует, что  $|X_{1,2}|=1$  только для  $\gamma=0$ , т.е. для **прозрачной**, непоглощающей пленки. Уравнение (23) не зависит от  $d_I$ , так же как и уравнение (20), но в отличие от (20), оно не зависит и от  $k_I$ ; единственной неизвестной величиной в нем является показатель преломления

пленки  $n_1$ . Толщина прозрачной пленки определится из (24). Причем  $X$ , согласно уравнениям (18) и (24), есть периодическая функция толщины  $d_1$ :

$$\begin{cases} X(\theta_{1,2}) = X(\theta_{1,2} + m\pi), m = 0, 1, 2, 3, \dots, \\ X(d_{1,2}) = X(d_{1,2} + mD_0), D_0 = \frac{\lambda}{2} \sqrt{N_2^2 - \sin^2 \varphi_0}, \quad N_1 = 1. \end{cases} \quad (25)$$

Таким образом, для **прозрачной пленки получаем набор дискретных решений**, но не в пространстве  $n_1 - k_1 - d_1$ , а на плоскости  $n_1 - d_1$ .

Полученные выводы можно проиллюстрировать с помощью графических представлений решения уравнения (15) на плоскости  $\Psi - \Delta$ . Каждая точка решения для прозрачной пленки, как следует из (23) — (25), соответствует пересечению двух линий: линии равной толщины и линии равного показателя преломления. Для поглощающей пленки таких пересечений будет множество (по одному для произвольного фиксированного  $k_1$ ). Итак, при малых значениях коэффициента поглощения пленки  $k_1$ , параметр  $\gamma \rightarrow 0$ , а  $|X_{1,2}| \rightarrow 1$  и решения уравнения (14) необходимо искать в окрестности решений, полученных из (23)-(25), где  $d_{1,2} \gg 0$ .

Рассмотрим другой предельный случай:  $|X_{1,2}| \rightarrow 1$  при малых толщинах  $d_1$ . Решения уравнения (15) для малых толщин  $d_1$  на плоскости  $n_1 - k_1$  соответствуют большим значениям  $n_1$  и  $k_1$  ( $n_1 \gg 1$ ,  $k_1 \gg 1$ ). Это очевидно, так как для малых толщин  $d_1$ , где справедливо линейное приближение и уравнение Друде [49, 50], изменение  $\delta\Delta$  эллипсометрического угла  $\Delta$  за счет присутствия пленки равно:  $\delta\Delta = -C_\Delta d_1 \sim N_1^2 d_1$ , Поскольку в эксперименте  $\delta\Delta = \text{const}$ , то

$$d_1 \sim N_1^{-2}, \text{ или } N_1^2 \sim 1/d_1. \quad (26)$$

Для иллюстрации соотношения (26) на Рис. 2 изображены расчетные зависимости  $n_1(d_1)$  и  $k_1(d_1)$  для двух рассмотренных выше случаев. Кривые I получены в окрестности решений для  $k_1 = 0$ , кривые II получены для  $k_1 > 0$  из уравнений (15) — (21) при параметрах системы, указанных на Рис. 3. Как

видно из Рис. 2, кривые *I* и *II* не имеют общих решений, т.е. принадлежат двум изолированным областям. Необходим дополнительный анализ решений в области слабого поглощения, поскольку в левой части уравнения (20) возникает неопределенность при делении двух малых величин. Помня о существовании такой области решений, не будем пока ее рассматривать. Следует еще раз заметить, что не может быть решения обратной задачи для толщины  $d_1 = 0$ , поскольку экспериментальные значения углов  $\Psi$  и  $\Delta$  не равны значениям  $\tilde{\Psi}$  и  $\tilde{\Delta}$ , полученными при отражении от поверхности подложки в отсутствие пленки. Решения уравнения (15) для больших толщин  $d_1$  соответствуют значениям оптических констант, близким к эффективным, вычисленным из предположения, что экспериментальные эллипсометрические углы  $\Psi$  и  $\Delta$  получены при отражении света от полубесконечной среды:

$$d_1 \rightarrow \infty \Leftrightarrow n_1 \rightarrow n_{y\phi}, \quad k_1 \rightarrow k_{y\phi}. \quad (27)$$

На Рис. 3 показаны все три проекции:  $n_1(k_1)$ ,  $n_1(d_1)$ ,  $k_1(d_1)$  и полное решение  $d_1(n_1, k_1)$ . Обе проекции  $n_1(d_1)$  и  $k_1(d_1)$  имеют одинаковый характер: при возрастании  $d_1$  значения показателя преломления и коэффициента поглощения от очень больших значений уменьшается до  $n_{\min}$  и  $k_{\min}$ , а затем колеблются вокруг значений  $n_{\phi}$  и  $k_{\phi}$ , соответственно, асимптотически приближаясь к ним. Точки экстремумов на кривых  $n_1(d_1)$  и  $k_1(d_1)$  не совпадают.

На Рис. 3 приведено решение обратной задачи эллипсометрии для экспериментально исследованной системы со следующими параметрами:  $\varphi_0 = 73^\circ$ ,  $\Psi = 14^\circ 18'$ ,  $\Delta = 119^\circ 56'$ ,  $N_2 = 3.029 - i 0.261$ ,  $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ ,  $n_{\phi} = 3.711$ ,  $k_{\phi} = 1.657$ .

Таким образом, в обратной задаче эллипсометрии для системы «поглощающая пленка—поглощающая подложка» для пары эллипсометрических углов  $\Psi$  и  $\Delta$  точным решением уравнения (15) является

любая из множества точек пространственной кривой в  $n_1 - k_1 - d_1$  пространстве. Эта кривая, похожая на смерч, который возникает вблизи от плоскости  $n_1 - k_1$  при очень больших значениях  $n_1$  и  $k_1$  ( $n_1, k_1 \gg 1$ ), закручивается вокруг оси, перпендикулярной плоскости  $n_1 - k_1$  в точке  $(n_{эф}, k_{эф})$  и устремляется к бесконечно большому  $d_1$ , асимптотически приближаясь к этой оси.

Для устранения неоднозначности необходимы дополнительные измерения, например, измерение на двух углах падения  $\varphi_{01}$  и  $\varphi_{02}$ , которые дадут две пары эллипсометрических углов  $\Psi_1, \Delta_1$  и  $\Psi_2, \Delta_2$ , по каждой из которых можно построить две пространственные кривые  $d_1(n_1, k_1)$  и  $d_2(n_1, k_1)$  и в точке пересечения этих пространственных линий получим общее решение. В случае, если таких пересечений будет несколько, нужны дополнительные сведения об исследуемой системе для выбора одного из решений.

На Рис. 4 показана точка пересечения кривых  $n_1(k_1)$ , полученных из двух пар экспериментально измеренных углов  $\Psi$  и  $\Delta$  для двух углов падения  $\varphi_{01}=70^\circ$  и  $\varphi_{02}=73^\circ$ . Отсутствие пересечения на кривых  $d_1(k_1)$ , построенных для тех же углов падения, возникает из-за экспериментальной ошибки в определении углов  $\Psi_1, \Delta_1$  и  $\Psi_2, \Delta_2$ , и приведет к ошибке в определении толщины пленки  $d_1$  и в рассматриваемом случае составит  $\pm 0.7\%$ . Экспериментальная ошибка зависит, прежде всего, от неоднородности измеряемой пленки.

К сожалению, в работе [51], где рассматривается аналогичный подход к решению ОЗЭ для поглощающей пленки, приведено только одно решение и для одного параметра, тогда как в пространстве  $n_1 - k_1 - d_1$  существует еще множество решений, укладывающихся на кривую-смерч, подобную изображенной на Рис. 3.

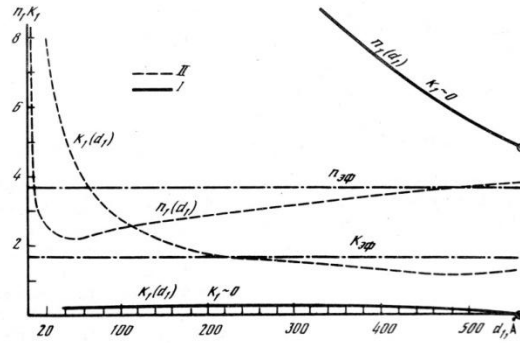


Рис. 2. Расчетные зависимости  $n_1(d_1)$  и  $k_1(d_1)$  для двух рассмотренных выше случаев. Кривые I получены в окрестности решений для  $k_1 = 0$ , кривые II получены для  $k_1 > 0$ .

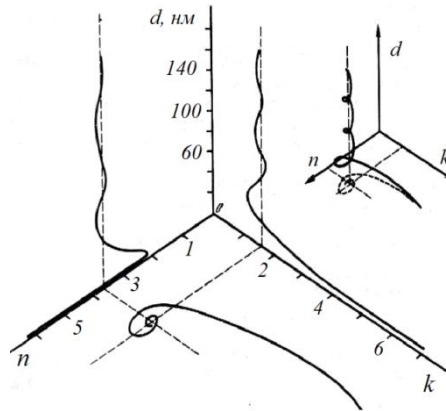


Рис. 3. Решение обратной задачи эллипсомеррии для экспериментально исследованной системы со следующими параметрами:  $\varphi_0 = 73^\circ$ ,  $\Psi = 14^\circ 18'$ ,  $\Delta = 119^\circ 56'$ ,  $N_2 = 3.029 - i0.261$ ,  $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ ,  $n_{3\varphi} = 3.711$ ,  $k_{3\varphi} = 1.657$ .

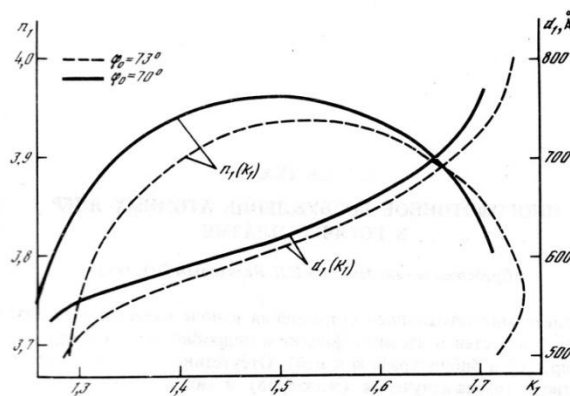


Рис. 4. Устранение неоднозначности решения: общее решение, принадлежащее двум логарифмическим спиральям, находится в точке пересечения линий  $n_1(k_1)$  для  $\varphi_{01} = 70^\circ$   $\varphi_{02} = 73^\circ$ .

### §1.5. Особенности измерения сильно поглощающих пленок

Как известно, прямая задача эллипсометрии однозначна: *любая* система с известными оптическими параметрами может быть описана парой поляризационных углов  $\Psi$  и  $\Delta$ , т. е. всегда может быть найдена соответствующая ей точка на плоскости  $\Psi - \Delta$ . Для описания простейшей однослойной системы необходимо девять параметров. Таким образом, прямая задача устанавливает соответствие между точкой в  $n$ -мерном пространстве параметров системы и точкой на плоскости  $\Psi - \Delta$  либо *Rep* — *Imp*. Суть обратной задачи: по известной точке на плоскости  $\Psi - \Delta$  восстановить точку в  $n$ -мерном пространстве искомым параметров исследуемой системы [48, 52].

Из одного эллипсометрического измерения (по одной паре значений  $\Psi$  и  $\Delta$ ) получим два уравнения, из которых можно аналитически определить не более двух параметров. Для восстановления большего числа параметров необходимо иметь большее число уравнений, для этого обычно варьируют один из параметров  $n$ -мерного пространства параметров системы. Самый простой способ — варьирование угла падения света  $\varphi_0$ .

В тех случаях, когда невозможно аналитическое решение системы уравнений, обратная задача решается **численными методами** путем перебора точек из  $n$ -мерного пространства искомым параметров исследуемой системы для решения прямой задачи и сравнения результатов вычислений ( $\Psi_c$  и  $\Delta_c$ ) с экспериментальными значениями ( $\Psi_e$  и  $\Delta_e$ ). Перебор точек из  $n$ -мерного пространства идет до тех пор, пока разница между вычисленными и экспериментальными значениями не уменьшится до некоторой заданной величины. Существует теория выбора вида (формы) функционала, минимум которого соответствует найденному решению, и методы поиска этого минимума с оптимизацией числа переборов точек [53—56].



### 1.5.1. Неоднозначность решения ОЗЭ для одного угла падения (Развитие метода).

Для поглощающих пленок в работе [52] было рассмотрено подробно решение обратной задачи для однослойной системы, исходя из измерений для одного угла падения света  $\varphi_0$  и получено точное решение в виде пространственной спирали, все точки которой являются решениями для одной единственной пары измеренных эллипсометрических углов. Пусть в исследуемой системе неизвестны только параметры пленки, тогда основное уравнение эллипсометрии, представленное в виде (15-18), содержит коэффициенты  $A, B, C, D, E, F$ , определяемые из (14, 16) и зависящие только от оптических констант пленки, и параметр  $X$ , зависящий от трех неизвестных величин:  $N_I = n_I - ik_I, d_I$ . Перепишем уравнение (18), где  $N_\varphi$  — комплексный показатель преломления пленки с учетом наклонного угла падения света:

$$X = \exp\left[-i4\pi d_1 N_\varphi / \lambda\right], \quad (18a)$$

$$N_\varphi = n_\varphi - ik_\varphi = \left|N_1^2 - N_0^2 \sin^2 \varphi_0\right|^{1/2}. \quad (28)$$

Решая уравнение (15) относительно  $X$ , получим два комплексных значения корня  $X_1, X_2$ , используя значения найденных корней, из уравнения (18a) находим толщину пленки:

$$d_{1,2} = \left[\theta_{1,2} + i \ln|X_{1,2}|\right] \lambda / 4\pi N_\varphi, \quad (29)$$

которая должна быть действительной. Приравнивая к нулю мнимую часть уравнения (29) и подставляя выражение (18a), получим два уравнения: 1) для  $d_1$ , не содержащего комплексных чисел:

$$d_1 = \left[n_\varphi \theta_{1,2} - k_\varphi \ln|X_{1,2}|\right] \frac{\lambda}{4\pi |N_\varphi|} \quad (29a)$$

и 2) правило отбора корней  $X_{1,2}$ , опубликованное ранее [48]:

$$-\ln|X_{1,2}|/k_\varphi = \theta_{1,2}/n_\varphi. \quad (20a)$$

Уравнение (20а) при фиксированном  $N_I$  является уравнением логарифмической спирали на плоскости  $ReX — ImX$ . Каждая из частей этого уравнения тождественно равна  $4\pi d_1 / \lambda$ , поэтому оно является решением основного уравнения эллипсометрии (15) для любого произвольного значения толщины  $d_1$ , кроме  $d_1 = 0$ . Таким образом, любая пара значений  $(n_1, k_1)_i$  - решение уравнения (15), если для него выполняется соотношение (20а), причем

$$0 < |X_{1,2}| < 1, \text{ аи} \Rightarrow k_1 > 0, |X_{1,2}| > 1, \text{ аи} \Rightarrow k_1 < 0, |X_{1,2}| = 1, \text{ аи} \Rightarrow k_1 = 0 \quad (30)$$

Следует помнить, что решается не одно уравнение (15), а с каждой парой  $(n_1, k_1)_i$  **новое уравнение с новыми коэффициентами** ( $A, B, C, D, E, F$ ), и каждая точка решения принадлежит своей собственной логарифмической спирали на плоскости  $ReX — ImX$ . Полная совокупность решений уравнения (15) образует на той же комплексной плоскости согласно (31) логарифмическую левую спираль с **непостоянным** коэффициентом роста  $q$ :

$$|X_{1,2}| = q^{\theta_{1,2}/2\pi}, \quad q = \exp(-2\pi k_\varphi / n_\varphi). \quad (31)$$

Как будет показано ниже, коэффициент роста  $q$  зависит от толщины пленки  $d_1$ . На Рис. 5а приведен расчет полного решения  $X$  для поглощающей пленки HgTe на подложке CdTe:  $\varphi_0 = 75^\circ$ ,  $\Psi = 12.53^\circ$ ,  $\Delta = 103.01^\circ$ ,  $\lambda = 6328 \text{ \AA}$  — и на Рис. 5б показана зависимость  $k_\varphi / n_\varphi$  от толщины  $d_1$ . Величины, входящие в (20а), не зависят от  $d_1$ , поэтому ее можно представить на плоскости  $n_1 — k_1$ , получив при этом одну из проекций общего решения в виде искаженной (из-за нелинейности перехода  $X \rightarrow N_I$ ) логарифмической спирали.

Итак, на плоскости  $n_1 — k_1$  для любого произвольного  $(d_1)_i > 0$  всегда существует такая точка  $(n_1, k_1)_i$ , для которой выполняются равенства (15, 18а, 20а, 28, 29а), однако обратное утверждение несправедливо. Более того, на

плоскости  $n_I — k_I$  существуют области, где не выполняются условия (20а), а следовательно, нет решений уравнения (15).

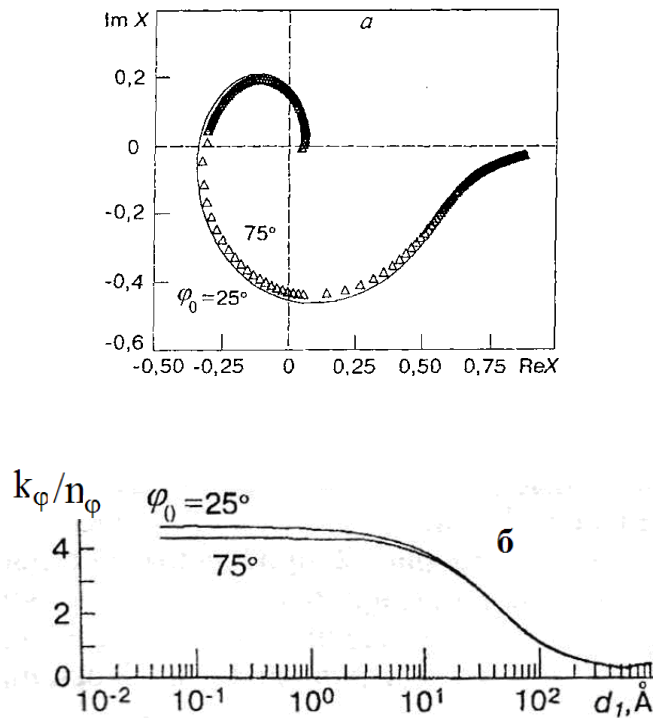


Рис. 5. (а) Расчет полного решения  $X$  для поглощающей пленки при двух углах падения  $\varphi_0=25^\circ$  и  $75^\circ$ ; и (б) зависимость показателя степени коэффициента роста  $q$  в уравнении (29) логарифмической спирали на плоскости  $ReX—ImX$  от толщины пленки  $d_1$  для  $\varphi_0 = 25$  и  $75^\circ$

### 1.5.2. Метод оценки границ поиска в пространстве $\{n_I — k_I — d_I\}$ .

Полезно оценить пределы величин  $n_I$ ,  $k_I$  и отношения  $k_\varphi/n_\varphi$  для решения в областях очень малых и очень больших толщин  $d_I$ . В области  $d_I \rightarrow 0$ , как видно из (18а),  $X \rightarrow 1$  и основное уравнение эллипсометрии преобразуется в линейное уравнение Друде. Запишем уравнение Друде [18] в принятых нами обозначениях:

$$\delta\rho/\rho = -i4\pi d_1 N_\varphi R/\lambda, \quad (32)$$

где  $R$  — величина, определяемая коэффициентами Френеля (3) на границах пленки. Разделив уравнение (32) на два действительных, вычислим предел, к которому стремится отношение  $k_\varphi/n_\varphi$  при малых  $d_1$ :

$$\frac{k_\varphi}{n_\varphi} = \frac{k_{\varphi 1} - T \cos(\bar{\Delta} - \Delta)}{T \sin(\bar{\Delta} - \Delta)}, \quad (33)$$

где  $T = tg\bar{\Psi}/tg\Psi$ ;  $\bar{\Psi}, \bar{\Delta}$  - эллипсометрические углы, характеризующие чистую подложку. Из уравнения Друде (32) следует еще один важный вывод: чем меньше толщина  $d_1$  найденного решения, тем больше значение, принимаемое  $N_\varphi$  при постоянной левой части (32); поскольку  $R$  — мало меняющаяся величина:

$$N_\varphi = i \frac{\delta\rho}{\rho} \lambda / 4\pi d_1 R, \text{ если } d_1 \rightarrow 0, \text{ то } n_1 \square 1, \text{ и } k_1 \square 1. \quad (32a)$$

Следует напомнить, что не может быть решения обратной задачи для толщины  $d_1 = 0$ , поскольку экспериментальные значения  $\Psi_e$  и  $\Delta_e$  не равны  $\bar{\Psi}, \bar{\Delta}$ , полученным при отражении от поверхности подложки в отсутствие пленки, иными словами,  $\delta\rho \neq 0$ .

В области больших толщин  $d_1$  ( $d_1 \rightarrow \infty$ ), где  $|X| \rightarrow 0$ , уравнение (15) принимает вид

$$\rho \equiv tg\Psi e^{i\Delta} \rightarrow A/D \quad (15a)$$

и  $N_\varphi$  преобразуется в соотношение:

$$N_\varphi \rightarrow N_{\varphi ef} = \frac{1-\rho}{1+\rho} N_0 \sin\varphi_0 tg\varphi_0. \quad (32b)$$

После решения биквадратного уравнения относительно  $n_1$ ,  $k_1$  получим значения оптических констант пленки, соответствующие эффективным, т.е. вычисленным из предположения, что экспериментальные эллипсометрические углы  $\Psi_e$  и  $\Delta_e$  измерены при отражении света от пленки, как от полубесконечной среды:

$$N_{1ef} = N_0 \sin \varphi_0 \left( 1 + \left( \frac{1-\rho}{1+\rho} \right)^2 \operatorname{tg}^2 \varphi_0 \right)^{1/2}, \quad n_1 \rightarrow n_{1ef}, k_1 \rightarrow k_{1ef}. \quad (33a)$$

Из уравнения (33) легко получить предел отношения  $k_\varphi/n_\varphi$  для больших  $d_1$ :

$$k_\varphi/n_\varphi = \operatorname{tg} 2\Psi \sin \Delta. \quad (34)$$

Таким образом, исходные данные системы определяют пределы изменения показателя степени коэффициента роста  $q$  логарифмической спирали, как было показано на Рис. 5б.

На Рис. 6 приведены еще две проекции общего решения —  $n_1(d_1)$  и  $k_1(d_1)$ , иллюстрирующие выводы, полученные из (32)—(34): оптические константы пленки уменьшаются от очень больших значений до  $n_{1min}$  и  $k_{1min}$  и затем колеблются каждая около своей оси  $n_{1ef}$  или  $k_{1ef}$ , соответственно.

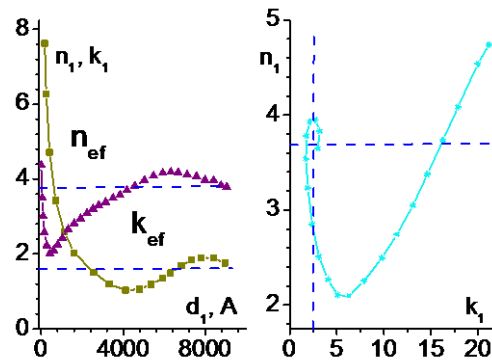


Рис. 6. Взаимная зависимость параметров полного решения уравнения (14) поглощающей пленки для  $\varphi_0=25^\circ$ .

Таким образом, в обратной задаче эллипсометрии для системы «поглощающая пленка - подложка» для пары эллипсометрических углов  $\Psi$  и  $\Delta$  точным решением уравнения (15) является любая точка на пространственной кривой в  $(n_1—k_1—d_1)$ -пространстве, как показано на рис. 3.

### 1.5.3. Метод устранения неоднозначности решения (Правило отбора корней).

Поглощающие пленки. Неоднозначность восстановления трех параметров пленки по паре измеренных эллипсометрических углов очень велика, и чтобы избавиться от нее, необходимо использовать дополнительные измерения, например многоугловые. Измерения при двух углах падения  $\varphi_{01}$  и  $\varphi_{02}$  дадут две пары  $\Psi_1, \Delta_1$  и  $\Psi_2, \Delta_2$  по каждой из которых можно построить две пространственные кривые  $d_1(n_1, k_1)$  и  $d_2(n_1, k_1)$ , а в точке пересечения этих кривых получить искомое решение. В этом случае правило отбора корней (20а) уравнения (15) усложнится:

$$-\frac{\ln|X_{\varphi 1}|}{k_{\varphi 1}} = \frac{\theta_{\varphi 1}}{n_{\varphi 1}}, \quad -\frac{\ln|X_{\varphi 2}|}{k_{\varphi 2}} = \frac{\theta_{\varphi 2}}{n_{\varphi 2}}, \quad \frac{\ln|X_{\varphi 1}|}{\ln|X_{\varphi 2}|} = \frac{\theta_{\varphi 2}}{\theta_{\varphi 1}}, \quad (35)$$

аналогичные правила могут быть получены из спектральных измерений в области отсутствия дисперсии оптических констант пленки и подложки:

$$\frac{\lambda_1 \ln|X_{\lambda 1}|}{k_{\varphi 1}} = \frac{\lambda_2 \ln|X_{\lambda 2}|}{k_{\varphi 2}}, \quad \frac{\lambda_1 \theta_{\lambda 1}}{n_{\varphi 1}} = \frac{\lambda_2 \theta_{\lambda 2}}{n_{\varphi 2}}. \quad (35 \text{ а})$$

В области дисперсии пространственные кривые  $d_1(n_1, k_1)$  и  $d_2(n_1, k_1)$ , не пересекаются. Соотношения (35), (35а) позволяют однозначно восстановить параметры поглощающей пленки или найти точное соответствие между двумя точками на плоскости  $\Psi$ -  $\Delta$ :  $(\Psi_1, \Delta_1)_{\varphi 1}$  и  $(\Psi_2, \Delta_2)_{\varphi 2}$  [или  $(\Psi_1, \Delta_1)_{\lambda 1}$  и  $(\Psi_2, \Delta_2)_{\lambda 2}$ ] и точкой в пространстве  $(d_1 — k_1 — d_1)$ . Из соотношений (35) и (35а) ясно, что общим решением двух уравнений (15) не является точка пересечения кривых  $X_{\varphi 1}$  и  $X_{\varphi 2}$  или  $X_{\lambda 1}$  и  $X_{\lambda 2}$  на плоскости  $\text{Re}X — \text{Im}X$ ; эти кривые не пересекаются, а как бы вложены друг в друга (см. рис. 5а).

**Прозрачные пленки.** В случае прозрачной пленки уравнение логарифмической спирали превращается в уравнение единичной окружности (22) на плоскости  $\text{Re}X — \text{Im}X$ , поскольку  $N_{\varphi} = n_{\varphi}$ ,  $|X_{1,2}| = 1$  и  $\theta_1 = \theta$ ,  $\theta_1 = \pi - \theta$ . Тогда из (29)

$$d_1 = (\lambda/4n_\varphi)\theta/\pi, \text{ è è è } (\lambda/4n_\varphi)[1 - \theta/\pi]. \quad (296)$$

Таким образом, вопрос неоднозначности возникает не только для поглощающих пленок. Ранее в [47] было графически показано, что, полагая  $k_I=0$  и варьируя  $n_I$ , в широком диапазоне значений, легко получить семейство пересекающихся линий с равным показателем преломления. Следовательно, для прозрачной пленки па плоскости  $\Psi$ - $\Delta$  или ( $\text{Re}p$  —  $\text{Im}p$ ) одной и той же точке могут соответствовать, по крайней мере, два решения с разными значениями показателя преломления и толщин, соответственно. Кроме того, для каждого найденного значения показателя преломления пленки существует набор дискретных решений:

$$d_{i_i} = \lambda/2n_\varphi(\theta_{i_i}/2\pi + m), \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad (36)$$

Необходимы дополнительные измерения, например, при другом угле падения света  $\varphi_0$  для того, чтобы устранить неоднозначность решения для любой толщины пленки, используя правило отбора корней (37):

$$|X_{\varphi_1}| = |X_{\varphi_2}| = 1, \quad \frac{\theta_{\varphi_1} + m2\pi}{\theta_{\varphi_2} + m2\pi} = \frac{n_{\varphi_1}}{n_{\varphi_2}}. \quad (37)$$

#### 1.5.4. Способ оценки адекватности модели.

Правила отбора корней (35), (35а) и (37) позволяют проверить, адекватность модели системы, используемой для решения обратной задачи, и реальной исследуемой структуры. Этот вывод можно пояснить примером: если исследуемая структура содержит **поглощающую** пленку, то при решении обратной задачи для данной структуры по модели с **прозрачной** пленкой легко получить, набор дискретных решений для любого угла падения, не содержащий, однако, ни одного общего решения для двух или нескольких углов падения. **Значит, выбранная модель не соответствует** исследуемой структуре.

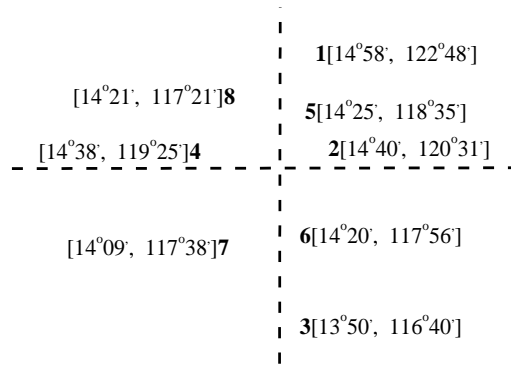


Рис. 7. Карта измеренных углов  $\Psi$  и  $\Delta$  и таблица параметров пленки HgTe для определения однородности пленки по площади подложки.

Пример. По полученным в данной работе соотношениям была разработана совместно с И. И. Воробьевой программа, с помощью которой проведены расчеты и изготовлены рисунки к этому параграфу. В качестве примера на Рис. 7 приведем результаты определения однородности по площади пластины толщины пленок HgTe, синтезированных методом молекулярно лучевой эпитаксии, для  $\lambda=0.63$  мкм.

**Таблица 1.** Расчетные параметры теллурида ртути в различных точках на поверхности подложки, как показано на Рис. 7.

n/n	1	2	3	4	5	6	7	8
$n_l$	4.04	3.85	3.81	3.79	3.87	3.92	3.83	3.75
$k_l$	1.56	1.38	1.49	1.38	1.53	1.61	1.47	1.38
$d_l, \text{Å}$	586	540	641	535	619	660	608	550

Несоответствие между комплексным показателем преломления  $N=n-ik$  пленки и известным  $N$  объемного материала указывает на нарушение стехиометрии материала либо на наличие дефектов роста; кроме того, можно составить карту толщин синтезированной пленки, чтобы рассмотреть равномерность осаждения пленки по поверхности подложки. Располагая



такой информацией, можно управлять процессами роста пленок, получаемых молекулярно-лучевой эпитаксией.

### § 1.6. Графоаналитический метод точного измерения четырех параметров неомогенной пленки

Задача настоящего раздела рассмотреть возможности графического решения обратной задачи эллипсометрии, т.е. восстановление параметров слоя по измеренным эллипсометрическим углам  $\Psi$  и  $\Delta$ , используя модель эквивалентной среды с поправкой Лорентца. Поправка Лорентца учитывает влияние электрического поля, создаваемого окружающими частицами. Метод эквивалентной среды (пленки) основан на принципе аддитивности: поляризуемость единичного объема вещества  $\alpha_{AC}$ , состоящего из частиц (молекул) двух сортов, равна сумме поляризуемостей единичных объемов этих частиц  $\alpha_A$  и  $\alpha_C$ . Гарнетт [58] полагал, что распределение частиц сорта А в среде, состоящей из частиц С, является случайным и однородным, и поэтому считал независимыми от координаты концентрации  $\mu_A$  и  $\mu_C$ , а расстояние между частицами предполагал много меньше длины волны света. Позднее Бруггеман (1935 г.) [59] расширил рамки применения этого метода для описания оптических свойств гетерогенных кристаллических структур, содержащих  $i$ -компонент. Основным смыслом метода, предложенного Гарнеттом, состоит в замене неоднородной среды или пленки на однородную среду или пленку с оптическими свойствами, определяемыми статистическим характером распределения, размером и оптическими свойствами частиц. Диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon_e = \varepsilon'_e - i\varepsilon''_e$  и комплексный показатель преломления  $N_e = n_e - ik_e$  для эффективной среды с учетом поправки Лорентца определяются следующим образом:

$$\frac{\varepsilon_e - 1}{\varepsilon_e + 2} = q \frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2} \equiv q\alpha_s, \quad (38)$$

$$N_e = n_e - ik_e = \sqrt{\frac{1+2q\alpha_s}{1-q\alpha_s}} = \left(1+2q\frac{\varepsilon_s-1}{\varepsilon_s+2}\right)^{1/2} \bigg/ \left(1-q\frac{\varepsilon_s-1}{\varepsilon_s+2}\right)^{1/2}. \quad (39)$$

В общем случае графическое решение обратной задачи эллипсометрии с помощью номограмм, предложенное Арчером [60-62], на плоскости  $\Psi - \Delta$  для системы "однородная поглощающая пленка - поглощающая подложка" невозможно. Поскольку номограммы будут состоять из семейства трех ( $d=\text{const}$ ,  $n=\text{const}$ ,  $k=\text{const}$ ) взаимно пересекающихся линий, не дающих однозначного значения параметров пленки для любой пары экспериментальных значений эллипсометрических углов. Преимущество предлагаемого метода графического решения обратной задачи состоит в том, что он дает возможность однозначного решения, поскольку из четырех параметров эквивалентной пленки только два —  $d_e$  и  $q$  — являются независимыми, а  $n_e$  и  $k_e$  однозначно связаны с  $q$  в рамках выбранной модели (38-39):  $\{d_e, n_e, k_e, q\} \Rightarrow \{d_e, q\}$ ; где  $n_e=f_n(q)$ ,  $k_e=f_k(q)$ . Таким образом, эквивалентная пленка характеризуется в нашей модели четырьмя параметрами  $d_e$ ,  $n_e$ ,  $k_e$  и  $q$ , каждый из которых несет информацию о свойствах слоя. Построение номограмм на плоскости для однослойной системы "однородная поглощающая пленка-поглощающая подложка" состоит из ряда последовательных вычислений значений пары эллипсометрических углов  $\Psi$  и  $\Delta$  для различных комбинаций двух параметров эквивалентной пленки: толщины  $d_e$ , и коэффициента заполнения  $q$ , согласно основному уравнению эллипсометрии (1) и соотношениям (2-3). В этом случае на плоскости  $\Psi - \Delta$  получим два семейства линий: равной толщины ( $d_e = \text{const}$ ) и равного коэффициента заполнения ( $q = \text{const}$ ).

Для примера на Рис. 8 приведены номограммы поликристаллического кремния, для построения которых варьировались два независимых параметра  $d_e$  и  $q$  эквивалентной пленки. Точки  $q = 0$  и  $q = 1$  совпадают, так как

соответствуют отсутствию пленки на идеально гладкой исследуемой поверхности.

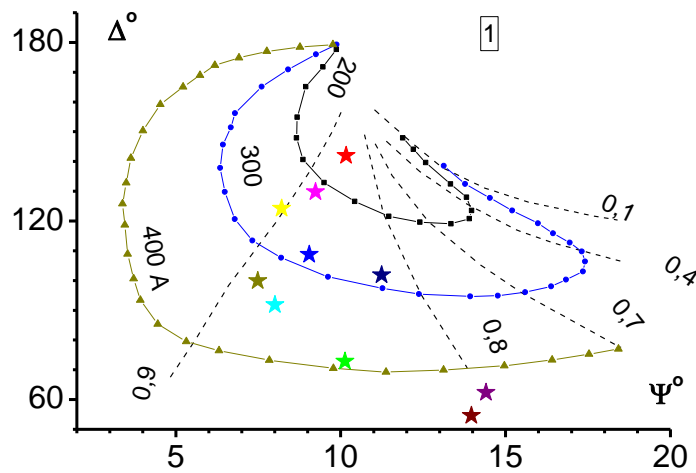


Рис. 8. Номограммы для поликристаллического кремния. Экспериментальные точки- ☆ ☆-образцы с различными размерами зерна.

Пленки поликристаллического кремния толщиной 4—6 мкм, осажденного из газовой фазы в реакторе пониженного давления при постоянной температуре синтеза 700°C и варьируемом давлении от 1.5 до 3 торр, сильно отличались размером зерна кристаллитов кремния [63-65]. Определенные из номограммы параметры эквивалентной пленки  $d_e$  и  $q$ , а также значения  $n_e$  и  $k_e$ , соответствующие найденному  $q$ , для всех исследуемых образцов приведены в одной таблице для данной модели.

Точность определения параметров в силу нелинейности системы зависит от величины этих параметров и составляет 0.001 по  $q$  и 0.1 Å по толщине  $d_e$ . Для кремния расчетная величина  $d_e$  хорошо согласуется со средним размером зерна поликристаллического кремния, определенного независимым методом.

ВЫВОДЫ к главе 1. В первой главе рассмотрены некоторые особенности измерения параметров отражающей системы методом одноволновой эллипсометрии. На основе подробного рассмотрения точного решения

обратной задачи эллипсометрии для однослойных поглощающих пленок в данном разделе получены следующие результаты:

- показана многозначность решения при **одном** измерении как для поглощающих, так и для прозрачных пленок;
- определен вид полного решения основного уравнения эллипсометрии в форме пространственной спирали;
- найдены соотношения для устранения неоднозначности;
- предложен способ проверки адекватности исследуемой системы и выбранной модели расчета;
- предложен графоаналитический метод определения четырех параметров неомогенной пленки с использованием процедуры масштабирования, когда точность решения ограничивается только погрешностями измерений исследуемой системы.

**Таблица 2.** Экспериментально определенные параметры эквивалентной пленки для p-Si из номограмм, приведенных на Рис. 8.

Параметры пленки	p-Si									
	2	4	6	8	9	12	13	15	17	19
n/n										
$d_e, \text{Å}$	140	400	280	340	450	430	210	260	330	280
q	0.85	0.85	0.87	0.88	0.81	0.8	0.89	0.9	0.9	0.83
$n_e$	2.83	2.83	2.97	2.97	2.65	2.6	3.03	3.12	3.06	2.73
$k_e$	0.008	0.008	0.011	0.011	0.008	0.007	0.011	0.012	0.012	0.007
	$N_{Si}=3.865+i 0.023$									

Может быть достигнута любая точность нахождения искомых параметров при использовании масштабирования нужного участка номограмм [66].

Следует отметить, что принятая модель эффективной среды не учитывает эффектов адсорбции и влияния случайных загрязнений поверхности, которые могут вносить существенные погрешности в результаты измерений. Для их уменьшения необходима стандартизация температуры и состава газовой смеси атмосферы при проведении измерений, а также защита от попадания пыли и других загрязнений поверхность.

## ГЛАВА 2. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ТОЧНОСТИ МЕТОДА ЭЛЛИПСОМЕТРИИ

Глава 2, также как и первая глава, посвящена развитию метода эллипсометрии, т.к. в ней рассмотрены **фундаментальные ограничения на точность и достоверность обработки экспериментальных результатов при нахождении искомых параметров** и выявлены причины ограничения точности, однозначности (единственности) и независимости решения задачи эллипсометрии при использовании численных методов. Показано **моделированием** отражающей системы (с помощью машинного эксперимента) существенное улучшение точности предложенными новыми методами оценки параметров.

В главе 2 предложен способ статистической обработки для увеличения точности МЕТОДА (не измерений, а результатов найденных решений) и ниже в §4.5 главы 4 приведен пример применения такого способа - получен уникальный результат: обнаружен обогащенный кремнием слой, а также показано изменение свойств **изолированного** слоя диэлектрика.

Аналитическое решение основного уравнения эллипсометрии возможно только в некоторых частных случаях, рассмотренных в первой главе, и это обстоятельство сильно сдерживало развитие эллипсометрии до тех пор, пока в распоряжении исследователей не появилась вычислительная техника,

которая позволила перейти к численным методам решения ОЗЭ. Возможность матричных вычислений с использованием комплексной алгебры в современных ЭВМ еще больше способствовало развитию теории эллипсометрического метода и его практического применения. Теперь при написании программ для вычислений нет необходимости разделять комплексные уравнения на действительную и мнимую части, как 25 -30 лет назад [67]. Широкое внедрение метода эллипсометрии в самые разнообразные области науки и техники предъявляет повышенные требования к точности и скорости эллипсометрических измерений, а также к правильности их интерпретации. Что касается интерпретации результатов эллипсометрических измерений, то в настоящее время универсальный путь это численное решение основного уравнения эллипсометрии для огромного разнообразия исследуемых систем, где особое внимание должно быть уделено выбору математических моделей и методам оптимизации вычислений. К сожалению, **не существует одного универсального алгоритма решения ОЗЭ**, поэтому для каждого типа задач необходима оценка точности и адекватности модели.

#### § 2.1. Фундаментальные ограничения точности восстановления параметров пленочной системы

Фундаментальные ограничения на точность восстановления параметров отражающей системы при их исследовании эллипсометрическим методом возникают благодаря свойству обратных задач эллипсометрии, относящихся к классу некорректных обратных задач, которые объединяет одно важное свойство — неустойчивость решения по отношению к малым ошибкам измерений (входных данных). Специалисты по обратным и некорректным задачам занимаются исследованием свойств и методов регуляризации неустойчивых задач. Иначе говоря, математики пытаются создавать и изучать устойчивые методы приближения неустойчивых отображений.

Изучение задачи оценки неизвестных величин по результатам измерений, содержащим случайные ошибки, привело А. Лежандра и К. Гаусса к переопределенным системам алгебраических уравнений и к созданию метода наименьших квадратов. О. Коши предложил метод наискорейшего спуска для нахождения минимума функции нескольких переменных. В 1948 году Л. В. Канторович обобщил, развил и применил эти идеи к операторным уравнениям в гильбертовых пространствах. Одной из основных целей исследования был вопрос единственности решения обратных задач. **Теорема единственности решения в таких задачах позволяет ответить на вопрос, сколько и каких измерений достаточно провести для того, чтобы быть уверенным в том, что данным измерениям соответствует только один объект.** Второй важнейший вопрос - это оценки устойчивости решения обратных задач по отношению к ошибкам измерений (без которых не обходится ни один эксперимент). Следующим этапом исследований стали численные методы решения обратных задач. Было показано, что оценки условной устойчивости решения обратных и некорректных задач позволяют оценить скорость сходимости численных методов решения обратных задач, а также найти новые правила выбора параметра регуляризации в некорректных задачах. В этом параграфе рассмотрен новый алгоритм численного решения обратной задачи эллипсометрии, которая относится к типу некорректных многопараметрических обратных задач. Новый алгоритм для улучшения качества оценки искомых параметров использует **статистическую обработку** найденных решений и **поэтапное изменение границ множества**, задающего объем пространства искомых величин, при его минимизации. Введены числовые характеристики обусловленности обратной задачи, определяющие реально достижимую точность оценки каждого из параметров [53-54]. Приведены в качестве примера результаты **вычислительного** эксперимента для поиска четырех неизвестных параметров по многоугловым эллипсометрическим измерениям. Таблицы и рисунки демонстрируют случайный характер найденных решений для

плохо обусловленных задач и сложную форму поверхности минимизируемого функционала. Смысл статистической обработки найденных решений заключается в повышении эффективности предложенного численного алгоритма решения обратной задачи эллипсометрии для увеличения точности, которая ограничивается реальными погрешностями измерений. Эллипсометрическая методика, благодаря своим преимуществам (простота измерений, невозмущающее воздействие на исследуемую структуру, возможность измерений *in situ*, высокая чувствительность к наличию пленок, начиная с субмонослойных покрытий; возможность работы как с оптически прозрачными диэлектриками, так и с сильно поглощающими металлами), получила широкое распространение в различных областях физики, химии и биологии. Расширение круга задач эллипсометрии привлекло более пристальное внимание к анализу проблем решения обратной задачи эллипсометрии — восстановлению параметров исследуемой системы по измеренным эллипсометрическим характеристикам. Достаточно подробный обзор проблем обратных задач эллипсометрии был приведен в [18]. В настоящее время этот обзор может быть дополнен целым рядом работ, где, например, предложено: 1) аналитическое решение с использованием иммерсии на угле Брюстера [68]; 2) оценена точность численного решения для двухслойной прозрачной пленки [69]; 3) предложен алгоритм численного решения однослойной системы с вариацией толщины пленки и угла падения [70]; 4) исследован вид множества решений обратной задачи для трех параметров поглощающей пленки, существенно упрощающий алгоритм [48]; 5) проведен сравнительный анализ ошибок фотометрических и эллипсометрических измерений [71] и т. д.

В этом параграфе рассматриваются несколько вопросов, касающихся точности численного решения обратной задачи эллипсометрии: а) Влияние формы функционала на итерационный процесс; б) Зависимость найденного решения от положения начальной точки итерационного процесса условной минимизации в  $m$ -мерном пространстве искомых параметров; в)



Статистическая обработка полученных решений и формирование новых границ допустимого множества; г) Числовые характеристики обусловленности обратной задачи; д) Связь формы изолиний минимизируемого функционала с линейной взаимной зависимостью параметров.

### 2.1.1. Численный алгоритм решения обратной задачи эллипсометрии.

Известно, что в общем случае ОЗЭ относится к типу некорректных обратных многопараметрических задач. Измеренные эллипсометрические углы  $\Psi$  и  $\Delta$  являются функциями каждого  $a_i$ , параметра из общего их числа  $m$ , описывающего данную систему:

$$\begin{aligned}\Psi &= \Psi(a_1, a_2, \dots, a_i), \quad i = 1, 2, \dots, m, \\ \Delta &= \Delta(a_1, a_2, \dots, a_i), \quad a_i \in \{N_k, d_k, \lambda, \varphi_0\},\end{aligned}\quad (40)$$

где  $N_k$  и  $d_k$  — комплексный показатель преломления и толщина  $k$ -среды исследуемой системы; а  $\lambda$  и  $\varphi_0$  — длина волны и угол падения света.

Одно измерение дает пару эллипсометрических углов  $\Psi$  и  $\Delta$ , следовательно, пару уравнений. Если число параметров больше двух, то необходимо  $K > 1$  измерений при варьировании одного или нескольких параметров  $a_i$ . Традиционным подходом к решению параметрических обратных задач является нахождение точек минимума функционала от нормированных невязок  $e_j$ .

$$e_{\Psi_j}(a) = \frac{\tilde{\Psi}_j - \Psi_j^c(a)}{\sigma_{\Psi_j}^2}; \quad e_{\Delta_j}(a) = \frac{\tilde{\Delta}_j - \Delta_j^c(a)}{\sigma_{\Delta_j}^2}, \quad (41)$$

где  $\tilde{\Psi}_j, \tilde{\Delta}_j$  — значения поляризационных углов, измеренных с погрешностями  $\eta_{\Psi_j}, \eta_{\Delta_j}$ ;  $\sigma_{\Psi_j}^2, \sigma_{\Delta_j}^2$  — дисперсии погрешностей  $\eta_{\Psi_j}, \eta_{\Delta_j}$ ;  $\Psi_j^c(a), \Delta_j^c(a)$ , — вычисленные значения углов при решении прямой задачи с заданным вектором  $\mathbf{a}$  искомых параметров размерностью  $m$ . Например, если оценивается толщина пленки  $d_1$  и коэффициент преломления  $N_1 = n_1 - i k_1$ , то  $\mathbf{a} = |d_1, n_1, k_1|^T$ ,  $m = 3$ . Рассмотрим

два функционала и в качестве оценок искомых параметров примем проекции вектора  $\mathbf{a}^*$ , доставляющего минимум функционалу  $\Phi(\mathbf{a})$ :

$$\Phi(a) = \sum_{j=1}^K e_{\Psi_j}^2(a) + \sum_{j=1}^K e_{\Delta_j}^2(a), \quad (42)$$

$$\Phi(a) = \sum_{j=1}^K |e_{\Psi_j}(a)| + \sum_{j=1}^K |e_{\Delta_j}(a)| \quad (43)$$

Сравнивая (42) и (43), заметим, что минимизация первого функционала приводит к оценке метода наименьших квадратов. Если погрешности измерения  $\eta_{\Psi_j}, \eta_{\Delta_j}$  подчиняются закону нормального распределения, то вектор  $\mathbf{a}^*$  соответствует оценкам максимального **правдоподобия**. Поэтому функционал (42) целесообразно использовать в случае нормального или близкого к нормальному распределению  $\eta_{\Psi_j}, \eta_{\Delta_j}$ .

В случае искажения измеренных  $\Psi$  и  $\Delta$  значений шумами, не подчиняющимися нормальному распределению (например, смесь нормального шума и импульсного или шум с «тяжелыми хвостами»), следует обратиться к функционалу (43), минимизация которого приводит к нелинейному уравнению

$$\Phi(a) = \sum_{j=1}^K \text{sign}|e_{\Psi_j}(a)| + \sum_{j=1}^K \text{sign}|e_{\Delta_j}(a)| = 0. \quad (44)$$

Из уравнения (44) видно, что для вектора  $\mathbf{a}^*$  количество невязок со знаком плюс и минус одинаково. В уравнение (44) входят не величины невязок, как в методе наименьших квадратов, а их знаки. Поэтому решение с использованием (43), (44) обладает высокой устойчивостью к аномальным погрешностям измерений, появление которых возможно в эллипсометрии. Таким образом, обратная задача эллипсометрии сводится к условной минимизации функционала  $\Phi(\mathbf{a})$ , т. е.

$$\min \Phi(\mathbf{a}), \quad \mathbf{a} \in A^*, \quad (45)$$

где  $A^*$  — допустимое множество в  $m$ -мерном пространстве, формируемое на основе априорной достоверной информации о возможных значениях искомых параметров  $a_i$ , которую целесообразно задать системой неравенств типа:

$$a_{\min i} \leq a_i \leq a_{\max i}, \quad i = 1, 2, \dots, m. \quad (46)$$

К сожалению, для минимизации функционала  $\Phi(\mathbf{a})$  в эллипсометрических задачах невозможно использовать итерационные методы высокого порядка, поскольку  $\Psi = \Psi(a)$  и  $\Delta = \Delta(a)$  не являются математически гладкими функциями, и это обстоятельство заставляет обратиться к методам нулевого порядка, **не требующим вычисления частных производных первого или второго порядка**  $\partial\Psi/\partial a_i, \partial^2\Psi/\partial a_i^2, \partial\Delta/\partial a_i, \partial^2\Delta/\partial a_i^2$  и базирующимся только на вычислении  $\Phi(\mathbf{a})$ .

На Рис. 9 приведен пример поведения функционалов различной формы в **окрестности точного решения** для простой задачи «прозрачная пленка на известной подложке»: Si(100)-SiO<sub>2</sub> в спектральном диапазоне 1.5-4.8 эВ с дискретной записью спектра (шаг равнялся 0.01 эВ), суммирование проводилось по  $2k$  ( $k=331$ ) точкам. Выбор именно таких форм функционала (функции ошибки) определяется формулами сигнала на выходе эллипсометра (11а). Главное, что необходимо отметить на Рис. 9, это наличие локальных минимумов, которые приведут к неверному решению. Правда, величина функционала  $\chi^2$  в локальном минимуме, как правило, всегда, значительно выше, чем в главном минимуме.

Поэтому очень важно рассмотреть вопросы **выбора стартовой точки, шага итераций и критерия останова**. Кроме того, выбор или определение **нормирующих множителей  $1/\sigma$**  является еще одной важной проблемой, потому что эти множители могут менять величину функционала  $\chi^2$  на несколько порядков. Проблема выбора  **$1/\sigma$**  упрощается, если возможна

экспериментальная оценка дисперсий измеряемых величин или закона их зависимости  $1/\sigma(\lambda)$  от длины волны в данной области спектра.

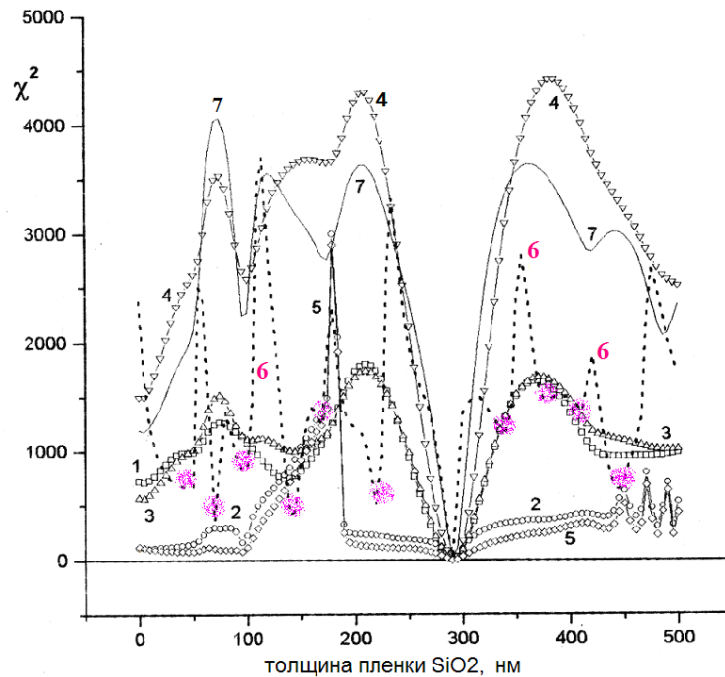


Рис. 9. Сравнение поведения различных форм функционала  $\chi^2$  в окрестности точного решения для однослой системы Si - SiO<sub>2</sub>; расчет был выполнен в диапазоне 1.5-4.8 эВ с шагом 0.01 эВ при отклонении  $\pm 200$  нм; толщина пленки SiO<sub>2</sub> равна 291.5 нм.

Следующие семь форм функционала и постоянных величин нормирующих множителей для каждого из них были использованы для расчета при построении  $\chi^2(d)$  на Рис. 9:

$$\begin{aligned}
1. \chi^2 &= \frac{1}{2k} \sum_1^{2k} |R_p \cos \Psi_e - R_s \sin \Psi_e \exp(j\Delta_e)|^2; & 5. \chi^2 &= \frac{1}{2k} \sum_1^{2k} \left( \frac{\delta t g \Psi}{\sigma_{t g \Psi}} \right)^2 + \left( \frac{\delta \cos \Delta}{\sigma_{\cos \Delta}} \right)^2, \\
2. \chi^2 &= \frac{1}{2k} \sum_1^{2k} \left( \frac{\delta \operatorname{Re} \rho}{\sigma_{\operatorname{Re} \rho}} \right)^2 + \left( \frac{\delta \operatorname{Im} \rho}{\sigma_{\operatorname{Im} \rho}} \right)^2; & \sigma_{t g \Psi} &= \sigma_{\cos \Delta} = 0.1; \\
\sigma_{\operatorname{Re} \rho} &= \sigma_{\operatorname{Im} \rho} = 0.1 & 6. \chi^2 &= \frac{1}{2k} \sum_1^{2k} \left( \frac{\delta \operatorname{Re} \varepsilon}{\sigma_{\operatorname{Re} \varepsilon}} \right)^2 + \left( \frac{\delta \operatorname{Im} \varepsilon}{\sigma_{\operatorname{Im} \varepsilon}} \right)^2, \\
3. \chi^2 &= \frac{1}{2k} \sum_1^{2k} \left( \frac{\delta I_s}{\sigma_{I_s}} \right)^2 + \left( \frac{\delta I_c}{\sigma_{I_c}} \right)^2, \sigma_{I_s} = \sigma_{I_c} = 0.03, & \sigma_{\operatorname{Re} \varepsilon} &= \sigma_{\operatorname{Im} \varepsilon} = 0.7; \\
I_s &= \sin 2\Psi \sin \Delta, I_c = \sin 2\Psi \cos \Delta; & 7. \chi^2 &= \frac{1}{2k} \sum_1^{2k} \left( \frac{\delta (\Psi \cos \Delta)}{\sigma_{\Psi \cos \Delta}} \right)^2 + \left( \frac{\delta (\Psi \sin \Delta)}{\sigma_{\Psi \sin \Delta}} \right)^2, \\
4. \chi^2 &= \frac{1}{2k} \sum_1^{2k} \left( \frac{\delta \Psi}{\sigma_{\Psi}} \right)^2 + \left( \frac{\delta \Delta}{\sigma_{\Delta}} \right)^2, 2\sigma_{\Psi} = \sigma_{\Delta} = 0.1; & \sigma_{\Psi \cos \Delta} &= \sigma_{\Psi \sin \Delta} = 1
\end{aligned} \tag{47}$$

Вообще говоря, для более точного решения ОЗЭ необходимо найти не только минимум суммы квадратичных невязок  $\chi^2$ , но и минимум суммы производных вектора решения по параметру (параметрам), что не всегда возможно. Примеры поведения частных производных эллипсометрических углов приведены, например в [17, Глава 3 §3], для нескольких измерительных ситуаций. Наиболее предпочтительным методом минимизации является метод Нелдера—Мида [72, 73], который достаточно надежно работает при размерности  $m \leq 6$  и «сложных» конфигурациях изолиний функционала  $\Phi(\mathbf{a})$ , что характерно для эллипсометрических задач. Модификация этого метода к задаче (45) достаточно проста и связана с проверкой принадлежности новых вершин симплекса допустимому множеству  $\mathbf{A}^*$ . Если точка не удовлетворяет ограничениям (46), то в качестве вершины принимается ближайшая граничная точка множества  $\mathbf{A}^*$ .

Было **обнаружено** [53, 54], что для функционала  $\Phi(\mathbf{a})$  характерна резкая «овражность» изолиний (особенно при нахождении трех и более параметров), т. е. существование в пространстве параметров направлений, вдоль которых функционал  $\Phi(\mathbf{a})$  остается практически неизменным. Очевидно, чем больше «длина оврага», тем хуже точность оценивания соответствующего параметра. Отсюда возникает проблема неустойчивости при минимизации  $\Phi(\mathbf{a})$ , что характеризует плохую обусловленность

обратной параметрической задачи, а при бесконечной «длине оврага» — ее вырожденность.

**Повышение устойчивости** достигается двумя приемами: либо уменьшением границ априорной информации (46), либо введением нового **критерия останова итерационной** процедуры:

$$\Phi(a^*) \leq \chi_{2K-m}^2, \quad (47)$$

где  $\chi_{2K-m}^2$  — квантиль  $\chi^2$ -распределения с  $(2K - m)$  степенями свободы [74, §18.3-3, §19.5-5]. Критерий (47) означает, что в качестве решения берется точка, значение функционала в которой согласуется с погрешностями  $\eta_{\psi_j}, \eta_{\Delta_j}$  измеренных значений поляризационных углов [75, 76] и является статистическим обобщением принципа невязки, используемого для выбора параметров регуляризации [77] в методах решения некорректных задач.

### 2.1.2. Метод оценки обусловленности обратной задачи эллипсометрии.

Перейдем к рассмотрению числовых характеристик, позволяющих сравнить **устойчивость** обратной задачи эллипсометрии по отношению к каждому из искомым параметров. По аналогии с числом обусловленности матрицы [78], под которым понимается отношение максимального собственного числа к минимальному числу, введем коэффициент обусловленности обратной задачи эллипсометрии —  $K_{\text{cond}}$ , характеризующий форму изоповерхностей функционала или их «вытянутость» («овражность») в направлении параметра  $a_i$  вблизи точки найденного минимума функционала  $\Phi_{\min}$ , определяемого вектором  $a^*$ . Определим новое значение функционала вблизи минимума

$$\Phi_{\delta} = (1 + \delta)\Phi_{\min}, \quad \delta > 0, \quad (48)$$

$$\text{и введем величину } \delta a_i = \min \{ \Delta a_i : \Phi(a_i^* + \Delta a_i) = \Phi_{\delta} \}, \quad i = 1, 2, \dots, m, \quad (49)$$

равную минимальному расстоянию от точки  $a^*$  до изоповерхности функционала  $\Phi_{\delta}$  по направлению параметра  $a_i$ . Тогда **коэффициент обусловленности**

$$K_{cond} = \max \delta a_i / \min \delta a_i, \quad (50)$$

представляется более содержательным и наглядным по сравнению с числом обусловленности матрицы, так как связан не только с математической моделью исследуемой структуры, но и с видом используемого функционала. Однако,  $K_{cond}$  зависит от  $\delta$  и в случае шаровых изоповерхностей равняется единице (наименьшему значению) даже для очень больших радиусов  $\delta a_i$ .

Поэтому в качестве дополнительной числовой характеристики введем коэффициент  $K_v$ , представляющий собой нормированный «объем» функционала в точке  $a^*$ :

$$K_v = (\delta \Phi_{\min})^{-m} \prod_{i=1}^m \delta a_i \quad (51)$$

**Величины  $K_{cond}$  и  $K_v$  количественно определяют обусловленность обратной задачи эллипсометрии** в целом. Их значения можно использовать как для планирования эксперимента, так и для выбора типа функционала  $\Phi(a)$ . **Наименьшие значения  $K_{cond}$  и  $K_v$  соответствуют оптимальному плану эксперимента и оптимальному алгоритму обработки полученных результатов.**

Можно показать, что **линейная форма изолиний функционала на плоскости  $a_i - a_{i+1}$**  соответствует линейной зависимости между искомыми параметрами  $a_i, a_{i+1}$  и **характеризует вырожденность** обратной задачи. Ниже это положение иллюстрируется результатами вычислительного эксперимента.

### 2.1.3. Повышение точности путем статистической обработки решений

Плохая обусловленность обратной задачи порождает одно важное обстоятельство: вычисленная точка экстремума  $\Phi(a^*)$  является **вершиной случайного вектора в  $m$ -мерном пространстве параметров**, по крайней мере, по двум причинам.

Во-первых, каждой реализации поляризационных углов  $\Psi_j, \Delta_j$  ( $2K$ -мерный случайный вектор) из-за наличия шумов соответствует также **случайная**

точка  $\bar{a}^*$  точного минимума  $\Phi(\mathbf{a})$ . Во-вторых, **останов** процедуры минимизации равновероятно может произойти в любой точке «дна оврага», удовлетворяющей критериям останова (в том числе (47)) и зависящей только **от выбора начальной точки** итерационного процесса.

Чтобы избежать зависимости от начальной точки, необходимо сформировать выборку из  $M$  векторов  $\mathbf{a}^*$ . Для этого вместо начальной точки  $\mathbf{a}^{(0)}$  берется  $M$  случайных точек внутри допустимого множества  $A^*$ , согласно условию (46). При отсутствии априорной информации целесообразно принять для  $\mathbf{a}^{(0)}$  закон равномерного распределения, приписывая равную вероятность  $1/M$  каждой начальной точке из  $A^*$ . Для каждой точки  $\mathbf{a}_i^{(0, l)}$ ,  $1 \leq l \leq M$ , находится точки минимумов  $\mathbf{a}_i^{(*, l)}$ , последовательность которых составляет выборку в пространстве оцениваемых параметров, необходимую для построения статистической оценки искомых параметров  $\mathbf{a}_i$ . Из выборки **удаляются «аномальные»** решения  $\mathbf{a}_i^{(*, l)}$ , не удовлетворяющие условию (47) и не адекватные исходным данным  $\{\tilde{\Psi}_j, \tilde{\Delta}_j, \sigma_{\Psi_j}^2, \sigma_{\Delta_j}^2\}$ . После **фильтрации** из оставшихся  $M_0$  элементов выборки необходимо найти наиболее достоверную оценку неизвестных параметров  $\mathbf{a}_i$ . Следует учесть, что оценка по арифметическому среднему может иметь существенное смещение от точного положения минимума  $\mathbf{a}^*$ .

$$a_i^{AV} = \frac{1}{M_0} \sum_{i=1}^{M_0} a_i^{(*, l)} \quad (52)$$

Этого можно избежать, используя нелинейный метод оценки по медиане соответствующей выборки:

$$a_i^{med} = med \{a_i^{(*, l)}\}; \quad a_i^{med} = \frac{1}{2} a_i^{\frac{M_0+1}{2}}, \quad \text{если } M_0 \text{ нечетное};$$

$$a_i^{med} = \frac{1}{2} \left( a_i^{\frac{M_0}{2}} + a_i^{1+\frac{M_0}{2}} \right), \quad \text{если } M_0 \text{ четное}, \quad (53-55)$$

где  $a_i^m$  —  $m$ -й элемент вариационного ряда, полученного **упорядочением** значений  $a_i^{(*, l)}$  по возрастанию. Последний подход позволяет найти также



дисперсию ошибки оценивания  $a_i$ , вызванную различным положением начальной точки:

$$\sigma_{a_i}^2 = \left( \text{med} \{ |a_i^{(*,l)} - a_i^{\text{med}}| 1.545 \} \right)^2 \quad (56)$$

Разумеется, можно использовать не только более эффективные, но и более сложные нелинейные алгоритмы, представляющие комбинацию медианного фильтра с другими нелинейными алгоритмами [79].

**Статистическая обработка решений** плохо обусловленной задачи предоставляет еще одну возможность — поэтапное формирование новых границ поиска, что особенно важно, при отсутствии достоверной априорной информации об одном или нескольких искомым параметрах. Для этого вместо условия (46) запишем неравенство с учетом (56):

$$a_i - C\sigma_{a_i} \leq a_i \leq a_i + C\sigma_{a_i}, \quad C > 0. \quad (57)$$

Таким образом, на первом этапе в пространстве искомым параметров задается заведомо большой «объем» допустимого множества  $A^*$ , т. е. выполняется неравенство  $a_{\min i} \square a_{\max i}$ . Объем поиска в пространстве параметров можно значительно уменьшить согласно (57) после предварительной минимизации функционала  $\Phi(\mathbf{a})$  и статистической обработки (53)—(56) выборки  $\{a^{(*,l)}\}$ , что позволяет увеличить точность оценивания параметров.

## § 2.2. Моделирование (машинный эксперимент) отражающей системы и взаимная зависимость результатов решения при определении четырех неизвестных параметров

После рассмотрения основных проблем, влияющих на точность решения обратной задачи эллипсометрии, приведем результаты машинного эксперимента по определению четырех параметров для системы «подложка — двухслойный диэлектрик», используя программу, разработанную с участием автора. Одновременное определение четырех неизвестных параметров, т. е.  $\mathbf{a} = (n_1,$

$n_2, d_1, d_2$ ),  $m=4$ , — достаточно сложная задача, и именно по этой причине она выбрана в качестве примера для иллюстрации возможностей разработанного нами алгоритма для решения обратной задачи эллипсометрии. В таблице 3 приведены исходные параметры системы и рассчитанные для них значения поляризационных углов  $\Psi$  и  $\Delta$ , искаженные (шумами) погрешностями измерений  $\eta_{\Psi_j}, \eta_{\Delta_j}$ . В качестве варьируемого параметра выбран угол падения света  $\varphi_{0j}, j=1,2,\dots,K, K=5$ , т. е. рассмотрено решение обратной задачи многоугловой эллипсометрии (МАИ). В приведенных ниже таблицах используются следующие обозначения:  $d_i$  — толщина  $i$ -й пленки в ангстремах;  $n_i$  — показатель преломления  $i$ -й пленки;  $N_s$  — комплексный показатель преломления подложки;  $\lambda$  — длина волны в ангстремах;  $\varphi_{0j}, \tilde{\Delta}_j, \tilde{\Psi}_j, \delta\Delta_j, \delta\Psi_j$  — угол падения света, эллипсометрические углы и их невязки (в градусах);  $\Phi(\mathbf{a})$  — безразмерная величина, вычисленная по формуле (43); средние величины и их отклонения имеют размерность соответствующего параметра. Дисперсия шума может быть задана постоянной:  $\sigma_{\Psi_j}^2=C_1, \sigma_{\Delta_j}^2=C_2$ ; либо в виде функции любого из параметров системы. В нашем примере задан линейный закон:

$$\sigma_{\Psi_j}^2 = C_\sigma - \frac{\varphi_{0j} - \alpha}{\varphi_B - \alpha}, \quad \alpha = \begin{cases} \pi/2, & \varphi_{0j} < \varphi_B, \\ 0, & \varphi_{0j} = \varphi_B, \\ \pi, & \varphi_{0j} > \varphi_B, \end{cases} \quad \frac{\pi}{4} > \varphi_{0j} > \frac{\pi}{2}, \quad (58)$$

$$\sigma_{\Delta_j}^2 = 2\sigma_{\Psi_j}^2, \quad 1 \leq j \leq K, \quad (59)$$

где  $C_\sigma$ , — константа эксперимента;  $\varphi_B$  — угол псевдо-Брюстера, для которого  $\Psi(\varphi_B) = \min \Psi_j$ . Заведомо неверно заданные  $C_\sigma$  и закон распределения шумов (погрешностей измерений)  $\eta_{\Psi_j}, \eta_{\Delta_j}$  могут существенно повлиять на точность решения задачи. В таблице 4 приведены: граничные точки в 4-мерном пространстве, определяющие множество  $A^*$  [соотношение (46)]; граничное значение  $\Phi_0$  функционала  $\Phi(\mathbf{a})$  [соотношение (42)]; начальные точки из этого множества, заданные случайным образом ( $M=5$ );  $4M_0$  значений найденных искомым параметром  $a_i$  и соответствующие им значения функционала  $\Phi(\mathbf{a})$ .

Таблица 3

Исходные данные	$\varphi_{0j}$	$\tilde{\Delta}_j$	$\tilde{\Psi}_j$
$d_1=350$ нм; $n_1=1.7$ ;	50	109.62	40.62
$d_2=400$ нм; $n_2=1.9$	55	96.17	39.40
$N_s=3.865-I$ 1.023	60	82.25	38.37
$\lambda=632.8$ нм	65	68.20	38.26
	70	53.68	38.44

Таблица 4. Первоначальное задание произвольных (широких) границ симплекса искомых параметров для решения ОЗЭ

Границы $A^*$	M	Начальная точка/решение				$\Phi(a^*)$
		$d_1$	$d_2$	$n_1$	$n_2$	
$d_{1,2} \in 50-800 \text{ \AA}$	1	77.2	748.9	1.252	1.603	10.21
		<b>276.0</b>	<b>477.7</b>	<b>1.669</b>	<b>1.879</b>	
	2	106.2	711.9	1.333	1.417	14.66
		<b>496.3</b>	<b>248.2</b>	<b>1.747</b>	<b>1.964</b>	
$n_{1,2} \in 1.2-2.2$	3	302.7	586.7	1.290	1.528	10.83
		<b>410.1</b>	<b>336.0</b>	<b>1.715</b>	<b>1.926</b>	
	4	476.2	560.7	1.217	1.659	9.96
		<b>291.2</b>	<b>460.8</b>	<b>1.671</b>	<b>1.886</b>	
$\Phi_0=12$	5	313.8	108.4	1.503	1.637	13.95
		<b>153.1</b>	<b>608.6</b>	<b>1.584</b>	<b>1.852</b>	
Среднее $a_i^{AV}$		325.4	426.2	1.676	1.902	11.92
<b>Среднее отклонение</b>		<b>132.0</b>	<b>138.7</b>	<b>0.06</b>	<b>0.04</b>	<b>2.21</b>

Таблица 4 заканчивается вычислением средних значений соответствующих параметров и их отклонений. Таким образом, первый этап

поиска завершен и, если его результаты не удовлетворительны, то можно формировать новые границы в том же пространстве для множества  $A^*$ , исходя из результатов таблицы 4. В таблице 5 и 6 приведены аналогичные таблице 4 результаты с последовательным уменьшением границ.

**Таблица 5.** Второй этап задания (более узких) границ симплекса искомых параметров для решения ОЗЭ

Границы $A^*$	M	Начальная точка/решение				$\Phi$ ( $a^*$ )
		$d_1$	$d_2$	$n_1$	$n_2$	
	1	361.3	454.7	1.625	1.915	9.81
		<b>305.6</b>	<b>444.7</b>	<b>1.674</b>	<b>1.892</b>	
$d_1 \in 193-457$	2	376.1	552.6	1.685	1.884	9.94
		<b>292.2</b>	<b>460.0</b>	<b>1.673</b>	<b>1.885</b>	
$d_2 \in 287-565$	3	253.0	358.3	1.718	1.922	9.71
		<b>343.7</b>	<b>405.3</b>	<b>1.692</b>	<b>1.902</b>	
$n_1 \in 1.61-1.73$	4	246.0	409.8	1.683	1.879	10.19
		<b>274.2</b>	<b>478.1</b>	<b>1.660</b>	<b>1.883</b>	
$n_2 \in 1.86-1.95$	5	302.1	536.1	1.633	1.875	10.27
		<b>282.1</b>	<b>472.0</b>	<b>1.675</b>	<b>1.879</b>	
$\Phi_0=12$	6	254.6	507.2	1.708	1.943	10.01
		<b>284.8</b>	<b>466.9</b>	<b>1.665</b>	<b>1.886</b>	
	7	237.1	372.1	1.667	1.862	12.65
		<b>457.4</b>	<b>287.5</b>	<b>1.730</b>	<b>1.946</b>	
Среднее $a_i^{AV}$		320.0	426.2	1.681	1.896	10.37
<b>Среднее отклонение</b>		<b>64.8</b>	<b>138.7</b>	<b>0.01</b>	<b>0.01</b>	<b>1.02</b>

**Таблица 6.** Конечный этап задания границ симплекса искомых параметров для решения ОЗЭ, где достигнуты минимальные дивииации четырех искомых параметров.

Границы $A^*$	M	Начальная точка/решение				$\Phi(a^*)$
		$d_1$	$d_2$	$n_1$	$n_2$	
$d_1 \in 255-384$	1	371.1	402.9	1.691	1.908	9.88
		<b>352.4</b>	<b>394.8</b>	<b>1.690</b>	<b>1.910</b>	
$d_2 \in 363-498$	2	354.9	391.1	1.691	1.896	10.06
		<b>339.5</b>	<b>412.0</b>	<b>1.700</b>	<b>1.894</b>	
$n_1 \in 1.66-1.71$	3	333.8	419.3	1.696	1.902	9.88
		<b>350.4</b>	<b>396.8</b>	<b>1.690</b>	<b>1.909</b>	
$n_2 \in 1.87-1.92$ $\Phi_0=12$	4	361.8	399.6	1.689	1.913	9.88
		<b>358.0</b>	<b>389.5</b>	<b>1.694</b>	<b>1.910</b>	
Среднее $a_i^{AV}$		350.1	398.3	1.693	1.905	9.92
<b>Среднее отклонение</b>		<b>7.76</b>	<b>9.66</b>	<b>0.004</b>	<b>0.008</b>	<b>0.09</b>

Для найденных средних значений параметров в таблице 6 вычислялась обусловленность задачи: вектор приращений параметров равен  $\delta a = |\delta d_1, \delta d_2, \delta n_1, \delta n_2| = 10^{-2} |3.577; 3.119; 0.037; 0.007|$  при относительном увеличении функционала 1.02

Коэффициент обусловленности составляет  $K_{\text{cond}} = 473.36$ , при этом наилучшая обусловленность задачи определена по параметру  $n_2$  и наихудшая - по  $d_1$ ; величина  $K_v = 0.183 \cdot 10^{-2}$ .

Таблица 7

$\varphi_{0j}$	$\delta\Psi_j$	$\delta\Delta_j$
50°	0.068	-0.033
55°	-0.140	0.084
60°	-0.099	-0.061
<b>65°</b>	<b>0.193</b>	<b>0.111</b>
70°	0.027	-0.108

И, наконец, в таблице 7 даны невязки  $\delta\Psi_j = \tilde{\Psi}_j - \Psi_j^c$ ;  $\delta\Delta_j = \tilde{\Delta}_j - \Delta_j^c$ , вычисленные для найденных средних значений параметров из таблицы 6.

Разумеется, невозможно восстановить точные параметры системы, приведенные в таблице 3, поскольку для оценки параметров используются эллипсометрические углы, **искаженные шумами**, согласно формулам (58), (59). Из таблиц 4—6 видно, как велика зависимость величин найденных параметров от начальной точки поиска при сравнительно малом изменении минимума функционала. Следовательно, **минимум  $\Phi(\mathbf{a}^*)$  не является достаточным критерием нахождения достоверного решения плохо обусловленной задачи**. Это легко понять из рисунков 10-15, где изображены:  **$\mathbf{a}$**  — изолинии функционала, являющиеся проекциями его изоповерхностей на плоскость двух параметров  $a_j$  —  $a_{j+1}$ ; и  **$\mathbf{b}$** -форма поверхности функционала вблизи минимума как функция тех же параметров. На рисунках цифры, стоящие около изолиний, обозначают величину логарифма функционала.

Из рисунков 10—15 можно проследить взаимную зависимость для каждой пары искомым параметров, составляющих сочетание  $S_4^2$ , при фиксированных значениях остальных параметров системы. Очевидно, если изолинии функционала центрируются относительно его минимума (см. Рис. 10 и Рис. 13), то при любом задании точек на плоскости  $a_j$  —  $a_{j+1}$  легко находится точка  **$\mathbf{a}^*$**  (47).

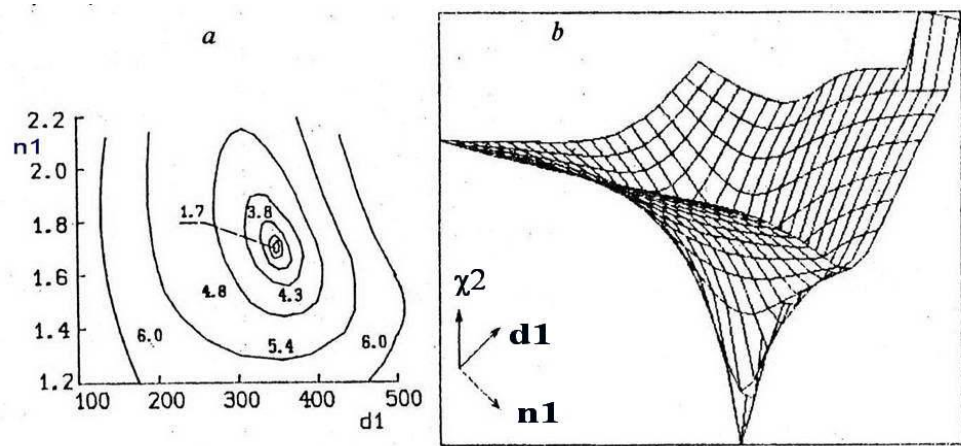


Рис. 10.

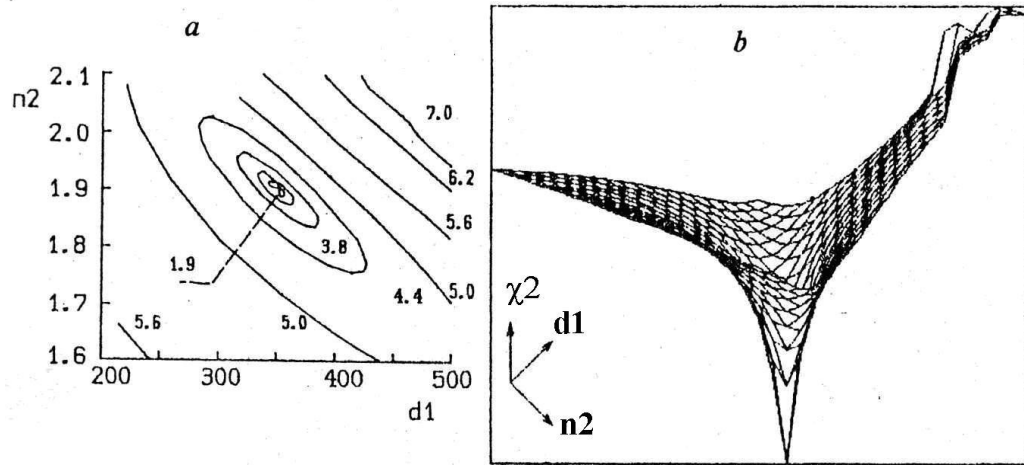


Рис. 11

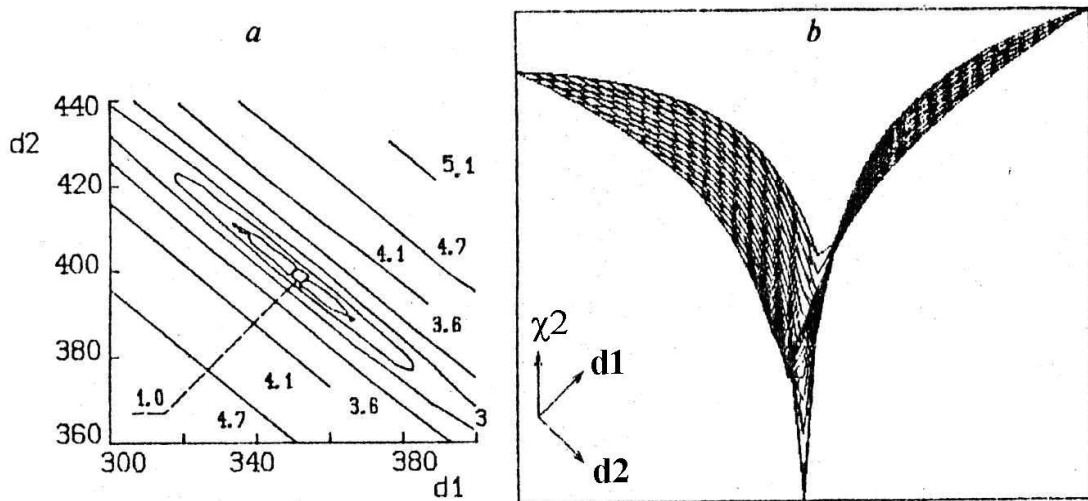


Рис. 12

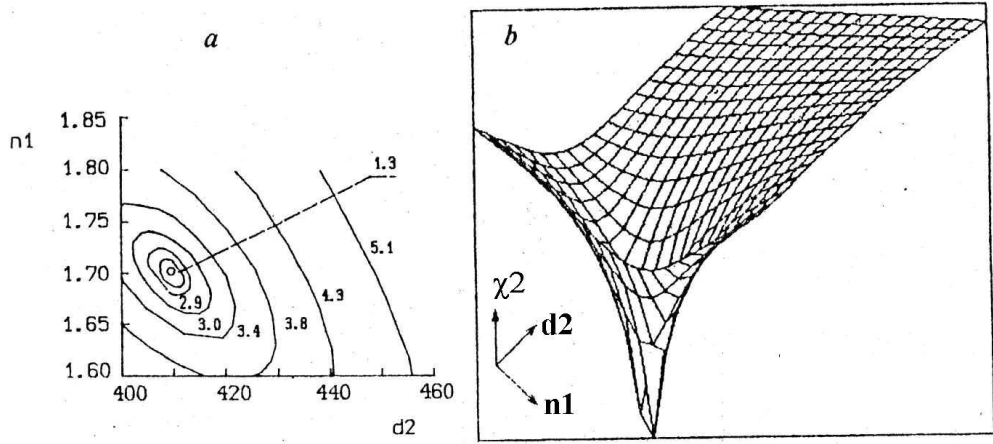


Рис. 13.

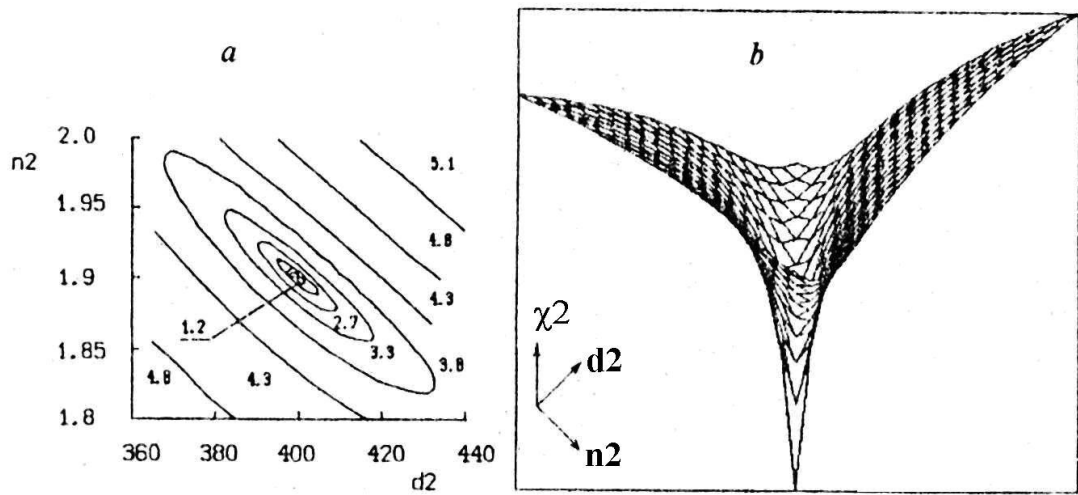


Рис. 14.

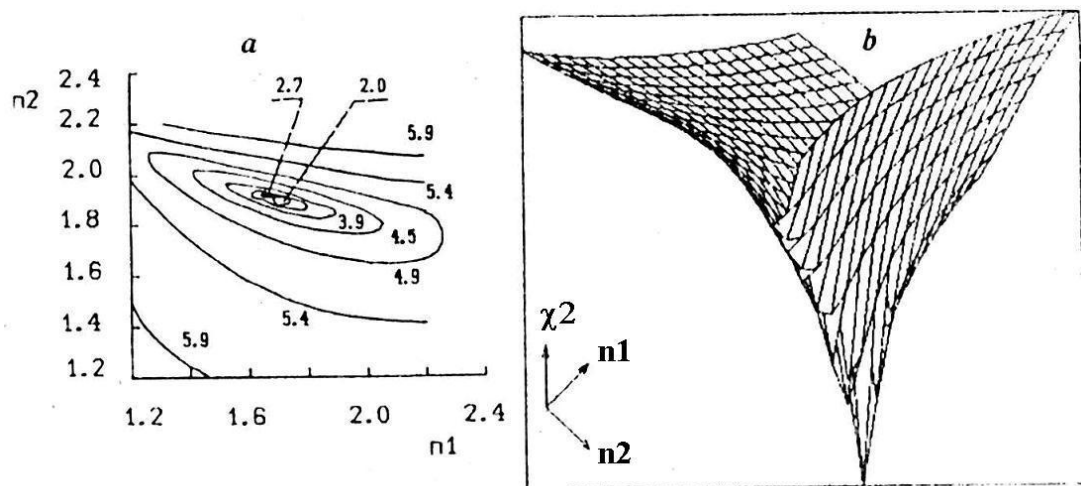


Рис. 15.



Изолинии функционала, могут иметь сложную форму, как на Рис. 11 и Рис. 15, и несколько локальных минимумов; в таких случаях нахождение глобального минимума (минимума минимума) затруднено. Если изолинии функционала вырождаются в прямые линии, т. е. образуется протяженный «овраг», и существует несколько локальных минимумов (см. Рис. 12 и Рис. 14), а направление поиска задано параллельно изолинии, то минимум  $\Phi(a^*)$  может быть не найден. В этом случае коэффициент обусловленности  $K_{\text{cond}}$  и коэффициент  $K_v$  принимают большие значения:  $K_{\text{cond}} \gg 1$  и  $K_v \gg 0$ .

Из рисунков можно оценить приращение любого из параметров, вызывающего адекватное изменение функционала.

Выводы к § 2.1 и § 2.2ю Анализ причин, мешающих достижению точного измерения параметров отражающей системы методом эллипсометрии, когда число искомых параметров больше двух, показал **необходимость статистической** обработки результатов поиска параметров и несомненную эффективность предложенного нового численного алгоритма. Автор надеется, что основные результаты этой работы могут быть использованы при решении некорректных многопараметрических задач в любой другой области. К сожалению, рамки раздела не позволяют продемонстрировать все возможности нового алгоритма, но и приведенные результаты свидетельствуют, о том, что в решении обратных задач эллипсометрии сделан **еще один шаг вперед**, позволяющий увеличить **точность оценки искомых параметров**.

### § 2.3. Чувствительность и однозначность метода эллипсометрии

В этом параграфе рассматриваются общие вопросы однозначности, устойчивости и независимости решений задачи по оцениванию параметров многослойных пленочных систем из данных эллипсометрических измерений. Результаты, полученные в этом параграфе, являются теоретической основой для построения численных алгоритмов решения обратной задачи эллипсометрии.

Преимущества эллипсометрической методики хорошо известны, она используется для изучения свойств тонких пленок, синтезируемых различными технологиями для разработки новых и совершенствования выпускаемых промышленностью микроэлектронных приборов и устройств, где требуются сверхпрецизионные измерения свойств рабочих слоев [11-12, 17-19]. Особое внимание должно быть уделено различным аспектам решения обратной задачи эллипсометрии (ОЗЭ), прежде всего таким, как количество одновременно восстанавливаемых параметров и точность их восстановления. Такая попытка была ранее сделана авторами в [53, 54], где предложен численный алгоритм решения ОЗЭ и исследована обусловленность задачи для **частного** случая одновременного определения четырех параметров. Однако, в **общем** случае вопросы, связанные с однозначностью, устойчивостью и независимостью решений ОЗЭ, остались не рассмотренными.

В данном параграфе приводятся результаты, дающие ответ на эти вопросы и являющиеся полезными при построении новых численных алгоритмов решения ОЗЭ.

### 2.3.1. Математическое моделирование эллипсометрических измерений

В общем случае измеряемые эллипсометрические углы  $\Psi$  и  $\Delta$  являются функциями  $M$  неизвестных параметров системы и связаны с этими параметрами через элементы  $S_{(j-1)(p,s)}$  матрицы рассеяния  $S$  для  $p$ -,  $s$ -поляризованного света следующими соотношениями [18]:

$$\operatorname{tg} \Psi e^{i\Delta} \equiv \rho = \frac{R_p}{R_s} = \frac{S_{j(j-1)p}}{S_{(j-1)(j-1)p}} \frac{S_{(j-1)(j-1)s}}{S_{j(j-1)s}}, \quad (60)$$

$$S = \begin{bmatrix} S_{(j-1)(j-1)} & S_{(j-1)j} \\ S_{j(j-1)} & S_{jj} \end{bmatrix}. \quad (61)$$

С другой стороны, матрица рассеяния  $S$  для слоистой системы может быть представлена в виде произведения матриц  $J$  и  $L$  для каждого из слоев:

$$S = J_0 L_1 J_{12} L_2 \dots J_{(j-1)j} L_j. \quad (62)$$

Матрицы  $J$  и  $L$  через коэффициенты Френеля  $r_{(j-1)j}$  и фазовый множитель  $\beta = 2\pi d_j \lambda^{-1} g_j$  связаны с параметрами каждого  $j$ -го слоя системы по аналогии с (5, 6):

$$J_{(j-1)j} = \frac{1}{1 - r_{(j-1)j}} \begin{bmatrix} 1 & r_{(j-1)j} \\ r_{(j-1)j} & 1 \end{bmatrix}, \quad L_j = \begin{bmatrix} e^{i\beta_j} & 0 \\ 0 & e^{i\beta_j} \end{bmatrix}, \quad (63)$$

$$r_{(j-1)js} = \frac{g_{(j-1)} - g_j}{g_{(j-1)} + g_j}, \quad r_{(j-1)jp} = \frac{g_{(j-1)}/N_{(j-1)}^2 - g_j/N_j^2}{g_{(j-1)}/N_{(j-1)}^2 + g_j/N_j^2}, \quad (64)$$

$$g_j = (N_j^2 - N_{(j-1)}^2 \sin^2 \varphi_{(j-1)})^{1/2},$$

где индексы  $(j-1)j_s$  и  $(j-1)j_p$  относятся к границе двух сред  $(j-1)$  и  $j$  для s-и p-поляризованного света, соответственно;  $N_j = n_j - ik_j$  и  $d_j$  — комплексный показатель преломления и толщина  $j$ -среды,  $\lambda$  и  $\varphi$  — длина волны и угол падения света,  $j = 1, 2, \dots, m$ . Таким образом, поляризационные углы  $\Psi$  и  $\Delta$  связаны с параметрами системы соотношениями:

$$\Psi = \arctg[\rho(N_j, d_j, \varphi_j, \lambda)], \quad \Delta = \arg[\rho(N_j, d_j, \varphi_j, \lambda)], \quad j = 1, 2, \dots, m, \quad (65)$$

где индекс  $m$  соответствует подложке, 0 — окружающей среде,  $(m-1)$  — количество слоев в исследуемой системе.

### 2.3.2. Единственность и устойчивость решения ОЗЭ

Приведенное математическое описание (60)—(65) эллипсометрических измерений выражает сложную нелинейную связь углов  $\Psi$  и  $\Delta$  с параметрами системы, при этом число искомых параметров может быть больше числа измерений. Поэтому для оценивания  $M$  параметров  $a_1, \dots, a_M$  обратимся к вариационным методам, основанным на минимизации некоторого функционала:

$$\Phi(a_1, \dots, a_M) = \sum_{i=1}^K \omega \left( \frac{\Psi_i - \Psi_i^c}{S_{\Psi_i}} \right) + \sum_{i=1}^K \omega \left( \frac{\Delta_i - \Delta_i^c}{S_{\Delta_i}} \right), \quad \begin{matrix} \Psi = \bar{\Psi} \pm \eta_{\Psi} \\ \Delta = \bar{\Delta} \pm \eta_{\Delta} \end{matrix}, \quad (66)$$

где  $\Psi, \bar{\Psi}, \Psi^c$  и  $\Delta, \bar{\Delta}, \Delta^c$  - измеренные, точные и вычисленные, согласно (65), значения эллипсометрических углов, соответствующие заданным значениям  $a_1, a_2, \dots, a_M$  искомых параметров;  $\eta_{\Psi}$  и  $\eta_{\Delta}$  — погрешности измерений;  $S_{\Psi_i}$  и  $S_{\Delta_i}$  масштабирующие коэффициенты, зависящие от дисперсий погрешности измерения. Функция  $\omega(z)$  является неотрицательной, и  $\omega(0) = 0$ . Приняв  $\omega(z) = z^2$ , приходим к методу наименьших квадратов [80]. Для удобства дальнейшего изложения обозначим:  $x_i = \Psi_i, x_{i+K} = \Delta_i, S_i = S_{\Psi_i}, S_{i+K} = S_{\Delta_i}, 1 \leq i \leq K$ , и тогда функционал (66) можно представить в виде:

$$\Phi(a_1, \dots, a_M) = \sum_{i=1}^N \omega \left( \frac{x_i - x_i^c}{S_i} \right), \quad (67)$$

где  $N = 2K$  и  $K$  — число пар измеренных поляризационных углов. Необходимые условия минимума функционала (67) имеют вид:  $\partial\Phi/\partial a_1 = 0, \partial\Phi/\partial a_2 = 0, \partial\Phi/\partial a_M = 0$ .

Из этих условий следует система из  $M$  неявных уравнений относительно  $N+M$  переменных:

$$\begin{cases} F_1(x_1, x_2, \dots, x_N, a_1, a_2, \dots, a_M) = 0, \\ F_2(x_1, x_2, \dots, x_N, a_1, a_2, \dots, a_M) = 0, \\ \dots, \\ F_M(x_1, x_2, \dots, x_N, a_1, a_2, \dots, a_M) = 0. \end{cases} \quad (68)$$

Необходимо определить из этой системы  $M$  искомых параметров  $a_1, a_2, \dots, a_M$ . Предположим, что выполняются следующие условия [81, с. 455 ]:

- 1) все функции  $F_1, F_2, \dots, F_M$  определены и непрерывны в  $(N + M)$ -мерном объеме пространства (симплексе) с центром в точке  $(x_1^*, x_2^*, \dots; x_N^*, a_1^*, a_2^*, \dots; a_M^*)$ ;  $D = [x_1^* \pm \xi_1; x_2^* \pm \xi_2; \dots; x_N^* \pm \xi_N; a_1^* \pm \eta_1; a_2^* \pm \eta_2; \dots; a_M^* \pm \eta_M; ]$

- 2) точка  $(x_1^*, x_2^*, \dots; x_N^*, a_1^*, a_2^*, \dots; a_M^*)$ ; удовлетворяет системе (68);
- 3) существуют и непрерывны в  $D$  частные производные от  $F_1, \dots, F_M$  по всем аргументам;

$$4) \text{якобиан } J = \begin{vmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial a_1} & \frac{\partial F_1}{\partial a_2} & \dots & \frac{\partial F_1}{\partial a_M} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial F_M}{\partial a_1} & \frac{\partial F_M}{\partial a_2} & \dots & \frac{\partial F_M}{\partial a_M} \end{vmatrix} \quad (69)$$

в точке  $(x_1^*, x_2^*, \dots; x_N^*, a_1^*, a_2^*, \dots; a_M^*)$  отличен от нуля. Тогда:

- а) в точке  $(x_1^*, x_2^*, \dots; x_N^*, a_1^*, a_2^*, \dots; a_M^*)$ ; существуют однозначные функции

$$\begin{aligned} a_1 &= a_1(x_1, \dots, x_N), \\ a_M &= a_M(x_1, \dots, x_N); \end{aligned} \quad (70)$$

б) эти функции непрерывны и имеют непрерывные частные производные по всем аргументам.

Таким образом, существует непрерывный нелинейный оператор, отображающий пространство эллипсометрических измерений в  $M$ -мерное пространство искомых параметров. Малым погрешностям исходных поляризационных углов соответствуют малые погрешности решений (из-за непрерывности частных производных). Однако это все имеет место, если якобиан (69) отличен от нуля.

Якобиан (69) является определителем матрицы Гессе  $N$  размером  $M \times M$  [80]. Элементы этой матрицы определяются, как  $h_{kl} = \partial^2 \Phi / \partial a_k \partial a_l$  и зависят от вида функции  $\omega(z)$ , входящей в функционал (67). Если обозначить  $x_i^c = x_i(a_1, a_2, \dots, a_M)$ , где  $1 < i < N$ , то для  $\omega(z) = z^2$  элементы матрицы  $N$  имеют

$$\text{вид: } h_{kl} = 2 \sum_{i=1}^N \frac{\partial x_i^c}{\partial a_k} \frac{\partial x_i^c}{\partial a_l} - 2 \sum_{i=1}^N (x_i - x_i^c) \frac{\partial^2 x_i^c}{\partial a_k \partial a_l} \text{ и зависят от вектора искомых параметров.}$$

Матрица  $N$  входит в разложение, которое описывает поведение функционала  $\Phi(\mathbf{a})$  в

окрестности точки  $a^*$ , где  $\nabla\Phi(a^*)$  — градиент функционала  $\Phi(a)$ ,  $0(\|z\|^2)$  - бесконечно малая (по сравнению с  $\|z\|^2$ ) величина:

$$\Phi(a) = \Phi(a^*) + \nabla\Phi(a^*)(a - a^*) + \frac{1}{2}(a - a^*)^T \mathbf{H}(a^*)(a - a^*) + 0(\|a - a^*\|^2), \quad (71)$$

Непосредственным следствием соотношений (70), (71) является следующее утверждение: если в точке  $a^* = |a_1, a_2, \dots, a_M|$  градиент  $\Phi(a^*) = 0$  и матрица Гессе  $\mathbf{H}$  положительно определена, то обратная задача эллипсометрии в окрестности точки  $a^*$  **имеет единственное решение**, непрерывно зависящее от измеренных поляризационных углов  $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_K, \Delta_1, \Delta_2, \dots, \Delta_K$ . Другими словами, решение ОЗЭ при этих условиях устойчиво относительно погрешностей  $\eta_\Psi$  и  $\eta_\Delta$  регистрации соответствующих углов. **Следовательно, проверка вышеприведенного условия в численных алгоритмах минимизации функционала (67) дает ответ об устойчивости построенного решения ОЗЭ.**

### 2.3.3. Независимость решений ОЗЭ (вопрос о выборе числа измерений).

Заметим, что матрица  $\mathbf{H}$  может быть положительно определенной и при  $N = 2$  (т. е.  $K = 1$ ). Возникает вопрос **о выборе числа измерений** при решении ОЗЭ. Дадим ответ на этот вопрос, исходя из независимости искомых параметров  $a_j$ .

Будем считать, что параметр  $a_j$  зависит от остальных параметров, если его можно определить однозначно функциональной зависимостью:

$$a_j = f_j(a_1, a_2, \dots, a_{j-1}, a_{j+1}, \dots, a_M). \quad (72)$$

Введем матрицу Якоби с элементами

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial a_1}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial a_1}{\partial x_N} \\ \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial a_M}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial a_M}{\partial x_N} \end{pmatrix} \quad (73)$$

размером  $M \times N$ . Считают, что ранг матрицы (73) равен  $\mu \geq 1$ , если существует хотя бы один определитель  $\mu$ -го порядка этой матрицы, не равный тождественно нулю в области  $D$ , в то время как все определители порядка выше  $\mu$  равны нулю. Имеет место следующее утверждение [81, с. 478]: пусть ранг матрицы (73) в точке  $x_0 = (x_1^0, x_2^0, \dots, x_N^0)$  равен  $\mu \geq 1$ . Тогда в некоторой окрестности этой точки  $\mu$  параметры будут независимы (именно те, производные которых входят в определитель), а остальные могут быть выражены соотношениями типа (72). **Следовательно, необходимым условием независимости всех  $M$  искомым параметров при решении ОЗЭ является соотношение (74)**

$$\boxed{M \leq 2K.} \quad (74)$$

Проверка достаточного условия независимости связана с определенными трудностями, и на практике более предпочтительным критерием выбора числа эллипсометрических измерений является точность решения ОЗЭ.

#### 2.3.4. Численный эксперимент моделирования многоугловых эллипсометрических измерений

При решении ОЗЭ возможны два следующих подхода:

1. Минимизация функционала (66) с использованием всех  $K$  измерений при априорных ограничениях

$$a_{j\min} \leq a_j \leq a_{j\max} \quad (75)$$

2. Для каждой  $j$ -пары эллипсометрических измерений  $\{\Psi_j, \Delta_j\}$  нахождение вектора оценки  $a^{(j)}$  на основе минимизации функционала

$$\Phi_j(a) = \omega \left( \frac{\Psi_j - \Psi_j^c}{S_{\Psi_j}} \right) + \omega \left( \frac{\Delta_j - \Delta_j^c}{S_{\Delta_j}} \right) \quad (76)$$

при ограничениях (75). Полученные таким образом  $K$  векторов  $a^{(j)}$  для вычисления результирующей оценки  $a^+$  подвергаются обработке:

$$a^+ = \frac{\sum_{j=1}^K a^{(j)} p_j}{\sum_{j=1}^K p_j}$$
 где  $p_j$  — весовой множитель. Если  $p_j = 1$ , то приходим к арифметическому среднему. В качестве весовых множителей можно принять:  $p_j = 1/\Phi(a^{(j)})$ , что соответствует **оценке метода Монте-Карло**. Очевидно, что преимуществом второго подхода является возможность обработки эллипсометрических измерений по мере их поступления. Однако, **определяющим фактором является точность решения ОЗЭ**. В качестве примера использования двух подходов рассмотрим результаты следующего численного эксперимента: необходимо определить четыре параметра  $n_1, n_2, d_1, d_2$ , для двухслойной пленочной системы по двум группам измерений, содержащим по одному и шести измерениям. Подобная задача является «очень плохо обусловленной» [53]. Для корректности сравнения результатов решения сначала был создан файл, содержащий шесть пар эллипсометрических углов  $\{\overline{\Psi}_j, \overline{\Delta}_j\}$ ,  $j = 1, 2, \dots, 6$ , соответствующих шести различным углам падения  $\varphi_0(50^\circ; 52.5^\circ; 55^\circ; 57.5^\circ; 60^\circ; 62.5^\circ)$  и «точным» значениям параметров ( $d_1=300 \text{ \AA}$ ,  $d_2=400 \text{ \AA}$ ,  $n_1=1.46$  и  $n_2=1.99$ ). Исходными данными для ОЗЭ явились углы  $\{\Psi_j, \Delta_j\}$ , полученные аддитивным искажением «точных» углов  $\{\overline{\Psi}_j, \overline{\Delta}_j\}$ , псевдослучайным шумом с относительным уровнем 0.1%. **В рамках первого подхода** вектор  $a = [d_1, d_2, n_1, n_2]^T$  вычислялся на основе минимизации функционала (66) при  $K=6$  и ограничениях:

$$200 \text{ \AA} \leq d_1 \leq 400 \text{ \AA}, \quad 1.4 \leq n_1 \leq 1.5; \quad 300 \text{ \AA} \leq d_2 \leq 500 \text{ \AA}, \quad 1.9 \leq n_2 \leq 2.1. \quad (77)$$

В соответствии **со вторым подходом** векторы  $a^{(j)}$ ,  $j = 1, 2, \dots, 6$ , найденные из условия минимума (76) при ограничениях (77), усреднялись с весами  $p_j = 1$ . Как в том, так и в другом случае точки минимума функционала определялись усреднением по пяти начальным точкам  $a^{(0)}$  минимизирующих последовательностей, как показано с помощью таблиц 3-7 в § 2.2 с последовательным изменением границ симплекса (подробнее см. [53, 54]). Полученные решения ОЗЭ графически представлены на Рис. 16.



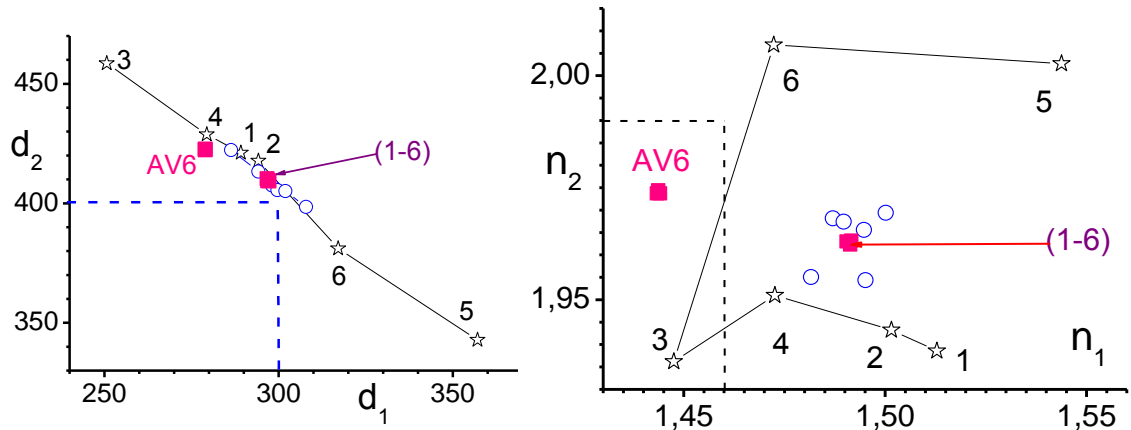


Рис. 16. Иллюстрация на плоскости  $d_1$ — $d_2$  и на плоскости  $n_1$ — $n_2$  решений одновременного оценивания четырех параметров  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $n_1$ ,  $n_2$  с различным количеством исходных измерений: (AV6) — с шестью измерениями и с условием (66, 77); ☆(1, 2, 3, 4, 5, 6) — с одним измерением; (1-6) - усреднение шести векторов  $a^{(i)}$ ; ○— усреднение по пяти из шести векторов  $a^{(i)}$ ; точное решение:  $d_1 = 300 \text{ \AA}$  и  $d_2 = 400 \text{ \AA}$ ;  $n_1 = 1.46$  и  $n_2 = 1.99$  изображено пересечением пунктирных линий.

### Анализ результатов моделирования эксперимента и выводы к § 2.3

1. Оценивание нескольких параметров по одной паре эллипсометрических измерений приводит к большим погрешностям решения. Использование операции усреднения по  $K$  решениям уменьшает разброс оценок, но при этом возникает необходимость решать  $K$  задач условной минимизации, что существенно увеличивает затраты машинного времени. Более предпочтительным оказывается первый подход, основанный на условной минимизации функционала (66) с использованием всех имеющихся эллипсометрических измерений.
2. Оценки разных параметров имеют разную степень достоверности (разную степень разброса относительно точных значений, как показано на Рис. 16), что численно характеризуется их обусловленностью [53, 54], т. е. степенью влияния проекции  $a_j$  на величину минимизируемого функционала  $\Phi(a)$ . Так

как матрица Гесса, входящая в разложение (71), опосредованно зависит от углов падения  $\varphi_0$  и числа измерений, то выбор наилучшей схемы измерений (с точки зрения точности решения ОЗЭ) можно осуществить на основе математического планирования эксперимента. Такой подход представляется перспективным для повышения точности решения ОЗЭ и уменьшения затрат на проведение эллипсометрических измерений.

#### §2.4. Метод Гаусса для повышения точности измерения параметров тонких пленок

В этом рассмотрены проблемы восстановления параметров сильно поглощающей пленки с точки зрения обратной задачи эллипсометрии с использованием регуляризованного варианта метода Гаусса, сочетающего высокую скорость сходимости с устойчивостью к погрешностям исходных данных [82]. Особое внимание уделено численной характеристике **информативности** найденного параметра и входных данных (поляризационных углов  $\Psi$  и  $\Delta$ ) относительно искомых параметров пленочной системы. Численная характеристика информативности может быть использована для планирования оптимальных условий эксперимента. Результаты работы иллюстрируются **спектральными** и **многоугловыми** измерениями на примере структуры GaAs—CdTe—HgTe—CdTe.

Эллипсометрическая методика нашла широкое применение при изучении свойств тонких пленок, синтезируемых различными технологиями, где требуются сверхпрецизионные измерения свойств рабочих слоев пленки [17, 18]. Благодаря простоте измерений и неразрушающему и невозмущающему воздействию на исследуемый объект, в последние годы эллипсометрия находит все большее применение в промышленности в качестве экспресс-методики для контроля технологических параметров как металлов (Al, Cd, Cr, Co, Cu, Au, Ni, Pt, Ag, Ta, Ti, W, Zn), полупроводников (Si, p-Si, Ge, GaAs, GaAlAs, SiC, AlC, HgCdTe, InAs, InSb), так и

диэлектриков (окислов металлов: Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Nb, Ta; SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), органических пленок (майлар, парафин, фоторезисты, полиамиды, нефтепродукты). Как следствие, резко возрос спрос на компьютерные программы для эллипсометрии, которые требуются для широкого спектра задач и нуждаются в разработке **новых алгоритмов решения** с использованием современных математических и технических средств.

Измеряемые эллипсометрические углы  $\Psi_i$  и  $\Delta_i$  для  $K$  числа измерений являются функциями  $M$  неизвестных параметров исследуемой системы  $a_1, a_2, \dots, a_M$ , т. е.

$$\Psi = \psi_i(a_1, a_2, \dots, a_M), \quad \Delta = \Delta_i(a_1, a_2, \dots, a_M), \quad 1 \leq i \leq K, \quad (78)$$

Под обратной задачей эллипсометрии (ОЗЭ) понимается оценивание неизвестных параметров по результатам эллипсометрических измерений и формально она сводится к решению системы нелинейных трансцендентных уравнений (78). Вопросы, связанные с устойчивостью и единственностью решения ОЗЭ, рассматривались в [55]. В работах [53, 54, 83] была показана возможность устойчивого решения ОЗЭ методами условной минимизации нулевого порядка [84]. Однако возникли вопросы, важные в практике решения ОЗЭ.

- Во-первых, методы нулевого порядка обладают небольшой скоростью сходимости, что не позволяет обрабатывать большие массивы эллипсометрических измерений *in situ*.
- Во-вторых, нужно не только получить устойчивое решение ОЗЭ, но и дать точностную интерпретацию этому решению, в частности охарактеризовать информативность того или иного найденного параметра.
- В-третьих, желательно указать поляризационные углы, содержащие **максимальную информацию** об измеряемых параметрах пленочной системы.

Поэтому в данном параграфе сделана попытка решить эти вопросы путем обобщения результатов работы [85] на нелинейную модель.

**Математическая модель эллипсометрических измерений** отражает сложную нелинейную зависимость между углами  $\Psi_i, \Delta_i$  и параметрами  $a_1, a_2, \dots, a_M$  пленочной системы, при этом число параметров может быть меньше или больше числа измерений. Измеренные углы  $\tilde{\Psi}_i, \tilde{\Delta}_i$  можно представить в виде суммы  $\tilde{\Psi}_i = \Psi_i + \eta_{\Psi_i}, \tilde{\Delta}_i = \Delta_i + \eta_{\Delta_i}$  «точных» значений  $\Psi_i, \Delta_i$ , и «шумов» измерений  $\eta_{\Psi_i}, \eta_{\Delta_i}$ . Наличие этих шумов делает систему (78) **несовместной**, и поэтому в качестве решения ОЗЭ принимают векторы  $a^* = |a_1^*, a_2^*, \dots, a_M^*|^T$  следующей вариационной задачи:

$$\inf \Phi(a), a \in A_{\text{доп}} \quad (79)$$

где  $A_{\text{доп}}$  — допустимое множество значений искомых параметров. В данной работе допустимая область задается  $n$ -мерным параллелепипедом для функционала заданным выражением (81):

$$A_{\text{доп}} = \{a : a_{\min j} \leq a_j \leq a_{\max j}\}, \quad (80)$$

$$\Phi(a) = \sum_{i=1}^K \left( \frac{\tilde{\Psi}_j - \Psi_j(a)}{\sigma_{\Psi_j}} \right)^2 + \sum_{i=1}^K \left( \frac{\tilde{\Delta}_j - \Delta_j(a)}{\sigma_{\Delta_j}} \right)^2, \quad (81)$$

где  $\Psi_j(a), \Delta_j(a)$  — значения углов, соответствующие заданным параметрам  $a_1^*, a_2^*, \dots, a_M^*$ ;  $\sigma_{\Psi_j}^2, \sigma_{\Delta_j}^2$  — дисперсии (или их оценки) погрешностей  $\eta_{\Psi_i}, \eta_{\Delta_i}$  измерения поляризационных углов. Таким образом, решение ОЗЭ строится на основе метода наименьших квадратов с ограничениями. Для нахождения точки минимума  $\mathbf{a}^*$  генерируется минимизирующая последовательность  $\mathbf{a}^{(n)}$  такая, что

$$\lim \mathbf{a}^{(n)} = \mathbf{a}^*, \quad \Phi(\mathbf{a}^{(n+1)}) < \Phi(\mathbf{a}^{(n)}). \quad (82)$$

### 2.4.1. Регуляризованный вариант метода Гаусса

Существует набор алгоритмов вычисления элементов  $a^{(n)}$  (см., например, [80, 84]). В данном параграфе рассмотрены возможности **регуляризованного варианта метода Гаусса** [80, с. 101], сочетающего высокую скорость сходимости с устойчивостью к погрешностям исходных данных. Для удобства дальнейшего изложения введем вектор измерений  $\tilde{f}$  с проекциями:  $\tilde{f}_i = \Psi_i; \tilde{f}_{i+K} = \Delta_i, i = 1, 2, \dots, K$ , и векторную функцию  $f(a)$  с проекциями:  $f_i(a) = \Psi_i(a); f_{i+K}(a) = \Delta_i(a), i = 1, 2, \dots, K$ .

Предположим, что построен элемент  $a^{(n)}$ . Тогда в некоторой окрестности точки  $a^{(n)}$  имеет место разложение функции  $f_i(a)$ :

$$f_i(a) = f_i(a^{(n)}) + \left. \frac{\partial f_i(a)}{\partial a} \right|_{a=a^{(n)}} (a - a^{(n)}) + O(\|a - a^{(n)}\|), i = 1, 2, \dots, N, \quad (83)$$

где  $N = 2K$ ,  $O(Z)$  — бесконечно малая (по отношению к  $Z$ ) величина.

Используя вектор  $f^{(n)} = f(a^{(n)}) = [f_1(a^{(n)}), \dots, f_N(a^{(n)})]^T$  и матрицу  $F_n$  размером  $N \times M$ :

$$F_n = F(a^{(n)}) = \left[ \begin{array}{ccc} \frac{\partial f_1(a)}{\partial a_1}, & \dots & \frac{\partial f_1(a)}{\partial a_M} \\ \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial f_N(a)}{\partial a_1}, & \dots & \frac{\partial f_N(a)}{\partial a_M} \end{array} \right]_{a=a^{(n)}},$$

выражение (83) можно записать в матричном виде:

$$f(a) = f^{(n)} + F_n(a - a^{(n)}) + O(\|a - a^{(n)}\|). \quad (84)$$

Введем вектор невязки  $e^{(n)} = \tilde{f} - f^{(n)}$  и вектор  $q^{(n)} = a - a^{(n)}$ . Тогда из (84) следует матричное уравнение относительно вектора  $q^{(n)}$ :

$$F_n q_n = e^{(n)}. \quad (85)$$

Вектор  $\mathbf{q}^{(n)}$  указывает направление движения (из точки  $\mathbf{a}^{(n)}$ ), по которому уменьшается величина невязки, поэтому следующий элемент  $\mathbf{a}^{(n+1)}$  минимизируемой последовательности можно определить в виде

$$\mathbf{a}^{(n+1)} = \mathbf{a}^{(n)} + \rho_n \mathbf{q}^{(n)}, \quad (86)$$

где  $\rho_n$  — **величина шага по направлению  $\mathbf{q}^{(n)}$** . Роль  $\rho_n$  будет пояснена позже, а сейчас остановимся на вычислении  $\mathbf{q}^{(n)}$ .

Чаще всего система (85) несовместна, а матрица  $\mathbf{F}_n$  - прямоугольная размером  $N \times M$ . В этом случае вектор  $\mathbf{q}^{(n)}$  определяется из условия минимума функционала:

$$\Phi_n(\mathbf{q}) = \|\mathbf{e}^{(n)} - \mathbf{F}_n \mathbf{q}\|^2, \quad (87)$$

Таким образом, вычисление точки минимума  $\mathbf{a}^*$  функционала (81) сводится на каждой итерации к решению задачи минимизации квадратичного функционала (87) и вычислению новой точки  $\mathbf{a}^{(n+1)}$  по формуле (86). **В этом заключается сущность метода Гаусса** [80, с. 101].

## § 2.5. Информативность и планирование эллипсометрических измерений

Отметим, что типичное число обусловленности матрицы  $\mathbf{F}_n$  при оценивании четырех параметров ( $M = 4$ ) равно  $10^5$ — $10^6$ , поэтому масштабированием столбцов матрицы  $\mathbf{F}_n$  не более чем на множитель  $N^{1/2}$ , вводится новая матрица [86], число обусловленности которой уменьшается до  $10^2$ — $10^3$ , но для упрощения дальнейших обозначений будем использовать  $\mathbf{F}_n, \mathbf{q}^{(n)}$ .

Хотя число обусловленности матрицы системы существенно уменьшилось, но все-таки остается достаточно большим, и поэтому для повышения устойчивости решения системы **построим регуляризующий**

**алгоритм на основе сингулярного разложения матрицы  $F_n$ .** Определим сингулярное разложение матрицы  $F_n$  как [78]

$$\tilde{F}_n = U_n \Lambda_n V_n^T, \quad (88)$$

где  $U_n$ ,  $V_n$  — ортогональные матрицы размером-  $N \times N$  и  $M \times M$ , соответственно;  $\Lambda_n$  —  $(N \times M)$ -матрица с элементами

$$\{\Lambda\}_{ij} = \begin{cases} \lambda_{n,j}, & i = j; \\ 0, & i \neq j. \end{cases}$$

Величины  $\lambda_{n,j} \geq 0$ ,  $j=1, 2, \dots, M$ , называются сингулярными числами матрицы  $F_n$ , и в дальнейшем предполагается, что  $\lambda_{n,1} \geq \lambda_{n,2} \geq \dots \geq \lambda_{n,M} \geq 0$ . Если ранг матрицы  $F_n$  равен  $P < M$ , то  $\lambda_{n,p+1} \geq \lambda_{n,p+2} \geq \dots \geq \lambda_{n,M} \equiv 0$ , т. е. вырожденность матрицы влечет нулевые сингулярные числа.

### 2.5.1. Методы устранения плохой обусловленности матрицы отражающей системы

Когда система (85) несовместна и/или имеет не единственное решение, в качестве решения принимается нормальное псевдо-решение, т. е. вектор  $q^{(n)}_n$ , имеющий минимальную норму среди всех векторов  $q^{(n)}$ , доставляющих минимум функционалу (87) и имеет место соотношение:

$$\tilde{\Phi}_n(p) = \Phi_n(q^{(n)}_n). \quad (89)$$

Возвращаясь к решению ОЗЭ, следует заметить, что **маленькие значения сингулярного числа  $\lambda_{n,j}$  соответствуют направлению  $p_j^n$ , движение по которому мало изменит величину функционала  $\Phi_n(q)$ .** Этим объясняется неустойчивость нормального решения  $q^{(n)}_n$  к погрешности вектора невязки. Действительно, пусть  $\lambda_{n,j} = 0$ , но в результате численной реализации сингулярного разложения матрицы  $\tilde{F}_n$  получено значение  $\lambda_{n,j} = \varepsilon > 0$ , где  $\varepsilon$  — сколь угодно малое значение. Тогда проекция  $\tilde{p}_j^{(n)} = \theta_j^{(n)} / \tilde{\lambda}_{n,j}$  полностью

определяется погрешностью вектора невязки и может принимать сколь угодно большие значения; и это практически не скажется на величине функционала  $\tilde{\Phi}_n(p)$ , а следовательно, и  $\Phi_n(q)$ . **Регуляризирующий (устойчивый) алгоритм вычисления** направления  $\mathbf{q}^{(n)}$  имеет вид [85]:

$$\mathbf{q}_a^{(n)} = \mathbf{V}_n \mathbf{p}_a^{(n)} \quad (90)$$

где  $p_{a,j}^{(n)} = \frac{\theta_j^{(n)}}{\lambda_{n,j} + \alpha m(\lambda_{n,j})}$ ,  $1 \leq j \leq M$ ,  $\alpha \geq 0$  и  $\alpha$  — параметр регуляризации;  $m(\lambda)$  — стабилизирующий множитель (принимаемый в дальнейшем равным  $m(\lambda) = 1/(\lambda + 10^{-10})$ ). Если  $\lambda_j \ll \alpha$ , то происходит уменьшение (по сравнению с нормальным решением  $\mathbf{p}_H^{(n)}$ ) влияния  $\theta_j^{(n)}$  на  $p_j^{(n)}$  в  $\alpha/\lambda_j$  раз. В литературе (например, [80, 85-88]) приводятся различные (как детерминированные, так и статистические) алгоритмы выбора  $\alpha$ , поэтому здесь этот вопрос не рассматривается.

#### 2.5.1.1. Выбор величины шага $\rho_n$ итерации

Вернемся к выбору величины шага  $\rho_n$ , входящей в (86). Очевидно, что величина  $\rho_n$  должна удовлетворять условию

$$\Phi(\mathbf{a}^{(n)}) > \Phi(\mathbf{a}^{(n)} + \rho_n \mathbf{q}^{(n)}),$$

которое определяет допустимые значения шага  $\rho_n$ . Если бы отсутствовали ограничения (80), то «хорошим» допустимым значением было  $\rho_n = 1$ . Однако, их наличие ограничивает  $\rho_n$  значением  $\rho_{max}$  как наибольшим значением шага, при котором точка  $\mathbf{a}^{(n)} + \rho_{max} \mathbf{q}^{(n)}$  еще удовлетворяет (80). Поэтому  $\rho_n$  определяется соотношением

$$\rho_n = \begin{cases} 1, & \text{если } \rho_{max} > 1; \\ \rho_{max}, & \text{если } \rho_{max} \leq 1. \end{cases} \quad (91)$$



### 2.5.1.2. Момент останова $n_0$ процедуры

Момент останова  $n_0$  процедуры (86) определяется выполнением хотя бы одного из двух следующих условий:

$$\Phi(\mathbf{a}^{(n_0)}) \leq \chi_{2K}^2(0.9); \quad (92)$$

$$|a_i^{(n_0)} - a_i^{(n_0-1)}| \leq \varepsilon_i, \quad 1 < i < M, \quad (93)$$

где  $\varepsilon_i = 10^{-4}(a_i^{(n_0-1)} + 10^{-3})$ ;  $\chi_{2K}^2(0,9)$  — квантиль  $\chi^2$  распределения с  $2K$  степенями свободы уровня 0,9. Условие (92) обеспечивает адекватность найденного решения  $\mathbf{a}^{(n_0)}$  заданным поляризационным углам и их дисперсиям  $\sigma_{\psi_j}^2, \sigma_{\Delta_j}^2$  и это является наилучшим вариантом завершения процедуры минимизации функционала  $\Phi(\mathbf{a})$ .

Однако, возможен случай, когда точка минимума  $\mathbf{a}^*$  существует, но даже в данной точке  $\Phi(\mathbf{a}^*) > \chi_{2K}^2(0,9)$ , т.е. не выполняется условие (93). Это имеет место, если значения  $\sigma_{\psi_j}^2, \sigma_{\Delta_j}^2$ , используемые в (81), сильно занижены по сравнению с истинными значениями. В этом случае условие (93) останавливает процедуру минимизации по достижении (с заданной точностью  $\varepsilon_i$ ;) стационарной точки  $\mathbf{a}^*$ .

### 2.5.1.3. Дефект решения ОЗЭ

Каждая проекция  $a_i^*$  найденного решения вектора  $\mathbf{a}^*$  в различной степени «обеспечена» экспериментальной информацией, т. е. имеет различное информационное обеспечение. Определим это понятие: обратимся к разложению (84) в окрестности точки  $\mathbf{a}^*$ . Ограничиваясь только двумя первыми его членами, запишем это разложение в виде

$$\mathbf{F}^* \mathbf{q} = \mathbf{e}, \quad (84a)$$

где  $\mathbf{F}^* = \mathbf{F}(\mathbf{a}^*)$  — матрица размером  $N \times M$ ,  $\mathbf{q} = \mathbf{a} - \mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{e} = \tilde{\mathbf{f}} - \mathbf{f}(\mathbf{a}^*)$ . Вектор  $\mathbf{e}$  можно трактовать как приращение вектора измерения при изменении

параметров пленочной системы. Используя сингулярное разложение  $F^*$ , систему (84a) можно записать в виде

$$\lambda_{*,j} p_j = \theta_j, \quad 1 \leq j \leq M, \quad (94)$$

где  $\lambda_{*,j} \geq 0$  — сингулярные числа матрицы  $F^*$ . Эти сингулярные числа можно трактовать как **«коэффициенты чувствительности» измерений к параметрам системы**. Векторы  $p_j$ , соответствующие малым значениям  $\lambda_{*,j}$ , характеризуют направления, перемещение по которым практически **не меняет** вычисленный вектор эллипсометрических измерений.

Обозначим через  $J_0$  индексы  $j$  сингулярных чисел  $\lambda_{*,j}$ , удовлетворяющих хотя бы одному из двух следующих условий:

$$\lambda_{*,j} \leq \varepsilon_0, \quad (95)$$

$$\alpha m(\lambda_{*,j}) / (\lambda_{*,j} + \alpha m(\lambda_{*,j})) \geq 0.9, \quad (96)$$

где  $\varepsilon_0$  — достаточно малая величина (например,  $10^{-5}$ — $10^{-4}$ ). Условие (96) свидетельствует о том, что проекция  $p_j$ , почти полностью определяется параметрами регуляризирующего алгоритма  $\alpha$ ,  $m(\lambda)$ , а не экспериментальной информацией (более подробно см. [85]). **Количество индексов во множестве  $J_0$  назовем дефектом ОЗЭ и обозначим через  $M_0$ .**

По аналогии с работой [85] введем величины

$$M_0 = \sum_{i=1}^M d_i^*, \quad 0 \leq d_i^* \leq 1. \quad (97)$$

Величины  $d_i^*$  можно рассматривать как разложение дефекта  $M_0$  ОЗЭ по проекциям  $a_i^*$ . Поэтому  **$d_i^*$  назовем дефектом оценки  $a_i^*$** . Если  $d_i^* \approx 0$ , то параметр  $a_i^*$  полностью определяется экспериментальной информацией (хорошее информационное обеспечение); если  $d_i^* \approx 1$ , то доля экспериментальной информации в оценке  $a_i^*$  близка к нулю, т. е. определение  $a_i^*$  происходило за счет привлекаемой априорной информации (в частности,

ограничений  $\mathbf{a} \in A_{\text{доп}}$ ). Поэтому желательно, чтобы все  $d_i^* \approx 0$ , что эквивалентно требованию  $M_0 = 0$ . На практике при  $M \geq 3$  и плохой обусловленности ОЗЭ это требование, как правило, не выполняется.

#### 2.5.1.4. Влияние информативности эллипсометрических измерений на точность восстановления искомым параметров

Введем величины:  $g_i = \sum_{j \in J_0} u_{ij}^2, 1 \leq i \leq N$ , для которых имеет место

$\sum_{i=1}^N g_i = M_0, 0 \leq g_i \leq 1$ . Величины  $g_i$  можно интерпретировать как разложение дефекта  $M_0$  ОЗЭ по проекциям  $\tilde{f}_i$  вектора измерений, и поэтому  $g_i$  можно назвать **дефектом соответствующего измерения**. Измерение  $\tilde{f}_i$ , для которого  $g_i \approx 1$ , содержит мало информации об оцениваемых параметрах, и этот факт можно использовать для **планирования** схемы эллипсометрических измерений.

#### 2.5.1.5. Моделирование состояния поляризации для спектральных и многоугловых эллипсометрических измерений

Эффективность предложенного алгоритма проиллюстрируем результатами решения ОЗЭ для спектральных многоугловых измерений на трехслойной структуре со стеклом сильно поглощающих пленок теллурида кадмия и ртути: «GaAs(подложка)-CdTe—HgTe—CdTe» с параметрами, приведенными в Таблице 8. Обратная задача заключалась в оценивании по поляризационным углам  $\Psi$  и  $\Delta$ , соответствующим пяти углам падения  $\varphi_0$ , трех параметров системы: показателя преломления  $n_3 - ik_3$  и толщины пленки  $d_3$ , т.е.  $M = 3, N = 10$ . Количество углов падения  $K = 5$ , а сами углы равны  $50^\circ, 55^\circ, 60^\circ, 65^\circ, 70^\circ$ .

**Таблица 8.** Исходные параметры подложки  $N_s$  и двух слоев пленок  $N_1$ ,  $d_1$  и  $N_2$ ,  $d_2$ , заданные для двух длин волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ .

$\lambda$ , мкм	0.95	0.96
$N_s=n_s-ik_s$	3.564-i 0.130	3.566-i 0.1099
$N_1=n_1-ik_1$	2.913-i 0.084	2.910-i 0.0735
$N_2=n_2-ik_{s2}$	3.474-i 1.042	3.531-i 0.854
$N_3=n_3-ik_3$	?	?
$d_3$ , Å	?	?
$d_1=10000$ Å, $d_2=1800$ Å,	$\varphi_0=50^\circ, 55^\circ, 60^\circ, 65^\circ, 70^\circ, 75^\circ$	

Остановимся на некоторых моментах решения этой обратной задачи.

1. Число обусловленности матрицы  $F_n$  системы (85) колеблется в пределах  $(0.5—3.2) 10^6$ , а число обусловленности новой нормированной матрицы в пределах  $(0.22—2.1) 10^3$ . Следовательно, введенная нормировка матрицы  $F_n$  существенно улучшает обусловленность решаемых на каждой итерации систем алгебраических уравнений.
2. Предложенный алгоритм имеет высокую скорость сходимости последовательности  $\mathbf{a}^{(n)}$  к точке минимума  $\mathbf{a}^*$ . Это иллюстрируется данными, приведенными в Таблице 9. Так как квантиль  $\chi_{2K}^2(0.9) = 15.99$ , то процедуру минимизации можно уже остановить на второй итерации (см. условие (92)). Как правило, достаточно выполнить три—четыре итерации. Для сравнения укажем, что методы нулевого порядка (например, метод Нелдера — Мида [72, 84]) требуют  $\sim(40—60)$  итераций.
3. Дефект  $M_0$  одного измерения на длине волны 0.95 мкм при  $\varphi_0 = 70^\circ$  равен 1, а дефекты параметров приведены в Таблице 10. Здесь же приведены начальная точка  $\mathbf{a}^{(0)}$ , точные и вычисленные значения параметров. Видно, что параметры  $d_3$ ,  $n_3$  имеют дефект  $\sim 0.5$  (т. е. «удовлетворительно обеспечены» экспериментальной информацией) и это отразилось на точности оценок данных параметров. Дефекты поляризационных углов  $\Psi_i$  и  $\Delta_i$  приведены в Таблице 11 четыре варианта измерений: на двух углах

падения и каждой из двух длин волн для вышеприведенной структуры. Наименьшим дефектом обладают измерения при  $\lambda = 0.96$  мкм,  $\varphi_0 = 65^\circ$ .

4. Дефект  $M_0$  многоугловых измерений  $\varphi_0 = 65^\circ, 70^\circ$  на длинах волн  $\lambda = 0.95$  и  $0.96$  мкм на вышеприведенной структуре равен нулю, и дефекты  $g_i$  поляризационных углов  $\Psi_i$  и  $\Delta_i$  также равны нулю, следовательно, параметры  $a_i^*$  полностью определяются экспериментальной информацией (хорошее информационное обеспечение данной измерительной ситуации для решаемой задачи).
5. Другой пример оценки дефектов поляризационных углов  $\Psi_i$  и  $\Delta_i$  приведен в Таблице 12 как иллюстрация предложенного алгоритма решения ОЗЭ для двух-пленочной системы со следующими параметрами:

слой I:  $d_1 = 350 \text{ \AA}$ ,  $n_1 = 1.7$ ,  $k_1 = 0$ ; слой 2:

$d_2 = 400 \text{ \AA}$ ,  $n_2 = 1.9$ ,  $k_2 = 0$ ; подложка:  $n_s = 3,865$ ,  $k_s = 0,023$ .

Количество углов падения  $K = 5$ , а сами углы были равны  $\varphi_0 = 50^\circ, 55^\circ, 60^\circ, 65^\circ, 70^\circ$ . По этим данным вычислялись «точные» значения поляризационных углов, которые затем искажались псевдослучайным шумом, не превосходящим  $0.5^\circ$ . Видно, что меньше всего содержат информации об оцениваемых параметрах поляризационные углы, соответствующие углу падения  $\varphi_0 = 50^\circ$ . Поэтому в дальнейшем этот угол можно исключить из схемы измерения. Таким образом, оценка  $g_i$  позволяет планировать эксперимент.

**Таблица 9.** Изменение величины функционала на трех шагах итерации.

Номер итерации	Функционал $\Phi(a^{(n)})$	Шаг итерации	
		$\rho_{\max}$	$\rho_n$
0	28097.02	1.12	1
1	98.43	9.27	1
2	7.7 E-02	191.78	1
3	1.5 E-06	253.17	1

**Таблица 10.** Значения вычисленных искомых параметров третьего слоя.

Значение параметра	Искомые параметры		
	$d_3$ , мкм	$n_3$	$k_3$
точное	0.34	2.91	0.0840
начальное	0.3539	2.980	0.732
вычисленное	0.3431	2.886	0.0842
дефект параметра	0.482	0.517	0.00181

**Таблица 11.** Дефекты поляризационных углов для двух длин волн (спектральная задача).

Длина волны, мкм	угол падения $\varphi_{0i}$	дефект $g_i$ поляризационных углов	
		для $\Delta_i$	для $\Psi_i$
0.95	$65^\circ$	0.5	0.0175
	$70^\circ$	0.5	0.0062
0.96	$65^\circ$	0.192 E-04	0.0029
	$70^\circ$	0.5	0.0012

**Таблица 12.** Дефекты поляризационных углов для многоугловых измерений на одной длине волны.

угол падения $\varphi_{0i}$	дефект для $\Delta_i$	дефект для $\Psi_i$
$50^\circ$	0.431	0.0175
$65^\circ$	0.034	0.0062
$70^\circ$	0.032	0.0029
$65^\circ$	0.179	0.0014
$70^\circ$	0.293	0.0012

В заключение заметим, что предложенный в работе алгоритм может успешно использоваться не только для решения обратных задач

эллипсометрии, но и для оценивания параметров разложения нелинейных моделей.

### ГЛАВА 3. СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ ТОЧНОСТИ МЕТОДА ЭЛЛИПСОМЕТРИИ

Настоящая глава посвящена исследованию **фундаментальных ограничений на достоверность** полученных экспериментальных результатов и вопросам **однозначности и увеличения точности** номограммного метода, предложенного Арчером [6], смыслом которого является отображение входных данных (комплексной плоскости измеряемых эллипсометрических углов) на комплексную плоскость искомых параметров (параметров пленки).

В третьей главе рассмотрен вопрос "единственности решения" и продемонстрировано в эксперименте к чему это приводит: решений может быть найдено **несколько**. Вопрос единственности решения является основополагающим при интерпретации не прямых методов измерения. По аналогии: для квадратного уравнения необходимо найти 2 корня, а для биквадратного все четыре и т.д., но выбрать только те, которые удовлетворяют условиям.

В этой главе предложен метод, который позволяет, определить общее число решений при восстановлении искомых параметров, т.е. обратной задачи эллипсометрии (ОЗЭ) в конкретной точке  $\psi$ - $\Delta$  плоскости для трехфазной системы: «воздух - поглощающая пленка- поглощающая подложка» в заданной области искомых параметров. Метод основан на исследовании свойств относительного коэффициента отражения  $\rho$  как аналитической функции комплексного переменного [89]. Метод будет

полезен при раскрытии неоднозначности, когда необходимо знать, все ли решения найдены в заданной области.

Эллипсометрический метод интенсивно развивается особенно в последнее десятилетие и, прежде всего, как неразрушающий метод контроля в самых различных отраслях знания, в том числе, и в биологии. Вопрос однозначности интерпретации эллипсометрических измерений остается одним из важнейших вопросов, определяющим не только точность и достоверность полученной информации, но и, в итоге, дальнейшее развитие метода.

### § 3.1. Однозначность прямой и обратной задачи эллипсометрии

Прямая и обратная задача эллипсометрии это **установление соответствия** между многомерным пространством измерительной ситуации (в простейшем случае  $n-d$  или  $Re(N_1) - Im(N_1)$  плоскостями) и плоскостью измеряемых эллипсометрических углов  $\Psi-\Delta$ .

Известно, что прямая задача **всегда** однозначна: известному набору параметров исследуемой системы соответствует единственная точка на плоскости  $\Psi-\Delta$ . Для обратной задачи ситуация значительно сложнее. Ранее в работах [48, 90-97] было показано, что существует неоднозначность решения обратной задачи эллипсометрии (ОЗЭ) для одной точки  $\psi-\Delta$  плоскости и найдены семейства пространственных кривых, каждая точка которых является точным решением основного уравнения эллипсометрии (1) для заданной точки на  $\psi-\Delta$  плоскости.

Решая ОЗЭ, исследователь, как правило, имеет априорную информацию о допустимой области значений параметров. В эту область из всего множества возможных решений может попасть только конечное их число (в том числе и нулевое). Не зная количества решений в заданной области, исследователь



может ограничиться анализом только некоторых из них и сделать неверные выводы.

Целью данной главы является поиск **метода** определения в ограниченном пространстве параметров конечного числа решений из счетного множества возможных решений, удовлетворяющих условиям данной задачи.

В первой части этой главы на примере однослойной системы «воздух-пленка-подложка» рассмотрено отображение заданной области параметров пленки  $(n_1-k_1)$  на плоскость эллипсометрических углов  $\Psi$  и  $\Delta$ . Показано существование областей с различным числом решений на плоскости  $\Psi - \Delta$ .

Во второй части главы 3 предложен метод определения числа решений основного уравнения эллипсометрии в заданной области параметров пленки при помощи таких отображений. В конце главы приведены численные примеры многозначного решения ОЗЭ для одних и тех же входных данных, т.е. найдено не одно решение, а **семейство** решений.

### 3.1.1. Метод отображения плоскости параметров пленки на плоскость эллипсометрических углов

Долгое время для решения ОЗЭ применялся графоаналитический метод или метод номограмм, предложенный Арчером [49], который, фактически, отображал плоскость параметров пленки ( $n-d$  плоскость) на плоскость эллипсометрических углов  $\psi$  и  $\Delta$ . Прямые линии равного показателя преломления отображались в виде замкнутых криволинейных контуров, а линии равной толщины пленки отображались в виде семейства кривых, пересекающих эти контуры. Этот метод успешно применялся для нахождения параметров только **прозрачных** пленок. Для поглощающих пленок можно получить аналогичные номограммы, зафиксировав значение одного из трех параметров пленки ( $n_1, k_1$  или  $d_1$ ) и изменяя значения двух других параметров [17]. В этом параграфе мы предлагаем фиксировать

значение нормализованной толщины пленки:  $t_1 = 2\pi d_1 / \lambda$ , где  $\lambda$  - длина волны падающего излучения. При  $\lambda = 632.8$  нм и толщине пленки  $d_1 = 100$  нм получим безразмерную величину  $t_1 = 0,993 \approx 1$ .

Рассмотрим несколько примеров отображения области, заданной на плоскости  $\text{Re}(N_1)\text{-Im}(N_1)$ , на плоскость  $\Psi\text{-}\Delta$  для однослойной системы «воздух ( $N_0 = 1$ )- поглощающая пленка ( $N_1 = n_1 - ik_1, d_1$ ) - поглощающая подложка ( $N_{S1} = 3.865 - i 0.023$ )». Угол падения света  $\varphi_0 = 70^\circ$ . При нормализованной толщине пленки  $t_1 = 0.4$  сетка ортогональных линий: равного показателя преломления ( $n_1 \in 2.0 \div 4.0$ ) и равного коэффициента поглощения ( $k_1 \in 0 \div 2.0$ ), показанная на Рис. 17а, отобразится криволинейной сеткой на плоскость  $\Psi\text{-}\Delta$  (Рис. 17б).

Если точка А на Рис. 17а попадает в одну из этих ячеек, то соответствующая ей точка на плоскости  $\Psi\text{-}\Delta$  будет принадлежать соответствующей ячейке сетки на Рис. 17б и наоборот. Таким образом, каждой точке внутри контура 1-2-3-4-1 на Рис. 17б соответствует единственное решение в прямоугольнике 1-2-3-4 на Рис. 17а.

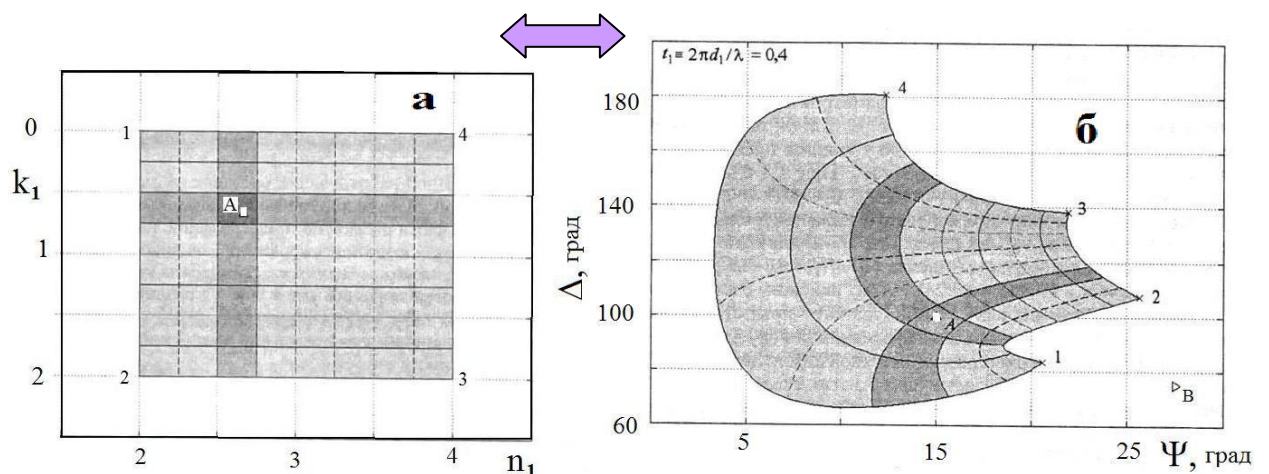


Рис. 17. Отображение заданной области на плоскости параметров пленки  $n_1\text{-}k_1$  ( $n \in 2 \div 4$ ;  $k \in 0 \div 2$ ) на плоскость поляризационных углов  $\Psi\text{-}\Delta$  при нормализованной толщине пленки  $t_1 = 2\pi d_1 / \lambda = 0.4$  и угле падения  $\varphi_0 = 70^\circ$ .

Если область значений  $n-k$  увеличить, как показано на Рис. 18а, то при ее отображении на плоскости  $\Psi-\Delta$  (Рис. 18б) появится область 5-1-5 с двойной сеткой линий  $k_1=\text{const}$  и  $n_1=\text{const}$ . Это означает, что каждой точке  $A$  внутри контура 5-1-5 на плоскости  $\Psi-\Delta$  соответствуют две точки  $A$  и  $A'$  на плоскости  $\text{Re}(N_1)-\text{Im}(N_1)$  в области, ограниченной контуром 1-5-1'-5' (см. Рис. 18а). Очень важно отметить, что для точек вне контура 5-2-3-4-5 на плоскости  $\Psi-\Delta$  **нет решений** в заданной области 1-2-3-4-1 на плоскости  $\text{Re}(N_1)-\text{Im}(N_1)$ .

Для пленок большей толщины, когда нормализованная толщина  $t_1=1$ , карта углов  $\Psi$  и  $\Delta$  становится более сложной. Из Рис. 19а,б видно, что область, ограниченная прямоугольным контуром 1-2-3-4 на плоскости  $\text{Re}(N_1)-\text{Im}(N_1)$ , отображается в область, ограниченную криволинейным контуром 1—5—5'—6—4—3—7—1 на плоскости  $\Psi-\Delta$  и содержащую две внутренние области: 6-6 (в увеличенном масштабе показана на вставке к Рис. 19б) и 7-2-7.

Для точек  $D$  и  $B$  этих внутренних областей существует по два прообраза (точки  $D, D'$  и  $B, B'$ ) в областях, ограниченных контурами 6-6'-6 и 7-2-7'-2'-7, соответственно. Для точки  $A$  на плоскости  $\Psi-\Delta$  существует только одно решение, а для точки  $C$  нет ни одного решения в заданной области на плоскости  $\text{Re}(N_1)-\text{Im}(N_1)$ , как видно из Рис. 19а.

Использование Декартовых координат для эллипсометрических углов  $\Psi$  и  $\Delta$  имеет определенное неудобство, связанное с наличием «искусственного» разрыва в точке, где фаза относительного коэффициента отражения  $\rho$  проходит через 0 или  $2\pi$ , т. е.  $\Delta=0^\circ$  или  $\Delta=360^\circ$  (точки 5 и 5' на Рис. 19б). Этот разрыв исчезает, если использовать полярные координаты:  $\rho=\text{tg}\Psi e^{i\Delta}$ . На Рис. 20 показана та же самая карта эллипсометрических углов, что и на Рис. 19б, но в полярных координатах. Хорошо видно, что при обходе контура 1-2-3-4—1 функция  $\rho=\text{tg}\Psi e^{i\Delta}$  отображается также замкнутым контуром, внутренняя

область которого соответствует внутренней области прямоугольника на  $\text{Re}(N_I)\text{-Im}(N_I)$  плоскости. Итак, видно, что при отображении границы области, заданной на комплексной  $N_I$  плоскости, на плоскость  $\Psi\text{-}\Delta$  получается замкнутый контур, который делит плоскость  $\Psi\text{-}\Delta$  на области с различным числом решений. Для более строгого анализа вопроса о количестве решений рассмотрим аналитические свойства функции  $\rho$ .

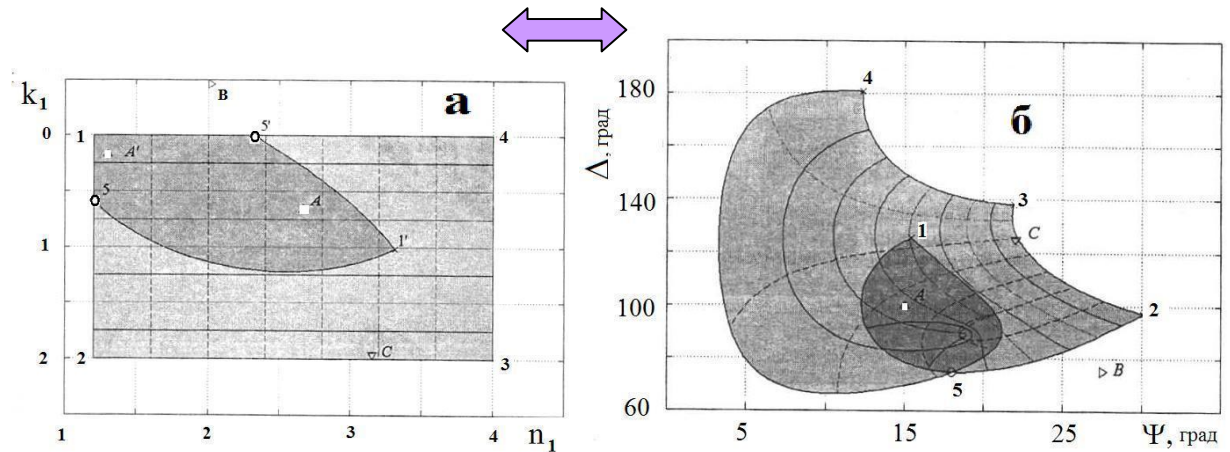


Рис. 18. Увеличение отображаемой заданной области на плоскости параметров пленки  $n_I\text{-}k_I$  ( $n \in 1.2 \div 4$ ;  $k \in 0 \div 2$ ) приводит к появлению внутренней (замкнутой) области на плоскости поляризационных углов  $\Psi\text{-}\Delta$  при нормализованной толщине пленки  $t_1 = 2\pi d_1/\lambda = 0.4$  и угле падения  $\varphi_0 = 70^\circ$ .

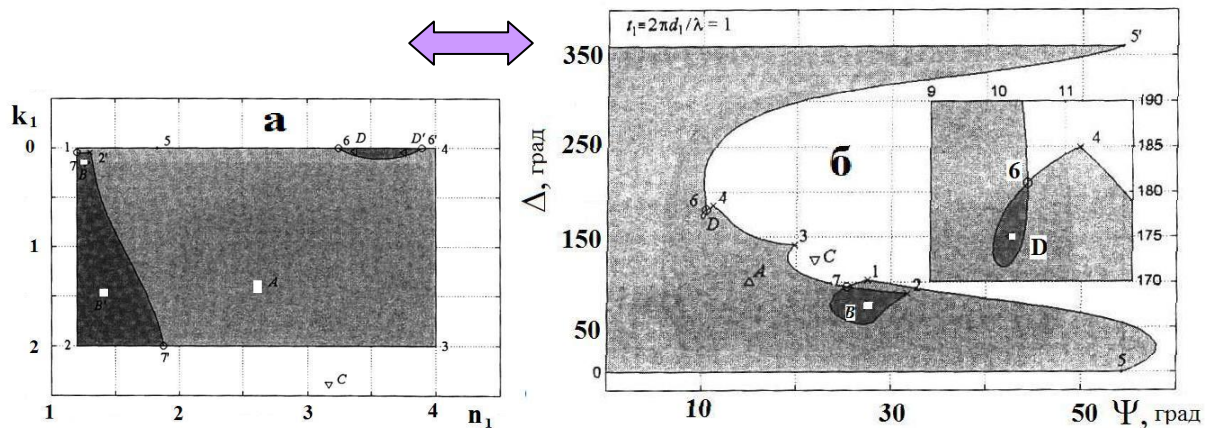


Рис. 19. Увеличение нормализованной толщины пленки до  $t_1 = 1.0$  при сохранении отображаемой области параметров пленки  $n_I\text{-}k_I$  ( $n \in 1.2 \div 4$ ;  $k \in 0 \div 2$ ) приводит к появлению двух внутренних областей на плоскости  $\Psi\text{-}\Delta$ . На вставке показана внутренняя область, возникающая в точке 6.

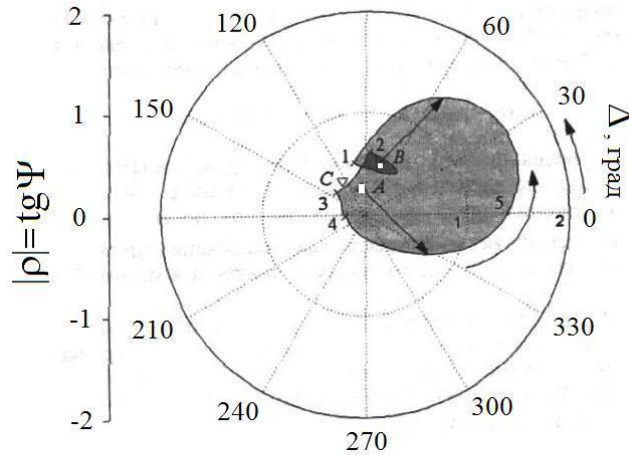


Рис. 20. Отображение заданной области на плоскости параметров пленки  $n_1$ - $k_1$  ( $n \in 1.2 \div 4$ ;  $k \in 0 \div 2$ , как показано на Рис. 19а) на плоскость поляризационных углов  $\Psi$ — $\Delta$ , заданных в полярных координатах, также приводит к появлению внутренней (замкнутой) области.  $\rho = \text{tg } \Psi e^{i\Delta}$ ,  $t_1 = 2\pi d_1 / \lambda = 1.0$  и угол падения света  $\varphi_0 = 70^\circ$ .

### § 3.2. Фундаментальные ограничения точности и свойства относительного коэффициента отражения $\rho$

В общем случае измеряемые эллипсометрические углы определяются функцией  $\rho$ , как функцией многих переменных:

$$\begin{aligned} \Psi &= \arctg |\rho(N_i, d_i, \varphi_0, \lambda)|, \\ \Delta &= \text{Arg} \rho(N_i, d_i, \varphi_0, \lambda) \end{aligned}, \quad i=0,1,2,\dots,n. \quad (10a)$$

#### 3.2.1. О нулях и полюсах относительного коэффициента отражения

В этом параграфе будем анализировать  $\rho$  только как функцию комплексного показателя преломления пленки  $N_1$  при фиксированных остальных параметрах системы:

$$\rho = \rho(N_1) \equiv \rho(n_1 - ik_1).$$

Очевидно, что эта функция определена и является аналитической на всей комплексной плоскости  $N_I$  за исключением отдельных точек, где она имеет полюсы ( $\rho \rightarrow \infty$ ,  $\Psi \rightarrow 90^\circ$ ). Такие функции по определению называются мероморфными (или дробными) [74, § 7.6-7].

Вопрос нахождения всех корней функции  $f(z)$  в ограниченной контуром  $C$  области значений аргумента  $z$  решается с помощью теоремы, известной как **принцип аргумента** [74, §7.6-9], согласно которой число нулей  $N_C$  и число полюсов  $P_C$  функции  $f(z)$  удовлетворяют соотношению:

$$N_C - P_C = \frac{1}{2\pi i} \oint_C \frac{f'(\zeta)}{f(\zeta)} d\zeta = \frac{\Delta_C \arg f(z)}{2\pi} \equiv R_C(f(\zeta)), \quad (98)$$

где  $\Delta_C \arg f(z)$  означает изменение аргумента  $f(z)$  при обходе точкой  $z$  контура  $C$  в положительном направлении, а  $R_C(f(z))$  - число полных оборотов вектора при обходе его концом замкнутого  $C$  контура с учетом направления обхода. Положительным считается направление, приводящее к увеличению аргумента, т. е. обход против часовой стрелки.

Применив эту теорему к функции  $\rho - \rho_0$ , где  $\rho_0 = \operatorname{tg} \Psi \exp(i\Delta)$ -значение функции  $\rho$  в точке, для которой необходимо найти решения, покажем, что число корней легко определить для любой точки на плоскости  $\Psi$ - $\Delta$ . Для этого необходимо провести из искомой точки (например,  $A$  или  $B$  на Рис. 20) вектор и сосчитать  $R_C$  — число оборотов вектора при обходе его концом замкнутого контура 1—2—3—4—1. Определение числа оборотов  $R_C$  достаточно, если функция  $\rho$  не имеет полюсов в заданной области (т. е.  $P_C = 0$ ), иными словами, не содержит точку  $\Psi = 90^\circ$ , для которой  $\operatorname{tg} \Psi = \infty$ .

Если же функция  $\rho$  имеет полюсы ( $P_C \neq 0$ ), то согласно формуле (98), нужно прибавить число полюсов к числу оборотов вектора, чтобы определить полное число решений:

$$N_C(\rho - \rho_0) = R_C(\rho - \rho_0) + P_C(\rho - \rho_0). \quad (99)$$

### 3.2.2. Отображение в полярных координатах относительного коэффициента отражения $\rho$

На Рис. 21 приведен пример отображения контура, показанного ранее на Рис. 19а, при толщине пленки  $t_1 = 1.6$ , когда функция  $\rho$  имеет полюс.

Для удобства отображения здесь использованы другие полярные координаты:  $\Psi e^{i\Delta} = (\Psi \cos \Delta + i \Psi \sin \Delta)$ . В этих координатах вся комплексная плоскость отображается на круг радиусом  $90^\circ$  с примерным сохранением масштаба в центре ( $\Psi \leq 45^\circ$ ). Для всех точек в области I на Рис. 21 обход контура происходит по часовой стрелке ( $R_C = -1$ ), а для точек в области II – против часовой стрелки ( $R_C = 1$ ), для всех точек в области III не совершается ни одного полного оборота ( $R_C = 0$ ). Так как  $N_C(\rho - \rho_0) \geq 0$ , то из уравнения (99) вытекает, что  $P_C \geq -R_C$ , и, следовательно, наличие областей с  $R_C < 0$  однозначно указывает на существование полюса.

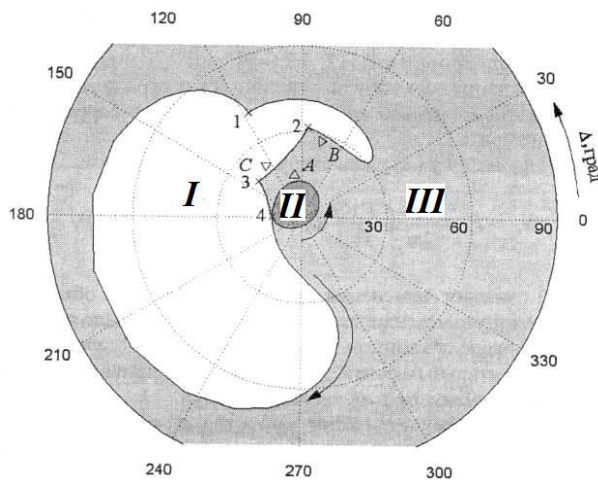


Рис. 21. Отображение контура, показанного на Рис. 19а, на плоскость полярных координат  $\Psi e^{i\Delta} = (\Psi \cos \Delta + i \Psi \sin \Delta)$ ,  $t_1 = 1.6$ .

### 3.2.3. Число решений задачи эллипсометрии – число нулей функции $(\rho - \rho_0)$

Для определения числа решений в областях I-III следует знать число полюсов  $P_C$ . Очевидно, что число полюсов  $P_C(\rho - \rho_0)$  не зависит от  $\rho_0$  и определяется только областью искомых параметров. Следовательно, число

оборотов  $R_C$  вокруг данной точки определяет число решений  $N_C$  с точностью до константы  $R_C(\rho)$ . Для определения этой константы можно предложить способ, основанный на представлении  $\rho$  в виде отношения двух целых (т. е. не имеющих полюсов) функций:  $\rho = N/D$ . Известно, что такое представление существует для любой мероморфной функции [74, § 7.6-7]. Очевидно, что **полюсы функции  $\rho$  совпадают с полюсами функции  $1/D$ , т. е. с нулями функции  $D$ :  $P_C(\rho) = N_C(D)$** . Применяя к функции  $D$  принцип аргумента, определим число ее нулей и, следовательно, искомое число полюсов  $P_C$  функции  $\rho$ . Таким образом, для определения числа решений для всех точек на плоскости  $\Psi-\Delta$  достаточно построить два отображения границы заданной на комплексной плоскости  $N_I$  области:

1) на плоскость  $\Psi-\Delta$  (в декартовых или полярных координатах) и с помощью этого отображения для любой точки  $\Psi-\Delta$  определим соответствующее ей число оборотов  $R_C(\Psi, \Delta)$ ;

2) на плоскость  $D$  и с помощью этого отображения определить общее для всех  $\Psi$  и  $\Delta$  число полюсов  $P_C(\rho)$ , которое, согласно (99), следует добавить к  $R_C(\Psi, \Delta)$ .

Возможен другой способ определения числа решений. Используя представление  $\rho = N/D$ , запишем

$$(\rho - \rho_0) = N/D - \rho_0 = (N - \rho_0 D) / D \equiv \Phi / D, \quad \Phi = N - \rho_0 D. \quad (100)$$

Функция  $\Phi = N - \rho_0 D$  как линейная комбинация целых функций не имеет полюсов, а ее нули совпадают с нулями функции  $\rho - \rho_0$ , т.е. с искомыми решениями. Число решений можно определить, применяя принцип аргумента к функции  $\Phi$ . В этом случае нет необходимости находить отдельно число полюсов.

**Достоинство первого способа** состоит в том, что отображение контура  $S$  на плоскость  $\Psi-\Delta$  (или на плоскость  $\Psi e^{i\Delta}$ ) сразу определяет области с различным



числом решений. Недостаток - необходимость отдельного определения числа полюсов. Этот способ удобен при графическом контроле решений задачи.

**Достоинство второго способа**- непосредственное определение числа решений в данной точке  $(\Psi_0, \Delta_0)$ . Недостаток- для каждой точки  $\rho_0$  необходимо вычисление функции  $\Phi$  на всем контуре.

В случае однослойной системы представление  $\rho$  в виде отношения двух целых функций  $N$  и  $D$  легко получить из хорошо известных выражений (см., например, [18, гл. 4]). Однако в данном параграфе предложен более простой путь. Заметим, что для применимости и первого, и второго способов достаточно, чтобы функции  $N$  и  $D$  не имели полюсов только в рассматриваемой области искомых параметров. Если ни среда, ни пленка, ни подложка не являются усиливающими, то по определению коэффициентов отражения  $R_{p, s} \leq 1$ . Следовательно, функции  $R_p(N_I)$  и  $R_s(N_I)$  не имеют полюсов и могут использоваться в качестве функций  $N$  и  $D$ . Таким образом, число полюсов  $P_C(\rho)$  равно числу нулей  $R_s(N_I)$ , а вспомогательная функция  $\Phi$  в этом случае имеет вид:

$$\Phi(N_I) = R_p(N_I) - \rho R_s(N_I). \quad (101)$$

### 3.2.4. Зависимость числа решений от нормализованной толщины пленки

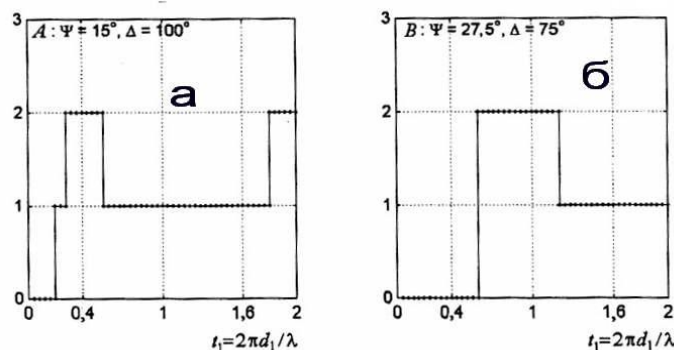


Рис. 22а и Рис. 22б показывают число решений при изменении нормализованной толщины от 0.4 до 2 для точек А и В, заданных координатами  $(\Psi_A=15^\circ, \Delta_A=100^\circ)$  и  $(\Psi_B=27.5^\circ, \Delta_B=75^\circ)$ , соответственно.

Рис. 22а,б иллюстрируют число решений для точек  $A$  и  $B$ , показанных на Рис. 18б; Рис. 19б и Рис. 21, при изменении нормализованной толщины пленки  $t_1$ , от 0.1 до 2.0.

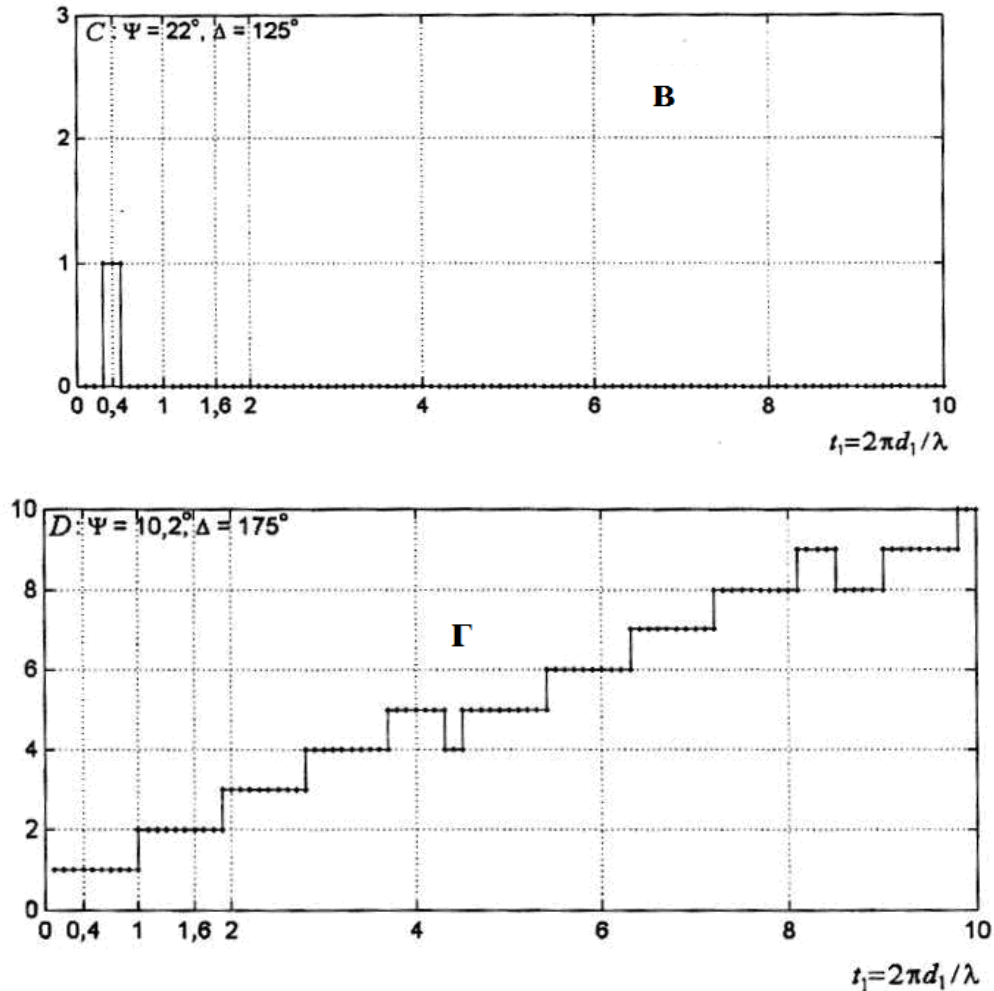


Рис. 22в и Рис. 22г показывают число решений при изменении нормализованной толщины от 0.1 до 10 для точек  $C$  и  $D$ , заданных координатами ( $\Psi_C=22^\circ, \Delta_C=125^\circ$ ) и ( $\Psi_D=10.2^\circ, \Delta_D=175^\circ$ ), соответственно.

Как видно из этих рисунков, число решений немонотонно зависит от толщины и принимает значения от 0 до 2. Для значений нормализованных толщин пленок  $t_1; = 0.4, 1.0$  и  $1.6$  число решений для обеих точек  $A$  и  $B$  согласуется с данными на Рис. 18б, Рис. 19б и Рис. 21.

На Рис. 22в,г для точек  $C$  и  $D$  показана зависимость числа решений от нормализованной толщины пленки  $t_1$  в *большем* диапазоне изменения: от 0.2 до 10. Для этих точек следует отметить существенное различие в зависимостях количества решений от толщины. Более подробный анализ этих зависимостей и их различий выходит за рамки данной работы.

Выводы к § 3.1 и § 3.2: Применение теории функций комплексного переменного для анализа основного уравнения эллипсометрии позволило предложить метод для определения общего числа решений ОЗЭ в заданном объеме искомых параметров пленки. Очевидно, что **этот метод полезен на начальных этапах решения конкретных обратных задач эллипсометрии.**

### § 3.3. Метод оценки общей неоднозначности при измерении параметров отражающей системы

В этом параграфе продолжен анализ поиска точного решения по измеренным эллипсометрическим углам,  $\Psi$  и  $\Delta$  для гомогенных изотропных поглощающих пленок (с набором параметров  $n_f$ ,  $k_f$ ,  $d_f$ ), нанесенных на известную полубесконечную подложку. В § 1.2 аналитически найдено решение в виде пространственной кривой, все точки которой являются решениями для трех параметров пленки системы: «пленка-подложка», как показано на Рис. 2 – Рис. 4, и отмечено, что в области слабого поглощения необходим дополнительный анализ [48, 52]. В качестве некоторой «стартовой точки поиска» была предложена точка на плоскости  $n-k$ , соответствующая эффективным константам в предположении, что неизвестная толщина пленки очень велика, т. е. состояние поляризации отраженного света определяется только самой пленкой. Заменой трансцендентного уравнения ОЗЭ на дифференциальное уравнение и выбором новых «стартовых точек поиска», от которых “шаг за шагом” численным методом могут быть найдены другие ветви решения.

Новый подход позволил обнаружить **семейство** трехмерных кривых в пространстве параметров пленки, все точки которого являются точными решениями для измеренной пары эллипсометрических углов  $\Psi$  и  $\Delta$ . Найденные решения включают "экзотические", типа тех, для которых  $k_f < 0$ . Мы полагаем, что исследование общих особенностей решений позволит нам достичь понимания трудностей процедур минимизации.

**Обозначения:**  $\varphi_0$  - угол падения света в окружающей среде;  $\lambda$  - длину волны света в вакууме;  $\varepsilon_0, \varepsilon_f, \varepsilon_s$  - диэлектрическая проницаемость окружающей среды, пленки и подложки, соответственно;  $\varepsilon = (n-ik)^2$ ,  $n$  - показатель преломления,  $k$  - коэффициент поглощения;  $\varepsilon = \varepsilon_0 \sin^2 \varphi_0$  - тангенциальный инвариант;  $t = 2\pi d / \lambda$  - нормализованная толщина пленки;  $\beta = t \times f_s$  - фазовая толщина пленки;

$$f_{0s} = \sqrt{\varepsilon_0 - \eta} = \sqrt{\varepsilon_0} \cdot \cos(\varphi_0) \quad ; \quad f_{0p} = f_{0s} / \varepsilon_0 = \cos(\varphi_0) / \sqrt{\varepsilon_0} ,$$

$f_s = \sqrt{\varepsilon_f - \eta}$ ,  $f_p = f_s / \varepsilon_f$ ,  $F_s = \sqrt{\varepsilon_s - \eta}$ ,  $F_p = F_s / \varepsilon_s$  - адмитансы (оптические проводимости) окружающей среды, пленки и подложки, соответственно;  $R_p$  и  $R_s$  - комплексные коэффициенты отражения Френеля для р и s - поляризованного света;  $\rho = R_p / R_s \equiv \text{tg } \Psi \exp(i\Delta)$  - относительный коэффициент отражения.

Обозначим эту задачу как "обратная задача эллипсометрии с одним слоем" и соответствующий набор ее решений как «набор решений с одним слоем». Единственная пара эллипсометрических углов  $\Psi_{\text{exp}}$  и  $\Delta_{\text{exp}}$  дает два уравнения для определения трех неизвестных величин. Именно поэтому один из параметров может быть выбран как независимая переменная, другими словами, его можно взять любой произвольной величины. Следовательно, существует набор решений в форме трехмерных кривых в пространстве параметров пленки  $(n_f, k_f, d_f)$ .

Дополнительные независимые данные или дополнительные эллипсометрические измерения необходимы, чтобы установить величину независимой переменной. В идеальном случае, когда входные данные точно соответствуют модели, решения, найденные вышеупомянутыми средствами, будут принадлежать найденному набору. Однако, если эллипсометрические углы  $\Psi_{\text{exp}}$  и  $\Delta_{\text{exp}}$  измерены с реальными экспериментальными ошибками для реального образца, полученные решения, отклонятся от этого набора, но будут, вероятно, расположены недалеко. Мы полагаем, что понимание структуры семейства решений было бы полезным при поиске конкретных решений ОЗЭ (спектральной, *in situ* и *ex situ*, для контроля роста пленки, и т.д.).

### 3.3.1. Основное уравнение эллипсометрии в дифференциальной форме

Возьмем нормализованную толщину пленки  $t_f$  как независимую переменную, тогда основное уравнение эллипсометрии может быть написано в следующей форме:

$$\rho(\varphi_0, \varepsilon_0, t_f, \varepsilon_f, \varepsilon_s) = \rho_{\text{exp}} \equiv tg(\Psi_{\text{exp}}) \cdot \exp(i\Delta_{\text{exp}}), \quad (1)$$

где все параметры известны за исключением диэлектрической функции пленки  $\varepsilon_f$ . Общеизвестно, что эллипсометрические углы  $\Psi$  и  $\Delta$ , также как и  $\rho$ , - непрерывные функции параметров пленки; это означает, что малые приращения параметров пленки приводят к малым приращениям  $\Psi$ ,  $\Delta$  и  $\rho$ , тогда:

$$\delta\rho(\varphi_0, \varepsilon_0, t, \varepsilon_f, \varepsilon_s) = \frac{\partial\rho}{\partial\varepsilon_f} \delta\varepsilon_f \Rightarrow \delta\varepsilon_f = \delta\rho \left/ \frac{\partial\rho}{\partial\varepsilon_f} \right. \quad (102)$$

Предположим, что набор решений уравнения (1) для некоторых начальных значений эллипсометрических углов  $\Psi_0$  и  $\Delta_0$  известен. Тогда, используя уравнения (102), и вычисляя “шаг за шагом” решения, начиная

от стартовых значений  $\Psi_0$  и  $\Delta_0$  до конечных величин  $\Psi_1$  и  $\Delta_1$ , получим непрерывный переход от данного набора решений к новому набору, соответствующему новым значениям  $\Psi_1$  и  $\Delta_1$ . Другими словами, задача может быть переформулирована: вместо решения трансцендентного уравнения (1) можно использовать эквивалентное дифференциальное уравнение с известными начальными условиями (103):

$$\frac{d\varepsilon_f}{d\rho} = \Phi(\varepsilon_f, \rho) \equiv \left( \frac{\partial \rho}{\partial \varepsilon_f} \right)^{-1}, \quad \varepsilon_f(\rho_0) = \varepsilon_{f0}, \quad \rho_0 = \operatorname{tg} \Psi_0 \cdot \exp(i\Delta_0). \quad (103)$$

Итак, достаточно знать одно («стартовое») решение для пары углов  $\Psi_0$  и  $\Delta_0$ , чтобы найти искомый набор решений для  $\Psi_1$  и  $\Delta_1$  интегрированием уравнения (103).

### 3.3.2 Начальный набор решений

Набор решений следующего уравнения:  $\rho(\varphi_0, \varepsilon_0, t_f, \varepsilon_f, \varepsilon_s) = \rho_{subst}$ , в качестве начального набора решений, где  $\rho_{subst} \equiv \rho(0) = \rho(\varphi_0, \varepsilon_0, \mathbf{0}, \varepsilon_f, \varepsilon_s)$ . Назовем набор решений для последнего уравнения как набор параметров эллипсометрически невидимых пленок, то есть, когда пленка, на подложке не изменяет значения измеренных эллипсометрических углов. В этом особом случае, могут быть легко получены все решения. Большинство из них известно, но некоторые из них не рассматриваются, как правило, в качестве решений уравнения (1). Набор параметров эллипсометрически невидимых пленок определен следующим уравнением:

$$\delta(\beta) \equiv \rho(\beta)/\rho(0) - 1 = 0. \quad (104)$$

Используя известные соотношения [18] между  $\rho$  и  $\beta$ , мы получаем выражение:

$$\delta(\beta) = \frac{i \cdot (\varepsilon_s - \varepsilon_f) \cdot (\varepsilon_f - \varepsilon_0) \operatorname{tg} \beta \times (i \cdot \operatorname{tg} \beta \cdot F_p + f_p) \cdot G / \varepsilon_f}{\left[ f_p (f_{0p} + F_p) + (F_p f_{0p} + f_p^2) \cdot i \cdot \operatorname{tg} \beta \right] \cdot \left[ f_s (f_{0s} - F_s) + (F_s f_{0s} - f_s^2) \cdot i \cdot \operatorname{tg} \beta \right]}, \quad (105)$$

где 
$$G = \frac{2 \cdot \sin^2 \varphi_0}{F_s - \sqrt{\eta} \cdot \operatorname{tg} \varphi_0} \dots \quad (105a)$$

Это выражение точное и получено без каких-либо приближений. Решения уравнений (104) - (105) могут быть классифицированы следующим образом:

- a)  $\varepsilon_f = \varepsilon_0$  - пленки произвольной толщины с диэлектрической проницаемостью не отличаются от окружающей среды. В этом случае, решение - вертикальная прямая линия, принадлежащая плоскости  $k=0$  в  $(n, k, t)$ - пространстве, которое можно назвать как “вертикаль среды”.
- b)  $\operatorname{tg} \beta = \operatorname{tg}(t f_s) = 0$  - ряд прозрачных пленок, когда  $\varepsilon_{fm} = (m \pi / t_f)^2 + \eta$ ,  $m = 1, 2, \dots$ . Тогда в  $(n, k, t)$ -пространстве решение может быть представлено рядом линий, принадлежащих плоскости  $k=0$ , и названо “периоды среды”. Случай  $m = 0$  исключен, потому что, во-первых, это приводит к  $f_s = 0$ , и неопределенности вида  $0/0$  в уравнении (105) и, во-вторых, к значениям  $\delta\beta$  отличным от нуля, полученным после исключения неопределенности. Другая плоскость  $t_f = 0$  – также является набором решений, которые можно назвать как “нулевая плоскость”.
- c)  $\varepsilon_f = \varepsilon_s$  - пленки произвольной толщины, имеющие диэлектрическую проницаемость такую же, как у подложки. В этом случае, решение есть прямая линия, названная как “вертикаль” подложки.
- d)  $\operatorname{tg} \beta = i \times f_p / F_p$ . В отличие от вышеупомянутых случаев, это последнее решение не очевидно и часто опускается. Однако, его можно рассмотреть и называть “периодом подложки”.

Необходимо отметить, что решения зависят только от параметров окружающей среды в случаях **a)** и **b)** и могут быть обозначены как “семейства среды”. Но в случаях **c)** и **d)**, решения зависят от параметров подложки и тангенциального инварианта  $\eta$ , таким образом, эти решения можно назвать “семейством подложки”.

Решения уравнения в **d**)-случае легко могут быть получены, используя линейное приближение в  $\beta$ :  $\varepsilon_f = i/t_f F_p$ . Если подложка является слабо поглощающей, то  $\text{Im } F_p \gg 0$  и мнимая часть диэлектрической проницаемости пленки  $\varepsilon_f$  является намного большей, чем его реальная часть, и положительной. Так  $n_f \approx k_f$  и один из них отрицателен. Физическая интерпретация такого **экзотического** (усиливающего), свойства пленки являются маловероятным и по этой причине они обычно не рассматриваются.

Мы не могли найти решения для поглощающей пленки в “периодах подложки”, но мы не имеем никакого четкого доказательства, что оно не существует. По нашему мнению, “периоды подложки” необходимо рассмотреть для законченности общей картины.

Таким образом, полный набор решений для системы «пленка-подложка» найден. Как следует из (102), если есть вышеупомянутый набор решений уравнения (1) при  $\rho = \rho_{\text{sub}}$ , то есть набор решений за любого другого значения  $\rho$ .

### 3.3.3. Примеры численного моделирования неоднозначности измерений

Уравнение (103) может быть проинтегрировано по некоторому пути, начинающемуся из любого точки  $\rho_0$ , где решение известно, до точки  $\rho_1$ , где решение необходимо найти. Как правило, численное интегрирование дифференциального уравнения в вычислительном отношении более трудоемко, чем решение начального уравнения (1). Дифференциальное уравнение (103) осуществляет идею использования приращения в  $\rho$ , чтобы “шаг за шагом найти искомое решение.

Если  $\rho_1$  - близко к  $\rho_0$ , тогда нет проблем для решения уравнения (1) подходящим **численным** методом, беря известные решения для  $\rho_0$  как **стартовые** значения. Если расстояние является большим, то путь от  $\rho_0$  до



$\rho_1$  должен быть разделен на несколько частей, чтобы решение в следующей точке отыскивать, используя предыдущее решение как начальное значение. Таким образом, метод «шаг за шагом» позволяет находить решения в любой точке. Эта процедура подобна процедуре интегрирования, но уравнение (1) должно быть решено на каждом шаге, вместо интегрирования уравнения (3). **Достаточные число разбиений или длина толерантности** (так же как и для процедуры интегрирования) зависят от конкретной ситуации, и выбирается экспериментально.

Один аспект должен быть подчеркнут особо: на практике найденное решение может зависеть от выбранного пути. Такая ситуация возможна, как известно из теории аналитических функций (см., например, [74]), когда замкнутый контур  $\rho_0 \rightarrow \text{путь 1} \rightarrow \rho_1 \rightarrow \text{путь 2}$  содержит **сингулярные** точки интегрируемой функции.

В рассмотренном выше случае существуют сингулярные точки, когда  $\partial\rho/\partial\varepsilon_f = 0$ , как видно из уравнений (102) и (103). Фактически,  $\partial\rho \approx (\partial\varepsilon_f)^m$  и  $\partial\varepsilon_f \approx (\partial\rho)^{1/m}$  в окрестности сингулярной точки, где  $m \geq 2$ . Следовательно, есть  $m$  других решений или  **$m$  ветвей вблизи от сингулярной точки** и это означает, что ветвление многозначной функции имеет место в каждой сингулярной точке и, следовательно, пересечение этих ветвей имеет место. Можно показать, что существуют пересечения ветвей “вертикалей” с “нулевой плоскостью”, а также с “вертикалью среды” и с “периодами среды”. Пересечения “периодов среды” с “вертикалью подложки” возможны, если  $\text{Im}(\varepsilon_s) = 0$ . В этом разделе в качестве путей выбирались прямые линии на плоскости  $\Psi$ — $\Delta$ . Ниже даются несколько примеров решений ОЗЭ, чтобы иллюстрировать предложенные идеи.

На Рис. 23 показаны три ветви решения для следующей ситуации:  $\varepsilon_0 = 1$ ,  $\varphi_0 = 60^\circ$ ,  $\varepsilon_s = (3.865 - i0.023)^2$ . Параметры пленки, соответствующие эллипсометрические углам  $\Psi_1 = 24.219^\circ$  и  $\Delta_1 = 149.537^\circ$  были найдены.

Один набор параметров был известен априорно:  $\varepsilon_f = (1.46 - i0.034)$  и  $d_f=30\text{нм}$  при  $\lambda=632.8\text{ нм}$ . Важно отметить, что каждая точка этих ветвей является **точным** решением для данных значений  $\Psi_1$  и  $\Delta_1$ .

Для фиксированной толщины пленки и из спектральных зависимостей эллипсометрические углов, показанных в Рис. 24, три различных ветви могут быть получены, как иллюстрирует Рис. 25. Спектральные зависимости параметров пленки каждой ветви заметно отличаются друг от друга. Наличие различных ветвей необходимо принимать в расчет при интерпретации экспериментальных результатов.

Выводы к главе 3. В данной главе разработан метод определения набора решений для любой произвольной толщины пленки  $d_f$ .

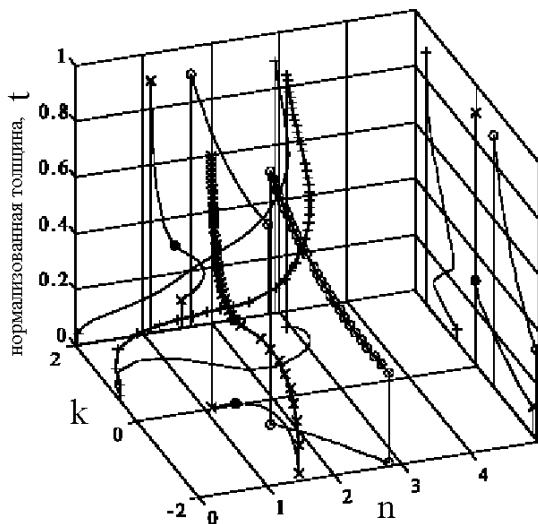


Рис. 23. Пример решений ОЗЭ в виде 3-D кривых (и их проекций) в пространстве параметров пленки. Три ветви решений ОЗЭ:  $\times$  - “вертикали среды”;  $+$  - “вертикали подложки”;  $\circ$  - “нулевого периода подложки”. Все решения соответствуют одной и той же паре эллипсометрические углов  $\Psi_1 =$

$24.219^\circ$  и  $\Delta_1=149.537^\circ$ ;  $\bullet$  - априорно известный набор параметров пленки.

Наборы параметров  $(n_f, k_f, d_f)$  гомогенных изотропных пленок, нанесенных на известную полубесконечную подложку, найдены и исследованы при условии, что каждый набор соответствует паре эллипсометрические углов  $\Psi$  и  $\Delta$ . Показано, что этот набор состоит из двух семейств: “семейство среды” и “семейство подложки”.

Каждое семейство содержит изолированные решения - “вертикали” и счетный “набор периодов”. Метод поиска решения был осуществлен “шаг

за шагом”. Только “вертикали” и семейства “среды и подложки” являются привлекательными, если толщина пленки ограничена периодом:  $d_f \leq \lambda / 2\varepsilon_{ft}^{1/2}$ , где  $\varepsilon_{ft}$  - максимально допустимое значение  $|\varepsilon_f|$ . “Периоды” как “среды” так и “подложки” будут полезны, когда толщина пленки становится равной или больше, чем период. При любой толщине пленки  $d_f$ , найденные “периоды подложки” содержат отрицательные значения  $k_f$ , которые в данном случае не имеют физического смысла.

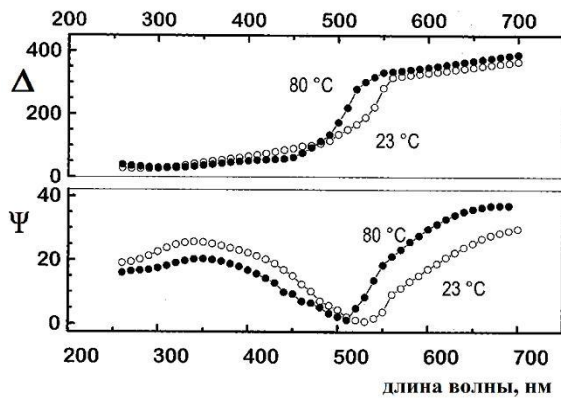


Рис. 24. Зависимость  $\Psi(\lambda)$  и  $\Delta(\lambda)$  при отражении от ванадия, окисленного при  $T=400^\circ\text{C}$  в течение 115 мин. Изменения  $\Psi$  и  $\Delta$  - результат фазового перехода металл-полупроводник в пленке, содержащем  $\text{VO}_2$ -фазу [98-99].

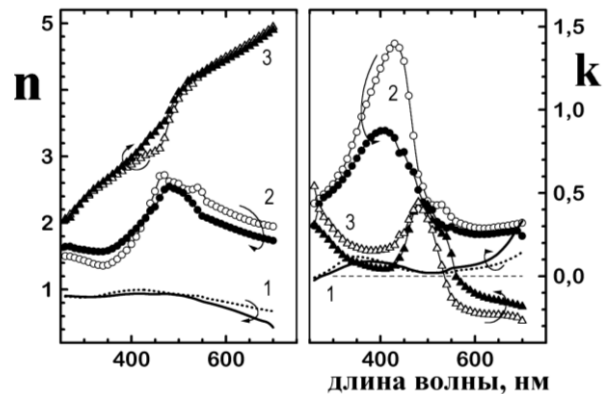


Рис. 25. Пример восстановления  $n$  и  $k$  пленки: толщина пленки (81.8 нм) была априорно определена из МАI измерений. Найденны три пары ветвей, из спектров  $\Psi(\lambda)$  и  $\Delta(\lambda)$ . на Рис. 24.

## ГЛАВА 4. МЕТОДЫ ЭЛЛИПСОМЕТРИИ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОКИСЛЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК

Четвертая глава содержит описание экспериментов, где учтены причины фундаментальных ограничений метода эллипсометрии и использованы разработанные в предыдущих главах способы повышения точности измерения кинетических параметров окисления наноразмерных пленок ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ. Варьируемым параметром в зависимости от условий эксперимента могут являться: угол падения света, время-кинетика процесса, длина волны падающего света или температура (для фазового перехода I рода). В каждом параграфе этой главы обсуждается причина выбора метода и ожидаемый результат. Среди методов исследования роста тонких окисных пленок, таких как, прецизионное взвешивание, контроль изменения давления кислорода и рентгеновское отражение [100], интерференция [101], масс-спектрометрия при испарении окисной пленки [102], эллипсометрический метод занимает особое место, благодаря возможности одновременного определения толщины и оптических свойств пленок. Сочетание эллипсометрии с масс-спектрометрией [102-103], Оже спектроскопией и дифракцией электронов [104] позволяет изучать адсорбционные процессы и начальные стадии окисления в **вакууме** при импульсном изменении давления и экспозициях, на много меньших 1 торр×мин. Однако, эти методы не применимы для медленных процессов образования естественного окисла при атмосферном давлении. В настоящей главе обобщены результаты эллипсометрических измерений кинетических характеристик процессов образования на воздухе тонких окисных пленок:

1. на арсениде галлия — при  $T = 20^\circ\text{C}$  при экспозициях  $10^3$ —  $10^7$  торр×мин и с ультрафиолетовым облучением [107, 109];
2. на теллуриде кадмия после трех видов обработки поверхности: ионной очистки, отжиге в водороде и химического травления [107, 110];

3. на меди — при  $T = 20^\circ\text{C}$  [107, 108];
4. на ванадии -при температуре окисления  $T = 400^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$  и  $490^\circ\text{C}$  [105, 106, 107];
5. при плазменном окислении нитрида кремния [66, 111-116].

Для определения параметров окисных слоев  $n$ ,  $k$  и  $d$  для каждого из пяти рассматриваемых материалов использовались различные алгоритмы расчетов.

#### § 4.1. Новый метод номограмм приращений для повышения точности при исследовании кинетики роста и состава оксида на сколотой поверхности GaAs (110)

Изучение пассивирующих свойств естественного оксида на арсениде галлия привело исследователей к необходимости изучения механизма окисления, начиная с процессов адсорбции и зародышеобразования при малых экспозициях в кислороде и кончая анодным окислением, где изучаются процессы на границе с электролитом. Несмотря на значительное число работ по окислению сколотых поверхностей GaAs(110), полного понимания происходящего процесса к настоящему времени не достигнуто. В работе [117] показано, что при малых ( $<10^{12}$  L) экспозициях в кислороде возникновение зародышей оксидной фазы связано с дефектами сколотой поверхности и что слияние этих зародышей в сплошную пленку происходит при экспозициях больше  $10^{12}$  L ( $1\text{L}=10^{-6}$  Торр $\times$ 1 сек). Дальнейший рост оксида лимитируется либо реакциями на границе фаз, либо переносом реагирующего материала через слой оксида [118, 119].

Цель настоящего параграфа — разработать метод измерения кинетических характеристик процесса образования естественного оксида и его состава на сколотой поверхности GaAs(110) при температуре  $20^\circ\text{C}$  на воздухе с ультрафиолетовым освещением и без него в диапазоне экспозиций  $4\times 10^{10}$ — $4\times 10^{12}$ L методами эллипсометрии и рентгеновской фотоэлектронной

спектроскопии. Интерпретация экспериментальных результатов проведена с позиций теории Мотта и Кабреры, разработанной для объяснения роста очень тонких оксидных пленок на металлах [118, 119].

#### 4.1.1. Методы исследования

Эллипсометрические измерения выполнены на эллипсометре ЛЭФ-3М на длине волны 0.63 мкм на свежесколотой поверхности (110) арсенида галлия марки АГЧЦ с концентрацией носителей (дырок)  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , окислявшегося в течение 8 ч на воздухе при  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  и влажности 50% с облучением и без облучения ртутной лампой ДРШ-250 в процессе окисления. Точность измерения эллипсометрических углов составляет 1' для  $\Delta$  и 0.5' для  $\Psi$ .

После завершения эллипсометрических измерений образец помещали в камеру установки анализа поверхности LAS-3000 фирмы «RIBER» для определения состава, пленки оксида на поверхности скола GaAs (110) методом Рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Регистрацию спектров проводили на спектрометре MAC-2. Для возбуждения фотоэлектронов применяли немонахроматизированное излучение  $Al K_a$  (1486.6 эВ). Разрешение спектрометра, определенное по полуширине  $Ag 3d_{5/2}$ -пика, составляло 1.6 эВ. Время между установкой образца в камеру и началом регистрации спектра было не более 30 мин. Перед регистрацией спектров образец не подвергали никакой обработке. Многократная регистрация Рентгеновских фотоэлектронных спектров одного и того же образца показала, что время хранения в вакуумной камере не вносит заметных изменений в состав пленки.

#### 4.1.2. Метод вспомогательных номограмм для наноразмерных пленок

Для расчета толщины и показателя преломления оксидного слоя на поверхности GaAs(110) разработан новый метод интерпретации измерений, суть которого сводится к построению **вспомогательных  $\delta\Delta$ —  $\delta\Psi$**

номограмм для оптически прозрачных пленок, показатель преломления которых изменяется от 1.2 до 2.4, где  $\delta\Delta$  и  $\delta\Psi$  — приращения эллипсометрических углов за счет роста окисной пленки. Эта методика позволяет минимизировать ошибку по определению **начальной точки**  $\Delta_0$ ,  $\Psi_0$  в момент скола  $\tau=0$ .

Значения  $\Delta_0$  и  $\Psi_0$  были получены линейной экстраполяцией в координатах, где  $\Delta$  является линейной функцией времени окисления, причем получено хорошее совпадение значений  $\Delta_0=165^\circ 09'$ , определенных из нескольких графиков окисления с облучением и без облучения ртутной лампой. При расчете параметров оксидной пленки учтен нагрев образца до  $40^\circ\text{C}$  при его облучении. Принимая температурную зависимость показателя преломления [120, 121]:

$$(1/n) (\delta n/\delta T) = (8.2 \pm 0.2) 10^{-5} \text{ град}^{-1}$$

и, задавая температурные изменения оптических констант  $\delta n_T=0.008$  и  $\delta k_T=0.009$ , находим для длины волны  $0.63 \text{ мкм}$  и угла падения  $\varphi_0=70^\circ$  изменение эллипсометрических углов за счет нагрева образца:  $\delta\Delta_T=16'$  и  $\delta\Psi_T=4.5'$ . Тогда изменения эллипсометрических углов за счет роста пленки

$$\delta\Delta_d = \delta\Delta_{\text{exp}} - \delta\Delta_T, \quad \delta\Psi_d = \delta\Psi_{\text{exp}} - \delta\Psi_T. \quad (106)$$

Из  $\delta\Delta$ — $\delta\Psi$  номограмм находим толщину окисла  $d \approx 8 \text{ \AA}$  и показатель преломления  $n \approx 2.2$  окисленного на воздухе слоя, а при облучении  $d \approx 15 \text{ \AA}$  и  $n = 2 \div 2.1$ . Точность определения параметров пленки в рамках предлагаемой методики составляет  $\pm 0.02 \text{ \AA}$  по толщине и  $\pm 0.01$  по показателю преломления; учет состояния подложки и шероховатости границы раздела снижает точность определения толщины до  $\pm 0.5 \text{ \AA}$  и показателя преломления до  $\pm 0.1$ .

#### 4.1.3. Экспериментальные результаты измерений и их обсуждение

Экспериментальные зависимости эллипсометрических углов  $\Psi$  и  $\Delta$  от времени экспозиции скола арсенида галлия (110) на воздухе показаны на Рис. 26, где представлены результаты окисления без облучения и окисления с облучением лампой ДРШ-250. При окислении на воздухе  $\Delta$  уменьшается на  $\sim 3^\circ$ , а  $\Psi$  увеличивается на  $\sim 3'$  в течение 8 ч. Облучение ускоряет процесс окисления: изменение  $\Delta$  составляет  $\sim 5^\circ$ , а  $\Psi \sim 10'$ , что согласуется с результатами работы [122], где показано увеличение скорости окисления и травления на порядок при внешнем ультрафиолетовом облучении.

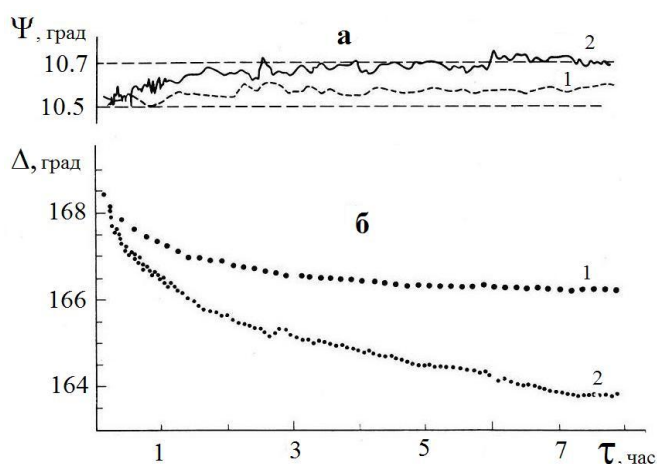


Рис. 26. Экспериментальное изменение эллипсометрических углов  $\Psi$  - (а) и  $\Delta$  - (б) от времени  $\tau$  (в часах) при образовании оксидного слоя на поверхности GaAs(110): 1 — без облучения, 2 - с ультрафиолетовым облучением.

Поскольку для тонких пленок справедливы уравнения Друде и формированию одного монослоя оксидной фазы на арсениде галлия соответствует изменение  $\Delta$  на  $\sim 1^\circ$ , то по данным Рис. 26 можно проследить кинетику формирования  $\sim 3$  и  $\sim 5$  монослоев оксидной фазы в течение 8 ч, после чего процесс окисления останавливается (согласно критерию Мотта и Кабреры, реакция прекращается, если один монослой формируется за время



более, чем  $10^5$  с). Дальнейшие наблюдения показали, что для формирования следующего монослоя оксидной фазы необходимо  $\sim 30$  суток.

Резкое снижение скорости изменения  $\Delta$  свидетельствует в пользу образования сплошных тонких окисных пленок. Флуктуации  $\Psi$  отражают процессы на поверхности, которые, по мнению авторов работы [100], можно рассматривать как последовательность следующих изменений. Физически адсорбированные молекулы кислорода диссоциируют и образуют монослой хемосорбированных атомов кислорода, которые затем внедряются в кристаллическую решетку, сохраняя кристаллическую решетку подложки (дальний порядок); образование смешанного слоя атомов подложки и кислорода можно интерпретировать как растворение кислорода в материале подложки, после образования такого слоя кислород снова может адсорбироваться на поверхности.

По-видимому, состав оксидов толщиной в несколько монослоев не соответствует составу их объемных фаз. В обоих случаях показатель преломления исследуемой оксидной пленки больше известных показателей преломления 1.93 и 1.82 для оксидов  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и  $\text{As}_2\text{O}_3$ , соответственно [123]. В качестве причины такого несоответствия, например, в работе [124] указывается на ненасыщенность координационного числа связей ионов галлия и мышьяка с кислородом или на легирование пленки материалом подложки, например, свободным мышьяком [125, 126] или галлием [127]. На Рис. 27 приведены расчетные зависимости толщины окисной пленки от времени. Как показано на рисунке, окисление без облучения описано логарифмическим законом; УФ облучение приводит к кубическому закону:

$$\begin{aligned} d_1 &= d_0 \ln A(\tau + \tau_0) \Rightarrow d_0 = 1.48A, A = 0.198 \text{ \AA}^{-1}, \tau_0 = 1 \text{ \AA} \\ d^3 &= A(\tau + \tau_0) + b \Rightarrow \{A = 11.6A^3 \text{ \AA}^{-1}; b = -4.9A^3. \end{aligned} \quad (107)$$

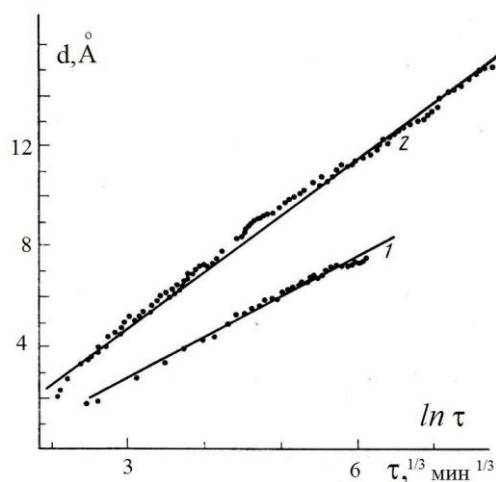


Рис. 27. Изменение толщины окисленного слоя на поверхности GaAs (110) от времени: 1 — без облучения (логарифмический закон) и 2- с облучением (кубический закон).

Логарифмический закон роста пленки окисла может быть получен в рамках теории Мотта и Кабреры, если предположить, что лимитирующей стадией является *туннелирование* электронов на внешнюю границу оксида, причем  $d_0$  связано с высотой потенциального барьера соотношением [128]:

$$d_0 = \frac{\hbar}{2} [2mE(1 - E/E_g)]^{-1/2}, \quad (108)$$

где  $E$  — высота барьера от потолка валентной зоны GaAs до дна зоны проводимости окисной пленки,  $E_g$  — ширина запрещенной зоны оксидной пленки,  $m$  — эффективная масса электрона ( $0.7 m_0$ ). Принимая для  $E$  и  $E_g$  значения 3.7 и 5.1 эВ, соответственно, [129], получим  $d_0 = 1.2 \text{ \AA}$ , что неплохо согласуется с экспериментально полученным значением (107), поскольку  $E$  и  $E_g$  значения для данной пленки точно не известны. **Логарифмический** закон выполняется только для **сплошных** пленок, при росте несплошной пленки скорость роста не увеличивается или в предельном случае не меняется во времени [130].

Облучение поверхности скола GaAs (110) светом от лампы ДРШ-250 во время окисления, во-первых, увеличивает скорость и, во-вторых, изменяет

закон роста пленки окисла на близкий к кубическому. Известно, что ультрафиолетовое (УФ) облучение стимулирует в арсениде галлия фотогенерацию электронов [127, 131, 132], энергия которых определяется разностью энергией кванта падающего света и ширины запрещенной зоны  $E_e = h\nu - E_g \approx 1.4 \div 2.6$  эВ, что немного выше или равно высоте барьера для туннелирования электронов на границе окисел — GaAs, равной  $2.62 \pm 0.05$  эВ для свежевращенных и  $2.39 \pm 0.05$  эВ для отожженных на воздухе образцов [133] или 2.1 эВ [134]. Следовательно, электроны не нуждаются в туннельном эффекте, чтобы оказаться на внешней поверхности растущего окисла, куда они могут попасть благодаря движению по зоне проводимости. Спектр излучения лампы ДРШ-250 содержит мощную линию в УФ-области ( $h\nu \sim 5$  эВ) с энергией, равной или выше высоты барьера для туннелирования электронов. Следовательно, туннельный эффект перестает быть лимитирующей стадией и окисление определяется только скоростью реакций на границе фаз.

Мотт и Кабрера получили кубический закон роста пленки окисла исходя из следующих предположений: заряд на внешней границе оксида определяется концентрацией хемосорбированных ионов кислорода и остается постоянным с ростом пленки; скорость роста пленки пропорциональна току основных носителей, протекающему через слой оксида [118]:

$$\frac{\partial d}{\partial \tau} = \frac{m}{\rho e} j = \frac{m}{\rho e} \frac{BNV^2 \varepsilon a^2}{d^2} \exp\left(-\frac{\Delta\mu}{kT}\right) = K \frac{1}{d^2}, \quad (109)$$

где  $m$ ,  $B$  и  $N$  — масса, подвижность и концентрация носителей, соответственно;  $\rho$  — плотность оксида;  $V$  — разность потенциалов на границах фаз оксида;  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость пленки;  $a$  — параметр решетки;  $e$  — заряд электрона;  $\Delta\mu$  — изменение стандартной свободной энергии реакции превращения хемосорбированного кислорода в кислород оксида. Интегрирование дает кубическое уравнение:

$$d^3 = 3K\tau + 3c = A\tau + b. \quad (110)$$

На рис. 27 найдено, что  $A=11.6 \text{ \AA}^3\text{мин}^{-1}$  и  $b=-4.9 \text{ \AA}^3$ . Как видно из рисунка, прямые не идут из начала координат, т. е. закон роста пленки окисла начинает выполняться после формирования некоторого слоя, как и предсказывает теория Мотта и Кабреры. Аналитическое определение кинетической константы скорости реакции по приведенному выше уравнению затруднено из-за наличия экспоненциального множителя. Однако, используя экспериментально найденное значение  $A=3K$ , легко можно оценить  $\Delta\mu$ . Принимая  $V=8.5\cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{Вс}$ ;  $N=10^{14}\div 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ;  $V=1 \text{ В}$ ;  $\varepsilon=4\varepsilon_0=3.5\cdot 10^{-11} \text{ Ф/м}$ ;  $a=5.65 \text{ \AA}$ ;  $e=1.6\cdot 10^{-19} \text{ к}$ ;  $kT=0.0256 \text{ эВ}$ ;  $m/\rho \approx 10^{22} \text{ см}^3$ , получим  $\Delta\mu=0.999\div 1.7 \text{ эВ}$ . Найденное значение  $\Delta\mu$  хорошо коррелирует с энергией перехода  $O_2$  в  $O_2^-$ , равной  $1.23 \text{ эВ}$ . Возможно, что диссоциация хемосорбированного кислорода в процессе образования оксида идет через промежуточную стадию образования перекисных соединений, согласно теории Баха — Энглера, с участием  $O_2^-$  [100].

Химическое состояние мышьяка в оксиде изучали из спектров РФЭС по  $As 3d^-$  и  $As 2p_{3/2}$ -линиям (рис. 28а, б). Благодаря малой глубине выхода фотоэлектронов  $As 2p_{3/2}$ -линия более чувствительна к состоянию поверхности, чем обычно используемая линия  $As 3d$ . Как показало исследование формы линии  $As 2p_{3/2}$ , проведенное методом разделения контура на компоненты гауссовой формы, в случае естественного окисла имеются только две компоненты с энергиями связи  $1323.5 \text{ эВ}$  и  $1327.2 \text{ эВ}$ , соответствующие мышьяку в  $GaAs$  и  $As_2O_3$  [см. ссылку 16 в [109]]. Из-за наличия значительного изменения фона в пределах пика и наложения линий, энергии связи, определенные по положению максимумов на экспериментальных спектрах (Рис. 28 и 29), будут отличаться от истинных значений, получаемых при разделении контура на компоненты. Для оксида, полученного при облучении УФ, разложение спектрального контура

показывает наличие в оксиде еще одной компоненты, смещенной на 0,5 эВ относительно мышьяка в GaAs (энергия связи этой компоненты 1324.0 эВ).

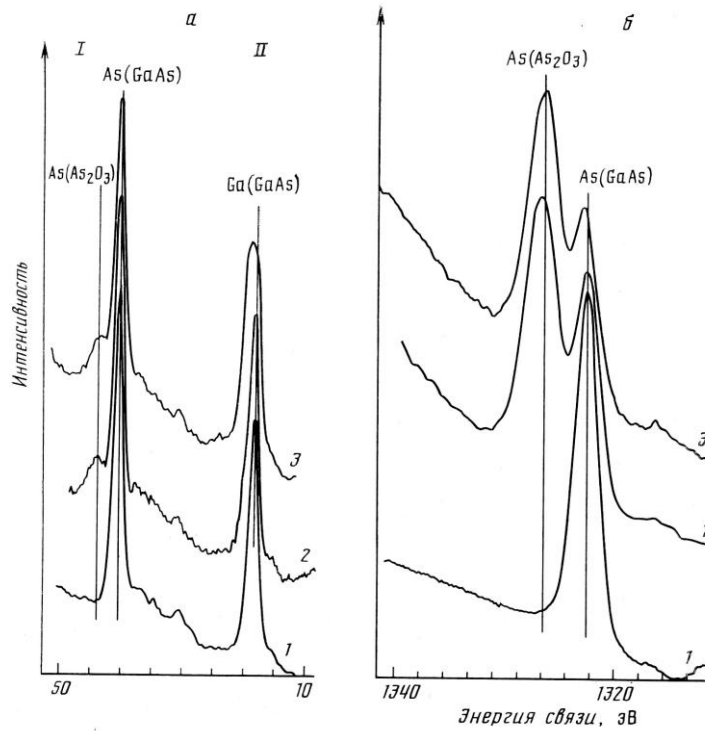


Рис. 28а. Изменение энергии связи As 3d электронов на участке энергий (I) и Ga 3d электронов на участке энергий (II).

Рис. 28б. Изменение энергии связи As 2p<sub>3/2</sub> электронов: 1-после ионной обработки, 2-после окисления без облучения, 3-окисление с ультрафиолетовым облучением.

Такому химическому сдвигу соответствует появление **элементарного мышьяка**. Из-за малости химических сдвигов Рентгеновских электронных Ga 3d-линий (рис. 28а) идентификацию состояния галлия в оксиде проводили по оже-переходу  $Ga L_3M_{4.5}M_{4.5}$  (Рис. 29). Разложение его контура показало, что в обоих случаях имеются только две компоненты, сдвинутые на 4,5 эВ (с кинетическими энергиями 1066,3 и 1061,8 эВ). Это соответствует наличию в окисной пленке фазы  $Ga_2O_3$  [см. ссылки 17-19 в [109]]. Результаты Рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для пленок окислов на поверхности GaAs (110), полученных в разных условиях, показаны на Рис. 28. Результаты Оже спектроскопии для пленок окислов на поверхности GaAs (110), полученных в разных условиях, показаны на Рис. 29.

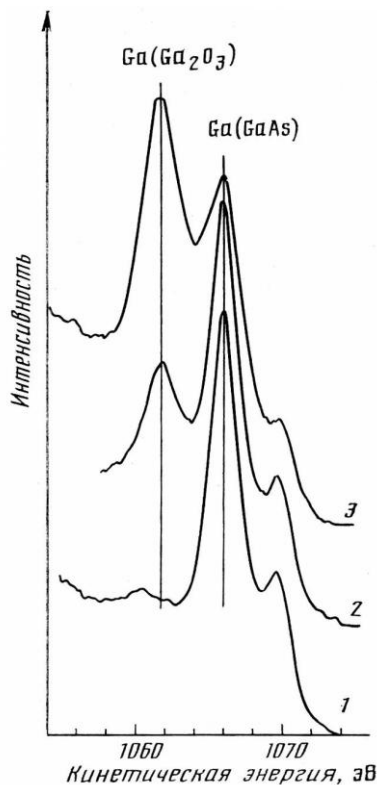


Рис. 29. Изменение кинетической энергии оже- электронов  $Ga L_3M_{4.5}M_{4.5}$ . Обозначения, как на рис. 28: 1-после ионной обработки, 2-после окисления без облучения ( $6.55 \times 10^{14}$  L), 3-окисление с ультрафиолетовым облучением ( $4.38 \times 10^{12}$  L).

Полагая, что на образце имеется однородная пленка на полубесконечной подложке (в приближении метода чистых стандартов), составим систему уравнений, связывающих интенсивность  $\mathfrak{I}_i$  линии с толщиной пленки  $d$  и концентрацией  $c_i$  в ней элементов C, O, As (в  $As^0$ ), As (в  $As_2O_3$ ) и Ga (в  $Ga_2O_3$ ):

$$I_i = Kc_i\alpha_i\lambda_i[1 - \exp(-d/\lambda_i)], \quad \sum c_i = 1, \\ d = [\lambda_d^{-1} - \lambda_p^{-1}]^{-1} \ln \left( \frac{I_p^0 I_d^0}{I_d I_p} \right), \quad (111)$$

где  $\mathfrak{I}_p^0$  и  $\mathfrak{I}_p$  — интенсивности линии As  $2p_{3/2}$  от мышьяка в GaAs для чистой и покрытой оксидом поверхностей, соответственно;  $\mathfrak{I}_d^0$  и  $\mathfrak{I}_d$  — интенсивности линии As  $3d$  от мышьяка в GaAs для чистой и покрытой оксидом поверхностей, соответственно;  $\alpha_i$  и  $\lambda_i$  — сечение фотоионизации и длина свободного пробега, соответственно, для  $i$ -го элемента;  $\lambda_p$  и  $\lambda_d$  — длины свободного пробега As  $2p_{3/2}$  и As  $3d$ -фотоэлектронов.

#### 4.1.4. Метод РФЭС: зависимость параметров оксида GaAs от условий окисления

Результаты решения системы уравнений (111) для образцов с естественным оксидом и оксидом, полученным под действием УФ, приведены в таблице. Необходимо отметить, что из-за неоднозначности при разделении пиков на компоненты и малой точности данных о длинах свободного пробега электронов результаты расчетов можно рассматривать только как полуколичественные. Однако, хорошее согласие толщин оксидных пленок, определенных из Рентгеновских фотоэлектронных спектров, с результатами эллипсометрических измерений подтверждают правильность расчетов. Предложенная методика позволяет по интенсивности линий от подложки и от оксидного слоя с учетом длины свободного пробега фотоэлектронов определить толщину и состав пленки. Из таблицы 13 видно, что количество **оксида мышьяка** в пленке без облучения в 1.4 раза больше, а с облучением в 2.7 раза меньше, **чем оксида галлия**.

Неравномерность окисления атомов мышьяка и галлия на сколе GaAs(110) отмечалась ранее [125-127]. Кроме того, известно, что связь кислорода с мышьяком энергетически более выгодна, чем с галлием, так как

не требует разрыва валентных связей. Мышьяк как донор отдает кислороду как акцептору неподделенную пару электронов  $4s^2$ , при этом связь Ga—As не разрушается. Летучий оксид  $As_2O_3$  при комнатной температуре не испаряется. Следовательно, без облучения оксидная пленка должна содержать избыток оксида мышьяка.

**Таблица 13.** Режим окисления скола кристаллического арсенида галлия и состав оксидной пленки.

Экспозиция, L	Режим окисления	Состав пленки, %		Толщина пленки, Å	
		Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	РФЭС	МАІ эллипсометр ия
$3.65 \times 10^{12}$	Без УФО	25	37	8	$7.8 \pm 0.2$
$6.55 \times 10^{14}$	После ионной очистки	30	42	12	$12.9 \pm 0.2$
$4.38 \times 10^{12}$	С УФО	44	16	19	$14.9 \pm 0.2$

При облучении обогащение оксидной пленки оксидом галлия можно объяснить, например, фотодесорбцией нестабильных промежуточных продуктов реакций мышьяка с кислородом [135]. Избыточный кислород в пленке связан либо с нестехиометричностью оксида, либо с наличием в пленке углеродсодержащих соединений, на возможность наличия которых указывает присутствие углерода.

Рассматривая состав пленки, нельзя исключить продукты взаимодействия с парами воды:  $Ga(OH)_3$  и  $H_3AsO_3$  [136], хотя вероятность их образования мала из-за большой разницы (~20 раз) в парциальных давлениях паров воды и кислорода. Теоретически предпочтение отдается двум моделям: в первой — эффект связывается с образованием химической связи



между  $\text{OH}^-$  или  $\text{H}^+$  и поверхностными центрами Льюиса; во второй — вода рассматривается как коадсорбат, облегчающий адсорбцию кислорода в форме иона  $\text{O}_2^-$  [137, с. 35-37]. Из этих моделей следует, что влияние воды должно обеспечить скорость реакции постоянной. Однако в эксперименте наблюдается резкий спад скорости реакции, что является доказательством слабого влияния в рассматриваемом случае гидратации поверхности на окисление.

Выводы к § 4.1. Эллипсометрическое исследование процесса окисления скола GaAs(110) на воздухе позволило наблюдать кинетику и установить закон роста пленки окисла. Без УФ освещения образование пленки идет по логарифмическому закону и со скоростью в 1.5 раза меньше, чем при освещении. Облучение изменяет закон роста пленки на близкий к кубическому и увеличивает предельную толщину пленки до  $\sim 15 \text{ \AA}$  по сравнению с  $\sim 8 \text{ \AA}$  без облучения при окислении в течение 8 ч. В обоих случаях скорость максимальна в начале процесса и резко падает через 1—2 ч, а реакция окисления практически останавливается через 8—10 ч.

Состав пленки, установленный по Рентгеновским фотоэлектронным и оже-спектрам, представляет собой смесь оксидов  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и  $\text{As}_2\text{O}_3$  в отношении 1:1.4 в отсутствие освещения и 2.7:1 при освещении лампой ДРШ-250. Поэтому показатель преломления пленок ( $\sim 2.0$ ) больше соответствующих величин объемных кристаллов окислов, входящих в состав пленки.

#### § 4.2. Точность измерения оптических констант CdTe и свойства

##### естественного окисла теллурида

Контроль качества подготовки поверхности теллурида кадмия выдвигается на первый план в связи с его использованием в качестве

материала подложки для осаждения эпитаксиальных пленок в слоистых полупроводниковых структурах.

Цель данного параграфа – ПРЕДЛОЖИТЬ МЕТОД ПОВЫШЕНИЯ ТОЧНОСТИ измерения оптических констант теллурида кадмия, разработать метод исследования кинетики образования и измерения параметров естественного окисла; и определить время стабилизации поверхности теллурида кадмия при экспозиции на воздухе.

#### 4.2.1. Способы измерения свойств естественного окисла на CdTe (111)

На образцах CdTe (111) проводились многоугловые измерения поляризационных характеристик  $\Delta(\varphi_0)$  и  $\Psi(\varphi_0)$  для углов падения света  $\varphi_0 \in 45^\circ \div 80^\circ$  с шагом  $5^\circ$  в пяти фиксированных точках образца ( $N=5$ ) и считывались средние значения  $\bar{\Delta}$  и  $\bar{\Psi}$ ; и их среднеквадратичные ошибки  $\sigma_\Delta$  и  $\sigma_\Psi$  для каждого угла падения, чтобы учесть влияние неоднородности рельефа поверхности по методике аналогичной [138]:

$$\bar{\Delta} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \Delta_i, \bar{\Psi} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \Psi_i; \quad \sigma_\Delta = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\bar{\Delta} - \Delta_i)^2}, \sigma_\Psi = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\bar{\Psi} - \Psi_i)^2}. \quad (112)$$

Результаты измерений приведены в таблице 14. Точность измерения поляризационных углов зависит, прежде всего, от самого материала и качества его поверхности и от угла падения, поэтому углы, для которых велики среднеквадратичные отклонения, можно **исключить** из дальнейшего рассмотрения.

Оптические константы теллурида кадмия уточнялись по методике, предложенной ранее в [109], позволяющей свести к минимуму ошибку в определении начальной точки. Значения  $\Delta_0$  и  $\Psi_0$  получены из кинетических зависимостей  $\Delta(\tau)$  и  $\Psi(\tau)$  окисления поверхности монокристалла CdTe, очищенного мягким пучком ионов  $\text{Ar}^+$  и экстраполяцией в координатах  $\Delta(\tau^2)$ .

**Таблица 14**

	$\varphi_0$	$\bar{\Delta}_s$	$\sigma_\Delta$	$\bar{\Psi}_s$	$\sigma_\Psi$
1	45°	175°50'	0°03'	31°36'	0°02'
2	50°	174°28'	0°06'	27°53'	0°03'
3	55°	172°20'	0°09'	23°20'	0°03.5'
4	60°	168°39'	0°08'	17°59'	0°03.5'
5	65°	<b>161°38'</b>	<b>0°10'</b>	11°40'	0°03.5'
6	70°	<b>126°42'</b>	<b>0°14'</b>	5°04'	0°01'
7	75°	31°18'	0°06'	7°44'	0°05'
8	80°	11°11'	0°03'	18°23'	0°02.5'

Главные уравнения распространения световых волн в металлах и поглощающих средах, впервые полученные Кеттелером, показывают, что величины  $a$  и  $b$ , называемые инвариантами Кеттелера, не зависят от угла падения света, а определяются только длиной волны света и природой отражающей полубесконечной среды:

$$a \equiv n_\varphi^2 - k_\varphi^2 \quad b \equiv 2n_\varphi k_\varphi \cos \chi. \quad (113)$$

Из значений, полученных для чистой поверхности кристалла CdTe, вычислены оптические константы, используя инварианты Кеттелера  $A$  и  $B$ , не зависящие от угла падения света  $\varphi_0$ :

$$n = \sqrt{\frac{\sqrt{A^2 + B^2} - A}{2}}, \quad k = \sqrt{\frac{\sqrt{A^2 + B^2} + A}{2}}, \quad (114)$$

$$A = \sin^2 \varphi \left[ 1 + \operatorname{tg}^2 \varphi \frac{\cos^2 2\Psi - \sin^2 2\Psi \cos^2 \Delta}{(1 + \sin 2\Psi \cos \Delta)^2} \right], \quad B = \sin^2 \varphi \left[ \operatorname{tg}^2 \varphi \frac{\cos^2 2\Psi - \sin 4\Psi \sin \Delta}{(1 + \sin 2\Psi \cos \Delta)^2} \right].$$

Использование номограмм на плоскости  $\delta\Delta$ — $\delta\Psi$  позволило определить показатель и толщину сверхтонких (0.5-20 нм) окисных пленок CdTe.

#### 4.2.2. Методы исследования

Методы исследования: многоугловая (MAI) эллипсометрия с рабочей длиной волны 0.63 мкм и Оже- и РФЭ-спектроскопии. В качестве образцов использовались монокристаллы CdTe (111) размером 10×10×2 мм после трех видов обработок:

- а) химического травления в 2% растворе брома в диметилформамиде;
- б) отжига в водороде при температуре 450°С и давлении 1.0-1.2 атм. в течение 10 мин;
- в) ионной очистки пучком Ag<sup>+</sup> при напряжении 1.5 кВ и токе 1 мкА.

#### 4.2.3. Сравнение результатов эллипсометрии, ОЖЭ и РФЭ спектров

На Рис.30 приведены зависимости средних значений поляризационных характеристик  $\Psi$  и  $\Delta$  от угла падения света  $\varphi_0$  для кристалла теллурида кадмия после химического травления (1) и (2)-после отжига в водороде при 450°С и давлении 1.2 атм. Результаты вычислений оптических констант теллурида кадмия приведены в таблице 15.

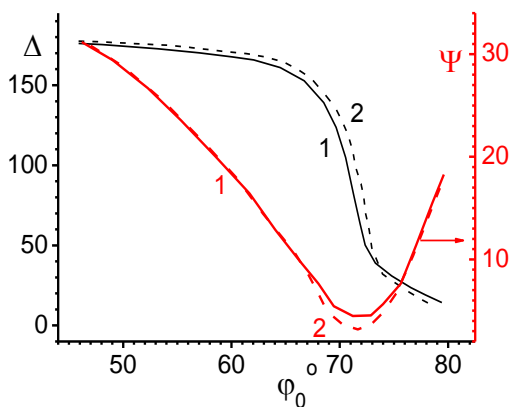


Рис. 30. Зависимости средних значений поляризационных характеристик  $\Psi$  и  $\Delta$  от угла падения света  $\varphi_0$  для кристалла теллурида кадмия после химического травления (кривые 1) и после отжига в водороде при температуре 450°С и давлении 1.2 атмосферы (кривые 2).

В таблице 15 также приведены оптические константы легированного CdTe: (Zn, In, Cd) и для сравнения приведены эффективные оптические константы, усредненные по углу падения, без учета естественного окисла. Необходимо подчеркнуть, что при образовании на поверхности окисла, кажущийся коэффициент поглощения увеличивается на ~ 30%. Приведенные в таблице 15 результаты хорошо согласуются с литературными данными [139, 140].

**Таблица 15.** Зависимость оптических констант от типа обработки и легирующей примеси

п/п	Состав	Вид обработки			
		Ионная очистка в аргоне	Отжиг в водороде	Экспозиция на воздухе	Химическое травление
		$N=n-ik$	$N_{эф}=n_{эф}-ik_{эф}$		
1	CdTe	3.029- <i>i</i> 0.260	3.019- <i>i</i> 0.286	2.981- <i>i</i> 0.391	
2		3.026- <i>i</i> 0.293	3.017- <i>i</i> 0.301	3.005- <i>i</i> 0.34	
3		3.009- <i>i</i> 0.279	2.997- <i>i</i> 0.271	2.997- <i>i</i> 0.334	
4	CdTe+Zn				3.397- <i>i</i> 0.307
5	CdTe+In				2.478- <i>i</i> 0.506
6	CdTe+Cd				3.482- <i>i</i> 0.648

При приготовлении полупроводниковых структур для получения воспроизводимых результатов важно знать время стабилизации поверхности, для определения которого были сняты кинетические кривые роста естественного окисла. Экспериментальные зависимости эллипсометрического угла  $\Delta$ , согласно уравнению Друде, пропорционального толщине пленки образующегося на воздухе окисла, от времени экспозиции  $\tau$  приведены на Рис. 31, где кривая 1 относится к образцу после ионного травления, и 2 -после отжига в водороде.

Из сравнения кинетики роста окисной пленки видно, что после отжига в  $\text{H}_2$  теллурид кадмия окисляется медленнее и меньше, чем после ионного травления, что указывает на образование остаточного компактного окисла после отжига в водороде.

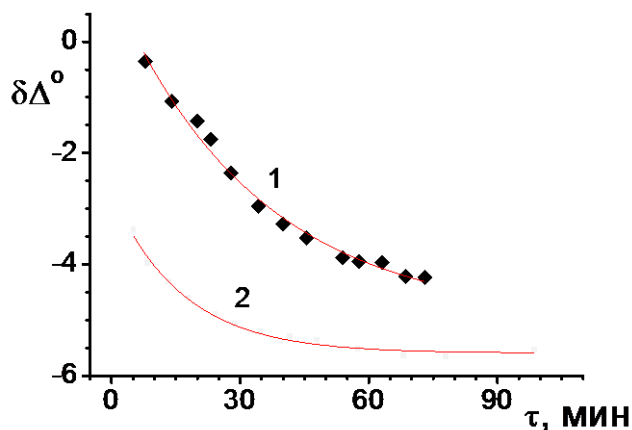


Рис. 31. Зависимость приращения эллипсометрического фазового угла  $\delta\Delta$  от времени экспозиции CdTe на воздухе; кривая 1- для образца после ионного травления, кривая 2 - для образца отожженного в водороде.

С другой стороны, после отжига в водороде поверхность CdTe более стабильна, время стабилизации  $\sim 10$  мин, тогда как неспассивированная поверхность после ионного травления стабилизируется примерно через час. Кривые 1 и 2 на Рис. 31 можно аппроксимировать экспоненциальными зависимостями:

$$\delta\Delta_1 = 6e^{-\tau/33.7} - 4.99, \quad \delta\Delta_2 = 2.01e^{-\tau/25.02} - 5.69. \quad (115)$$

Поскольку толщина окисла пропорциональна приращению эллипсометрического фазового угла  $\Delta$ , согласно уравнению Друде  $\delta\Delta \approx -C_{\Delta}d$ , то из (115) получим экспоненциальный закон роста пленки окисла не зависимо от предшествующей обработки. Толщину  $d$  и показатель преломления  $n$  окисной пленки можно определить графоаналитическим методом с помощью построения номограмм в рамках модели однородной

непоглощающей пленки. Однако, как видно из таблицы 16, начальная точка -  $\Delta_0$ ,  $\Psi_0$ , к сожалению, для каждого образца индивидуальна, поэтому для определения параметров образующихся сверхтонких пленок предложены номограммы на  $\delta\Delta$ — $\delta\Psi$  плоскости.

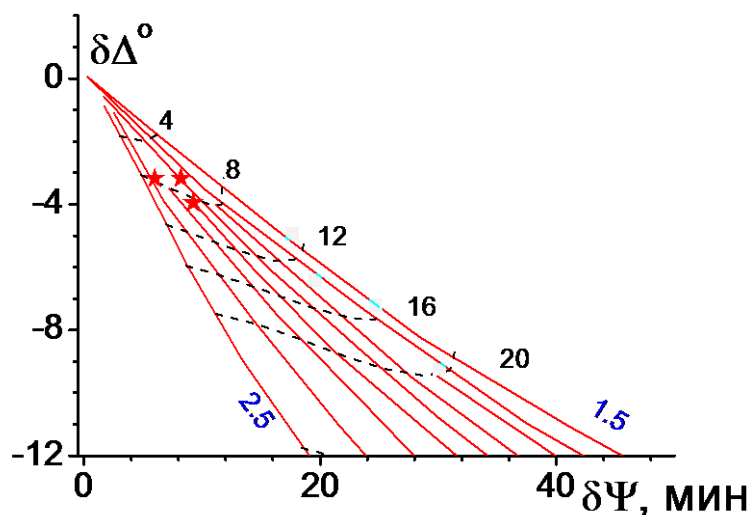


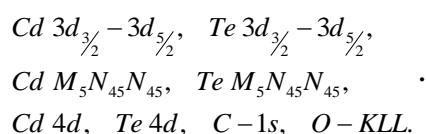
Рис. 32. Номограммы на плоскости  $\delta\Delta$ — $\delta\Psi$  позволяют определить показатель и толщину сверхтонких (0.5-2.0 нм) окисных пленок на CdTe. Значки ★ для разных образцов, отожженных в водороде и ■ - для разных образцов после ионной очистки. Числа у сплошных линий обозначают показатель преломления прозрачного окисла; числа около пунктирных линий указывают толщину пленки в ангстремах.

Использование номограмм на плоскости  $\delta\Delta$ — $\delta\Psi$  позволило минимизировать ошибку, связанную с определением начальной точки ( $d=0$ ), и определить показатель и толщину сверхтонких (0.5-20 нм) окисных пленок на CdTe. Экспериментальные точки получены для разных образцов после отжига в водороде и при окончании формирования пленки на монокристаллах CdTe. После отжига в водороде при длительной экспозиции на воздухе образуется пленка:  $n = 2.2—2.3$ ;  $d = 10—12 \text{ \AA}$ ; после ионной очистки  $n = 1.5$ ,  $d = 16—20 \text{ \AA}$ . Как будет показано ниже, свойства, в том числе

и состав, образующейся окисной пленки также зависят от предшествующей обработки.

Процесс окисления оканчивается при формировании пленки толщиной 20-21 Å для различных образцов. Показатель преломления близок к показателю  $\text{TeO}_2$ , для которого  $n_q=2.35$ ,  $n_m=2.18$ ,  $n_p=2.0$  (Физико-химические свойства окислов. М., Metallurgia, 1978, стр. 236). Точность определения в рамках предлагаемой методики составляет 0.02 Å по толщине и 0.01 по показателю преломления. Таким образом, в зависимости от обработки образуется окисная пленка с разным показателем преломления, что можно объяснить разным составом пленок.

На этих же образцах исследование элементного и химического состава образцов теллурида кадмия проводилось на установке анализа поверхности LAS-3000 (Riber) двумя методами: Рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС) и Оже электронной спектроскопией (ОЭС). Использовались высокоразрешающие анализаторы с чувствительностью 0.3%: MAC-2 (РФЭС) и ASC-2000 (ОЭС). Пространственное разрешение - площадь зондируемой поверхности - при ОЭС составляет 1 мкм<sup>2</sup>, при РФЭС - 7 мм<sup>2</sup>. Энергетическое разрешение РФЭС анализа для основных уровней 3d Те составляло ~1.6 эВ. Точность измерения кинетической энергии составляло ~0.1 эВ. РФЭС-анализ проводился с использованием немонахроматизированного рентгеновского излучения  $K_\alpha$  Mg антикатада с энергией кванта 1253.6 эВ. В качестве калибровочного стандарта использовалась Cu [141]. Энергия уровней измерялась относительно 1s - уровня углерода (C-1s) с энергией связи 285 эВ. Исследовались следующие энергетические уровни основных и примесных элементов:





На всех исследованных образцах CdTe замечено присутствие окисла, что определялось по наличию пиков в дублете  $Te\ 3d_{5/2}$  с энергиями связи 576 и 572.5 эВ, соответствующим состояниям  $Te^{4+}$  и  $Te^{2-}$ .

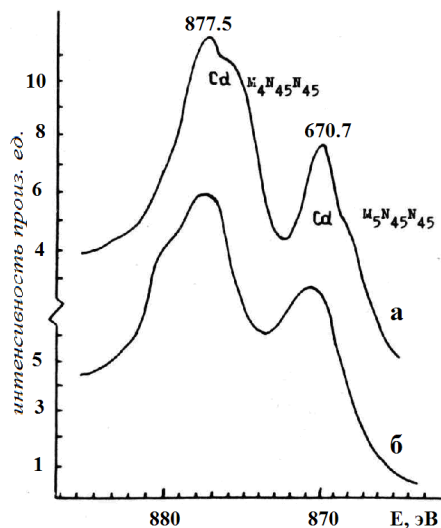


Рис. 33. Рентгеновские фотоэлектронные спектры для РФЭС-анализа чистой поверхности CdTe — кривая «а» и образцов с длительной экспозицией на воздухе — кривая «б».

Химический сдвиг  $\delta$  составил  $\sim 3.5 \pm 0.2$  эВ, как видно из Рис. 33, где кривая "б" соответствует отожженному в водороде образцу, а кривая "а" — образцу после длительной экспозиции на воздухе. Оже электронная спектроскопия образцов выявила наличие следующих элементов на поверхности с соответствующими им значениями энергии пиков: Cl-181 эВ, Cd-376 эВ, C-272 эВ, O - 515 эВ, Te-453 эВ. Элементный состав идентифицировался по [141]. Элементы Cl и C относятся к поверхностным и углеводородным загрязнениям и обычно регистрируются для любых образцов.

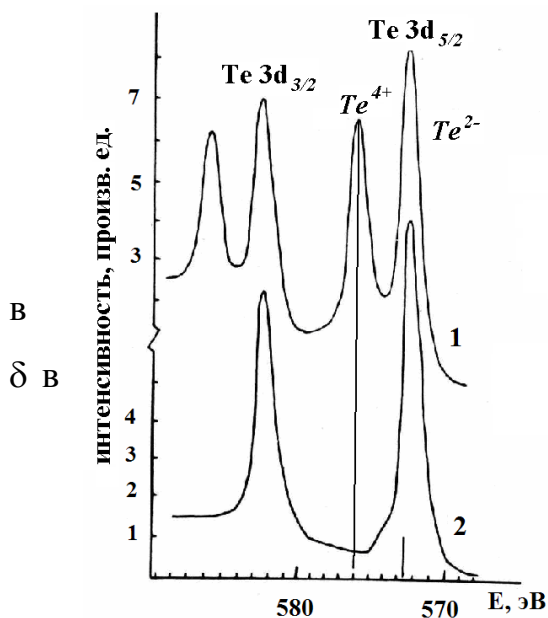


Рис. 34. Оже электронные спектры CdTe после длительной экспозиции на воздухе — кривая «а» и CdTe, отожженного в водороде — кривая «б». Химический сдвиг дублете  $Te\ 3d_{5/2}$  составил  $\sim 3.5$  эВ (576 эВ  $\rightarrow$  572.5 эВ).

Пик (515 эВ) объясняется наличием естественного окисла на поверхности CdTe, хотя идентификация этого пика неоднозначна и может объясняться присутствием адсорбированного кислорода. **Форма дублетов Cd и Te соответствует их окисленному состоянию.** Метод ОЭС в данном случае дает информацию об элементном составе поверхности и позволяет определить наличие примесей. На основании литературных данных [141, 142] можно предположить, что состояние  $\text{Te}^{4+}$  соответствует химическому соединению  $\text{TeO}_2$ . **По соотношению площадей пиков  $\text{Te}^{4+}$  и  $\text{Te}^{2+}$ , а также предполагая однородность окисной пленки на стехиометрической подложке, сделана оценка толщины естественного окисла [136],** которая хорошо согласуется с эллипсометрическими результатами по каждому из исследованных образцов.

Анализ **формы и положения** пика Cd  $M_5$   $N_{45}$   $N_{45}$  на Рис. 33 дает основание предполагать присутствие на поверхности *сложного окисла  $\text{CdO} + \text{TeO}_2$*  [142] для образцов с длительной экспозицией на воздухе (кривая "б") в отличие от чистой поверхности CdTe (кривая "а").

Таким образом, из анализа Оже- и РФЭ- спектров получено, что при длительной экспозиции на воздухе образуется сложный окисел  $\text{TeO}_2 + \text{CdO}$ , а при отжиге в водороде - окисел  $\text{TeO}_2$ . Отсюда следует **косвенный** вывод, что после отжига в водороде поверхность теллурида кадмия обогащена теллуром.

Выводы к § 4.2 Из измерений эллипсометрическим методом получен важный результат: предварительный отжиг в водороде дает более стабильную поверхность теллурида кадмия по сравнению с ионной очисткой. Комплементарные методы: ОЖЭС и РФЭС подтвердили эллипсометрические измерения толщины окисла и показали различие в составе образующегося

окисла в зависимости от предыдущей обработки: на воздухе образуется сложный окисел  $\text{TeO}_2 + \text{CdO}$ , а при отжиге в водороде - окисел  $\text{TeO}_2$ .

#### § 4 . 3 . Метод Друде и метод вспомогательных номограмм для исследования свойств естественного окисла меди

В настоящем параграфе использован эллипсометрический метод для наблюдения за процессом «хранения» свежеполированной поверхности меди в обычной комнатной атмосфере ( $t=19\pm 1^\circ$ , влажность 50%). Важным преимуществом этого метода является неразрушающее и невозмущающее воздействие зондирующего пучка на исследуемый объект. Эллипсометрические углы  $\Psi$  и  $\Delta$  весьма чувствительные к изменению состояния поверхности [150, 151] измерялись в нашем эксперименте с точностью  $0.01^\circ$ .

В проблеме окисления и коррозии металлов [118, 143-144] особый интерес представляет изучение начальных стадий адсорбции и окисления. В частности, большое количество работ посвящено изучению системы медь — кислород с использованием самых современных физических методов исследования поверхности: ОЖЭ спектроскопии, дифракции медленных электронов, ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии энергетических потерь электронов и многоугловой спектральной эллипсометрии. Этими методами изучены механизмы окисления поверхности меди [100] и адсорбции [145], как начальной стадии роста окисных пленок при низком давлении при азотных температурах [146], так и при температурах до 600 К [147], а также процессы окисления в электролитах [148]. **Основная часть исследований выполнена в вакууме.** Однако, с практической точки зрения, очень интересно проследить за окислением свежеполированной поверхности меди на воздухе при комнатной температуре. Известно, что медь заметно взаимодействует с кислородом

воздуха только при высоких температурах [149], поэтому следует ожидать, что процесс образования естественного окисла будет медленным, и можно будет наблюдать кинетику его образования.

Возможности эллипсометрического метода были продемонстрированы на примере контроля качества обработки поверхности меди [152].

#### 4.3.1. Методика эксперимента и результаты

Наблюдение за изменением поляризационных характеристик отраженного света проведено на эллипсометре ЛЭФ-3М с рабочей длиной волны 0.63 мкм в течение **16 суток**.

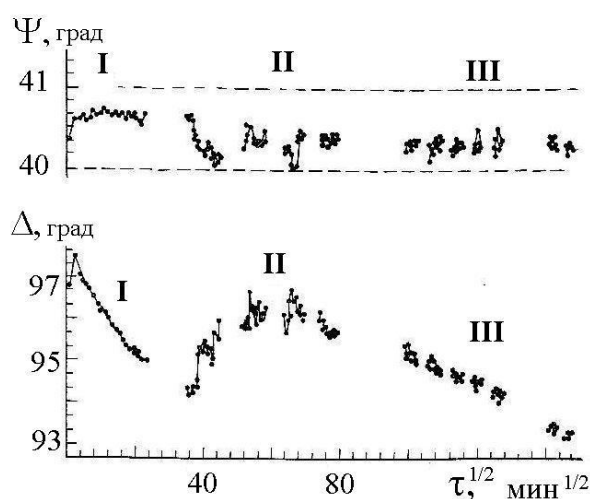


Рис. 35. Зависимость поляризационных углов  $\Psi$  и  $\Delta$  света, отраженного от поверхности меди на воздухе при  $T=20\pm 1^\circ\text{C}$ , как функция корня квадратного из времени экспозиции; угол падения  $\varphi_0=70^\circ$ .

В течение первого часа наблюдений измерения проводились каждые 10 мин, остальные — с периодичностью 20 мин. Образец- медная свежеполированная шайба диаметром 45 мм и высотой 8 мм- был закреплен па предметном столике прибора, поэтому наблюдение вели за фиксированной областью поверхности площадью  $\sim 1.5 \text{ мм}^2$ . В ходе эксперимента угол  $\Delta$  изменялся в пределах четырех градусов, а изменения  $\Psi$

составили ~50 угловых минут. На Рис. 35 приведены зависимости эллипсометрических углов  $\Psi$  и  $\Delta$  от корня квадратного из времени экспозиции поверхности меди на воздухе при угле падения света  $\varphi_0=70^\circ$ . Как видно из рисунка, можно выделить три характерных участка изменения эллипсометрических углов. На участке I значение  $\Delta$  уменьшается на  $\sim 2,5^\circ$  линейно в зависимости от  $\tau^{1/2}$ , а флуктуации  $\Psi$  меняются очень мало. Среднее значение угла  $\Psi$  на первом участке  $\Psi_1=40^\circ 39' \pm 6'$ , т. е. флуктуации  $\Psi$  составляют всего 12'. Участок II (экспозиция 3 суток) характеризуется существенно немонотонными изменениями  $\Delta$  и  $\Psi$ , причем  $\Delta$  возрастает на  $\sim 3^\circ$ , а среднее значение  $\Psi$  уменьшается до  $\Psi_2=40^\circ 20' \pm 20'$ , т. е. флуктуации составляют 40'. Значительные флуктуации эллипсометрических углов обусловлены изменением свойств отражающей поверхности и не могут быть объяснены влиянием внешних факторов, поскольку отсутствовали резкие колебания температуры, влажности или состава окружающей среды. Разумеется, нельзя полностью отрицать **гидратирования** поверхности меди, однако если допустить, что изменения  $\Psi$  вызваны конденсацией пленки воды, то ее толщина должна составлять  $\sim 110 \text{ \AA}$ . Это вызовет изменение  $\Delta$  на  $5^\circ$  больше, чем наблюдается в эксперименте. Флуктуации  $\Psi$  и  $\Delta$  назовем «поляризационным шумом» поверхности. По-видимому, эти флуктуации вызваны существенно неоднородным ростом пленки по поверхности. На участке III флуктуации  $\Psi$  и  $\Delta$  значительно уменьшаются по сравнению с участком II, угол  $\Delta$  снова уменьшается, но значительно медленнее, чем на участке I, а его изменения почти линейно зависят от  $\tau^{1/2}$ . Среднее значение  $\Psi$  на этом участке равно  $\Psi_3=40^\circ 15' \pm 10'$ .

#### 4.3.2. Точность метода Друде

Для начальных стадий окисления, где фазовая толщина пленки  $\delta$  мала, основное уравнение эллипсометрии, благодаря разложению по  $\delta$  как по

малому параметру, преобразуется в два линейных уравнения, впервые полученных Друде и уточненных позднее Арчером [49]. Значения толщин прозрачных пленок  $d_D$ , для которых справедливы уравнения Друде, определяются заданной точностью разложения по  $\delta$ . Например, для  $\delta < 0.15$  и точности разложения  $\sim 4\%$  на Рис. 36 (кривые 4,5) приведена зависимость  $d_{D \leq \lambda \delta / 2\pi(n^2 - \sin^2 \varphi_0)^{1/2}}$  от показателя преломления пленки  $n_l$ . Из уравнений Друде следует, что на начальном участке окисления эллипсометрические углы связаны соотношениями:

$$\Delta = a\Psi + b, \quad a = -2 \sin 2\bar{\Psi} C_{\Delta} / C_{\Psi}, \quad b = \bar{\Delta} - a\bar{\Psi}, \quad (115)$$

$\bar{\Delta}$  и  $\bar{\Psi}$  - эллипсометрические углы чистой поверхности. Отношение коэффициентов  $C_{\Delta} / C_{\Psi}$ , может быть записано следующим образом, где  $\delta\Delta = \Delta - \bar{\Delta}$ ;  $\delta\Psi = \Psi - \bar{\Psi}$ :

$$C_{\Delta} / C_{\Psi} = -\delta\Delta \sin 2\bar{\Psi} / 2\delta\Psi, \quad (116)$$

Правая часть равенства (116) легко вычисляется из эксперимента, а левая часть может быть теоретически рассчитана для известной отражающей системы. Для системы «медь — прозрачная пленка» с показателем преломления  $n_l$  на рис. 36 приведены расчетные значения  $C_{\Delta} / C_{\Psi}$  для трех углов падения света  $\varphi_0$ . Как видно из Рис. 36, отношение  $C_{\Delta} / C_{\Psi}$  существенно зависит от  $n_l$  и угла  $\varphi_0$  и может менять знак. Вычислив правую часть соотношения (116) по полученным из эксперимента значениям  $\bar{\Psi}$ ,  $\delta\Psi$ ,  $\delta\Delta$ , находим показатель преломления пленки для начального участка окисления, равный 2.5—2.6. Зная  $n_l$ , а, следовательно,  $C_{\Delta}$  и  $C_{\Psi}$ , можно по любому из уравнений Друде найти толщину пленки  $d$ . В рассматриваемом случае  $C_{\Delta} = 0.21 \div 0.22$   $\delta\Delta = 2.7^\circ$  тогда  $d = -\delta\Delta / C_{\Delta} = 13 \text{ \AA}$ . Практически решение этой задачи осложнено тем, что величина  $\delta\Psi$  мала и сравнима с флуктуациями угла  $\Psi$  на первом участке; кроме того, для построения Рис. 36 необходимо

знание оптических констант подложки, ошибки в определении которых также вносят погрешность в определение  $n_1$ .

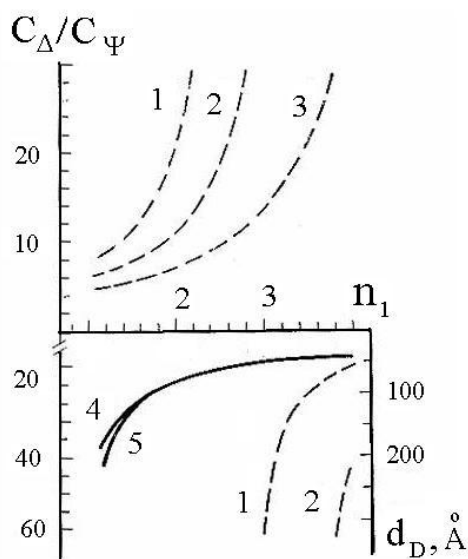


Рис. 36. Зависимость отношения коэффициентов  $C_{\Delta}/C_{\Psi}$  (кривые 1-3) и толщины  $d_D$  (кривые 4-5) от показателя преломления пленки  $n_1$  для системы «медь- прозрачная пленка»;  $\lambda=0.63$  мкм. Значения  $\varphi_0=65^\circ$  (1 и 4),  $70^\circ$  (2 и 5),  $75^\circ$ (3).

Аналогичные трудности встречаются и при традиционном методе решения задачи определения двух параметров пленки  $n_1$  и  $d$  на подложке с известными оптическими константами, состоящем из теоретического расчета номограмм на плоскости  $\Psi$ — $\Delta$  и нанесения экспериментальных точек на эту же плоскость. Заметим, что номограммный метод чувствителен к толщине пленки, тогда как отношение коэффициентов  $C_{\Delta}/C_{\Psi}$  чувствительно, именно, к показателю преломления пленки.

#### 4.3.3. Номограммный эллипсометрический метод измерения оптических свойств и состава окисла меди

Для определения параметров пленки номограммным методом на Рис. 37 приведены результаты эксперимента на комплексной плоскости  $\Psi$ — $\Delta$ .

Подробно и точно показан только участок I (обозначен цифрой 1). Для 2-го и 3-го дней измерений стрелками указаны направления увеличения экспозиции, а результаты последующих дней представлены прямоугольниками 4—12, так как наличие флуктуаций  $\Psi$  и  $\Delta$  значительно загромождает чертеж. На рис. 37б пояснен смысл, одного из прямоугольников. Такое схематическое представление результатов эксперимента позволяет выделить тенденцию изменения эллипсометрических углов отражающей системы из большого числа кажущихся «хаотичными» изменений  $\Psi$  и  $\Delta$ .

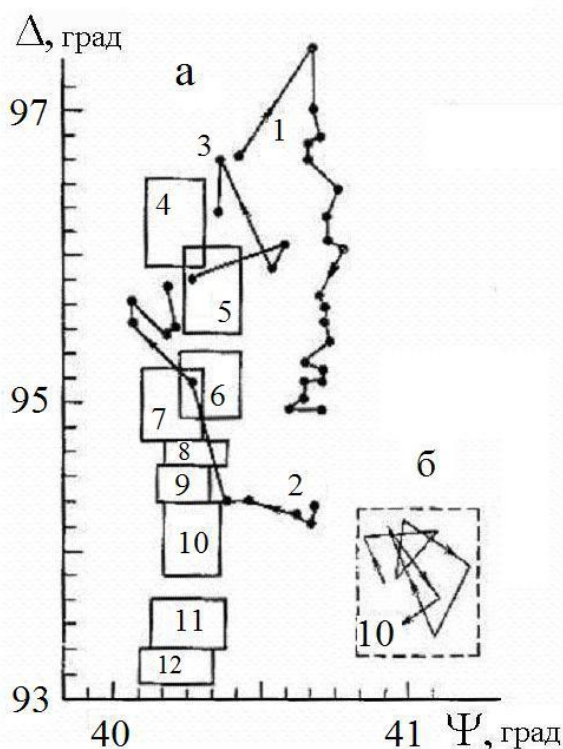


Рис. 37. Схематическое представление данных рисунка 35 на плоскости  $\Psi$ — $\Delta$ . Прямоугольниками обозначены дни окисления.

Как видно из Рис. 37, в течение первых трех дней исследуемая система после начального участка «спокойного» окисления (участок 1) как будто стремится вернуться в первоначальное состояние, по при этом возникают значительные флуктуации эллипсометрических углов  $\Psi$  и  $\Delta$ . Для начального участка «спокойного» окисления из номограммного метода находится решение с использованием расчета по модели «поглощающая подложка — слабо поглощающая пленка» [67], причем за счет флуктуаций, как отмечено выше, нельзя дать точного решения. Показатель преломления, коэффициент поглощения и толщину можно только оценить как  $n_1=2,0\div 2,5$ ;  $k_f=0\div 0,1$  и  $d=15\div 20 \text{ \AA}$ . что неплохо согласуется с параметрами пленки, найденными из уравнений Друде.



Прямоугольники 4—12 на рис. 37 задают тенденцию изменения  $\Psi$  и  $\Delta$  и соответствуют участку III на Рис. 35. Указанные изменения можно связать с ростом пленки, имеющей показатель преломления  $n_1=2.5\div 3.0$ , до толщины  $\sim 20$  Å, считая исходным перестроенное состояние поверхности, сформированное в результате трехдневной выдержки поверхности меди на воздухе. Наличие больших флуктуаций, как и прежде, не позволяет решить задачу более точно. Ход экспериментальных изменений  $\Psi$  и  $\Delta$  на II участке не удалось описать ни с помощью поглощающего линейно-неоднородного слоя [67], ни с помощью поглощающего неоднородного слоя, профили оптических констант которого заданы двумя экспонентами, примененного для определения параметров окисной пленки на ванадии [105].

Для интерпретации событий, происходящих на участке II, были использованы следующие два подхода.

1. После окончания начального участка «спокойного» окисления рассматриваем отражающую систему как нечто целое, приписывая ей некоторые кажущиеся константы  $n_e$  и  $k_e$ , вычисленные из экспериментальных эллипсометрических углов. Изменения кажущихся оптических констант в течение 2-го и 3-го дней наблюдения малы и не превышают 6% от значений  $n$  и  $k$  исходной поверхности меди.
2. Поскольку изменение эллипсометрических углов  $\Psi$  и  $\Delta$  в течение 2-го и 3-го дней измерений не удастся описать ростом какой-либо пленки, будем считать, что окисная пленка, выросшая на участке «спокойного» окисления, не растет по толщине, т.е.  $d_{II}=d_I$ , но изменяет свои оптические свойства.

Исходя из этого, оценим с помощью программы «Поиск» изменения, происходящие в пленке толщиной 16 Å. На Рис. 38 представлены изменения  $n_1$  и  $k_1$  пленки от времени, соответствующие II участку изменений значений углов  $\Psi$  и  $\Delta$  на Рис. 35. Увеличение коэффициента поглощения в пленке

можно объяснить, например, за счет обогащения пленки ионами меди. По-видимому, перестройка как поверхности, так и тонкой пленки присуща не только меди. Можно напомнить аналогичный подход, предложенный в работе [153] для объяснения начальных стадий окисления кремния, введением тонкого  $\sim 20 \text{ \AA}$  сильно поглощающего поверхностного слоя, который затем **исчезает** в процессе окисления.

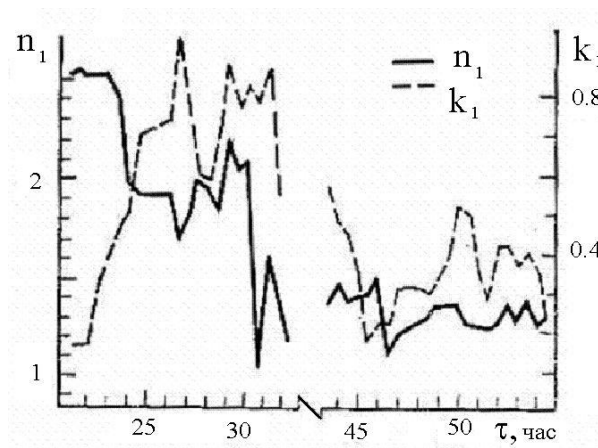


Рис. 38. Теоретический расчет изменений оптических констант пленки  $n_1$  и  $k_1$  при перестройке поверхностной пленки на участке II.

Медь при  $T = 20^\circ\text{C}$  окисляется медленно, и толщина окисного слоя на меди составляет примерно два десятка ангстрем, поэтому можно наблюдать подробно картину окисления. На рис. 39 приведены расчетные значения толщины пленки  $d(\tau^{1/2})$ . Видно, что начальный участок окисления I хорошо описывается параболическим законом:

$$d = d_0 (\tau^{1/2} + \tau_0^{1/2}), \quad d_0 = 0.6 \text{ \AA/мин}^{1/2}, \quad \tau_0 = 2.5 \text{ мин.} \quad (117)$$

Как показали расчеты, максимальная толщина окисной пленки на I участке  $d_1 \sim 16 \text{ \AA}$ , поглощение мало,  $k \sim 0 \div 0.1$ , показатель преломления  $n_1 \sim 2.2$ .

Изменения  $\Psi$  и  $\Delta$  на II участке не могут быть объяснены ростом какой-либо пленки и происходят, вероятно, в результате перестройки окисленного

слоя (на Рис. 39 показаны пунктиром). Судя по Рис. 38, где показаны изменения оптических констант, имеет место сильное обогащение катионами металла окисленного слоя на II участке, сопровождающиеся значительными флуктуациями поляризационных углов, которые мы назвали «поляризационным шумом».

Расчет параметров окисла на III участке из условия, что после перестройки толщина слоя осталась неизменной, а изменились только ее оптические свойства, дал следующие результаты:  $d_3 \approx 25 \text{ \AA}$ ,  $n \approx 2.5 - 3.0$ . Третий участок лучше спрямляется в координатах от  $d(\tau^{1/3})$ . Согласно правилу Освальда, на меди идет образование таких фаз: Cu (*p*-тип) /Cu<sub>2</sub>O/CuO/O<sub>2</sub>, причем при  $T = 20^\circ\text{C}$  образуется преимущественно куприт (Cu<sub>2</sub>O), так как даже при  $T = 1000^\circ\text{C}$  отношение толщин CuO к Cu<sub>2</sub>O составляет  $10^{-4}$  [118].

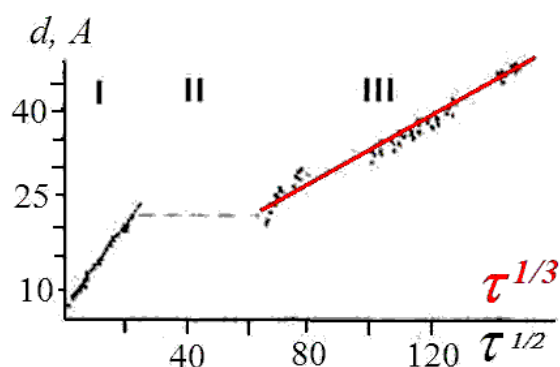


Рис. 39. Расчетные значения  $d(\tau^{1/2})$  толщин окисла на меди. Время окисления в минутах; длина волны  $\lambda=0.63 \text{ мкм}$ , угол падения  $\varphi_0=70^\circ$ ;  $T = 20^\circ\text{C}$ . Общая экспозиция  $-1.7 \times 10^7 \text{ торр} \times \text{мин}$ . Средняя скорость на участке I равна  $\sim 2 \text{ \AA/час}$ ; на участке II равна  $\sim 0.1 \text{ \AA/час}$ .

Хауффе [118] показал, что параболический закон роста пленки окисла для тонких пленок теоретически выводится на основе допущения электронейтральности объема пленки окисла и однородности электрического

поля в окисле. Разность потенциалов, создаваемая отрицательными зарядами на внешней границе окисла и положительными на внутренней его границе, равна разности энергетических уровней металла и адсорбированного кислорода ( $\delta E = 1 \div 2V$ ). Ионный ток, обуславливающий рост пленки, возникает за счет движения дефектов (ионов в междоузлиях для *n*-типа проводимости окисла и катионных вакансий для *p*-типа). Из теории Мотта следует, что для перехода от параболического закона окисления к кубическому необходимо **перераспределение плотности и типа дефектов** в слое.

С этой точки зрения, понятна причина перестройки поверхностного слоя на втором участке окисления. Переход от одного закона окисления к другому (от кубического к параболическому) наблюдали Энгель, Хауффе и Ильшнер [154] при окислении никеля ( $T = 400^\circ\text{C}$ ). Найденные значения оптических констант окисной пленки, образующейся на участках I и III окисления неплохо согласуются с результатами измерений ( $n = 2.85 \div 3.5$  и  $k = 0.1$  [155];  $n = 2.4 \div 2.76$  и  $k = 0.24$  [156]) для пленок куприта  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Это позволяет предположить, рост окисной пленки на поверхности меди в виде куприта. Средняя скорость окисления меди на воздухе при комнатной температуре на указанных участках окисления составляет  $\sim 2 \text{ \AA/час}$  и  $\sim 0.1 \text{ \AA/час}$ , соответственно.

#### Выводы к §4.3

1. Эллипсометрический метод измерений позволяет выделить при выдержке свежеполированной поверхности меди на воздухе при комнатной температуре **три** характерных **участка**: два участка с линейной зависимостью уменьшения эллипсометрического угла  $\Delta(\tau^{1/2}$  или  $\tau^{1/3})$  разделены участком, где  $\Delta$  возрастает. Следовательно, в процессе роста пленки естественного окисла на поверхности меди наблюдается смена механизмов роста.

2. Из метода Друде следует, что непродолжительный участок «спокойного» окисления имеет наибольшую среднюю скорость окисления  $\sim 2 \text{ \AA/час}$  и интерпретируется ростом пленки с  $n_1=2.0\div 2.5$  и  $k_1=0\div 0.1$  по параболическому закону окисления  $d = d_0 (\tau^{1/2} + \tau_0^{1/2})$ ; параболическая константа окисления  $d_0 = 0.6 \text{ \AA/мин}^{1/2}$ , а  $\tau_0 = 2.5$  мин
3. Изменения на II участке нельзя описать ростом какой-либо пленки и можно интерпретировать как образование новой перестроенной поверхности, эффективные оптические константы которой отличаются на  $4\div 6\%$  от оптических констант исходной поверхности. Наблюдаемые на этом участке флуктуации  $\Psi$  и  $\Delta$  («поляризационный шум») могут быть объяснены несколькими процессами взаимодействия молекулярного кислорода с металлом: хемосорбцией, диссоциацией молекул, образованием связи иона кислорода с металлом.
4. Участок III самый продолжительный по времени, характеризуется снижением флуктуаций  $\Psi$  и  $\Delta$ , почти линейным уменьшением  $\Delta$  от  $\tau^{1/3}$  и значительно меньшей скоростью роста пленки ( $\sim 0.1 \text{ \AA/ч}$ ), показатель преломления которой возрастает до  $n_1=2.5\div 3.0$ .

#### §4.4. Сочетание нескольких методов эллипсометрических измерений термического окисления ванадия

В этом параграфе использованы **пять методов эллипсометрических измерений** с варьированием: 1) угла падения света – многоугловой MAI метод измерения на длине волны  $0.63 \text{ мкм}$ ; 2) времени экспозиции – кинетический метод измерения; 3) длины волны падающего света – спектральные измерения; 4) температуры нагрева образца при измерении – модуляционные измерения; 5) дискретные температурные измерения для наблюдения динамики фазового перехода I рода. Предложен метод расчета оптически неоднородных пленок термически окисленного ванадия, получены профили оптических констант и вычислена толщина окисной пленки ванадия, построены кривые роста окисла  $d(\tau)$ ,

Т°С) и кривая динамики фазового перехода I рода  $\Delta(t^{\circ}\text{C})$ . Многоугловые измерения проведены на длине волны 0.63 мкм на эллипсометре ЛЭФ-3М при комнатной температуре  $t_1=19\pm 1^{\circ}\text{C}$  и при температуре  $t_2=86\pm 1^{\circ}\text{C}$ .

Оксиды ванадия, наряду с оксидами других переходных металлов, давно привлекают внимание исследователей наличием фазовых переходов I и II рода. Изучались оптические и электрофизические свойства монокристаллов и пленок оксидов ванадия, структура этих кристаллов и её изменение при фазовых переходах [157-159]. С практической точки зрения, оксиды ванадия интересны как составная часть целого ряда приборов и устройств [160-163], в частности, для изготовления неохлаждаемых матричных микроболометрических приемников ИК излучения.<sup>1</sup>

#### 4.4.1. Постановка задачи исследования

Ванадий образует с кислородом достаточно много соединений:  $\text{V}_2\text{O}$ ,  $\text{VO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$  (гомологический ряд Магнели, когда  $n=3\div 9$ ),  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Существует несколько способов получения пленок оксидов ванадия: пиролиз-пиролитическая декомпозиция органических соединений ванадия, транспортные реакции, катодное распыление, анодное (катодное) окисление и термическое окисление на воздухе. Последний способ получения окисной пленки ФТИРОС (**фазово-трансформационный интерференционный реверсивный отражатель света**), по-видимому, является наиболее простым и широко применяется для изготовления двухцветного табло [157, 160, 171].

---

<sup>1</sup> Wood R.A. Uncooled thermal imaging with monolithic silicon focal plans// Proc. SPIE.-1993, vol. 2020, p. 322-329; Овсяк В.Н., Шашкин В.В., Демьяненко М.А., Фомин Б.И., Васильева Л.Л., Соловьев А.П. Неохлаждаемые матричные микроболометрические приемники ИК-излучения на основе золь-гель  $\text{VO}_x$ . //Прикладная физика № 6, 2005, с. 114-117; Рогальский А. Инфракрасные детекторы.- Новосибирск, Наука, 2003.

Все окислы, кроме  $V_2O_5$ , обнаруживают фазовые переходы металл—полупроводник при температурах ниже  $0^\circ\text{C}$ , за исключением  $V_3O_5$ , и  $VO_2$ , температура фазового перехода которых выше  $0^\circ\text{C}$  и равна  $\sim 150^\circ\text{C}$  и  $\sim 68^\circ\text{C}$ , соответственно [160, 164, 168]. Фазовый переход металл—полупроводник сопровождается резким изменением электропроводности, как показано в таблице 16, и оптических свойств, например, для  $VO_2$  уменьшается показатель преломления и увеличивается коэффициент поглощения [165-167].

**Таблица 16.** Температуры фазовых переходов в окислах ряда Магнели, в  $V_2O_3$  и в двуокиси ванадия  $VO_2$ .

Окисел	$V_2O_3$	окислы ряда Магнели						$VO_2$
		$V_3O_5$	$V_4O_7$	$V_5O_9$	$V_6O_{11}$	$V_7O_{13}$	$V_8O_{15}$	
температура перехода	$120^\circ\text{C}$	$50^\circ\text{C}$	$30^\circ\text{C}$	$140^\circ\text{C}$	$100^\circ\text{C}$	металл	$200^\circ\text{C}$	$70^\circ\text{C}$
Скачок электро- проводности	$10^8$	$10^2$	$10^3$	$10^6$	$10^4$		$10^2$	$10^5$

**Таблица 17.** Окислы ряда Магнели можно представить суммой  $\Sigma(m VO_2 + p V_2O_3)$

окислы ряда Магнели $V_nO_{2n-1}$	$V_3O_5$	$V_4O_7$	$V_5O_9$	$V_6O_{11}$	$V_7O_{13}$	$V_8O_{15}$	$V_9O_{17}$
$m VO_2$	1	2	3	4	5	6	7
$p V_2O_3$	1	1	1	1	1	1	1

Однако, как и следовало ожидать, пленка термически окисленного ванадия неоднородна по составу и содержит смесь нескольких окислов.

Задачей данного параграфа является изучение **модификации оптических свойств** таких пленок в процессе окисления и измерение **толщины окисленного слоя** эллипсометрическим методом.

Оптические свойства **пленок** окислов ванадия существенно отличаются от свойств двуосных **монокристаллов** тех же окислов [168-169]. В таблице 18 приведены некоторые литературные данные об оптических свойствах окислов ванадия на длине волны 0.63 мкм, которые, к сожалению, плохо совпадают друг с другом. Свойства окислов, образующих пленку, могут быть основными ( $\text{VO}$  и  $\text{V}_2\text{O}_3$ ), амфотерными ( $\text{VO}_2$ ) и кислотными ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) [149], поэтому невозможно применить методику послойного контролируемого травления пленки сложного состава для термически окисленного ванадия, которая обычно применяется для исследования неоднородных слоев, например, на кремнии [17].

#### 4.4.2. Выбор методов измерений для окислов переходного металла

Свойства окисного слоя на ванадии измерялись с помощью **метода движущегося фронта окисления** с разбиением основной задачи на две подзадачи с общим решением по толщине пленки окисла  $d$  [105, 106]. Варьируемыми параметрами были **температура**, изменяющая  $n$  и  $k$  слоя благодаря фазовому переходу, и **угол падения света**  $\varphi_0$ .

Для **МАІ и модуляционных эллипсометрических** измерений была изготовлена серия образцов. На ситалловые подложки в вакууме ( $\sim 10^{-5}$  торр) была нанесена металлическая пленка ванадия толщиной  $\sim 5000 \text{ \AA}$ . Затем все образцы окислялись на воздухе [157, 160, 170, 171] при температурах  $400^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$  и  $490^\circ\text{C}$ , причем время окисления варьировалось от 0 до 400 секунд таким образом, чтобы на плоскости  $\Psi$ — $\Delta$  получить замкнутую кривую; т.е. чтобы получить изменение фазы относительного коэффициента отражения на  $2\pi$ . Толщина пленки металлического ванадия выбиралась достаточно большой, чтобы за время окисления она не уменьшилась до



величины меньше критической, т. е. чтобы оптической подложкой при всех намерениях служила пленка ванадия.

**Таблица 18.** Литературные данные о свойствах окислов ванадия в зависимости от способа их получения.

Тип окисла и его $T_{п-м}$ °С	$t_1 < T_{п-м}$ °С		$d, \text{Å}$	$t_2 > T_{п-м}$ °С		Вид окисла и способ получения	ссылка
	$n_n$	$k_n$		$n_M$	$k_M$		
$V_2O_3$ -110°С			500-10000	1.75	0.125	ВЧ распыление	[172]
						монокристалл	[167]
$VO_2$ 68°С	2.014	0.3	45	1.78	0.4	пиролиз	[166]*
	2.26	0.276	731	1.925	0.333		
	2.75	0.2	800	2.12	0.42	пиролиз	[165]*
	2.9			2.12	0.42	монокристалл	[165]*
	2.76	0.47		2.24	0.74	монокристалл	[168]*
	2.93	0.56		2.40	0.71	монокристалл	[168]*
	2.93	0.34	1000	2.18	0.53	Реактивное распыление	[168]*
	3.1	0.18		2.4	0.25	монокристалл	[169]
	3.4	0.25		2.8	0.31	монокристалл	[169]
		0.313	0.05-10000			ВЧ распыление	[172]
	2.8-2.94			1.8-2		монокристалл	
$V_2O_5$	2.8	0				Монокристалл	[170]
	2.48	0				Монокристалл	[170]
	1.25	0.05				Монокристалл	[170]
	2.0	0.05				Монокристалл	[179]*
	2.2	0.1				монокристалл	[179]*
$\lambda=6328 \text{ Å}$							

Примечание: звездочкой \* отмечены данные эллипсометрических измерений.

Критическая толщина пленки  $d_{кр}$  определяется глубиной проникновения света  $d_{кр} > 1/\alpha = \lambda/4\pi k$ , где  $\alpha$  - коэффициент затухания света,  $\lambda$  — длина волны

света,  $k$  - коэффициент поглощения; для ванадия на длине волны  $\lambda = 6328 \text{ \AA}$   $d_{кр} > 300 \text{ \AA}$ .

Известно, что при нагревании подложки термически окисленного ванадия при температуре  $60^\circ\text{C}—70^\circ\text{C}$  происходит изменение цвета пленки, указывающее на наличие в ней двуокиси ванадия. Поэтому измерения эллипсометрических параметров  $\Psi$  и  $\Delta$  проводились на каждом из образцов на четырех углах падения  $\varphi_0$  ( $50^\circ$ ,  $55^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $65^\circ$ ) при двух температурах: комнатной  $t_1 = 19 \pm 1^\circ\text{C}$  и выше фазового перехода двуокиси ванадия  $t_2 = 86 \pm 1^\circ\text{C}$  на эллипсометре ЛЭФ-3М с рабочей длиной волны  $6328 \text{ \AA}$  [17]. Кроме того, были измерены зависимости  $\Delta(\tau, T^\circ\text{C})$  и  $\Psi(\tau, T^\circ\text{C})$ , т.е. приращения эллипсометрических углов от температуры  $-\delta\Delta(T^\circ\text{C})$  и  $\delta\Psi(T^\circ\text{C})$  для каждого образца в диапазоне температур от комнатной до  $85^\circ\text{C}$ . Поскольку эллипсометрические углы  $\Psi$  и  $\Delta$  являются сложными функциями многих параметров

$$\begin{cases} \Psi = f_\Psi [n_0, \lambda, \delta\lambda, \varphi_0, n(\lambda, d, T^\circ\text{C}), k(\lambda, d, T^\circ\text{C}), d], \\ \Delta = f_\Delta [n_0, \lambda, \delta\lambda, \varphi_0, n(\lambda, d, T^\circ\text{C}), k(\lambda, d, T^\circ\text{C}), d], \end{cases} \quad (118)$$

в данной схеме эксперимента использовался эффект резкого изменения оптических констант двуокиси ванадия при температуре выше  $68^\circ\text{C}$  и варьировались два набора параметров: 1) угол падения светового пучка  $\varphi_0$  и толщина пленки  $d$  для комплексного показателя  $N_1$  при температуре  $t_1$  и 2) угол падения светового пучка  $\varphi_0$  и толщина пленки  $d$  для комплексного показателя  $N_2$  при температуре  $t_2$ . Следовательно, для каждого набора параметров постоянной остается только толщина окисленного слоя; т.е. применена сшивка двух задач по общему параметру.

Для описания профиля оптических констант использована математическая модель с двумя экспонентами. Известно, что при фазовом переходе I рода из-за перестройки кристаллической решетки происходит

увеличение объема  $V_{O_2}$  на  $\sim 3.5\%$  [169], которым можно пренебречь. Другими словами, в этом параграфе использованы МАИ и модуляционные эллипсометрические измерения.

#### 4.4.3. Точность измерений и «погрешность исследуемой системы»

Прежде, чем перейти к изложению результатов, рассмотрим вопрос о **точности измерений**. Эллипсометр ЛЭФ-ЗМ позволяет отсчитывать азимутальные углы поляризатора, анализатора и компенсатора с точностью до  $1'$ ; воспроизводимость измерений  $\Psi$  и  $\Delta$  на данных образцах в одной точке  $2'—3'$ ; максимальный разброс значений  $\Psi$  и  $\Delta$  на пластине, назовем его «погрешностью исследуемой системы», составляет  $—40'$ . Причиной такого большого разброса, очевидно, является неоднородность самой исследуемой системы, которую необходимо учитывать при интерпретации результатов.

Оптические константы подложки, сильно зависят от условий нанесения [167-176]. В таблице 19 приведены данные эксперимента ( $\Psi$  и  $\Delta$ ) и расчета ( $n$  и  $k$ ) для металлической пленки ванадия (образец №15) при разных температурах ( $\varphi_0=65^\circ$ ,  $\lambda=6328 \text{ \AA}$ ).

Оптические постоянные ванадия определялись по формулам [17]:

$$\begin{cases} n^2 - k^2 = n_0^2 \sin^2 \varphi_0 \left[ 1 + \operatorname{tg}^2 \varphi_0 \frac{\cos^2 2\Psi - \sin^2 \Delta}{(1 + \sin 2\Psi \cos \Delta)^2} \right], \\ 2nk = n_0^2 \sin^2 \varphi_0 \operatorname{tg}^2 \varphi_0 \frac{\sin 4\Psi \sin \Delta}{(1 + \sin 2\Psi \cos \Delta)^2}, \end{cases} \quad (119)$$

где  $n_0$ — показатель преломления внешней среды.

Из таблиц 19 и 20 видно, что отжиг в вакууме и изменение температуры от комнатной до  $93^\circ\text{C}$  практически не влияют на оптические константы пленки металлического ванадия, если учесть «погрешность исследуемой системы» и пренебречь наличием тонкой пленки естественного окисла.

**Таблица 19.** Зависимость поляризационных углов и оптических констант металлического ванадия от температуры

	Т, °С						
	18	30.5	43	54.5	68.5	81	92-93
$\Psi$	22°29'	22°28'	22°41'	22°38'	22°43'	22°4'	22°50'
$\Delta$	129°42'	130°03'	129°55'	129°5'	130°10'	129°	129°49'
$n$	2.611	2.626	2.616	2.619	2.626	2.617	2.608
$k$	1.85	1.85	1.87	1.87	1.88	1.88	1.89
$\lambda=6328 \text{ \AA}$					$\varphi_0=65^\circ$		

В таблице 20 приведены эллипсометрические углы для двух образцов (№15, №16), один из которых (№ 16) был отожжен в вакууме к течению 120 секунд.

**Таблица 20.** Сравнение поляризационных углов двух образцов: №15 - сразу после напыления и №16- после отжига в вакууме  $10^{-5}$  торр в течение 2 мин при 350°С.

Угол падения $\varphi_0$	образец №15		образец №16	
	$\Psi$	$\Delta$	$\Psi$	$\Delta$
75°	20°21'	80°07'	20°34'	80°25'
70°	20°56'	108°53'	21°15'	109°15'
65°	23°51'	129°07'	24°02'	129°05'

4.4.4. Метод сшивки двух задач по общему параметру: результаты эксперимента для многофазного окисла ванадия

На Рис. 40 приведена экспериментальная кривая (пунктир) на плоскости  $\Psi$  и  $\Delta$  для комнатной температуры, а в Таблице 21 для каждого образца указано время окисления. Попытка интерпретировать эксперимент на основе модели «поглощающая подложка — однородная прозрачная (или поглощающая) пленка» путем подбора  $n$  и  $k$  для пленки оказалась безуспешной. На Рис. 40 показаны некоторые расчетные кривые (сплошные линии) для модели, когда пленка **однородна** и ее комплексный показатель преломления **не зависит от толщины**.

**Таблица 21.** Время окисления серии образцов при 450°C

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$\tau$ , сек	30	60	90	95	105	100	110	115	120	150	180	200	250	400

Как и ожидалось, комплексный показатель преломления  $N$  термически окисленного ванадия меняется с толщиной пленки  $d$ , и, чтобы определить вид функции  $N(d)$ , использовалась следующая методика. Каждый  $i$ -й исследуемый образец рассматривался как совокупность  $(i-1)$ -го образца и некоторого дополнительного слоя окисла  $\delta d_i$ . При этом  $(i-1)$ й образец характеризовался эффективными оптическими константами  $n_{эф}$   $k_{эф}$ , которые определяются из эллипсометрических углов  $\Psi_{i-1}$  и  $\Delta_{i-1}$ , по формулам (119).

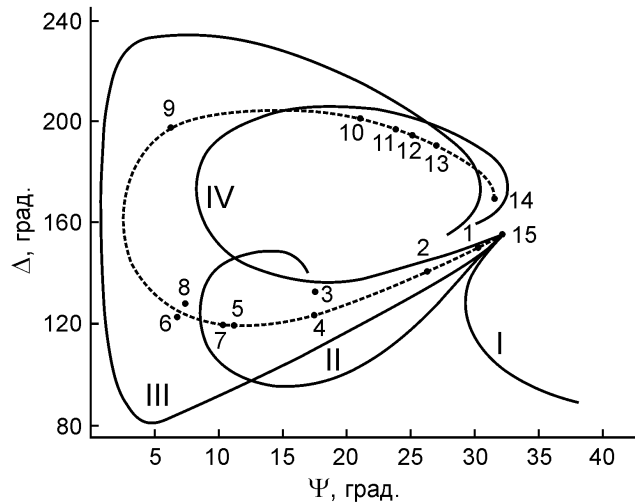


Рис. 40. Экспериментальная кривая (**пунктир**) для  $t_1 < t_{п-м}$ , цифры около кривой обозначают номера образцов с временем окисления, указанным в Таблице 21, и расчетные кривые I-IV для  $t_1$  и угла падения  $\varphi_0 = 50^\circ$ . Для расчета кривых I-IV были заданы следующие оптические константы пленки: I- $N_{пл} = 2.0 + i0$ ; II- $N_{пл} = 1.5 + i0.5$ ; III- $N_{пл} = 2.5 + i0.2$ ; IV- $N_{пл} = 3.0 + i0.2$ , соответственно.

В пределах слоя  $\delta d$ , комплексная диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon_i$  линейно зависит от толщины слоя  $\delta d_i$  и не меняет своего значения на границе с  $(i-1)$ -м слоем:

$$\varepsilon_i(d) = \varepsilon_{i-1}^{верх} (1 + \alpha_i d), \quad \text{где } d \in (d, \delta d_i); \quad (120)$$

$\varepsilon_{i-1}^{верх}$  - значение  $\varepsilon$  на верхней границе  $(i-1)$ -го образца;  $\alpha$  — константа, имеющая размерность обратной длины. Для первого образца зависимость  $\varepsilon_1(d) = \varepsilon_v (1 + \alpha_1 d)$ , где  $\varepsilon_v$  - комплексная диэлектрическая функция ванадия. Таким образом, используя программу однослойного линейного поиска [67]. Для каждого  $i$ -го слоя определяются три величины: прирост толщины  $i$ -го образца  $\delta d_i$ , константа  $\alpha_i$  и значение диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_{i-1}^{верх}$  на верхней границе  $i$ -го образца, т. е.  $n_i^{верх}$  и  $k_i^{верх}$ , поскольку  $\sqrt{\varepsilon} = n - ik$ .

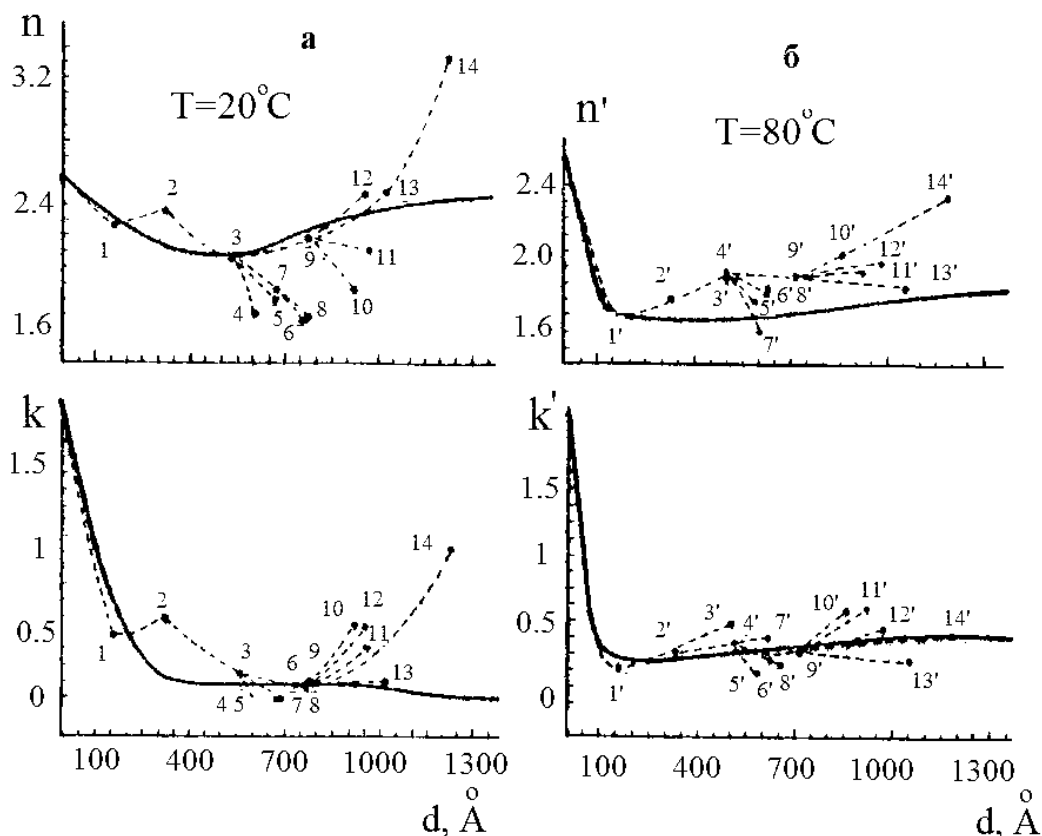


Рис. 41. Пунктирные линии – аппроксимированные профили оптических констант; сплошные линии – результаты подгонки в рамках модели «поглощающая пленка-поглощающая подложка». (а) – профили  $n(d)$  и  $k(d)$  окисной пленки ванадия для комнатной температуры  $t_1 < t_{n-M}$ ; (б) – профили  $n'(d)$  и  $k'(d)$  для температуры выше фазового перехода  $t_2 > t_{n-M}$ .

Полученный таким образом набор величин  $\delta d_i$  и  $\varepsilon_i^{\text{exp}}$  позволяет получить, по крайней мере, в нулевом приближении, **аппроксимацию функции  $N(d)=n(d)+ik(d)$**  для окисной пленки ванадия в виде ломаной линии.

На Рис. 41 приведены результаты обработки экспериментальных данных по такой методике (а) – для комнатной температуры  $t_1 < t_{n-M}$  и (б) – для температуры выше фазового перехода двуокиси ванадия  $t_2 > t_{n-M}$ . Пунктирными линиями обозначена последовательность расчета. Из этого рисунка видно, что в качестве эффективной подложки не всегда

использовался предыдущий слой, иногда это был более глубокий слой, что, видимо, связано с большой погрешностью системы.

Трудно предположить, что профили оптических констант пленки окисленного ванадия могут иметь столь сложный характер (Рис. 41а, б). Очевидно, что изменение оптических констант связано с распределением кислорода в окисленном слое и должно иметь вид более «гладкой» функции.

Поэтому, зная характер изменения оптических констант от толщины окисной пленки, опишем  $n(d)$  и  $k(d)$  с помощью двух экспонент в виде:

$$n(d) = \begin{cases} n_a^1 + (n_3 - n_a^1) \exp\left[-\frac{d}{D_{1N}(a_{1N}d_0 - d)}\right], & d \in (0, a_{1N}d_0), \\ n_a^1 + (n_2 - n_a^1) \exp\left[-\frac{D_{2N}(d_0 - d)}{d - a_{1N}d_0}\right], & d \in (a_{1N}d_0, d_0), \end{cases} \quad (121)$$

$$k(d) = \begin{cases} k_a^1 + (k_3 - k_a^1) \exp\left[-\frac{d}{D_{1K}(a_{1K}d_0 - d)}\right], & d \in (0, a_{1K}d_0), \\ k_a^1 + (k_2 - k_a^1) \exp\left[-\frac{D_{2K}(d_0 - d)}{d - a_{1K}d_0}\right], & d \in (a_{1K}d_0, d_0). \end{cases}$$

Обозначения в формулах (121) ясны из рисунка 42. Все неизвестные величины в (121) определяются с помощью Рис. 42. Подставляя  $n(d)$  и  $k(d)$  из формул (121) в основное уравнение эллипсометрии  $\rho = tg\Psi \exp(i\Delta)$  по специальной программе можно вычислить функции  $\Psi(d)$  и  $\Delta(d)$  и построить на плоскости  $\Psi$ — $\Delta$  две кривые для  $t_1$  и  $t_2$  причем для каждого образца должно выполняться условие равенства толщин при двух температурах  $t_1$  и  $t_2$ .

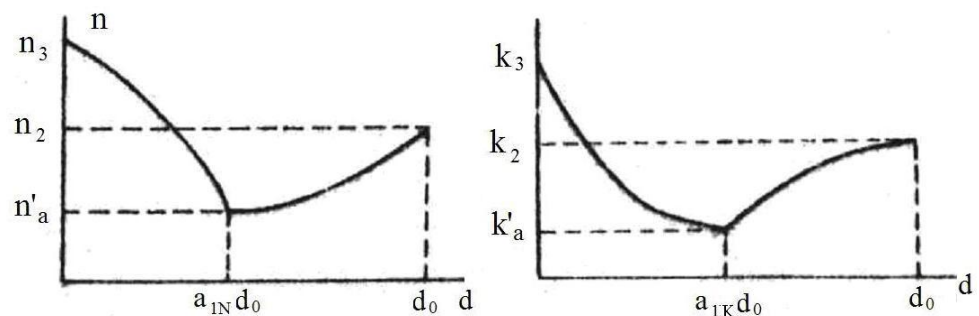


Рис. 42.



**Таблица 22.** Параметры рассчитанных профилей согласно уравнениям (121) и Рис. 42 для двух температур (до и после фазового перехода полупроводник-металл).

параметры/ температура	$n_a^1$ $n_3$	$D_{1N}$ $a_{1N}$	$n_2$ $D_{2N}$	$k_a^1$ $k_3$	$D_{1K}$ $a_{1K}$	$k_2$ $D_{2K}$	$a_{1Nd_0}/$ $a_{1Kd_0}$	$d_0$
$t_1 < t_{п-м}$	2.1 2.56	0.65 0.33	2.5 0.3	0.195 2.0	0.25 0.467	0.1 0.3	495 700	1500 Å
$t_2 > t_{п-м}$	1.68 2.65	1.0 0.108	1.88 1.0	0.35 1.85	0.62 0.108	0.48 0.35	162 162	

На Рис. 43 на плоскости  $\Psi$ — $\Delta$  показаны расчетные кривые I и II для профилей оптических констант, изображенных на рисунке 41а, б; параметры профилей (121) приведены в Таблице 22.

Из Рис. 43 видно, что экспериментальные точки  $1—13$  и  $1'—13'$  хорошо ложатся на расчетные кривые. Условия равенства толщин для каждого образца тоже выполняются с хорошей точностью ( $\sim 20$  Å). Хорошее согласие расчетных кривых с результатами эксперимента (Рис. 43) является убедительным доказательством эффективности описанной выше методики определения функций  $n(d)$  и  $k(d)$  для пленки сложного состава, оптические параметры которой и характер их изменения в процессе роста пленки не были точно известны заранее.

Однако, точки  $14$  и  $14'$ , соответствующие пленке с максимальным временем окисления, не лежат на расчетных кривых; следовательно, профили оптических констант окисной пленки при времени окисления 400 секунд отличаются от профилей, заданных уравнениями (121) с параметрами из таблицы 22.

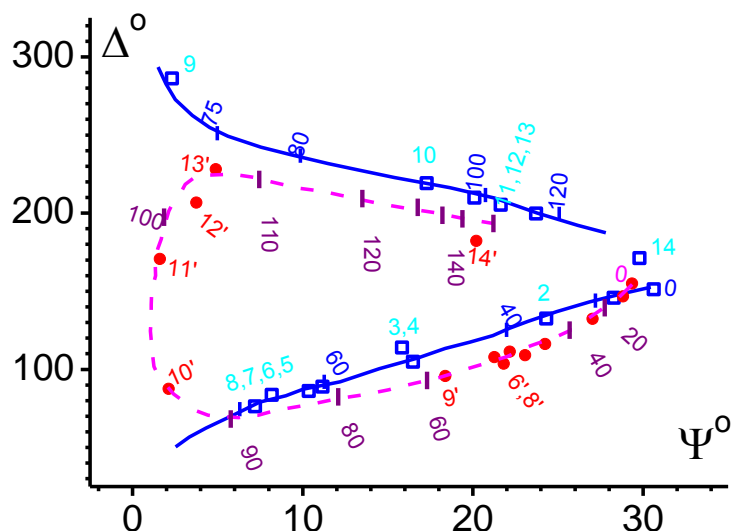


Рис. 43. Экспериментальные точки 1-15 для комнатной температуры  $t_1 < t_{п-м}$  и точки 1'-15' для температуры  $t_2 > t_{п-м}$ . Расчетные кривые I (сплошные линии) и II (пунктирная линия) для профилей оптических констант, изображенных на рисунке 41а,б с параметрами профилей, приведенными в Таблице 23. Угол падения света  $\varphi_0 = 55^\circ$ ; длина волны  $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ . Вертикальными штрихами отмечены расчетные толщины окисленных пленок в нанометрах.

Профили оптических констант окисной пленки ванадия  $n(d)$  и  $k(d)$  для температуры  $t_1$  и  $n'(d)$ ,  $k'(d)$  для температуры  $t_2$ , описываемые (121), имеют три характерные области:

1. на границе металл - окисел образуется переходный слой малой толщины  $\sim 150 \text{ \AA}$ , по-видимому, в результате растворении кислорода в ванадии [164, 177, 178];
2. в области малых изменений  $n$  и  $k$  образуется достаточно однородная поглощающая пленка, которая, по-видимому, состоит из нестехиометрической двуокиси ванадия и при температуре  $t_2$  (Рис. 41, б) и дает заметное уменьшение показателя преломления и увеличение

коэффициента поглощения, аналогичные тому, что наблюдали на пленках  $\text{VO}_2$ , полученных пиролитическим методом осаждения в [166];

3. область на границе окисный слой-воздух – это область увеличения  $n$  и уменьшения  $k$ , вероятно, образуется благодаря насыщению этой области, кислородом и появлению новой фазы — высшего окисла ванадия  $\text{V}_2\text{O}_5$ , что соответствует правилу Освальда для металлов с переменной валентностью. Правило Освальда предсказывает образование фаз окислов в следующей последовательности:  $\text{V}/\text{VO} \text{ V}_2\text{O}_3/\text{VO}_2/\text{V}_2\text{O}_5/\text{O}_2$ . Поскольку показатель преломления  $\text{V}_2\text{O}_5$  равен  $N=2.86+i 0.07$  на длине волны  $\lambda=6328^\circ\text{Å}$  [179-182], что приводит к увеличению эффективного показателя преломления  $n$  и к уменьшению эффективного коэффициента поглощения  $k$  в образовавшейся пленке оксида.

На Рис. 44 приведена кривая роста окисной пленки от времени окисления; для каждого времени окисления указаны две толщины, полученные из расчета для серий образцов 1-15 и 1'-15'. Экспериментальные результаты хорошо аппроксимируются экспоненциальным законом окисления:

$$d = d_0 - d_1 e^{-\frac{\tau}{\tau_1}}, \quad \text{где } d_0 = 133, d_1 = 129, \tau_1 = 148. \quad (122)$$

Таким образом, для оптически неоднородной пленки, полученной окислением ванадия на воздухе, с использованием методики, описанной выше, удалось вычислить неизвестные профили оптических постоянных  $n(d)$ ,  $k(d)$ ,  $n'(d)$  и  $k'(d)$  для  $t_1=19\pm 1^\circ\text{C}$  и  $t_2=86\pm 1^\circ\text{C}$ , соответственно, определить толщину окисной пленки и построить кривые роста этой окисной пленки. Показано, что в процессе роста пленки при временах окисления до 250 секунд профили оптических констант внутренних слоев пленки существенно не изменяются, и только для больших времен окисления происходит заметная деформация функций  $n(d)$  и  $k(d)$ .

Образование **пятиокси** ванадия при температуре  $T=400^\circ\text{C}$  необходимо учитывать только при времени окисления  $\tau > 300$  с ( $\ln\tau = \ln 300 = 5.7$ ). При меньших временах реализуется преимущественно двуокись ванадия толщиной от 300 Å до 1000 Å. Слой двуокси ванадия заметно поглощает:  $k \approx 0.2$  при  $T = 18^\circ\text{C}$  и  $k \approx 0.4$  при  $T = 80^\circ\text{C}$ . Зависимость  $d(\tau)$  для температуры окисления  $T=450^\circ\text{C}$  имеет вид кривой насыщения с линейным начальным участком [118]. На Рис. 45 экспериментальные результаты для другой температуры окисления  $T=400^\circ\text{C}$  приведены в трех координатах от времени:  $d(\tau^{1/2})$ ,  $d(\tau^{1/3})$ ,  $d(\ln\tau)$ . Экспериментальные точки лучше всего ложатся на прямую хотя для  $T = 400^\circ\text{C}$  следовало бы ожидать

$$d = d_0 \ln(\tau - \tau_0), \text{ где } d_0 = 210.9, \tau_0 = 25 \text{ с,} \quad (123)$$

параболического закона окисления (по Вагнеру), когда лимитирующей стадией является диффузия ионов, а слой окарины электронейтрален. Целесообразно поэтому подробно рассмотреть зависимости  $d(\tau^{1/2})$  и  $d(\ln\tau)$ . Для параболического закона окисления «движущая сила» диффузии — **различие в значениях химического потенциала кислорода** на обеих границах фаз слоя окарины [107]. Поскольку в процессе окисления идет последовательное образование фаз [105, 106], то можно ожидать изменения коэффициента диффузии за счет изменения химического потенциала на границе фаз.

Из данных эксперимента вычислим (см. Рис. 45) параболическую константу  $B = d^2 / 2\tau$ , для I участка  $B = 7.5 \times 10^{-14}$  см<sup>3</sup>/с, для II участка  $B = 17 \times 10^{-14}$  см<sup>3</sup>/с и для III участка  $B = 2.6 \times 10^{-14}$  см<sup>3</sup>/с. Таким образом, получим параболический закон роста пленки окисла с коэффициентом диффузии, зависящим от координаты (от глубины пленки). Логарифмический закон роста пленки окисла предполагает в качестве лимитирующей стадии **туннелирование электронов** через тонкий барьер. Если такой барьер

образуется, то только в виде тонкого слоя диэлектрика: пятиоксида ванадия на границе двуокись ванадия — кислород.

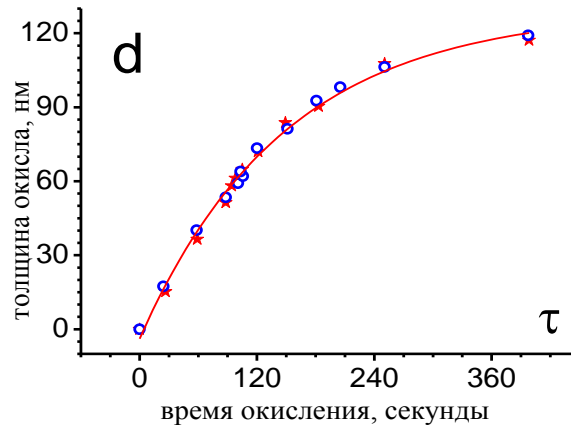


Рис. 44. Кривая роста окисной пленки ванадия при  $T=450^{\circ}\text{C}$ : результаты расчета для  $t_1 < t_{п-м}$  - ★ и результаты расчета для  $t_2 > t_{п-м}$  - ○; Сплошная кривая – экспоненциальная аппроксимация  $d = d_0 - d_1 \exp(-\tau/\tau_1)$ , где  $d_0 = 133, d_1 = 129, \tau_1 = 148$ .

Напомним, что при температуре окисления  $\approx 400^{\circ}\text{C}$   $\text{VO}_2$  находится в металлическом состоянии (температура фазового перехода  $68^{\circ}\text{C}$ ) и проводимость двуокиси ванадия возрастает на два порядка по сравнению с полупроводниковым состоянием (при  $T < 68^{\circ}\text{C}$ ), следовательно, слой двуокиси барьером быть не может.

На границе  $\text{VO}_2$  — металл существует переходный слой, который также не может образовывать барьер, так как обладает еще более выраженными металлическими свойствами.

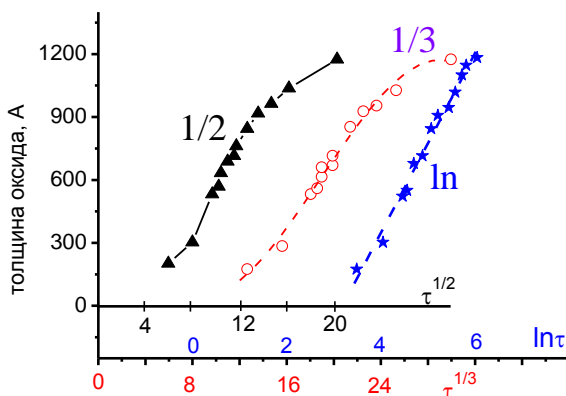


Рис. 45. Зависимость толщины окисленного слоя на ванадии от времени в координатах  $d(\tau^{1/2})$ ,  $d(\tau^{1/3})$ ,  $d(\ln \tau)$ . Время окисления в

секундах;  $T=400^{\circ}\text{C}$ ,  $\lambda=0.63$  мкм, общая экспозиция  $5 \times 10^3$  торр×мин.

Начальный участок, по-видимому, и должен отличаться от последующих, так как необходимо время  $t_0$  для нагрева образца до  $400^{\circ}\text{C}$ , в течение которого образуется слой  $d_0$ . Поэтому прямая линия  $d(\ln \tau)$  идет не из начала координат. Следовательно, окисление ванадия на воздухе при  $400^{\circ}\text{C}$  можно объяснить либо изменением химического потенциала на границах фаз (**параболический** закон роста пленки окисла), либо образованием тонкого слоя  $\text{V}_2\text{O}_5$ , лимитирующего туннелирование электронов (**логарифмический** закон). Последнее объяснение, по нашему мнению, предпочтительнее.

#### 4.4.5. Метод модуляционной эллипсометрии: механизм окисления пленки ванадия и его температурная зависимость

Кинетика сухого окисления на воздухе металлического ванадия была исследована при различных температурах ( $400, 450, 490^{\circ}\text{C}$ ) методом многоугловой (MAI) эллипсометрии на длине волны  $0.63$  мкм, используя модель, состоящую из одной неоднородной поглощающей пленки. Три неизвестных параметра были найдены и результаты отражены на Рис. 46, где показана зависимость толщины пленки от времени окисления для трех температурных режимов окисления. Профили оптических констант  $n$  ( $T_{\text{окисл}}$ ) и  $k$  ( $T_{\text{окисл}}$ ) на длине волны  $\lambda=0.63$  мкм и вычисленные для комнатной температуры очень отличались друг от друга (не показаны). Температура, по существу, определяет как скорость, так и механизм процесса окисления и драматично изменяет состав пленки, как можно судить по относительному изменению сопротивления на вставке к Рис. 46. Относительное изменение сопротивления есть разность:

$$\delta R_T = \frac{R_{T=80^{\circ}\text{C}} - R_{T=20^{\circ}\text{C}}}{R_{T=20^{\circ}\text{C}}}. \quad (124)$$

Оно было измерено в области от 20 до 80°C, другими словами, вблизи температуры перехода металл-полупроводник для диоксида ванадия.

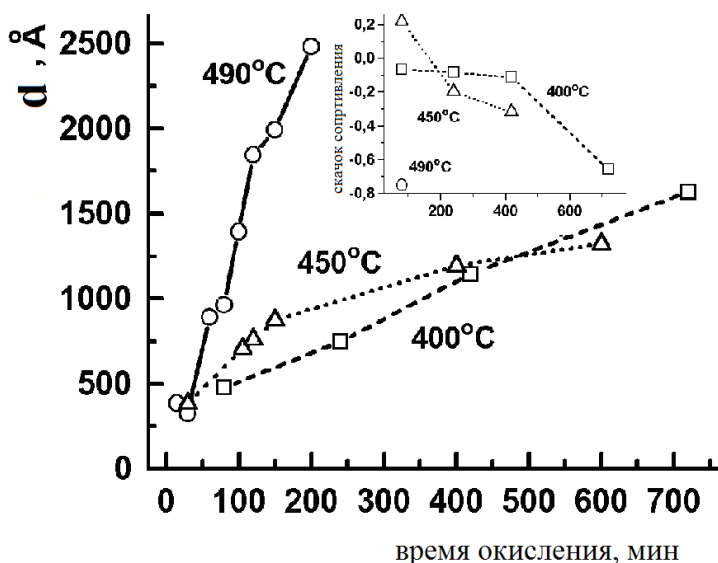


Рис. 46. Кинетические зависимости сухого окисления на воздухе пленки металлического ванадия при различных температурах: 400°, 450°, 490°C. На вставке: температурное изменение относительного сопротивления  $\delta R_T = [R_{T=80^\circ\text{C}} - R_{T=20^\circ\text{C}}] / R_{T=20^\circ\text{C}}$  как функция времени окисления для тех же образцов.

Вставка к Рис. 46 показывает, что все исследованные образцы за исключением одного переходят из полупроводникового в металлическое состояние, но относительное изменение сопротивления  $\delta R_T$  в наших образцах намного ниже (примерно на три порядка), чем изменение в монокристаллическом  $\text{VO}_2$ . Образцы переходили в металлическое состояние при нагревании до 80°C и относительные изменения сопротивления  $\delta R_T$ , как правило, были отрицательны. Это означает, что почти все образцы содержат фазу  $\text{VO}_2$ , и этот факт был подтвержден исследованиями ОЖЭ спектроскопией. Ясно, что пленки, полученные сухим окислением ванадия на воздухе, не преобразовывались в чистую двуокись  $-\text{VO}_2$ , поэтому их

оптические свойства отличались от литературных данных для монокристаллического  $\text{VO}_2$  [168].

#### 4.4.6. Метод динамических измерений для характеристики фазового перехода и содержания $\text{VO}_2$ в оксидной пленке

Оптические свойства окислов ванадия, включая анизотропные свойства монокристаллов, исследовались различными методами и им посвящено большое число работ [см. например, 157-182], но, как правило, измеряются статические оптические свойства, т. е. до и после фазового перехода. Исключение составляют работы Биленко Д.И. с сотрудниками [см. например, 161-162], где исследовались изменения показателя преломления и поглощение в **субмиллиметровом** диапазоне. В большинстве работ динамические зависимости свойств окислов ванадия измерялись только для электропроводности. Из Рис. 47 видно, что величина изменений оптических свойств зависит не только от **температуры, энергии** падающего излучения, но и от **ориентации** кристаллографических осей исследуемого окисла относительно плоскости падения света ( $E \parallel a_m$  или  $E \perp a_m$ ).

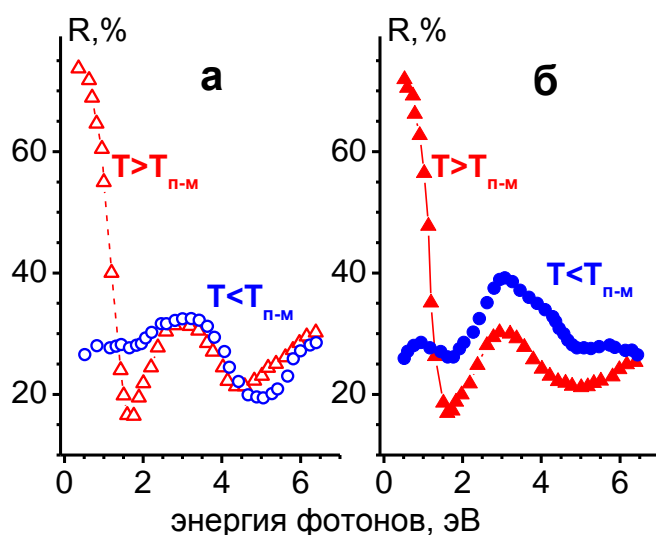


Рис. 47. Спектры отражения (рефлектансы) анизотропных объемных монокристаллов  $\text{VO}_2$  до и после фазового перехода для различных ориентаций кристаллографических осей: а)-  $E \parallel a_m$  ; б)-  $E \perp a_m$  [169].

Поэтому при сравнении результатов экспериментов, полученных разными авторами необходимо учитывать условия их проведения. Особенно это касается тонких пленок, которые могут и не быть монокристаллическими. Метод модуляционной



эллипсометрии позволят измерить динамику фазового перехода, что и было сделано автором. Как отмечалось в предыдущем параграфе, в пленках термически окисленного ванадия образуется несколько окисных фаз, что было подтверждено наличием профилей  $n(d)$  и  $k(d)$ .

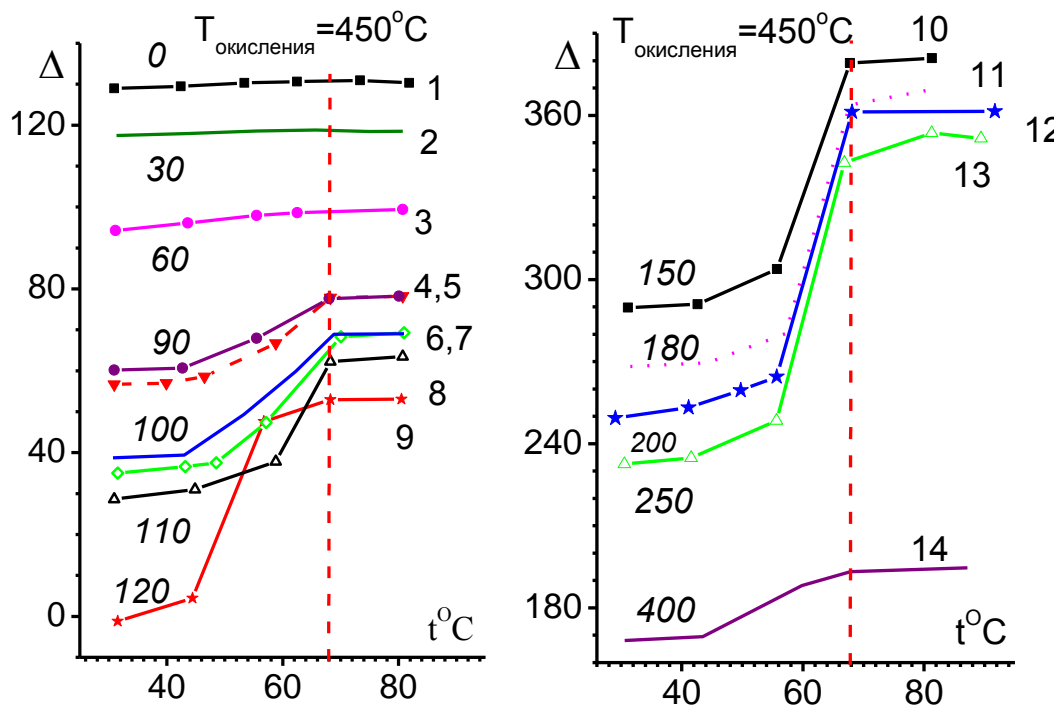


Рис. 48. Изменение фазового эллипсометрического угла  $\Delta$  при нагревании окисленных образцов от комнатной температуры до температуры выше фазового перехода металл-полупроводник ( $T_t = 68^\circ\text{C}$  для двуокиси ванадия). Образцы окислены при  $T=450^\circ\text{C}$ , время окисления показано около кривых курсивом. Длина волны  $\lambda=0.63$  мкм, угол падения света  $\varphi_0=65^\circ$ . Пунктиром показана температура перехода в  $\text{VO}_2$ .

Поскольку фазовый переход в двуокиси ванадия является **фазовым переходом первого рода**, и переход из одной кристаллической модификации в другую (из тетрагональной в моноклинную [169]) в точке перехода происходит скачком и сопровождается изменением электропроводности

(Мотт Н.Ф. Переходы металл-изолятор. Москва, «Наука», 1979, см. §5.7), то и изменения оптических свойств должно происходить скачкообразно.

Эта идея лежит в основе нашего эксперимента. Экспериментально обнаружено, что в исследуемых пленках из-за их нестехиометричности переход металл-полупроводник происходит в некотором интервале температур. Крутизна перехода (или ширина температурного интервала фазового перехода) из полупроводникового состояния в металлическое может служить количественной мерой содержания  $\text{VO}_2$  –фазы в пленке термически окисленного ванадия.

На Рис. 48 представлены динамические изменения фазового угла  $\Delta$  комплексного коэффициента отражения  $\rho$  для всей серии образцов, окисленных при температуре  $T=450^\circ\text{C}$ , показанных на Рис. 43 и в Таблице 22. На образцах 1-3, где идет формирование переходного слоя, и  $\Delta$  не зависит от температуры. При увеличении времени окисления начинает образовываться фаза  $\text{VO}_2$  и появляется фазовый переход на образцах 4-6: изменение  $\Delta$  достигает  $30^\circ$ , а далее оно продолжает расти и резко падает для 14 образца, где формируется фаза высшего окисла ванадия (см. Рис. 41)-  $\text{V}_2\text{O}_5$ . На рисунках 49а,б показано, что максимального изменения  $\Delta$  и минимальной ширины температурного интервала (но не нулевого) при данном режиме окисления достигают образцы 11-13, где, по-видимому, пленка наиболее близка к  $\text{VO}_2$  по составу. При изготовлении приборов на основе двуокиси ванадия наши результаты могут быть очень полезными для оптимизации времени окисления.

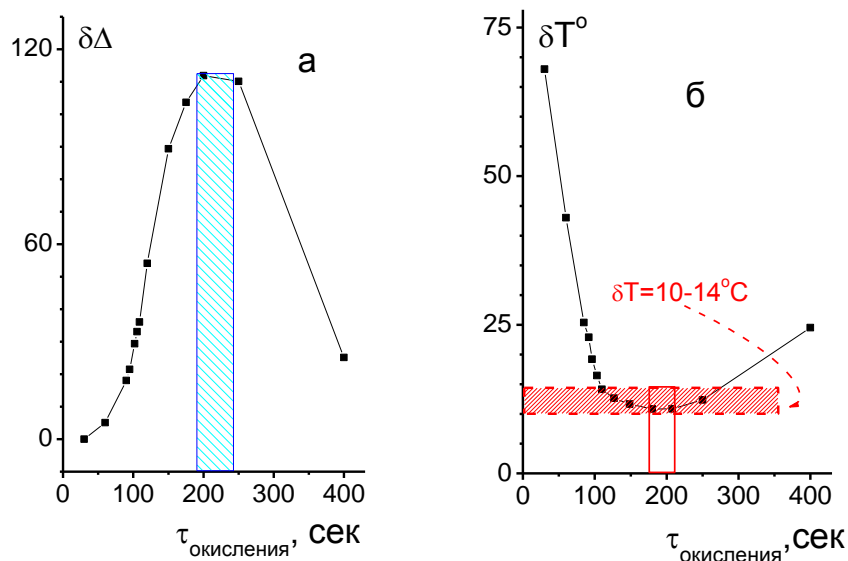


Рис. 49. а) Зависимость от времени окисления скачка эллипсометрического угла  $\Delta$  в пленках ванадия, окисленных при температуре  $450^{\circ}\text{C}$ , при нагревании от комнатной температуры до температуры выше фазового перехода металл-полупроводник:  $\delta\Delta = \Delta_{\text{макс}} - \Delta_{\text{мин}}$ .

б) Зависимость от времени окисления ширины температурного интервала  $\delta T^{\circ}\text{C}$ , где происходит максимальное изменение угла  $\Delta$  при нагревании от комнатной температуры до температуры выше фазового перехода металл-полупроводник.

#### 4.4.7. ОЖЭ спектроскопия как дополнительный метод

Состав пленки как функция времени окисления был получен из ОЖЭ спектров пошаговой техникой травления всех образцов.

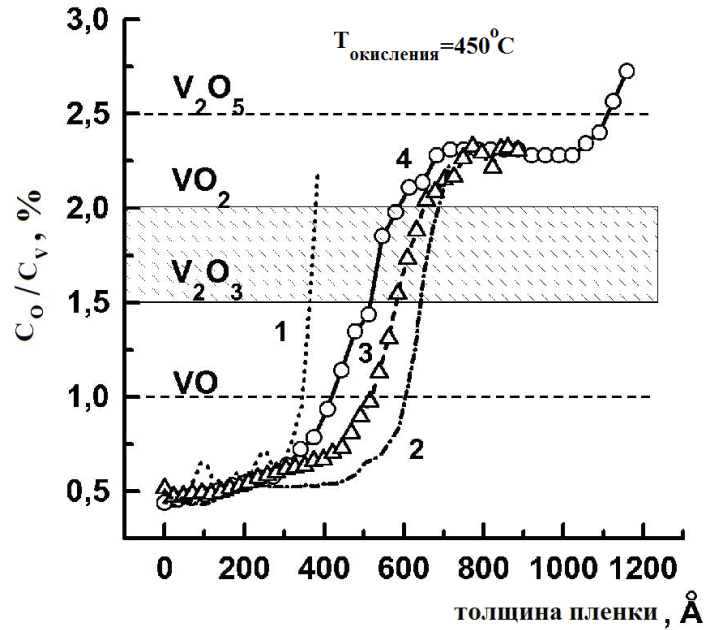


Рис. 50. Отношение атомных концентраций кислород/ванадий как функция толщины пленки (начиная от подложки), полученные из ОЖЭ спектров методом послойного травления. Время окисления в секундах равно: 1-30; 2-115; 3-150; 4-400; температура окисления  $T=450^{\circ}\text{C}$ . В заштрихованной области образуются окислы ряда Магнели.

Рис. 50 иллюстрирует изменение состава пленок для четырех образцов, окисленных в  $T=450^{\circ}\text{C}$  от толщины пленок, т.е. от времени окисления. Исследования с помощью ОЖЭ спектроскопии **подтверждают** результаты, полученные из эллипсометрических исследований, относительно неоднородности пленок по глубине. ОЖЭ анализ выявил экстраординарные детали: сначала фронт окисления движется от поверхности в объем (1-2 кривые) и затем возвращается назад (2-3-4 кривые). На рис. 50 приведены отношения атомных концентраций Кислород/Ванадий и показаны границы начала генерации различных окисных фаз. Заштрихованный диапазон представляет область образования окислов из ряда Магнели:  $V_nO_{2n-1}$ , где  $n=3-9$ . Окислы из ряда Магнели можно рассматривать как смеси  $[V_2O_3 + (n-2) VO_2]$ , таким образом, толщина слоя, включенная в два диапазона на

границе образования двуокиси  $\text{VO}_2$ , ответственна за переход металл-полупроводник. В свою очередь полупроводящую окись ванадия можно рассматривать как смесь двух окислов:  $\text{V}_2\text{O}_3 = \text{VO}_2 + \text{VO}$ , что подтверждают Рис. 48 и Рис. 49а,б.

#### 4.4.8. Спектральный эллипсометрический метод измерения комплексного показателя преломления как функция температуры и времени окисления

В предыдущих параграфах измерение поляризационных характеристик  $\Psi$  и  $\Delta$  при фазовом переходе I рода были приведены только на одной длине волны, чтобы анализ был более полным, рассмотрим изменение реальных и мнимых частей комплексного показателя преломления:  $\delta n = n_{T=80^\circ\text{C}} - n_{T=20^\circ\text{C}}$  и  $\delta k = k_{T=80^\circ\text{C}} - k_{T=20^\circ\text{C}}$  как функции длины волны, времени окисления (толщины пленки) и температуры окисления. Эффект модификации оптических свойств из-за фазового перехода сильно зависит от длины волны, как можно видеть на рис. 51.

Температура окисления и время окисления были варьируемыми параметрами. Изменения  $\delta n$  и  $\delta k$  еще не появились после короткого времени окисления (30-секундная кривая при  $T=450^\circ\text{C}$ ), тогда как они уже исчезли при максимальной продолжительности окисления (400-секундная кривая при  $T=450^\circ\text{C}$ ). Если вернуться к Рис. 50, то можно убедиться, что на первом шаге окисления ещё не формируется фаза двуокиси  $\text{VO}_2$  (кривая 1), а формирование окисной фазы более высокой валентности,  $\text{V}_2\text{O}_5$  происходит только на последней стадии окисления (кривая 4). Формирование фазы пятиокиси ванадия  $\text{V}_2\text{O}_5$  искажает электронную структуру слоя, содержащего  $\text{VO}_2$ , и вызывает исчезновение  $\delta n$  и  $\delta k$  при нагревании во всем спектральном диапазоне от 0.26 мкм до 0.7 мкм. По нашему мнению, электронные структуры образцов, изученных здесь, очень сложны и

определяются сложным составом пленки. Поведение  $\delta n$  и  $\delta k$  из-за изменения температуры окисления сильно зависит от лимитирующих стадий окисления, как показано на Рис. 46, поскольку закон роста пленки окисла определяет состав формирующегося оксида.

#### Выводы к § 4.4.

1. Используя многоугловую и модуляционную эллипсометрию и метод описания комплексного показателя преломления экспоненциальным профилем, применяя метод сшивки двух задач по общему параметру, были измерены три параметра  $(n, k, d)_{T1}$  и  $(n, k, d)_{T2}$  для трех серий образцов; построены кривые окисления и определены законы окисления для разных температур; исследованы динамические зависимости оптических свойств термически окисленных пленок ванадия в области температур фазового перехода I рода (от 18°C до 85°C); найден оптимальный режим окисления для изготовления приборов на основе ФТИРОСа, чтобы получить максимальное изменение оптических свойств для заданной длины волны.

2. Методом динамических измерений определена крутизна перехода (или ширина температурного интервала фазового перехода) из полупроводникового состояния в металлическое, которая может служить количественной мерой содержания  $VO_2$  –фазы в пленке термически окисленного ванадия.

3. Динамические изменения фазового угла  $\Delta(T^\circ C)$  комплексного коэффициента отражения  $\rho$  для всей серии образцов, окисленных при температуре  $T=450^\circ C$ , ясно показывают постепенное накопление фазы двуокиси ванадия при увеличении длительности окисления; и затем ее уменьшение с образованием высшего окисла - пятиокиси ванадия.

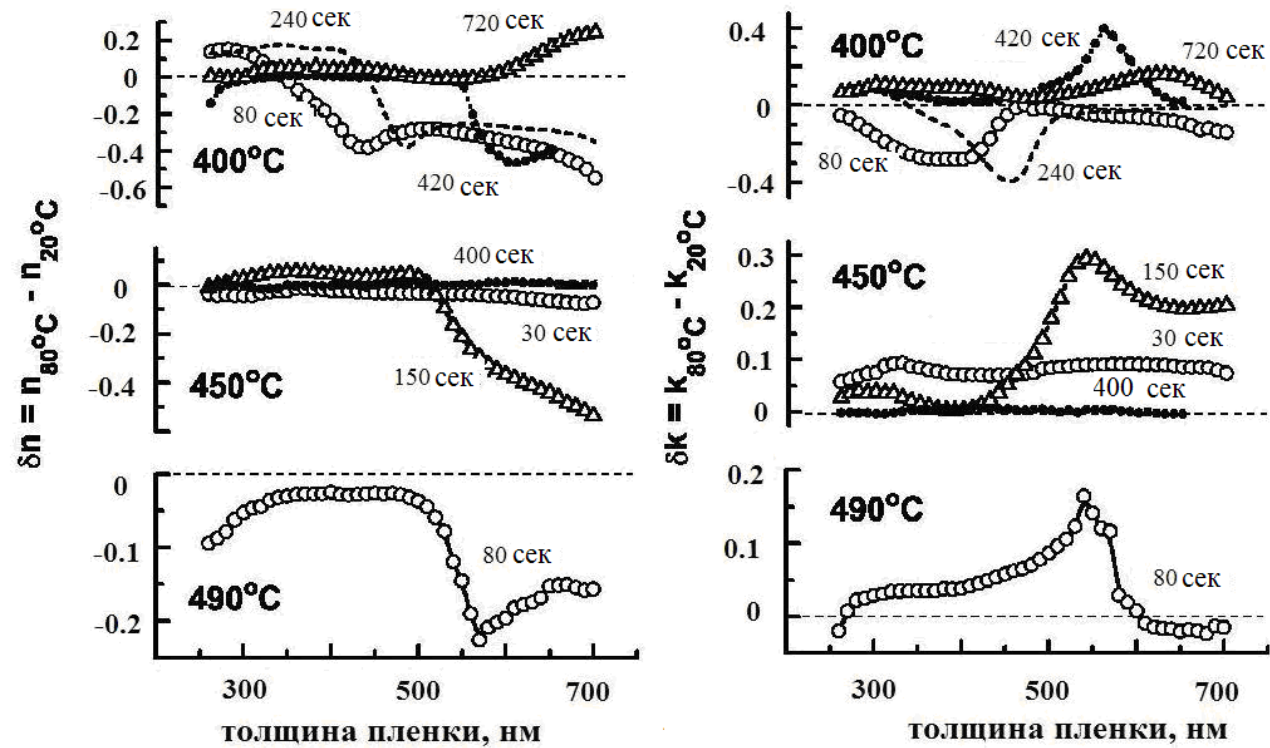


Рис. 51. Спектральные зависимости изменений реальной и мнимой частей комплексного показателя преломления  $[\delta n = n_{T=80^\circ C} - n_{T=20^\circ C}$  и  $\delta k = k_{T=80^\circ C} - k_{T=20^\circ C}$ ] при температуре перехода металл-полупроводник для образцов  $\text{VO}_x$ , окисленных при температурах:  $T=400^\circ\text{C}$ ,  $T=450^\circ\text{C}$ ,  $T=490^\circ\text{C}$ ; время окисления в секундах показано около каждой кривой.

4. **Исследования с помощью ОЖЭ спектроскопии подтверждают результаты, полученные из эллипсометрических исследований, относительно неоднородности пленок по глубине.** ОЖЭ анализ выявил экстраординарные детали: сначала фронт окисления движется от поверхности в объем и затем возвращается назад.

5. Получены и объяснены **спектральные** зависимости комплексного показателя преломления от времени окисления и температуры нагрева образца  $n(\lambda, \tau, T^{\circ}C)$  и  $k(\lambda, \tau, T^{\circ}C)$  и для различных режимов сухого окисления.

#### § 4.5. Метод эллипсометрии для определения параметров блокирующего слоя диэлектрика в **МНОП** структурах

Целью настоящего параграфа является развитие метода эллипсометрии для изучения свойств диэлектрика в МНОП (металл- нитрид кремния- окисел кремния- полупроводник)-структурах с поликремниевым электродом. Повышение степени интеграции схем МНОП запоминающих устройств сопровождается переходом от *p*-канальных схем с алюминиевым затвором к *n*-канальным схемам с *p*-Si затвором [183], для поликристаллического кремния увеличивается биполярная инжекция, что приводит к ухудшению запоминающих свойств элементов памяти. Одним из путей подавления паразитной инжекции является **введение** между верхним электродом и нитридом кремния слоя диэлектрика **блокирующего** инжекцию.

##### 4.5.1. Модель исследуемой системы и проблемы точности

Для определения толщины и показателя преломления блокирующего слоя была разработана специальная методика измерений с использованием послойного травления пленки.



Блокирующий слой на  $\text{Si}_3\text{N}_4$  получают методом термического окисления  $\text{Si}_3\text{N}_4$  во влажном кислороде [184, 185]. Однако, высокие температуры  $\sim 900^\circ\text{C}$  приводят к тому, что из нитрида кремния уходит водород, что приводит к деградации запоминающих свойств нитрида кремния. Для **предотвращения деградации** нитрида кремния методом **низкотемпературного влажного окисления** на поверхности  $\text{Si}_3\text{N}_4$  выращивается слой окисла. Одной из основных проблем, при использовании блокирующего слоя является оценка его толщины.

Оже спектроскопия блокирующего слоя показала, что состав его соответствует оксинитриду, близкому по составу к диоксиду кремния, поэтому задачей эллипсометрии являлось определение показателя преломления и толщины блокирующего слоя.

Исходная система представляет собой систему с двухслойным диэлектриком  $\text{Si-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ , после синтеза блокирующего слоя система становится трехслойной  $\text{Si-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-SiN}_x\text{O}_y$ . На Рис. 52 представлена модель исследуемой системы.

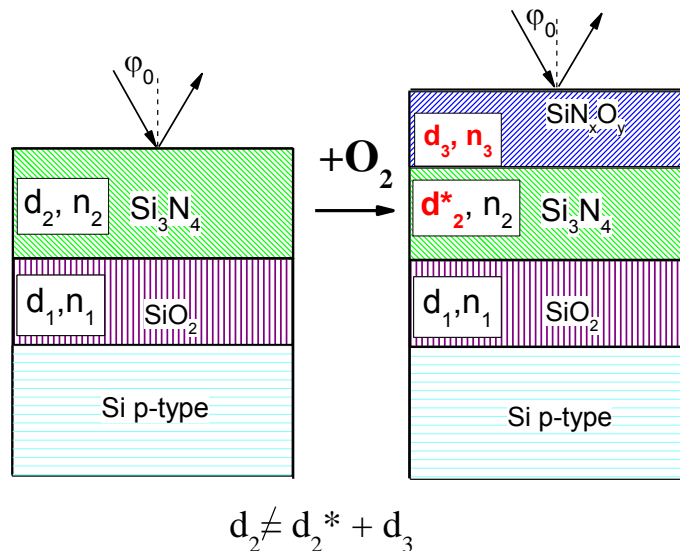


Рис. 52. Модель исследуемой системы.

В новой системе неизвестна толщина пленки нитрида кремния  $d_2^*$  и показатель преломления  $n_3$  и толщина окисленного слоя  $d_3$  на поверхности. Суммарная толщина пленок в трехслойной системе может увеличиться или остаться такой же, как в двухслойной, поэтому нельзя использовать равенство толщин при решении ОЗЭ:  $d_2 = d_2^* + d_3$ .

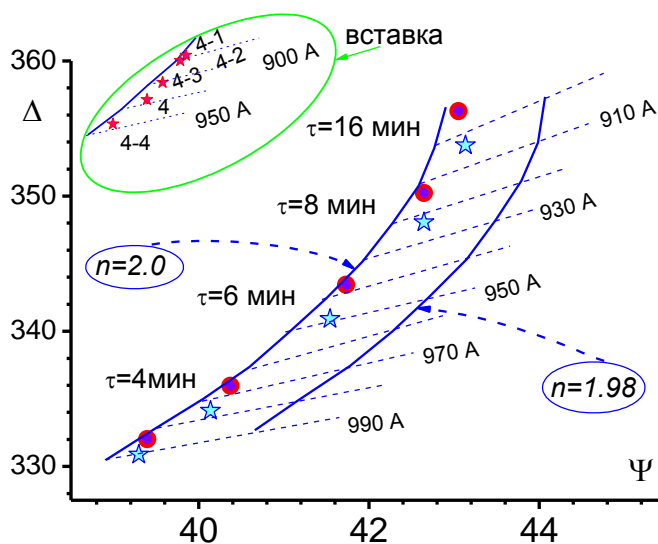


Рис. 53. Номограммы для определения параметров пленки из измеренных эллипсометрических углов  $\Psi$  и  $\Delta$ : ● - для окисленных - и ★ - для неокисленных слоев нитрида кремния. На вставке показана неоднородность по толщине пленки исходного нитрида кремния в пяти точках.

Вследствие этого, при эллипсометрических измерениях состояние поляризации света может мало меняться, несмотря на существенное изменение исследуемой системы. На Рис. 53 показано, каким изменениям эллипсометрических углов  $\Psi$  и  $\Delta$  соответствуют окисленные пленки  $\text{Si}_3\text{N}_4$  для различных времен окисления: от 2 минут до 16 минут. Изменения  $\delta\Psi$  за счет окисления составляют  $\approx 0.15^\circ$ , а  $\delta\Delta \approx -(1^\circ \div 2^\circ)$ .

Малые изменения  $\Psi$  и  $\Delta$  при окислении создают трудности при решении обратной задачи эллипсометрии, в данном случае, при поиске трех неизвестных параметров:  $n_2$ ,  $d_2^*$ ,  $d_3$ , полагая  $n_3 = n_1$ , поскольку изменения  $\delta\Psi$  сравнимы с допустимой ошибкой решения поисковой задачи. Есть еще одно обстоятельство, усложняющее решение задачи: толщина окисленного слоя мала и сравнима с величиной неоднородности пленки нитрида кремния по толщине. На вставке к Рис. 53, для примера, показаны результаты измерений перед 6-минутным окислением пленки нитрида кремния в пяти точках на поверхности одного образца (в центре образца и четырех точках, отстоящих на 10 мм от центра). Как видно из вставки Рис. 53, разброс по толщине  $\text{Si}_3\text{N}_4$  больше 30 Å, а как показали расчеты, толщина окисленного нитрида кремния ( $d_2 - d_2^*$ ) составляет после 6 минут окисления от 13 до 25 Å в зависимости от положения образца в реакционной камере. Поэтому, необходимо проводить **прецизионные** измерения в фиксированной точке на поверхности.

#### 4.5.2. Выбор метода для определения свойств блокирующего слоя МНОП - структур, полученного низкотемпературным окислением с разными временами (метод масштабирования)

В нашей работе проводилась **статистическая обработка измерений** по измерениям в пяти фиксированных точках на поверхности образца, а результаты найденных параметров усреднялись. Для этой цели была изготовлена специальная насадка-держатель на предметный столик эллипсометра.

Перечисленные выше трудности не позволяют применять программу "Поиск" [67] для нахождения трех неизвестных параметров.

Сущность предлагаемого метода заключается в том, чтобы **разделить задачу на две:**

1. найти толщину и показатель преломления пленки  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , ( $d_2^*$ ,  $n_2$ ) после

окисления,

2. затем определить параметры ( $n_3, d_3$ ) верхнего окисленного слоя, зная точные значения параметров нижележащих слоев.

Для этого делалось по три серии измерений на каждой стадии окисления на трех углах падения света: а) до окисления, б) после окисления и в) после удаления окисленной пленки в селективном травителе.

На Рис. 52 такая последовательность измерений показана. Толщины  $d_2$  и  $d_2^*$ , показатель преломления  $n_2$  пленки нитрида кремния легко определить из номограммы на Рис. 53 по измерениям до окисления и после удаления окисла. Точность определения толщины составляет  $\pm 1 \text{ \AA}$ , а показателя преломления  $\pm 0.001$ . **Контроль** за удалением окисленного слоя ведется по показателю преломления  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , если окисел удален не полностью, то эффективный показатель преломления пленки нитрида кремния **снижается**. Теперь, зная толщину пленки нитрида кремния под слоем окисла, можно решить обратную задачу эллипсометрии для однослойной системы, считая окисленную пленку **однородной и непоглощающей** ( $k_3=0$ ).

Традиционно для решения обратной задачи эллипсометрии используется два метода:

- а) графоаналитический, представляющий графически на плоскости  $\Psi$ — $\Delta$  численное решение основного уравнения эллипсометрии в виде номограмм для фиксированного набора параметров исследуемой системы для постоянного угла падения и одной длины волны ( $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ ) и позволяющий находить из номограмм два искомых параметра методом линейной интерполяции. Этот метод хорошо зарекомендовал себя для однослойных систем и для стабильных технологических процессов, и практически неприменим для многослойных систем с варьируемыми параметрами пленок.

- б) численное решение ОЗЭ [67, 75, 76, 79, 82, 83, 85, 87-89, 92-97, 105, 152, 166] - многократный перебор ( $\sim 10^3$ ) комбинаций двух (или

нескольких) искомых параметров, например,  $n$  и  $d$  при решении основного уравнения эллипсометрии, решаемого относительно  $\Psi$  и  $\Delta$  (прямая задача), и сравнение их с экспериментальными значениями  $\Psi_э$  и  $\Delta_э$ . Перебор прекращается по достижении минимального или заданного отклонения вычисленных значений  $\Psi$  и  $\Delta$  от экспериментальных для найденных величин искомых параметров  $n$  и  $d$ . Критерием качества оптимизации или функцией цели (функцией ошибок) называют функционал  $S$ , который может иметь форму:

$$S = \frac{1}{2N} \sum_{i=1}^N \omega \left( \frac{\Psi_{iэ} - \Psi_i^c}{\delta\Psi_{iэ}} \right)^2 + \sum_{i=1}^N \omega \left( \frac{\Delta_{iэ} - \Delta_i^c}{\delta\Delta_{iэ}} \right)^2, \quad (125)$$

где  $\Psi_{iэ}$  и  $\Delta_{iэ}$  - экспериментальные значения эллипсометрических углов,  $N$  - число измерений,  $\delta\Psi_{iэ}$  и  $\delta\Delta_{iэ}$  - допустимые ошибки измерений,  $\Psi_i^c$  и  $\Delta_i^c$  - расчетные значения эллипсометрических углов для  $i$  -комбинации искомых параметров. Движение к оптимуму функции цели может осуществляться различными методами [79-89].

Для решения данной конкретной задачи был предложен новый комплекс программ, предназначенный для численного решения основного уравнения эллипсометрии по набору значений параметров однослойной или двухслойной отражающей оптической системы на произвольной подложке с **отображением полученной информации на экране графического трехцветного дисплея в виде номограмм.**

Цель предлагаемого комплекса программ - заменить программу "Поиск" и атласы номограмм выводом графической информации на экран дисплея и нахождением методом **линейной интерполяции** искомых параметров пленки путем нанесения экспериментально измеренной точки ( $\Psi$ ,  $\Delta$ ) на плоскость  $\Psi$ — $\Delta$ . Таким образом, в нашем методе предлагается автоматизация процесса вычисления значений исходных параметров для произвольной исследуемой системы с любой заданной точностью, что практически невозможно в методе

номограмм и требует больших затрат машинного времени в программе "Поиск". Результат решения обратной задачи основного уравнения эллипсометрии выводится на экран монитора ЭВМ. Комплекс программ обеспечивает **масштабирование графической картинке в окрестности любой экспериментальной точки** ( $\Psi_3, \Delta_3$ ).

Под масштабированием подразумевается решение основного уравнения эллипсометрии при новых значениях (**начальных, шаговых и конечных**) варьируемого параметра данной оптической системы, этап завершается построением новой номограммы на экране дисплея.

**Точность определения параметров слоев связана с точностью метода линейной интерполяции** – (МЛИ) и с точностью измерения углов  $\Psi$  и  $\Delta$ . Так как точность МЛИ прямо пропорциональна квадрату расстояния между узлами интерполяции [186], то мы может всегда добиться нужной точности, несколько раз масштабируя окрестность исследуемой точки.

В комплекс входит: а) программа определения двух параметров двухслойной системы, б) программа определения эффективных констант подложки, в) программа определения двух параметров в однослойной системы. Преимущество предлагаемых программ в том, что они позволяют использовать малые машины типа "Мера", "Электроника-60". Описание программ дано в Приложении к [186].

На рис. 54 представлены усредненные результаты расчета параметров окисленного слоя ( $d_3, n_3$ ) для времени окисления от 2 до 100 минут при трех различных положениях образцов в реакционной камере. На начальном участке окисления (до 16 минут) наблюдается нестабильность процесса окисления и по толщине образующейся пленки и по ее составу. Судя по показателю преломления, состав окисленного слоя не соответствует  $\text{SiO}_2$  и только при больших временах окисления приближается к нему.

Закон роста пленки окисла нитрида кремния в плазме кислорода не является линейным:

$$d_I = 15.6 + 0.38\tau, \quad d_{II} = 141.3 - 88.1e^{-\tau/37.5}, \quad d_{III} = 92.4 - 29e^{-\tau/7.3} - 39.1e^{-\tau/65.9}, \quad (126)$$

а скорость окисления, кроме того, сильно зависит от положения образца в реакционной камере.

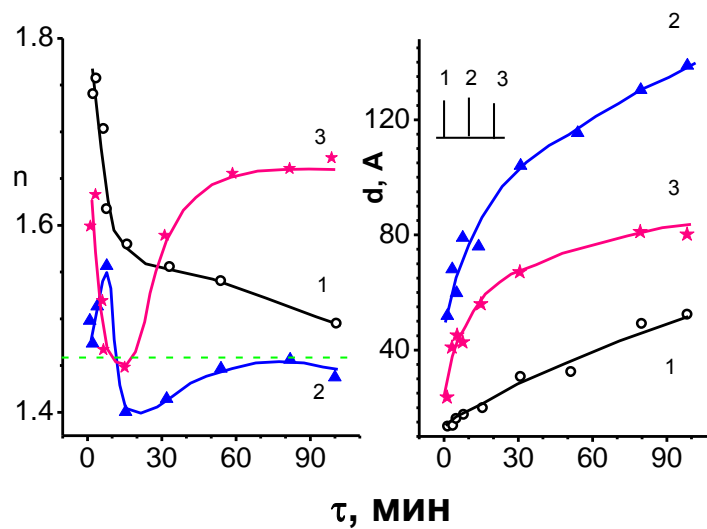


Рис. 54 Толщина и показатель преломления окисленных пленок  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в зависимости от времени окисления. 1, 2, 3-положения образцов в реакционной камере при плазменном окислении.

Наш результат не противоречит полученным ранее степенным зависимостям термического окисления нитрида кремния в сухом и влажном кислороде, где показатель степени равнялся 1.5 [187] и 2 [188], однако, он сильно отличается от показателя степени 8, полученного в работе [189]. При изготовлении МНОП структур необходимо обратить внимание на обнаруженный эффект.

**Коэффициент конверсии** - отношение толщины окисленного слоя  $d_3$  к толщине нитрида кремния, которая окислилась ( $d_2 - d_2^*$ ), - не является

постоянным и колеблется от 1.5 до 2.5; средний коэффициент конверсии равен 2.0:

$$K_{\text{конверсии}} = d_3 / (d_2 - d_2^*) \rightarrow 2.0. \quad (126a)$$

#### 4.5.3. Методы эллипсометрии и спектроскопии энергетических потерь электронов (EELS) для исследования границы Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ SiO<sub>2</sub>

Цель этого раздела – разработать метод для **исследования физической структуры границы раздела Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/термический SiO<sub>2</sub>**, чтобы понять природу ловушек на границе и в оксинитриде кремния. Для этой цели были использованы **два метода** исследования: спектроскопия электронных потерь и MAI эллипсометрия с послойным травлением пленки.

Химический состав и структура границы Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/термический SiO<sub>2</sub> в структурах (SONO) «кремний/окисел/нитрид/окисел» были изучены при использовании спектроскопии потерь энергии электронов (EELS) и эллипсометрических измерений. Оба экспериментальных метода показывают существование избытка кремния на границе Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/термический SiO<sub>2</sub>, в виде Si-Si связей в Si-обогащенном оксинитриде кремния. Ранее была высказана гипотеза, что электронные и дырочные ловушки, ответственные за накопление заряда в флэш элементах памяти, связаны с избыточным нестехиометричным кремнием, т.е. с дефектами в виде Si-Si связей (“Silicon nitride in electronics” Material science monographs, 34, Elsevier, 1988: Chapter 6 (Gritsenko V.), p. 138-187). Влажное окисление Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> имеет глубокие эффекты на границы слоев в структуре SONO. Механизмы, ответственные за наблюдаемые эффекты, предложены на основе химических реакций в процессе синтеза структуры SONO. В частности, мы предполагаем, что Si-Si связи образуются заменой азота на кислород в процессе окисления Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Эти связи должны быть ответственными за положительное накопление заряда в



повторно окисленном оксинитриде кремния при инжекции горячих дырок и ионизирующей радиации.

#### 4.5.3.1. Актуальность проблемы

ONO (окисел-нитрид-окисел) - структуры широко используются в приборах динамической памяти (DRAM) и в приборах перепрограммируемой памяти считывания (EEPROM). ONO структуры используются в DRAM, как диэлектрик в трехмерном стеке и канавках емкостей памяти вместо термического  $\text{SiO}_2$ , и как неполярный диэлектрик для многоуровневой металлизации в комплементарной технологии CMOS (металл-оксид-полупроводник). Для плавающего затвора ONO структуры используются как диэлектрик между плавающим и управляющим затвором. Этот слой уменьшает растекание заряда от плавающего затвора. Низкие токи утечки ONO структуры (по сравнению с  $\text{SiO}_2$ ) могут быть приписаны захвату электронов на ловушки в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и уменьшению прозрачности барьера при отрицательном смещении электрода. Локализация электронов и дырок на глубоких ловушках в ONO структурах может быть использована, чтобы записать или стереть информацию в EEPROM. Сообщалось о большом захвате электронов на границе  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /термический  $\text{SiO}_2$  как горячих электронов так и дырок, захваченных в ONO структурах [190]. Природа этого явления до сих пор не ясна. Предполагается, что оксинитрид кремния ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ), по всей вероятности, полезен как подзатворный диэлектрик в элементах памяти для блокирования диффузии бора и уменьшении дырочных ловушек на границе  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ . Ловушки в  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  управляют токами утечки, напряжением пробоя и надежностью. Обычно  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  получают **отжигом термического окисла в газовой атмосфере  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$  или  $\text{N}_2\text{O}$ .** Азотирование  $\text{SiO}_2$  в атмосфере аммиака  $\text{NH}_3$  приводит к созданию высокой плотности **электронных** ловушек в  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ . Чтобы уменьшить плотность ловушек, обычно используется повторное окисление  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  после

азотирования. Наблюдается высокая плотность **дырочных** ловушек [191], но природа этих ловушек не ясна.

#### 4.5.3.2. Описание образцов для эллипсометрических измерений

SONO (кремний-окисел-нитрид-окисел)- структуры были выращены на  $p$ -Si  $\langle 100 \rangle$  или Si $\langle 111 \rangle$  с омическим сопротивлением 10  $\Omega$  см. Тонкий термический окисел 18  $\text{Å}$  или 60  $\text{Å}$  сначала был выращен сухим окислением, а потом при низком давлении химическим осаждением из газовой фазы (LPCVD) получен Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> толщиной 150  $\text{Å}$  для спектроскопии электронных потерь (EELS), чтобы минимизировать эффект зарядки поверхности; около 400  $\text{Å}$  для эллипсометрических измерений и 2200  $\text{Å}$  для измерения инфракрасного поглощения. Термический окисел был либо естественным, либо был получен влажным окислением. Естественный окисел формируется очень быстро при перемещении образца из горячего LPCVD- реактора на воздух, тогда как влажное окисление проводилось в течение 52 минут при температуре 900°C. MAI (многоугловые) эллипсометрические измерения были выполнены с послойным травлением SONO структур в растворе NH<sub>4</sub>F : HF=7:1 при комнатной температуре.

#### 4.5.3.3. Выбор метода эллипсометрических измерений и методика решения для ОНО структур

Многоугловые эллипсометрические измерения были выполнены с использованием длины волны гелий-неонового лазера 632.8 нм. Наше программное обеспечение для эллипсометра позволяло восстанавливать четыре параметра одновременно [55]. Методика измерений была следующей: сверху вниз послойное травление и измерение поляризационных характеристик на каждом шаге травления продолжалось до тех пор, пока Si подложка не была достигнута. Затем снизу вверх параметры каждого

удаленного слоя начинали рассчитываться шаг за шагом; параметры самого нижнего слоя двуоксида кремния  $n_1$ ,  $d_1$  на кремнии и затем на каждом следующем шаге определялись одновременно **четыре параметра** ( $n_1$ ,  $d_1$  и  $n_2$ ,  $d_2$ ). При расчете мы полагали, что измеряемые слои прозрачны (т.е. не поглощают и  $k=0$ ) и однородны, а границы слоев резкие. Время травления для каждого шага выдерживалось настолько малым, чтобы оно обеспечивало хорошее разрешение по глубине (по профилю) структуры.

До **влажного окисления** в расчетах использовалась **двухслойная модель** и параметры нижнего слоя, найденные на предыдущем шаге далее не рассматривались. После влажного окисления параметры  $n_i$  (где  $i = 3, 4, 5$ ) верхних слоев определялись по однослойной модели, при этом параметры, найденные на предыдущих этапах принимались в расчет как известные. После влажного окисления значительные изменения оптических свойств (показателя преломления) и толщины по сравнению с предыдущими значениями были найдены во всех областях (не только в нитриде кремния и в окисле на нитриде, но и в нижнем окисле, который был изолирован от окислителя).

Параметры  $n$  и  $d$  термического окисла на кремнии были **независимо** подтверждены **многokrатно** (на каждом шаге вычисления) как для структуры с естественным окислом, так и для структуры после влажного окисления. К сожалению, точность определения показателя преломления снижается при уменьшении толщины пленки до 100 Å и меньше. Точность равняется  $\pm 2\%$  от среднего значения показателя преломления  $n_1$  и  $\pm 5\%$  от среднего значения толщины пленки  $d_1$ . Вариации возникают а) из-за ошибки измерения (воспроизводимости измерений), б) точности отсчета азимутальных углов эллипсометра, и с) главным образом, из-за точности позиционирования образца на каждом шаге измерения.

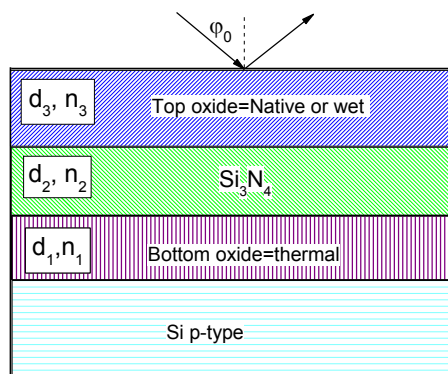


Рис. 55. Схема структуры образца.

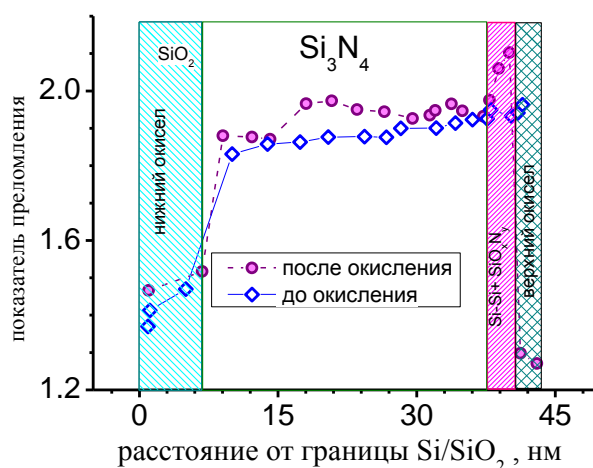


Рис. 56. Профиль показателя преломления в SONO структуре ( $\text{Si-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$ ) с естественным окислом (до окисления) и с влажным окислом (после окисления) на различных глубинах.

Хорошо известно, что показатели преломления  $\text{Si}$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4$  оптически хорошо различимы и имеют значения 3.86, 1.46, и 1.96, соответственно; т. е. структура ONO имеет хороший оптический контраст. Обогащение слоев  $\text{SiN}_x$  или  $\text{SiO}_x$  избыточным кремнием приводит к увеличению показателей преломления этих слоев. На Рис. 56 показана зависимость показателя преломления ONO структуры от ее глубины (профиль показателя преломления) до и после влажного окисления.

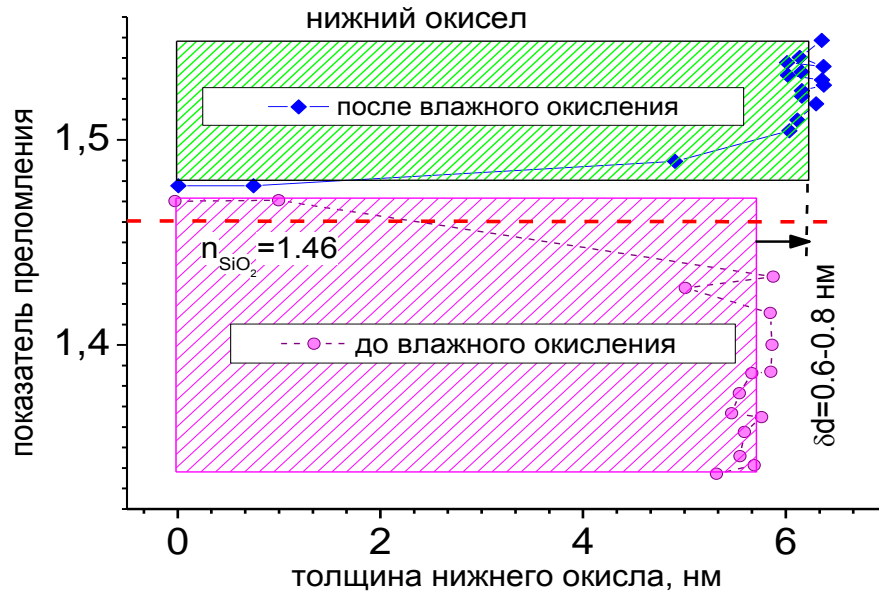


Рис. 57. Сравнение восстановленных параметров окисла: толщины и показателя преломления - нижнего окисла в SONO структуре ( $\text{Si-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$ ) до и после влажного окисления.

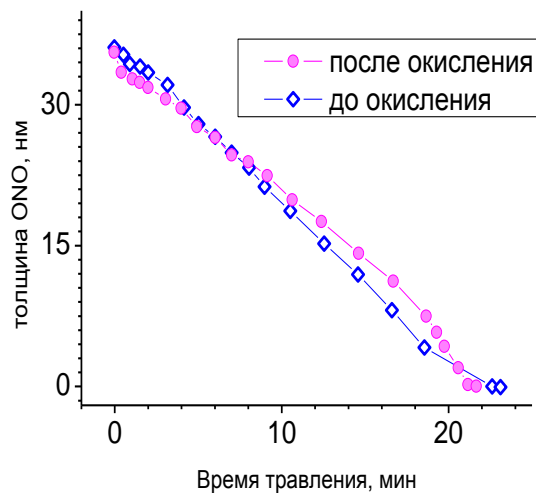


Рис. 58. График изменения суммарной толщины диэлектрика в SONO структуре ( $\text{Si-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$ ) как функция времени травления для структуры до и после влажного окисления.

Показатель преломления  $n=2.1$  переходного слоя на границе  $\text{Si}_3\text{N}_4$  /влажный окисел значительно больше, чем типичное значение  $n=1.96$  для объемного аморфного  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Хотя ранее мы не обнаруживали нигде

показателя преломления выше 1.96 до влажного окисления; увеличение показателя преломления легко объясняется существованием избыточного кремния на границе слоя.

Промежуточный слой может существовать в виде  $\text{SiN}_x$ ,  $\text{SiO}_x$  или Si-обогащенный  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ . Влажное окисление приводит к изменению оптических свойств не только  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , и вновь сформированного поверх нитрида окисла  $\text{SiO}_2$ , но и свойств нижнего изолированного окисла  $\text{SiO}_2$  на границе с кремнием, как показано на рисунках 56 и 57.

Кроме того, дополнительное окисление приводит к изменению скорости травления  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , как верхнего так и нижнего окислов, как видно из Рис. 58. В следующем разделе детально обсуждается механизм этих изменений.

#### 4.5.3.4. Сравнение результатов методов эллипсометрии, ИКС (IRS), ОЭС, РФЭС(XPS) и ЭПЭС (EELS)

##### **Изменение показателя преломления диэлектрика во время синтеза ONO структур**

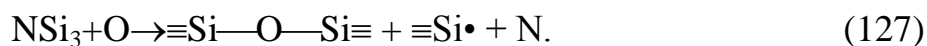
В этом разделе обсуждаются возможные химические реакции при синтезе ONO структур и с помощью этих реакций объяснены изменения оптических свойств диэлектрических ONO слоев.

##### **Образование Si-Si связей на границе $\text{Si}_3\text{N}_4$ / термический $\text{SiO}_2$**

Избыточный кремний в виде Si-Si связей наблюдался, как было показано выше и на верхней границе  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /влажный  $\text{SiO}_2$  и на нижней границе  $\text{Si}_3\text{N}_4$  /естественный  $\text{SiO}_2$ . В следующих разделах рассматриваются возможные реакции на обеих границах.

**Естественный окисел.** Вообще, образование Si-Si связей при окислении  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в атмосфере сухого воздуха может быть понято, основываясь на правиле Мотта. Согласно этому правилу каждый Si атом в  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , или в

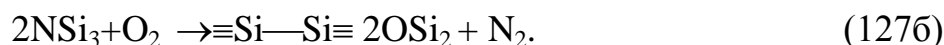
$\text{SiO}_x\text{N}_y$  координирован четырьмя атомами O и/или N; каждый O атом в  $\text{SiO}_2$  или в  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  координирован двумя Si атомами; и каждый N атом в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  или  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  координирован тремя Si атомами [192]. Замещение атома N на атом O во время сухого окисления  $\text{Si}_3\text{N}_4$  сопровождается образованием трехкоординированного атома кремния с неспаренным электроном  $\equiv\text{Si}\cdot$



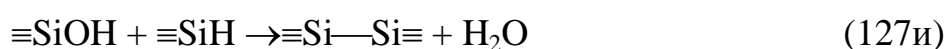
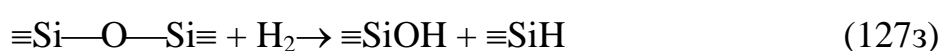
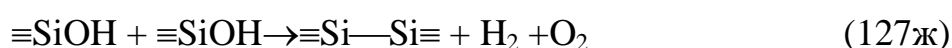
Два таких атома кремния с неспаренными электронами образуют Si-Si связь



тогда общая реакция может быть записана следующим уравнением



**Влажное окисление.** Химические реакции, относящиеся к образованию Si-Si связей при влажном окислении, более сложные и ниже приводятся возможные в этом случае реакции [193].



Реакции (127в-127и) описывают на атомном уровне образование Si-Si связей на границе  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$  во время окисления нитрида кремния в терминах перестройки химических связей. Si-Si связи на границе  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$  являются частью  $\text{SiSi}_\alpha\text{O}_\beta\text{N}_\delta$  тетраэдров, где  $\alpha, \beta, \delta = 0, 1, 2, 3, 4$  и  $\alpha + \beta + \delta = 4$ . Эти тетраэдры выстраивают Si-обогащенный  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ .

**Увеличение показателя преломления  $\text{Si}_3\text{N}_4$  после окисления.**— Как показано на Рис. 56, показатель преломления объемного  $\text{Si}_3\text{N}_4$  возрастает после влажного окисления. Этот эффект может быть объяснен аут-диффузией

водорода из  $\text{Si}_3\text{N}_4$  во время влажного окисления и образованием Si-Si связей. Для  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с высокой концентрацией NH связей, экспериментально наблюдалось освобождение водорода и азота из нитрида после отжига образца в вакууме [193]. Этот результат мог бы быть описан следующей реакцией:

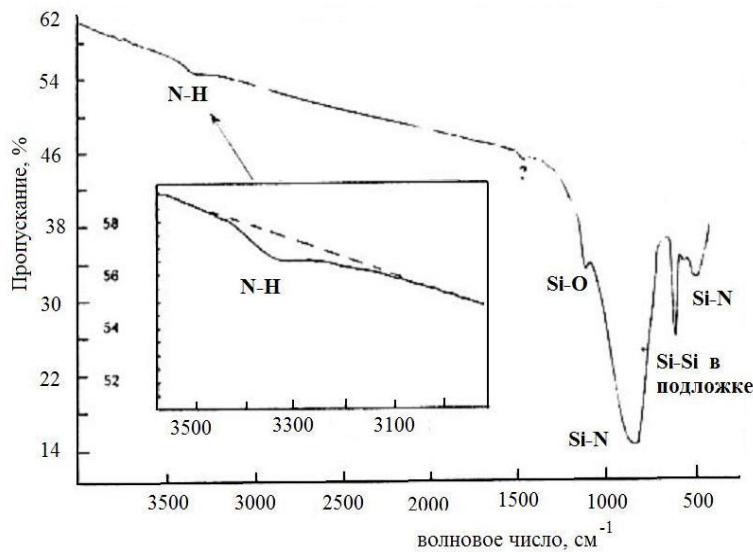
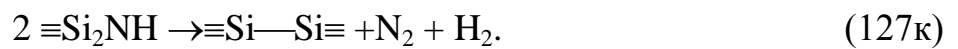


Рис. 59. Инфракрасное поглощение структурой  $\text{Si-SiO}_2(60\text{Å})\text{-Si}_3\text{N}_4(2200\text{Å})\text{-SiO}_2$ : до (сплошная линия) и после (пунктирная линия) влажного окисления показывает, что происходит «освобождение» водорода

Согласно уравнению (127к), водород освобождается из нитрида. Этот процесс сопровождается образованием Si-Si связей. Кроме того, образование Si-Si связей во время отжига  $\text{Si}_3\text{N}_4$  экспериментально подтверждено измерениями инфракрасного поглощения по сдвигу края фундаментального поглощения в сторону более низких энергий [194].

**Спектроскопия инфракрасного поглощения** показала, что нитрид кремния (после синтеза с естественным окислом) имеет зону поглощения в инфракрасной области, центрированную около  $3330\text{ см}^{-1}$ , которая ответственна за поглощение света связью  $\text{Si}_2\text{NH}$  (см. Рис. 59). Концентрация NH связей в этом образце составляла около  $2 \times 10^{-21}\text{ см}^{-3}$ .

Влажное окисление приводит к уменьшению NH связей и уменьшает инфракрасное поглощение, ответственное за эту связь. Предложенное объяснение также согласуется с уменьшением скорости травления нитрида кремния после окисления [195]. Рис. 60, где изображены вторые производные



спектров энергии электронных потерь, подтверждает изменение состояния границы нитрида кремния в зависимости от типа окисла.

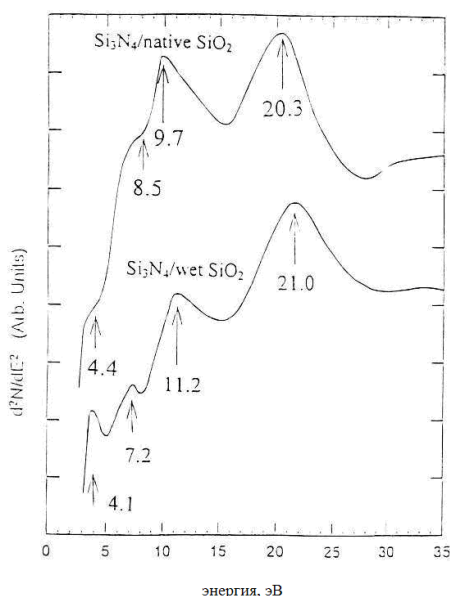


Рис. 60. Вторая производная энергии электронных потерь (EELS) на границе  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /естественный окисел  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /влажный окисел  $\text{SiO}_2$ .

### Оптические свойства нижнего окисла.—

На Рис. 57 показано значение показателя преломления нижнего (на границе  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ ) окисла до и после влажного окисления. Данные, отображенные на Рис. 57 ясно показывают изменения свойств окисла  $\text{SiO}_2$  после влажного окисления. И толщина и показатель преломления нижнего окисла увеличились после того, как пленка  $\text{Si}_3\text{N}_4$  была окислена. Средний показатель преломления до влажного окисления был **меньше**, чем 1.46 (типичное значение термического окисла на кремнии) и оно становится заметно **больше**, чем 1.46, после влажного окисления.

Показатель преломления сухого термического окисла с толщиной около  $50\text{\AA}$  до нанесения  $\text{Si}_3\text{N}_4$  был равен 1.46. Нанесение  $\text{Si}_3\text{N}_4$  приводит к уменьшению показателя преломления (Рис. 57) и к увеличению скорости травления (Рис. 58). Эти два явления могут быть объяснены гидрогенизацией окисла (согласно реакции 127з). Атомы водорода, которые покидают нижний слой окисла (реакция 127к) во время нанесения  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , затем вступают в реакцию с  $\text{SiO}_2$  и образуют  $\text{Si-OH}$  и  $\text{Si-H}$  связи. Водородосодержащий окисел часто имеет меньший показатель преломления. Хорошо известно, что низкотемпературные (CVD)  $\text{SiO}_x\text{:H}$  пленки, которые содержат высокую

плотность водорода (проявляющие как SiOH и SiH связи) имеют показатель преломления меньше, чем пленки термического SiO<sub>2</sub> [196].

Подобным образом показатель преломления PECVD SiN<sub>x</sub>:H пленок с большой плотностью N-H и Si-H связей ниже, чем у нитрида кремния с малой плотностью водорода [196]. Кроме того, хорошо известно, что увеличение водородных примесей в SiO<sub>x</sub>:H и SiN<sub>x</sub>:H пленках приводит к уменьшению скорости травления. Эти результаты хорошо согласуются с экспериментальными эллипсометрическими результатами, показанными на Рис. 58.

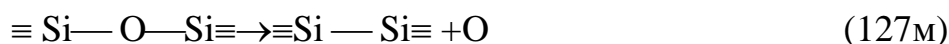
**Оптические свойства нижнего окисла после влажного окисления** могут быть объяснены, используя следующие механизмы взаимодействия.

**Азотирование нижнего окисла при окислении Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>** —Азот, уходящий из объема Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> во время влажного окисления может диффундировать в нижний окисел и вступать в реакцию



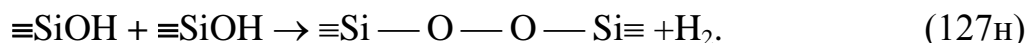
Замещение O атома в нижнем SiO<sub>2</sub> на N атом приводит к образованию окисинитрида. Хорошо известно, что показатель преломления будет увеличиваться с увеличением концентрации азота в SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>. Кислород, который освобождается после реакции замещения (127л), диффундирует в SiO<sub>2</sub> и приводит к дальнейшему окислению подложки. Этот механизм объясняет причину увеличения толщины нижнего SiO<sub>2</sub> после того, как нитрид кремния был окислен.

**Увеличение n нижнего окисла после Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> окисления.** Другой возможный механизм увеличения показателя преломления нижнего окисла после Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> окисления это обогащение SiO<sub>2</sub> избыточным кремнием благодаря реакции кислородных вакансий, записанной уравнением (16):



Кислородная диффузия из нижнего  $\text{SiO}_2$  в Si приводит к образованию  $\text{SiO}_{x<2}$  и окислению подложки кремния. Возможны оба механизма, описываемые выражениями 127л и 127м, и оба они принимают участие в увеличении показателя преломления и дальнейшем росте пленки окисла. Однако, наши результаты не могут дифференцировать реакции 127л или 127м.

**Оптические свойства верхнего окисла, сформированного при окислении  $\text{Si}_3\text{N}_4$**  Показатель преломления верхнего окисла в ONO структурах меньше, чем у термического окисла кремния (см. Рис. 56). Низкое значение показателя преломления верхнего окисла может быть вызвано эффектом гидрогенизации этого окисла, т.е. образованием Si-OH и Si-H связей согласно реакции 127з. Избыточные кислородные примеси в верхнем окисле также приводят к снижению значения показателя преломления. Избыточный кислород может существовать в форме пероксидных мостиков Si-O-O-Si. Пероксидный мостик образуется на верхнем окисле при высокой температуре согласно следующей реакции:



Еще одним доказательством наличия обогащенного кремнием слоя могут быть результаты EMFP анализа. Из анализа длины свободного пробега электронов (EMFP) было найдено в работе [116], что нестехиометричный нитрид кремния (с избытком кремния) имеет энергию плазмона в районе от 17 до 24 эВ. Уменьшение энергии плазмона с увеличением концентрации избыточного кремния может быть качественно объяснено следующим уравнением:

$$N_v = \rho \frac{n_{\text{Si}} + xn_{\text{N}}}{A_{\text{Si}} + xA_{\text{N}}} L_A, \quad (128)$$

где  $N_v$  –плотность валентных электронов в  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\rho$ - атомная плотность  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $A_{\text{Si}}$  и  $A_{\text{N}}$  –атомные веса,  $L_A$ - число Авогадро,  $n_{\text{Si}}$  и  $n_{\text{N}}$  –числа валентных

электронов, принимающих участие в плазмонных осцилляциях  $\text{SiN}_x$ . Атомная плотность меняется от  $3 \text{ г/см}^3$  до  $2.33 \text{ г/см}^3$  для  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и Si, соответственно.

Подобным образом в Si-обогащенном диоксиде ( $\text{SiO}_2$ ) энергия плазмона меняется от 22 эВ (стехиометричный диоксид кремния) до 17 эВ в кремнии. Было бы логично ожидать, что переходной слой на границе  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$  состоит из Si-обогащенного  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Оксинитрид кремния ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) может состоять только из Si-O и Si-N связей, если он выращен в атмосфере азота с избытком кислорода. Оксинитридная  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  пленка без Si-Si связей состоит из пяти сортов тетраэдров, т.е. из  $\text{SiO}_v\text{N}_{4-v}$ .  $v=1, 2, 3, 4$  и должна иметь энергию плазмона в диапазоне от 22.0 эВ ( $\text{SiO}_2$ ) до 24.0 эВ ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Однако наши эксперименты показали, что энергия плазмона на границе  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$  лежит в области 20-22 эВ. Это различие может быть объяснено введением Si-Si связей, т.е. Si-обогащенный  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  состоит из Si-O, Si-N и Si-Si связей.

Выводы к § 4.5. В первой части параграфа разработан метод эллипсометрических измерений МНОП структур с послойным травлением окисленного слоя, который позволил определить: свойства (показатель преломления и толщину) блокирующего диэлектрика; зависимость свойств блокирующего диэлектрика от времени окисления и положения в реакционной камере; определить закон роста пленки окисла для различных режимов окисления;

1. определить **коэффициент конверсии нитрида** кремния в оксид кремния.

Во второй части параграфа был разработан **метод** многоугловых эллипсометрических измерений в сочетании с **методом** послойного «наращивания» пленки и с **методом** одновременного определения четырех неизвестных параметров (многократно подтверждающий одну и ту же величину) и с привлечением спектров EELS для изучения избыточного

кремния на границах:  $Si_3N_4$ /термический  $SiO_2$ ,  $Si_3N_4$ /естественный  $SiO_2$  и  $Si_3N_4$ /влажный окисел и были сделаны следующие выводы:

1. Из EELS спектров найдено, что на границе  $Si_3N_4$ /термический окисел энергия плазмона переходного слоя **ниже**, чем в  $Si_3N_4$  и  $SiO_2$ , а ширина пика плазмона **больше**, чем в  $Si_3N_4$  и  $SiO_2$ .
2. Эллипсометрические измерения показывают большое значение (2.1) показателя преломления переходного слоя, что служит доказательством существования избыточного кремния в форме Si-Si связей на границе  $Si_3N_4$ / влажный  $SiO_2$ .
3. Влажное окисление  $Si_3N_4$  приводит к увеличению показателя преломления как нижнего окисла, так и нитрида в ONO структурах. Изменение показателя преломления диэлектрических слоев в ONO структурах после влажного окисления  $Si_3N_4$  **качественно** объяснено в терминах химических реакций в твердых телах.
4. Вышеупомянутые наблюдения интерпретированы наличием Si-обогащенного слоя  $SiO_xN_y$  на границе  $Si_3N_4$ / термический  $SiO_2$ . Толщина этого слоя оценена равной в 6-8 Å.
5. Образование Si-Si связей во время окисления  $Si_3N_4$  объяснено правилом Мотта: замена трехкоординированного атома N на двухкоординированный атом O приводит к образованию Si-Si дефектов.