

**В. А. Швец, С. И. Чикичев, В. Ю. Прокопьев,
С. В. Рыхлицкий, Е. В. Спесивцев**

(Новосибирск)

**ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ БЫСТРОПРОТЕКАЮЩИХ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРОЦЕССОВ***

Представлен эллипсометрический комплекс для исследования динамики оптических свойств быстропротекающих высокотемпературных процессов. Рассмотрена проблема контроля температуры при «быстром» и «медленном» режимах нагрева. Приведены результаты исследования с помощью комплекса оптических свойств сверхтонких пленок аморфного Ge в обкладке диэлектрических слоев. Проведен анализ динамики изменения оптических свойств Ge при нагреве и показана возможность наблюдения процессов кристаллизации и плавления исследуемых пленок. Установлено, что температура плавления таких пленок понижается более чем на 200 °С по сравнению с температурой объемного материала.

Введение. Эллипсометрия является эффективным методом изучения оптических свойств материалов и структур в процессе их изменения под действием различных факторов: температуры, электромагнитных полей, механических напряжений и т. д. При этом характерное время изменения может составлять от долей секунды до нескольких часов и более. В качестве примера можно привести структурные превращения в полупроводниковых слоях, возникающие при термическом отжиге [1–3], процессы кристаллизации и плавления в сверхтонких слоях [4]. В ряде случаев длительность теплового воздействия ограничена нежелательными побочными процессами: образованием оксидной пленки [1], разрушением исходного материала [5] и другими. В связи с этим особую актуальность приобретают исследования процессов с длительностью в несколько секунд. Разработанный в [6] быстродействующий эллипсометр на основе статической схемы измерений открывает большие перспективы для исследования таких быстропротекающих процессов. Следует отметить, что при кратковременных температурных воздействиях становится возможным проведение измерений непосредственно в условиях комнатной атмосферы без помещения образца в вакуум.

Цель данной работы – представить эллипсометрический комплекс для изучения быстропротекающих процессов и результаты исследования плавления сверхтонких пленок Ge с его помощью.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-02-16455-а).

1. Устройство комплекса. Комплекс объединяет в себе эллипсометр высокого временного разрешения для измерения оптических характеристик, систему нагрева образцов и систему контроля температуры. Принципиальная схема установки представлена на рис. 1. В основе ее лежит статический эллипсометр с двумя измерительными каналами: поляризатор – образец – анализатор 1 (PSA₁ – канал Ψ) и поляризатор – образец – компенсатор – анализатор 2 (PSCA₂ – канал Δ). Анализаторы (призмы Волластона) расщепляют свет на два пучка с взаимно ортогональными поляризациями, которые регистрируются двухплощадными фотоприемниками D_1 и D_2 . Поляризационные оптические элементы остаются неподвижными в процессе измерений, что обеспечивает высокое быстродействие. Источником света служит излучение He–Ne-лазера L ($\lambda = 632,8$ нм). Эллипсометрические параметры рассчитываются по измеренным значениям интенсивностей света на фотоприемниках, сигналы которых I_j оцифровываются и передаются в компьютер. Более детально данная схема описана в [6].

Для повышения локальности измерений свет фокусировался на образец в пятно диаметром 50 мкм с помощью микрообъектива высокого поляризационного качества O . При нагреве образца характерное время релаксации температуры $\tau \sim L^2/\kappa$, где L – размер нагреваемой области, κ – коэффициент теплопроводности. Поэтому с повышением локальности измерений и уменьшением размеров образца удается получить более однородное поле температуры по площади и более воспроизводимые нагревы. Кроме того, при этом существенно уменьшается мощность нагревателя.

Для экранировки измерительного тракта эллипсометра от теплового излучения, которое возникает при высоких температурах нагрева, использовался комбинированный светофильтр F . Тестовые измерения показали, что при введении светофильтра отношение сигналов теплового излучения и зондирующего света уменьшается на порядок и составляет при 900 °С величину

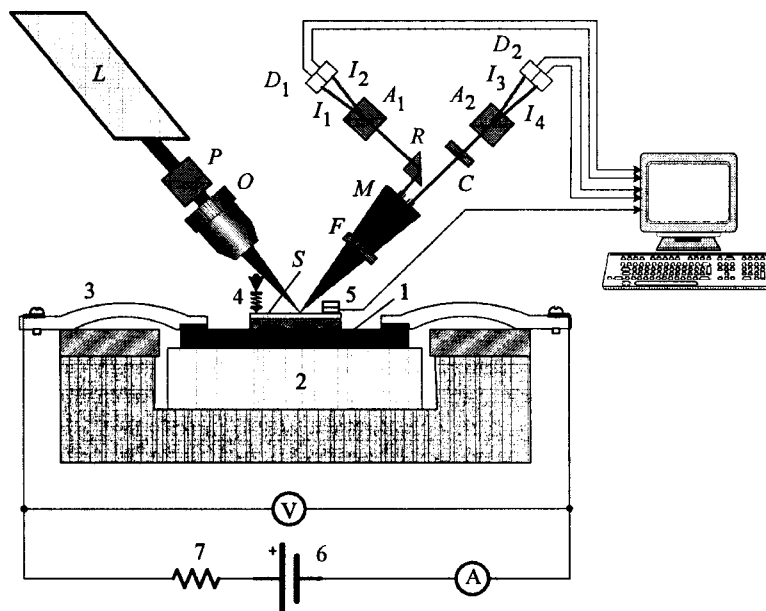


Рис. 1

0,02. Поскольку интенсивность теплового излучения резко падает с уменьшением температуры, то при более низких температурах это отношение становится еще меньше.

Нагревательный элемент 1 представляет собой полоску низкоомного кремния, расположенного на кварцевой пластине 2. Кварцевая пластина с полированной поверхностью служит для того, чтобы при термическом расширении нагреватель мог скользить по ее поверхности без деформации. Нагрев проводился путем пропускания тока через кремниевую полоску от источника 6; величина тока ограничивалась балластным сопротивлением 7. Ток подводился посредством массивных медных контактов 3, которые одновременно выполняли роль теплоотводов от места контакта. Исследуемый образец прижимался к нагревателю с помощью пружины 4.

Для контроля температуры использовалась хромель-алюмелевая термопара 5, спай которой прижимался к поверхности образца в непосредственной близости от зондирующего пятна. Калибровку термопары проводили по точкам кипения воды и плавления кристаллического Ge (937 °С). Сигнал с термопары передавался на плату АЦП и оцифровывался в реальном времени.

2. Режимы нагрева, контроль температуры. Можно выделить условно два режима нагрева: импульсный и непрерывный. Скорость возрастания температуры зависит от подводимой к нагревателю мощности, а скорость охлаждения определяется теплообменом между нагревателем и внешней средой и теплоемкостью нагревателя. Для достижения наиболее коротких импульсов в качестве нагревателя использовался сам исследуемый образец (структура на кремнии), чтобы максимально уменьшить теплоемкость и увеличить скорость охлаждения. При этом балластное сопротивление было удалено и ток ограничивался лишь собственным сопротивлением образца. Таким способом были достигнуты импульсы длительностью 0,3 с (по уровню 0,5 от максимальной температуры) при значениях в максимуме 500–900 °С.

Одним из принципиальных является вопрос о контроле температуры исследуемого образца. Термопара дает правильные показания только в том случае, если характерное время изменения температуры превышает время релаксации термопары (порядка нескольких секунд). В противном случае проявляется ее инерционность.

Для импульсных прогревов наиболее подходящими являются оптические методы контроля. Температура определяется по образцу-спутнику, для которого зависимость оптических свойств от температуры хорошо изучена. В качестве такого образца лучше всего подходит монокристаллический кремний [7], параметр Ψ для которого практически линейно зависит от температуры. На рис. 2 изображена зависимость эллипсометрического параметра Ψ от показаний термопары, пересчитанных в температуру, при импульсном нагреве образца Si и последующем его остывании. Длительность прямоугольного импульса тока составляла 2 с. Пунктирной линией показана расчетная зависимость $\Psi(T)$. Оптические свойства и, в частности, параметр Ψ характеризуют мгновенную температуру поверхности образца. Видно, что при нагреве показания термопары запаздывают и дают заниженные значения температуры по сравнению с температурой образца, особенно в самом начале нагрева. Наоборот, при охлаждении показания термопары дают завышенные значения температуры. На основе приведенных данных были рассчитаны поправки температуры к показаниям термопары для выбранных импульсных режимов прогрева.

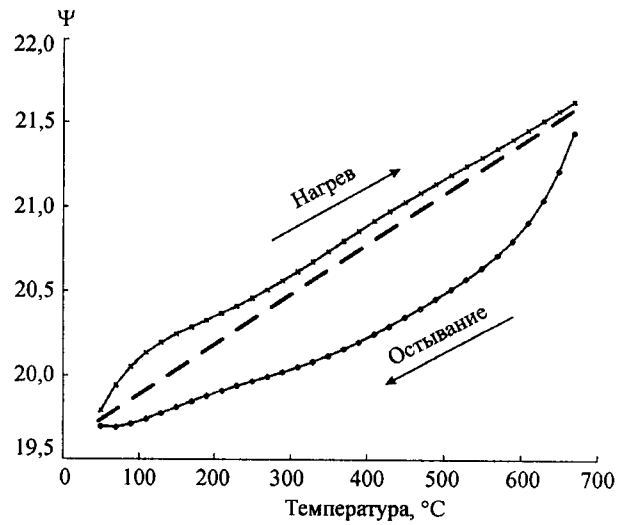


Рис. 2

Для низких температур прогрева (до 350 °С) в качестве калибровочного образца использовалась структура ZnTe/GaAs с толщиной слоя $d_{\text{ZnTe}} \sim 1 \mu\text{м}$. Благодаря интерференционному эффекту для нее наблюдается высокая чувствительность эллипсометрических параметров к температуре. Такая чувствительность позволяет реализовать контроль температуры в предельном случае с точностью до долей градуса [8]. На рис. 3 показаны изменения температуры для четырех импульсов нагрева, рассчитанные по измерениям на такой структуре. (Напряжения источника для каждого импульса: 80 (кривая 1), 100 (2), 120 (3), 140 В (4).) Длительность теплового импульса t_h определяется длительностью импульса тока t_c , а максимальная температура в импульсе T_{max} зависит как от величины тока, так и от его длительности. При этом наблюдается хорошая воспроизводимость динамики нагрева–охлаждения: разброс температуры для нескольких последовательных импульсов с

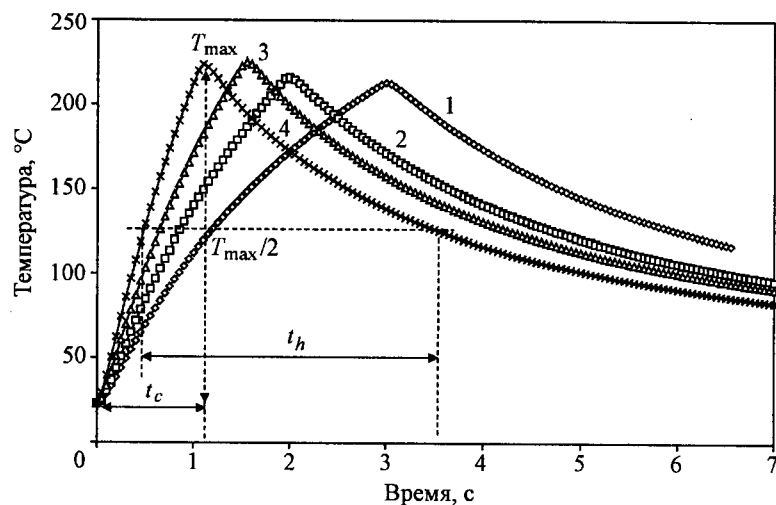


Рис. 3

одинаковыми параметрами не превышал 5 °С. Это позволило прокалить зависимость температуры от времени для выбранных режимов прогрева.

3. Экспериментальные результаты. С помощью представленного комплекса были исследованы процессы кристаллизации и плавления сверхтонких (толщиной в несколько нанометров) пленок аморфного Ge (a-Ge), зажатого между диэлектрическими слоями диоксида кремния. В литературе известно ([9–11]), что размерные эффекты могут привести к заметному сдвигу температуры плавления в тонких слоях. Слои a-Ge получали осаждением из молекулярного пучка на структуру кремний–термический SiO₂ с толщиной SiO₂ 120 нм. Номинальные толщины германиевой пленки составляли 2, 5 и 8 нм. Затем в плазмохимическом реакторе при температуре 190 °С выращивали поверхностный слой SiO₂ толщиной 90–100 нм, чтобы защитить пленку a-Ge от воздействия атмосферы. Для полученных структур измеряли спектры эллипсометрических параметров в диапазоне длин волн 250–650 нм и определяли с высокой точностью толщины всех слоев.

Предварительно были исследованы температурные характеристики оптических свойств плазмохимического SiO₂ (пх-SiO₂), нанесенного на структуру Si–термический SiO₂. Для этого проводили серию плавных нагревов образца с повышением максимальной температуры прогрева. Было установлено, что последовательные прогревы до одной и той же температуры дают повторяющиеся зависимости эллипсометрических параметров от температуры при нагреве и при остывании. Повышение максимальной температуры прогрева приводило к необратимым изменениям: кривая нагрева не совпадала с кривой остывания. Отсюда можно сделать вывод, что при первом прогреве в слое пх-SiO₂ происходят структурные изменения, которые сказываются на величине показателя преломления. Однако в целом температурные изменения показателя преломления для исследуемой пленки отличаются от аналогичной зависимости для термического SiO₂ не более, чем на 0,01. Поэтому в дальнейшем при интерпретации результатов эксперимента со слоями a-Ge для пх-SiO₂ использовали температурную зависимость показателя преломления термического SiO₂.

На рис. 4 приведены характерные изменения эллипсометрических параметров, измеренные в процессе плавного нагрева и охлаждения образца с толщиной пленки германия 5 нм. Средняя скорость нагрева (охлаждения) составила 10 °С/с. Аналогичные результаты получаются и для образцов с толщиной пленки 8 нм. Кривые зависимостей Ψ и Δ коррелируют между собой и состоят из участков с плавными и резкими изменениями. На стадии нагрева есть две области резких изменений эллипсометрических параметров: 500–550 и 700–750 °С. На стадии остывания наблюдается скачок Ψ и Δ вблизи 600 °С.

Область от комнатной температуры до 500 °С соответствует изменению эллипсометрических параметров за счет температурной зависимости оптических постоянных слоев. Это подтверждается воспроизводимостью кривых Ψ(T) и Δ(T) при нагреве и остывании в этой области и отсутствием необратимых изменений. Принимая во внимание известную температурную зависимость $n(T)$ для диэлектрических обкладок SiO₂ [12] и найденные из спектроэллипсометрических измерений значения толщин всех слоев, из основного уравнения эллипсометрии определялись оптические постоянные аморфного Ge в указанном температурном интервале. На рис. 5 приведены

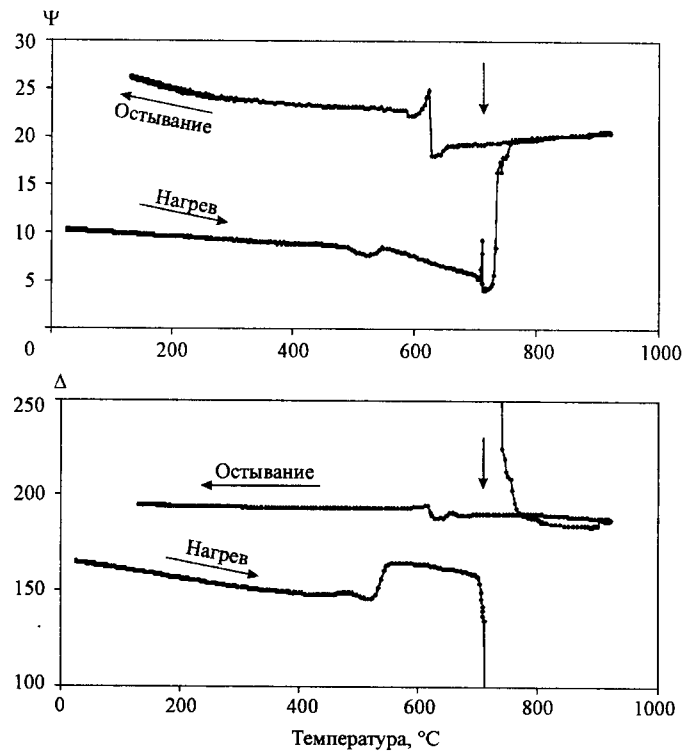


Рис. 4

результатирующие зависимости показателей преломления $n(T)$ (кривая 1) и поглощения $k(T)$ (кривая 2) аморфного германия. Эти зависимости имеют плавный характер и могут быть экстраполированы в область более высоких температур.

В интервале температур 500–550 °С наблюдаются достаточно сильные изменения Ψ и Δ необратимого характера. Необратимость косвенно свидетельствует в пользу структурных превращений в материале. Численное моделирование показывает, что изменения эллипсометрических параметров

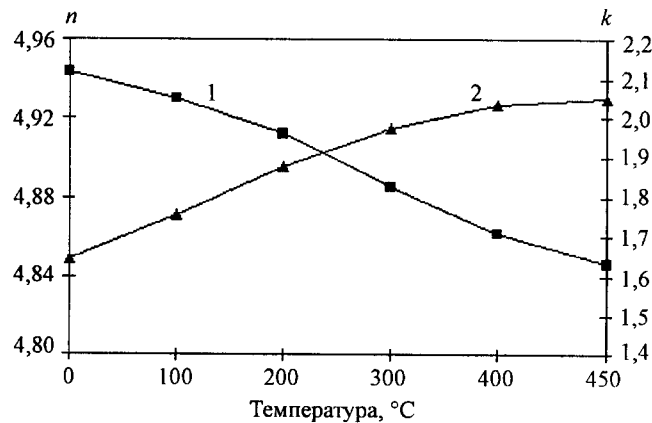


Рис. 5

соответствуют процессу частичной кристаллизации аморфного германия. При этом его оптические постоянные можно моделировать, как смесь аморфного и кристаллического германия. Предположение о кристаллизации α -Ge подтверждается поведением эллипсометрических параметров при дальнейшем нагреве от 550 до 700 °С. Наблюдаемые экспериментально плавные изменения эллипсометрических параметров в этой области соответствуют температурной зависимости оптических постоянных смеси аморфного и кристаллического германия. Для проведения расчетов были экстраполированы в область высоких температур представленные на рис. 5 зависимости, а также данные работы [13] для кристаллического Ge.

При температуре 715 °С наблюдаются большие по величине скачки эллипсометрических параметров (на рис. 4 скачки отмечены вертикальными стрелками). Столь сильные изменения оптических свойств структуры возможны при плавлении Ge, когда его оптические постоянные скачком меняются на несколько единиц [14]. Действительно, моделирование показывает, что динамика изменения в Ψ - Δ -плоскости качественно описывается увеличением доли расплавленного Ge в пленке. Очевидно, что процесс плавления происходит не одновременно по всей площади образца, а с образованием островковых областей расплава. Длительность всего процесса составляет доли секунды. Для разных образцов температура, при которой наблюдается плавление тонкой пленки α -Ge, несколько отличалась, но находилась в диапазоне 700–750 °С. Это примерно на 200 °С ниже температуры плавления объемного кристаллического Ge, которая составляет 937 °С.

После плавления Ge некоторое время продолжают сильные изменения эллипсометрических параметров, которые затем переходят в плавные зависимости. Интерпретация зависимостей в этой области температур наиболее затруднена. Скорее, на этом этапе происходит проникновение расплавленного Ge в поры пленки px-SiO_2 и одновременно его окисление. Вывод об окислении Ge был сделан на основании многократных экспериментов: после длительного отжига образцов при температуре выше 700 °С значения его эллипсометрических параметров ложатся на номограмму Si-SiO_2 , в то время как исходные образцы соответствовали номограмме Si-SiO_2 - α -Ge - SiO_2 . Окисление происходит за счет проникновения кислорода через поры защитного слоя px-SiO_2 . Образующиеся при этом оксиды германия имеют оптические постоянные, близкие к соответствующим значениям для SiO_2 , поэтому результирующий показатель преломления слоя px-SiO_2 практически не меняется.

На рис. 4 отчетливо виден второй скачок при остывании ($T \approx 620$ °С). При этом знак изменения эллипсометрических параметров противоположен знаку изменения для первого скачка при 715 °С. Хотя величина второго скачка меньше величины первого, но его амплитуда достаточно велика и указывает на фазовый переход в пленке – кристаллизацию оставшегося неокисленного Ge. Температура кристаллизации примерно на 100 °С отличается от температуры плавления, т. е. наблюдается переохлаждение расплавленной фазы.

Для самых тонких пленок Ge ($d \approx 2$ нм) наблюдается существенно иная картина изменения эллипсометрических параметров при нагреве: отсутствует скачок, соответствующий плавлению Ge. На рис. 6 сплошными дугообразными линиями показаны расчетные траектории изменения эллипсометрических параметров при плавлении пленки Ge различной толщины. Даже при толщине $d = 1$ нм изменение Δ при плавлении составляет 15° и должно уверенно наблюдаться в эксперименте. Между тем полученная при плавном

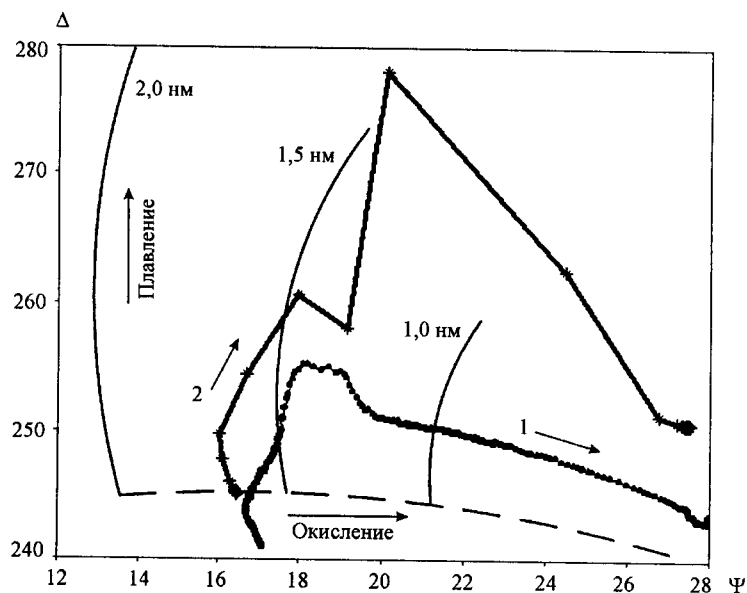


Рис. 6

нагреве экспериментальная зависимость (кривая 1, стрелкой показано направление времени) не обнаруживает скачков Δ , которые можно было бы связать с плавлением. Возрастание Δ на начальном участке медленное и происходит за счет температурного изменения оптических постоянных. Затем наблюдается более быстрый рост Δ , вслед за которым кривая поворачивает и изменяется в сторону возрастания Ψ . Точке перегиба соответствует температура 500°C , поэтому быстрые изменения Δ и поворот кривой обусловлены, скорее, кристаллизацией аморфного Ge. Последний участок экспериментальной кривой напоминает процесс окисления пленки Ge (расчетная кривая окисления показана на рисунке пунктиром). Мы предположили, что для тонких пленок Ge при медленном прогреве оба процесса (плавление и окисление) происходят одновременно, поэтому не удастся расплавить пленку целиком и получить соответствующий эффект скачкообразного изменения Δ .

Для подтверждения этого предположения был проведен нагрев в «быстром» режиме. Длительность импульса нагрева составляла 2 с (кривая 2). Действительно, возрастание Δ при этом оказалось в 2,5 раза больше и наблюдается скачок Δ от 257 до 277° . Дальнейшие изменения соответствуют окислению расплавленного Ge, которое происходит за время $\sim 0,1\text{с}$. Температура, при которой наблюдается плавление пленки, составляет с учетом запаздывания термопары $690 \pm 30^\circ\text{C}$. Таким образом, можно констатировать, что для сверхтонких пленок Ge температура плавления понижается на $200\text{--}250^\circ\text{C}$ по сравнению с температурой плавления объемного кристаллического германия.

Заключение. Представлен эллипсометрический комплекс для исследования быстропротекающих высокотемпературных процессов. В основе комплекса лежит двухканальная схема эллипсометрических измерений, обладающая высоким быстродействием. Изучены режимы быстрого и медленного нагревов. Разработан способ контроля температуры при быстрых нагревах с помощью образца-спутника и получены соответствующие калибровочные

характеристики. Проведены эксперименты по изучению динамики изменения оптических свойств сверхтонких слоев Ge в процессе нагрева. Обнаружено существенное понижение температуры плавления для таких структур.

Авторы выражают благодарность А. И. Никифорову за выращивание сверхтонких слоев аморфного германия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Spesivtsev E. V., Rykhliitsky S. V., Shvets V. A. et al.** Time resolved microellipsometry for rapid thermal processes monitoring // *Thin Solid Films*. 2004. **455–456**. P. 700.
2. **Wakagi M., Fujiwara H., Collins R.W.** Real time spectroscopic ellipsometry for characterization of the crystallization of amorphous silicon by thermal annealing // *Thin Solid Films*. 1998. **313–314**. P. 464.
3. **Швец В. А., Чикичев С. И., Рыхлицкий С. В. и др.** Эллипсометрические исследования оптических свойств гетероструктуры Si/Ge/Si при импульсном прогреве // Тез. докл. Росс. конф. по физике полупроводников. С.-Пб.: ФТИ им. А. Ф. Иоффе, 2003. С. 269.
4. **Швец В. А., Чикичев С. И., Прокопьев В. Ю.** Исследование процесса плавления сверхтонких пленок Ge и SiGe методом быстродействующей эллипсометрии in situ // Тез. докл. совещания «Кремний 2004». Иркутск: Изд-во Института географии СО РАН, 2004.
5. **Shvets V. A., Mikhailov N. N., Yakushev M. V., Spesivtsev E. V.** Ellipsometric measurements of the optical constants of solids under impulse heating // *Proc. SPIE*. 2002. **4900**. P. 46.
6. **Rykhliitsky S. V., Spesivtsev E. V., Shvets V. A.** Laser ellipsometry – precise method of surface measurement // *Ibid.* P. 722.
7. **Tomita T., Kinoshita T., Yamashita T. et al.** A new non-contact method to measure temperature of the surface of semiconductor wafers // *Jap. Journ. Appl. Phys.* 1986. **25**, N 11. P. L925.
8. **Якушев М. В., Швец В. А.** Использование эллипсометрических измерений для высокочувствительного контроля температуры поверхности // *Письма в ЖТФ*. 1999. **25**, вып. 14. С. 65.
9. **Takagi M.** The thickness dependence of the phase transition temperature in thin solid films // *Journ. Phys. Soc. Jap.* 1986. **55**, N 10. P. 3484.
10. **Zhang M., Efremov M. Yu., Schiettecatte F. et al.** Size-dependent melting point depression of nanostructures: nanocalorimetric measurements // *Phys. Rev. B*. 2000. **62**, N 15. P. 10548.
11. **Красников Г. Я., Бокарев В. П.** Оценка размерных зависимостей свойств монокремниевых наноструктур // Тез. докл. совещания «Кремний 2002». Новосибирск: ИФП СО РАН, 2002. С. 55.
12. **Воронкова Е. М.** Оптические материалы для инфракрасной техники. М.: Наука, 1965.
13. **Vina L., Logothetidis S., Cardona M.** Temperature dependence of the dielectric function of germanium // *Phys. Rev. B*. 1984. **30**, N 4. P. 1979.
14. **Jellison G. E.-Jr., Lowndes D. H.** Measurements of the optical properties of liquid silicon and germanium using nanosecond time-resolved ellipsometry // *Appl. Phys. Lett.* 1987. **51**, N 5. P. 352.

*Институт физики полупроводников СО РАН,
E-mail: shvets@isp.nsc.ru*

*Поступила в редакцию
15 июля 2004 г.*