

УДК 535.131, 539.219.1, 621.315.592

Макаренко О. В.<sup>1</sup>, к.ф.-м.н., доц.,  
Завалістий О. І.<sup>2</sup>, студ.,  
Ямпольський А. Л.<sup>3</sup>, асп.,  
Поперенко Л. В.<sup>4</sup>, д.ф.-м.н., проф.

O. V. Makarenko<sup>1</sup>, PhD.,  
O. I. Zavalisty<sup>2</sup>, stud.,  
A. L. Yampolskiy<sup>3</sup>, PhD stud.,  
L. V. Poperenko<sup>4</sup>, Dr. Sci., Prof.

## Особливості змін оптичного відгуку в межах поверхневого оксидного шару в Si та GaAs

## Features of changes in optical response within the surface oxide layer in Si and GaAs

<sup>1,2,3,4</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 01601, м. Київ, вул. Володимирська 64/13  
e-mail: <sup>1</sup>almakar@univ.kiev.ua

<sup>1,2,3,4</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv, 01601, Kyiv, Volodymyrska st. 64/13  
e-mail: <sup>1</sup>almakar@univ.kiev.ua

Проведено кутові еліпсометричні дослідження природного оксидного шару на пластинках кремнію та арсеніду галію при довжині хвилі  $\lambda = 625$  нм. Використано теоретичний підхід, який полягає у розбитті приповерхневої області досліджуваного середовища на 500 надтонких шарів, пов'язаних між собою функцією діелектричної проникності, і визначенні еліпсометричних параметрів середовища шляхом застосування матричних методів розрахунку амплітуд і фаз відбитих від такої системи хвиль у двох поляризаціях. Профіль оптичного відгуку за глибиною визначається за допомогою методу диференціальної еволюції шляхом варіювання оптичних сталей згідно з обраною теоретичною моделлю до досягнення мінімального відхилення між розрахованими та вимірними еліпсометричними параметрами. Проаналізовано профілі оптичного відгуку, що відповідають моделям напівнескінченного середовища, однорідного шару, а також лінійній та експоненціальній зміні оптичного відгуку за глибиною.

Ключові слова: еліпсометрія, багатошарова модель, оксидний шар, кремній, арсенід галію.

In this paper, the angular ellipsometric studies of natural oxidized surface layer on silicon and gallium arsenide are carried out. The mean wavelength of probe radiation beam was  $\lambda = 625$  nm, with FWHM = 10 nm. Angular dependencies of ellipsometric parameters  $\psi$  and  $\Delta$  (azimuth of restored linear polarization and phase shift between p- and s- components of reflected radiation) were recorded. The combined approach for their analysis, which consists in sectioning the investigated medium near-surface area into 500 ultrathin layers interconnected by the dielectric permittivity function and determining the ellipsometric parameters of the medium by applying matrix methods for calculating the amplitudes and phases of the reflected waves from such a system in two polarizations, was used. The depth of the optical response profile was determined by the method of differential evolution by varying optical constants in accordance with the chosen theoretical model to achieve a minimum deviation (MSE, Mean Squared Error) between the calculated and measured ellipsometric parameters. Optical response profiles corresponding to the models of half-infinite medium, a homogeneous layer, as well as the linear and exponential profiles are analyzed.

Key words: ellipsometry, multilayer model, oxide layer, silicon, gallium arsenide.

Статтю представив д.ф.-м.н., проф. Макарець М. В.

### Вступ

Кремній та арсенід галію є матеріалами, що мають величезне значення в мікроелектроніці. Відомо [1-3], що при контакті з повітрям поверхня цих напівпровідників поступово окислюється. Це може бути як незначально, так і

корисною перевагою у різних технологічних процесах. Тому важливо знати механізм формування оксидного шару та його структуру.

Структура SiO<sub>2</sub>-Si є однією з найбільш вивчених. Поблизу межі оксидного шару локалізуються дефекти ґратки, що можуть бути пастками для носіїв заряду та обмежувати

надійність кремнієвих пристроїв [4]. Азотування оксидного шару дозволяє позбутися кремній-кремнієвих зв'язків, чим можна вирішити проблему накопичення заряду в ньому.

Стосовно арсеніду галію, перебіг процесу окислення тривалий час не був остаточно з'ясований. Тепер відомо, що оксидний шар є аморфним [5] і складається переважно з термодинамічно стійкої фази  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  та надлишкового інтерфейсного шару Ga [6].

Тому *метою даної роботи стало з'ясування характеру змін оптичних сталих за глибиною у поверхневому оксидованому шарі пластинок Si та GaAs.*

### Об'єкти дослідження та експеримент

Дослідженню підлягали зразки таких напівпровідникових матеріалів як Si і GaAs у вигляді пластин діаметром 75 мм, на яких присутній природний оксидований шар (рис. 1). Набір зразків включає: 1) монокристалічний кремній, 2) монокристалічний кремній, бомбардований іонами азоту, шар залягання яких знаходиться на глибині 63-77 мкм, 3) монокристалічний GaAs, 4) шар GaAs товщиною 3 мкм, осаджений на монокристалічну кремнієву підкладку.

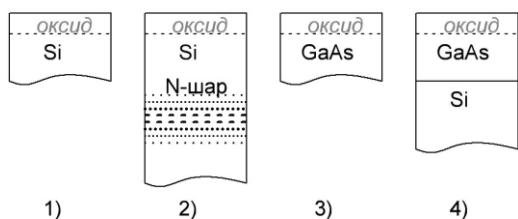


Рис. 1. Схема морфологічної будови зразків Si та GaAs

Проведено кутові еліпсометричні вимірювання азимута відновленої лінійної поляризації  $\psi$  та зсуву фаз  $\Delta$  між р- та s-компонентами відбитого світла за допомогою автоматизованої гоніополяриметричної установки, описаної в роботі [7]. Дана установка функціонувала в режимі еліпсометра з аналізатором, що обертається. Довжина хвилі джерела випромінювання складала  $\lambda = 625$  нм, а спектральна напівширина  $\Delta\lambda = 10$  нм. Вимірювання проводились при кутах падіння  $\theta = 60 \dots 80^\circ$  з кроком  $1^\circ$ .

### Методика обробки експериментальних даних

Обробка отриманих результатів полягала у співставленні експериментально вимірюваних залежностей  $tg \psi(\theta)$  й  $cos \Delta(\theta)$  з відповідними розрахованими залежностями. При цьому параметри, що входять до теоретичної моделі, підбираються до досягнення мінімального взаємного відхилення між певною парою кривих. Це відхилення визначається функцією нев'язки MSE (Mean Squared Error):

$$MSE = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M \left[ \left( \cos(\Delta_j)^{theor} - \cos(\Delta_j)^{exp} \right)^2 + \left( tg(\psi_j)^{theor} - tg(\psi_j)^{exp} \right)^2 \right], \quad (1)$$

де  $M$  – кількість експериментальних точок на графіках кутових залежностей  $tg \psi(\theta)$  і  $cos \Delta(\theta)$ .

Розрахунок теоретичних залежностей еліпсометричних параметрів ґрунтується на уявному розбитті поверхневого шару зразка на послідовність  $k = 500$  надтонких шарів з індивідуальними оптичними параметрами (комплексний показник заломлення  $N_j = n_j - ik_j$ , діелектрична проникність  $\epsilon_j$ ). До цієї послідовності застосовують матричний метод розрахунку поширення світла у багатошарових системах, який детально описано в роботі [8]. Проводять розрахунок відбитої від багатошарової структури хвилі для випадків р- та s-поляризації. За відповідними амплітудами та фазами одержують шукані параметри  $\psi$  та  $\Delta$ , що підлягають подальшому порівнянню з експериментально вимірюваними такими параметрами.

Для коректного розв'язання оберненої задачі еліпсометрії параметри усіх цих 500 шарів необхідно пов'язати єдиною функцією оптичного профілю. Такою функцією обрано діелектричну проникність, записану в загальному вигляді як

$$\epsilon(z) = \epsilon_1 + (\epsilon_0 - \epsilon_1) f_m(z/d), \quad (2)$$

де  $f_m(z/d)$  задає вигляд її профілю за глибиною. Так,  $f_m(z/d) = 0$  відповідає напівнескінченному середовищу;  $f_m(z/d) = 1$  при  $0 < z < d$  – одношаровій моделі;  $f_m(z/d) = 1 - z/d$  – лінійному профілю;  $f_m(z/d) = exp(-z/d)$  –

експоненційному профілю. Тоді показник заломлення знаходимо як  $n = \sqrt{\varepsilon}$ .

Пошук мінімуму функції MSE є нетривіальною задачею через ускладнений характер цієї функції. Дану процедуру реалізовано за допомогою методу диференційної еволюції [9]. Цей метод використовує випадкові числа для формування окремих поколінь певних випадкових розв'язків. Кожні наступні покоління генеруються комбінуванням розв'язків з попередніх поколінь, які найкраще задовольняють вимогу мінімізації цільової функції. Метод є надійним і відносно простим у реалізації, має невелику кількість заданих параметрів і дозволяє знаходити глобальні мінімуми складних функцій.

### Результати та їх обговорення

На початковому етапі моделювання досліджуваних об'єктів розглянуто в наближенні однорідного напівнескінченного середовища. Знайдені оптичні параметри  $n$  і  $k$  наведено в табл. 1.

Таблиця 1.

Одержані в наближенні напівнескінченного середовища оптичні параметри  $n$  і  $k$  зразків

Зразок	$n$	$k$	MSE
1) Si	3,827	0,334	7,86e-6
2) Si : N	3,845	0,257	5,14e-6
3) GaAs	3,735	0,529	3,73e-6
4) GaAs / Si	3,770	0,449	7,93e-6

Відносно низьке значення MSE (табл. 1) свідчить про добре узгодження експериментальних і розрахованих кривих  $tg(\psi)$  й  $cos(\Delta)$ . Однак, спостерігається значне відхилення одержаних оптичних параметрів порівняно з літературними даними ( $n = 3,885$ ,  $k = 0,017$  для кремнію [10] та  $n = 3,865$ ,  $k = 0,195$  для арсеніду галію [11] при  $\lambda = 0,625$  мкм). Це цілком зрозуміло, адже модель ефективного середовища не враховує реальну структуру зразка.

Розглянемо наступну модель, що передбачає наявність на поверхні зразка однорідного оксидного шару. Для кремнію це  $SiO_2$  ( $n = 1,457$ ), а для арсеніду галію –  $Ga_2O_3$  ( $n = 1,425$ ) (при  $\lambda = 0,625$  мкм). Єдиний параметр для варіації при цьому – товщина шару, межі якого задавали від 0

до 20 нм. Результати розрахунків представлені в Табл. 2.

Таблиця 2.

Товщини  $d$  оксиду на поверхні зразків, одержані в наближенні одношарової моделі з відомим складом

Зразок	$d$ , нм	MSE
1) Si	4,67	8,81e-4
2) Si : N	3,57	7,16e-4
3) GaAs	5,58	1,22e-3
4) GaAs / Si	4,13	9,99e-4

Однак зазначимо, що навіть при підстановці значень показника заломлення оксидного шару, відмінних від величин, притаманних  $SiO_2$ , алгоритм все одно надає таку його товщину, при якій MSE набуває достатньо малих значень. Тому надалі виходили з припущення, що тип оксиду не відомий, і підбирали вже його показник заломлення  $n$ . Одержали результати представлені в табл. 3.

Таблиця 3.

Товщини  $d$  та показники заломлення  $n$  оксидного шару, одержані в наближенні одношарової моделі з невідомим складом

Зразок	$n$	$d$ , нм	MSE
1) Si	2,964	5,50	7,48e-6
2) Si : N	3,178	5,10	5,03e-6
3) GaAs	2,782	5,33	3,45e-6
4) GaAs / Si	2,936	7,53	7,43e-6

Видно, що MSE зменшується на 2 порядки і стає співставним із результатом моделювання в наближенні ефективного середовища. При цьому отримані товщини повністю відповідають типовим значенням товщини оксидного шару на поверхні напівпровідників [1, 3]. В той же час показники заломлення за своїми значеннями далекі від тих величин, що притаманні оксидам. Це може бути пов'язано з неоднорідністю структури поверхневого шару.

Відомо [4], що оксидний шар на поверхні напівпровідника часто має неоднорідну структуру. Тому для моделювання було застосовано наступні профілі діелектричної проникності за глибиною  $z$ : 1) лінійний по  $z$  як найпростіший; 2) експоненційний в залежності від  $z$ . Лінійний профіль є добрим наближенням для слабких по  $z$  залежностей, які можна

розкласти в ряд і обмежитись лише першими двома членами. Експоненційний же узятю з припущення, що неоднорідність шару може мати дифузійне походження.

Як з'ясувалось, для кремнієвих зразків у процесі мінімізації MSE початкова та кінцева точки лінійного профілю діелектричної проникності сходяться одна до одної, і модель наближається до такої, що має місце у випадку однорідного шару, вже розглянутого вище. Тому було вирішено накласти додаткову умову для зазначеної моделі: початкова точка лінійного профілю відповідає значенню  $n_0$  показника заломлення для  $\text{SiO}_2$ . Одержані результати розрахунку подано в табл. 4

Таблиця 4.

Початкове ( $n_0$ ) та кінцеве ( $n_1$ ) значення показника заломлення оксидованого шару  $\text{SiO}_2$  і товщина шару  $d$ , одержані в наближенні лінійного профілю його діелектричної проникності

Зразок	$n_0$	$n_1$	$d$ , нм	MSE
1) Si	1,457	4,040	6,63	2,37e-4
2) Si / N	1,457	4,076	5,19	3,04e-4

В припущенні, що бомбардування іонами азоту не змінює товщину шару  $\text{SiO}_2$  на кремнії, бо глибина їх залягання складає 63-77 мкм і перевищує товщину скін-шару у видимій області, уточнено величину показника заломлення кремнієвої підкладки шляхом фіксації товщини оксидного шару значенням, рівним тій величині, що була одержана для небомбардованого зразка. Завдяки варіюванню параметрів підкладки отримано величини  $n = 3,869$ ,  $k = 0$  при  $\text{MSE} = 9,25e-4$ . Ці результати були використані для повторного моделювання з використанням лінійного профілю з фіксованою початковою точкою значенням  $n_0 = 1,457$ . Одержано параметри, зазначені в табл. 5.

Таблиця 5.

Початкове ( $n_0$ ) та кінцеве ( $n_1$ ) значення показника заломлення оксидованого шару  $\text{SiO}_2$  і товщина шару  $d$ , одержані в наближенні лінійного профілю його діелектричної проникності з уточненими параметрами підкладки

Зразок	$n_0$	$n_1$	$d$ , нм	MSE
1) Si	1,457	4,231	6,15	4,99e-6
2) Si / N	1,457	3,132	3,53	4,99e-6

При порівнянні результатів табл. 4 і табл. 5 помітно, що кінцевий показник заломлення  $n_1$

дещо змінився (як в сторону збільшення, так і зменшення для різних зразків), товщини  $d$  зменшились, а MSE понизилась на 2 порядки.

Таблиця 6.

Товщини  $d$ , одержані в наближенні експоненційного профілю діелектричної проникності

Зразок	$d$ , нм	MSE
2) Si : N	1,93	7,46e-4
3) GaAs	7,13	1,16e-4
4) GaAs / Si	6,78	1,22e-3

Нарешті, застосування експоненційного профілю діелектричної проникності зразків за глибиною  $z$  при варіації товщини  $d$  у межах від 0 до 20 нм призвело до збіжності експериментальних і розрахованих даних, порівняної зі збіжністю, що досягалася в результаті застосування одношарової однорідної моделі з відомим складом та лінійного профілю.

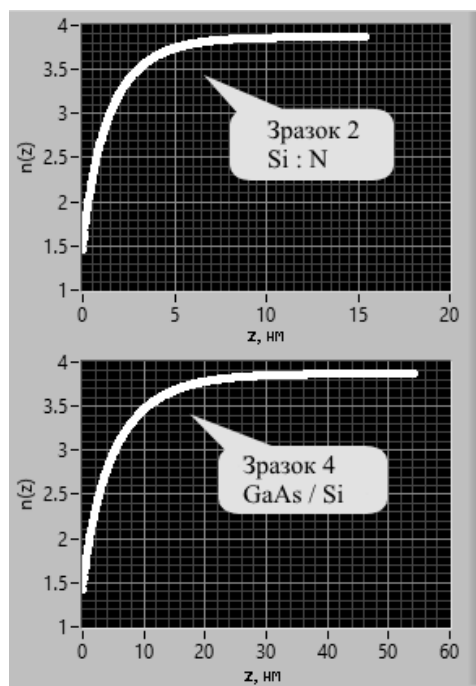


Рис. 2. Профілі показника заломлення для зразків 2) Si : N та 4) GaAs / Si (відповідно (а) та (б)), одержані за моделлю експоненційного профілю діелектричної проникності.

Початкові і кінцеві значення використаної експоненти були зафіксовані згідно з літературними даними, причому були враховані показники поглинання для підкладки, а для самої плівки її поглинанням нехтували.

Результати розрахунку представлені в табл. 6. Підкреслимо, що у випадку експоненційного профілю за товщину оксидного шару приймали таку глибину  $z$ , при якій показник експоненти набуває значення  $-1$  (співвідношення 2).

У відповідності до експоненційного профілю діелектричної проникності на рис. 2 представлено також залежності показника заломлення за глибиною  $z$ , нм.

Не дивлячись на те, що межі для варіації параметра товщини  $d$  були досить широкі, результати моделювання все ж надають певні значення товщини, що складають близько кількох нанометрів. Це добре узгоджується з товщинами відповідних оксидних шарів, відомими з літератури [1, 3].

### Висновки

Модель напівнескінченного середовища дає добре узгодження експериментальних та розрахованих залежностей еліпсометричних параметрів  $tg(\psi)$  й  $cos(\Delta)$  для напівпровідників Si та GaAs, що мають природний оксидний шар

на поверхні. Однак така модель не враховує реальну морфологічну структуру поверхневого шару, а натомість представляє його усереднено, у вигляді ефективного середовища.

Одношарова модель та модель лінійної залежності діелектричної проникності за глибиною  $z$  краще описують в межах скін-шару оптичний відгук поверхневої структури таких зразків за умови певного уточнення значення показника заломлення оксидного шару чи самої підкладки.

Модель експоненційного профілю діелектричної проникності за глибиною  $z$ , як і інші розглянуті моделі, надає товщини оксидного шару, які добре узгоджуються з типовим їх значенням, відомим з літератури, однак, згідно з вибраним нами критерієм мінімізації функції нев'язки MSE, дана модель є менш прийнятною щодо опису змін оптичного відгуку в межах поверхневого перехідного шару з оксидами зазначених напівпровідникових матеріалів.

### References

#### Список використаної літератури

1. Lukeš, F. Oxidation of Si and GaAs in air at room temperature. / F. Lukeš // *Surface Science*, 30 (1), 1972, 91-100 pp. doi:10.1016/0039-6028(72)90025-8
2. Торхов Н. А. Формирование структуры собственного оксида на поверхности N-GaAs при естественном окислении на воздухе. / Н. А. Торхов // *Физика и техника полупроводников*. – 2003. – т. 37, вып. 10. – с. 1205-1213.
3. Morita M. Growth of native oxide on a silicon surface. / M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, and M. Ohwada // *Journal of Applied Physics*. – 68(3). – 1272-1281 pp.
4. Гриценко В. А. Структура границ раздела кремний/оксид и нитрид/оксид / В. А. Гриценко // *Успехи физики полупроводников*. – 2009. – т. 179. – №9. – с. 921
5. Watanabe, K. Oxide layers on GaAs prepared by thermal, anodic and plasma oxidation: In-depth profiles and annealing effects. / K. Watanabe, M. Hashiba, Y. Hirohata, M. Nishino, and T. Yamashina // *Thin Solid Films*. – 1979. – 56(1-2). – 63-73 pp.
1. LUKÉŠ, F. (1972). Oxidation of Si and GaAs in air at room temperature. *Surface Science*. 30(1), 91–100 pp. doi: 10.1016/0039-6028(72)90025-8.
2. TORKHOV, N. A. (2003). Formation of a native-oxide structure on the surface of n-GaAs under natural oxidation in air. *Semiconductors*. 37(10), 1205–1213 pp. doi: 10.1134/1.1619513.
3. MORITA, M., OHMI, T., HASEGAWA, E., KAWAKAMI, M., and OHWADA, M. (1990). Growth of native oxide on a silicon surface. *Journal of Applied Physics*. 68(3), 1272–1281 pp. doi: 10.1063/1.347181.
4. GRITSENKO, V. A. (2009). Structure of silicon/oxide and nitride/oxide interfaces. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*. 179(9), p. 921. doi: 10.3367/ufnr.0179.200909a.0921.
5. WATANABE, K., HASHIBA, M., HIROHATA, Y., NISHINO, M., and YAMASHINA, T. (1979). Oxide layers on GaAs prepared by thermal, anodic and plasma oxidation: In-depth profiles and annealing effects. *Thin Solid Films*. 56(1-2), 63–73 pp. doi: 10.1016/0040-6090(79)90052-x.

6. Gérard, I. Local oxide growth on the n-GaAs surface studied by small area XPS. / I. Gérard, C. Debiemme-Chouvy, J. Vigneron, F. Bellenger, S. Kostelitz, and A. Etcheberry // *Surface Science*. – 1999. – 433-435, 131–135 pp.
7. Yampolskiy A. L. Ellipsometry of hybrid noble metal-dielectric nanostructures. / A. L. Yampolskiy, O. V. Makarenko, L. V. Poperenko, and V. O. Lysiuk // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. – 2018. – 21, №4, p. 412.
8. Berning P. H. Theory and calculations of optical thin films. / P. H. Berning // *Physics of Thin Films* / ed. by G. Hass. – 1963. – San Diego: Academic. – p. 69.
9. Storn R. Differential evolution – a simple and efficient heuristic for global optimization over continuous spaces. / R. Storn, and K. Price // *J. Global Optim.* – 1997. – 11. – №4. – 341-359 pp.
10. Jellison G. E. Optical functions of silicon determined by two-channel polarization modulation ellipsometry. / G. E. Jellison // *Optical Materials*. – 1992. – 1(1). – 41–47 pp.
11. Jellison G. E. Optical functions of GaAs, GaP, and Ge determined by two-channel polarization modulation ellipsometry. / G. E. Jellison // *Optical Materials*. – 1992. – 1(3). – 151–160 pp.
6. GÉRARD, I., DEBIEMME-Chouvy, C., VIGNERON, J., BELLENGER, F., KOSTELITZ, S., & ETCHEBERRY, A. (1999). Local oxide growth on the n-GaAs surface studied by small area XPS. *Surface Science*. 433-435, 131–135. doi: 10.1016/s0039-6028(99)00071-0.
7. YAMPOLSKIY, A. L., MAKARENKO, O. V., POPERENKO, L. V., and LYSIUK, V. O. (2018) Ellipsometry of hybrid noble metal-dielectric nanostructures. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 21, №4, p. 412.
8. BERNING, P. H. Theory and calculations of optical thin films. In: *Physics of Thin Films*, Vol. 1, ed. by G. Hass (Academic, San Diego, 1963), p. 69.
9. STORN, R., and PRICE, K. (1997) Differential evolution – a simple and efficient heuristic for global optimization over continuous spaces. *J. Global Optim.* 11, №4, 341-359 p.
10. JELLISON, G. E. (1992). Optical functions of silicon determined by two-channel polarization modulation ellipsometry. *Optical Materials*. 1(1), 41–47 pp. doi: 10.1016/0925-3467(92)90015-f.
11. JELLISON, G. E. (1992). Optical functions of GaAs, GaP, and Ge determined by two-channel polarization modulation ellipsometry. *Optical Materials*. 1(3), 151–160 pp. doi: 10.1016/0925-3467(92)90022-f.

Надійшла до редколегії 20.06.2018