

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения  
Российской академии наук  
(ИФ СО РАН)**

*На правах рукописи*

Тарасов Иван Анатольевич

**Развитие методики эллипсометрического контроля параметров  
наноструктур Fe/Si в процессе роста**

Специальность 01.04.01 – приборы и методы экспериментальной физики

Диссертация на соискание учёной степени кандидата  
физико-математических наук

Научный руководитель:  
кандидат технических наук, доцент  
С.Н. Варнаков

Красноярск – 2014

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР СИСТЕМЫ <i>Fe/Si</i> . МЕТОД ЭЛЛИПСОМЕТРИИ.....	9
1.1 Получение и свойства силицидов железа .....	11
1.2 Методы исследования.....	13
1.3 Основное уравнение эллипсометрии. Прямая и обратная задачи .....	16
1.4 Методы решения обратной задачи для мониторинга в масштабе реального времени.....	23
Выводы .....	35
ГЛАВА 2 РАЗРАБОТКА АЛГОРИТМА ДЛЯ IN SITU КОНТРОЛЯ ИЗМЕНЕНИЯ ОПТИКО-ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НАНОСТРУКТУР.....	36
2.1 Описание разработанного алгоритма для in situ контроля изменения параметров наноструктур.....	38
2.2 Апробация экспресс-методики на численных экспериментах.....	41
2.3 Программное обеспечение «SingleW» для анализа данных одноволновой эллипсометрии.....	50
Выводы .....	61
ГЛАВА 3 АНАЛИЗ ДАННЫХ ЛАЗЕРНОЙ ЭЛЛИПСОМЕТРИИ ДЛЯ НАНОСТРУКТУР <i>Fe/SiO<sub>2</sub>/Si(100)</i> .....	62
3.1 Описание экспериментальной установки.....	62
3.2 Технология получения <i>Fe/SiO<sub>2</sub>/Si(100)</i> наноструктур. Результаты вычислений их оптико-геометрических параметров <i>d<sub>Fe</sub>, n<sub>Fe</sub>, k<sub>Fe</sub></i> .....	63
Выводы .....	70

ГЛАВА 4 АНАЛИЗ ДАННЫХ ЛАЗЕРНОЙ ЭЛЛИПСОМЕТРИИ ДЛЯ МНОГОСЛОЙНОЙ СТРУКТУРЫ ( $Fe/Si$ ) <sub>3</sub> / $SiO_2$ / $Si(100)$ .....	71
4.1 Получение многослойной структуры ( $Fe/Si$ ) <sub>3</sub> / $SiO_2$ / $Si(100)$ . Характеризация её структурных свойств .....	71
4.2 Профили зависимостей показателей преломления и поглощения от толщины для слоёв железа .....	79
4.3 Профили зависимостей показателей преломления и поглощения от толщины для слоёв кремния .....	85
Выводы .....	87
ГЛАВА 5 СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЁНОК СИЛИЦИДОВ ЖЕЛЕЗА $Fe_3Si$ И $\beta$ - $FeSi_2$ . ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА.....	89
5.1 Синтез и исследование тонких плёнок силицида железа $Fe_3Si$ .....	89
5.1.1 Технология получения тонких плёнок $Fe_3Si/SiO_2/Si(111)$ и $Fe_3Si/Si(111)$ .....	89
5.1.2 Анализ структурных свойств плёнок $Fe_3Si/SiO_2/Si(111)$ и $Fe_3Si/Si(111)$ .....	90
5.1.3 Анализ данных одноволновой и спектральной эллипсометрии поликристаллических $Fe_3Si/SiO_2/Si(111)$ и эпитаксиальной $Fe_3Si/Si(111)$ плёнок.....	97
5.2 Синтез и исследование полупроводникового силицида $\beta$ - $FeSi_2$ .....	109
5.2.1 Технология получения полупроводникового силицида $\beta$ - $FeSi_2$ . Анализ его структурных свойств.....	109
5.2.2 Анализ данных одноволновой и спектральной эллипсометрии поликристаллических $\beta$ - $FeSi_2/SiO_2/Si(100)$ плёнок.....	113
Выводы .....	124
Заключение .....	125
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	126

## Введение

### Актуальность темы

Потребность в получении и исследовании новых функциональных материалов для электронной промышленности обусловлена необходимостью увеличения эффективности работы устройств, выполняющих переработку, хранение и передачу информации [1]. В частности, увеличения дальности и объёма передаваемой информации, скорости обработки и плотности её сохранения, энергоэффективности работы устройств, а также доступности и экологичности используемых материалов и снижения их стоимости [2, 3]. Ясно, что для выполнения таких задач наиболее выгодным оказывается использование в качестве основы уже существующих в электронной промышленности технологий и материалов, поскольку это не вызовет дорогостоящего переоснащения производств [4].

Одним из наиболее многообещающих комплексов материалов, способных найти применение в развитии средств обработки, хранения и передачи информации, является система «железо – кремний» [4]. Так, для спинтроники – новой области электроники, использующей в качестве носителя информации не электрический ток, а спин электрона, представляет большой интерес использование в гибридных наноструктурах [5] в качестве магнитного материала тонких плёнок железа и силицида железа  $Fe_3Si$ , позволяющих обеспечивать высокую степень спиновой поляризации при инжекции электронов в объём полупроводника [1, 6]. В свою очередь, многослойные системы  $(Fe/Si)_n$  и  $(Fe_3Si/\beta-FeSi_2)_n$  на подложках пластин кремния обнаруживают явления межслоевого обменного взаимодействия и гигантского магнетосопротивления, что может способствовать их применению в качестве носителей информации и функционального материала для энергонезависимой памяти [7–10]. С другой стороны, дисилицид железа  $\beta-FeSi_2$ , являющийся прямозонным полупроводником с шириной запрещённой зоны 0.85 эВ при комнатной температуре, может найти применение в оптоэлектронике как эмиттер инфракрасного излучения на длине волны 1.5 мкм, что соответствует третьему окну прозрачности оптоволокна

[11, 12]. Данное соединение пригодно также для преобразования солнечной энергии в электричество [13]. Кроме того, внимание исследователей привлекает моносилицид железа  $FeSi$ , который проявляет аномальные температурно-зависимые электрические, оптические и магнитные свойства, сходные по поведению со свойствами кондо-изоляторов, а при замещении атомов железа атомами кобальта обнаруживает необычное положительное магнетосопротивление и большой аномальный эффект Холла, что также делает его потенциальным кандидатом для применения в спинтронике [14]. Стоит отметить также ферромагнитный силицид  $Fe_5Si_3$ , имеющий температуру Кюри  $380\text{ }^\circ\text{C}$ , включения которого в матрицу кремния приводят к появлению эффекта гигантского магнетосопротивления [15].

Получение тонкоплёночных структур такого рода соединений напрямую связано с использованием вакуумных установок, обеспечивающих необходимую чистоту получаемых материалов [16, 17]. Толщина формируемых плёнок в упоминаемых работах варьируется от долей до десятков нанометров. Обычно технологические параметры роста выбираются посредством предварительных калибровок, которые могут значительно изменяться в процессе роста. В связи с этим существует необходимость контроля толщины отдельных слоёв структуры в процессе их формирования. Кроме того важно получать информацию о других физических характеристиках растущей плёнки – морфологии поверхности, структурных, а также оптических свойствах.

Из известных экспериментальных методик, позволяющих *in situ* вести контроль толщины плёнок в процессе роста, можно выделить наиболее широко используемые: измерение толщины на основе разности биений кварцевых резонаторов [18], дифракцию отражённых быстрых электронов [19, 20], а также эллипсометрию [21]. Для получения достоверной толщины формируемых плёнок с помощью кварцевых резонаторов необходимо располагать кварцевые датчики максимально близко к области синтеза и обеспечивать их термостабильность, что требует дополнительного усложнения в технике эксперимента. Кроме того, данный способ анализа неудобен при формировании многокомпонентных систем.

Метод дифракции быстрых электронов позволяет рассчитать толщину покрытия по осцилляциям зеркального рефлекса при послойном росте эпитаксиальных плёнок, но при формировании поликристаллических и аморфных структур измерение толщины данным методом невозможно. Данный метод эффективен также при определении фазового состава и морфологии поверхности формируемых структур.

Метод эллипсометрия является очень чувствительным методом, позволяющим практически непрерывно получать информацию о процессах, происходящих на поверхности образца *in situ*, не оказывая влияния на растущую структуру. Помимо толщины из результатов эллипсометрического эксперимента можно получать информацию об оптических свойствах плёнок, в частности определять профили оптических постоянных по толщине неоднородного слоя [22–26]. С появлением быстродействующих эллипсометров, которые могут обеспечивать практически непрерывный поток эллипсометрических данных, измеренных в процессе роста, появились и новые возможности для решения обратной задачи эллипсометрии. Такая задача достаточно просто решается, когда известна зависимость эллипсометрических параметров от толщины [25]. Однако в реальном эксперименте эллипсометрические параметры измеряются в процессе роста как функции времени, и их зависимость от толщины можно установить весьма приближённо, если каким-либо образом прокалибровать скорость роста.

Таким образом, при интерпретации эллипсометрических данных возникают сложности при решении обратной задачи [27], к примеру, при выборе адекватной оптической модели сформированной структуры, которая бы описывала с приемлемой точностью реальный образец [28].

Однако для предварительной интерпретации экспериментальных данных непосредственно в процессе роста иногда достаточно использовать алгоритм с простой оптической моделью, позволяющий в реальном времени оценивать с заданной точностью толщину и оптические постоянные синтезируемой плёнки.

**Целью настоящей работы** является создание и реализация экспресс-методики, позволяющей вести контроль толщины и оптических постоянных структур на основе системы  $Fe/Si$  в процессе их роста.

В связи с этим в работе были поставлены следующие **задачи**:

1. Разработать методику, позволяющую проводить анализ зависимостей толщины и оптических постоянных синтезируемых структур от времени на основе данных *in situ* одноволновой эллипсометрии. С целью проверки эффективности работы методики провести численные эксперименты на основе произвольных профилей оптических постоянных и толщины в зависимости от времени «роста».

2. Разработать программное обеспечение, позволяющее проводить анализ оптико-геометрических параметров растущей плёнки в масштабе реального времени, а также позволяющее выполнять расширенный анализ полученных в ходе эллипсометрического эксперимента данных.

3. Провести апробацию разработанной методики с использованием эллипсометрических экспериментальных данных, соответствующих синтезу гибридных наноструктур  $Fe/SiO_2/Si(100)$ . Сравнить результаты расчёта толщины с результатами рентгеноспектрального флуоресцентного анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Применить методику для характеристики процессов роста мультислойной структуры  $(Fe/Si)_3/SiO_2/Si(100)$ .

4. Используя разработанную методику, получить профили зависимости оптических постоянных и толщины от времени синтеза тонких плёнок полупроводникового дисилицида железа  $\beta-FeSi_2$  и ферромагнитного металлического силицида  $Fe_3Si$ .

### **Научная новизна.**

В диссертационном исследовании разработан и реализован алгоритм, позволяющий проводить экспресс-контроль толщины и оптических постоянных структур *in situ* в масштабе реального времени. С использованием разработанного алгоритма получены профили изменения комплексного показателя преломления и

толщины в процессе синтеза тонких плёнок  $Fe$ , ферромагнитного силицида  $Fe_3Si$  и полупроводникового дисилицида  $\beta-FeSi_2$ . Получена зависимость диэлектрической проницаемости от энергии фотона для плёнок ферромагнитного силицида  $Fe_3Si$  в области  $E = 1.16 \div 4.96$  эВ.

**Практическая значимость.** Результаты выполненных исследований позволяют проводить контролируемый синтез аморфных, поликристаллических и эпитаксиальных наноструктур в условиях сверхвысокого вакуума, получать информацию об изменении оптических и структурных характеристик растущих плёнок, а также определять зависимости различных процессов формирования наноструктур от технологических параметров.

Поскольку высокие требования к качеству и повторяемости свойств функциональных материалов продолжают расти, полученные результаты открывают перспективы использования разработанного метода в производстве таких материалов.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы были представлены на VI школе «Метрология и стандартизация в нанотехнологиях и nanoиндустрии», Екатеринбург, 2013 г.; на II Всероссийской научной конференции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов», Екатеринбург, 2013 г.; на международной конференции по наномagnetизму и его применению «DICNMA», Сан-Себастьян, Испания, 2013 г., на VIII-ой международной конференции по эллипсометрии «8th Workshop Ellipsometry», Дрезден, Германия, 2014.

**Структура и объём диссертации.** Работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Диссертация изложена на 137 страницах машинописного текста, включая 66 рисунков и 11 таблиц. Библиографический список содержит 112 наименований.



## Глава 1 Особенности формирования наноструктур системы Fe/Si. Метод эллипсометрии

Идея создания и исследования физических свойств наноструктур на основе системы «железо-кремний» нашла широкое распространение в исследовательских группах по всему миру. Возможности использования функциональных материалов на основе таких структур довольно широки. Подобные структуры могут найти применение в спинтронике, оптоэлектронике, фотовольтанике, а также в изготовлении элементов энергонезависимой памяти [4–15]. Столь широкий круг возможностей их практического применения обуславливает вариативность технологий, посредством которых могут быть получены такие материалы. При этом возникает множество проблем, связанных с получением структур, обладающих необходимыми для их практического применения свойствами.

К примеру, при получении представляющих интерес для спинтроники тонких плёнок железа на важных для промышленности реконструированных поверхностях монокристаллического кремния ориентаций  $Si(100)2 \times 1$  и  $Si(111)7 \times 7$  на границе раздела  $Si/Fe$  обнаруживается формирование различных немагнитных силицидов, ухудшающих спиновую инжекцию в кремний. При этом формирование плёнок сильно зависит от степени кристалличности поверхности и её шероховатости. Кроме того, процессы формирования оказываются неидентичными для интерфейсов  $Si/Fe$  и  $Fe/Si$ . Понимание данного различия оказывается немаловажным в процессе создания многослойных плёнок  $(Fe/Si)_n$  – модельных систем для элементов энергонезависимой памяти и сенсоров.

Так, проблема формирования нежелательных фаз силицидов, ухудшающих полезные качества создаваемых функциональных материалов, находит решение в использовании в качестве спин-инжектора плёнки ферромагнитного силицида железа  $Fe_3Si$  вместо ферромагнитной плёнки железа, а в мультислойных системах – плёнок полупроводникового дисилицида железа  $\beta-FeSi_2$  вместо немагнитной кремниевой прослойки. Малое расхождение по параметру решёток у кремния и

указанных силицидов обуславливает возможность эпитаксиального роста таких плёнок, обеспечивая таким образом высокое качество данных структур.

К методам получения указанных материалов относятся молекулярно-лучевая эпитаксия, химическое осаждение из парогазовой фазы, магнетронное распыление, методы лазерного напыления и некоторые другие [19]. С каждым методом связаны некоторые особенности синтеза железокремниевых структур. В данной работе будет рассматриваться метод молекулярно-лучевой эпитаксии как один из наиболее эффективных методов в получении указанных функциональных материалов.

С учётом вышесказанного ясно, что прикладная ценность использования данных наноструктур – только один из факторов, определяющих актуальность исследуемых задач. Другим не менее важным фактором является то, что современные методы выращивания наноструктур дают богатую почву для фундаментальных исследований, поэтому наличие эффективных методов *in situ* контроля роста данных структур в масштабе реального времени оказывается обязательным требованием. Такие методы ещё на стадии разработки технологии получения функционального материала должны обеспечить исследователя необходимой информацией, а также обеспечить качество изготавливаемых структур в коммерческом производстве при синтезе материалов с использованием уже отработанной технологии. Причём необходимо отметить важность вопроса разработки и усовершенствования методов, позволяющих проводить контроль непосредственно в масштабе реального времени и оказывающих незначительное влияние на протекающие процессы. Обычно для проведения диагностики на различных этапах роста процесс формирования структур прерывается. При этом, свойства формируемых структур могут оказаться не идентичными, если бы исследования проводились в условиях непрерывного поступления материала на подложку [29].

Таким образом, данная глава посвящена обзору особенностей формирования наноструктур системы «железо-кремний», рассмотрению их физических свойств, а также методам *in situ* контроля процессов синтеза

указанных материалов в масштабе реального времени, в частности, методу эллипсометрии.

### 1.1 Получение и свойства силицидов железа

В системе «железо-кремний» существует ряд стабильных и метастабильных фаз силицидов железа. К стабильным при комнатной температуре фазам в случае объёмных образцов относятся дисилициды железа  $\beta\text{-FeSi}_2$ ,  $\varepsilon\text{-FeSi}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Si}$  [4]. Первый из них – прямозонный полупроводник с шириной запрещённой зоны 0.85 эВ и стабильный до температуры 920 °С. Выше данной температуры  $\beta\text{-FeSi}_2$  перестраивается в металлический силицид  $\alpha\text{-FeSi}_2$ . Моносилицид  $\varepsilon\text{-FeSi}$  является полуметаллом (запрещённый интервал энергий на уровне Ферми равен 0.05 эВ), а соединение  $\text{Fe}_3\text{Si}$ , наиболее богатое железом в сравнении с остальными силицидами, является ферромагнитным металлом с низкой проводимостью.

Соединение  $\text{Fe}_3\text{Si}$  кристаллизуется в кубической решётке типа  $\text{DO}_3$  с постоянной равной 5.656 Å, а силицид  $\varepsilon\text{-FeSi}$  – в простой кубической решётке  $B\text{-}20$  ( $a = 4.488$  Å). Силицид  $\alpha\text{-FeSi}_2$  имеет тетрагональную решётку с постоянными  $a = 9.86$  Å,  $b = 7.79$  Å,  $c = 5.128$  Å.

К метастабильным фазам относятся  $\alpha\text{-FeSi}_2$ ,  $\gamma\text{-FeSi}_2$  и твёрдые растворы  $\text{FeSi}_{1+x}$  при ( $0 \leq x \leq 1$ ) [30]. Дисилицид железа  $\gamma\text{-FeSi}_2$  имеет гранецентрированную кубическую решётку типа  $\text{CaF}_2$  и с дефектной структурой того же типа. Согласно работе [31] силицид  $\gamma\text{-FeSi}_2$  обладает ферромагнитными свойствами. Существуют также сведения о получении метастабильной фазы, распадающейся на  $\text{FeSi}$  и  $\text{Fe}_3\text{Si}$  ниже 825 °С [15], такой как  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ , в виде нанонитей и наногранул в матрице кремния. Известна работа, описывающая эффект гигантского магнетосопротивления в таких системах [32]. Кроме того, ранее сообщалось о получении тонких плёнок фазы  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$  методом твердофазной эпитаксии из аморфной многослойной  $(\text{Fe}/\text{Si})_n$  структуры [33]. Известны также работы, где сообщалось о получении очень тонких плёнок метастабильных фаз  $\gamma\text{-FeSi}_2$  с кубической структурой типа  $\text{CaF}_2$  [34],  $\text{FeSi}_{1+x}$  при ( $0 \leq x \leq 1$ ) с дефектной  $\text{CsCl}$

структурой [35] и новой фазой силицида  $FeSi_2$  с  $c(4 \times 8)$  периодичностью поверхности, выращенной на  $Si(111)$  реактивной эпитаксией [36]. Отличительной особенностью метастабильных фаз силицидов железа, по сравнению со стабильными, является близость постоянных решёток их кристаллических структур к постоянной решётки кремния ( $a = 5.4307 \text{ \AA}$ ). Так, для  $\gamma\text{-}FeSi_2$  эти различия составляют всего 0.02 %, а для других метастабильных фаз не превышают  $\sim 2$  %. Стабильные же фазы силицидов имеют большее расхождение, что обуславливает определённые трудности в их эпитаксиальном выращивании.

Изучению осаждения тонких слоёв железа на реконструированные поверхности кремния  $Si(100)2 \times 1$  и  $Si(111)7 \times 7$  при различных температурах посвящено большое количество работ [37–39]. Исследования ведутся уже десятилетия, однако результаты, полученные по фазам, формирующимся на границах раздела, не дают совершенно ясной картины.

Та же ситуация наблюдается и с модельными мультислойными структурами  $(Fe/Si)_n$ . В работах нескольких исследовательских групп результаты изучения кинетики образования фаз на границах раздела  $Fe/Si$  и  $Si/Fe$  оказываются отличными друг от друга [7, 8, 40–43]. Это может быть связано со многими факторами, в случае с молекулярно-лучевой эпитаксией ими являются: температура поверхности, количество осаждённого на поверхность материала, скорость осаждения и время экспозиции после остановки роста (в случае двухкомпонентного осаждения важную роль играет и соотношение потоков), также может оказывать влияние и геометрическое расположение молекулярных источников [44].

В последнее десятилетие наблюдается повышенный интерес к изучению транспортных свойств эпитаксиальных плёнок силицида  $Fe_3Si$  на подложках  $Si(111)$  и  $GaAs(111)$  [6, 45, 46]. Экспериментально подтверждена возможность низкотемпературного эпитаксиального роста тонких плёнок  $Fe_3Si$  толщиной в 50 нм на указанных подложках. Кроме того, как показали экспериментальные изыскания, ориентированный рост возможен и на поверхности сверхтонкого слоя оксида кремния толщиной 1.3 нм [46].

Уже долгое время наблюдается повышенный интерес к тонкоплёночным структурам на основе полупроводникового дисилицида железа  $\beta\text{-FeSi}_2$ . Отметим, что, кроме применения в области фотовольтаники и оптоэлектроники [11–13], тонкие плёнки  $\beta\text{-FeSi}_2$  могут служить немагнитными прослойками в многослойных гетероструктурах, имеющих перспективу применения в элементах энергонезависимой памяти и датчиков считывания информации. В таких гетероструктурах [9, 10] ферромагнитным слоем является силицид  $\text{Fe}_3\text{Si}$ , а немагнитной прослойкой – полупроводниковый дисилицид  $\beta\text{-FeSi}_2$ . Выбор данных соединений обусловлен возможностью эпитаксиального роста на кремниевых подложках многослойных плёнок  $(\text{Fe}_3\text{Si}/\beta\text{-FeSi}_2)_n$ , что препятствует ослаблению эффекта межслойного обменного взаимодействия, связанного с образованием нежелательных фаз силицидов на границах раздела в модельных системах  $(\text{Fe}/\text{Si})_n$ . Исходя из вышесказанного, получение структур  $(\text{Fe}_3\text{Si}/\beta\text{-FeSi}_2)_n$  представляет значительный интерес для прикладной физики. Как известно из работы [47], возможен ориентированный рост дисилицида железа при температурах выше 300 °С при стехиометрии потоков в соотношении 2:1, не соответствующем соотношению силициду  $\beta\text{-FeSi}_2$ . Данное обстоятельство, кроме того, что может ускорить процедуру получения мультислойных плёнок  $(\text{Fe}_3\text{Si}/\beta\text{-FeSi}_2)_n$ , может также способствовать ещё большему увеличению электрической проводимости данного слоя благодаря увеличению содержания атомов железа в немагнитном слое [9].

## 1.2 Методы исследования

Характеризацию элементного состава поверхности обычно проводят посредством оже-электронной, рентгеноэлектронной и фотоэлектронной спектроскопии. Искомая информация извлекается из анализа интенсивностей линий железа и кремния. В методе электронной оже-спектроскопии обычно используются линии  $\text{Si } L_{23} VV$  (92 эВ),  $\text{Fe } MVV$  (47 эВ) [48, 49]. В методе

рентгеноэлектронной спектроскопии – линии остовных электронов  $Si\ 2p$  (99.2 эВ),  $Fe\ 2p$  (720 эВ) [50].

Атомную структуру формирующегося интерфейса изучают методами дифракции быстрых и медленных электронов, а также дифракции электронов средней энергии. Широкое применение находят методы сканирующей туннельной микроскопии и атомной силовой микроскопии. Применяется также просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и другие методы [19].

С помощью ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов [19] исследуют электронное строение материалов. При этом каждому силициду железа свойственна своя форма линии фотовозбуждённых валентных электронов и характерные значения потерь энергии электронов. Данные, иллюстрирующие характеристические потери энергии электронов в разных фазах силицидов железа, приведены в работе [51].

Большой интерес при исследовании процессов силицидообразования представляют исследования, выполненные с помощью фотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения с использованием синхротронного излучения [52]. Особенно эффективным, как показали исследования, является анализ спектра остовных  $Si\ 2p$  электронов [53], в котором каждой группе атомов кремния, занимающих идентичные позиции в поверхностном слое твёрдого тела, соответствует своя мода спектра и это позволяет идентифицировать наличие разных фаз силицида в приповерхностной области образца.

Отметим, что использование указанных методик в целях исследования тех или иных свойств получаемых наноструктур требует остановки роста, что неидентично росту без остановок [29], и может приводить к противоречивости результатов, полученными разными авторами в изучении одних и тех же вопросов.

В большинстве работ [4–10] для контроля процессов формирования наноструктур в масштабе реального времени используются широко известный метод дифракции отражённых быстрых электронов (ДОБЭ), а для контроля

количества осаждённого материала – метод измерения толщины плёнок на основе разности биений кварцевых резонаторов. Безусловно, дифракционный метод является эффективным для контроля эпитаксиально растущих плёнок в масштабе реального времени, позволяющим следить за изменениями в их кристаллической структуре и морфологии. Толщину же покрытия можно рассчитать по осцилляциям зеркального рефлекса [20]. Однако при формировании поликристаллических и аморфных структур измерение толщины данным методом невозможно.

Для получения достоверной толщины формируемых плёнок с помощью кварцевых резонаторов необходимо располагать кварцевые датчики максимально близко к области синтеза и обеспечивать их термостабильность, что требует дополнительного усложнения в технике эксперимента. Кроме того данный способ анализа неудобен при формировании многокомпонентных систем.

Хорошо известны также оптические методы контроля толщины в масштабе реального времени: метод оптической эмиссионной интерферометрии [54], методы спектральной и одноволновой эллипсометрии [55, 26]. Метод эллипсометрии активно используется для контроля процессов синтеза полупроводниковых и диэлектрических материалов [55, 68], низкий показатель поглощения которых позволяет контролировать рост слоёв с толщиной до 1 мкм и более. Применение метода эллипсометрии для контроля синтеза тонких плёнок магнитных материалов было ограничено их высоким поглощением [73] в оптическом диапазоне. Однако создание электронных устройств следующего поколения (резкое уменьшение толщины до десятков нанометров) открывает новые возможности для использования эллипсометрии в качестве метода контроля синтеза магнитных материалов.

Таким образом, применение эллипсометрии для контроля получения функциональных материалов наномасштаба обуславливает необходимость развития новых методик обработки эллипсометрических данных в масштабе реального времени наноструктур вообще и структур *Fe/Si* в частности.

### 1.3 Основное уравнение эллипсометрии. Прямая и обратная задачи

Из сказанного выше видно, что метод эллипсометрии является достаточно чувствительным методом, позволяющим практически непрерывно получать информацию о процессах, происходящих на поверхности образца *in situ*, не оказывая влияния на растущую структуру. Помимо толщины, из результатов эллипсометрического эксперимента можно получать информацию об оптических свойствах плёнок, в частности, определять профили оптических постоянных по толщине неоднородного слоя [26]. С появлением быстродействующих эллипсометров, которые могут обеспечивать практически непрерывный поток эллипсометрических данных, измеренных в процессе роста, появились и новые возможности для решения обратной задачи эллипсометрии. Такая задача достаточно просто решается, когда известна зависимость эллипсометрических параметров от толщины [25]. Однако в реальном эксперименте эллипсометрические параметры измеряются в процессе роста как функции времени, и их зависимость от толщины можно установить весьма приближённо, и то если заранее откалибровать скорость роста.

Суть метода эллипсометрии заключается в измерении состояния поляризации отражённого света от исследуемой поверхности и построения адекватной физической модели, описывающей поведение световой волны при отражении от поверхности.

Пусть на поверхность раздела двух сред, представляющую собой полубесконечную среду с плоскопараллельными слоями на ней, падает плоская монохроматическая электромагнитная волна:

$$\mathbf{E}^{(0)} = \mathbf{E}_0^{(0)} \exp(i\omega t - i\mathbf{k}_0 \mathbf{r}), \quad (1.1)$$

с некоторым состоянием поляризации.



Отраженная от границы раздела волна в общем случае имеет другую поляризацию:

$$\mathbf{E}^{(1)} = \mathbf{E}_0^{(1)} \exp(i\omega t - i\mathbf{k}'_0 \mathbf{r}). \quad (1.2)$$

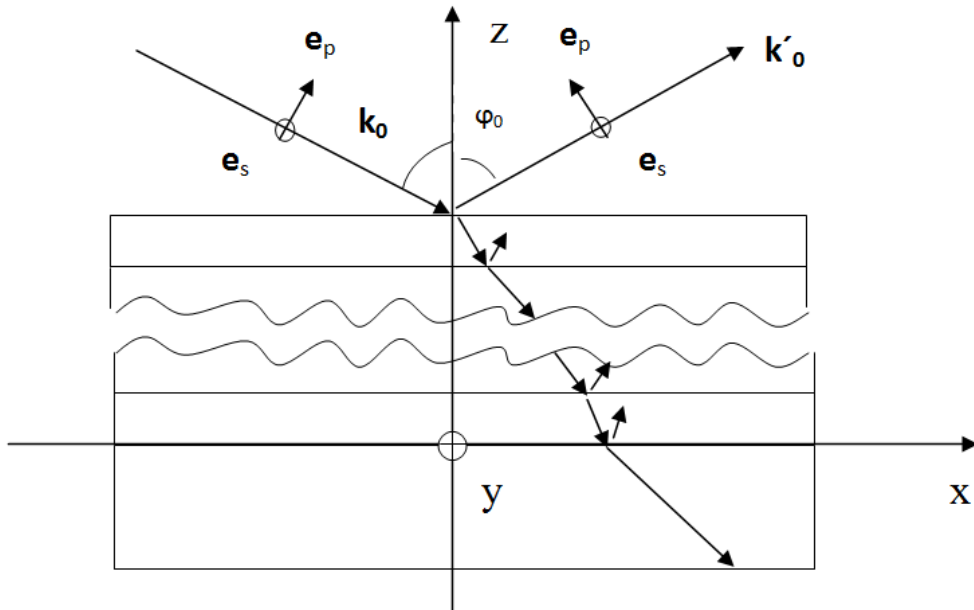


Рисунок 1.1 Отражение плоской монохроматической волны от однородной полубесконечной среды с однородными плоскопараллельными слоями

Рассмотрим изменения состояния поляризации плоской монохроматической электромагнитной волны в результате отражения. Электрическое поле в каждой волне представим в виде суммы двух компонент:

$$\mathbf{E} = E_p \mathbf{e}_p + E_s \mathbf{e}_s, \quad (1.3)$$

где  $\mathbf{e}_p$  и  $\mathbf{e}_s$  – единичные векторы, первый из которых лежит в плоскости падения ( $p$ -поляризация), а второй перпендикулярен этой плоскости ( $s$ -поляризация), причём оба они перпендикулярны соответствующему волновому вектору  $\mathbf{k}$  (см. рисунок 1.1). Из изотропности двух сред, а также полной однородности в плоскости  $xy$  следует, что, если электрическое поле имеет только  $p$ -компоненту

или только  $s$ -компоненту, то все сказанное относится к электрическому полю отражённой и преломленной волн. Это означает, что, решая задачу об отражении волны, мы можем рассматривать независимо  $p$ - и  $s$ -компоненты поля.

В прямоугольной системе координат (рисунок 1.1), связанной с  $p$ - и  $s$ -направлениями, электрическое поле как в падающей, так и в отражённой волне запишется в виде:

$$\left. \begin{aligned} E_p^{(0)} &= E_{0p}^{(0)} \exp(i\omega t - i\mathbf{k}_0 \mathbf{r}) \\ E_s^{(0)} &= E_{0s}^{(0)} \exp(i\omega t - i\mathbf{k}_0 \mathbf{r}) \end{aligned} \right\}, \quad (1.4)$$

$$\left. \begin{aligned} E_p^{(1)} &= E_{0p}^{(1)} \exp(i\omega t - i\mathbf{k}'_0 \mathbf{r}) \\ E_s^{(1)} &= E_{0s}^{(1)} \exp(i\omega t - i\mathbf{k}'_0 \mathbf{r}) \end{aligned} \right\}, \quad (1.5)$$

где амплитуды  $E_p^{(0)}$ ,  $E_p^{(1)}$  и  $E_s^{(0)}$ ,  $E_s^{(1)}$  в общем случае комплексны. Каждая из систем (1.4) и (1.5) представляет собой параметрическую запись поляризационного эллипса соответствующей волны. Угловые характеристики эллипса для каждой из этих волн полностью определяются отношением модулей и разностью фаз  $p$ - и  $s$ -составляющих комплексной амплитуды или просто отношением  $p$ - и  $s$ -составляющих комплексной амплитуды. Иными словами, состояние поляризации падающей и отражённой волн полностью определяется комплексными отношениями:

$$\frac{E_{0p}^{(0)}}{E_{0s}^{(0)}}; \frac{E_{0p}^{(1)}}{E_{0s}^{(1)}}. \quad (1.6)$$

В изотропном случае  $p(s)$ -составляющая комплексной амплитуды отражённой волны пропорциональна  $p(s)$ -составляющей комплексной амплитуды падающей волны, т.е.:

$$E_{0p}^{(1)} = R_p E_{0p}^{(0)}, \quad (1.7)$$

$$E_{0s}^{(1)} = R_s E_{0s}^{(0)}, \quad (1.8)$$

Коэффициенты отражения  $R_p$  и  $R_s$  (в простейшем случае отражения от идеальной границы однородных полубесконечных сред – это коэффициенты Френеля [21]) являются функциями отражающей системы показателя преломления  $n$  и показателя поглощения  $k$  (где  $N = n - ik$  – комплексный показатель преломления), толщины слоёв, а также угла падения света на систему  $\varphi_0$  и длины волны света  $\lambda$ . В общем случае они комплексны, т.е. их можно представить в виде:

$$R_p = |R_p| e^{i\delta_p}, \quad (1.9)$$

$$R_s = |R_s| e^{i\delta_s}. \quad (1.10)$$

Разделив соотношение (1.7) на соотношение (1.8), получим:

$$\frac{E_{0p}^{(1)}}{E_{0s}^{(1)}} = \left( \frac{R_p}{R_s} \right) \frac{E_{0p}^{(0)}}{E_{0s}^{(0)}}. \quad (1.11)$$

Из (1.11) непосредственно видно, что относительный коэффициент отражения представляет собой как раз ту величину, которая описывает изменение состояния поляризации света в результате отражения:

$$\rho = \frac{R_p}{R_s}. \quad (1.12)$$

В общем случае эта величина комплексная, поэтому можем записать:

$$\frac{R_p}{R_s} = \operatorname{tg}\psi e^{i\Delta}, \quad (1.13)$$

где

$$\operatorname{tg}\psi = \frac{|R_p|}{|R_s|}, \quad (1.14)$$

$$\Delta = \arg \frac{R_p}{R_s} = \arg R_p - \arg R_s \equiv \delta_p - \delta_s. \quad (1.15)$$

Углы  $\psi$  и  $\Delta$ , характеризующие относительный коэффициент отражения, обычно называют поляризационными углами отражающей системы. Находя величины  $R_p$  и  $R_s$  для конкретной отражающей системы, при помощи уравнения (1.13) можно установить связь между поляризационными углами  $\psi$  и  $\Delta$  и комплексным показателем преломления вместе с толщинами плоскопараллельных слоёв этой системы, а также углом падения света на систему  $\varphi_0$  и длиной волны света  $\lambda$ . Уравнение (1.13) называется основным уравнением эллипсометрии.

Комплексное основное уравнение эллипсометрии (1.13) представляет собой совокупность двух действительных уравнений, которые удобно записать в виде:

$$\operatorname{tg} \psi \cos \Delta = \Phi_1, \quad (1.16)$$

$$\operatorname{tg} \psi \sin \Delta = \Phi_2, \quad (1.17)$$

где

$$\Phi_1 = \operatorname{Re} \frac{R_p}{R_s}; \quad \Phi_2 = \operatorname{Im} \frac{R_p}{R_s}. \quad (1.18)$$

Измеряя углы  $\psi$ ,  $\Delta$  и решая совместно уравнения (1.16) и (1.17), можно с определённой точностью [21] найти два любых неизвестных параметра отражающей системы.

Комплексный эллипсометрический параметр  $\rho$  зависит от многих параметров, прежде всего, таких, как угол падения, длина волны и показатель преломления внешней среды, оптические постоянные и толщины слоёв исследуемой структуры. Также на комплексный эллипсометрический параметр влияют шероховатость поверхности, размытие межфазных границ, оптически неоднородный слой и т. д.

Для заданной оптической структуры всегда можно составить модель и рассчитать соответствующие ей эллипсометрические параметры  $\psi$  и  $\Delta$ . Такая задача называется *прямой задачей эллипсометрии* (ПЗЭ). Определение параметров исследуемой системы по измеренным значениям  $\psi$  и  $\Delta$  называется *обратной задачей эллипсометрии* (ОЗЭ). Следует отметить, что решение обратной задачи практически всегда неоднозначно. Чаще всего имеется несколько решений, удовлетворяющих уравнению (1.13). В этом случае без априорного знания об исследуемой системе (иногда часть параметров известна из технологических параметров получения образца) точно решить обратную задачу невозможно.

Рассмотрим простейшие модели отражающих систем, однородную полубесконечную среду, систему «полубесконечная подложка – тонкая плёнка» и систему, состоящую из полубесконечной подложки с  $j+1$  тонкоплёночных слоёв, где  $(j = 1, 2, 3 \dots n)$ .

В первом случае коэффициенты отражения будут равны:

$$\begin{aligned} R_p &= \frac{N^2 \cos \varphi - \sqrt{N^2 - \sin^2 \varphi}}{N^2 \cos \varphi + \sqrt{N^2 - \sin^2 \varphi}}; \\ R_s &= \frac{\cos \varphi - \sqrt{N^2 - \sin^2 \varphi}}{\cos \varphi + \sqrt{N^2 - \sin^2 \varphi}}. \end{aligned} \quad (1.19)$$

Во втором случае коэффициенты отражения (обобщённые коэффициенты Френеля) вычисляются по формуле [21]:

$$R_{p,s} = \frac{r_{01p,s} + r_{12p,s} X}{1 + r_{01p,s} r_{12p,s} X}. \quad (1.20)$$

Здесь  $X = \exp(-2i\delta)$ ,  $r_{ijp,s}$  – коэффициенты Френеля соответствующих границ раздела для  $p$ - и  $s$ -поляризаций света, причём угол падения для  $r_{12p,s}$

выбирается согласно закону Снеллиуса:  $N_0 \sin \varphi = N_1 \sin \varphi_1$ . Величина  $\delta$  называется фазовой толщиной слоя:

$$\delta = 2\pi \frac{d}{\lambda} \sqrt{n_1^2 - \sin^2 \varphi} \quad (1.21)$$

В случае прозрачной плёнки эллипсометрические параметры  $\psi$  и  $\Delta$  являются периодическими функциями от толщины  $d$  с величиной периода  $d_0$ :

$$d_0 = \frac{\lambda}{2\sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \varphi}}, \quad (1.22)$$

где  $n_1$  и  $n_0$  – показатели преломления плёнки и среды.

В третьем случае обобщённые коэффициенты Френеля каждого последующего слоя связаны с коэффициентами предыдущего следующим рекуррентным соотношением:

$$R_{j+1} = \frac{r_{j+1} + \frac{r_j - r_{j+1}}{1 - r_j r_{j+1}} X}{1 + r_{j+1} \frac{r_j - r_{j+1}}{1 - r_j r_{j+1}} X} = \frac{r_{j+1}(1 - r_j r_{j+1}) + (r_j - r_{j+1})X}{1 - r_j r_{j+1} + r_{j+1}(r_j - r_{j+1})X} \quad (1.23)$$

Здесь везде подразумевается, что индекс 2 обозначает подложку, 1 – плёнку, 0 – внешнюю среду.

Более подробное описание метода эллипсометрии и его математического формализма можно найти в работах [21, 27, 55, 61].

## 1.4 Методы решения обратной задачи для мониторинга в режиме реального времени

Использование *in situ* эллипсометрии позволяет диагностировать процессы синтеза наноструктур на атомном масштабе в процессе реального времени, что позволяет создавать системы с обратной связью, где по достижении оптимальных значений интересующих величин (толщины, оптических постоянных, шероховатости) система автоматически может менять тот или иной технологический параметр. Однако для создания таких систем следует использовать эффективный метод решения обратной задачи эллипсометрии.

Обратная задача эллипсометрии при определённых условиях может являться некорректно поставленной, что и является её математической особенностью. Понятие корректной и некорректной постановки задач было введено в математической физике Ж. Адамаром. Так задача  $z = R(u)$  называется корректно поставленной, если она удовлетворяет трём условиям:

- при любом  $u \in U$  её решение существует;
  - решение единственно при каждом  $u \in U$ ;
  - решение устойчиво при малых вариациях  $u$ , т.е. достаточно малые изменения величины  $u$  отвечают сколь угодно малым изменениям величины  $z$ .
- Если задача не удовлетворяет хотя бы одному из указанных выше условий, то она называется некорректно поставленной.

Обратная задача эллипсометрии для случая «воздух-поглощающая плёнка-подложка» с известными оптическими постоянными заключается в определении неизвестных параметров ( $n$  – показателя преломления;  $k$  – показателя поглощения;  $d$  – толщины плёнки) исследуемого объекта, (плёнки), по измеренным значениям эллипсометрических углов  $\psi$  и  $\Delta$ . При практической реализации ОЗЭ возникающие сложности можно объяснить несоответствием между реальной отражающей системой и математической моделью, описывающей эту систему, а также наличием погрешностей экспериментальных данных.

Как известно, до настоящего момента не существует универсальной и надёжной методики решения ОЗЭ. Во-первых, в отличие от прямой задачи она имеет аналитическое решение только в простейших случаях и требует использования различных численных методов оптимизации, во-вторых, при количестве неизвестных больше двух ОЗЭ становится недоопределённой. Поэтому в связи с неоднозначностью решений обратной задачи необходима априорная информация о допустимой области значений параметров, которая бы позволяла сузить область возможных решений.

Для иллюстрации неоднозначности решения, по аналогии с работой [62], в случае простой однослойной системы «среда-плёнка-подложка» приведём пример точных решений основного уравнения эллипсометрии. Как видно из рисунка 1.2, в пространстве  $n_1 - k_1 - d_1$  ( $n_1, k_1$  – показатели преломления поглощения плёнки,  $d_1$  – толщина плёнки) существует бесконечное множество решений, принимающих вид сходящейся спирали в области больших толщин ( $d \sim 100$  нм). Решения были получены решением основного уравнения эллипсометрии методом Ньютона [63] для модельной системы: подложка кремния ( $N_0 = 3.865 - 0.023i$ ), плёнка железа ( $N_1 = 2.88 - 3.05i$ ) толщиной 0.5 нм, среда – воздух ( $N_a = 1$ ), угол падения излучения  $\varphi = 69.5^\circ$ , длина волны излучения – 632.8 нм.

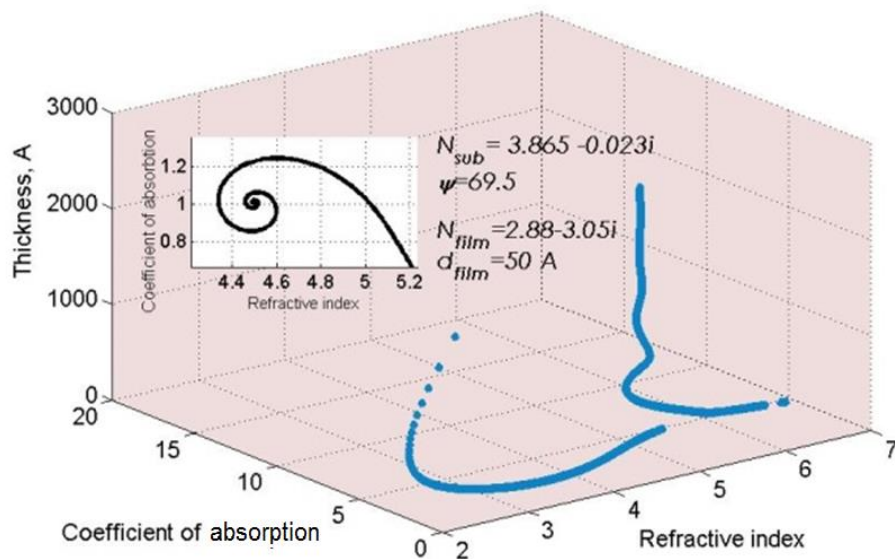


Рисунок 1.2 Семейство решений для трёх неизвестных параметров плёнки



Кроме того, как было показано в работе [64], для одного значения толщины плёнки может быть найдена не только одна соответствующая пара неизвестных показателя преломления и коэффициента поглощения, как это было сделано в случае, иллюстрируемом рисунком 1.2, а большее количество решений в зависимости от конфигурации системы.

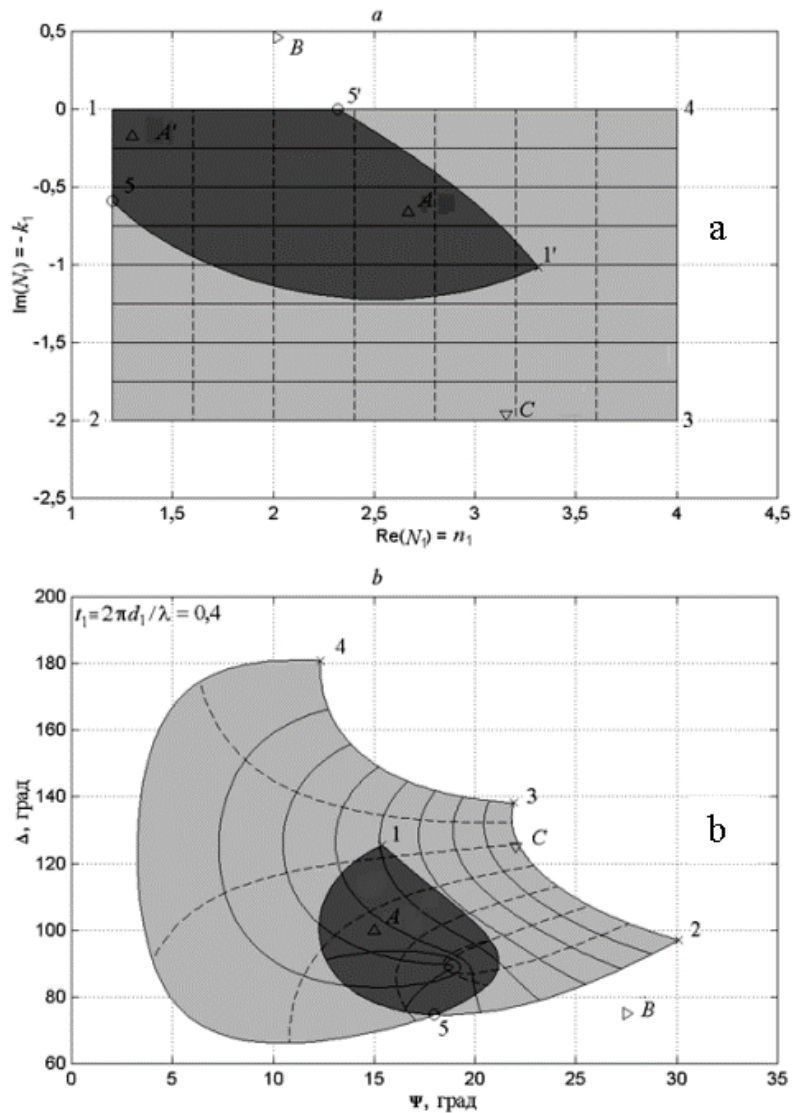


Рисунок 1.3 Отображение значений в координатах  $n_1$ - $k_1$  (a); на плоскость  $\Psi$ - $\Delta$  (b) [64]

Приведём пример отображения области заданной на плоскости  $n_1 - k_1$ , на плоскость  $\Psi - \Delta$  для однослойной системы «окружающая среда ( $N_a = 1$ ) – поглощающая плёнка, поглощающая подложка ( $N_0 = 3.865 - 0.023i$ )», при фиксированном значении нормированной толщины  $t = 2\pi d/\lambda = 0.4$ , где  $\lambda = 632.8$

нм,  $d = 40.3$  нм [64]. Показанная на рисунке 1.3а сетка ортогональных линий показателя преломления плёнки ( $n_l \in 1.2 \div 4$ ) и коэффициента поглощения плёнки ( $k_l \in 0 \div 2$ ) отображается криволинейной сеткой на плоскость  $\Psi$ - $\Delta$  (рисунок 1.3b), причём в координатах  $\Psi$ - $\Delta$  появляется область 5-1-5 с двойной сеткой линий  $n_l = \text{const}$ ,  $k_l = \text{const}$ . Это означает, что каждой точке  $A$  внутри контура 5-1-5 на плоскости  $\Psi$ - $\Delta$  соответствуют две точки  $A$  и  $A'$  на плоскости  $n_l$ - $k_l$  в области, ограниченной контуром 1-5-1'-5'.

Рассмотрим существующие для спектральной и одноволновой эллипсометрии методы решения обратной задачи эллипсометрии для случая экспериментальных данных, полученных в режиме реального времени.

Общий подход к поиску решений уравнения (1.13) может быть осуществлён линейного регрессионного анализа, который предполагает следующую процедуру интерпретации данных эллипсометрии. В первую очередь задаётся описывающая образец оптическая модель, затем указываются значения диэлектрической функции  $\epsilon$  для слоёв. Когда диэлектрическая функция  $\epsilon$  неизвестна, можно использовать теоретические зависимости для используемых материалов, рассчитанные из первых принципов зависимости. Если неизвестными являются оптические постоянные подложки и угол падения излучения, то первые могут быть вычислены при помощи модели полубесконечной среды, в том случае, если отсутствует оксидный слой и имеющаяся шероховатость не оказывает значительного влияния. Угол же может быть определён с использованием стандартного образца.

На рисунке 1.4 изображена схематическая диаграмма линейного регрессионного анализа. В этом анализе аналитическое решение  $x$  определяется из величины, минимизируемой параметром подгонки относительно аналитического параметра  $x$ .

$$\sigma^2 = \frac{\rho_{ex}(hv_i) - \rho_{cal}(hv_i)}{M - P - 1}, \quad (1.24)$$

где  $P$  – число подгоняемых параметров,  $M$  – число измеренных величин. Хотя  $\sigma(x)$  является нелинейной функцией, данный вид анализа всё-таки называется линейным, поскольку аналитический параметр  $x$  сам по себе остаётся линейным. Для нахождения корней данным способом применяются методы Ньютона и Левенберга-Марквардта [61].

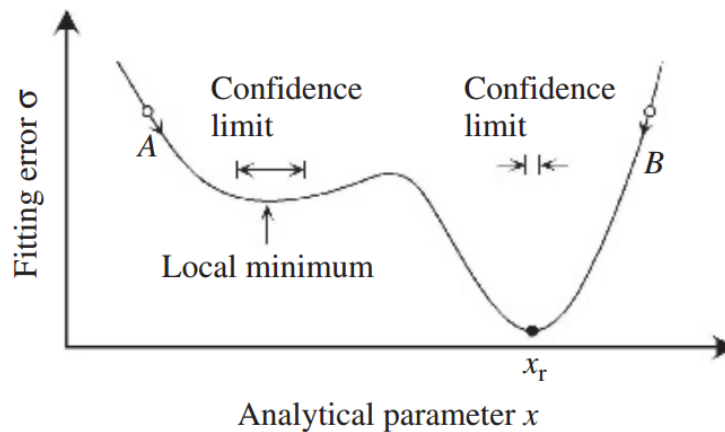


Рисунок 1.4 Схематическая диаграмма линейного регрессионного анализа.  
 $x_r$  – значение неизвестного корня [55]

Доверительный предел, показанный на рисунке 1.4, показывает точность регрессионного анализа и становится меньше, когда абсолютная величина  $\sigma$  оказывается крайне малой, а изменения  $\sigma$  рядом с  $x_r$  – резкими. К сожалению, линейный регрессионный анализ сильно зависит от начальных приближений, используемых в анализе. К примеру, при использовании для поиска  $x$  двух разных начальных приближений  $A$  и  $B$  (см. рисунок 1.4) могут быть получены два значения для  $x$ , в то время как существует всего одно правильное при начальном приближении  $B$ . Таким образом, когда доверительный предел или аналитический параметр оказываются большими, рекомендуется изменить начальные приближения и использовать графическое представление аналитического параметра  $\sigma$  (рисунок 1.4).

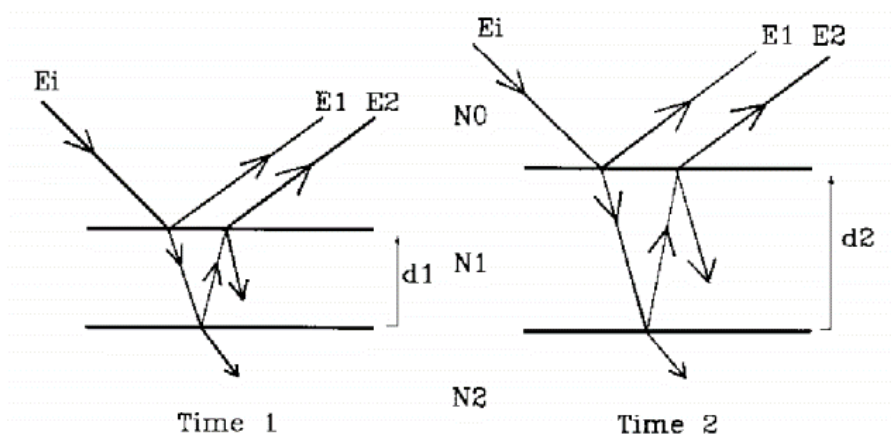


Рисунок 1.5 Схематическое представление падения света на поверхность твёрдого тела с растущей тонкой плёнкой. Комплексные показатели преломления окружающей среды, плёнки и подложки обозначены  $N_0$ ,  $N_1$  и  $N_2$  соответственно. Толщина плёнки увеличивается от значения  $d_1$  в момент времени *time 1* до  $d_2$  в момент времени *time 2*, в то время как другие параметры остаются прежними [65]

В работе [65] представлен метод, где неизвестные величины находятся путём решения системы нелинейных уравнений для двух пар эллипсометрических углов. На рисунке 1.5 показана общая схема допущения, на котором основан метод. Для неизвестной плёнки на известной подложке имеются три неизвестных параметра ( $n_1$ ,  $k_1$  и  $d_1$ ), остальные задаются исследователем. Одинокое измерение предоставляет два реальных параметра ( $\Psi$ ,  $\Delta$ ), т.е. решение остаётся неопределённым, и требуются дополнительные измерения. Для двух измерений при различном времени роста плёнки число неизвестных увеличивается на одно значение неизвестной – толщины, так как предполагается, что малыми изменениями  $n_1$  и  $k_1$  можно пренебречь.

Таким образом, число неизвестных и число независимых уравнений становится равным четырём, что позволяет найти решение. В то же время, согласно работе [64], решение всё ещё остаётся неоднозначным.

Анализ данных методом минимизации общей ошибки (МОО) описывается в работах группы Коллинса [66] и позволяет, для случая спектральной эллипсометрии, одновременно определять оптические постоянные и структурные

характеристики образца. Таким образом, когда оптические постоянные образца неизвестны, МОО оказывается довольно мощным аналитическим инструментом.

Рисунок 1.6 иллюстрирует процедуру анализа для МОО. Сначала в данном методе выбирается первая пара измеренных псевдо-диэлектрических постоянных ( $\langle \varepsilon_1 \rangle$ ,  $\langle \varepsilon_2 \rangle$ ) [55] при  $t = x \text{ min}$ . На рисунке 1.6а показана оптическая модель, в которой  $\varepsilon_s$ ,  $\varepsilon_b$  и  $\varepsilon_{sub}$  – диэлектрические функции [55] поверхностного шероховатого слоя, сплошного слоя и подложки соответственно. Диэлектрическая функция подложки известна или может быть вычислена посредством использования модели полубесконечной среды из измеренных спектров ( $\Psi$ ,  $\Delta$ ) ещё до осаждения плёнки. В данном методе  $\varepsilon_s$  вычисляется из приближения эффективной среды Бруггемана [55] в предположении, что объём пустот  $q_{void} = 0.5$ .

Как показано на рисунке 1.6б, неизвестными величинами являются диэлектрическая функция сплошного слоя ( $\varepsilon_b = \varepsilon_{1b} - i\varepsilon_{2b}$ ), толщина шероховатого слоя  $d_s$  и толщина сплошного слоя  $d_b$ . Если  $d_s$  и  $d_b$  в определённое время  $t$  известны, то  $\langle \varepsilon_1 \rangle$  и  $\langle \varepsilon_2 \rangle$  могут быть вычислены из спектров методом математической инверсии. Следовательно, в методе минимизации общей ошибки используются предполагаемые значения величин  $d_s$  и  $d_b$ , с помощью которых могут быть получены предварительные значения  $\varepsilon_b$ .

На рисунке 1.6в показана диэлектрическая функция  $a - Si:H$  слоя, полученная из спектров при  $t = 8.8$  мин. Затем с помощью линейного регрессионного анализа по всем измеренным спектрам на основании найденного значения для  $\varepsilon_b = \varepsilon_{1b} - i\varepsilon_{2b}$  определяются величины  $d_s$  и  $d_b$ .

Исходя из всех измеренных спектров, определяется средняя ошибка вычислений по формуле:

$$\sigma_{ave} = \frac{1}{F} \sum \sigma(t), \quad (1.25)$$

где  $F$  – количество использованных спектров в анализе. В случае, когда используемые  $d_s$  и  $d_b$  оказываются далёкими от истинного значения, полученная

диэлектрическая функция может иметь аномальный вид, значение  $\sigma_{ave}$  может значительно увеличиться. И наоборот, если используемые значения близки к действительности –  $\sigma_{ave}$  уменьшается. Согласно этому  $\varepsilon_b$  вычисляется из  $d_s$  и  $d_b$ , которые минимизируют  $\sigma_{ave}$ .

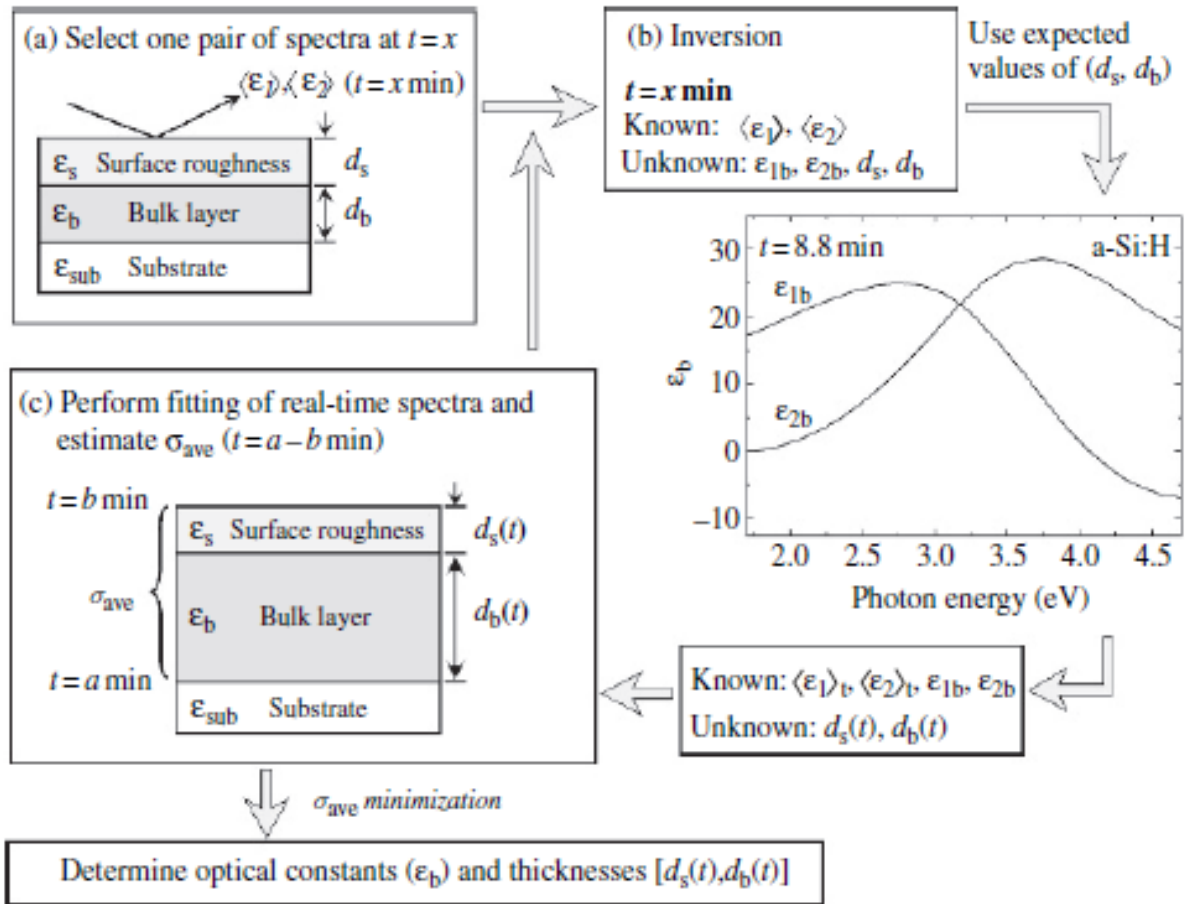


Рисунок 1.6 Процедуры анализа в методе минимизации общей ошибки [55]

На рисунке 1.7 изображена зависимость коэффициента  $\sigma$ , получаемого линейным регрессионным анализом, от времени. Здесь изображены две кривые, соответствующие двум разным диэлектрическим функциям. Для вычисления  $\sigma$  используется уравнение, где  $M$  и  $P$  показывают число точек измерения и анализируемых параметров соответственно:

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{M - P - 1}} \left\{ \sum_{j=1}^M \left[ \left( \tan \Psi_{ex}(h\nu_j) - \tan \Psi_{cal}(h\nu_j) \right)^2 + \left( \cos \Delta_{ex}(h\nu_j) - \cos \Delta_{cal}(h\nu_j) \right)^2 \right] \right\}^{1/2} \quad (1.26)$$

Из рисунка 1.7 видно, что диэлектрическая функция, полученная в предположении, что  $(d_s, d_b) = (15 \text{ \AA}, 193 \text{ \AA})$  при  $t = 8.8$  мин, приводит к меньшему значению  $\sigma$  при  $t > 2.5$  мин, чем при  $(d_s, d_b) = (15 \text{ \AA}, 170 \text{ \AA})$ . Как показано на рисунке 1.7b,  $\sigma_{ave}$  выражается через двумерную плоскость  $(d_s, d_b)$ , а значение толщины при  $t = 8.8$  мин определяется минимизацией  $\sigma_{ave}$ .

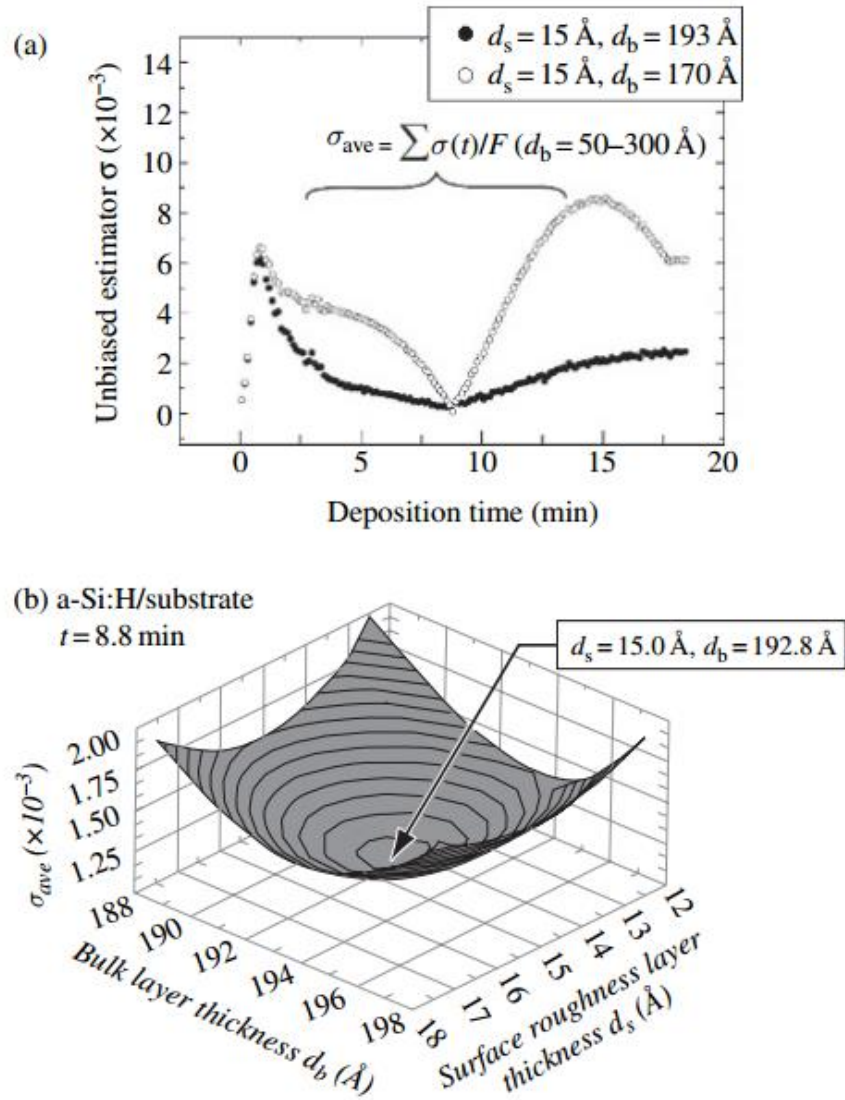


Рисунок 1.7 Анализ реальных спектров методом МОО: (а) изменение со временем функции ошибки  $\sigma$  и (б)  $\sigma_{ave}$ , полученная для каждой пары  $(d_s$  и  $d_b)$  [55]



Таким образом, МОО анализ позволяет, используя данные спектральной эллипсометрии реального масштаба времени, получить диэлектрическую функцию образца, профили изменения толщины и шероховатости плёнки при условии, если диэлектрическая функция не зависит от толщины. Существуют также работы, в которых данный метод был применён к рассмотрению задачи роста слоёв, где диэлектрическая функция остаётся неизменной в интервале толщин 100-200 Å [67].

В 1993 году Аспнес предложил метод, называемый приближением эффективной подложки [68]. Этот аналитический метод оказывается довольно эффективным для характеристики градиентных слоёв, в которых диэлектрическая функция изменяется по толщине, и позволяет получать информацию о составе каждого слоя. Рисунок 1.8 показывает оптическую модель, применяемую в данном методе.

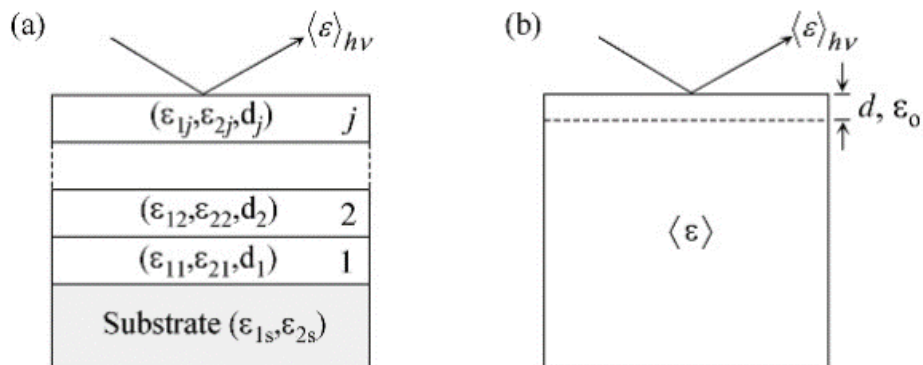


Рисунок 1.8 Оптическая модель, используемая для градиентных структур: (а) многослойная модель и (б) модель эффективной подложки [55]

Ключевым в методе приближения эффективной подложки является анализ, выполняемый с использованием величины изменения псевдо-диэлектрической функции по толщине  $[\partial \langle \epsilon \rangle / \partial d]$ . Необходимо заметить, что этот метод не применим для случая прозрачных плёнок из-за интерференции на границе подложка–плёнка [55]. Метод наиболее удобен для характеристики градиентных слоёв, обладающих слабым поглощением, в основном – полупроводниковых. Одно из преимуществ данного метода заключается в том, что ошибки вычислений



для каждого слоя не накапливаются, как это происходило бы в случае использования многослойной модели.

В работе [25] была рассмотрена задача восстановления профилей оптических постоянных по «кривой роста» – эллипсометрическим параметрам, измеренным в процессе роста неоднородного слоя. Был предложен алгоритм определения профилей, который демонстрировал хорошие результаты при условии малости градиента комплексного показателя преломления ( $N = n - ik$ ):

$$G = \lambda \left| \frac{dN}{dz} \right| \ll 1,$$

где  $\lambda$  – длина волны,  $z$  – толщина. Данный алгоритм основан на использовании относительных производных эллипсометрических параметров, определяемых экспериментально по кривой роста при высокой плотности измеренных точек. При обратном выполнении этого неравенства  $G \gg 1$  задача не имеет однозначного решения. Физическая причина неоднозначности заключается в том, что с увеличением градиента оптических постоянных возрастает также роль интерференции при формировании эллипсометрического отклика.

Помимо этого существует метод, в котором зависимость оптических постоянных  $n$  и  $k$  от времени вычисляется, исходя из предположения известной скорости осаждения материала [26]. Но он оказывается неприменим, если скорость осаждения меняется в течение длительного использования напылительного оборудования, например из-за истощения источников.

В таблице 1.1 сведены описанные выше методы со сравнением по степени сложности, применимости их к анализу прозрачных и градиентных слоёв. Приводятся также их ограничения, и возможность применения к контролю роста наноструктур непосредственно в процессе синтеза структур.

Таблица 1.1 Сравнение методов анализа эллипсометрических данных, полученных в реальном масштабе времени

	Приближение малого градиента оптических постоянных	Приближение эффективной подложки	Анализ по минимизации полной погрешности	Линейный регрессионный анализ	Приближение известной скорости осаждения
Требуемые условия	Малый градиент оптических постоянных по толщине	Плёнка и подложка должны быть слабо поглощающими	Независимая диэлектрическая функция материала от толщины	Известная диэлектрическая функция материала	Известная скорость осаждения материала
Сложность анализа	Приемлемый	Приемлемый	Сложный	Очень лёгкий	Лёгкий
Диэлектричес- кая функция образца	Не требуется	Не требуется	Не требуется	Необходима	Не требуется
Анализ прозрачных материалов	Да	Нет	Да	Да	Да
Анализ градиентных слоёв	Возможен	Возможен	Сложный	Сложный	Возможен
Контроль в реальном времени	Возможен	Возможен	Не возможен	Возможен	Возможен

## **Выводы**

Приведённый обзор литературы показывает, что наноструктуры на основе системы «железо – кремний» имеют огромный потенциал применения во многих сферах промышленности, а также представляют большой интерес с точки зрения фундаментальной науки. В настоящее время такие структуры остаются предметом активных исследований.

Рассмотренные методы диагностики и анализ свойств данных структур в большинстве случаев требуют остановки роста. Метод эллипсометрии незаслуженно остаётся оставленным в стороне, хотя он может существенно дополнить известные методы контроля процессов синтеза наноструктур на основе системы «железо – кремний». Как показал анализ литературных источников, методов, позволяющих извлекать информацию о физических параметрах растущей плёнки, существует не так много, и каждый из них имеет некоторые ограничения. Таким образом, именно эти обстоятельства определили предмет настоящей работы.

## Глава 2 Разработка алгоритма для *in situ* контроля изменения оптико-геометрических параметров наноструктур

Алгоритм, используемый для контроля синтеза структур на основе системы «железо – кремний», должен выполнять поиск неизвестных параметров растущей структуры с приемлемой точностью при протекании различных процессов, возможных в системе (*Fe/Si*). Рассмотрим возможные варианты кинетики процессов формирования наноструктур и адекватные им оптические модели, которые могут быть применены для создания эффективного метода анализа данных одноволновой эллипсометрии в реальном масштабе времени.

Рассмотрим систему: подложка кремния, естественный слой оксида и растущая плёнка железа. При условии, что в естественном окисле отсутствуют дефекты, т.е. оксидный слой является сплошным по всей его площади, протекание химических реакций по образованию силицидов железа или твёрдых растворов железо-кремний невозможно [69]. Таким образом, оптические свойства, а именно интересующие нас показатели преломления и показатель поглощения, будут зависеть в большей степени от морфологического состояния плёнки [70].

Оптические постоянные сплошной растущей плёнки железа, имеющей некоторый шероховатый слой на поверхности, не должны меняться в течение роста и должны быть близки к значению комплексного показателя преломления объёмного железа. В таком случае применение однослойной оптической модели изотропной однородной плёнки оказывается наиболее подходящим, поскольку это позволяет описать изменение оптических свойств растущей плёнки железа с достаточной точностью.

На начальных стадиях роста плёнка представляет собой конгломерат островков [28, 71], изменяющихся со временем по объёму и затем вступающих в стадию коалесценции с дальнейшим образованием сплошной плёнки. В данном случае использование теории нуклеации и конденсации [29] для определения кинетики формирования структуры на начальных этапах роста было бы наиболее точным. Однако это оказывается сложным для решения обратной задачи

эллипсометрии в масштабе реального времени. Использование в таком случае модели однородной изотропной плёнки можно интерпретировать следующим образом. Получаемые в ходе расчёта оптические постоянные плёнки на начальных этапах роста будут представлять собой некий эффективный комплексный показатель преломления [55], соответствующий показателю смеси из островков железа и пустот (см. рисунок 2.1).

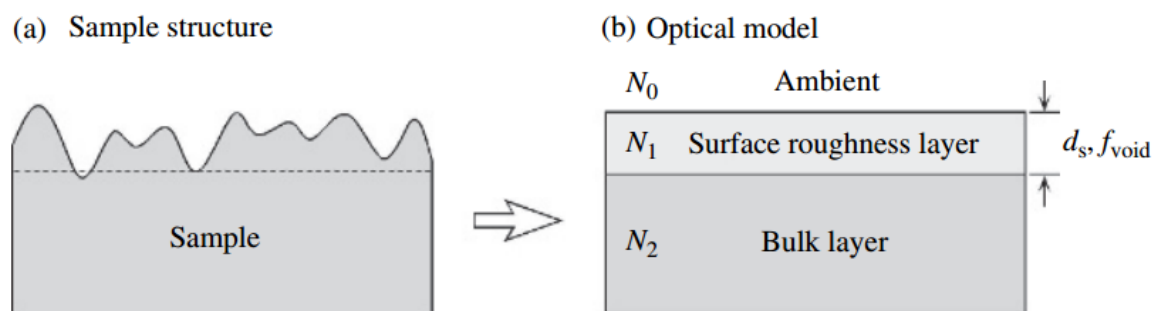


Рисунок 2.1 (а) Схематическое изображение не сплошной плёнки и (б) оптическая модель несплошного слоя. В (b),  $d_s$  и  $f_{\text{void}}$  представляют толщину несплошного слоя и объёмную долю пустот, присутствующих в указанном слое, соответственно [55]

Таким образом, алгоритм, который позволит решить обратную задачу эллипсометрии в масштабе реального времени, должен быть ориентирован на следующее. Плёнка при определённых значениях номинальной толщины на начальных этапах роста имеет резко меняющиеся оптические постоянные, остающиеся, в дальнейшем, практически равными одному и тому же значению.

Обратимся к другому случаю, где оксидный слой  $SiO_2$  оказывается уже не бездефектным, а имеет некоторые несовершенства, которые могут служить источниками кремния для процессов силицидообразования. Причём, согласно работе [69], образование силицидов может происходить как на границе раздела «подложка кремния – аморфный слой оксида кремния», так и на интерфейсе «оксид кремния – формирующаяся плёнка железа». В таком случае образующиеся на границе раздела фаз силициды, имеющие показатели преломления и поглощения отличные от показателей плёнки железа, будут вносить свой вклад в

изменение эллипсометрических углов. Т.е. вблизи границы раздела «оксидный слой – плёнка железа» будет существовать слой с градиентом оптических постоянных по толщине. А именно комплексный показатель преломления в данном слое будет меняться от значения, соответствующего смеси фаз силицидов железа и до значения, соответствующего железу, оставаясь при этом неизменным при дальнейшем осаждении материала.

Данный случай также соответствует и осаждению железа на реконструированные поверхности кремния  $Si(100)2 \times 1$  и  $Si(111)7 \times 7$ , с той лишь разницей что, толщина градиентного слоя может быть в разы больше по величине. Отметим тот факт, что при достижении определённых величин соотношений кремния и железа на интерфейсе  $Si/Fe$  могут наблюдаться структурные переходы от одной фазы силицида или твёрдого раствора к другим, что еще более усложняет задачу мониторинга таких процессов в масштабе реального времени.

## 2.1 Описание разработанного алгоритма для *in situ* контроля изменения параметров наноструктур

Для описания изменения эволюции оптических постоянных  $n$  и  $k$  слоёв удобно использовать величину градиента оптических постоянных по толщине  $G$  [26] (формула 2.1).

$$G = \lambda \left| \frac{dN}{dz} \right| . \quad (2.1)$$

Тогда, каким бы большим ни было значение  $G$ , всегда можно представить такое бесконечно малое  $dz$ , для которого изменение оптических постоянных будет таким малым, что для двух пар эллипсометрических углов  $(\psi_i$  и  $\Delta_i)$  и  $(\psi_{i+1}$  и  $\Delta_{i+1})$ , где  $i = 1, 2, 3 \dots n$ , можно сделать следующее упрощение: оптические постоянные или толщина оказываются для них неизменными. Таким образом, мы можем использовать для вычисления трёх неизвестных величин  $n$ ,  $k$ ,  $d$  соседние пары

эллипсометрических углов ( $\psi_i$  и  $\Delta_i$ ) и ( $\psi_{i+1}$  и  $\Delta_{i+1}$ ). Конечно, для реализации данного упрощения в целях мониторинга процессов роста требуется оборудование, позволяющее выполнять измерения эллипсометрических углов с высокой частотой. Отметим, что современное эллипсометрическое оборудование способно делать это с интервалом порядка одной миллисекунды [59], что оказывается достаточным для реализации алгоритма для *in situ* контроля физических параметров создаваемой структуры в условиях сверхвысокого вакуума в масштабе реального времени (далее – экспресс-методика).

Наиболее удобным способом для осуществления поставленных задач (решения обратной задачи эллипсометрии) оказывается использование численных методов решения нелинейных трансцендентных уравнений, поскольку данные методы относительно легко и быстро позволяют находить неизвестные корни уравнений, если выбранное приближённое значение лежит вблизи истинного значения корня. Таким образом, за основу экспресс-методики решения обратной задачи эллипсометрии в данной работе был взят итерационный численный метод Ньютона, расширенный на область комплексного переменного [63].

Если отношение коэффициентов отражения обозначить через  $g$ , то обратная задача эллипсометрии может рассматриваться как задача поиска таких значений  $n, k, d$ , для которых функция

$$f = g - tg \psi e^{i\Delta}, \quad (2.2)$$

обращается в нуль, где

$$g = \frac{R_p}{R_s}, \quad (2.3)$$

где  $R_p, R_s$  – расчётные значения комплексных коэффициентов отражения для многослойной структуры,  $N_a$  – показатель преломления среды,  $N_j, d_j$  – комплексный показатель преломления и толщина соответственно для  $j$ -го слоя,  $\varphi$  – угол падения излучения на структуру,  $\lambda$  – длина волны.

В уравнении (2.3) коэффициенты отражения для  $p$ - и  $s$ - компонент падающего излучения  $R_{p,s}$  могут быть найдены для любого количества слоёв из рекуррентного соотношения

$$R_{j+1} = \frac{r_{j+1}(1 - r_{j+1}R_j) + (R_j - r_{j+1})X_{j+1}}{1 - r_{j+1}R_j + r_{j+1}(R_j - r_{j+1})X_{j+1}}, \quad (2.4)$$

где

$$X_{j+1} = e^{-2i\delta_{j+1}}, \quad \delta_{j+1} = 2\pi \frac{d_{j+1}}{\lambda} \sqrt{N_{j+1}^2 - \sin^2 \varphi}. \quad (2.5)$$

В уравнении (2.4)  $r_{j+1}$  – коэффициент Френеля для  $j+1$ -го слоя, приведённый к внешней среде,  $X_{j+1}$  – экспоненциальная функция фазовой толщины для  $j+1$ -го слоя.

В методе Ньютона, если известно приближённое значение корня  $x_0$  функции  $f(x)$ , то более точное значение  $x_1$  определяется как

$$x_1 = x_0 - \frac{f(x_0)}{\left| \frac{df}{dx} \right|_{x=x_0}}. \quad (2.6)$$

Согласно чему в данном алгоритме более точное значение толщины плёнки железа

$$d_1 = d_0 - \frac{f(d_0)}{\left| \frac{df}{dd} \right|_{d=d_0}}, \quad (2.7)$$

где индекс при  $d$  – номер приближения.

Рассмотрим работу алгоритма на примере первых трёх циклов. В процессе роста плёнки измеряется массив эллипсометрических углов  $\psi$  и  $\Delta$ . В первом цикле из массива выбирается первая пара значений  $\psi_1$  и  $\Delta_1$ , для которой задаётся первое приближение определяемой величины, в данном случае это  $d$ . В зависимости от того, что осаждается, кремний или железо, задаются



известные в литературе значения оптических параметров этих материалов в качестве нулевых приближений [72, 73]. Затем производится расчёт отношений коэффициентов отражения для нулевого приближения. Задаётся условие окончания поиска корня:

$$|d_{k+1} - d_k| < \varepsilon \rightarrow d^{(*)} \approx d_{k+1}, \quad k = 0, 1, 2, 3 \dots n, \quad (2.8)$$

где  $d^{(*)}$  – корень уравнения 2.2. После этого выбирается корень, соответствующий минимальному значению модуля комплексной функции  $f$ .

Таким образом, для установленного значения толщины рассчитывается показатель преломления  $n$  и показатель поглощения  $k$ . Полученные корни  $n$  и  $k$  являются нулевым приближением при расчёте толщины  $d$  для второй пары экспериментальных значений  $\psi_2$  и  $\Delta_2$ . Далее, используя найденное значение  $d$ , вычисляем оптические постоянные  $n$  и  $k$  для третьей пары эллипсометрических углов  $\psi_3$  и  $\Delta_3$ . Расчёт продолжается по данной схеме до тех пор, пока не будут рассчитаны  $d$ ,  $n$ ,  $k$  для всего массива эллипсометрических измерений, полученных в результате эксперимента.

## 2.2 Апробация экспресс-методики на численных экспериментах

Для предварительной проверки разработанного алгоритма был проведён численный эксперимент, где был смоделирован рост плёнки с изменяющимися оптическими параметрами. Зависимости показателей преломления и поглощения от толщины модельной структуры в процессе её «роста» задавались в произвольной форме. Затем была решена прямая задача и рассчитаны зависимости эллипсометрических параметров  $\psi$  и  $\Delta$  от времени «роста». После этого с помощью разработанного алгоритма были восстановлены профили  $n$  и  $k$

(рисунок 2.2а и 2.2b соответственно) и зависимость толщины плёнки от времени «роста» (рисунок 2.3).

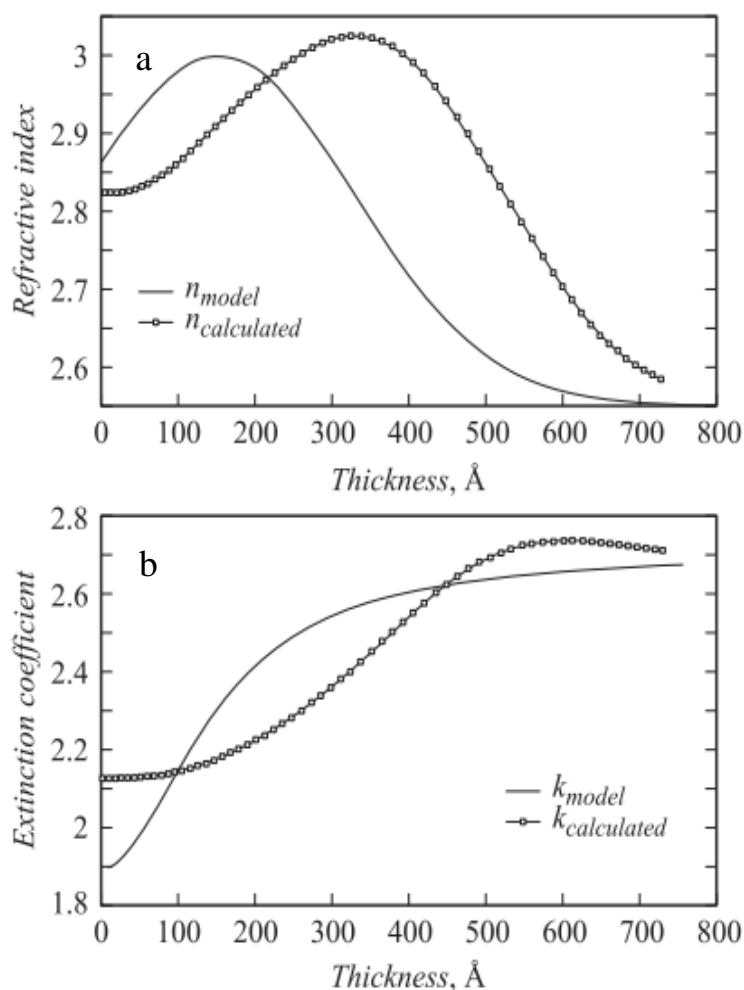


Рисунок 2.2 Модельные и восстановленные профили оптических постоянных «растущей» плёнки при численном эксперименте: (а) профиль  $n$ ; (b) профиль  $k$

После анализа полученных данных оказалось, что при использовании разработанного алгоритма ошибка определения толщины не превышает 5 %. Однако следует заметить, что восстановленные профили показателей преломления и поглощения только качественно отражают зависимость исходных профилей по толщине. В процессе формирования наноструктур системы  $Fe/Si$  на распределение оптических постоянных влияют структурные характеристики, дефектность растущих слоёв, наличие инородных включений и другие факторы.

Поэтому в процессе эллипсометрического контроля синтеза структур представляет ценность восстановление скорее не точного вида профиля, а качественного распределения оптических постоянных по толщине.

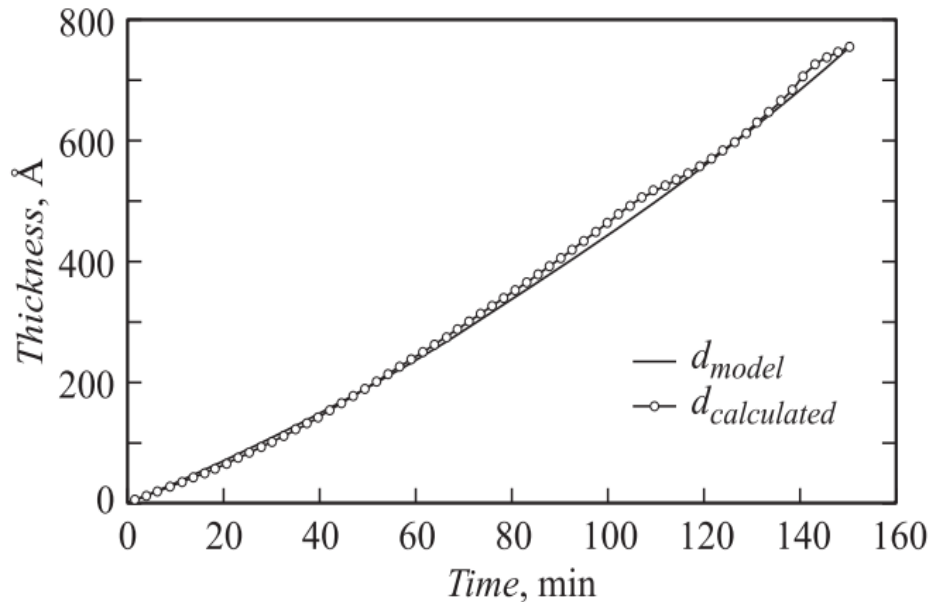


Рисунок 2.3 Исходная и восстановленная зависимость толщины модельной пленки от времени «роста»

Для более тщательного анализа работы алгоритма необходимо было провести численные эксперименты таким образом, чтобы выявить условия его применимости для вышеописанных случаев, а также показать зависимость получаемой в результате расчётов величины ошибки для профилей физических параметров системы (показателей преломления, поглощения и толщины плёнки) от величины градиента оптических постоянных по толщине (2.1).

Вид зависимостей  $n(t)$ ,  $k(t)$ ,  $d(t)$  был выбран с учётом априорных знаний о процессах синтеза наноструктур системы  $Fe/Si$ . Таким образом, зависимость толщины от времени следует выбирать такой, чтобы скорость роста плёнки была относительно постоянной в процессе роста и была близкой к обычно используемой скорости осаждения материала методом термического испарения в вакууме. Зависимости же  $n(t)$ ,  $k(t)$ , не должны иметь резких постоянно

чередующихся подъёмов или спадов, превышающих значения показателя преломления или поглощения более чем на 0.1 %.

С учётом вышесказанного для решения прямой задачи эллипсометрии использовались следующие модельные условия: средняя скорость осаждения материала составляла 0.25 нм/мин, время «напыления» было равно 168 мин, частота эллипсометрических измерений – 1 сек. Зависимость толщины от времени определялась функцией:

$$d = 0.02758 \times t + 14 \times 10^{-7} \times t^2 \quad (2.9)$$

Общая толщина, полученная при  $t = 168$  мин, равна 42 нм. Зависимость оптических постоянных от толщины определялась следующими функциями:

$$n(d) = 1.5 + 0.5 \times \sin^2\left(\frac{d}{140}\right) \times a \times d^2, \quad (2.10)$$

$$k(d) = 2 - 0.5 \times \left( \frac{b}{\exp\left(\frac{d}{140}\right)} \right). \quad (2.11)$$

где в качестве коэффициентов  $a$  и  $b$  принимались следующие значения: (см. таблицу 2.1).

Таким образом было получено десять профилей комплексного показателя преломления с соответствующими значениями среднего коэффициента градиента оптических постоянных по толщине  $G_{ave}$ :

$$G_{ave} = \frac{\sum_{i=1..n} \lambda |dN_i / dz_i|}{n}, \quad (2.12)$$

где  $z$  – толщина плёнки,  $\lambda$  – длина волны,  $n$  – общее количество точек кривой производной (рисунок 2.4b).

Таблица 2.1 Коэффициенты  $a$  и  $b$  и средний коэффициент градиента оптических постоянных по толщине (2.12)

Номер пары	$a$	$b$	$G_{ave}$
1	$14 \times 10^{-8}$	0.08	0.1611
2	$5 \times 10^{-7}$	0.02	0.524
3	$6 \times 10^{-7}$	0.2	0.995
4	$1 \times 10^{-6}$	0.9	2.1404
5	$1 \times 10^{-6}$	1	6.4715
6	$2 \times 10^{-6}$	1.2	9.3326
7	$7 \times 10^{-6}$	1.8	12.1768
8	$3 \times 10^{-6}$	2	13.7177
9	$7 \times 10^{-6}$	2.2	19.5113
10	$1 \times 10^{-5}$	2.5	25.1502

Для каждой полученной зависимости решалась прямая задача эллипсометрии в результате которой были получены соответствующие картины изменения эллипсометрических углов ( $\Psi$ ,  $\Delta$ ) для двух случаев. В первом случае использовалось приближение оптической модели растущей плёнки с комплексным показателем, меняющимся со временем по всей толщине (оптическая модель № 1), когда в любой момент времени  $t$  плёнка характеризуется определёнными значениями  $d$ ,  $n$  и  $k$ . При этом все эти значения изменяются с течением времени. В случае железокремниевых наноструктур это соответствовало бы образованию силицидов и структурным превращениям при осаждении железа на реконструированную поверхность кремниевых подложек  $Si(100)2 \times 1$  и  $Si(111)7 \times 7$ . Во втором случае использовалась оптическая модель, в которой окончательная структура представляет собой многослойную плёнку, где оптические постоянные меняются от одного значения для нижнего слоя до другого – для верхнего слоя согласно функциям (2.10, 2.11) (оптическая модель № 2). Комплексный показатель преломления подложки принимался равным

$N_o = 3.865 - 0.023i$ , показатель преломления окружающей среды –  $N_a = 1$ , угол падения излучения –  $\varphi = 70^\circ$ , длина волны излучения –  $\lambda = 632.8$  нм. На рисунке 2.4а и 2.5b, представлены теоретические зависимости эллипсометрических углов ( $\Psi$ ,  $\Delta$ ) для указанных случаев решения прямой задачи эллипсометрии и зависимость градиента оптических постоянных по толщине  $G_{ave} = 6.4715$ .

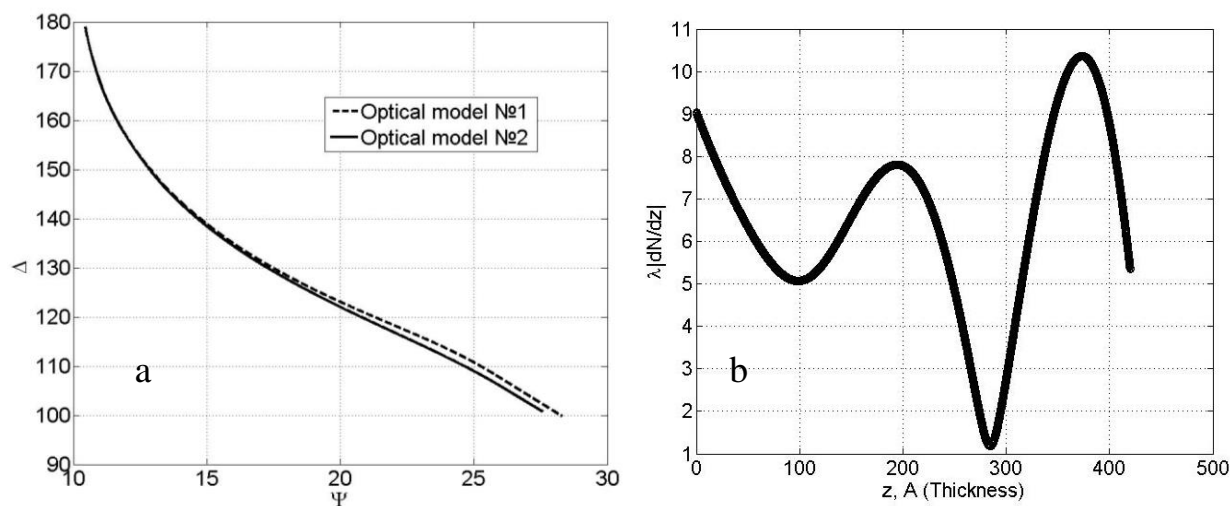


Рисунок 2.4 (а) теоретические эллипсометрические номограммы, полученные с использованием оптической модели № 1 (сплошная кривая) и оптической модели № 2 (пунктирная линия); (б) Общий вид зависимости параметра градиента оптических постоянных по толщине.

Среднее значение соответствует величине 6.4715

Для выявления устойчивости получаемых решений к значению нулевых приближений, устанавливаемых при началах расчёта, рассчитывались профили оптических постоянных и толщины для номограммы, указанной на рисунке 2.4а (оптическая модель № 2). Диапазон нулевых приближений для показателя преломления включает себя значения от 1.48 до 1.53 с шагом 0.01, для коэффициента поглощения – от 1.79 до 1.83 с шагом 0.01. Нулевое приближение для толщины составило 0.05 нм. Оказалось, что форма профилей оптических постоянных и толщины слабо зависит от вариативности нулевых приближений. Максимальная разница для полученных абсолютных значений физических параметров между крайним нижним и крайним верхним значениями нулевых приближений составляет 0.0760 для показателя преломления, 0.06 – для коэффициента поглощения, 28 – для толщины.

Поскольку для решения нелинейных уравнений используется метод Ньютона, который требует близких к истинным значениям нулевых приближений для достижения более точного решения [63], то метод оказывается чувствительным к устанавливаемым нулевым приближениям. Так как в рассматриваемом алгоритме каждое последующее решение  $(n_{j+1}, k_{j+1}, d_{j+1})$  системы уравнений для пары эллипсометрических параметров  $(\Psi_{j+1}, \Delta_{j+1})$  оказывается зависимым от решений для предыдущей пары  $(\Psi_j, \Delta_j)$ , ошибка вычисления неизвестных параметров будет накапливаться, что хорошо видно на примере расчётной зависимости толщины «растущей» плёнки от времени, приведённой на рисунке 2.5.

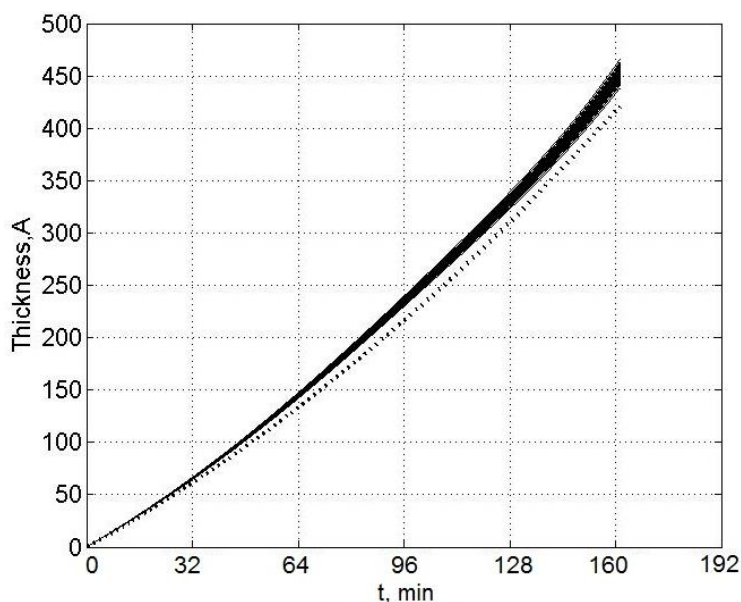


Рисунок 2.5 Модельная и восстановленная зависимость толщины «растущей» плёнки от времени при численном эксперименте для среднего градиента оптических постоянных 6.4715

Далее были произведены вычисления для всех профилей физических параметров, полученных для набора значений среднего коэффициента градиента оптических постоянных  $G_{ave}$ , указанного в таблице 2.1. В качестве нулевых приближений были взяты значения, близкие к истинным значениям неизвестных корней, не превышающие их более чем на 2 %. Для оценки эффективности работы метода в данном диапазоне параметра  $G_{ave}$  вычислялась функция ошибки для искомых величин: показателей преломления, поглощения и толщины плёнки:

$$\sigma = \frac{1}{M} \left\{ \sum (x_{true} - x_{calc})^2 \right\}^{1/2}, \quad (2.13)$$

где  $x_{true}$  – истинное значение искомого параметра,  $x_{calc}$  – полученный в результате расчётов параметр.

На рисунке 2.6 представлены результаты расчётов функции ошибки в зависимости от параметра  $G_{ave}$  для случаев, описываемых оптическими моделями № 1 и № 2. Из рисунка 2.6 видно, что, начиная со значений параметра  $G_{ave}$ , близких к нулю (оптическая модель №2), ошибка вычислений уменьшается, и для показателей преломления и поглощения достигает минимума при значении параметра  $G_{ave}$  равном 9.33, а затем резко возрастает с дальнейшим увеличением  $G_{ave}$  для оптических постоянных и монотонно увеличивается для параметра толщины. Для случая оптической модели № 1 ошибка вычислений имеет сходный характер поведения, но по абсолютному значению имеет бóльшие величины. Так, уже при максимальном рассматриваемом здесь значении величины  $G_{ave}$  равном 25.1502 разница между вычислениями для данных оптических моделей составляет 49.57 для параметра толщины, 0.22 – для показателя преломления и 0.0886 – для коэффициента поглощения. Отметим также, что после достижения параметром  $G_{ave}$  значения равного 12.76 функция ошибки по толщине резко возрастает с дальнейшим увеличением  $G_{ave}$ , что не идентично случаю оптической модели № 2.

Таким образом, применение обсуждаемого в данной работе метода для плёнок с изменяющимися оптическими постоянными во времени по всей толщине (оптическая модель № 1) становится крайне неэффективным в определении абсолютных значений искомым величин при значениях параметра  $G_{ave}$  больше 12.



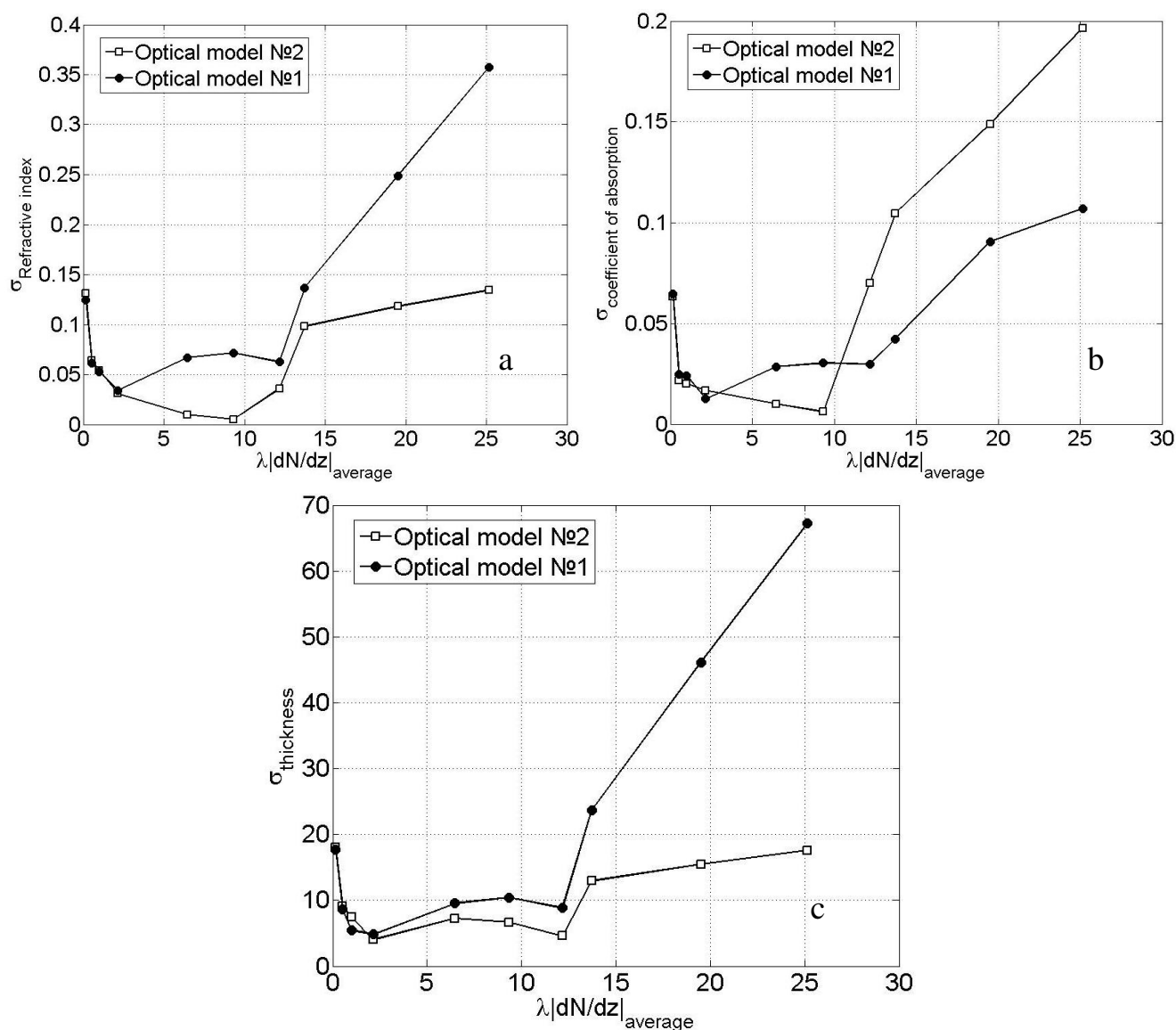


Рисунок 2.6 Зависимости функции ошибки  $\sigma$  от среднего коэффициента градиента оптических постоянных  $G_{\text{ave}}$  для (а) показателя преломления; (б) показателя поглощения; (с) толщины

Для случая роста плёнок, описываемого оптической моделью № 2, определение профилей изменения толщины оказывается приемлемым для использования данного алгоритма *in situ* в масштабе реального времени даже при значениях,  $G_{\text{ave}}$  близких к 25. Что касается показателей преломления и поглощения, то здесь приемлемая точность вычислений достигается при значениях параметра  $G_{\text{ave}}$  ниже 12. Область же значений градиента оптических постоянных, для которой наблюдается лучшая сходимость (ниже 0.01 в случае оптической модели № 2), лежит в пределах от 5 до 10 по параметру  $G_{\text{ave}}$ .

### 2.3 Программное обеспечение «SingleW» для анализа данных одноволновой эллипсометрии

Разработанная программа «SingleW» предназначена для обработки и анализа данных одноволновой кинетической эллипсометрии, получаемых в процессе синтеза слоистых наноструктур. Программа, используя определённый набор алгоритмов, включая описанный выше, а также предложенный в работе [65], позволяет выполнять расчёт толщины и комплексного показателя преломления синтезируемого материала. Использование принципа цикличности расчёта устраняет недостатки вычислительных алгоритмов и обеспечивает пользователю как возможность гибкой настройки работы алгоритмов, так и в конечном счёте приемлемую точность результатов вычислений. Исходный код программы написан на языке программирования MATLAB с использованием среды MATLAB GUI.

*Описание работы с программой.* Описание работы пользователя с данным программным обеспечением строится в соответствии с операциями, выполняемыми пользователем при обработке и интерпретации данных одноволновой эллипсометрии и представлении результатов вычислений.

*Предварительные расчёты и операции.* Для начала работы с программой следует выполнить загрузку массива данных. Операция загрузки данных выполняется посредством кнопки «*Load nomogram*» в поле «*Nomogram editing*» (рисунки 2.7, 2.10) или через панель меню во вкладке «*File*». Загрузка данных для отдельных слоёв может также выполняться с помощью кнопки «*Load EDL*» (рисунок 2.12) в поле «*Optical model*» главного окна программы. Нажатие «*Load EDL*» вызывает появление окна, показанного на рисунке 2.11, с таким количеством строк, которое зависит от количества слоёв в оптической системе, указанного предварительно во всплывающем меню «*Layer number*». Установка флажка «*SL*» указывает программе на факт существования поверхностного слоя. Данные должны быть представлены в текстовых форматах, например «*\*.txt*».

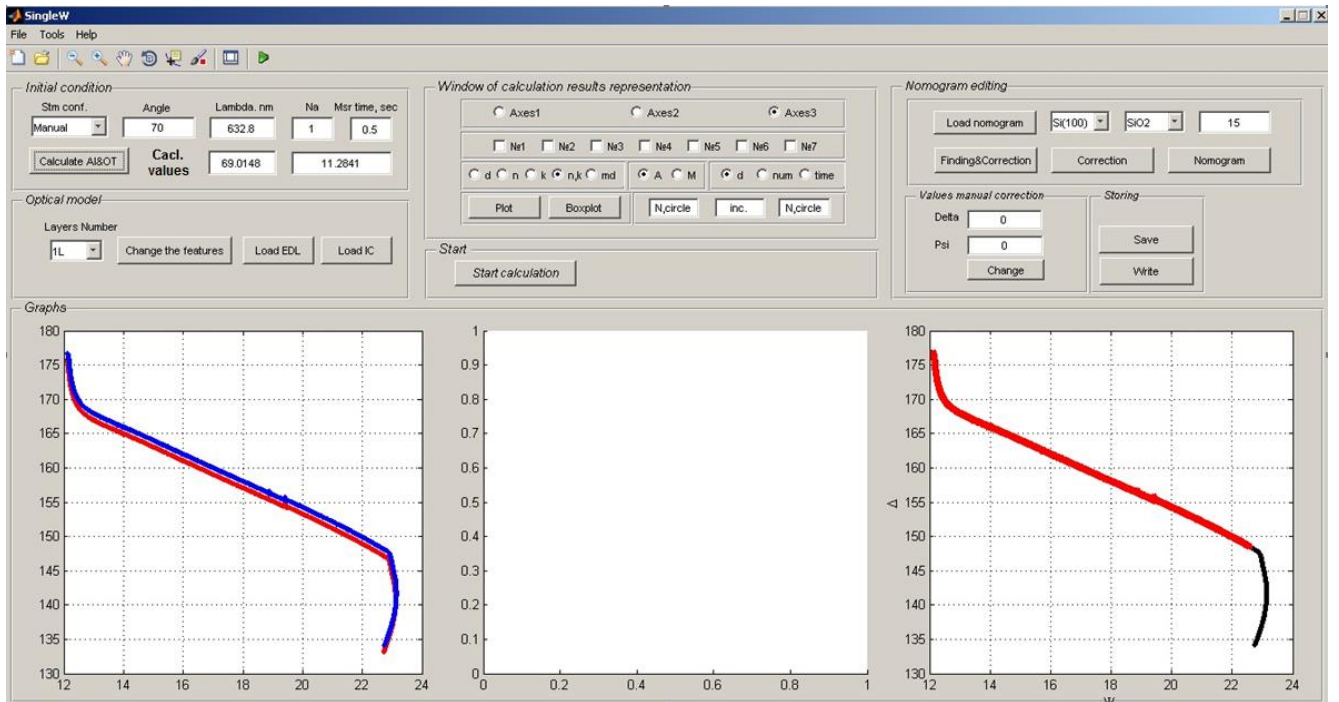


Рисунок 2.7 Общий вид главного окна программы

После загрузки данных пользователю необходимо выполнить следующие предварительные операции для подготовки имеющихся данных к стадии вычисления:

- редактирование номограммы посредством инструмента «brush»;
- определение начальных характеристик системы (длина волны излучения, используемый тип подложки и её оптические характеристики, наличие поверхностного слоя, его оптические параметры, показатель преломления окружающей среды);
- выполнение предварительных расчётов по определению толщины имеющегося поверхностного слоя и величины угла падения света;
- коррекция номограммы по заданным начальным условиям, также – в ручном режиме;
- запись и сохранение откорректированных и/или отредактированных данных.

Использование инструмента «brush» (рисунок 2.8, выделено красным цветом) позволяет устранить путём выделения и удаления (используется клавиша «Delete» на клавиатуре) нежелательные выбросы на эллипсометрической

номограмме, вызванные различными факторами, явно несвязанными с физико-химическими процессами на поверхности образца.



Рисунок 2.8 Панель инструментов для работы с графиками

Данный инструмент используется также для разделения данных, относящихся к росту различных слоёв. В случае структуры, используемой в данном описании, пользователю следует отделить данные, относящиеся к росту плёнки железа от данных, относящихся к росту плёнки кремния. На рисунке 2.7 в окне третьего графика проиллюстрирована операция работы с инструментом «*brush*». Выделенная красным цветом область соответствует эллипсометрии для первого слоя.

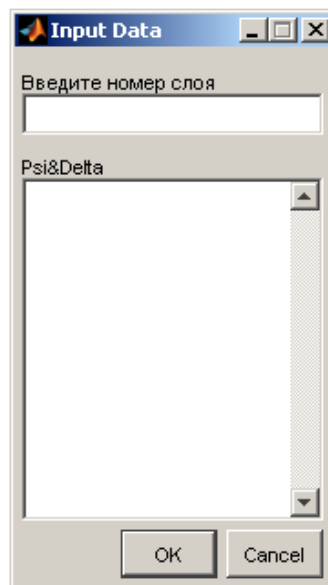


Рисунок 2.9 Окно записи и идентификации эллипсометрических данных для определённого слоя

Информация заносится в буфер обмена операционной системы через нажатие сочетания клавиш «*Ctrl+C*», далее посредством нажатия кнопки «*Write*» в поле «*Nomogram editing*» (рисунок 2.10) вызывается окно ввода данных для определённого слоя (рисунок 2.9), операция ввода выполняется нажатием сочетания клавиш «*Ctrl+V*» в поле «*Psi&Delta*», номер слоя задаётся в соответствующем поле данного окна. После выполнения процедуры по идентификации слоёв пользователь может сохранить отредактированные данные для дальнейшего использования с помощью кнопки «*Save*» (рисунок 2.10).

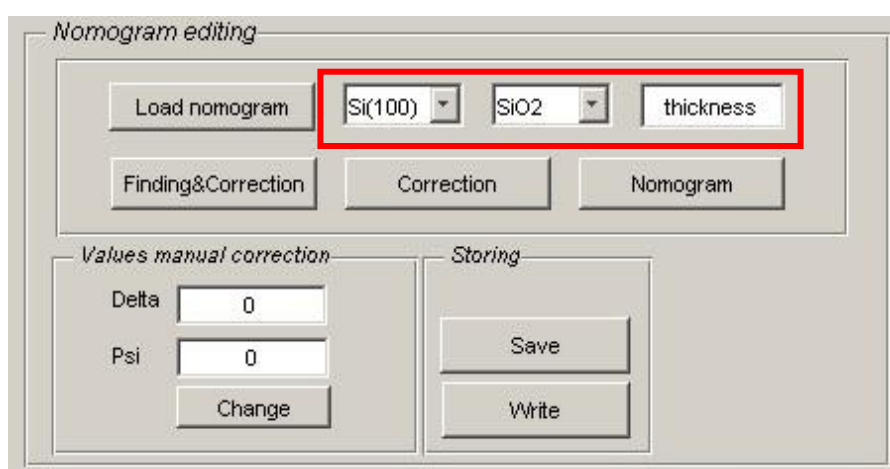


Рисунок 2.10 Поле программы, предназначенное для выполнения редактирования, графического построения, записи и сохранения данных эллипсометрии

Атрибуция начальных характеристик системы выполняется через постановку соответствующих значений в поле «*Initial condition*» (рисунок 2.12). Здесь же с помощью кнопки «*AI&OT*» можно вычислить угол падения света и толщину поверхностного слоя (описание вычислительных алгоритмов см. ниже), предварительно задав оптические характеристики имеющегося на поверхности подложки слоя. Результаты расчётов выводятся в соответствующих окнах «*Calc. Values*» – угол падения излучения и толщина соответственно.

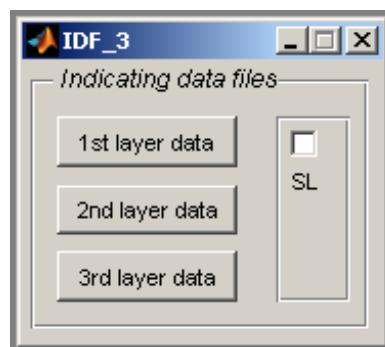


Рисунок 2.11 Окно загрузки эллипсометрических данных для определённого слоя

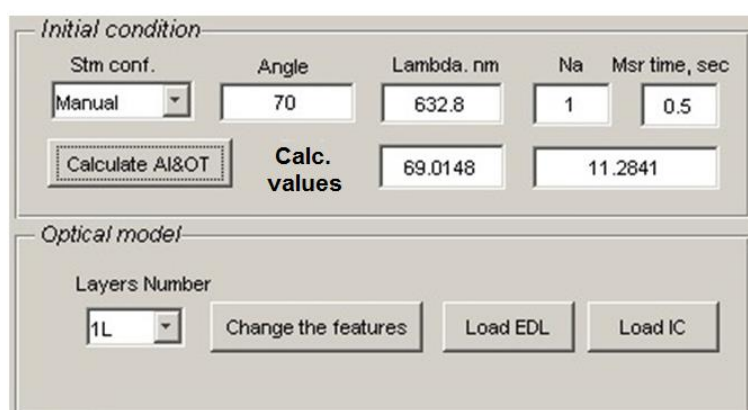


Рисунок 2.12 Окно определения начальных условий системы и окно вызова объектов для определения условий работы вычислительных алгоритмов

Контроль синтеза структуры осуществляется в режиме однозонных измерений эллипсометрических углов [59], что накладывает определённую погрешность на измеряемые величины, по этой причине известные характеристики оптической системы могут не соответствовать измерениям в однозонном режиме. Для устранения этих несоответствий и повышения точности расчёта используются предварительные расчёты, позволяющие производить корректировку результатов однозонных эллипсометрических измерений. Блок «*Nomogram editing*» содержит два варианта расчёта на выбор. При выборе «*Correction*» (рисунок 2.10) имеющийся массив эллипсометрических углов будет подвержен изменению в соответствии с выбранными параметрами системы: «Подложка», «Подслой» и «Толщина подслоя» (рисунок 2.10, выделено красным цветом). Выбор «*Finding&Correction*» предполагает осуществление следующих

расчётных процедур: расчёт величины угла падения светового потока и коррективки массива эллипсометрических углов в соответствии с заданными величинами «Подложка», «Подслой» и «Толщина подслоя». Результат выполнения этих процедур выводится после выполнения вычислительных операций в окне первого графика (рисунок 2.7), где кривая, обозначенная красным цветом, соответствует скорректированным значениям, а синяя, в свою очередь, – имевшимся данным до процедуры коррективки.

*Определение условий работы вычислительных алгоритмов.* По завершении работы с процедурами предварительных расчётов необходимо задать схему вычислительных алгоритмов. Посредством нажатия кнопки «*Change the features*» на экран выводится дополнительное окно (рисунок 2.13), в котором создаются схемы вычислений и определяются начальные приближения оптических характеристик растущих слоёв.

В данной программе используются три алгоритма. Выбор алгоритма для расчёта оптико-геометрических параметров синтезируемой плёнки производится во всплывающем окне «*Algorithm*».

Второй алгоритм выполняет расчёт как толщины, так и комплексного показателя преломления плёнки. Поскольку для расчёта в данном алгоритме применяется оптическая модель однородной изотропной растущей плёнки, не рекомендуется использование данного алгоритма на самых ранних этапах роста структуры, где возможны различного рода процессы зародышеобразования, значение оптических постоянных которых может сильно отличаться от постоянных объёмного материала. Данный факт оказывается критичным, так как алгоритм является чувствительным к выбору нулевых приближений, используемых для начала поиска корней уравнений численным методом Ньютона, а поскольку каждое найденное значение оптических постоянных для последующей пары эллипсометрических углов  $\Psi$  и  $\Delta$  зависит от величины оптических постоянных, найденных для предыдущей пары, то результаты вычислений конечной толщины плёнки и её оптических характеристик могут оказаться заведомо неверными. Поэтому для устранения влияния данного факта в

программе реализована возможность изменения стартовой точки расчёта. Выбор начальной точки расчёта определяется величиной, указываемой в полях «*Ndel*» (рисунок 2.13) для каждого растущего слоя.

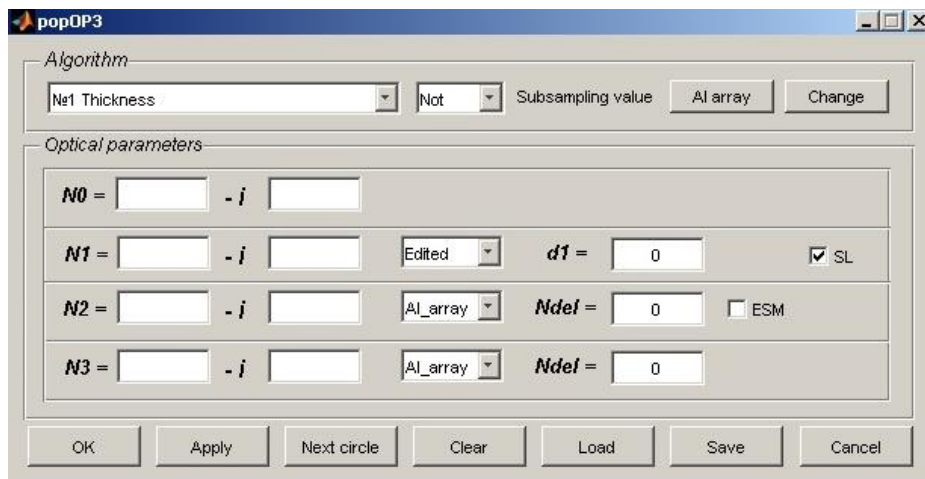


Рисунок 2.13 Окно создания вычислительных циклов

Первый алгоритм производит расчёт толщины на основе определённого комплексного показателя преломления, не изменяющегося в процессе роста. Данный тип алгоритма оказывается стабильным на начальных этапах роста и не требует изменения стартовой точки вычислений, что позволяет получать информацию об осаждении небольшого количества материала, с  $d_{eff}$  до 0.1 нм. Данный алгоритм не рекомендуется использовать при контроле роста плёнок с градиентом оптических постоянных по толщине, так как он может привести к недостоверным результатам. Для данного случая оказывается удобным использование второго типа алгоритма. Принципы работы третьего алгоритма подробно изложены в работе [65].

Таким образом, остановившись на одном из вариантов при выборе алгоритма, следует продолжить задавание вычислительного цикла, определяя оптическую систему в целом. Рассмотрим слоистую структуру, состоящую из подложки монокристаллического кремния, слоя диоксида кремния и двух осаждённых слоёв железа и кремния соответственно. Эту информацию следует указать в программе. Устанавливая флажок для статичного первого слоя, мы указываем, что расчёт изменения толщины для этого слоя не будет выполняться.



Здесь следует использовать рассчитанные ранее параметры для оксидного слоя, выбрав значение «*Edited*» во всплывающем окне, как показано на рисунке 2.13, или же задать все характеристики, соответствующие этой части оптической системы «подложка – поверхностный слой», вручную, посредством определённых опций.

Далее определяем величины начальных приближений оптических постоянных растущих слоёв в соответствующих всплывающих меню или задаём их вручную в поле для комплексного показателя преломления для каждого слоя. Указываем значения «*Ndel*», если это требуется. Здесь же мы можем задать для каждого слоя – использовать ли модель эффективной подложки в расчётах или нет, устанавливая или убирая флажок в поле «*ESM*». При выборе данной опции будет использоваться приближение модели эффективной подложки, где оптические параметры подложки не задаются, а вычисляются из среднего арифметического двадцати пяти первых измеренных до старта осаждения материала пар углов  $\Psi$  и  $\Delta$ .

Таким образом определяются условия для одного вычислительного цикла. С помощью кнопок, расположенных внизу окна (рисунок 2.13), можно ограничиться одним циклом вычислений (используя кнопки «ОК», «Apply») или продолжить создавать вычислительные циклы, изменяя те или иные параметры в оптической системе и в режимах работы алгоритмов.

Описанный выше способ создания вычислительных циклов предполагает, что для вычисления оптико-геометрических характеристик последующего слоя будут использованы рассчитанные в этом цикле характеристики слоя предыдущего.

Существует иная возможность создания вычислительных циклов, а именно, путём использования матрицы начальных параметров. Изображённое на рисунке 2.14 окно вызывается нажатием кнопки «*AI array*». Здесь пользователю предоставляется возможность создать набор начальных приближений оптических параметров для каждого слоя, путём указания начального, конечного параметров и величины шага значений. Имеется возможность также задавать диапазон

значений стартовой точки расчёта отдельно для каждого слоя, и набор начального приближения толщины для всех слоёв. В таком случае один вычислительный цикл будет содержать множество подциклов, количество которых равно произведению величин длин векторов начальных приближений. После завершения всех вычислительных подциклов для данного слоя находятся, в зависимости от выбора пользователя, величины медиан или мод результатов вычислений, (рисунок 2.14, выделено красным цветом). Данные величины в дальнейшем используются в расчётах для последующего слоя.

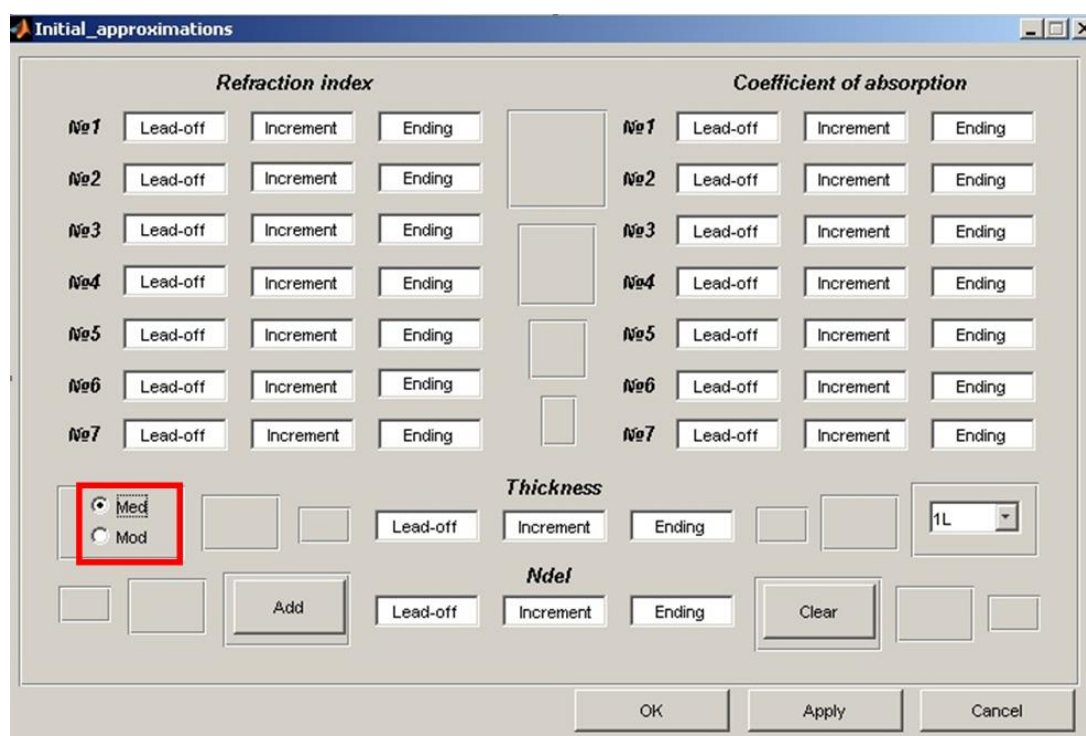


Рисунок 2.14 Окно создания матрицы начальных параметров оптической системы

Программа имеет опции сохранения и загрузки созданных пользователем циклов. Данные операции выполняются посредством кнопок «*Save*» и «*Load*» в нижней части окна (рисунок 2.13).

Такой подход к организации вычислений заострит внимание на влияние начальных параметров, используемых для старта работы алгоритмов, на результаты расчётов и, следовательно, выявлять наиболее точные профили изменения оптических постоянных и толщины растущей плёнки. Пользователю

открывается возможность строить свой индивидуальный подход к интерпретации данных одноволновой кинетической эллипсометрии для определённых плёночных структур, что, безусловно, важно как с фундаментальной точки зрения, так и с точки зрения прикладного использования данного программного продукта в индустрии микро- и наноэлектроники.

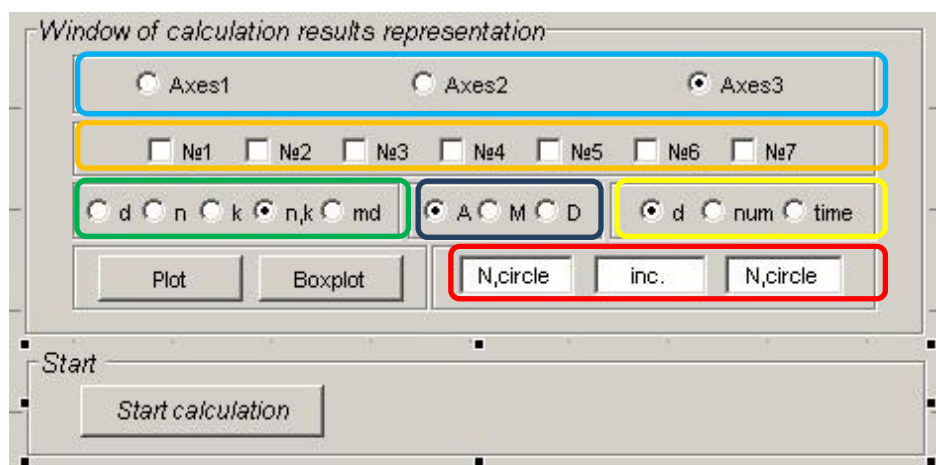


Рисунок 2.15 Блок представления результатов вычислений

*Вычисления и вывод результатов.* По умолчанию вывод результатов вычислений производится в виде графика, использующегося в описательной статистике, компактно изображающего одномерное распределение вероятностей «ящик с усами» (рисунок 2.16а) для конечных величин результатов расчёта каждого цикла/подцикла: параметра толщины, показателей преломления и поглощения. Такой вид диаграммы в удобной форме показывает медиану, нижний и верхний квартили, минимальное и максимальное значение выборки и выбросы. Пользователю также доступно изменение типа величины, представляемой в диаграммах. Так, для множества циклов, содержащих объединённые по какому-либо принципу подциклы, пользователю может быть выгодно построение «ящика с усами» из медианы или моды каждого цикла. Данная процедура выполняется путём использования трёх переключателей, выделенных синим цветом на рисунке 2.15, (А – соответствует случаю построения диаграмм по всем величинам,

М – построение диаграмм для медиан циклов, D – построение диаграмм для мод циклов) [63].

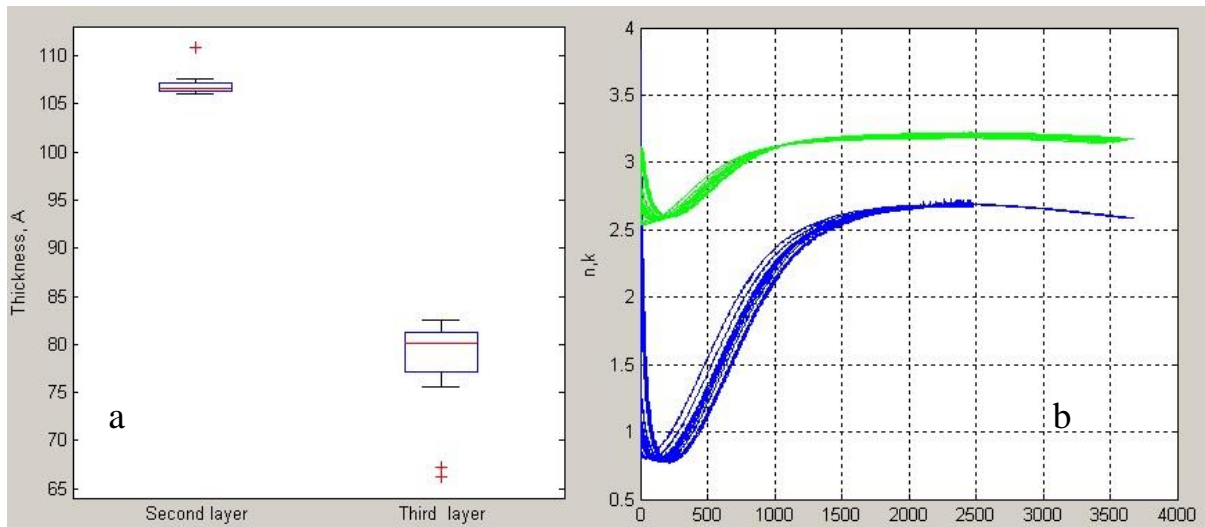


Рисунок 2.16 Диаграммы, представляющие (а) результаты расчётов по толщине; (б) графики профилей показателей преломления и поглощения, рассчитанных в различных циклах

Для построения данного типа диаграмм используется кнопка «*Boxplot*». Оси, на которых будет построен график, указываются в верхнем поле описываемого блока (голубой цвет). В программе реализована также возможность построения профилей толщины, показателей преломления и поглощения для каждого цикла/подцикла. Значения, выбираемые для построения по оси ординат, указываются с помощью переключателей, выделенных зелёным цветом на рисунке 2.15, значения же, откладываемые на ось абсцисс, определяются переключателями, которые выделены жёлтым цветом (рисунок 2.15). Порядковый номер циклов определяется в поле, выделенном красным цветом. Для построения данного типа графиков используется кнопка «*Plot*». Пример построения графиков приведён на рисунок 2.16b.

## Выводы

Во второй главе диссертационной работы были описаны следующие результаты исследования:

Разработан и реализован алгоритм, позволяющий проводить экспресс-контроль толщины и оптических постоянных структур *in situ* в масштабе реального времени.

Проведена апробация алгоритма на численных экспериментах. Показано, что для разработанного алгоритма ошибка определения толщины не превышает нескольких процентов. Однако восстановленные профили показателей преломления и поглощения только качественно отражают зависимость истинных профилей по толщине.

Определены зависимости функции ошибки  $\sigma$  от среднего коэффициента градиента оптических постоянных  $G_{ave}$  трёх неизвестных параметров плёнки: показателей преломления, поглощения и толщины. Показано, что область значений градиента оптических постоянных, для которой наблюдается наилучшая сходимость (ниже 0.01), лежит в пределах значений параметра  $G_{ave}$  от 5 до 10.

В среде MATLAB GUI разработано программное обеспечение «SingleW» [74], позволяющее проводить анализ и обработку данных одноволновой эллипсометрии.

Основные результаты исследования, описанные в настоящей главе, изложены в следующих публикациях [75, 80].

## Глава 3 Анализ данных лазерной эллипсометрии для наноструктур *Fe/SiO<sub>2</sub>/Si(100)*

### 3.1 Описание экспериментальной установки

Современное эллипсометрическое оборудование позволяет проводить измерения эллипсометрических углов  $\Psi$  и  $\Delta$  *in situ* с высокой частотой (до 0,1 сек.). Лазерный эллипсометр ЛЭФ-751М [59], установленный на камеру установки молекулярно-лучевой эпитаксии «Ангара» [76] модернизированной для напыления магнитных материалов [77], использовался для изучения оптико-геометрических параметров структур типа *Fe/SiO<sub>2</sub>/Si(100)*. Измерение эллипсометрических параметров на данном эллипсометре основано на фотометрической схеме. Подробное описание прибора и схемы измерений приводится в работах [59, 60]. Упрощённая схема ростовой камеры данной установки показана на рисунке 3.1.

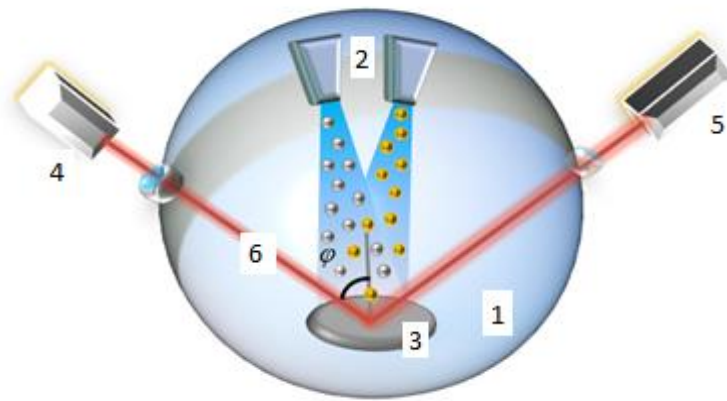


Рисунок 3.1. Упрощённая схема ростовой камеры установки молекулярно-лучевой эпитаксии «Ангара»: 1 – камера, 2 – испарители, 3 – подложка, 4 – плечо поляризатора эллипсометра, 5 – плечо анализатора, 6 – зондирующий луч HeNe лазера

Метод молекулярно-лучевой эпитаксии, основанный на испарении и конденсации в сверхвысоком вакууме [19], в настоящее время широко применяется для получения наноструктур на основе системы *Fe/Si*. Испарение

материалов, осаждаемых в сверхвысоком вакууме на подложку, закреплённую на манипуляторе с нагревательным устройством, осуществляется с помощью эффузионных ячеек. Эффузионная ячейка представляет собой цилиндрический стакан, выполненный из пиролитического нитрида бора или высокочистого графита. Поверх тигля располагаются нагревательная спираль из танталовой проволоки и тепловой экран, изготовленный обычно из танталовой фольги.

Эффузионные ячейки могут работать при температуре до 1400 °С и выдерживать кратковременный нагрев до 1600 °С. Для испарения тугоплавких материалов, которые используются в технологии изготовления тонких магнитных плёнок и многослойных структур, нагревание испаряемого материала осуществляется электронной бомбардировкой. Температура испаряемого вещества контролируется вольфрам-рениевой термопарой, прижатой к тиглю. Испаритель крепится на отдельном фланце, на котором имеются электрические выводы для питания нагревателя и термопары.

Контроль температуры подложек и испарителей осуществлялся в диссертационном исследовании с помощью системы управления нагревом «Технолог», разработанной в Институте физики полупроводников им. А.В. Ржанова.

### **3.2 Технология получения Fe/SiO<sub>2</sub>/Si(100) наноструктур. Результаты вычислений их оптико-геометрических параметров $d_{Fe}$ , $n_{Fe}$ , $k_{Fe}$**

Экспериментальная апробация экспресс-методики определения оптических параметров и толщины была выполнена на серии тонкоплёночных структур *Fe* на подложках монокристаллического кремния *SiO<sub>2</sub>/Si(100)* с различной толщиной естественного окисла диоксида кремния и железа.

Предварительно поверхность подложки была очищена путём химического травления и термических обработок. Опишем процедуру получения плёнок железа:

1. Очистка подложки от органических загрязнений:

- Кипячение в растворе  $H_2O$  (воды):  $H_2O_2$  (перекиси водорода):  $NH_4OH$  (аммиака) (в пропорциях 1:1:1) при температуре  $80\text{ }^\circ\text{C}$  – 2÷3 минуты. Промывка в дистиллированной воде;

## 2. Отжиг подложки:

- Разогрев и выдержка при температуре  $200\text{ }^\circ\text{C}$  в вакуумной камере ЭПС комплекса «Ангара». Нагрев проводился ступенчато таким образом, чтобы давление в технологической камере было не больше  $1 \cdot 10^{-6}$  Па. Общее время отжига составило 4 часа;
- Охлаждение до комнатной температуры и откачка системы до базового давления ( $6.5 \cdot 10^{-8}$  Па);

## 3. Получение плёнок железа:

- Плёнка  $Fe$  была изготовлена методом термического испарения в сверхвысоком вакууме при комнатной температуре. Была получена серия плёнок железа с различной скоростью осаждения материала и толщиной;
- Для каждого образца проводился рентгенофлуоресцентный анализ с целью определения эффективной толщины полученной плёнки  $Fe$ . Для подтверждения данных, полученных методом РСФА [78], проводились также электронно-микроскопические исследования [19].

После роста плёнок железа и получения данных *in situ* одноволновой эллипсометрии был проведён расчёт профилей оптических постоянных и толщины плёнки. Расчёт проводился с использованием оптической модели двух слоёв на полубесконечной подложке, где первым слоем является диоксид кремния  $SiO_2$ , толщина которого рассчитывалась по эллипсометрическим данным, полученным до начала напыления, с использованием известных из литературы данных для диоксида кремния  $n_{SiO_2}=1.457$ ,  $k_{SiO_2}=0$  [79]. Второй слой – формируемая плёнка железа, для которой велся расчет параметров  $d_{Fe}$ ,  $n_{Fe}$ ,  $k_{Fe}$ . Показатели преломления и поглощения подложки кремния  $Si(100)$  составляли соответственно  $n_{Si} = 3.865$  и  $k_{Si}=0.023$  [72].

Результаты расчёта по предложенной методике для одного из образцов  $Fe/SiO_2/Si(100)$  (Образец № 11) представлены на рисунке 3.2. Вычисленное



значение толщины плёнки  $Fe$  составляет 49 нм, что хорошо согласуется с данными РСФА ( $d_{Fe} = 49,2$  нм). Расчётные величины оптических констант  $n_{Fe}=2.82$ ,  $k_{Fe}=2.86$  для сформированной плёнки  $Fe$  отличаются не более чем на 6 % от показателей преломления и поглощения для объёмного  $Fe$ , полученных другими авторами [73].

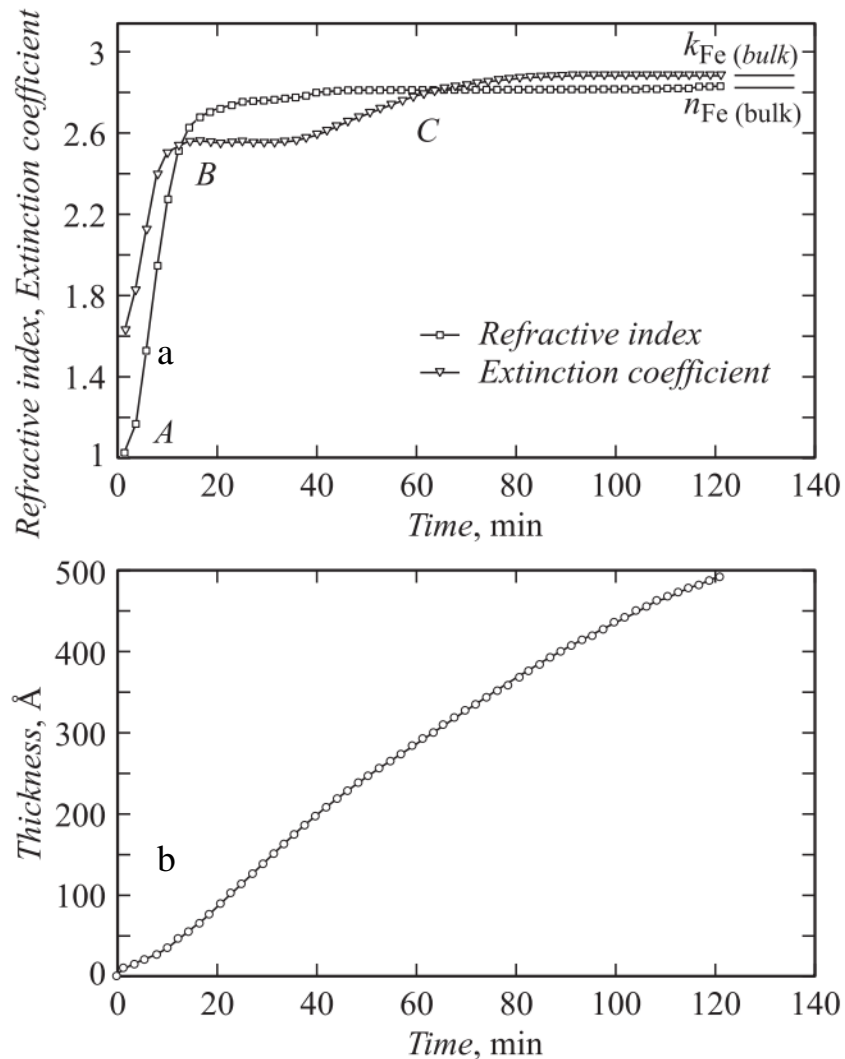


Рисунок 3.2 Контроль изменения (а) показателей преломления  $n$  и поглощения  $k$ ; и (б) толщины  $d$  в процессе роста плёнки  $Fe$

График изменения оптических постоянных (рисунок 3.2а) условно можно разделить на три характерные области. На участке  $AB$  можно наблюдать резкое возрастание оптических показателей пленки  $Fe$ . В данном случае мы имеем дело с островковым ростом поликристаллического железа, когда зондирующий пучок, отражаясь от поверхности в данной области, несёт в себе информацию об

отражении как от образованных осаждаемым веществом островков, так и от поверхности самой подложки. Поэтому следует иметь в виду, что на участке *AB* определённые таким способом толщина и оптические постоянные являются некоторыми эффективными показателями [55]. Это продолжается до момента образования однородного слоя железа. Таким образом, точка *B* (толщина *Fe* ~ 5 нм) может соответствовать образованию однородного слоя железа [80].

Участок *BC* соответствует росту однородной плёнки железа, причём влияние подложки *SiO<sub>2</sub>/Si(100)* на определяемое значение показателя преломления и поглощения структуры существенно. В точке *C* (толщина *Fe* ~ 37 нм) данное влияние снижается в связи с большим поглощением в железе, и показатели преломления и поглощения выходят на значение объёмного *Fe*, не изменяющееся в процессе дальнейшего роста.

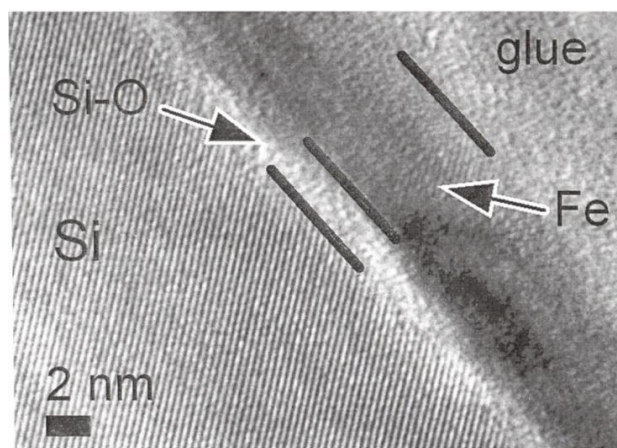


Рисунок 3.3 Электронно-микроскопическое изображение поперечного среза образца № 7

Результаты расчётов толщины плёнок железа в сравнении с результатами, полученными рентгеноспектральным флуоресцентным анализом сведены в таблицу 3.1. Анализ полученных данных позволяет говорить о том, что с учётом погрешностей измерений методами РСФА и эллипсометрии значения толщин *Fe* совпадают. На рисунке 3.3 приводится изображение поперечного среза образца *Fe/SiO<sub>2</sub>/Si(100)* (Образец № 7). Толщина аморфного слоя *SiO<sub>2</sub>* составила 1.5 нм,

слоя  $Fe$  – 5 нм, что в пределах ошибки измерений метода также совпадает с данными РСФА (см. таблицу 3.1).

Таблица 3.1 Сравнение расчётных толщин с данными рентгеноспектрального флуоресцентного анализа и просвечивающей электронной микроскопии

№ Образца	ПЭМ $d$ , нм	РСФА $d$ , нм	Эллипсометрия $d$ , нм	№ Образца	ПЭМ $d$ , нм	РСФА $d$ , нм	Эллипсометрия $d$ , нм
1	-	24.2	23.6	2	-	7.2	7.6
3	-	5.4	4	4	-	12.4	12.3
5	-	8.2	9.25	6	-	12.06	13.7
7	5	5	5.72	8	-	15.4	15.8
9	-	14.6	12.1	10	-	11.7	9.6
11	-	49.2	49.5	12	-	141.7	15.2
13	-	6.5	6.05	14	-	16.7	18.0
15	-	5.55	5.17	16	-	13.0	15.8
17	-	5.4	5.1	18	-	84.6	77.2
19	-	11.3	12.1	20	-	2.2	2.2
21	-	4.8	4.86	22	-	8.4	7.3
23	-	8.5	8.0	24	-	13.0	13.8
25	-	16.7	18.0	26	-	9.85	10.9
27	-	8.3	7.8	28	-	8.8	9.7
29	-	10	9.94	30	-	13	13.8
31	-	9.85	10.9	32	-	14.7	13.9
33	-	11.4	12.3	34	-	12.9	13.4
35	-	8	8.03	36	-	12.2	10.9
37	-	11.5	10.65	38	-	10.5	10

Погрешность определения толщин плёнок методом РСФА такова, что для плёнки толщиной 100 нм неопределённость составляет  $\pm 1$  нм (1 % от номинальной толщины), при этом для плёнки толщиной 2 нм, эта неопределённость также составляет  $\pm 1$  нм (что уже 50 % от номинальной толщины).

Был проведён анализ распределения погрешности расчёта окончательной толщины синтезированных плёнок *Fe* с помощью экспресс-методики относительно данных рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. (рисунок 3.4):

$$\delta_d = \left| \frac{d_{XRF} - d_{Calc.}}{d_{XRF}} \right| \cdot 100\% . \quad (3.1)$$

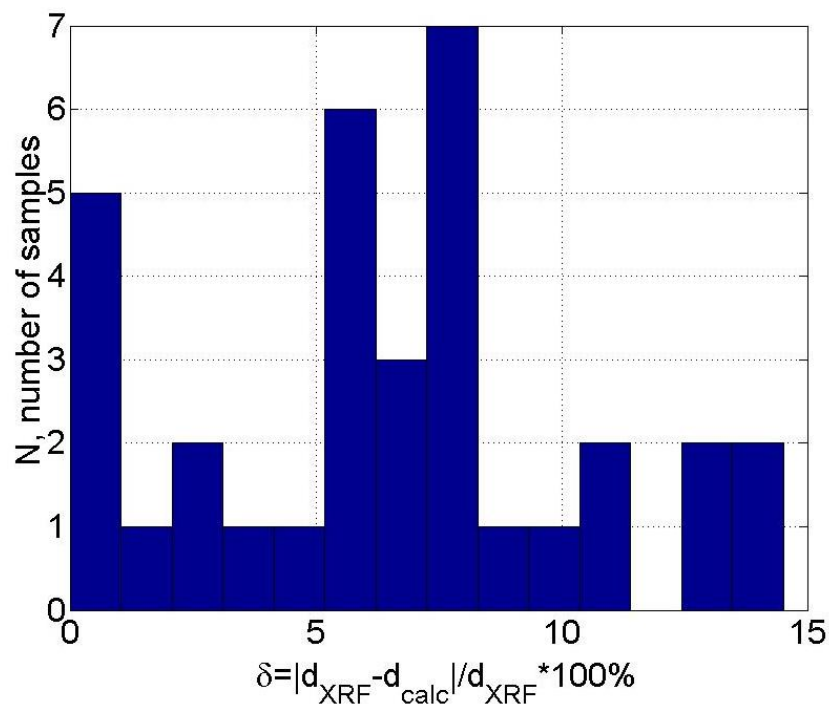


Рисунок 3.4 Диаграмма распределения относительной погрешности измерения толщины синтезированных плёнок *Fe*

Из диаграммы видно, что при одновременном определении трёх неизвестных параметров плёнки  $d_{Fe}$ ,  $n_{Fe}$ ,  $k_{Fe}$  при *in situ* контроле в масштабе реального времени методом одноволновой эллипсометрии средняя величина  $\delta_d$ ,

рассчитанная как среднее арифметическое значений  $\delta$  из рисунка 3.4, не превышает значения 6.5 %, что сравнимо с погрешностями других экспериментальных методик. Большое различие между истинными значениями оптических постоянных растущей плёнки на начальных этапах роста и нулевыми приближениями, использованными для старта расчёта, может приводить к достаточно серьёзной ошибке в определении искомым параметров. Поскольку работа вычислительного алгоритма такова, что для расчёта неизвестных параметров для последующей пары эллипсометрических углов  $\Psi$  и  $\Delta$  используются параметры, рассчитанные для предыдущей пары.

На рисунке 3.5 приводятся вычисленные окончательные показатели преломления и поглощения всех полученных плёнок *Fe*. Из рисунка видно, что показатели преломления и поглощения плёнки оказываются характерными для металлических плёнок и близкими к величинам, известным для тонких плёнок железа [73]. Для показателя преломления разница с известной в литературе величиной в среднем не превышает 8 %, для коэффициента экстинкции – 1 %.

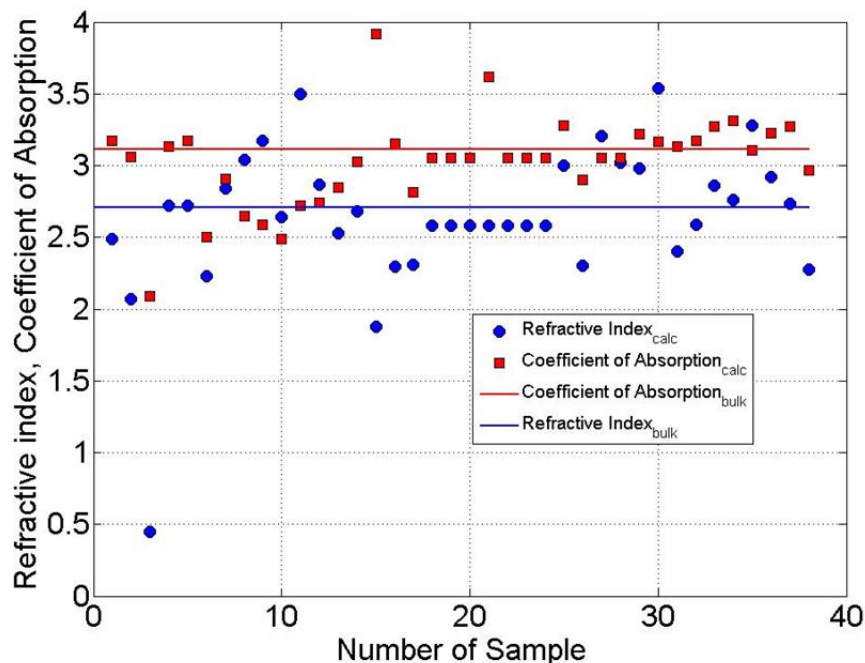


Рисунок 3.5 Вычисленные окончательные показатели преломления и поглощения полученных плёнок *Fe* для каждого образца

## Выводы

В третьей главе представлены результаты экспериментальной апробации методики определения толщины и оптических параметров на серии образцов  $Fe/SiO_2/Si(100)$ . Построена диаграмма распределения относительной погрешности рассчитываемой конечной толщины синтезируемых плёнок железа. Анализ погрешности результатов расчёта в сравнении с данными, полученными методами РСФА анализа и просвечивающей электронной микроскопии, показал, что среднее значение относительной погрешности не превышает 6.5 %.

Впервые получены зависимости изменения показателей поглощения и преломления от времени осаждения материала для плёнок железа. Сделано предположение, что осаждение железа на аморфную поверхность диоксида кремния приводит к формированию островковой плёнки на начальных этапах роста и при достижении эффективной толщины плёнки 5 нм происходит образование сплошного слоя железа.

Показано, что рассчитанные оптические параметры для более чем тридцати образцов оказываются близкими к известным в литературе значениям на длине волны 632.8 нм  $n_{Fe} = 2.88$ ,  $k_{Fe} = 3.05$ , средние значения вычисленных параметров не отличаются более чем на 8 % для показателя преломления и на 1% для показателя поглощения.

Основные результаты исследования, представленного в данной главе, изложены в следующих публикациях [75, 80–82].

## Глава 4 Анализ данных лазерной эллипсометрии для многослойной структуры $(Fe/Si)_3/SiO_2/Si(100)$

### 4.1 Получение многослойной структуры $(Fe/Si)_3/SiO_2/Si(100)$ . Характеризация её структурных свойств

Для изучения морфологии и состава на интерфейсах  $Fe/Si$  и  $Si/Fe$  в многослойных структурах железо/кремний [8, 43] была получена структура, схема которой приведена на рисунке 4.1. Для проведения дополнительных исследований методом конверсионной мёссбауэровской спектроскопии в структуру был введён слой изотопа железа  $Fe^{57}$ . Напыление многослойной структуры системы  $(Fe/Si)_3/SiO_2/Si(100)$  производилось методом термического испарения в сверхвысоком вакууме на основании результатов предварительных экспериментов по синтезу однослойных плёнок железа, описанных в третьей главе данной работы.

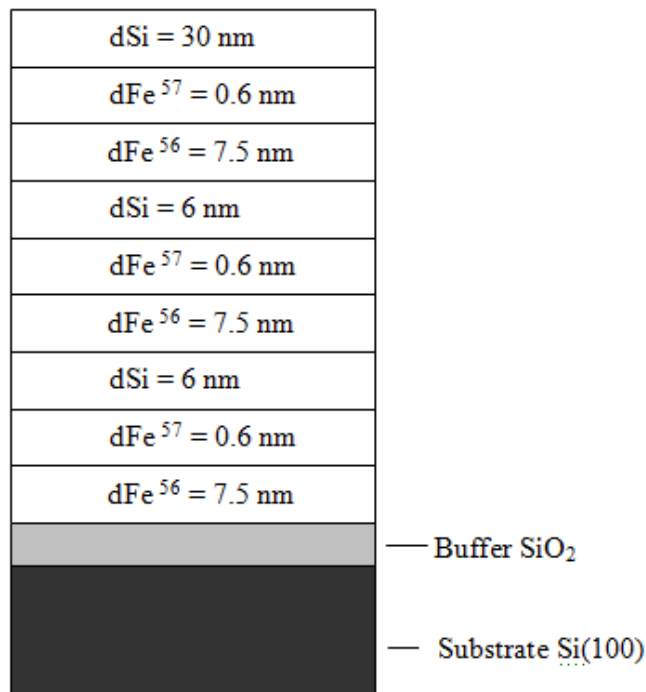


Рисунок 4.1 Схематичное представление многослойной структуры  $(Fe/Si)_3/SiO_2/Si(100)$

На рисунке 4.2 представлен общий вид экспериментальной эллипсометрической номограммы, характеризующей синтез многослойной структуры  $(Fe/Si)_3/SiO_2/Si(100)$ . Эллипсометрические измерения проводились с помощью лазерного эллипсометра ЛЭФ-751М [59].

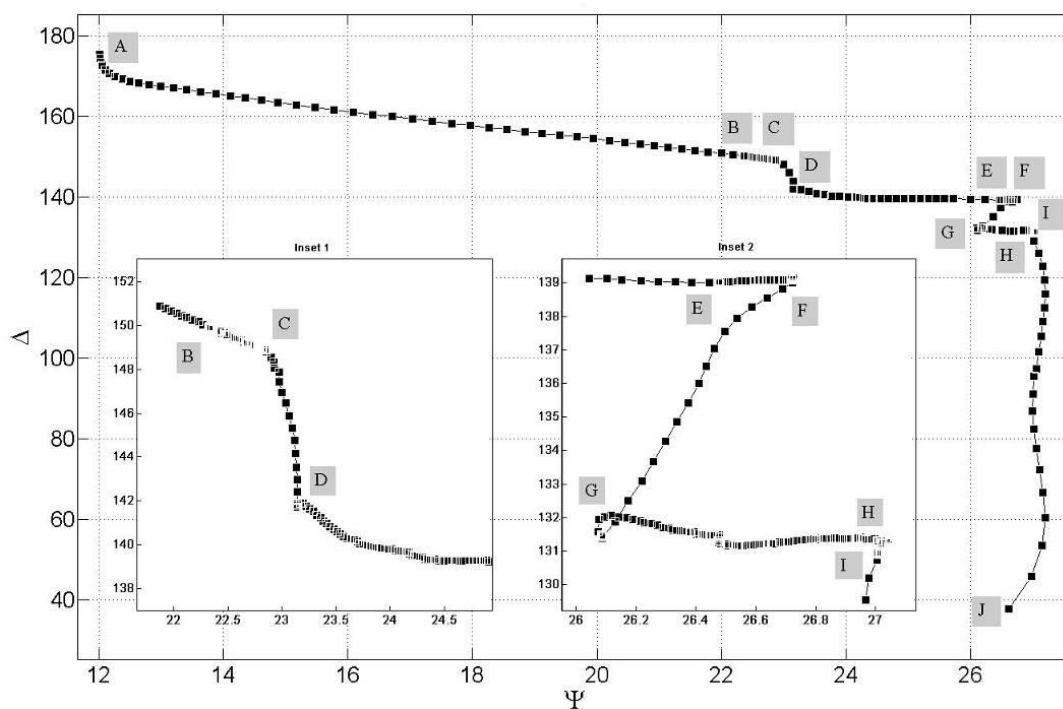


Рисунок 4.2 Общий вид экспериментальной эллипсометрической номограммы, характеризующей синтез многослойных структур. Вставка 1 представляет собой увеличенный вид участка BCD общей эллипсометрической номограммы, вставка 2 – EFGHI части

После выгрузки полученного образца проводились исследования методом просвечивающей электронной микроскопии. На рисунке 4.3 представлено электронно-микроскопическое изображение поперечного среза многослойной структуры  $(Fe/Si)_3/SiO_2/Si(100)$ .



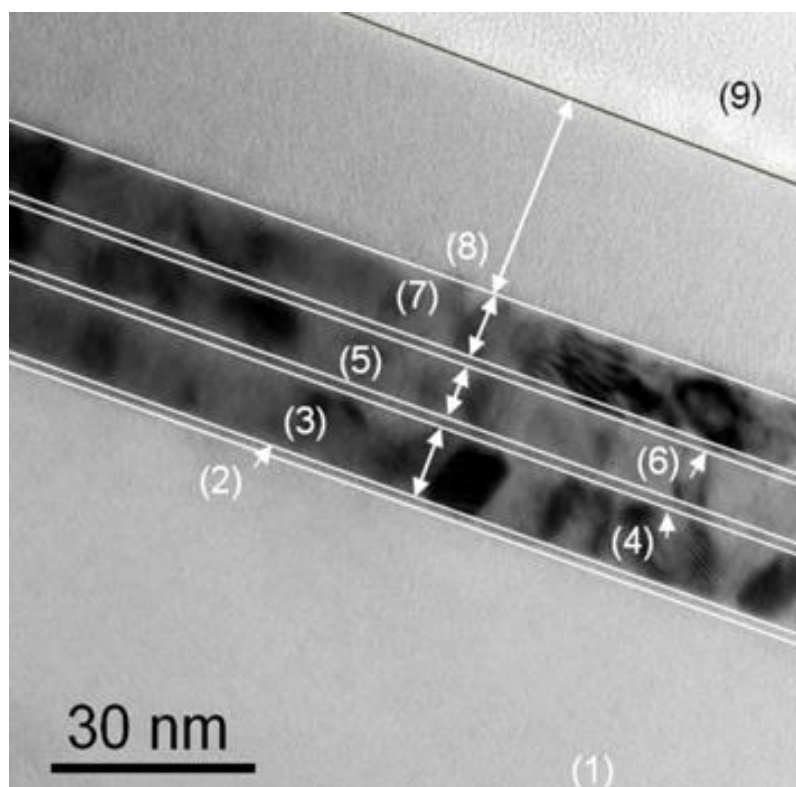


Рисунок 4.3 Электронно-микроскопическое изображение поперечного среза многослойной структуры  $(Fe/Si)_3/SiO_2/Si(100)$

Анализ поперечного среза образца даёт следующие результаты толщины слоёв синтезированной структуры:

Таблица 4.1 Результаты анализа поперечного среза образца методом просвечивающей электронной микроскопии

№ слоя	Наименование	Толщина, нм
1	Подложка Si	-
2	$SiO_2$	1.5
3	$Fe$	10.4
4	$Si$	1.7
5	$Fe$	7.5
6	$Si$	1.7
7	$Fe$	8.3
8	$Si$ защитный слой	30
9	Клей	-

Таким образом, общая толщина многослойной  $(Fe/Si)_3$  плёнки (слоёв: со 2 по 7) равна 31.1 нм. Толщина слоёв  $Fe$  (3, 5 и 7) равна 26.2 нм.

Для определения значения общей толщины нанесённого железа, производился также рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. По данным РСФА анализа общая толщина плёнок железа составила 23.4 нм.

Для расчёта оптико-геометрических параметров многослойной структуры  $(Fe/Si)_3/SiO_2/Si(100)$  были использованы эллипсометрические данные, представленные на рисунке 4.2. На номограмме указателями отмечены начало и конец синтеза каждого слоя. Анализ полученных экспериментальных данных проводился путём решения обратной задачи эллипсометрии в программе «SingleW», описанной во второй главе данной работы.

Чтобы оценить толщину оксидного слоя по данным одноволновой эллипсометрии была применена однослойная модель изотропной плёнки с идеальными границами раздела. В вычислениях использовались известные из литературы данные о комплексном показателе преломления для  $SiO_2$  ( $n = 1.457$ ) [79], оптические постоянные кремниевой подложки ориентации (100)  $n = 3.872$ ,  $k = 0.016$  [72]. В результате расчёта мы получаем толщину 1.6 нм при угле падения излучения  $\varphi = 69.08^\circ$ . Данные по толщине оксида кремния хорошо согласуются со значением толщины, полученной ПЭМ ( $d_{SiO_2} = 1.5$  нм).

Для расчёта изменения показателей преломления и поглощения синтезируемых плёнок формировалась семислойная модель, где каждый слой представляет собой изотропную однородную плёнку с идеальными границами раздела. Найденные значения оптико-геометрических характеристик каждого предыдущего слоя используются для расчёта характеристик последующего. Принимая во внимание специфику работы используемого программой алгоритма, а также численного метода, применяемого для расчёта, мы использовали набор нулевых приближений для старта вычислительных процедур:  $N_{Fe} = (2.5 - 2.9) - (2.9 - 3.2)i$  для железа [73] и  $N_{Si} = (3.4 - 3.8) - (0.4 - 0.9)i$  для аморфного кремния [72].

При расчёте для каждого последующего слоя использовались значения медиан толщины и комплексного показателя преломления, рассчитанных для предыдущего слоя. Таким образом, были получены следующие значения:

- $d_{\text{Fe}3} = 10.7$  нм;
- $d_{\text{Si}4} = 3.6$  нм;
- $d_{\text{Fe}5} = 7.3$  нм;
- $d_{\text{Si}6} = 3.1$  нм;
- $d_{\text{Fe}7} = 5.2$  нм;
- $d_{\text{Si}8}$  защитный слой = 32.4 нм.

Общая толщина *Fe/Si* плёнки (слоёв: со 2 по 7) составила 29.9 нм. Общая толщина слоёв *Fe* (3, 5 и 7) составила 23.2 нм.

Как видно, полученные результаты расчётов толщины хорошо согласуются с данными по толщине для двух слоёв железа – первого и второго (таблица 4.2), а также для толщины защитного слоя кремния, полученными в результате обработки изображения ПЭМ (рисунок 4.2). Однако они имеют плохую согласованность со значением толщины третьего слоя железа и двух кремниевых прослоек.

Таблица 4.2 Сравнение значений толщины слоёв структуры  $(\text{Fe/Si})_3/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ , полученных методом эллипсометрии и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)

Слой	Толщина по ПЭМ, нм	Толщина по эллипсометрии, нм
2 – $\text{SiO}_2$	1.5	1.6
3 – $\text{Fe}$	10.4	10.7
4 – $\text{Si}$	1.7	3.2
5 – $\text{Fe}$	7.5	7.3
6 – $\text{Si}$	1.7	2.8
7 – $\text{Fe}$	8.3	5.2
8 – $\text{Si}$	30	32.4

К разнице результатов по определению толщин кремниевых прослоек могла привести большая погрешность определения толщины по данным

просвечивающей микроскопии, так как кремний достаточно активно участвует в процессах силицидообразования на границах раздела железа и кремния. Так, в работе [83] показано, что интерфейс на границе *Si*-на-*Fe* составляет порядка 1.3 нм, а на границе *Fe*-на-*Si* – 0.7 нм, т.е. часть кремния может уходить на формирование фаз силицида, тем самым сокращая объём чистого кремния.

На рисунке 4.4 приводится изображение ПЭМ поперечного среза в меньшем увеличении. Хорошо видна неравномерность покрытий по толщине: толщина третьего слоя может быть, как меньше, так и больше толщины второго слоя железа.

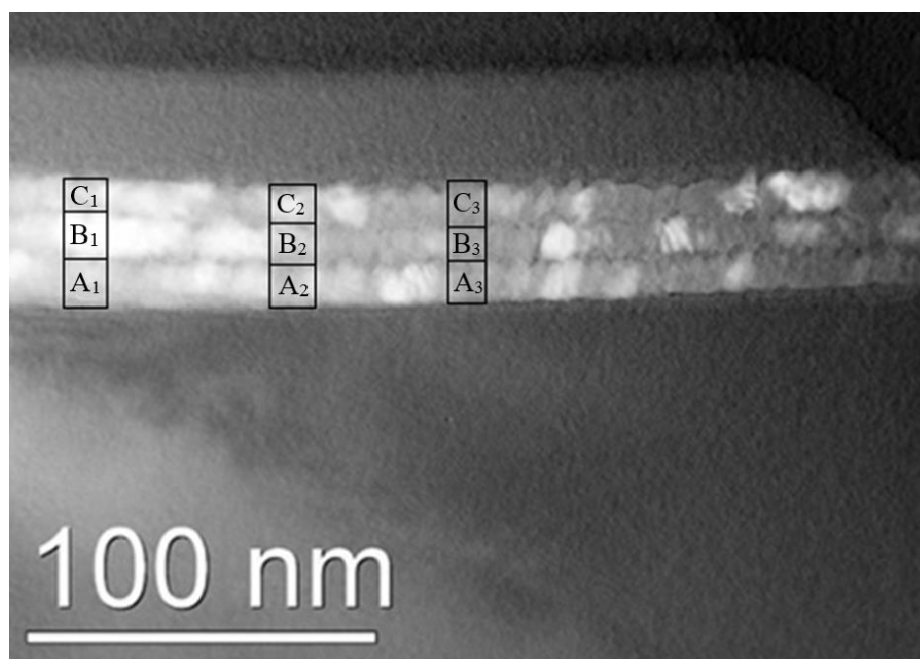


Рисунок 4.4 Электронно-микроскопическое изображение поперечного среза образца в инвертированном цвете. Меньший масштаб. Буквами  $A_{1,2,3}$ ,  $B_{1,2,3}$ ,  $C_{1,2,3}$  обозначены толщины слоёв *Fe* в различных положениях

В таблице 4.3 приведены значения толщин плёнок железа в трёх различных положениях. Их толщина оценивалась без учёта кремниевых слоёв.

Таблица 4.3 Сравнение значений толщины слоёв железа структуры  $(Fe/Si)_3/SiO_2/Si(100)$ , извлечённых из анализа изображения, полученного методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рисунок 4.4)

	1	2	3
A	13.9 нм	12.0 нм	12.0 нм
B	13.2 нм	11.4 нм	9.1 нм
C	9.1 нм	10.9 нм	13.2 нм

Хорошо видно, что толщина плёнок железа неоднородна по длине поперечного среза. Таким образом, для более качественного сравнения результатов ПЭМ и эллипсометрических вычислений необходимо брать среднее значение толщины плёнок, полученных с площади около 3 мм<sup>2</sup>, что является затруднительным.

Рассмотрим результаты вычислений для конечных значений показателей преломления и поглощения сформированных плёнок. Как видно из диаграмм (рисунки 4.5 и 4.6), полученные конечные значения для оптических постоянных ( $\lambda = 632.8$  nm) плёнок железа ( $n_{Fe1} = 2.78$ ,  $n_{Fe2} = 2.87$ ,  $n_{Fe3} = 2.79$ ,  $k_{Fe1} = 3.18$ ,  $k_{Fe2} = 3.48$ ,  $k_{Fe3} = 3.18$ ) очень близки к известным в литературе данным ( $n_{Fe} = 2.90$ ,  $k_{Fe} = 3.07$ ) [73] и незначительно отличаются друг от друга.

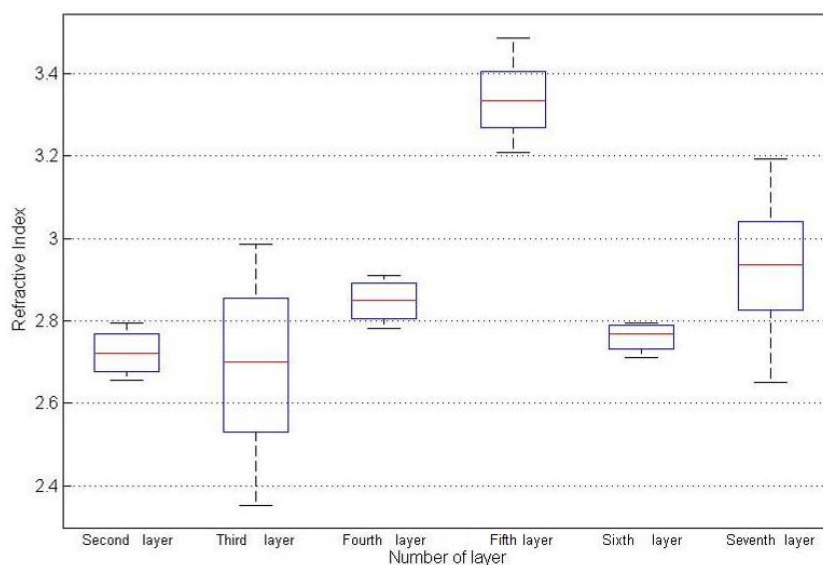


Рисунок 4.5 Диаграммы, представляющие результаты расчётов для конечного значения показателя преломления каждого слоя структуры

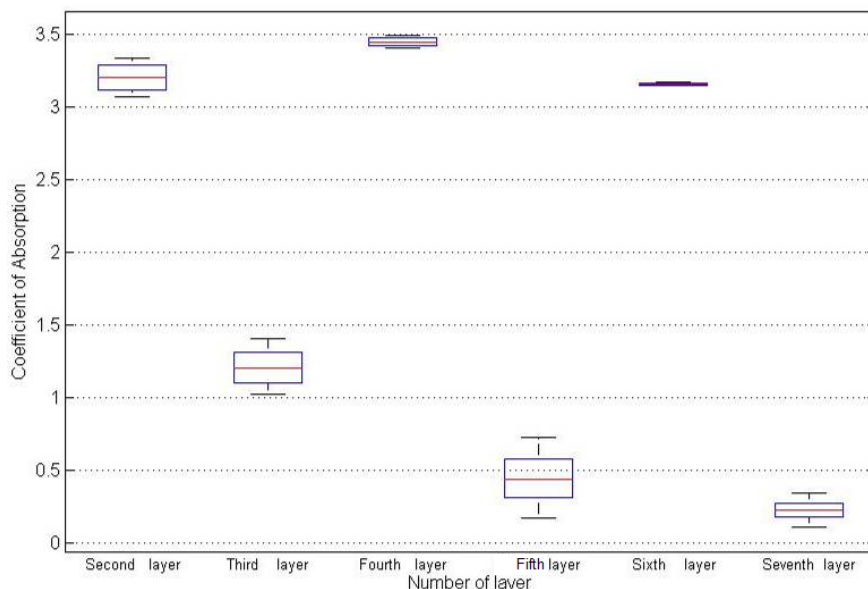


Рисунок 4.6 Диаграммы, представляющие результаты расчётов для конечного значения показателя поглощения каждого слоя структуры

В свою очередь, плёнки кремния характеризуются значительным отличием вычисленных оптических постоянных. Так, первый слой кремния имеет несвойственный ему высокий показатель поглощения  $k_{Si1} = 1.26$ , а показатель преломления очень близок к показателю преломления железа  $n_{Si} = 2.71$ . Мы предполагаем, что данный слой представляет собой градиентный твёрдый раствор железа-кремния и силицидов железа, с большим содержанием железа вблизи межслойной границы. Наличие переходных слоёв подтверждается исследованиями методом рентгеновского малоуголового рассеяния [83]. Второй слой кремния характеризуется более близкими к показателям преломления и поглощения аморфного кремния  $n_{Si2} = 3.25$ ,  $k_{Si2} = 0.43$  [72]. А третий слой наиболее близок соответствует оптическим свойствам аморфного кремния  $n_{Si3} = 2.85$ ,  $k_{Si3} = 0.25$ . Что логично, поскольку его толщина слишком велика для того, чтобы градиент состава у межслойной границы мог оказывать существенное влияние на оптические свойства рассматриваемой плёнки.

## 4.2 Профили зависимостей показателей преломления и поглощения от толщины для слоёв железа

*Третий слой ( $Fe^{56}+Fe^{57}$ )*

(Номера слоёв обозначены в соответствии с таблицей 4.2.)

Поскольку для эллипсометрических измерений не существует разницы между двумя  $Fe^{56}$  и  $Fe^{57}$  изотопами железа, мы принимаем часть эллипсометрической номограммы, соответствующей росту слоёв  $Fe^{56}$  и  $Fe^{57}$ , за один слой.

На рисунке 4.7 приводятся профили изменения оптических постоянных синтезируемой плёнки железа, полученные в результате расчёта. Как указывалось в работах [65, 80], характерное показателям преломления и поглощения их резкое увеличение на начальных этапах роста ( $d_{Fe} = 5 \div 30 \text{ \AA}$ ) связано, вероятно, с ростом островковой плёнки. Объём, занимаемый островками железа в объёме эффективного слоя, со временем увеличивается, таким образом приводя оптические постоянные такого слоя к величинам, близким к тем, которые свойственны объёмному железу.

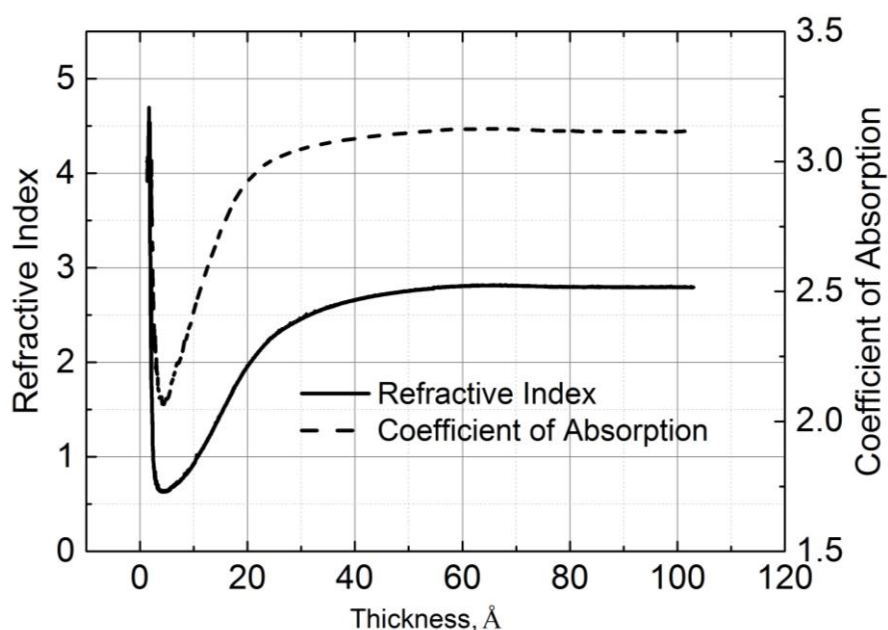


Рисунок 4.7 Результат расчёта профилей зависимости показателей преломления и поглощения от толщины для третьего слоя структуры – плёнки железа

Такой тип поведения профилей хорошо согласуется с литературными данными изменения оптических постоянных в процессе формирования плёнок переходного металла [70].

Участок профилей  $n$  и  $k$  (рисунок 4.7), соответствующий изменению толщины от 0 до 0.5 нм, характеризуется резким понижением оптических постоянных от значений  $n \approx 4.6$  и  $k \approx 3.2$ . Начальные значения  $n$  и  $k$  являются аномально высокими, что может соответствовать либо образованию металлических силицидов, либо явлению поверхностного плазмонного резонанса. Однако в работе [69] было показано, что процессы формирования фаз силицидов железа на интерфейсе «оксид кремния – плёнка железа» при комнатной температуре не наблюдаются. Сведений о существовании поверхностного плазмонного резонанса наночастиц железа порядка 1 нанометра нами обнаружено не было.

Дополнительная информация может быть извлечена из рассмотрения функции производной  $d\Delta/d\Psi$ . В работе [86] указывается, что производная  $d\Delta/d\Psi$  при росте оптически неоднородных структур является функцией текущего значения комплексного показателя преломления, который, в свою очередь, зависит от многих параметров: структурных характеристик растущего слоя, его химического состава, температуры. Таким образом, рассматривая производную, мы можем различать этапы формирования плёнки, отличающиеся друг от друга изменением каких-либо физических свойств.

Производная  $d\Delta/d\Psi$  для первого слоя железа была рассчитана путём аппроксимации каждого фрагмента из  $n$  точек общего числа  $N_i$ , где  $i = 1, 2, 3 \dots k$ , пар углов  $\Psi$ ,  $\Delta$  эллипсометрической номограммы линией регрессии по методу наименьших квадратов. Каждый последующий фрагмент точек определяется выражением  $(N_{i+j} \dots N_{(i+j)+n})$ .

Анализ первой производной  $d\Delta/d\Psi$  (рисунок 4.8) показывает характерный излом в области значений угла  $\Delta = 174^\circ$ , что свидетельствует об изменении показателей преломления и поглощения. Таким образом, рассмотрение траектории поведения функции  $d\Delta/d\Psi$ , соответствующей участку профилей  $n$  и  $k$



от  $d = 0$  до  $d = 0.5$  нм для первого слоя железа, показывает существование некоторой особенности роста плёнки на начальных этапах роста.

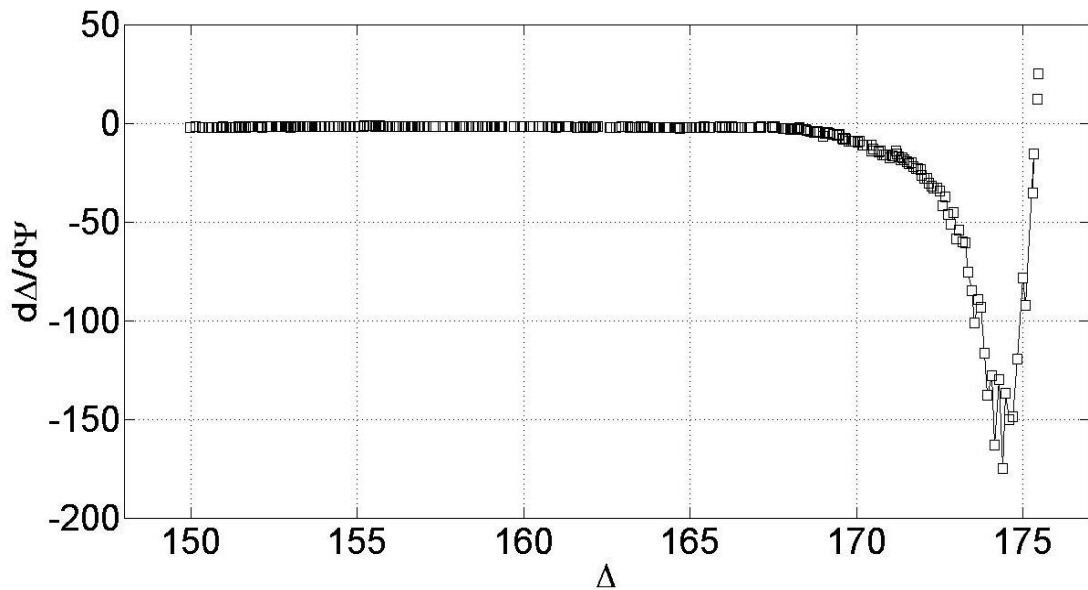


Рисунок 4.8 Расчётная траектория, построенная в координатах «производная  $d\Delta/d\Psi$  – параметр  $\Delta$ » в процессе роста первой плёнки  $Fe^{56} + Fe^{57}$

По всей видимости, это связано с изменением морфологии островковой плёнки в течение напыления. Можно предположить, что при открытии заслонки некоторое количество материала, достаточное, чтобы сформировать кластеры высотой около 0.5 нм, осаждаются на поверхность окисленной подложки из монокристаллического кремния. Затем поток испаряемого материала инициирует постепенное заполнение поверхности группами адатомов (такие группы атомов растут в высоту меньше, чем в ширину), до тех пор, пока расстояние между такими образованиями не окажется сравнимым со средней длиной миграции атома по поверхности. Это приводит к началу слияния таких образований и постепенной организации больших кристаллитов разной ориентации, что хорошо видно на рисунке 4.3. Скорость роста таких кристаллитов в высоту больше, чем в ширину до тех пор, пока границы соседних образований не окажутся в непосредственной близости друг с другом.

Кристаллиты увеличиваются в размерах неравномерно, и их коалесценция происходит не одномоментно по всей зондируемой площади. Вследствие этого, мы видим на графиках функции  $d\Delta/d\Psi$  и профилях оптических постоянных плавную стабилизацию соответствующих параметров.

#### Пятый слой ( $Fe^{56}+Fe^{57}$ )

Рассмотрим поведение показателей преломления и поглощения, соответствующих росту плёнок железа на поверхности кремниевой прослойки. На рисунке 4.9 видно, что поведение соответствующих профилей носит более сложный характер, нежели поведение профилей  $n$  и  $k$  для первого слоя железа, сформированного на слое диоксида кремния.

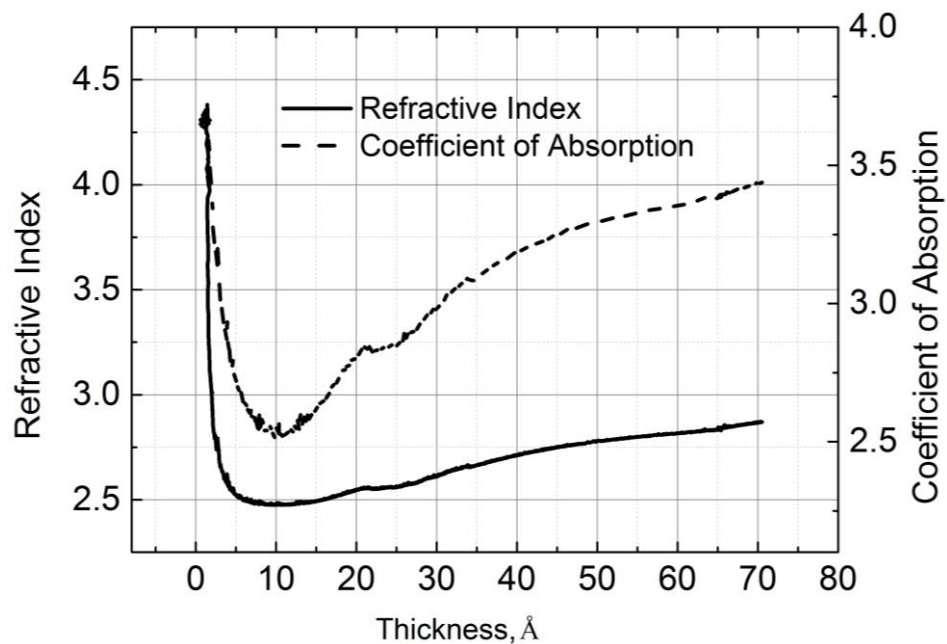


Рисунок 4.9 Результат расчёта профилей зависимости показателей преломления и поглощения от толщины для пятого слоя структуры – плёнки железа

Отметим, что пятый слой, состоящий из железа, на начальных стадиях роста также имеет довольно высокие значения эффективных показателей поглощения и преломления, которые уменьшаются до тех пор, пока эффективная толщина растущего слоя не оказывается равной 1 нм. Наблюдаемый минимум на графиках, особенно отчётливо видный на профиле показателя поглощения ( $d = 1$  нм), связан,

вероятно, с окончанием заполнения поверхностных неровностей кремниевого четвёртого слоя, где формируется силицид или твёрдый раствор с высоким показателем поглощения. Затем происходит формирование островковых образований, которые при дальнейшем росте коалесцируют, образуя сплошной слой (излом кривых  $n$  и  $k$  при  $d \approx 2$  нм, рисунок 4.9), на котором формируется новая островковая плёнка железа.

Рассмотрение профилей показателей преломления и поглощения второй плёнки железа, сформированной на поверхности кремниевого слоя, свидетельствует о неоднородности плёнки по толщине. Из рисунка 4.9 видно, что параметры  $n$  и  $k$  не вышли на плато, что указывает о сильном влиянии неоднородного слоя у межслойной границы кремний - железо.

#### Седьмой слой ( $Fe^{56}+Fe^{57}$ )

Поведение профилей показателей преломления и поглощения для третьего слоя железа (7-й слой структуры) имеет наиболее сложный характер (рисунок 4.10). Профили  $n$  и  $k$  условно можно разделить на четыре участка, соответствующие толщинам  $d_1 = 0 \div 1$  нм,  $d_2 = 1 \div 2$  нм,  $d_3 = 2 \div 4.5$  нм,  $d_4 = 4.5 \div 5$  нм.

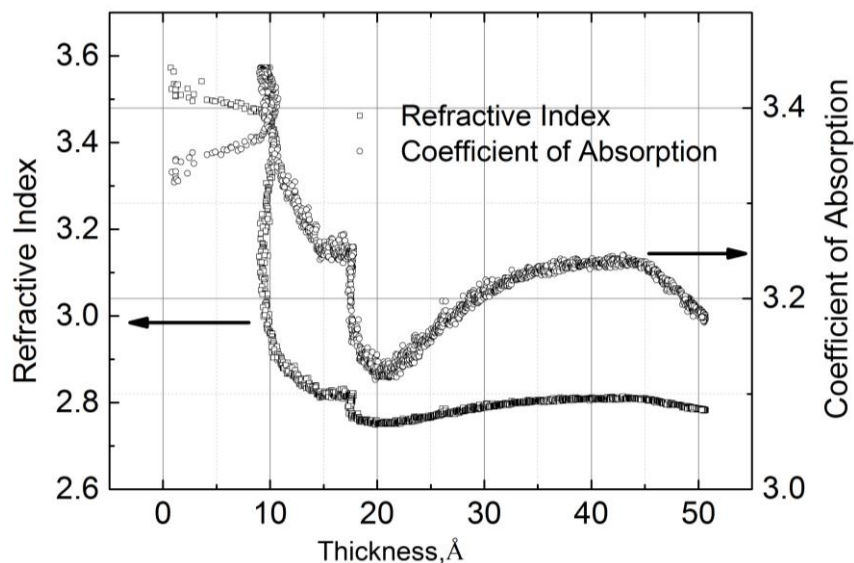


Рисунок 4.10 Результат расчёта профилей зависимости показателей преломления и поглощения от толщины для седьмого слоя структуры – плёнки железа

На первых двух участках оптические постоянные  $n$  и  $k$  изменяют свои значения от  $n = 3.5$ ,  $k = 3.38$  до значений, близких значениям оптических постоянных плёнки железа  $n = 2.78$ ,  $k = 3.12$  при  $d = 2$  нм. Немонотонное поведение оптических постоянных  $n$  и  $k$  в данном диапазоне толщин связывается нами также с окончанием заполнения поверхностных неровностей кремниевого шестого слоя, где формируется силицид или твёрдый раствор с высоким показателем поглощения, затем происходит формирование островковых образований, которые при дальнейшем росте коалесцируют, образуя сплошной слой.

На третьем участке происходит рост плёнки железа. Четвёртый участок, где  $d = 4.5 - 5$  нм, связан, по всей видимости, с остановкой роста для переключения молекулярных источников с  $Fe^{56}$  на  $Fe^{57}$ . Остановка роста и осаждение  $Fe^{57}$  могли привести к формированию нового островкового слоя [29], то, в свою очередь обусловило бы уменьшение показателей преломления и поглощения. Отметим, что остановка роста для переключения молекулярных источников оказала влияние на морфологию не только седьмого слоя железа, но и третьего, и пятого, где соответствующие изломы в профилях  $n$  и  $k$  менее заметны из-за другого масштаба.

В работах [8, 43, 87] было показано, что магнитные, электрические и структурные свойства плёнок железа в многослойных структурах  $(Fe/Si)_n$  сильно зависят от структурных свойств поверхности, на которую происходит осаждение. Большая шероховатость поверхности приводит к увеличению взаимодиффузии атомов железа и атомов кремния. Полученные профили оптических постоянных свидетельствуют об увеличении толщины переходных слоёв, содержащих твёрдые растворы «железо – кремний» и силициды. Сравнение рисунков 4.7, 4.9, 4.10 показывает, что характер изменения оптических постоянных усложняется с каждым последующим слоем железа, осаждаемым на поверхность кремния.

### 4.3 Профили зависимостей показателей преломления и поглощения от толщины для слоёв кремния

Поведение профилей  $n$  и  $k$ , соответствующих формированию кремниевых слоёв, имеет более простой характер по сравнению с поведением подобных профилей железа. Эти профили имеют лишь некоторые особенности на начальных этапах роста и соответствуют формированию аморфных слоёв кремния.

При формировании первого слоя кремния наблюдается тенденция к изменению показателей преломления и поглощения от значений  $n = 2.8$ ,  $k = 2.3$  до оптических характеристик, близких аморфному кремнию (рисунок 4.11). Область резкого изменения  $n$  и  $k$  от 0 до 0.7 нм с экстремумом при толщине 0.2 нм связана с заполнением шероховатостей первого слоя железа.

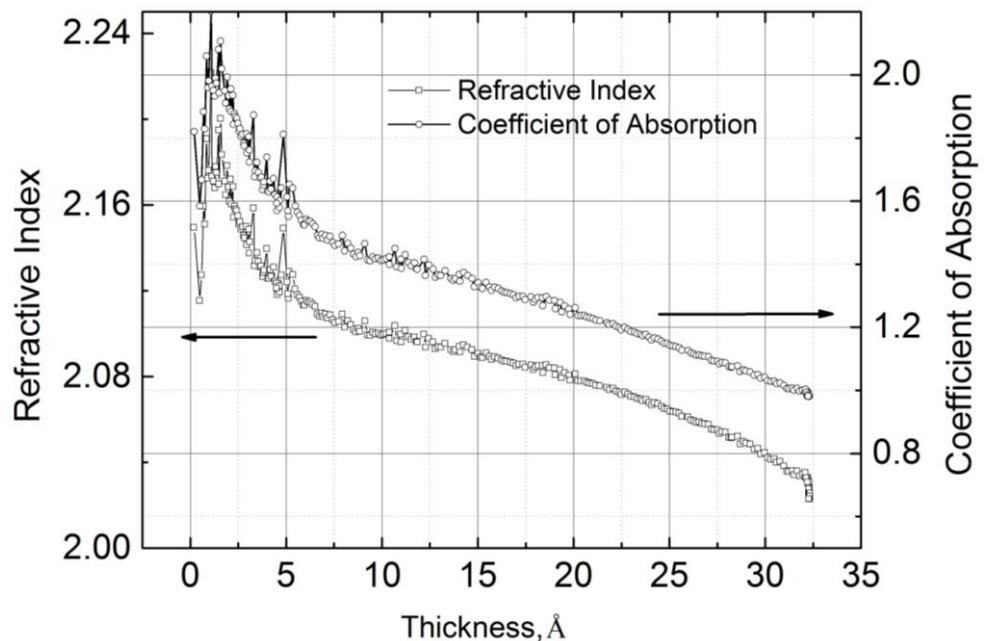


Рисунок 4.11 Результат расчёта профилей зависимости показателей преломления и поглощения от толщины для четвёртого слоя структуры – плёнки кремния

Профили, характеризующие рост шестого слоя структуры – плёнки кремния (рисунок 4.12), имеют более выраженный экстремум при значении  $d = 0.5$  нм. Кроме того, увеличивается и область резкого изменения  $n$  и  $k$  (от 0 до 1.2 нм), что указывает на увеличение шероховатости второго слоя железа относительно

первого. Таким образом, плёнка железа, сформированная на поверхности оксида кремния, имеет более ровную поверхность.

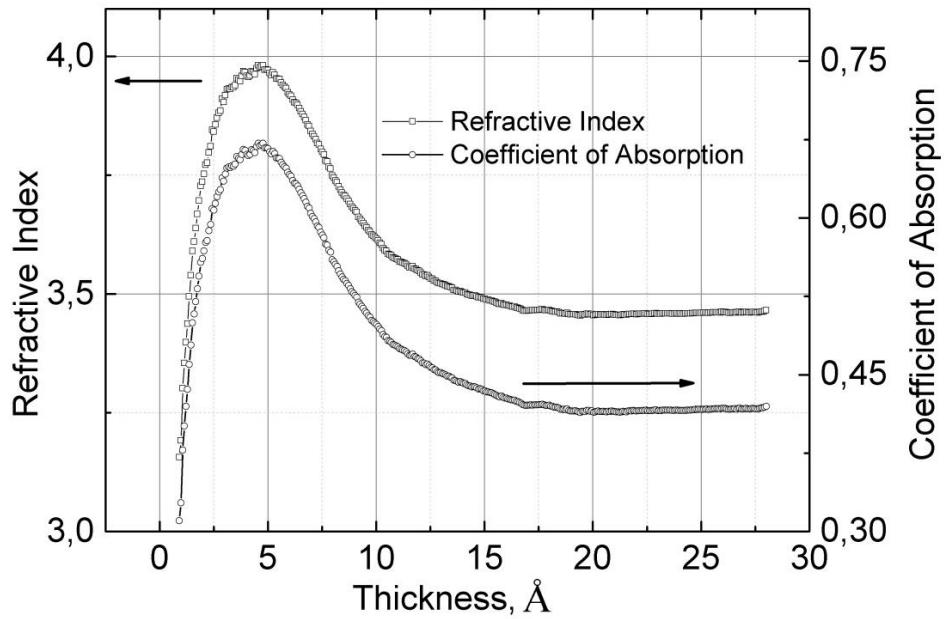


Рисунок 4.12 Результат расчёта профилей зависимости показателей преломления и поглощения от толщины для шестого слоя структуры – плёнки кремния

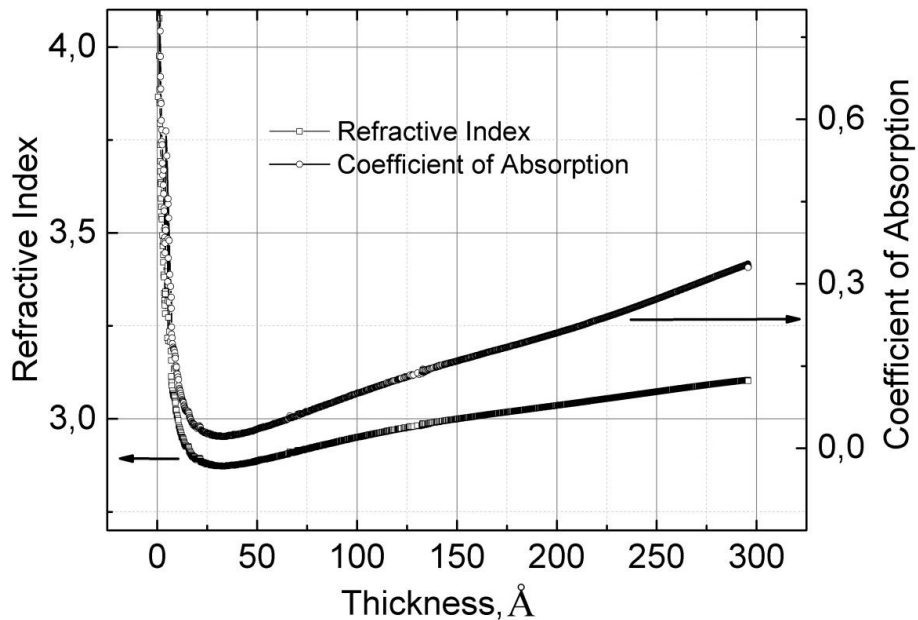


Рисунок 4.13 Результат расчёта профилей зависимости показателей преломления и поглощения от толщины для восьмого слоя структуры – плёнки кремния

Для защитного восьмого слоя структуры в 30 нм, изменение оптических свойств на начальных стадиях роста носит сходный с предыдущими слоями кремния характер (рисунок 4.13), соответствующий образованию переходного слоя, содержащего твёрдый раствор или некоторые фазы силицида железа. Мы видим также дополнительное увеличение  $n$  и  $k$  и области их резкого изменения (от 0 до 2.5 нм), что, в свою очередь, указывает также на увеличение шероховатости третьего слоя железа относительно второго и первого. Имеющийся минимум на рисунке 4.13 можно связать с завершением образования переходного слоя и началом формирования однородной аморфной защитной плёнки кремния.

### Выводы

Таким образом, в результате анализа данных одноволновой лазерной эллипсометрии, полученных в процессе формирования структуры  $[Si/Fe^{57}/Fe^{56}]_3/SiO_2/Si(100)$  и последующего её исследования методом просвечивающей электронной микроскопии были получены сведения об оптических и структурных свойствах данной структуры. Рассчитанные значения конечной толщины сформированных плёнок хорошо согласуются с результатами РСФА исследований. Общая толщина сформированных слоёв железа по результатам эллипсометрии составляет 23.2 нм, по результатам РСФА – 23.4 нм. Небольшое отличие в толщине слоёв по данным ПЭМ ( $d_{Fe} = 26.2$  нм), связано, по всей видимости, с особенностями экспериментальных методов. Эллипсометрия и РСФА относятся к интегральным методам анализа, в то время как ПЭМ – метод локального анализа.

Показано, что формирование плёнок железа в структурах данного типа носит сложный характер с разнообразием процессов эволюции морфологии поверхности. При этом обнаруживается сильная зависимость структурных и оптических свойств слоёв железа от качества поверхности, на которую выполняется осаждение материала.

Согласно изменению оптических свойств в процессе роста, кремниевые прослойки с толщиной около 2 нм представляют неоднородную по составу матрицу, содержащую аморфный кремний и различные аморфные формирования системы  $Fe/Si$ , твёрдые растворы, характеризующиеся высоким коэффициентом поглощения.

Основные результаты исследования, описанные в данной главе опубликованы в работах [84, 85].



## Глава 5 Синтез тонких плёнок силицидов железа $Fe_3Si$ и $\beta-FeSi_2$ . Применение метода

Для экспериментальной апробации эффективности работы разработанного метода *in situ* анализа на достоверность рассчитываемых оптических постоянных плёнок проведено сравнение полученных оптических характеристик силицидов железа  $Fe_3Si$  и  $\beta-FeSi_2$  с результатами исследований методом спектральной многоугловой эллипсометрии. Метод *ex situ* многоугловой спектральной эллипсометрии позволяет определить оптические постоянные из оптической модели однослойной изотропной плёнки на полубесконечной подложке и, если электромагнитное излучение не отражается на границе раздела «подложка – плёнка», из аналитического выражения модели полубесконечной среды [21, 27].

### 5.1 Синтез и исследование тонких плёнок силицида железа $Fe_3Si$

#### 5.1.1 Технология получения тонких плёнок $Fe_3Si/SiO_2/Si(111)$ и $Fe_3Si/Si(111)$

В качестве подложек при получении тонких плёнок металлического силицида  $Fe_3Si$  использовались пластины кремния, легированные фтором, обладающие проводимостью *n*-типа (с удельным сопротивлением – 5 – 10  $\Omega\cdot\text{cm}$ ). Для синтеза структуры использовалась полированная грань (111). Предварительно поверхность подложки очищалась путем химического травления, описанного в третьей главе. Синтез ферромагнитного силицида проводился методом реактивной эпитаксии при совместном осаждении железа и кремния на подложку, разогретую до 150 °С.

В ходе экспериментов было синтезировано три образца, два из которых были получены путём совместного осаждения железа и кремния на естественный слой оксида кремния  $SiO_2$  (образец № 1 и № 2). Подложки  $Si$  с естественным слоем  $SiO_2$  перед осаждением материалов отжигались в условиях сверхвысокого вакуума при температуре 400 °С таким образом, чтобы давление в

технологической камере не превышало значения  $1 \cdot 10^{-6}$  Па. Общее время отжига составило четыре часа.

Образец № 3 был получен нанесением материалов на очищенную реконструированную поверхность кремния  $Si(111)7 \times 7$  [88]. Мониторинг получения сверхструктуры проводился методом дифракции отраженных быстрых электронов.

После осуществления необходимых для подготовки образца к напылению процедур температура подложки была опущена до  $150^\circ\text{C}$  для всех трёх образцов, и напыление кремния и железа было проведено в соотношении скоростей соосаждения кремния к железу равном 0.57.

Для образца № 1 время напыления на поверхность оксида кремния составило 6 часов, для образца № 2 – 2 часа. Время синтеза образца № 3 составило 2 часа. Эллипсометрические *in situ* измерения при синтезе каждого образца проводились с помощью лазерного эллипсометра ЛЭФ-751М [59]. Кроме того, при получении указанных образцов начальное и конечное состояния поверхности полученных наноструктур дополнительно регистрировались методом ДОБЭ.

### 5.1.2 Анализ структурных свойств плёнок $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ и $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Si}(111)$

Рассмотрим данные для образцов № 1, 2, 3, полученные в процессе напыления материалов методом дифракции быстрых отраженных электронов. Дифракционные картины (рисунки 5.1а, 5.2а), соответствующие начальному состоянию поверхности  $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$  до осаждения материалов, характеризуются высоким уровнем фона от аморфной структуры слоя  $\text{SiO}_2$  и слабыми рефлексами (штрихами) для нереконструированной поверхности  $\text{Si}(111)$  в направлении [110].

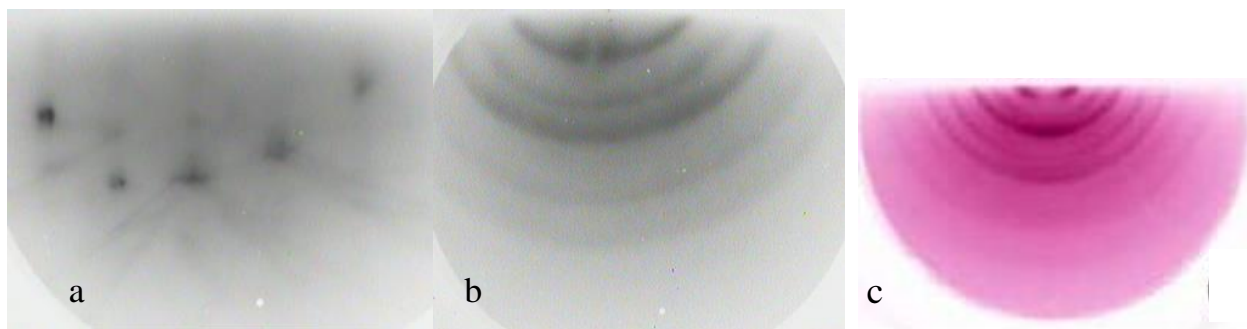


Рисунок 5.1 Картина дифракции быстрых электронов на отражение после напыления для образца № 1: (a) начальное состояние поверхности  $SiO_2/Si(111)$ ; (b) конечное состояние поверхности  $Fe_3Si/SiO_2/Si(111)$ ; (c) конечное состояние поверхности  $Fe_3Si/SiO_2/Si(111)$  [46]

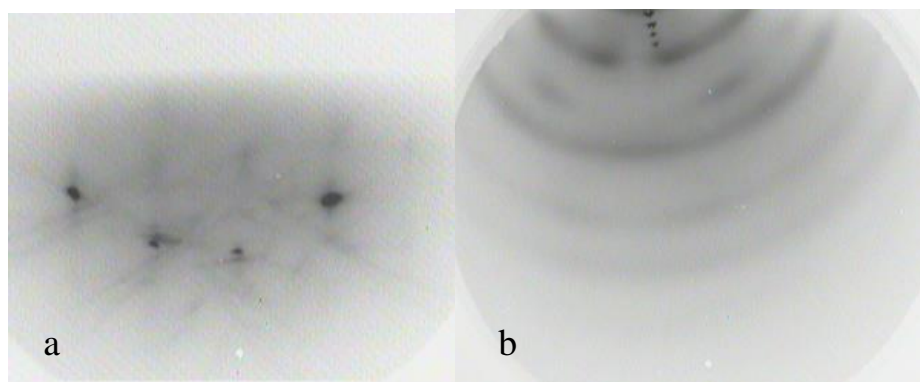


Рисунок 5.2 Картина дифракции быстрых электронов на отражение после напыления для образца № 2: (a) начальное состояние поверхности  $SiO_2/Si(111)$ ; (b) конечное состояние поверхности  $Fe_3Si/SiO_2/Si(111)$

Анализ дифракционных картин конечного состояния поверхности для образцов № 1 и № 2 (рисунки 5.1b, 5.2b) позволяет сделать вывод об образовании поликристаллической плёнки, причём положение дифракционных колец соответствует отражениям для плёнки силицида железа  $Fe_3Si$  [46] (рисунок 5.1c). Однако конечные дифракционные картины для образцов № 1 и № 2 имеют заметные отличия, что мы объясняем различной степенью текстуры полученных плёнок.

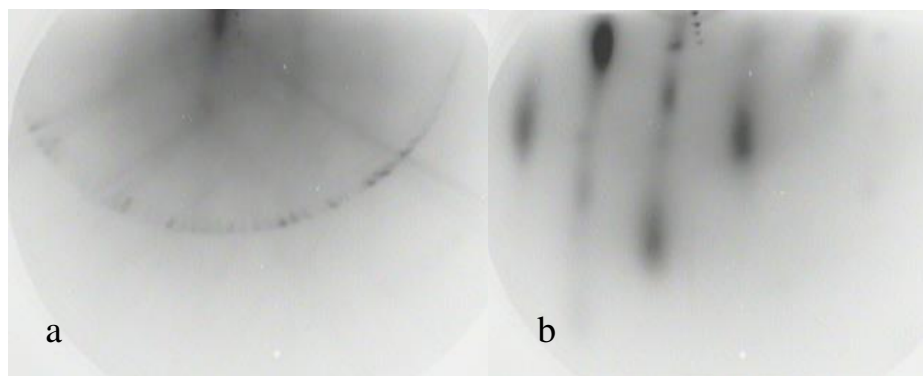


Рисунок 5.3 Картина дифракции быстрых электронов на отражение после напыления для образца № 2: (а) начальное состояние поверхности  $Si(111)7\times 7$ ; (b) конечное состояние поверхности  $Fe_3Si/Si(111)$

На рисунке 5.3 приводятся дифракционные картины для образца № 3 до и после напыления. Из рисунка 5.3а видно наличие реконструированной поверхности  $Si(111)7\times 7$ . Рисунок 5.3б показывает, что осаждение привело к образованию плёнки, эпитаксиально ориентированной относительно подложки. Расшифровка дифракционной картины приводится в работе [88].

Для идентификации сформировавшихся фаз были проведены исследования методом рентгеноструктурного анализа. Рентгенограммы для всех плёнок  $Fe_3Si$  были получены на порошковом дифрактометре D8 ADVANCE ( $Cu K_{\alpha 1,2}$  - излучение) с линейным детектором VANTEC. Уточнение Ритвельда проведено при помощи программы TOPAS 4.2 [89]. Рефлексы от подложки были смоделированы отдельными пиками с профилем Пирсон VII, остальные рефлексы подгонялись соответствующими фазами методом Ритвельда. В качестве исходной структуры была взята структура  $Fe_3Si$  [90].

Рентгенограмма для образца № 1 показана на рисунке 5.4. Хорошо видно, что плёнка имеет поликристаллическую структуру с ориентацией на плоскость (022).

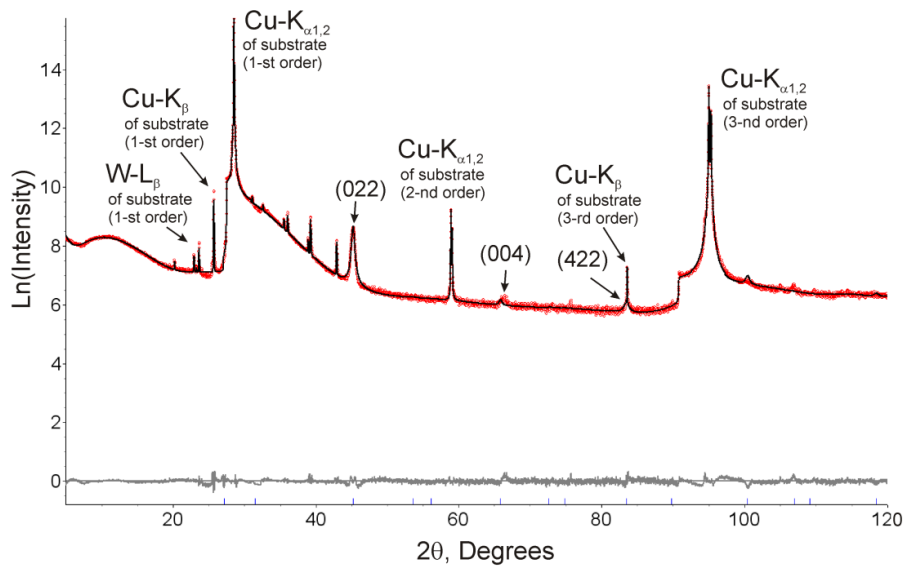


Рисунок 5.4 Разностная рентгенограмма плёнки  $Fe_3Si$  на подложке  $Si$  (образец № 1). Индексами в скобках показаны характерные рефлексы от плёнки, другие указанные линии получены от разных длин волн ( $Cu-K_{\alpha 1,2}$ ,  $Cu-K_{\beta}$  от анода и  $W-L_{\beta}$  от материала катода) и рефлексов разных порядков от подложки

Коэффициент текстуры  $p$  учитывался по формуле корректировки интенсивностей рефлексов  $I(hkl)$  относительно их первоначальных значений  $I_0(hkl)$ :

$$I(hkl) = I_0(hkl) \times (p^2 \times \cos 2\alpha + \sin 2\alpha / p) - 3/2, \quad (5.1)$$

где  $\alpha$  – угол между направлением  $hkl$  конкретного рефлекса и направлением текстуры.

Таким образом, рентгеноструктурный анализ образца № 1 показал, что в результате эксперимента образовалась плёнка с параметрами ячейки, близкими к значениям, характерным для  $Fe_3Si$ . Коэффициент текстуры на плоскость (022) составил 0.36.

На рисунке 5.5 представлена разностная рентгенограмма для образца № 2. Анализ рентгенограммы показал, что в результате эксперимента также образовалась плёнка с параметрами ячейки, близкими к значениям ячейки для  $Fe_3Si$  [90]. Согласно рентгенограмме плёнка полностью ориентирована на

плоскость (220). Однако как было показано выше, данные ДОБЭ показывают формирование поликристаллической плёнки с высокой степенью текстурированности [91].

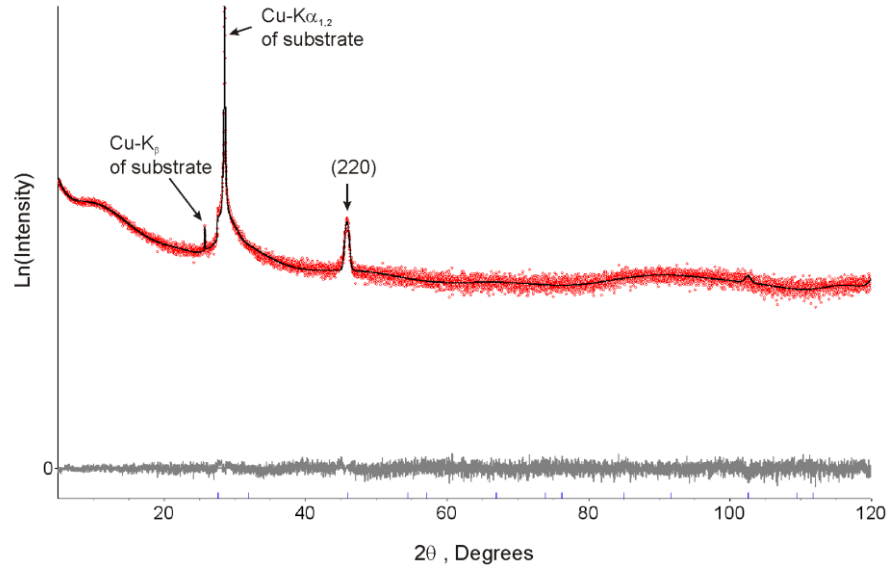


Рисунок 5.5 Разностная рентгенограмма плёнки  $Fe_3Si$  на подложке  $Si$  (образец № 2). Индексом в скобке показан рефлекс от плёнки, другие указанные линии получены от разных длин волн ( $Cu-K_{\alpha 1,2}$ ,  $Cu-K_{\beta}$  – от анода)

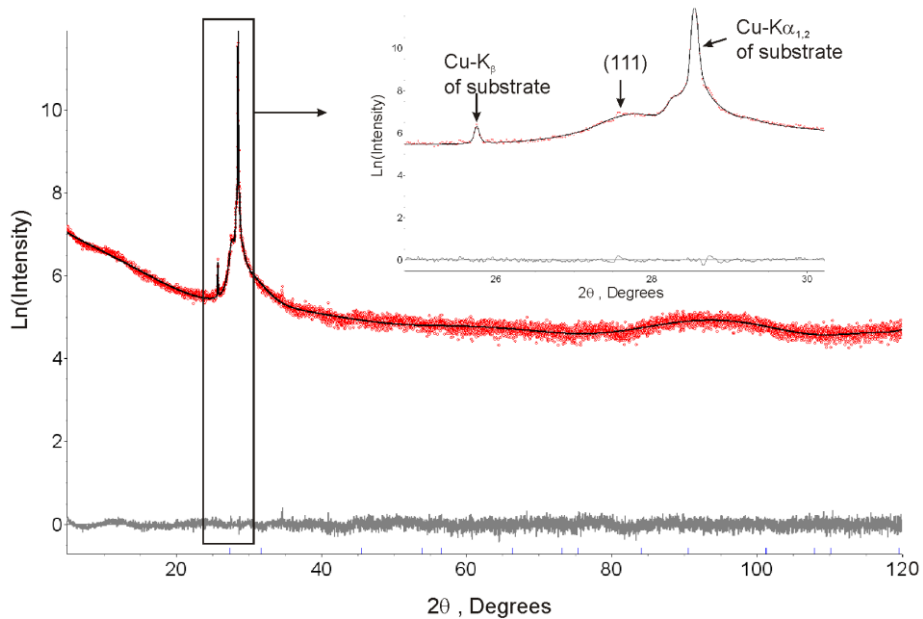


Рисунок 5.6 Разностная рентгенограмма плёнки  $Fe_3Si$  на подложке  $Si$  (образец № 4). Индексом в скобке показан рефлекс от плёнки, другие указанные линии получены от разных длин волн ( $Cu-K_{\alpha 1,2}$ ,  $Cu-K_{\beta}$  – от анода)

На рисунке 5.6 представлена разностная рентгенограмма образца № 3. Анализ рентгенограммы показал, что в результате эксперимента образовалась плёнка с параметрами ячейки, близкими к значениям, свойственным для  $Fe_3Si$  [90]. Анализ полуширины рефлекса показал, что минимальный размер кристаллита  $Fe_3Si$  равен 20 нм. Таким образом, анализ РСА (рисунок 5.6) и ДОБЭ (рисунок 5.3b) данных показал, что плёнка  $Fe_3Si$  является эпитаксиальной.

В таблице 5.1 сведены основные экспериментальные данные, полученные для трёх образцов методом рентгеноструктурного анализа.

Таблица 5.1 Основные экспериментальные данные и параметры уточнения рентгеноструктурного анализа для плёнок  $Fe_3Si$

Параметры уточнения	Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3
Пространственная группа	$Fm-3m$	$Fm-3m$	$Fm-3m$
$a$ , Å	5.6720(4)	5.584(1)	5.64(3)
$V$ , Å <sup>3</sup>	182.47(3)	174.1(1)	179(3)
Размер кристаллитов, нм	24.1(5) вдоль $b+c$ и $b-c$ , 14(6) вдоль $a$	15.1(3)	20(20)
Коэффициент текстуры*	0.36(1)(220)	(220)	(111)
$2\theta$ -интервал, °	5-120	5-120	5-120
$R_{wp}$ , %	4.13	7.24	7.16
$R_{exp}$ , %	1.04	6.42	5.49
$R_p$ , %	2.08	5.21	5.39
$R_B$ , %	2.22	1.56	0.98
$\chi^2$	3.96	1.13	1.31

На рисунке 5.7 представлено электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения  $Fe_3Si/Si(111)$  (образец № 3), полученное на просвечивающем электронном микроскопе с высоким разрешением.

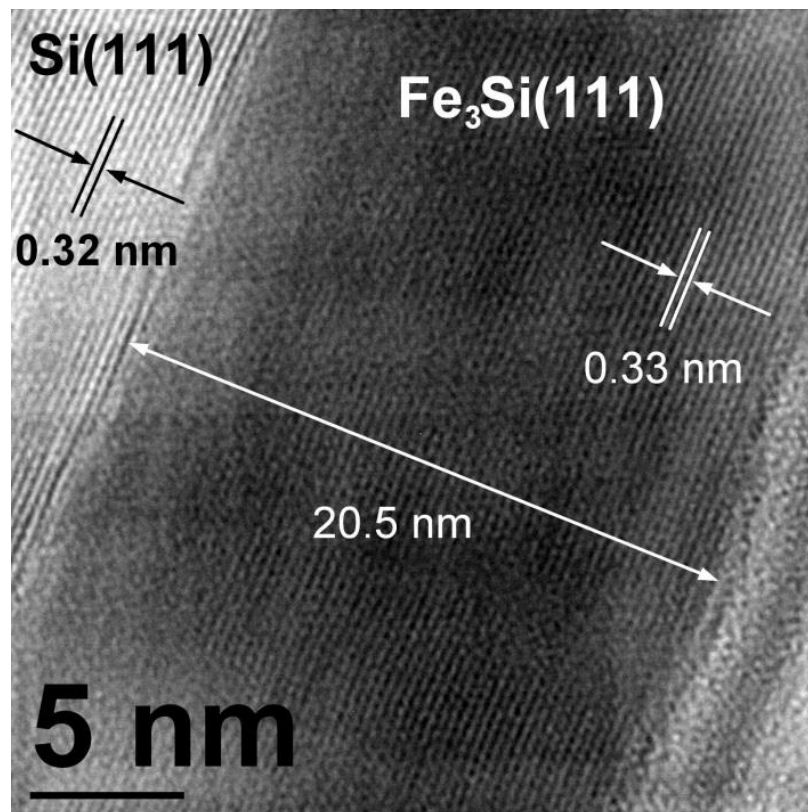


Рисунок 5.7 Электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения (поперечное сечение) структуры  $Fe_3Si/Si(111)$

Анализ изображения подтверждает эпитаксиальную структуру плёнки  $Fe_3Si$  с ориентацией  $Si[111] \parallel Fe_3Si[111]$ . На рисунке 5.7 показаны атомные плоскости  $Si(111)$  и  $Fe_3Si(111)$ . Найденное межплоскостное расстояние на подложке Si составило 0.32 нм, что близко к  $Si(111) = 0.314$  нм [92]. Межплоскостное расстояние системы  $Si/Fe$  составило 0.33 нм, что близко к  $Fe_3Si(111) = 0.327$  нм [92].



### 5.1.3 Анализ данных одноволновой и спектральной эллипсометрии поликристаллических $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ и эпитаксиальной $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Si}(111)$ плёнок

На рисунке 5.8 представлены эллипсометрические номограммы, полученные при синтезе образцов № 1–3 и тестовой плёнки  $Fe$ . Для предварительного анализа полученных номограмм были рассчитаны теоретические зависимости эллипсометрических углов от толщины плёнок с различными комплексными показателями преломления. Для расчёта использовалась модель роста однослойной изотропной сплошной плёнки на изотропной подложке:  $\lambda = 632.8$  нм,  $\varphi = 70^\circ$ ,  $N_{sub} = 3.865 - 0.023i$ ,  $N_a = 1$ ,  $d_{film} = 50$  нм, где  $N_{sub}$  – комплексный показатель преломления подложки,  $N_a$  – показатель преломления среды,  $d_{film}$  – окончательная толщина плёнки. В качестве показателей преломления и поглощения растущей плёнки использовались следующие значения:  $n = 2.6, 2.8, 3.1$ ,  $k = 3.00, 3.25, 3.50, 3.75, 4.00$ .

Анализ теоретически рассчитанных и экспериментально полученных номограмм показывает, что показатели преломления и поглощения для образцов № 1–3 характеризуются более высокими значениями  $n$  и  $k$ , чем в случае роста плёнки железа. Характерное значение комплексного показателя преломления для указанных образцов лежит вблизи  $N_{film} = 3.10 - 3.50i$ , тогда как для плёнки железа  $N_{Fe} = 2.88 - 3.05i$  [73].

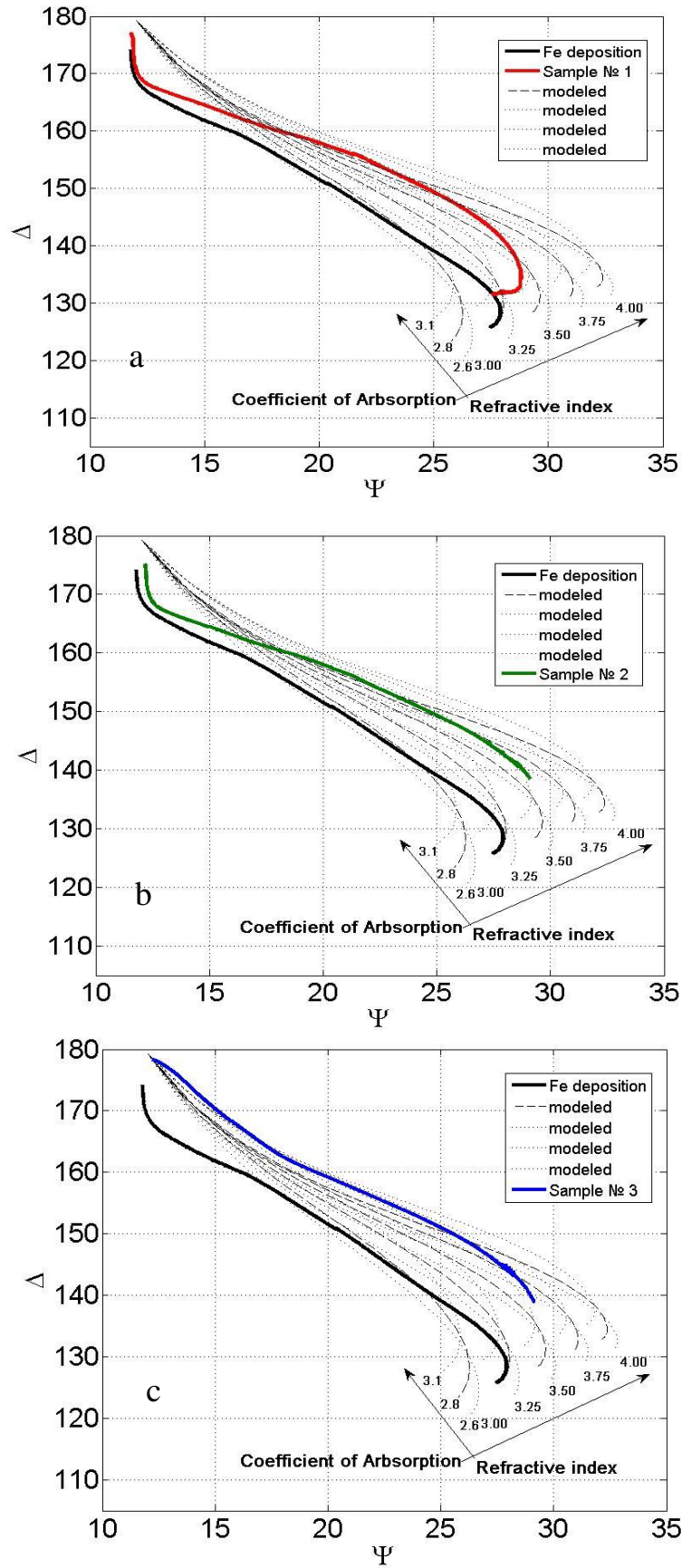


Рисунок 5.8 Эллипсометрические номограммы для образцов (a) № 1; b) № 2; (c) № 3 и плёнки *Fe*. Кривые (штрих), отмеченные чёрным цветом, соответствуют рассчитанным номограммам для плёнок с указанными оптическими постоянными

Используя разработанную экспресс-методику, мы получили зависимости показателя преломления  $n$ , показателя поглощения  $k$  и толщины  $d$  от времени осаждения материалов для образцов № 1–3, которые представлены на рисунках 5.9–5.11 соответственно.

Анализ показывает, что профили оптических постоянных для образцов № 1–2 имеют практически идентичный характер поведения на участке до значения  $t = 0 \div 120$  мин. Профиль оптических постоянных для образца № 3 имеет отличное от первых двух образцов поведение на начальных этапах роста (на участке от  $t = 0$  мин до  $t = 30$  мин). В момент времени  $t = 30$  мин наблюдается переход с резкого изменения оптических параметров на постоянное, что связано с образованием сплошной плёнки, как и в случае с синтезом наноструктур  $Fe/SiO_2/Si(100)$ .

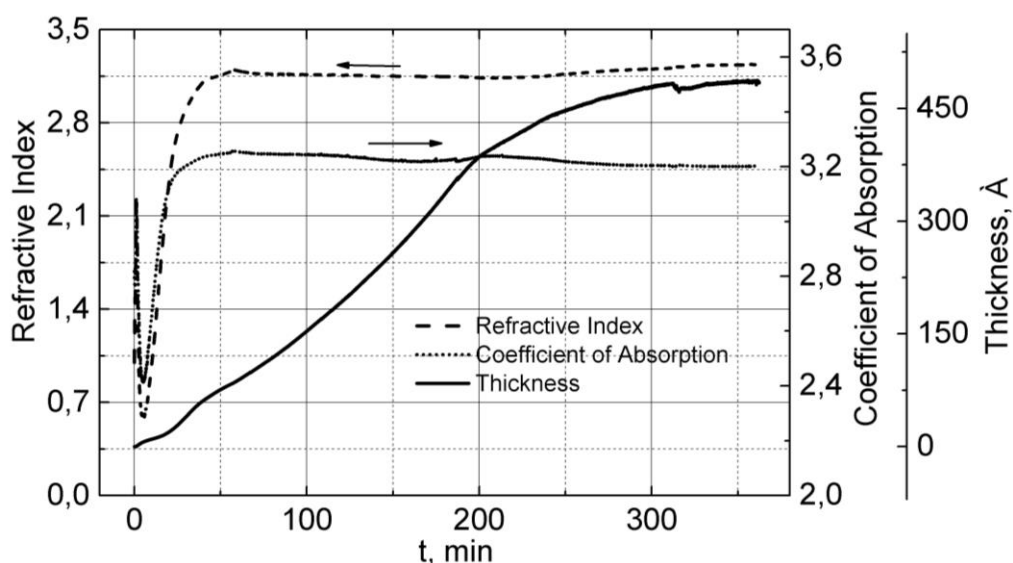


Рисунок 5.9 Зависимость показателей преломления, поглощения и толщины пленки  $Fe_3Si/SiO_2/Si(111)$  от времени осаждения материалов (образец № 1)

На рисунке 5.9 видно, что зависимость толщины от времени для образца № 1, начиная с момента времени  $t = 190$  мин, показывает замедление скорости роста плёнки. Это связано, вероятно, с тем фактом, что толщина плёнки силицида достигает такой величины, когда лазерное излучение уже не отражается от

подложки и расчёт по оптической модели: «подложка – плёнка – среда» становится недостоверным.

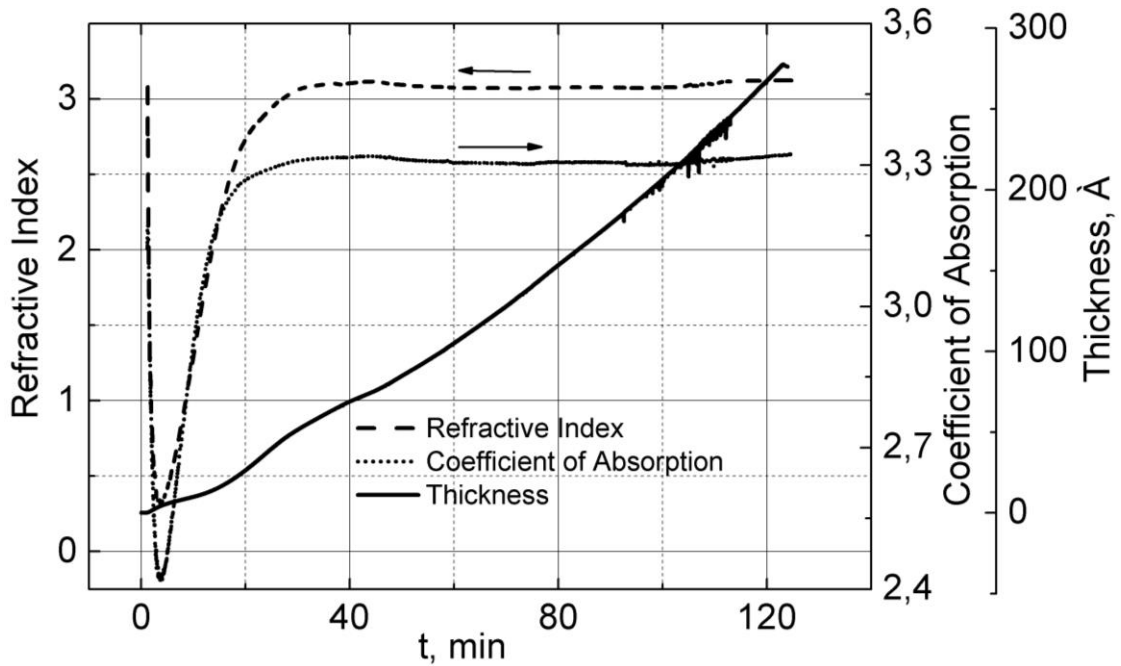


Рисунок 5.10 Зависимость показателей преломления, поглощения и толщины плёнки  $Fe_3Si/SiO_2/Si(111)$  от времени осаждения материалов (образец № 2)

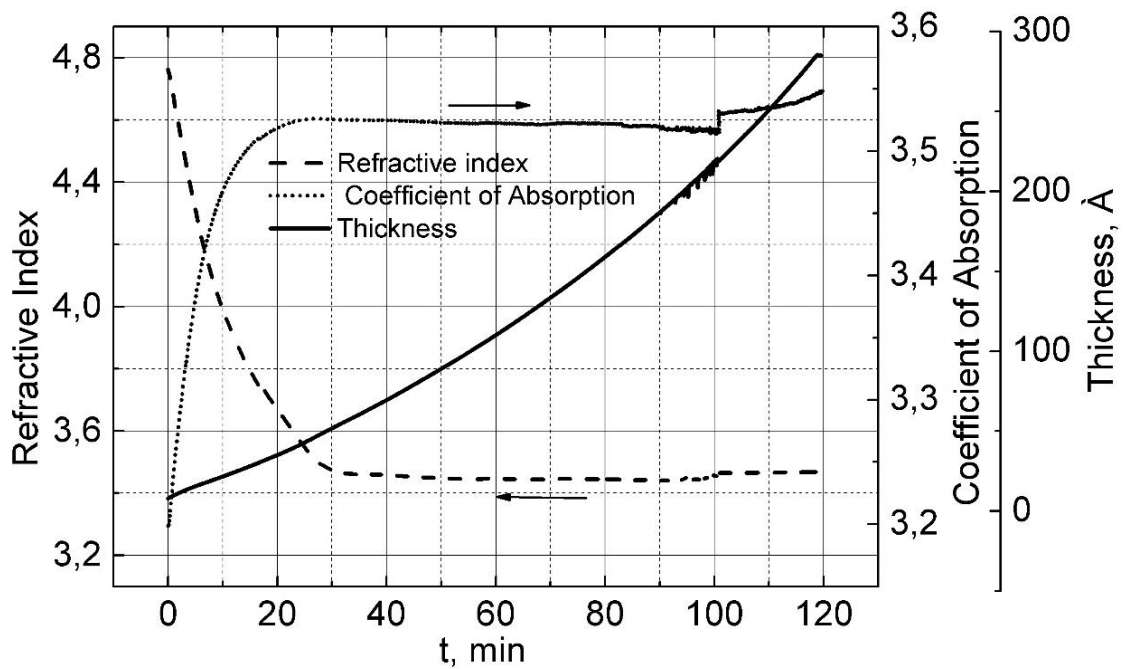


Рисунок 5.11 Зависимость показателей преломления, поглощения и толщины плёнки  $Fe_3S/Si(111)$  от времени осаждения материалов (образец № 3)

Дополнительно профили  $n$ ,  $k$  и  $d$  для образца № 3 были рассчитаны методом, описанным в работе [65] (рисунок 5.12). Анализ рисунков 5.11 и 5.12 показывает, что профили, полученные двумя методами, имеют качественное и количественное согласие. Так, конечная величина комплексного показателя преломления, полученного экспресс-методикой, составляет  $N = 3.470 - 3.546i$ , полученного методом [65] –  $N = 3.391 - 3.502i$ . Значения конечной толщины  $d = 28.4$  нм и  $d = 27.6$  нм соответственно [93].

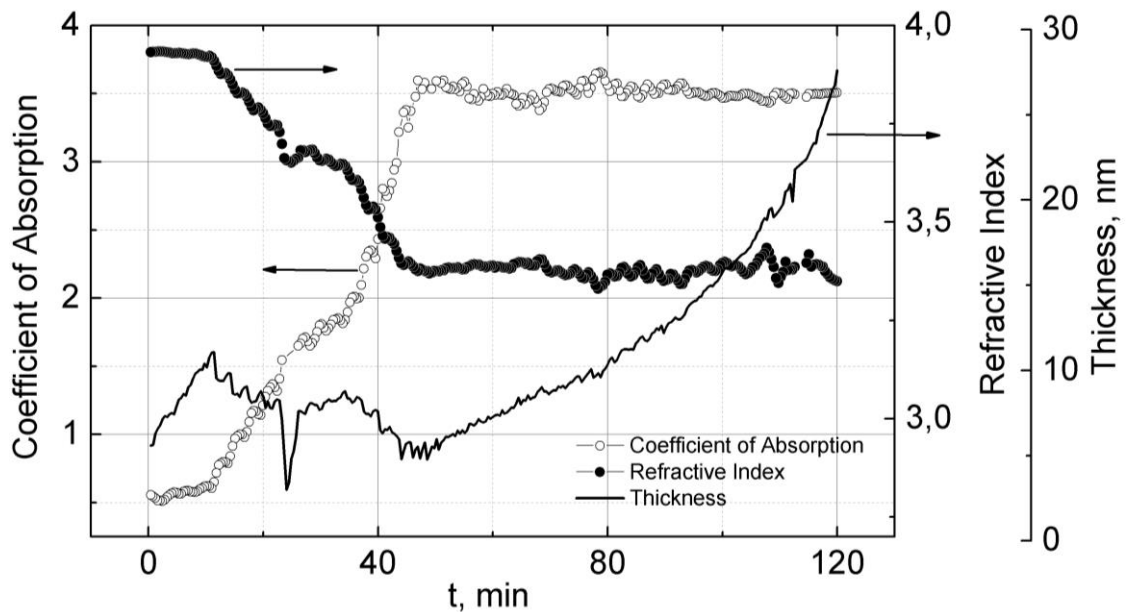


Рисунок 5.12 Зависимость показателей преломления, поглощения и толщины плёнки  $Fe_3Si/Si(111)$  от времени осаждения материалов (образец № 3). Расчёт проводился методом, описанным в работе [65]

Из рисунка 5.12 видно также, что изменение параметра толщины на начальных стадиях роста структуры носит нефизичный характер, а вычисленные показатель преломления  $n$  и показатель поглощения  $k$  изменяются от значений близких оптическим параметрам кремния  $n = 3.93$  и  $k = 0.54$ , до характерных для проводящих материалов  $n = 3.43$  и  $k = 3.54$ , что мы связываем с началом формирования плёнки не по эпитаксиально-послойному, а по эпитаксиально-островковому механизму. После сорока пяти минут мин роста плёнки значение

толщины начинает монотонно увеличиваться, а  $n$  и  $k$  достигают окончательных величин. Таким образом, после достижения значения эффективной толщины равной 5 нм плёнка силицида  $Fe_3Si$  формируется сплошным слоем. Момент стабилизации оптических постоянных на рисунке 5.11 (экспресс-методика)  $t = 30$  мин также соответствует толщине плёнки  $Fe_3Si$  равной 5 нм. Отметим, что значение толщины плёнки  $Fe_3Si/Si(111)$ , полученной указанными методами, находится в согласии с результатами ПЭМ исследований.

Таким образом, рассмотрение полученных профилей оптических постоянных  $n$  и  $k$  и толщины  $d$  для поликристаллических  $Fe_3Si/SiO_2/Si(111)$  и эпитаксиальной  $Fe_3Si/Si(111)$  плёнок показало, что полученные пленки являются однородными по толщине. Особенностей, которые наблюдались при синтезе многослойной структуры  $(Fe/Si)_3/SiO_2/Si(100)$  не наблюдается, что указывает на стабильный процесс образования силицида  $Fe_3Si$ . Сравнение профилей  $n$  и  $k$  поликристаллических  $Fe_3Si/SiO_2/Si(111)$  и эпитаксиальной  $Fe_3Si/Si(111)$  плёнок указывает на то, что образование сплошного слоя при росте поликристаллической плёнки, в отличие эпитаксиальной плёнки  $Fe_3Si$ , происходит неравномерно по зондируемой площади. Выход оптических постоянных  $n$  и  $k$  поликристаллических плёнок на слабо изменяющиеся значения занимает более двадцати минут (рисунки 5.9 и 5.10), тогда как в случае роста эпитаксиальной плёнки силицида  $Fe_3Si$  данный переход оказывается достаточно резким (рисунки 5.11 и 5.12).

На рисунке 5.13 представлены рассчитанные спектральные зависимости показателя преломления (рисунок 5.13а) и коэффициента поглощения (рисунок 5.13б) для образцов № 1, 2 и 3, а также дисперсия показателя преломления и коэффициента поглощения, рассчитанная из первых принципов для объёмного силицида железа  $Fe_3Si$ .

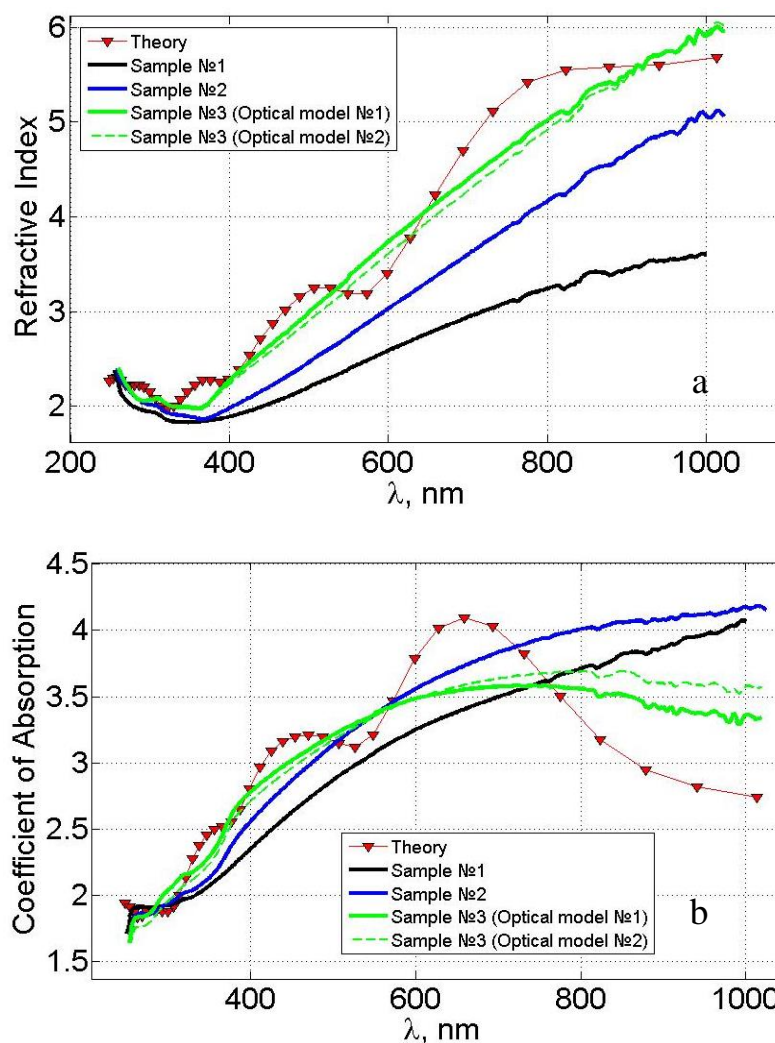


Рисунок 5.13 Спектральные зависимости (а) показателя преломления и (б) коэффициента поглощения для образцов № 1, 2, 3 и теоретические рассчитанные для объёмного силицида железа  $Fe_3Si$ . Зелёная кривая (штрих) соответствует результатам расчёта  $n$  и  $k$  с использованием оптической модели «плёнка - подложка»

Анализ дисперсии оптических постоянных  $n$  и  $k$  поликристаллических  $Fe_3Si/SiO_2/Si(111)$  и эпитаксиальной  $Fe_3Si/Si(111)$  плёнок показал, что наиболее близким соответствием с рассчитанной из первых принципов дисперсией  $n$  и  $k$  обладает  $Fe_3Si/Si(111)$ . Что логично, поскольку дефектность структуры поликристаллических  $Fe_3Si/SiO_2/Si(111)$  плёнок выше. Т.е. количество дислокаций и дефектов упаковки, образующихся при срастании кристаллитов различной

ориентации, оказывается на единицу площади больше, чем в случае роста эпитаксиальной структуры  $Fe_3Si/Si(111)$ .

В расчётах была использована оптическая модель однородной изотропной полубесконечной среды [55]. Кроме того, для образца № 3 была получена спектральная зависимость  $n$  и  $k$  с использованием оптической модели однородной изотропной плёнки с неизвестными толщиной и оптическими постоянными на изотропной подложке  $Si$  с известными оптическими характеристиками. Расчёт дисперсии оптических постоянных выполнялся на основе данных многоугловой спектральной эллипсометрии с помощью метода, описанного в работе [94]. Измерения проводились на быстродействующем спектральном эллипсометре «Эллипс-1891» при  $T = 23$  °С.

Из рисунка 5.13 видно, что результаты вычисления спектральной зависимости  $n$  и  $k$  с использованием моделей полубесконечной среды и системы «плёнка – подложка» практически идентичны. Наибольшая разница наблюдается в инфракрасной области спектра. Небольшое различие значений на длине волны  $\lambda = 632.8$  нм определяемых показателей преломления и поглощения позволяет провести сравнение данных параметров, рассчитанных *in situ* экспресс-методикой одноволновой эллипсометрии и методом *ex situ* многоугловой спектральной эллипсометрии (на основе оптической модели полубесконечной среды).

В таблицу 5.2 сведены результаты расчета оптических постоянных  $n$  и  $k$ , полученных методом спектральной эллипсометрии и экспресс-методикой, разработанной в настоящем исследовании. Значения показателей преломления и поглощения в целом оказываются близки друг другу, что указывает на эффективность работы предложенного метода в режиме реального времени. Отметим также, что спектральные эллипсометрические измерения проводились при комнатной температуре, тогда как одноволновые измерения были выполнены при температуре подложки  $T = 150$  С°, что, безусловно, вносит свой вклад в разницу между величинами  $n$  и  $k$ , вычисленными обоими методами. Кроме того, спектральные эллипсометрические измерения были выполнены в четырёхзонном



режиме, обуславливающим высокую точность измерения углов  $\psi$  и  $\Delta$ , тогда как измерения на одной длине волны были выполнены в одной зоне [59].

Таблица 5.2 Сравнение результатов расчёта оптических постоянных  $n$  и  $k$  экспресс-методикой и методом *ex situ* спектральной многоугловой эллипсометрии ( $\lambda = 632.8$  нм)

Метод		Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3
Спектральная эллипсометрия [94] $T = 23$ °С	$n$	2.703	3.207	3.950
	$k$	3.339	3.658	3.356
Экспресс-методика $T = 150$ °С	$n$	3.143	3.124	3.473
	$k$	3.224	3.325	3.546

Электронная структура и оптические свойства  $Fe_3Si$  остаются пока малоизученными. Так, дисперсии диэлектрической проницаемости посвящена только одна теоретическая работа [96], выводы которой пока не нашли экспериментального подтверждения. Известно, что силицид  $Fe_3Si$  кристаллизуется в трёх структурных типах ( $A_2$ ,  $B_2$  и  $DO_3$ ), где тип  $DO_3$  является упорядоченной фазой и имеет упаковку атомов [95], идентичную упаковке сплавов Гейслера типа  $L2_1$  [97]. Теоретические расчёты электронной и геометрической структуры силицида  $Fe_3Si$  со структурой  $DO_3$  выполнены З.И. Поповым и А.С. Фёдоровым с помощью квантово-химического моделирования в лицензионном программном пакете VASP 5.3 [98–100] в рамках метода функционала плотности (DFT) с использованием базиса плоских волн и PAW формализма [101, 102]. При этом для описания обменно-корреляционного функционала использовалось обобщённое градиентное приближение (GGA) с аппроксимацией Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [103]. При оптимизации геометрии элементарной ячейки  $Fe_3Si$  ( $Fm-3m$ ) первая зона Бриллюэна обратного пространства автоматически разбивалась на сетку  $6 \times 6 \times 6$ , выбранную по схеме

Монхорста-Пака [104]. Энергия отсечки плоских волн  $E_{cutoff}$  в расчётах была равна 293 эВ. При моделировании исследуемой структуры оптимизация геометрии проводилась до значения максимальных сил, действующих на атомы, равных 0.01 эВ/Å. После расчёта основного состояния в программе VASP рассчитывалась диэлектрическая матрица, зависящая от частоты. Детально метод объясняется в работе [105].

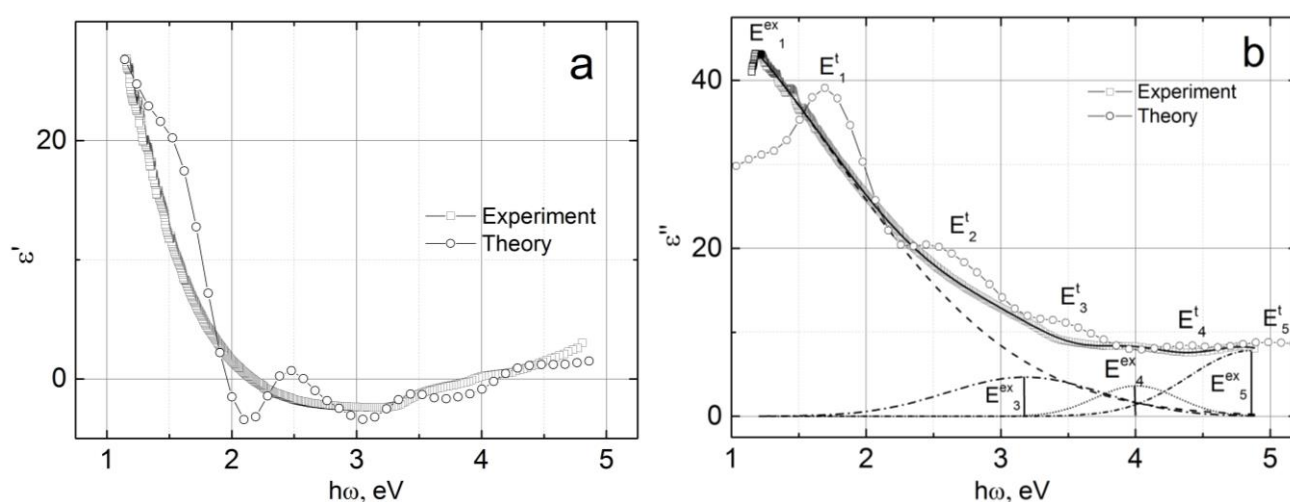


Рисунок 5.14 Зависимость (а) действительной и (б) мнимой части диэлектрической проницаемости от энергии фотона эпитаксиальной плёнки  $Fe_3Si$  толщиной 27 нм. Экспериментальные результаты ( $T = 296$  К) (квадраты) сравниваются с теоретически рассчитанными ( $T = 0$  К) (круги). Сплошной линией отмечена аппроксимация суммой гауссовых компонент ( $E_1-E_4$ )

Из рисунка 5.14 видно, что наилучшая согласованность между экспериментально полученными и теоретически рассчитанными спектрами  $n$  и  $k$  наблюдается для эпитаксиальной структуры  $Fe_3Si/Si(111)$  (образец № 3). Рассмотрим подробнее оптические свойства данной структуры. Так, будет удобнее рассматривать зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  от энергии фотона [21].

Из рисунка 5.14а и 5.14б видно, что экспериментально полученные и теоретически рассчитанные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости качественно согласуются друг с другом. Вместе

с тем, теоретические кривые имеют ряд ярко выраженных пиков, в частности для  $\varepsilon''$ , центрированных в области энергий  $E^t_1-E^t_5$  равных 1.7, 2.66, 3.62, 4.49, 5.12 эВ соответственно. Для экспериментальной кривой после аппроксимации кривыми формы Гаусса (см. рисунок 5.14b) различимыми оказываются только четыре пика с энергиями равными 1.2, 3.16, 4, 4.86 эВ, при этом ширина каждого пика  $\Delta E \geq 1$  эВ. Сравнивая их положение по энергетической шкале ( $E^{\text{ex}}_1-E^t_1$ ,  $E^{\text{ex}}_3-E^t_3$ ,  $E^{\text{ex}}_4-E^t_4$ ,  $E^{\text{ex}}_5-E^t_5$ ), можно определить смещение положения полос поглощения:  $E^{\text{ex}}_1$ ,  $E^{\text{ex}}_3$ ,  $E^{\text{ex}}_4$  оказываются смещены на величину около 0.5 эВ,  $E^{\text{ex}}_5$  – на 0.26 эВ, что меньше ширины пика  $\Delta E$ . Полоса поглощения  $E^t_3$ , как видно из экспериментальной кривой  $\varepsilon''$ , не различима. Причиной, приводящей к смещению и размыванию полос, может являться совокупность различных механизмов и явлений в сформированной плёнке  $Fe_3Si$ , например, дислокации и дефекты упаковки, образуемые при срастании островков, а также беспорядок в положениях атомов  $Si$  и  $Fe$ . Так, согласно [106, 107], атомы кремния могут замещать атомы железа. Свой вклад вносит также температурный фактор. Другой возможной причиной количественного отличия результатов расчета от экспериментальных данных может быть недостаточный учёт эффектов электронных корреляций в приближении GGA. В то же время наши экспериментальные данные расходятся с результатами расчётов действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости из работы [96].

Спектр мнимой части диэлектрической проницаемости формируется благодаря межзонным электронным переходам из занятых состояний в свободные. Как правило, полосы поглощения имеют большую ширину и перекрываются между собой. Согласно работе [97],  $d$ -орбитали в сплавах Гейслера с решёткой типа  $L2_1$  в  $X-X$  плоскости полностью гибридизируются, что приводит к гибридизации этих орбиталей с орбиталями в  $X-Y$  плоскости, создавая связывающие, лежащие ниже уровня энергии Ферми, и разрыхляющие состояния, находящиеся выше уровня Ферми. Ясно, что наиболее вероятные электронные переходы возникают между этими состояниями. На основе анализа рассчитанной в VASP парциальной спин-поляризованной плотности состояний силицида железа

$Fe_3Si$  (рисунок 5.15) нами были определены наиболее вероятные межзонные переходы. Энергии наиболее вероятных межзонных переходов сведены в таблицу 5.3.

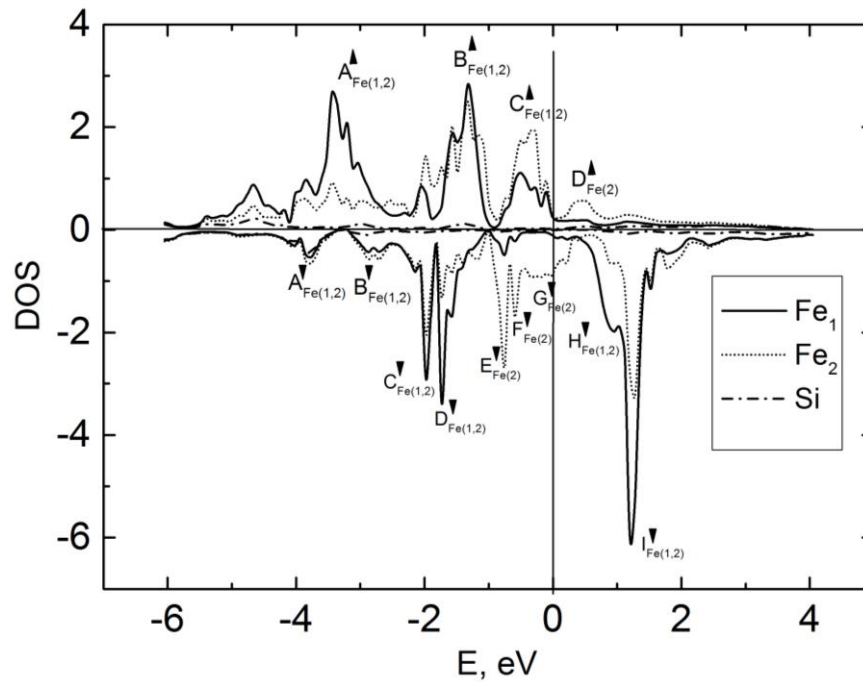


Рисунок 5.15 Парциальные спин-поляризованные плотности состояний (PDOS) объёмного силицида железа  $Fe_3Si$ . Обозначения:  $\uparrow$  – спин вверх,  $\downarrow$  – спин вниз

Таблица 5.3 Сравнение экспериментальных положений пиков оптического поглощения и теоретически рассчитанных возможных межзонных переходов (в эВ)

№ пика	Энергия пика (эксперимент)	Энергия пика (теория)	Наиболее вероятные межзонные переходы
$E_1$	1.2	1.7	$E_{Fe(2)\downarrow} \rightarrow I_{Fe(1,2)\downarrow}$ (1.96); $E_{Fe(2)\downarrow} \rightarrow H_{Fe(1,2)\downarrow}$ (1.71); $B_{Fe(1,2)\uparrow} \rightarrow D_{Fe(2)\uparrow}$ (1.71).
$E_2$	-	2.66	$D_{Fe(1,2)\downarrow} \rightarrow I_{Fe(1,2)\downarrow}$ (2.93); $D_{Fe(1,2)\downarrow} \rightarrow H_{Fe(1,2)\downarrow}$ (2.68).
$E_3$	3.16	3.62	$B_{Fe(1,2)\downarrow} \rightarrow I_{Fe(1,2)\downarrow}$ (3.99); $B_{Fe(1,2)\downarrow} \rightarrow H_{Fe(1,2)\downarrow}$ (3.74).
$E_4$	4	4.49	$A_{Fe(1,2)\downarrow} \rightarrow H_{Fe(1,2)\downarrow}$ (4.6); $A_{Fe(1,2)\uparrow} \rightarrow D_{Fe(2)\uparrow}$ (4).
$E_5$	4.84	5.13	$A_{Fe(1,2)\downarrow} \rightarrow I_{Fe(1,2)\downarrow}$ (4.96).

Так как вклад электронной оболочки атомов кремния в формирование спектра поглощения очень мал (см. рисунок 5.15), то переходы, связанные с кремнием, не учитывались. Данные таблицы 5.3 и рисунка 5.15 позволяют качественно понять природу пиков в спектре поглощения. Виден систематический сдвиг расчётных положений пиков примерно на 0.5 эВ относительно измеренных величин.

Таким образом, нами была продемонстрирована экспериментальная дисперсия диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  эпитаксиальной плёнки силицида железа  $Fe_3Si$  на подложке монокристаллического кремния  $Si(111)$  в области энергий  $E = 1.16 \div 4.96$  эВ. Полученная экспериментально дисперсия  $\epsilon$  находится в качественном согласии с рассчитанной на основе метода функционала плотности, при этом расчётный спектр сдвинут в сторону больших энергий примерно на 0.5 эВ. По-видимому, различие заключается в структурном несовершенстве плёнки, в то время как рассчитывалась идеальная кристаллическая структура. Кроме того, рассмотрение дисперсии оптических постоянных  $n$  и  $k$  поликристаллических  $Fe_3Si/SiO_2/Si(111)$  и эпитаксиальной  $Fe_3Si/Si(111)$  плёнок показало, что наиболее близким соответствием рассчитанной из первых принципов дисперсии  $n$  и  $k$  является  $Fe_3Si/Si(111)$ .

## 5.2 Синтез и исследование полупроводникового силицида $\beta$ - $FeSi_2$

### 5.2.1 Технология получения полупроводникового силицида $\beta$ - $FeSi_2$ . Анализ его структурных свойств

В качестве подложек при получении тонких плёнок полупроводникового силицида  $\beta$ - $FeSi_2$  использовались пластины  $Si(100)$ , легированные бором. Подложки подвергались термической обработке, описанной в третьей главе данной работы. Затем осуществлялся процесс получения поверхности  $Si(100)$  с реконструкцией  $2 \times 1$ . После проведения процедур, необходимых для подготовки образца к напылению, температура подложки опускалась до 450 °С. Далее

выполнялось осаждение кремния и железа в соотношении скорости соосаждения кремния к железу 3.4 (образец № 1) и 0.57 (образец № 2), что идентично стехиометрическим соотношениям полупроводникового дисилицида железа  $\beta\text{-FeSi}_2$  и ферромагнитного силицида железа  $\text{Fe}_3\text{Si}$  соответственно. Во время синтеза плёнок проводились эллипсометрические измерения с помощью лазерного эллипсометра ЛЭФ-751М [59]. Начальное и конечное состояния поверхности полученных наноструктур дополнительно регистрировались также методом ДОБЭ.

Для идентификации сформировавшихся фаз были проведены исследования методом рентгеноструктурного анализа. Для уточнения параметров кристаллической структуры в качестве исходной структуры была взята структура  $\beta\text{-FeSi}_2$  [108]. Разностные рентгенограммы для образцов № 1 и № 2 представлены на рисунках 5.17а и 5.17б соответственно.

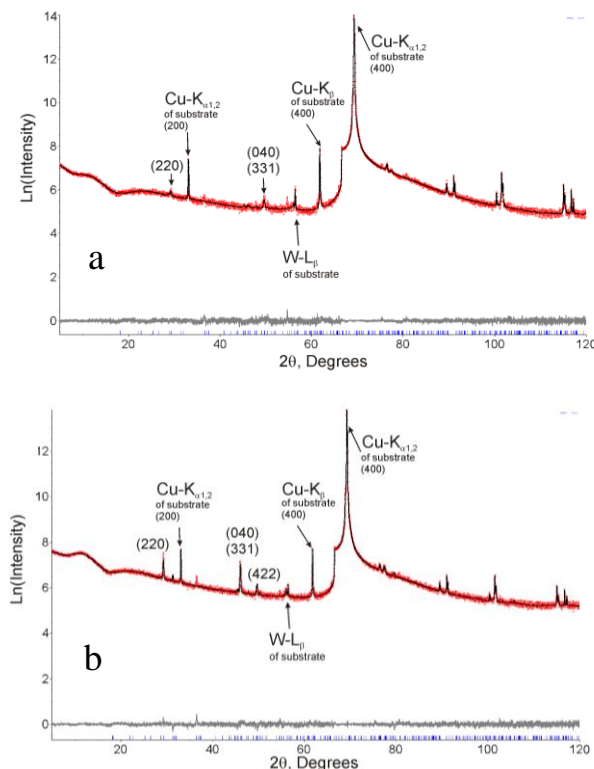


Рисунок 5.16 Разностные рентгенограммы плёнок на подложках  $\text{Si}(100)$ :

(а) образец № 1, (б) образец № 2. Индексом в скобке показан рефлекс от плёнки, другие указанные линии получены от разных длин волн ( $\text{Cu-K}_{\alpha 1,2}$ ,  $\text{Cu-K}_{\beta}$  от анода)

Анализ рентгенограмм для двух полученных образцов показывает, что в обоих случаях сформировались плёнки с параметрами кристаллической структуры, близкими к  $\beta\text{-FeSi}_2$ . Установлено, что рефлексы от плёнок в области угла  $2\theta = 46.14^\circ$  (плоскость  $331$ ) имеют бóльшую интенсивность, чем в идеально разупорядоченном порошке  $\beta\text{-FeSi}_2$ . Основные параметры уточнения представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 Основные экспериментальные данные и параметры уточнения рентгеноструктурного анализа для плёнок  $\beta\text{-FeSi}_2$  на подложке  $\text{Si}(100)$

Модель	Образец № 1 текстура (331)	Образец № 2 текстура (331)
Пространственная группа	<i>Cmca</i>	<i>Cmca</i>
<i>a</i> , Å	9.71(1)	9.658(5)
<i>b</i> , Å	7.901(7)	7.828(3)
<i>c</i> , Å	8.03(1)	7.076(9)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	616(1)	534.9(8)
Размер кристаллитов, нм	30(2)	44(1)
Коэффициент текстуры*	0.68(4)	0.272(3)
$2\theta$ -интервал, °	5-120	5-120
$R_{wp}$ , %	2.95	4.64
$R_{exp}$ , %	2.10	2.20
$R_p$ , %	2.04	2.13
$R_B$ , %	3.38	4.39
$\chi^2$	1.40	2.11

На рисунках 5.17а и б представлены картины ДОБЭ, соответствующие конечному состоянию поверхности для образцов № 1 и № 2 соответственно. На дифракционной картине для образца № 1 (рисунок 5.17а) присутствует множество рефлексов от дифракции на прохождение от трёхмерных монокристаллических островков. Данную картину ДОБЭ можно интерпретировать как дифракционную картину от поверхности, состоящей из монокристаллических островков  $\beta\text{-FeSi}_2$  с несколькими ориентациями относительно направления  $[-110]_{\text{Si}}$ .

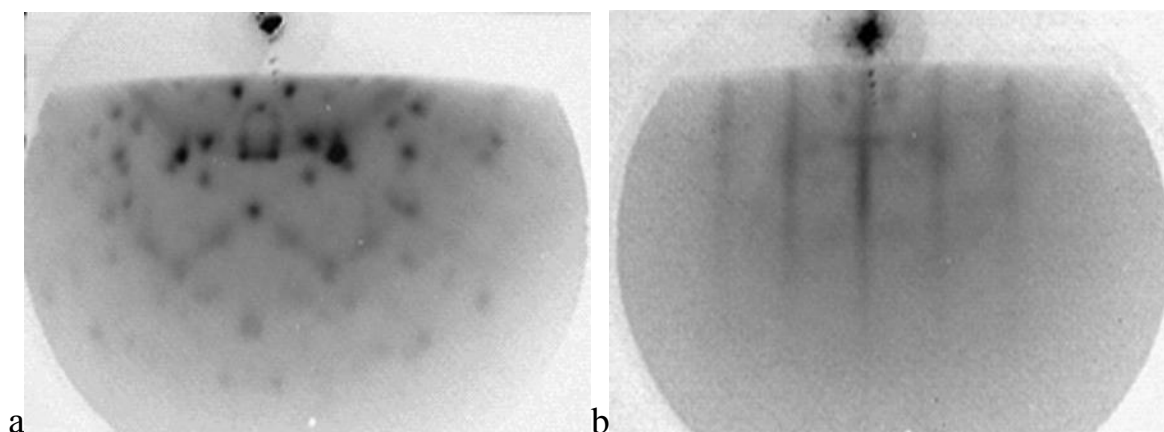


Рисунок 5.17 Картины ДОБЭ от поверхности плёнок  $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}(001)$ , полученных при  $T = 450\text{ }^\circ\text{C}$  и соотношениях скоростей потоков кремния к железу (а) 3.4 (б) 0.57

Наблюдаемая дифрактограмма для образца № 2 (рисунок 5.17б) заметно отличается от картины ДОБЭ для образца № 1 и характерна для дифракции на прохождение от трёхмерных монокристаллических островков, высота которых значительно меньше ширины  $[109]$ .

Таким образом, при совместном напылении кремния и железа в соотношении скорости осаждения кремния к железу 3.4 и 0.57 в обоих случаях формируются пленки  $\beta\text{-FeSi}_2$  с различной степенью кристаллического упорядочения. Плёнка  $\beta\text{-FeSi}_2$ , полученная при нестехиометрическом соотношении, обладает деформированной кристаллической ячейкой (таблица 5.4). Наиболее вероятно, что формирование  $\beta\text{-FeSi}_2$  в данном случае происходит благодаря термодиффузии атомов кремния с подложки на поверхность [47].



### 5.2.2 Анализ данных одноволновой и спектральной эллипсометрии поликристаллических $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si(100) плёнок

На рисунке 5.18 представлены эллипсометрические номограммы, полученные при синтезе образцов № 1 и № 2. Для предварительного анализа полученных номограмм были рассчитаны теоретические зависимости эллипсометрических углов от толщины плёнок с различным комплексным показателем преломления. Для расчёта использовалась модель роста однослойной изотропной сплошной плёнки на изотропной подложке:  $\lambda=632.8$  нм,  $\varphi=70^\circ$ ,  $N_{sub}=4.110-0.014i$ ,  $N_a=1$ ,  $d_{film}=70$  нм, где  $N_{sub}$  – комплексный показатель преломления подложки при  $T=450$  °С,  $N_a$  – показатель преломления среды,  $d_{film}$  – окончательная толщина плёнки. В качестве показателей преломления и поглощения растущей плёнки использовались следующие значения:  $n = 3.790$ ,  $k = 1.8, 2.4, 3.0, 3.6$ .

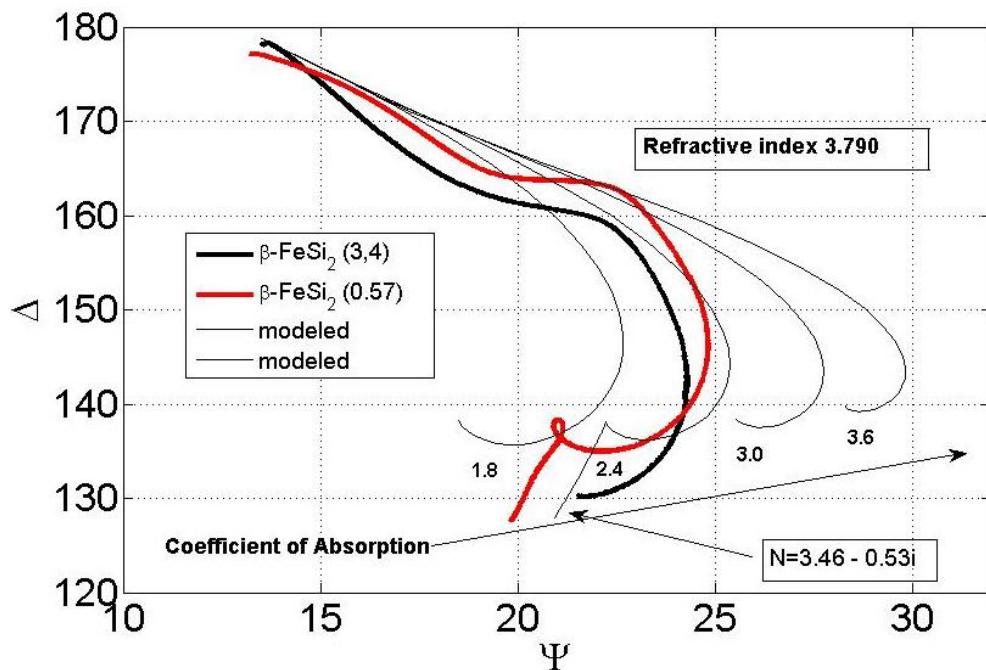


Рисунок 5.18 Эллипсометрические номограммы для образцов № 1, 2. Кривые, отмеченные чёрным цветом, соответствуют рассчитанным номограммам для плёнок с указанными оптическими постоянными

Анализ экспериментально полученных и теоретически рассчитанных номограмм показывает, что показатели преломления и поглощения для образцов № 1 и № 2 оказываются близки к значениями  $n = 3.79$  и  $k = 2.10$  при температуре  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ , что согласуется с известными из литературы значениями показателей преломления и поглощения полупроводникового дисилицида железа  $\beta\text{-FeSi}_2$   $n = 4.29$ ,  $k = 2.84$  [110] при  $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Отметим, что для образца № 2, полученного при соотношении скоростей потоков равном  $0.57$ , на заключительных этапах роста наблюдается особенность в виде петли. Предварительный анализ показывает, что такое поведение соответствует формированию слоя, обладающего низким показателем поглощения  $k = 0.53$ . Мы предполагаем, что в определённый момент времени начинает увеличиваться шероховатость поверхности и эффективные показатели преломления и поглощения в таком случае соответствуют аналогичным показателям преломления и поглощения смеси островков дисилицида железа  $\beta\text{-FeSi}_2$  и пустот.

Полученные с помощью разработанной экспресс-методики зависимости показателя преломления  $n$ , показателя поглощения  $k$  и толщины  $d$  от времени осаждения материалов для образцов № 1 и № 2 представлены на рисунках 5.19 и 5.20 соответственно. Видно, что профили оптических постоянных для образцов № 1 и № 2 имеют сходный характер поведения как при качественном рассмотрении профилей  $n$  и  $k$ , так и при количественном. Стабилизация изменения показателей преломления и поглощения происходит для данных образцов при  $t = 150$  мин. Значение конечной толщины плёнки  $\beta\text{-FeSi}_2$  (образец № 1) соответствует  $d = 55.5$  нм. Для образца № 2 окончательную толщину плёнки определить невозможно, поскольку в момент времени  $t = 220$  мин наблюдается снижение толщины. Данное поведение носит нефизичный характер и связано с тем, что толщина плёнки силицида  $\beta\text{-FeSi}_2$  достигает такой величины, когда лазерное излучение уже не отражается от подложки. При этом вычисление толщины по оптической модели «подложка – плёнка – среда» становится недостоверным.

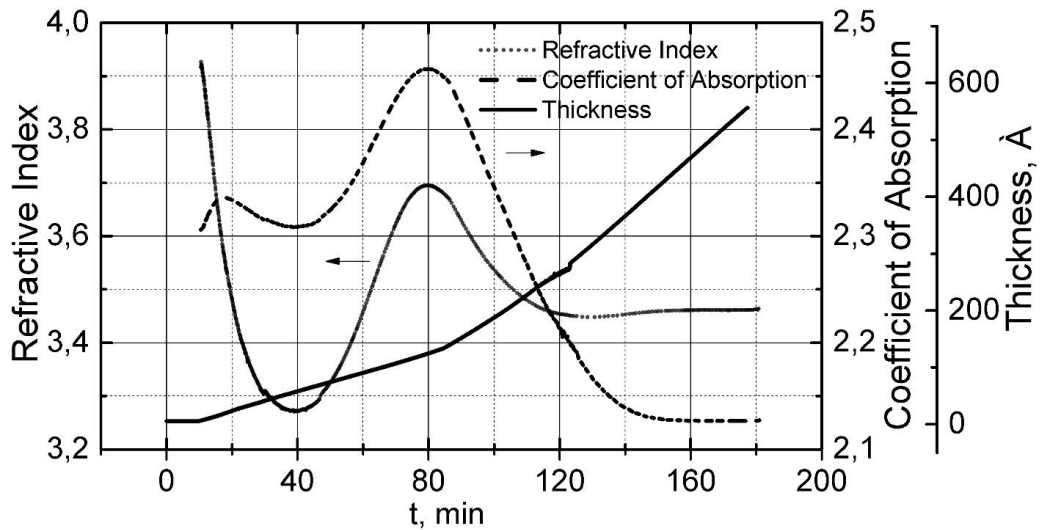


Рисунок 5.19 Зависимость показателей преломления, поглощения и толщины плёнки  $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}(100)$  от времени осаждения материалов (образец № 1)

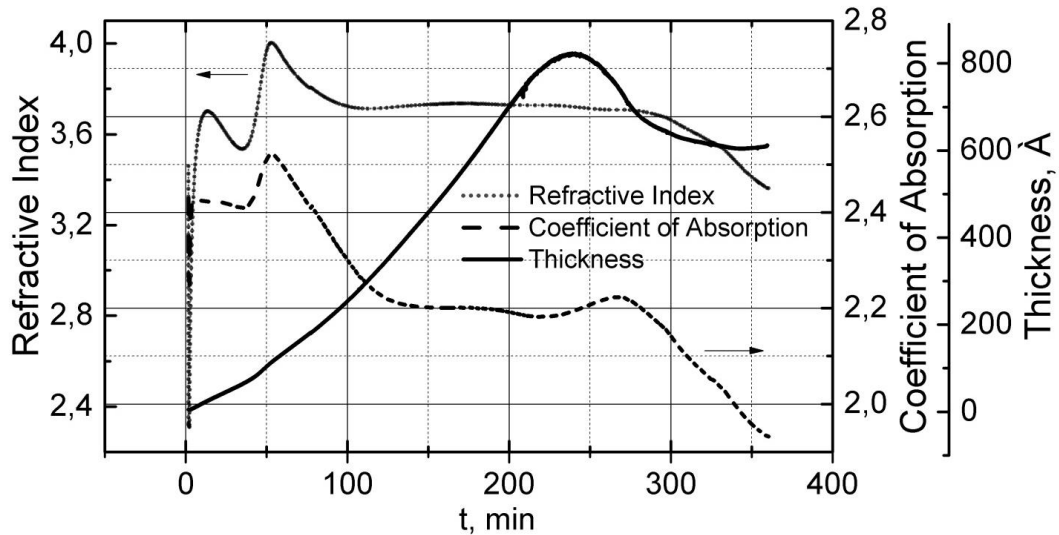


Рисунок 5.20 Зависимость показателей преломления, поглощения и толщины плёнки  $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}(100)$  от времени осаждения материалов (образец № 2)

Полученные значения комплексного показателя преломления для первого и второго образцов в момент времени  $t = 180$  мин (момент завершения осаждения материалов для образца № 1) равны  $N_{S\_№1} = 3.465 - 2.126i$ ,  $N_{S\_№2} = 3.735 - 2.2i$ , что близко к известным в литературе значениям показателей преломления и поглощения полупроводникового дисилицида железа  $\beta\text{-FeSi}_2$ ,  $n = 4.29$ ,  $k = 2.84$  [110].

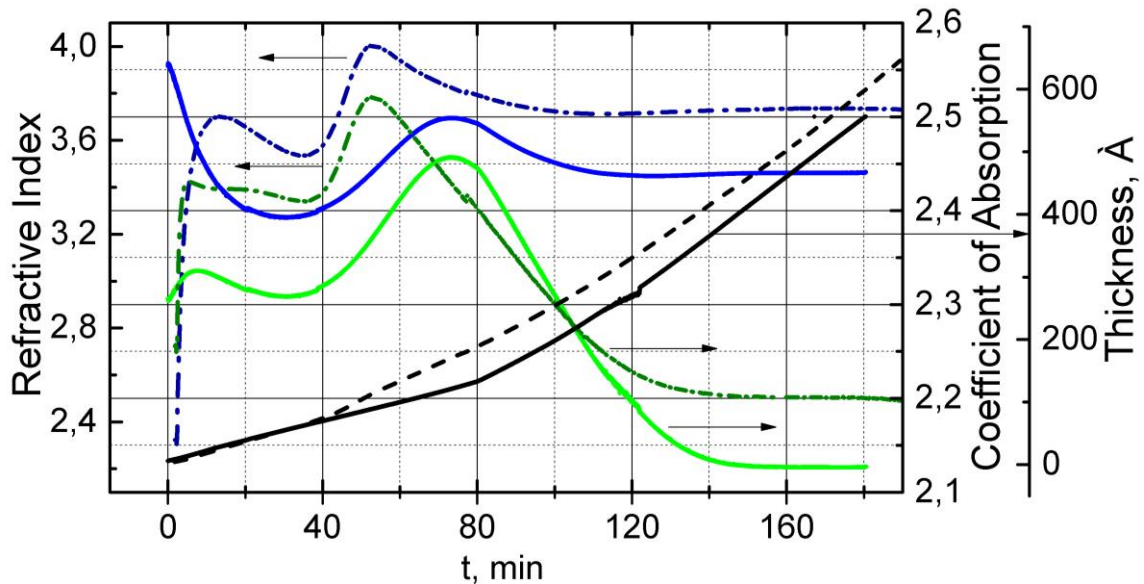


Рисунок 5.21 Зависимость показателей преломления (синий), поглощения (зелёный) и толщины (чёрный) плёнок  $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}(100)$  от времени осаждения материалов для образца № 1 (сплошные линии) и образца № 2 (штрихпунктир)

Рассмотрим более подробно участок профилей  $n$  и  $k$  первого и второго образцов, соответствующий промежутку времени  $t = 0 \div 180$  мин. В образце № 1 поведение показателя преломления (сплошная синяя кривая) характеризуется его уменьшением от значений  $n = 3.92$  до  $n = 3.27$  ( $t = 30$  мин). В свою очередь, показатель поглощения (сплошная зелёная кривая) на указанном промежутке времени  $t = 0 \div 30$  мин имеет две особенности: небольшое повышение в первые пять минут роста от  $k = 2.3$  до  $k = 2.33$  и дальнейшее понижение до  $k = 2.3$ . Затем оба параметра увеличиваются до значений  $n = 3.694$  и  $k = 2.456$  ( $t = 73$  мин). Дальнейшее поведение характеризуется понижением  $n$  и  $k$  до значений  $n = 3.45$  ( $t = 117$  мин) и  $k = 2.12$  ( $t = 153$  мин), остающихся практически неизменными вплоть до остановки роста ( $t = 180$  мин).

Таким образом, профиль показателя преломления для образца № 1 претерпевает изменение траектории трижды, в соответствующие моменты времени ( $t_1 = 30$  мин,  $t_2 = 73$  мин,  $t_3 = 117$  мин), а профиль поглощения — четырежды ( $t_1 = 5$  мин,  $t_2 = 30$  мин,  $t_3 = 73$  мин,  $t_4 = 153$  мин).

Как было указано ранее, профили зависимостей оптических постоянных отражают совокупность многих процессов, изменения морфологических и структурных свойств плёнок, их химического состава, температуры. Причём окончание определённой стадии эволюции, к примеру, химического состава, и начало другой может быть не связано во времени с окончанием и началом других эволюционных процессов, к примеру, в морфологии плёнки. Таким образом, изменение траектории кривых эффективных  $n$  и  $k$  может указывать на то, что влияние одного процесса начинает преобладать над другим.

Процесс синтеза образца № 1 непрерывно контролировался методом ДОБЭ, таким образом, были выделены пять дифракционных картин от поверхности в указанные моменты времени ( $t = 3, 5, 30, 73, 117$  мин) (рисунок 5.22).

Изображение дифракционной картины при  $t = 0$  мин (рисунок 5.22) соответствует реконструкции поверхности  $Si(100)2 \times 1$ . Из сопоставления картин ДОБЭ, полученных в промежуток времени  $t = 3 \div 30$  мин, с расчётными диффрактограммами из работ [69, 109] можно сделать вывод о формировании в данный промежуток времени фаз  $\alpha-FeSi_2$  и  $\gamma-FeSi_2$ . Такая картина сохраняется вплоть до момента времени  $t = 30$  мин, причём становятся видны дополнительные рефлексы, характеризующие начало изменений в структурных свойствах плёнки.

В момент времени  $t = 66$  мин изображение ДОБЭ характеризуется присутствием множества рефлексов от дифракции на прохождении от трёхмерных монокристаллических островков. К моменту времени  $t = 66$  мин появляются дополнительные рефлексы, интенсивность которых увеличивается вплоть до  $t = 117$  мин, а интенсивность рефлексов, характеризующих формирование силицидов  $\alpha-FeSi_2$  и  $\gamma-FeSi_2$ , снижается.

Как видно из дифракционной картины, при  $t = 153$  мин, новых рефлексов не наблюдается, однако появившиеся при  $t = 73$  мин рефлексы имеют ещё бóльшую интенсивность. В дальнейшем дифракционная картина не меняется вплоть до остановки роста ( $t = 180$  мин). Окончательную картину ДОБЭ можно интерпретировать как картину от поверхности, состоящей из

монокристаллических островков  $\beta\text{-FeSi}_2$  с несколькими ориентациями относительно направления  $[-110]_{\text{Si}}$ .

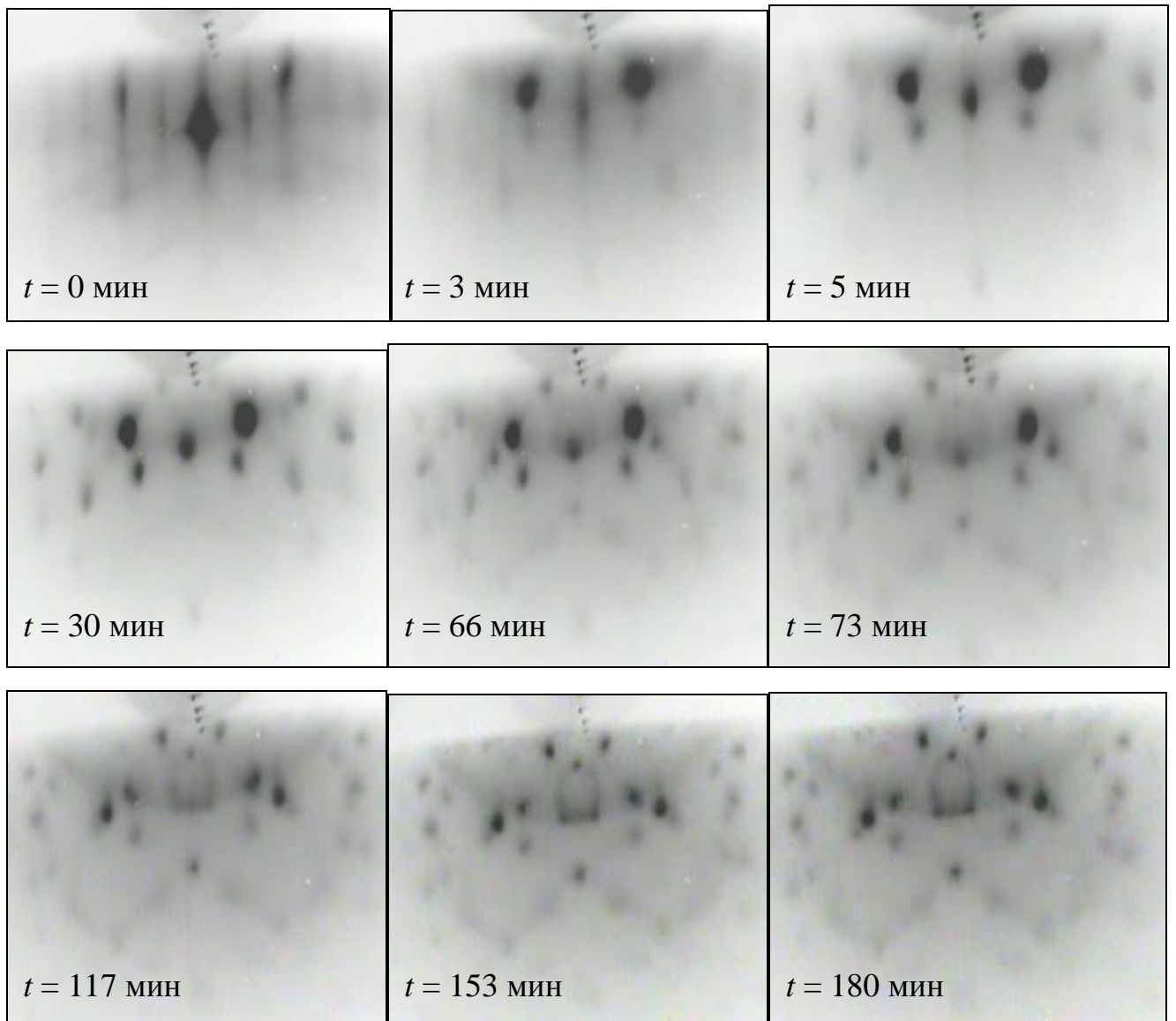


Рисунок 5. 22 Дифракционные картины (ДОБЭ) соответствующие различным моментам времени синтеза образца № 1

Таким образом, при качественном рассмотрении эволюции картин ДОБЭ удаётся различить четыре стадии в эволюции структуры и морфологии плёнки  $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}(100)$ . Первая соответствует инициации ориентированного роста фаз  $\alpha\text{-FeSi}_2$  и  $\gamma\text{-FeSi}_2$  [69, 109] ( $t \approx 0 \div 5$  мин). Вторая ( $t \approx 30 \div 73$  мин) характеризуется началом формирования островков отличной ориентации на фоне

продолжающегося роста фаз  $\alpha\text{-FeSi}_2$  и  $\gamma\text{-FeSi}_2$ . Третья ( $t \approx 73 \div 117$  мин) соответствует плавному переходу от предыдущей стадии к формированию трёхмерных монокристаллических островков  $\beta\text{-FeSi}_2$  различной ориентации [111]. Конечный временной промежуток ( $t \approx 117 \div 180$  мин), характеризующийся неизменной картиной ДОБЭ, соответствует четвёртой стадии.

Следовательно, поведение профилей показателей преломления и поглощения в случае роста плёнки полупроводникового дисилицида  $\beta\text{-FeSi}_2$ , синтезированной при соотношении скоростей осаждения кремния к железу равному 3.4, хорошо согласуется с выводами, полученными из качественного рассмотрения эволюции дифракционных картин (ДОБЭ). Отметим, что характерный излом в профиле толщины ( $t \approx 80$  мин) (рисунок 5.21), характеризующийся увеличением скорости роста, может быть связан также с изменением кинетики процессов формирования рассматриваемой структуры.

Для образца № 2 показатели преломления (синяя штрихпунктирная кривая) и поглощения (зелёная штрихпунктирная кривая) (рисунок 5.21) характеризуются резким повышением значений от  $n = 1.96$  до  $n = 3.70$  ( $t = 0 \div 11$  мин), от  $k = 2.24$  до  $k = 2.42$  ( $t = 0 \div 4$  мин). Далее оптические постоянные испытывают понижение от  $n = 3.70$  до  $n = 3.53$  ( $t = 11 \div 32$  мин),  $k = 2.42$  до  $k = 2.40$  ( $t = 4 \div 32$  мин). Затем оба параметра увеличиваются до значений  $n = 4$  и  $k = 2.52$  ( $t = 50$  мин). Дальнейшее поведение характеризуется понижением  $n$  и  $k$  до значений  $n = 3.75$  ( $t = 105$  мин) и  $k = 2.22$  ( $t = 145$  мин), остающихся далее практически неизменными ( $t = 180$  мин).

Из рисунка 5.21 следует, что профили показателя преломления и поглощения для образца № 2 трижды изменяют свои траектории в соответствующие моменты времени ( $t_1 = 11$  мин,  $t_2 = 50$  мин,  $t_3 = 105$  мин) для  $n$  и ( $t_1 = 4$  мин,  $t_2 = 50$  мин,  $t_3 = 145$  мин) для  $k$ . В сравнении с образцом № 1 изменения траектории  $n$  и  $k$  происходят в более ранние моменты времени.

Эволюция дифракционных картин, соответствующая указанным моментам времени, представлена на рисунке 5.23.

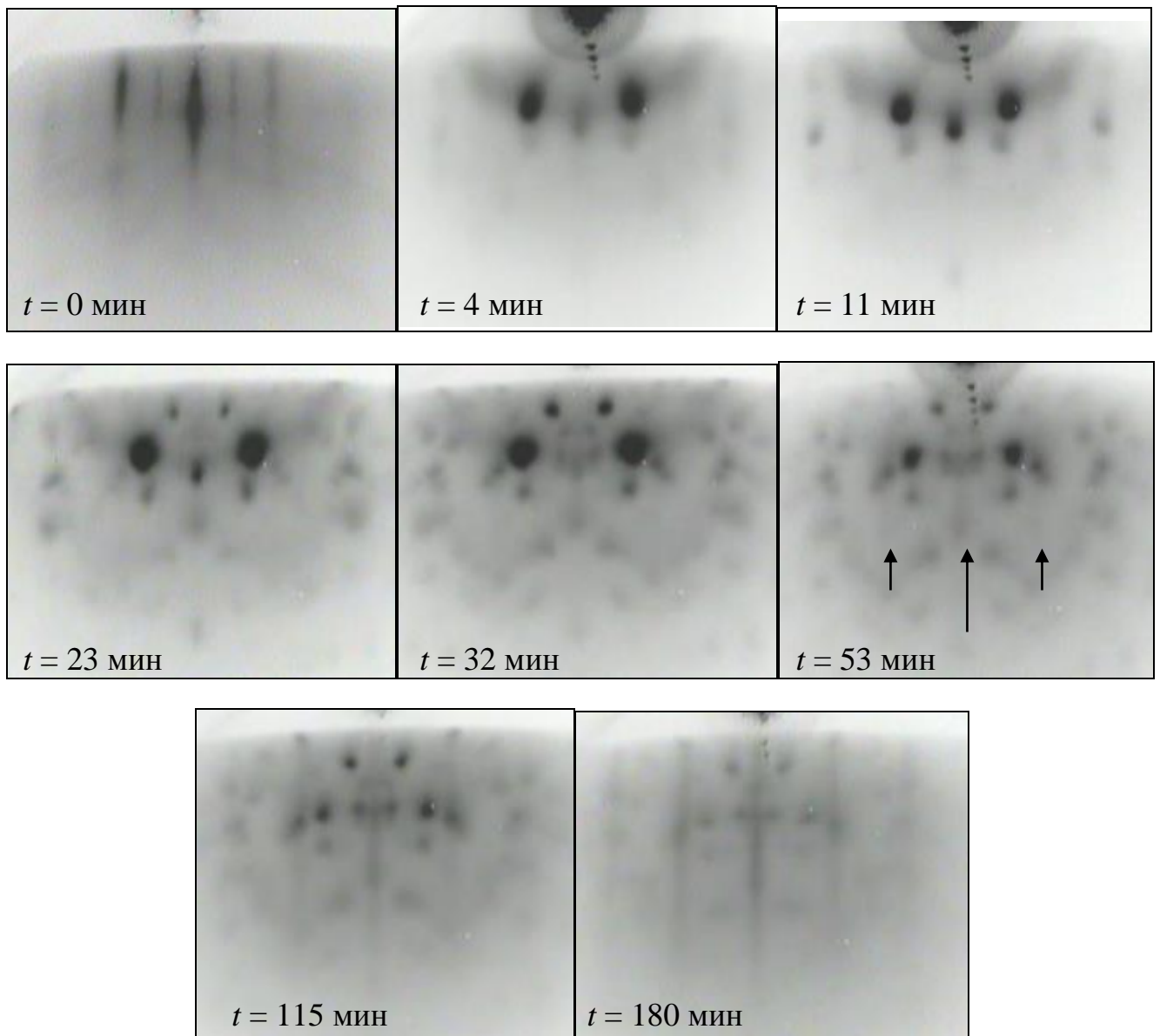


Рисунок 5. 23 Дифракционные картины (ДОБЭ) соответствующие различным моментам времени синтеза образца № 2

Из анализа картин дифракции отражённых быстрых электронов (рисунок 5.23) можно выделить моменты времени  $t = 4, 11, 23, 32, 53, 115, 180$  мин, когда дифрактограммы заметно отличаются друг от друга. Изображение дифракционной картины при  $t = 0$  мин соответствует реконструкции поверхности  $Si(100)2 \times 1$ . Изображения ДОБЭ в промежуток времени  $t = 4 \div 11$  мин, как и в случае с образцом № 1, можно трактовать как формирование фаз  $\alpha-FeSi_2$  и  $\gamma-FeSi_2$  [69, 109]. Данная геометрия, соответствующая ориентированному росту силицидов  $\alpha-FeSi_2$  и  $\gamma-FeSi_2$ , сохраняется до момента  $t \approx 20$  мин. В отличие от



образца № 1, где сходная геометрия рефлексов наблюдалась на протяжении около тридцати минут роста плёнки. Так, для образца № 2 в момент времени  $t = 23$  мин наблюдается появление дополнительных рефлексов, характеризующих изменения в структурных свойствах плёнки. Картины ДОБЭ, соответствующие моментам времени  $t = 23$  и 32 мин, можно охарактеризовать как изображения формирования трёхмерных монокристаллических островков фаз силицидов  $\alpha\text{-FeSi}_2$  и  $\gamma\text{-FeSi}_2$  различных ориентаций, в том числе и  $\beta\text{-FeSi}_2$  [111]. К моменту времени  $t = 53$  мин появляются едва заметные рефлекс-тяги (показаны стрелками). Данные рефлекс можно объяснить формированием структуры, состоящей из монокристаллических островков, высота которых значительно меньше ширины. Из сопоставления геометрии рефлекс-тяжей на конечной дифрактограмме с расчётной для силицида  $\beta\text{-FeSi}_2$  [109], можно сделать вывод о том, что данные рефлекс соответствуют монокристаллическим островкам силицида  $\beta\text{-FeSi}_2$ . Согласно работе [109], наблюдаемая геометрия соответствует формированию силицида  $\beta\text{-FeSi}_2$  с орторомбической кристаллической решёткой, которая ориентирована плоскостью  $(100)_\beta$  к  $(001)_{Si}$ , причём  $[100]_{Si} \parallel [011]_\beta$  и  $[100]_{Si} \parallel [010]_\beta$ . Из дифракционных картин при  $t = 115$  мин и  $t = 180$  мин видно, что интенсивность рефлекс-тяжей увеличивается, это свидетельствует об увеличении доли силицида  $\beta\text{-FeSi}_2$  на поверхности.

Таким образом, при качественном рассмотрении эволюции картин ДОБЭ (образец № 2) удаётся различить три стадии в эволюции структуры и морфологии плёнки  $\beta\text{-FeSi}_2/Si(100)$ . Первая соответствует инициации ориентированного роста трёхмерных островков фаз  $\alpha\text{-FeSi}_2$  и  $\gamma\text{-FeSi}_2$  [69, 109] ( $t \approx 0 \div 15$  мин). Вторая ( $t \approx 11 \div 23$  мин) характеризуется началом формирования островков отличной ориентации на фоне продолжающегося роста фаз  $\alpha\text{-FeSi}_2$  и  $\gamma\text{-FeSi}_2$ . Третья ( $t \approx 23 \div 53$  мин) соответствует плавному переходу от предыдущей стадии к формированию трёхмерных монокристаллических островков  $\beta\text{-FeSi}_2$ , высота которых значительно меньше ширины [109].

Сравнивая результаты, полученные из качественного рассмотрения эволюции картин ДОБЭ при росте плёнки  $\beta\text{-FeSi}_2/Si(100)$  и профилей показателей

преломления и поглощения (рисунок 5.21) для образца № 2, можно заключить, что поведение  $n$  и  $k$  в целом отражает выделенные стадии в изменении структурных свойств и морфологии растущей структуры  $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}(100)$ . Так, изгибы в траектории  $n$  и  $k$ , соответствующие смене преобладающего процесса в формировании структуры, располагаются в более ранние промежутки времени по сравнению с профилями показателей преломления и поглощения для образца № 1. Это согласуется с эволюцией дифракционных картин для случаев синтеза образцов № 1 и № 2, где различные изменения структурных свойств и морфологии во втором образце, также происходят раньше, чем в первом.

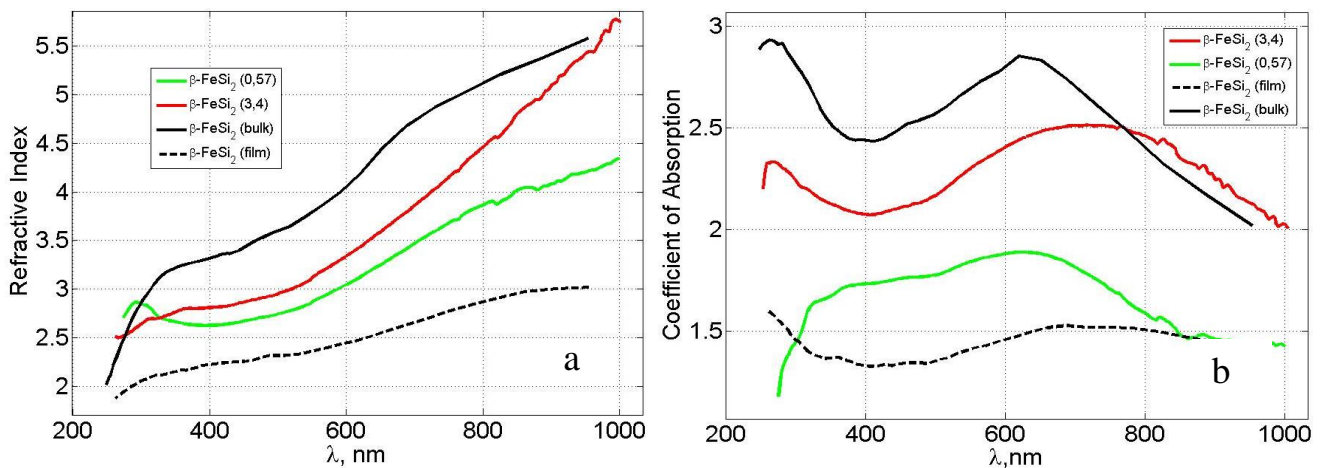


Рисунок 5.24 Спектральные зависимости (а) показателя преломления и (б) коэффициента поглощения для образцов № 1, 2 ( $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}(100)$ ). Чёрная кривая (штрих) соответствует спектральной зависимости  $n$  и  $k$  для поликристаллической плёнки  $\beta\text{-FeSi}_2$ , представленной в работе [110], чёрной сплошной кривой отмечены дисперсия  $n$  и  $k$  для объёмного поликристаллического  $\beta\text{-FeSi}_2$

На рисунке 5.24 представлены полученные спектральные зависимости показателя преломления и коэффициента поглощения для образцов № 1 и № 2 ( $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}(100)$ ). Расчёт дисперсии оптических постоянных проводился на основе данных многоугловой спектральной эллипсометрии с помощью метода, описанного в работе [94]. В расчётах была использована оптическая модель однородной изотропной плёнки с неизвестными толщиной и оптическими

постоянными на изотропной подложке  $Si$  с известными оптическими характеристиками. Измерения проводились на быстродействующем спектральном эллипсометре «Эллипс-1891» при  $T = 23$  °С. Как видно из рисунка 5.24, полученные результаты вычисления качественно согласуются с данными для поликристаллических тонкоплёночных и объемных образцов  $\beta-FeSi_2$ , представленными в работе [110].

Результаты расчёта оптических постоянных  $n$  и  $k$  и толщины  $d$ , полученных методом спектральной эллипсометрии и экспресс-методикой, предлагаемой в данной работе, представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 Сравнение результатов расчёта оптических постоянных  $n$  и  $k$  экспресс-методикой и методом *ex situ* спектральной многоугловой эллипсометрии ( $\lambda = 632.8$  нм)

Метод		Образец № 1	Образец № 2
Спектральная эллипсометрия [94] $T = 23$ °С	$n$	3.515	3.214
	$k$	2.461	1.562
	$d$	50.1 нм	49.7 нм
Экспресс-методика $T = 450$ °С	$n$	3.465	3.363
	$k$	2.126	1.931
	$d$	55.5 нм	-

Как видно из таблицы 5.5, значения показателей преломления и поглощения, полученные разными методами, имеют хорошее согласие друг с другом, что указывает на эффективность работы предложенного метода.

## Выводы

Основными результатами пятой главы являются получение и характеристика оптических и структурных свойств тонких плёнок  $Fe_3Si/SiO_2/Si(111)$ ,  $\beta-FeSi_2/Si(100)$  и  $Fe_3Si/Si(111)$ .

Профили оптических постоянных  $n$  и  $k$  и толщины  $d$  для структур  $Fe_3Si/SiO_2/Si(111)$  и  $Fe_3Si/Si(111)$ , полученные с помощью разработанной методики, показывают, что данные структуры являются однородными по толщине. Было обнаружено, что образование сплошного слоя при росте поликристаллического слоя  $Fe_3Si$  происходит неравномерно по зондируемой площади в отличие от его образования при росте эпитаксиально ориентированного слоя  $Fe_3Si$ . Значения толщины плёнок  $Fe_3Si$ , при которых происходит образование сплошного слоя, оказываются близки друг другу ( $d \approx 5$  нм).

Профили  $n$  и  $k$  для случая синтеза поликристаллических структур  $\beta-FeSi_2/Si(100)$ , полученных в нестехиометрическом и стехиометрическом соотношениях атомарных процентов кремния к железу для данной фазы равных 0.33 и 2 соответственно, имеют сложный вид, что показывает их неоднородность по толщине. Подробное рассмотрение эволюции дифракционных картин для указанных структур показало соответствие определённых этапов в изменении структурных свойств и морфологии плёнок с имеющимися особенностями в профилях  $n$  и  $k$ .

Были получены спектральные зависимости показателя преломления  $n$  и коэффициента поглощения  $k$  всех указанных структур. Показано, что спектры оптических постоянных для эпитаксиальной плёнки  $Fe_3Si$  имеют наиболее близкое соответствие с рассчитанными из первых принципов спектрами  $n$  и  $k$ , по сравнению с поликристаллическими плёнками  $Fe_3Si$ . Полученные спектральные зависимости показателя преломления и коэффициента поглощения для  $\beta-FeSi_2/Si(100)$  имеют качественное согласие с известными в литературе данными.

Наилучшая согласованность результатов расчёта конечных показателей преломления и поглощения, полученных экспресс-методикой, с результатами, полученными методом спектральной многоугловой эллипсометрии ( $\lambda = 632.8$  нм), наблюдается для случая плёнок полупроводникового дисилицида  $\beta-FeSi_2$ . Основные результаты, представленные в данной главе, изложены в публикациях [88, 93, 112].

## Заключение

В результате проведённого исследования, в том числе анализа научной литературы и осуществлённых экспериментов, были получены следующие результаты:

1. Разработана и реализована методика анализа эллипсометрических данных на основе нового алгоритма, позволяющая проводить экспресс-контроль толщины и оптических постоянных формирующихся структур  $Fe/Si$  в процессе их роста.

2. Проведена апробация алгоритма на численных экспериментах. Разработано программное обеспечение «SingleW», позволяющее проводить анализ данных одноволновой эллипсометрии. Реализована возможность применения разработанных алгоритмов непосредственно в процессе синтеза наноструктур в сверхвысоковакуумной камере молекулярно-лучевой эпитаксии «Ангара».

3. Проведена характеристика процесса синтеза структур  $Fe/SiO_2/Si(100)$  и  $(Fe/Si)_3/SiO_2/Si(100)$ . Показано, что погрешность расчётов толщины синтезированных плёнок относительно данных рентгеноспектрального флуоресцентного анализа не превышает 6.5 %.

4. Установлено, что при совместном осаждении железа и кремния на подложку кремния разогретую до 150 °С сплошной слой  $Fe_3Si$  образуется при толщине пленки более 5 нм. Полученные с помощью разработанной методики профили оптических постоянных  $n$  и  $k$  и толщины  $d$  для сплошных слоёв  $Fe_3Si/SiO_2/Si(111)$  и  $Fe_3Si/Si(111)$  показывают, что данные структуры являются однородными по толщине. Впервые полученная экспериментально дисперсия показателя преломления  $n$  и коэффициента поглощения  $k$  для эпитаксиальной плёнки  $Fe_3Si$  имеет наиболее близкое соответствие с рассчитанной из первых принципов дисперсией  $n$  и  $k$ .

5. Показано, что при совместном осаждении железа и кремния на подложку кремния, разогретую до 450 °С на начальном этапе формирования плёнок  $\beta-FeSi_2/Si(100)$  идёт островковый рост смеси фаз  $\alpha-FeSi_2$ ,  $\beta-FeSi_2$  и  $\gamma-FeSi_2$ . Полученные профили  $n$  и  $k$  показывают, что однородный слой  $\beta-FeSi_2$  формируется при толщине более 20 нм.

### Список литературы

1. Wolf, S.A. Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future / S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A., Buhrman et al. // Science. – 2001. – Vol. 294. – P. 1488.
2. Prinz, G.A. Magnetoelectronics / G.A. Prinz // Science. – 1998. – Vol. 282.– P. 1660.
3. Wolf, S.A. The Promise of Nanomagnetism and Spintronics for Future Logic and Universal Memory / S.A.Wolf, L. Jiwei, M.R. Stan // Proceedings of the IEEE. – 2010. – Vol. 98. – № 12. – P. 2155.
4. Istratov, A.A. Iron contamination in silicon technology / A.A. Istratov, H. Hieslmair, E.R. Weber // Appl. Phys. A. – 2000. – Vol. 70. – P. 489.
5. Volkov, N.V. Magnetic-field- and bias-sensitive conductivity of a hybrid  $Fe/SiO_2/p-Si$  structure in planar geometry / N.V. Volkov, A.S. Tarasov, E.V. Eremin et al. // J. Appl. Phys. – 2011. – Vol. 109. – P. 123924-1.
6. Fujita, Y. Room-temperature sign reversed spin accumulation signals in silicon-based devices using an atomically smooth  $Fe_3Si/Si(111)$  contact / Y. Fujita, S. Yamada, Y. Ando et al. // J. Appl. Phys. – 2013. – Vol. 113. – P. 013916-1.
7. Varnakov, S.N. Magnetic properties and nonmagnetic phases formation in  $(Fe/Si)_n$  films / S.N. Varnakov, S.V. Komogortsev, S.G. Ovchinnikov // J. Appl. Phys. – 2008. – Vol. 104. – P. 094703-1.
8. Badía-Romano L. Thermomagnetic behaviour and compositional irreversibility on  $(Fe/Si)_3$  multilayer films / L. Badía-Romano, J. Rubina, C. Magén et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2014. – Vol. 364. – P. 24.
9. Yoshitake, T. Interlayer coupling in ferromagnetic epitaxial  $Fe_3Si/FeSi_2$  superlattices / T. Yoshitake, T. Ogawa, D. Nakagauchi et al. // J. Appl. Phys. – 2006. – Vol. 89. – P. 253110-1.
10. Hirakawa, S. Temperature-dependent current-induced magnetization switching in  $Fe_3Si/FeSi_2/Fe_3Si$  trilayered films / S. Hirakawa, S. Takayuki, K. Sakai et al. // Japanese Journal of Applied Physics. – 2011. – Vol. 50. – P. 08JD06.

11. Chi, D.Z. Semiconducting beta-phase  $FeSi_2$  for light emitting diode applications: Recent developments, challenges and solutions / D.Z. Chi // Thin Solid Films. – 2013. – Vol. 537. – P. 1.
12. Galkin, N. G. Room temperature 1.5  $\mu m$  light-emitting silicon diode with embedded  $\beta$ - $FeSi_2$  nanocrystallites / N.G. Galkin, E.A. Chusovitin, D.L. Goroshko // Appl. Phys. Lett. – 2012. – Vol. 101. – P. 163501-1.
13. Liu, Z. Electrical and photovoltaic properties of iron-silicide/silicon heterostructures formed by pulsed laser deposition / Z. Liu, M. Watanabe, M. Hanabusa // Thin Solid Films. – 2001. – Vol. 381. – P. 262.
14. Sluchanko, N.E. Crossover in magnetic properties of  $FeSi$  / N.E. Sluchanko, V.V. Glushkov and S.V. Demishev et al. // Physical Review B. – 2001. – Vol. 65. – P. 064404-1.
15. Varadwaj, K.S.K. Phase-Controlled Growth of Metastable  $Fe_5Si_3$  Nanowires by a Vapor Transport Method / K.S.K. Varadwaj, K. Seo, J. In et al. // Am. Chem. Soc. – 2007. – Vol. 129. – P. 8595.
16. Блинов, В.В. Установка МЛЭ для выращивания полупроводниковых плёнок и её интеграция на РС МКС / В.В. Блинов, В.П. Конащенко, В.А. Алямовская и др. // Наноинженерия. – 2014. – Т. 1(31). – С. 15.
17. Varnakov, S.N. CEMS analysis of phase formation in nanostructured films  $(Fe/Si)_3$  / S.N. Varnakov, S.G. Ovchinnikov, J. Bartolomé et al. // Journal of Solid State Phenomena. – 2011. – Vol. 168. – P. 277.
18. Berg, S. Nonlinearities in contact mechanics experiments with quartz crystal resonators / S. Berg, D. Johannsmann // Surface Science. – 2003. – Vol. 541. – P. 225.
19. Oura, K. Surface Science: An Introduction / K. Oura, V.G. Lifshits, A.A. Saranin et al. – Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003. – 489 p.
20. Никифоров, А.И. Исследование процесса роста плёнки  $Ge$  на поверхности Si(100) методом регистрирующей дифрактометрии / А.И. Никифоров, В.А. Черепанов, О.П. Пчеляков // Физика и техника полупроводников. – 2001. – Т. 35. – С. 9.

21. Ржанов, А.В. Основы эллипсометрии / А.В. Ржанов, К.К. Свиташев – Новосибирск: Наука, 1979. – 423 с.
22. Charmet, J.C. Ellipsometric formulas for an inhomogeneous layer with arbitrary refractive-index profile / J.C. Charmet, P.G. de Gennes // J. Opt. Soc. Am. – 1983. – Vol. 73. – P. 1777.
23. Швец, В.А. Определение параметров диэлектрических слоев, имплантированных ионами кремния, с помощью спектральной эллипсометрии / В.А. Швец, В.Ю. Прокопьев, С.И. Чикичев и др. // Автометрия. – 2007. – Т. 43. – С. 71.
24. Chen, T.P. Depth profiling of *Si* nanocrystals in *Si*-implanted *SiO<sub>2</sub>* films by spectroscopic ellipsometry / T.P. Chen, Y. Liu, M.S. Tse et al. // Appl. Phys. Lett. – 2002. – Vol. 81. P. 4724.
25. Дагман, Э.Е. О решении обратной задачи эллипсометрии для неоднородных систем / Э.Е. Дагман, Р.И. Любинская, А.С. Мардежов и др. // Укр. Физ. Журн. – 1984. – Т. 29. – С. 187.
26. Швец, В.А. Определение профилей оптических постоянных неоднородных слоёв из эллипсометрических измерений *in situ* / В.А. Швец // Автометрия. – 1993. – № 6. – С. 25.
27. Azzam, R.M.A. Ellipsometry and polarized light / R.M.A. Azzam, N.M. Bashara. – New York: North Holland Publishing Company, 1977. – 583 p.
28. Косырев, Н.Н. Характеризация структурных свойств нанокластеров силицида железа в гетеросистемах *Si/Fe/Si* методом магнитоэллипсометрии / Н.Н. Косырев, В.Н. Заблуда, С.Н. Варнаков и др. // ЖСХ. – 2010. – Т.51. С.104.
29. Дубровский, В.Г. Теория формирования эпитаксиальных наноструктур / В.Г. Дубровский. – М.: ФИЗМАЛИТ, 2009. – 352 с.
30. Desk handbook: phase diagrams for binary alloys / Н. Okamoto. – New York: ASM International, Materials Park, 2000. – 828 с.
31. Christensen, N.E. Electronic structure of  $\beta$ -*FeSi<sub>2</sub>* / N.E. Christensen // Phys. Rev. B – 1990. – Vol. 42. – P. 7148.



32. Srivastava, P.C. Giant magnetoresistance (GMR) in swift heavy ion irradiated *Fe* films on *c*-silicon (*Fe/c-Si*) / P.C. Srivastava, J.K. Tripathi // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2006. – Vol. 39. – P. 1465.
33. Novet, T. New synthetic approach to extended solids: selective synthesis of iron silicides via the amorphous state / T. Novet, D.C. Johnson // *J. Am. Chem. Soc.* – 1991. – Vol. 113. – P. 3398.
34. Wallart, X. Growth of ultrathin iron silicide films: observation of the  $\gamma$ -*FeSi*<sub>2</sub> phase by electron spectroscopies / X. Wallart, J.P. Nys, C. Tételin // *Phys. Rev. B* – 1991. – Vol. 49. – P. 5714.
35. von Känel, H. Structural and electronic properties of metastable epitaxial *FeSi*<sub>1+x</sub> films on *Si(111)* / H. von Känel, K.A. Mäder, E. Müller // *Phys. Rev. B*. – 1992. – Vol. 45. – P. 13807.
36. Zou, Z.-Q. Homogeneous crystalline *FeSi*<sub>2</sub> films of *c*(4 × 8) phase grown on *Si(111)* by reactive deposition epitaxy / Z.-Q. Zou, L.-M. Sun, G.-M. Shi et al. // *Nanoscale Research Letters*. – 2013. – Vol. 8. – P. 510.
37. Гомоюнова, М.В. Формирование сверхтонких магнитных плёнок железа на вицинальной поверхности кремния / М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, И.И. Пронин // *ФТТ*. – 2011. – Т. 53. – С. 564.
38. Kataoka, K. Iron silicides grown by solid phase epitaxy on a *Si(111)* surface: Schematic phase diagram / K. Kataoka, K. Hattori, Y. Miyatake et al. // *Phys. Rev. B*. – 2006. – Vol. 74. – P. 155406.
39. Гомоюнова, М.В. Процессы силицидообразования в системе *Fe/Si(111)7x7* / М.В. Гомоюнова, Д.Е. Малыгин, И.И. Пронин // *ФТТ*. – 2008. – Т. 50. – С. 1518.
40. Naik, S.R. Structural asymmetry of *Si/Fe* and *Fe/Si* interface in *Fe/Si* multilayers / S.R. Naik, S. Rai, M.K. Tiwari // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2008. – Vol. 41. – P. 115307.
41. Fanciulli, M. Investigation of the *Fe/Si* interface and its phase transformations / M. Fanciulli, S. Degroote, G. Weyer // *Surface Science*. – 1997. – Vol. 377. – P. 529.

42. Chen, W.-C. Structural effects on interlayer coupling of *Fe/Si* multilayer / W.-C. Chen, C.-H. Laia, S.F. Lee // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2002. – Vol. 239. – P. 319.
43. Badía-Romano, L. Morphological and compositional study at the *Si/Fe* interface of (*Fe/Si*) multilayer / L. Badía-Romano, J. Rubín, F. Bartolomé et al. // SPIN. – 2014. – Vol. 4. – P. 1440002.
44. Komogortsev, S.V. Magnetic anisotropy in *Fe* films deposited on *SiO<sub>2</sub>/Si(001)* and *Si(001)* substrates / S.V. Komogortsev, S.N. Varnakov, S.A. Satsuk. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2014. – Vol. 351. – P. 104.
45. Sadoh, T. Atomically controlled molecular beam epitaxy of ferromagnetic silicide *Fe<sub>3</sub>Si* on *Ge* / T. Sadoh, M. Kumano, R. Kizuka // Appl. Phys. Lett. – 2006. – Vol. 89. P. 182511.
46. Ueda, K. Low temperature epitaxial growth of *Fe<sub>3</sub>Si* on *Si(111)* substrate through ultra-thin *SiO<sub>2</sub>* films / K. Ueda, M. Kumano, T. Sadoh et al. // Thin Solid Films. – 2008. – Vol. 517. – P. 425.
47. Noda, K. Growth condition dependence of direct bandgap in  $\beta$ -*FeSi<sub>2</sub>* epitaxial films grown by molecular beam epitaxy // K. Noda, Y. Teraia, N. Miura et al. // Physics Procedia. – Vol. 23. – 2012. – P. 5.
48. Паршин, А.С. Спектроскопия потерь энергии отраженных электронов и сечение неупругого рассеяния в анализе слоистых структур системы *Fe-Si* / А.С. Паршин, Г.А. Александрова, С.Н. Варнаков и др. // Журнал структурной химии. – 2009. – Т. 50. – С. 451.
49. Паршин, А.С. Спектроскопия сечения неупругого рассеяния электронов в слоистых системах *SiO<sub>2</sub>/Si(100)* / А.С. Паршин, С.А. Кущенко, О.П. Пчеляков и др. // Автометрия. – 2012. – Т. 48. – С. 88.
50. Малазов, Л.Н. Рентгеноэлектронная спектроскопия и её применение в химии / Л.Н. Малазов. // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6. – С. 37.
51. Egert, B. Bonding state of silicon segregated to alpha iron surfaces and on iron silicide surfaces studied by electron spectroscopy / B. Egert, G. Panzner // Phys. Rev. B. – 2001. – Vol. 87. – P. 1.

52. Варнаков, С.Н. Начальные стадии роста плёнок марганца на поверхности  $Si(100)2 \times 1$  / С.Н. Варнаков, М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк // ФТТ. – 2014. – Т. 56. – С. 375
53. Малыгин, Д.Е. Формирование силицидов железа и кобальта на поверхности чистого и окисленного монокристаллического кремния: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.04 / Малыгин Денис Евгеньевич. – Санкт-Петербург. – 2009. – 147 с.
54. Dietz, N. Real-time optical characterization of thin film growth / N. Dietz, // Material Science and Engineering. – 1984. – Vol. 29. – P. 2091.
55. Fujiwara H. Spectroscopic Ellipsometry. Principles and Application / Fujiwara H. – Hoboken: Wiley, 2007. – 369 p.
56. Варнаков, С.Н. Изменение намагниченности мультислойных наноструктур  $Fe/Si$  в процессе синтеза и постростового нагрева / С.Н. Варнаков, С.В. Комогорцев, J. Bartolome и др. // Физика металлов и металловедение. – 2008. – Т. 106. С. 54.
57. Косырев, Н.Н. Эллипсометрическая методика определения показателя поглощения полупроводниковых нанослоёв *in situ* / Н.Н. Косырев, В.А. Швец, Н.Н. Михайлов и др. // Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84. С. 109.
58. Косырев, Н.Н. Применение *in situ* эллипсометрии для контроля технологического процесса получения тонких плёнок  $Fe$ . / Н.Н. Косырев, С.Н. Варнаков, С.Г. Овчинников // Материалы Всероссийской научно-технической конференции «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение». – 2014. – С. 231.
59. Спесивцев, Е.В. Развитие методов и средств оптической эллипсометрии в Институте физики полупроводников СО РАН / Е.В. Спесивцев, С.В. Рыхлицкий, В.А. Швец // Автометрия. – 2011. – №. 5. С. 5.
60. Швец, В.А. Анализ статической схемы эллипсометрических измерений / В.А. Швец, Е.В. Спесивцев, С.В. Рыхлицкий // Оптика и спектроскопия. – 2004. – Т. 97. С. 514.

61. Tompkins, H.G., Handbook of Ellipsometry / H.G. Tompkins, E. A. Irene – New York: William Andrew Publishing, 2005. – 891 p.
62. Свиташева, С. Н. Особенности решения обратной задачи эллипсометрии для сильно поглощающих плёнок / С. Н. Свиташева // Автометрия. – 1996. – №. 4. С. 119.
63. Mathews, J.H. Numerical methods. Using Matlab / J.H. Mathews, K.D. Fink – Jersey: Prentice Hall, 2001. – 715 p.
64. Половинкин, В. Г. Определение числа решений обратной задачи эллипсометрии в заданной области параметров / В. Г. Половинкин, С. Н. Свиташева // Автометрия. – 1999. – №. 4. С. 94.
65. Urban III, F. K. Numerical ellipsometry: enhancement of new algorithm for real-time in situ film growth monitoring / F. K. Urban III, J.C. Comfort // Thin Solid Films. – 1994. – Vol. 253. – P. 262.
66. An, I. In situ determination of dielectric functions and optical gap of ultrathin amorphous silicon by real time spectroscopic ellipsometry / I. An, Y.M. Li, C.R. Wronski, H.V. Nguyen et al. // Appl. Phys. Lett. – 1991. – Vol. 59. – P. 2543.
67. Fujiwara, H. Real-time spectroscopic ellipsometry studies of the nucleation and grain growth processes in microcrystalline silicon thin films / H. Fujiwara, M. Kondo, A. Matsuda // Phys. Rev. B. – 2001. – Vol. 63. – P. 115306-1.
68. Aspnes, D.E. Optical approaches to determine near-surface compositions during epitaxy / D.E. Aspnes // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1996. – Vol. 14.– P. 960.
69. Балашев, В.В. Влияние дефектов тонкого слоя оксида кремния на процессы силицидообразования в системе  $Fe/SiO_2/Si(001)$  / В.В. Балашев, В.В. Коробцов, Т.А. Писаренко и др. // Физика твёрдого тела. – 2009. – Т. 51. – С. 565.
70. Barton, D. Ellipsometer analysis in the n–k plane / D. Barton, F.K. Urban III // Thin Solid Films. – 2007. – Vol. 516. – P. 119.
71. Atkinson, R. Modelling and ellipsometry of the nucleation and growth of zinc sulphide films in ultra-high vacuum / R. Atkinson, K.H. Lee, P.H. Lissberger // Thin Solid Films. – 1990. – Vol. 190. – P. 73.

72. Thutupalli, G.K.M. The optical properties of amorphous and crystalline silicon / G.K.M. Thutupalli, S.G. Tomlin // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1977. – Vol. 10. – P. 467.
73. Johnson, P.B. Optical constants of transition metals: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni and Pd / P.B. Johnson, R.W. Christy // Phys. Rev. B. – 1973. – Vol. 9. – P. 5056.
74. Тарасов, И.А. Система обработки и анализа данных одноволновой кинетической эллипсометрии (SingleW) / И.А. Тарасов, С.А. Лященко, С.Н. Варнаков, С.Г. Овчинников, И.А. Яковлев, Н.Н. Косырев // Свидетельство о регистрации программы. – 2013. – № 2013619178.
75. Тарасов, И.А. Эллипсометрическая экспресс-методика определения толщины и профилей оптических постоянных наноструктур в процессе их роста / И.А. Тарасов, Н.Н. Косырев, С.Н. Варнаков, С.Г. Овчинников, С.М. Жарков, В.А. Швец // Сборник тезисов VI школы «Метрология и стандартизация в нанотехнологиях и nanoиндустрии». – 2013 – С. 60.
76. Техническое описание и инструкция по эксплуатации установки «Ангара». – Новосибирск, 1986. – 72 с.
77. Елисеева, Е.Г. Модернизация установки молекулярно-лучевой эпитаксии «Ангара» для получения пленок и структур магнитных материалов / Е.Г. Елисеева, В.П. Кононов, В. М. Попел // ПТЭ. – 1997. – № 2. – С. 141.
78. Бондаренко, Г.В. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ плёнок слоёв и покрытий. – Красноярск. Препринт ИФСО-16Ф, 1974. – 40 с.
79. Воронкова, Е. М. Оптические материалы для инфракрасной техники / Е. М. Воронкова, Б. Н. Гречушников, Г. И. Дистлер и др. – М: Наука, 1965. – 346 с.

80. Тарасов, И.А. Эллипсометрическая экспресс-методика определения толщины и профилей оптических постоянных в процессе роста наноструктур  $Fe/SiO_2/Si(100)$  / И.А. Тарасов, Н.Н. Косырев, С.Н. Варнаков и др. // ЖТФ. – 2012. – Т. 82. – С. 44.
81. Лященко, С.А. Исследование магнитооптических свойств тонких слоев  $Fe$  in situ методами / С.А. Лященко, И.А. Тарасов, С.Н. Варнаков, Д.В. Шевцов, В.А. Швец, В.Н. Заблуда, С.Г. Овчинников, Н.Н. Косырев, Г.В. Бондаренко, С.В. Рыхлицкий // ЖТФ. – 2013. – Т. 83. – С. 139.
82. Лященко, С.А. Автоматизация магнитоэллипсометрических in situ измерений на сверхвысоковакуумном комплексе для синтеза и исследования материалов спинтроники / С.А. Лященко, С.Н. Варнаков, И.А. Тарасов, Д.В. Шевцов, С.Г. Овчинников // Вестник СибГау им. акад. М.Ф. Решетнёва. – 2012. – Т. 44. – В. 4. – С. 162.
83. Naik, S.R. Structural and transport properties of ferromagnetically coupled  $Fe/Si/Fe$  trilayers / S.R. Naik, S. Rai, M.K. Chattopadhyay et al. // J. Appl. Phys. – 2008. – Vol. 95. – P. 063525.
84. Tarasov, I.A. Time-resolved ellipsometric characterization of  $(Fe/Si)_n$  multilayer film synthesis / I.A. Tarasov, S.N. Varnakov, I.A. Yakovlev et al. // Abstract book of 8th Workshop Ellipsometry. – 2008. – P. 81.
85. Разработка метода in situ магнитоэллипсометрического мониторинга для синтеза магнитных наноструктур с полупроводниковыми и металлическим немагнитными прослойками: отчёт о НИР / Овчинников С.Г. – Красноярск: ИФ СО РАН, 2013. – 230 с.
86. Швец, В.А. Эллипсометрический in situ контроль квантовых наноструктур с градиентными слоями / В.А. Швец, С.А. Дворецкий, Н.Н. Михайлов // ЖТФ. – 2009. – Т. 79. – С. 41.

87. Варнаков, С.Н. Структурные и магнитные характеристики однослойных и многослойных плёнок  $Fe/Si$ , полученных термическим испарением в сверхвысоком вакууме / С.Н. Варнаков, А.С. Паршин, С.Г. Овчинников и др. // Письма в ЖЭТФ. – 2005. – Т. 79. – С. 41.
88. Яковлев, И.А. Исследование структурных и магнитных характеристик эпитаксиальных плёнок  $Fe_3Si/Si(111)$  / И.А. Яковлев, С.Н. Варнаков, Б.А. Беляев, С.М. Жарков, М.С. Молокеев, И.А. Тарасов, С.Г. Овчинников // Письма в ЖЭТФ. – 2014. – Т. 99. – С. 610.
89. TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User's Manual. Karlsruhe: Bruker AXS, 2008. – 125 p.
90. Schuette, M. Shape controlling synthesis – formation of  $Fe_3Si$  by the reaction of iron with silicon tetrachloride and crystal structure refinement / M. Schuette, R. Wartchow, M. Binnewies // Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie. – 2003. – Vol. 629. – P. 1846.
91. Хейденрайх, Р. Основы просвечивающей электронной микроскопии: пер. с английского / Р. Хейденрайх; под ред. Е.С. Куранского. – М.: МИР, 1966. – 471 с.
92. Powder Diffraction File (PDF 4+): Inorganic Phases [Электронный ресурс], Swarthmore (PA, USA): International Center for Diffraction Data, 2012. – (программа ЭВМ).
93. Тарасов, И.А. Оптические свойства эпитаксиальной плёнки  $Fe_3Si/Si(111)$  / И.А. Тарасов, З.И. Попов, С.Н. Варнаков, М.С. Молокеев, А.С. Фёдоров, И.А. Яковлев, Д.А. Фёдоров, С.Г. Овчинников // Письма в ЖТЭФ. – 2014. – Т. 99. – С. 651.
94. Urban III, F.K. Numerical ellipsometry: Analysis of thin metal layers using  $n-k$  plane methods with multiple incidence angles/ F.K. Urban III, D. Barton, T. Tiwald // Thin Solid Films – 2009. – Vol. 518. – P. 1411.
95. Hamaya, K. Epitaxial ferromagnetic  $Fe_3Si/Si(111)$  structures with high-quality heterointerfaces / K. Hamaya, K. Ueda, Y. Kishi et al. // Appl. Phys. Lett. – 2008. – Vol. 93. – P. 132117-1.

96. Naderizadeh, S. Electronic and optical properties of Full-Heusler alloy  $Fe_{3-x}Mn_xSi$  / S. Naderizadeh, S.M. Elahi, M.R. Abolhassani et al. // Eur. Phys. J. B – 2012. – Vol. 85. – P. 144.
97. Galanakis, I. Electronic structure and Slater–Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles / I. Galanakis, Ph. Mavropoulos, P.H. Dederichs // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2006. – Vol. 39. – P. 765.
98. Kresse, G. Ab initio molecular dynamics for liquid metals / G. Kresse, J. Hafner // Phys. Rev. B. – 1993. – V.47. – P.558.
99. Kresse, G. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium / G. Kresse, J. Hafner // Phys. Rev. B – 1994. – Vol. 49. – P.14251.
100. Kresse, G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 54. – P.11169.
101. Blöchl, P.E. Projector augmented-wave method / P.E. Blöchl // Phys. Rev. B. – 1994. – Vol.50. – P.17953.
102. Kresse, G. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. / G. Kresse, G.D. Joubert // Phys.Rev. B. – 1999. – Vol.59. – P.1758.
103. Perdew, J.P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev.Lett. – 1996. – Vol.77. – P. 3865.
104. Monkhorst, H.J. Special points for Brillouin-zone integrations / H.J. Monkhorst, J.D. Pack // Phys. Rev. B. – 1976. – Vol.13. – P. 5188.
105. Gajdos, M. Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology / M. Gajdos, K. Hummer, G. Kresse et al. // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol.73. – P. 045112-1.
106. Go, A. Electronic structure and the site preference of manganese in  $Fe_3Si$  alloy / A. Go, M. Pugaczowa-Michalska, L. Dobrzynski // Eur. Phys. J. B. – 2007. – Vol.59. – P. 1.



107. Al-Nawashi, G.A. Mossbauer spectroscopic study of order - disorder phenomena in  $Fe_{3-x}Mn_xSi$  / G.A. Al-Nawashi, S.H. Mahmood, A.D. Lehlooh, A.S. Saleh // Physica B – 2002. – Vol.321. – P. 167.
108. Yamane, H. Effects of stacking fault on the diffraction intensities of beta- $(FeSi_2)$  / H. Yamane, T. Yamada // J. of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol.476. – P. 282.
109. Балашев, В.В. Исследование сверхтонких плёнок силицида железа, выращенных твердофазной эпитаксией на поверхности  $Si(001)$  / В.В. Балашев, В.В. Коробцов, Т.А. Писаренко и др. // ФТТ – 2010. – Т. 52 – С. 370.
110. Dimitriadis, C.A. Electronic properties of semiconducting  $FeSi_2$  films / C.A. Dimitriadis, J.H. Werner, S. Logothetidis et al. // J. Appl. Phys. – 1990. – Vol.68. – P. 1726.
111. Балашев, В.В. Соосаждение  $Fe$  и  $Si$  на поверхность  $SiO_2/Si(100)$  / В.В. Балашев, В.В. Коробцов, Т.А. Писаренко и др. // Материалы электронной техники. – 2008. – №. 1 – С. 41.
112. Тарасов, И.А. Исследование оптических свойств тонких плёнок силицида железа, выращенных реактивной эпитаксией на поверхностях  $Si(100)$  и  $Si(111)$  / И.А. Тарасов, И.А. Яковлев, С.Н. Варнаков, С.Г. Овчинников // Сборник тезисов II Всероссийской научной конференции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» (МИССФМ-2013). – 2013. – С. 280.