- Астащенков, А.С. Свойства кремния, легированного примесью никеля методом диффузии / А.С. Астащенков, Д.И. Бринкевич, В.В. Петров // Доклады БГУИР. – 2008. – Т. 38. № 8. – С. 37–43.
- McHugo, S.A. Gettering of metallic impurities in photovoltaic silicon / S.A. McHugo, H. Hieslmair, E.R. Weber // Appl. Phys. A. – 1997. – Vol. 64. – P. 127–137.
- Silicon Photovoltaic Cells with Deep *p−n* Junction / M.K. Bakhadyrkhanov [et al.] // Appl. Solar Energy. 2020. Vol. 56, №. 1. P. 13–17.
- Bakhadyrkhanov, M.K. Optimal Conditions for Nickel Doping to Improve the Efficiency of Silicon Photoelectric Cells / M.K. Bakhadyrkhanov, Z.T. Kenzhaev // Tech. Phys. – 2021. – Vol. 66, № 6. – P. 949–954.
- Sun, Ch. Reassessment of the recombination parameters of chromium in n- and p- type crystalline silicon and chromium-boron pairs in p- type crystalline silicon / Ch. Sun, F.E. Rougieux, D. Macdonald // J. Appl. Phys. 2014. – Vol. 115. – pp. 214907 (1–9).
- 11. Влияние никеля на время жизни носителей заряда в кремниевых солнечных элементах / М.К. Бахадирханов [и др.] // ФТП. 2022. Т. 56. № 1. С. 128 133.

## ДИАГНОСТИКА ПОВЕРХНОСТНЫХ И ЗАГЛУБЛЕННЫХ СЛОЕВ В ТВЕРДОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ МЕТОДАМИ СПЕКТРАЛЬНОЙ ЭЛЛИПСОМЕТРИИ С БИНАРНОЙ МОДУЛЯЦИЕЙ СОСТОЯНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ

## В. В. Ковалев<sup>1</sup>, В. И. Ковалев<sup>1</sup>

Институт радиотехники и электроники имени В. А. Котельникова РАН, пр. Введенского, 1, 141190 Фрязино, Россия e-mail: vladimirkovalev.inc@gmail.com

В этой статье мы рассматриваем последние достижения в области аппаратуры для многоканальной спектроскопической эллипсометрии и ее применения для быстрого анализа материалов с тонкими и объемными слоями. Ключевая техника бинарной модуляции поляризации используется для достижения высокой стабильности и воспроизводимости измерений. При калибровке предлагаемого прибора был измерен профиль толщины нанопленки SiO<sub>2</sub> на кремниевой подложке. Для алмазных структур с заглубленным графитизированным слоем данные спектроскопической эллипсометрии в диапазоне 360–1050 нм аппроксимированы на основе многослойной модели, учитывающей неоднородный профиль радиационного повреждений в ионно-имплантированных алмазах. С учетом данных оптической спектроскопии, атомносиловой и интерферометрической микроскопии белого света определены спектры коэффициента поглощения, показателя преломления, а также геометрические параметры заглубленного графитированного слоя в ионно-имплантированных алмазах.

*Ключевые слова:* спектральная эллипсометрия; алмаз; имплантация ионами; оптические свойства; графитизация.

## DIAGNOSTICS OF SURFACE AND BURIED LAYERS IN SOLID CRYSTAL STRUCTURES BY SPECTRAL ELLIPSOMETRY METHODS WITH BINARY POLARIZATION STATE MODULATION

### V. V. Kovalev, V.I. Kovalev

Institute of Radio Engineering and Electronics, 1 Vvedenskogo sq., Fryazino 141190, Russia Corresponding author: V. V. Kovalev (Vladimirkovalev.inc@gmail.com)

In this article we review recent advances in multichannel spectroscopic ellipsometry instrumentation and its applications to the rapid analysis of thin and bulk materials. The key technique of binary polarization modulation is used to achieve high measurement stability and reproducibility. In calibrating the proposed instrument, the thickness profile of the SiO2 nanofilm on a silicon substrate was measured. For diamond structures with a buried graphitized layer, the spectroscopic ellipsometry data in the range of 360–1050 nm were approximated based on a multilayer model taking into account the non-uniform radiation damage profile in the ion-implanted diamonds. Taking into account the data of optical spectroscopy, atomic-force and interferometric microscopy of white light, the spectra of absorption coefficient, refractive index, as well as geometrical parameters of the buried graphitized layer in ion-implanted diamonds were determined.

*Key words*: spectroscopic ellipsometry; diamond; ion implantation; optical properties; graphitization.

#### введение

Спектральная эллипсометрия (СЭ) – эффективная методика для определения оптических констант и толщин тонкоплёночных структур и заглублённых слоёв в углеродных материалах, исследовании процессов нуклеации CVD алмаза на кремниевой [1] и иридиевой [2] подложках. В [3] было показано, что при имплантации ионов галлия с энергией 30 кэВ в алмаз можно в зависимости от дозы сформировать слои с показателем преломления как ниже, так и выше, чем у исходного алмаза. СЭ является одним из наиболее адаптированных методов измерения для анализа поверхностей, интерфейсов и заглубленных слоев в широком классе полупроводниковых структур. Сопоставление измеренных спектров со спектрами смоделированной структуры образца и минимизация разницы между ними позволяет с высокой точностью определять микроструктуру и состав образца по его оптическим свойствам

В современной СЭ можно выделить несколько направлений. Широкое присутствие на рынке эллипсометров с вращающимися поляризационными элементами [4] и эллипсометров с фотоупругими модуляторами [5] объяснимо простотой реализации фотометрических измерительных схем. Однако данные методики измерения СЭ имеют фундаментальные ограничения. В силу того, что величина отношения сигнал/шум в подобных измерительных установках определяется в первую очередь качеством блока вращающегося поляризационного элемента, это налагает жесткие требования на вибрационную устойчивость и необходимость сложной процедуры калибровки.

В Институте радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук в течение многих лет развивается методика эллипсометрии с бинарной модуляцией состояния поляризации [6–8], основанная на использовании новой

элементной базы и новых методов измерений, которая позволяет существенно улучшить ряд основных параметров лазерных и спектральных эллипсометров, а также упростить конструкции эллипсометров и обработку результатов измерений. В таких эллипсометрах переключатель поляризации не содержит подвижных оптических элементов, что обеспечивает высокую точность благодаря отсутствию механических колебаний и вибраций в оптическом тракте и бинарной поляризационной модуляции.

В данной работе метод СЭ с бинарной модуляцией состояния поляризации применен для определения оптических свойств и геометрических параметров кремниевых и алмазных структур.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Измерения СЭ проводились на универсальном автоматическом спектроэллипсометре LSE (ООО «Бимосс», Россия), (рис. 1, *а* и б), с модифицированным светодиодным источником излучения с возможностью расширения диапазона в УФ и ИК области 270–1700 нм [9], заменяющем традиционные лампы накаливания. Для оптимального размещения источников излучения в пространстве блока осветителя был выбран принцип револьверной установки необходимого светодиода из набора. Проведение многоугловых СЭ измерений существенно повышало точность определения оптических свойств и геометрических параметров полупроводниковых структур.



Рисунок 1. Спектральный эллипсометр LSE a) и его функциональная схема б)

Анализ погрешности измерений и проверка технических характеристик эллипсометра проводилась путем калибровочных измерений с эталонным образцом (Ocean Optics), который представляет собой кремниевую подложку Si с нанесенным на нее слоем термического окисла SiO<sub>2</sub>. Диск имеет диаметр 100 мм и 5 ступеней толщины окисла на калибровочной пластине в диапазоне от 0 до 500 нм. Исследуемые алмазные образцы представляли собой полированные пластины природных алмазов, которые бомбардировались при комнатной температуре 350 кэВ ионами He<sup>+</sup> с дозами от  $4 \times 10^{16}$  до  $9 \times 10^{16}$  см<sup>2</sup> и отжигались при 1600 °C в вакууме при  $10^{-3}$  Па в печи с графитовыми стенками.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В планарной технологии микроэлектроники, кроме полупроводниковых материалов, широко используются диэлектрики в виде тонких защитных и изолирующих слоев. На рис. 2, *а* и б показаны экспериментальные и расчетные спектральные зависимости эллипсометрических углов  $\Psi$  и  $\Delta$  для кремниевых пластин с пленками окисла толщиной 205.7 нм и 2.5 нм (паспортные величины). Наблюдается хорошее соответствие измеренных и расчетных зависимостей. Отклонение измеренных толщин от паспортной величины в обоих случаях не превышает 0.1 нм, что позволяет заявлять о прецизионной точности измерения толщин тонких пленок.

На рис 3*а-в* представлены зависимости  $\Psi$  и  $\Delta$  от времени (шумы) для образца Si/SiO<sub>2</sub> с толщиной окисла 404 нм на длине волны 800 нм и с толщиной окисла 513 нм на длине волны 1000 нм. Время измерения каждой точки составляло 2 с. Среднеквадратичный шум на длине волны 600 нм и толщине окисла 404 нм составил 0.003° (для  $\Psi$ ) и 0.02°(для  $\Delta$ ); на длине волны 1000 нм и толщине окисла 513 нм–0.005 нм (для  $\Psi$ ) и 0.03°(для  $\Delta$ ). Предельные основные погрешности для определения эллипсометрических параметров  $\Psi$  и  $\Delta$  можно установить, используя полученные экспериментально оценки случайной и систематической погрешности в виде среднеквадратичного отклонения измеряемых величин.



Рисунок 2. Расчетные (сплошные линии) и измеренные (ο и Δ для Ψ и Δ, соответственно) зависимости Ψ и Δ для эталонного образца термического окисла SiO<sub>2</sub> толщиной 205.7 нм *a*) и толщиной 2.5 нм *δ*) на Si



Рисунок 3. Временные зависимости Ψ и Δ эталонного образца Si/SiO<sub>2</sub> с окислом: *a*) толщиной 2.5 нм, измеренные на длине волны 285 нм; *б*) толщиной 513 нм, на длине волны 1000 нм; *в*) толщиной 404 нм, на длине волны 600 нм. Угол падения излучения на образец 70°. Время интегрирования 2 с

Ионная имплантация применяется для создания структур алмазной высокотемпературной мощной высокочастотной электроники. Например, при изготовлении полевого транзистора имплантация ионами бора использовалась для формирования слоя р-типа, а сфокусированный ионный пучок - для формирования проводящих 3D межсоединений [10]. В [11] было показано, что в ионно-имплантированных и отожженных алмазах наблюдается отчетливая корреляция между оптическими и электрическими свойствами графитизированного заглубленного слоя, однако малые размеры и толщины графитизированных площадок, измерения под единственным фиксированным углом, отсутствие данных по распуханию (свеллингу) имплантированных областей не позволили Т. Lühmann и др. детально исследовать оптические константы и трансформации ионноимплантированного алмаза при его отжигах. Для исследования оптических свойств заглубленных графитизированных слоев нами были изготовлены структуры на основе пластин природного алмаза, имплантированных ионами гелия с энергией 350 кэВ. Результаты измерений СЭ таких структур представлены на рис. 4.



Рисунок 4. Результаты моделирования эллипсометрических данных *a*) Соѕ∆ и *б*) ТапΨ, измеренных при трех углах падения (65, 70 и 75 градусов). Точками показаны экспериментальные данные, сплошные кривые соответствуют модели для структуры алмаз / графитизированный слой толщиной 195 нм / восстановившийся после отжига слой алмаза толщиной 680 нм / поверхностный шероховатый слой толщиной 5 нм. Справа *в*) –рассчитанные по экспериментальным данным спектры показателя преломления *n* и коэффициента поглощения *k* заглубленного графитизированного слоя

Для интерпретации СЭ результатов была использована трехслойная модель (шероховатость поверхности/восстановленный алмаз/графитированный алмаз), при этом подгоночными параметрами модели являются шероховатость поверхности  $d_s$ , толщина восстановленного алмаза  $d_d$  и неоднородность толщины  $D_{dd}$ ; показатель преломления *n* и коэффициент экстинкции *k* заглубленного графитированного слоя. В теоретической модели мы взяли за основу оптические данные алмаза из [12]. Установлено, что оптические свойства восстановленного алмаза очень близки к неповрежденному алмазу.

Для соответствия измеренным эллипсометрическим спектрам пришлось предположить наличие шероховатого слоя поверх структуры (из-за дефектов механической полировки алмазных пластинок). По данным атомно-силовой микроскопии шероховатость поверхности находилась в диапазоне 3–5 нм. Поверхностный (шероховатый) слой предполагался как смесь 70% алмаза и 30% пустот и был описан с помощью приближения эффективного среднего Бруггемана, которое может быть успешно использовано для моделирования оптических функций шероховатости поверхности и интерфейсных слоев. Мы провели моделирование методом регрессионного анализа и получили толщину слоев и истинные спектры показателя преломления n и коэффициента экстинкции k для графитированного алмазного материала (рис. 4).

Из результатов следует, что оптические свойства заглубленного графитированного слоя в алмазе (рис. 4) имеют те же тенденции, что и для других углеродных материалов с высоким содержанием  $sp^2$ , в частности, монотонное увеличение *n* с увеличением длины волны и увеличение *k* спектра в УФ диапазоне, при этом абсолютные значения *k* выше, чем у аморфных углеродных *ta-c* пленок [13].

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что измерения СЭ могут быть эффективным методом для неразрушающей характеризации как кремниевых планарных структур, так и ионноимплантированных И отожженных алмазов. Для исследования ионноимплантированных алмазов установлено, что для получения хорошего соответствия экспериментальным спектрам СЭ необходимо использование оптической трехслойной модели поверхностный слой/алмаз/графитизированный слой. По данным СЭ измерений и моделирования, определены спектры n и k в диапазоне от ближнего инфракрасного до ближнего ультрафиолетового излучения, глубины залегания и средняя плотность заглубленных графитированных слоев в ионно-имплантированных и отожженных алмазах.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-72-10108.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

- Thomas E. L. H. et al. Spectroscopic ellipsometry of nanocrystalline diamond film growth // ACS omega. – 2017. – T. 2. – №. 10. – C. 6715-6727.
- Delchevalrie J. et al. Spectroscopic ellipsometry: a sensitive tool to monitor domains formation during the bias enhanced nucleation of heteroepitaxial diamond // Diamond and Related Materials. – 2021. – T. 112. – C. 108246.
- 3. Draganski M. A. et al. The effect of gallium implantation on the optical properties of diamond // Diamond and related materials. 2013. T. 35. C. 47-52.
- Taya S. A., El-Agez T. M., Alkanoo A. A. A spectroscopic ellipsometer using rotating polarizer and analyzer at a speed ratio 1: 1 and a compensator //Optical and Quantum Electronics. – 2014. – T. 46.
   N

   7. – C. 883-895.
- 5. Garcia-Caurel E. et al. Application of spectroscopic ellipsometry and Mueller ellipsometry to optical characterization // Applied spectroscopy. 2013. T. 67. №. 1. C. 1-21.
- 6. Kovalev V. I. et al. LED magneto-optical ellipsometer with the switching of orthogonal polarization states //Instruments and Experimental Techniques. 2016. T. 59. №. 5. C. 707–711.
- Kovalev V. V. et al. MOVPE deposition and optical properties of thin films of a Bi<sub>2</sub>Te<sub>3-x</sub>Se<sub>x</sub> topological insulator // Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 2019. T. 1199. №. 1. C. 012038.
- Kovalev V. I. et al. A Wide-Range Spectroscopic Ellipsometer with Switching of Orthogonal Polarization States Based on the MDR-41 Monochromator //Instruments and Experimental Techniques. – 2019. – T. 62. – №. 6. – C. 813–816.
- 9. Kovalev V. I. et al. LED broadband spectral ellipsometer with switching of orthogonal polarization states //Journal of Optical Technology. 2016. T. 83. №. 3. C. 181–184.
- Sun C. et al. Vertical 3D diamond field effect transistors with nanoscale gate-all-around //Materials Science in Semiconductor Processing. – 2022. – T. 148. – C. 106841

- Lühmann T. et al. Investigation of the graphitization process of ion-beam irradiated diamond using ellipsometry, Raman spectroscopy and electrical transport measurements //Carbon. – 2017. – T. 121. – C. 512-517.
- 12. Palik E. In: Handbook of optical constants of solids, Boston, MA: Academic Press; 1991. pp. 171-2.
- Lee J. at al. Analysis of the ellipsometric spectra of amorphous carbon thin films for evaluation of the sp<sup>3</sup>-bonded carbon content // Diamond and Related Materials. 1998. T. 7. C. 999–1009.

## ХИМИЧЕСКИЕ ТРАНСПОРТНЫЕ РЕАКЦИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ВЫСОКОПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ И ТОНКИХ ПЛЕНОК ZnO

Г. В. Колибаба<sup>1</sup>, Д. Ю. Руснак<sup>1</sup>, Н. В. Кострюкова<sup>2</sup>

<sup>1)</sup> Молдавский Государственный Университет, ул. А. Матеевича 60, Кишинев MD-2009, Молдова, e-mail: gkolibaba@yandex.ru <sup>2)</sup> Институт Прикладной Физики, ул. Академическая 5, Кишинев MD-2028, Молдова

Анализируются преимущества спекания высокопроводящей керамики ZnO, легированной донорными металлическими примесями, с участием химических транспортных реакций на основе HCl. Показана возможность многократного повешения проводимости и концентрации носителей тока в пленках ZnO, осажденных магнетронным распылением керамических мишеней. Этот эффект обусловлен стехиометрическим отклонения распыляемого материала и взаимодействием примесей металла и хлора.

*Ключевые слова:* оксид цинка; химические транспортные реакции; высокопроводящая керамика; стехиометрическое отклонение; прозрачные тонкие пленки.

# THE USE OF CHEMICAL TRANSPORT REACTIONS TO OBTAIN HIGHLY CONDUCTIVE ZnO CERAMICS AND THIN FILMS

## G. V. Colibaba<sup>1</sup>, D. Iu. Rusnac<sup>1</sup>, N. V. Costriucova<sup>2</sup>

 <sup>1)</sup> Moldova State University, str. A. Mateevici 60, Chisinau MD-2009, Moldova
 <sup>2)</sup> Institute of Applied Physics, str. Academic 5, Chisinau MD-2028, Moldova Corresponding author: G. V. Colibaba (gkolibaba@yandex.ru)

The advantages of sintering highly conductive ZnO ceramics, doped with donor metal impurities, using HCl-based chemical transport reactions are analyzed. The possibility of a multiple increase in the conductivity and concentration of charge carriers in ZnO thin films, deposited by magnetron sputtering of the obtained ceramic targets, is shown. This effect is caused by the stoichiometric deviation of the sputtered material and the interaction of metallic impurities and chlorine.

*Key words*: zinc oxide; chemical transport reactions; highly conductive ceramics; stoichiometric deviation; transparent thin films.