

УДК 621.315.592 : 536.717 : 537.33

Н. Н. Михайлов, Ю. Г. Сидоров, С. А. Дворецкий,
М. В. Якушев, В. А. Швец

(Новосибирск)

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ АДСОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ ТЕЛЛУРА
НА ПОВЕРХНОСТИ CdTe МЕТОДОМ ЭЛЛИПСОМЕТРИИ**

Проведено исследование процессов адсорбции и десорбции теллура на поверхности (001)CdTe и (013)CdTe с помощью встроенного в установку молекулярно-лучевой эпитаксии одноволнового автоматического эллипсометра. Получены изотермы адсорбции теллура на поверхности теллурида кадмия. Показано, что зависимость степени покрытия поверхности теллуридом для (001)CdTe вплоть до монослойных покрытий и для (013)CdTe при малых степенях покрытия описывается законом Генри, т. е. происходит недиссоциативная адсорбция теллура. С учетом измеренных изотерм адсорбции рассчитана теплота десорбции двухатомного теллура, которая составила $\Delta H_{\text{desTe}_2} \cong 41$ ккал/моль для температуры поверхности вблизи 275 °С.

Введение. Эпитаксиальные пленки теллурида кадмия, выращиваемые методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), представляют большой интерес для применений в производстве материалов инфракрасной (ИК) техники. Например, для роста HgCdTe пленки CdTe используются в качестве материала подложки. Для реализации ИК-приборов с высокими параметрами пленки теллурида кадмия должны иметь высокое структурное совершенство.

Кристаллическое совершенство слоев CdTe, выращенных МЛЭ, существенно зависит от условий выращивания (в первую очередь от температуры подложки и соотношения потоков компонентов). От этих параметров зависит количество адсорбированных атомов и их соотношение на растущей поверхности, которые определяют объемное структурное совершенство и морфологию растущей пленки. Следовательно, детальные знания состояния поверхности и процессов, происходящих на ней при эпитаксии, существенны для контроля процессов роста.

Имеются результаты детального исследования процессов десорбции Cd и Te на сингулярных поверхностях CdTe [1–3]. Разброс представленных авторами данных может быть связан с различными условиями проведения экспериментов. Наиболее подробные исследования процессов десорбции на поверхностях (001)CdTe, (111)В CdTe и (011)CdTe, приготовленных в сравнимых экспериментальных условиях, представлены в работе [4]. Получены энергии активации процессов десорбции кадмия и теллура. Имеются также результаты по влиянию напряжений на стехиометрию поверхности и кине-

тику роста CdTe [5]. В этих работах исследования проведены с помощью дифракции быстрых электронов (ДБЭ), которые оказывают влияние на поверхностные процессы.

Особый интерес представляют пленки CdTe на подложках GaAs и Si для последующего роста слоев HgCdTe, которые обычно выращивают на vicинальных поверхностях, имеющих ориентацию (112)В и (013). Поэтому важно изучить поверхностные процессы на пленках CdTe, имеющих vicинальную поверхность и ориентации, отличающиеся от традиционно-сингулярных.

В данной работе приводятся результаты исследования методом эллипсометрии процессов адсорбции и десорбции теллура на поверхности CdTe, выращенного на подложках GaAs. Контроль морфологии поверхности осуществлялся с помощью метода ДБЭ.

Эксперимент. Изучение процессов адсорбции и десорбции теллура проводилось на установке МЛЭ типа «Катунь». Модуль для исследований был оснащен одноволновым автоматическим быстродействующим эллипсометром (АЭ), дифрактометром быстрых электронов и источником молекулярного потока теллура. Исследования проводились на поверхностях (001)CdTe и (013)CdTe, выращенных на подложках GaAs [6], соответствующей ориентации с использованием тонкого буферного слоя и не требовали операций очистки поверхности перед экспериментами.

Эксперименты по исследованию процессов адсорбции и десорбции теллура заключались в циклической экспозиции поверхности образца CdTe, поддерживаемого при заданной температуре, в потоке теллура (в виде двухатомных молекул) известной плотности и без потока теллура. Информация о процессах адсорбции и десорбции теллура извлекалась из показаний эллипсометра. Точность измерения эллипсометрических углов Δ и Ψ составляла $\pm 0,002$ и $\pm 0,003^\circ$ соответственно. Температура образца контролировалась хромель-алюмелевой термопарой с тыльной стороны образца. Величина потока теллура варьировалась с помощью изменения температуры источника теллура и калибровалась по эллипсометрическим измерениям скорости осаждения теллура на подложку при комнатной температуре. При эквивалентных давлениях теллура в молекулярном потоке, выше равновесного, происходило осаждение теллура на поверхности. Этот процесс отображался в плоскости Ψ - Δ как формирование закручивающейся спирали, что соответствует образованию поглощающей пленки теллура. Обработка данных по методике [7] позволила определить скорость роста пленки теллура и соответственно эквивалентное давление паров теллура в молекулярном пучке. ДБЭ использовалась для контроля состояния поверхности при проведении экспериментов по адсорбции и десорбции теллура.

Экспериментальные результаты и обсуждение. На рис. 1 показано типичное поведение Ψ и Δ поверхности (013)CdTe при открытой и закрытой заслонке источника теллура, эквивалентном давлении теллура в молекулярном потоке $2,1 \cdot 10^{-5}$ атм (меньше равновесного) при температуре подложки 283°C . Исходное состояние поверхности (013)CdTe характеризуется углами Ψ и Δ , равными $12,21$ и $177,48^\circ$ соответственно. При открытии заслонки источника теллура происходит скачкообразное изменение их до $\Psi = 12,47$ и $\Delta = 178,24^\circ$. Далее эти величины не изменяются при выдержке поверхности в постоянном потоке теллура. При закрытии заслонки источника теллура поверхность CdTe возвращается в исходное состояние и эллипсометрические

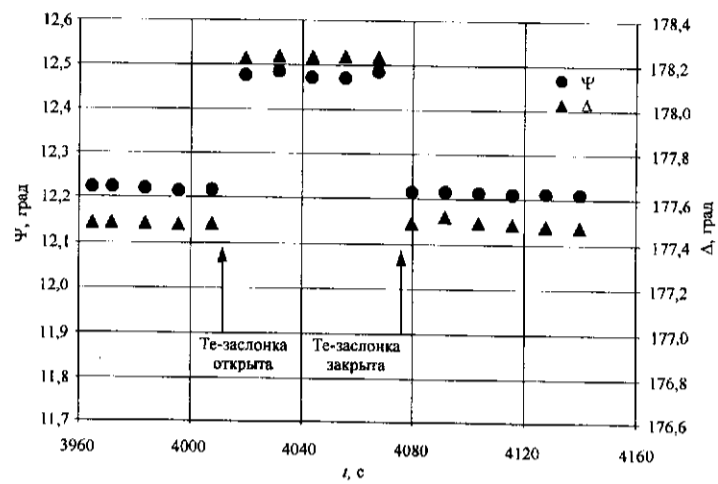


Рис. 1. Типичное изменение эллипсометрических углов Ψ и Δ при адсорбции и десорбции теллура на поверхности (013)CdTe

параметры принимают прежние значения. Картина повторяется в циклах открытия и закрытия заслонки источника теллура. Величина изменения Ψ и Δ зависит от величины падающего потока теллура. Следовательно, изменение эллипсометрических параметров при открытой и закрытой заслонке источника теллура свидетельствует о процессах адсорбции и десорбции теллура на поверхности CdTe. Поддерживая температуру поверхности подложки CdTe постоянной и изменяя величину падающего потока теллура, получаем изотерму адсорбции теллура на поверхности CdTe.

Экспериментальные значения изменения углов Ψ и Δ в зависимости от величины потока теллура приведены на рис. 2 ((013)CdTe, $T_{\text{подл}} = 266^\circ\text{C}$). Для пересчета изменения эллипсометрических параметров в толщину адсорбированного слоя теллура была рассчитана номограмма, связывающая количество элементарного теллура на поверхности с изменением эллипсометри-

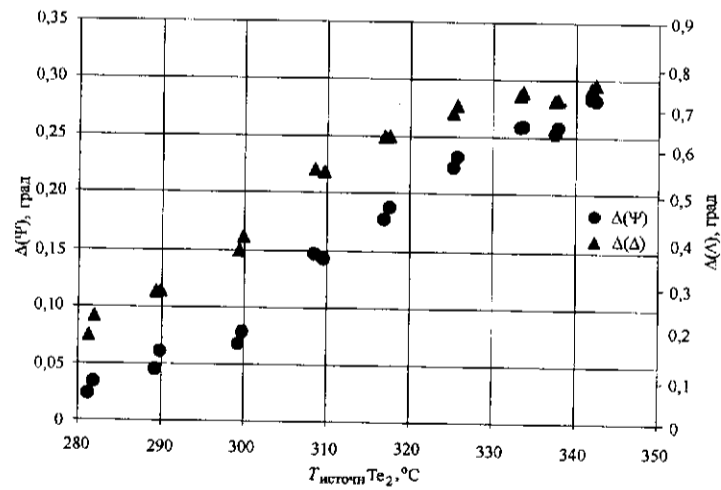


Рис. 2. Зависимость изменения эллипсометрических углов Ψ и Δ от температуры молекулярного источника теллура для поверхности (013)CdTe при температуре 266°C

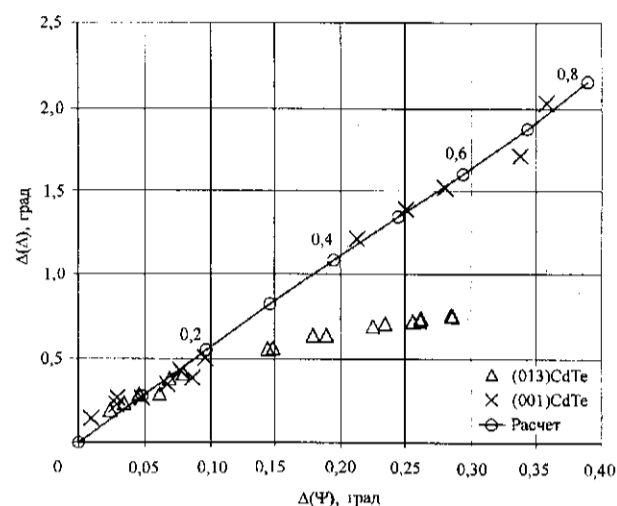


Рис. 3. Изменение эллипсометрических углов Ψ и Δ при адсорбции теллура на CdTe. Сплошная линия – расчет (кружки проставлены через $0,1 \text{ \AA}$); крестики – эксперимент для (001)CdTe; треугольники – эксперимент для (013)CdTe

ческих параметров относительно чистой поверхности CdTe. Расчет номограммы был проведен при рассмотрении отражения света от субмонослойного покрытия в рамках модели однородного слоя, оптические постоянные которого определяются природой валентной связи в молекуле теллура. Толщина слоя пропорциональна плотности адсорбированных атомов и при 100 %-ном покрытии равна толщине одного монослоя [8]. В приближении Друде рост такого слоя должен сопровождаться линейными изменениями эллипсометрических параметров в плоскости Ψ - Δ .

Рассчитанные изменения эллипсометрических параметров в зависимости от толщины однородного слоя теллура с оптическими постоянными, найденными в [7], представлены на рис. 3 в виде линии, проградуированной по толщине адсорбированного слоя в ангстремах. Экспериментальные изменения эллипсометрических углов при малых степенях покрытия поверхности (001)CdTe и (013)CdTe теллуrom хорошо совпадают с расчетной зависимостью, что свидетельствует о пригодности использованной модели для расчета толщины адсорбционного слоя. Однако при увеличении степени покрытия поверхности теллуrom для (013)CdTe наблюдается отклонение изменения эллипсометрических параметров от расчетной зависимости. На картине ДБЭ в этом случае наблюдается образование фасеток на поверхности. Для (001)CdTe не происходит изменений в картине ДБЭ вплоть до монослойного покрытия поверхности теллуrom.

Рассчитанные из экспериментальных данных для двух температур подложки зависимости степени покрытия поверхности теллуrom от величины падающего потока для (013)CdTe показаны на рис. 4. Принималось, что толщина монослоя адсорбированного теллура равна расстоянию между центрами атомов в двухатомной молекуле теллура и составляет $2,59 \text{ \AA}$.

Прямые линии на рис. 4 построены по экспериментальным точкам для малых степеней покрытия поверхности с коэффициентом пропорциональ-

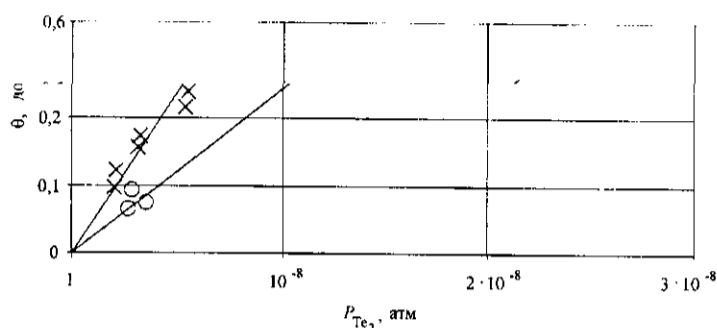


Рис. 4. Экспериментально измеренные и рассчитанные степени заполнения поверхности (013)CdTe теллуром: крестики – для температуры подложки 266 °C ($K = 2,58 \cdot 10^8 \text{ атм}^{-1}$); кружки – для температуры подложки 283 °C ($K = 1,27 \cdot 10^8 \text{ атм}^{-1}$)

ности K (закон Генри) между степенью покрытия поверхности θ и давлением паров двухатомного теллура $P_{\text{Te}_2}^0$:

$$K = \theta / P_{\text{Te}_2}^0 \quad (1)$$

Рассчитанные из экспериментальных значений коэффициенты K зависят от температуры подложки CdTe и составляют $2,58 \cdot 10^8$ и $1,27 \cdot 10^8 \text{ атм}^{-1}$ для температур подложки 266 и 283 °C соответственно. Уменьшение K с повышением температуры подложки свидетельствует, что теплота адсорбции теллура на (013)CdTe положительна.

Если при адсорбции происходит диссоциация двухатомных молекул теллура, то выражение для константы адсорбции (K_1) вместо уравнения (1) запишется в виде

$$K_1 = \theta^2 / P_{\text{Te}_2}^0 \quad (2)$$

т. е. должно происходить изменение K_1 с изменением степени покрытия поверхности теллуром.

Проверка показывает, что учет диссоциации не позволяет получить постоянное значение константы адсорбции. Это значит, что на поверхностях (013)CdTe и (001)CdTe, выращенных на подложках GaAs, происходит недиссоциативная адсорбция двухатомных молекул теллура. Аналогичные результаты получены в [5], где показано, что хемосорбция в виде димеров теллурических атомов наблюдается на напряженной поверхности CdTe, в то время как для ненапряженной поверхности добавляется адсорбция слабо связанных атомов теллура на хемосорбированных димерах. Действительно, пленки CdTe в наших экспериментах выращивались на подложках GaAs. Рассогласование параметров решеток сопрягаемых материалов велико (13,6 %). Поэтому после введения дислокаций несоответствия для снятия упругих напря-

жений пленки CdTe будут частично напряжены (сжаты), и вследствие этого будет напряженной и поверхность. Ожидать для такой поверхности адсорбции слабо связанных атомов теллура, помимо хемосорбированных двухатомных молекул теллура, не следует.

Определим энергетические характеристики процесса десорбции. Падающий на поверхность поток теллура J_{Te_2} описывается уравнением Герца – Кнудсена:

$$J_{Te_2} = P_{Te_2}^0 / (2\pi M_{Te_2} kT)^{1/2}, \quad (3)$$

где T – температура источника теллура; k – постоянная Больцмана; M_{Te_2} – масса двухатомных молекул теллура; $P_{Te_2}^0$ – эквивалентное давление паров в молекулярном пучке теллура, падающего на поверхность, которое может быть рассчитано из равновесного давления паров в источнике теллура с учетом геометрического фактора (расстояние от источника теллура до подложки, размеры и форма источника теллура). Скорость адсорбции V_{ads} связана с интенсивностью падающего потока через коэффициент прилипания ϕ :

$$V_{ads} = \phi J_{Te_2} = k_{ads} P_{Te_2}^0, \quad (4)$$

где k_{ads} – постоянная адсорбции (при заданной температуре источника теллура и геометрии системы). Поскольку энергия связи с поверхностью больше термической энергии частиц, можно принять $\phi = 1$.

Скорость десорбции двухатомного теллура \bar{V}_{des} описывается выражением

$$\bar{V}_{des} = \bar{k}_{des} \hat{\sigma}_{Te_2} = A_{desTe_2} \theta_{Te_2} \exp(-\Delta H_{desTe_2} / RT_{полл} + \Delta S_{des} / R). \quad (5)$$

Здесь R – универсальная газовая постоянная; ΔH_{desTe_2} – изменение энтальпии десорбции двухатомного теллура; ΔS_{des} – изменение энтропии при десорбции; A_{desTe_2} – константа, учитывающая плотность узлов на поверхности и частотный фактор [9]. Значение экспоненциального члена в выражении (5) является вероятностью десорбции молекулы. Частотный фактор равен kT/h и составляет при $T_{полл} = 500$ К величину порядка 10^{13} с⁻¹. При размерности скорости десорбции 1/см² · с предэкспоненциальный член A_{desTe_2} равен произведению частотного фактора на плотность узлов на единице поверхности.

В соответствии с принципом детального равновесия [9] константа равновесия адсорбции в выражении (1) связана с константами скорости адсорбции и десорбции:

$$K = \theta / P_{Te_2}^0 = k_{ads} / k_{des}. \quad (6)$$

Из (3) и (4) следует, что $k_{ads} = (2\pi M_{Te_2} kT)^{-1/2}$, и, таким образом, константа скорости адсорбции k_{ads} известна. В выражении для константы скорости десорбции не известны ΔH_{desTe_2} и ΔS_{des} . Без большой ошибки можно положить, что изменение энтропии при десорбции равно изменению энтропии процесса сублимации теллура (40,31 кал/(°С · моль) [10]). Тогда из экспериментально измеренных констант адсорбции можно определить изменение энтальпии десорбции двухатомного теллура. В этом случае получаем

$\Delta H_{\text{desTe}_2} = 41$ ккал/моль для температуры поверхности теллурида кадмия 275 °С.

Заключение. С помощью эллипсометрических измерений *in situ* проведено изучение процессов адсорбции и десорбции теллура на сингулярной (001)CdTe и вицинальной (013)CdTe поверхностях.

Показано, что на поверхности CdTe происходит недиссоциативная адсорбция двухатомных молекул теллура. Зависимость степени покрытия теллуrom поверхности CdTe от величины поступающего потока описывается законом Генри вплоть до монослойного покрытия для ориентации (001) и при малых степенях покрытия для (013). Для последней при степени покрытия, приближающегося к монослойному, наблюдается фасетирование поверхности.

С учетом измеренных изотерм адсорбции рассчитана теплота десорбции двухатомного теллура, которая составляет $\Delta H_{\text{desTe}_2} \cong 41$ ккал/моль для температуры поверхности CdTe вблизи 275 °С.

Авторы выражают благодарность Л. Д. Бурдиной, В. С. Варавину, О. И. Малышеву за помощь в проведении экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Benson D., Summers C. J. Surface nucleation kinetics of molecular beam epitaxial doped (001) and (111)CdTe // J. Cryst. Growth. 1988. 86. P. 354.
2. Wu Y. S., Becker R. C., Waag A. et al. Removal of oxygen and reduction of carbon contamination on (100)Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te substrates // Semiconductor Sci. and Technology. 1993. 8, N 1S. P. S293.
3. Wu Y. S., Becker R. C., Waag A. et al. Surface sublimation of zinc blende CdTe // Appl. Phys. Lett. 1993. 62. P. 1510.
4. Tatarenko S., Daudin B., Brun D. et al. Cd and Te desorption from (001), (111), and (110)CdTe surfaces // Phys. Rev. B. 1994. 50, N 24. P. 18479.
5. Carbonell L., Tatarenko S., Gibert J. et al. The role of 2D islands in the epitaxial growth of (001)CdTe // Appl. Surf. Sci. 1998. 123/124. P. 283.
6. Varavin V. S., Dvoretzky S. A., Liberman V. I. et al. Molecular beam epitaxy of high quality Hg_{1-x}Cd_xTe films with control of the composition distribution // J. Cryst. Growth. 1996. 159. P. 1161.
7. Shvets V. A., Chikichev S. I., Pridachin D. N. et al. Ellipsometric study of tellurium molecular beam interaction with dehydrogenated vicinal silicon surfaces // Thin Solid Films. 1998. 313-314. P. 561.
8. Витлина Р. З., Чаплик А. В. Эллипсометрия субмонослойных покрытий // Эллипсометрия: теория, методы, приложения. Новосибирск: Наука, 1987. С. 92.
9. Бенсон С. Термохимическая кинетика: Пер. с англ. /Под ред. Н. С. Ениколопана. М.: Мир, 1971. С. 306.
10. Справочник химика. Л.-М.: ГНТИХЛ, 1962. Т. 1. С. 1070.

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

Поступило в редакцию
18 апреля 2000 г.