

УДК 535.39

В. А. Швец, М. В. Якушев, Ю. Г. Сидоров
(Новосибирск)

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭЛЛИПСОМЕТРИИ *in situ*
ДЛЯ КОНТРОЛЯ ГЕТЕРОЭПИТАКСИИ
ШИРОКОЗОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ
И ХАРАКТЕРИЗАЦИИ ИХ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

Рассмотрены методические вопросы, связанные с эллипсометрическим контролем эпитаксиальных слоев теллурида цинка в процессе их выращивания на подложках GaAs и Si. Отличительная особенность таких структур состоит в отсутствии поглощения в пленках и большой глубине проникновения света. Изучены различные стадии роста слоев ZnTe путем численного моделирования и последующего сравнения расчетных и экспериментальных зависимостей, установлена оптическая модель гетероструктуры, и найдены ее параметры. Показано, что метод эллипсометрии позволяет контролировать параметры и характеризовать свойства получаемых структур, оптимизировать условия роста и получать высококачественные слои теллурида цинка.

Введение. Метод эллипсометрии – эффективное средство контроля при создании различных полупроводниковых структур, таких как Ge/Si [1], AlGaAs/GaAs [2, 3], CdHgTe/CdTe/GaAs [4] и др. Отличительной особенностью эллипсометрического контроля слоев в таких структурах является небольшая глубина проникновения зондирующего света, составляющая ~0,1 мкм. При эллипсометрическом контроле широкозонных полупроводников ситуация принципиально меняется и методические разработки, используемые для поглощающих слоев, становятся непригодными.

В данной работе проводится методический анализ проблемы эллипсометрического контроля в процессе роста непоглощающих материалов на примере слоев ZnTe, которые используются в качестве первого буферного слоя при создании структур CdHgTe/CdTe/ZnTe на подложках Si или GaAs. Качество этих структур в значительной степени зависит от процессов на начальной стадии формирования гетерограниц и выращивания буферного слоя ZnTe. Поэтому контроль *in situ* процесса роста теллурида цинка имеет особое значение для создания высококачественных фоточувствительных структур.

Теллурид цинка – широкозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 2,26 эВ, поэтому оптическое поглощение на длине волны излучения He-Ne-лазера (которое чаще всего используется в одноволновых эллипсометрах) в нем практически отсутствует. Это приводит к определенным особенностям при эллипсометрическом контроле слоев ZnTe. Главная из них заключается в том, что глубина зондирования оказывается неограниченно

большой (по крайней мере, больше, чем толщина выращиваемого слоя, – порядка микрометра), поэтому эллипсометрические параметры зависят от распределения оптических свойств всего выращенного к моменту измерения слоя, а не только от приповерхностной области, как в случае сильно поглощающих полупроводников. Эллипсометрический мониторинг ведется в течение всего процесса роста, и полученные экспериментальные данные – зависимости эллипсометрических параметров Ψ и Δ от времени – несут большой объем информации. Расшифровка этой информации и составляет методическую часть проблемы контроля слоев ZnTe.

1. Оптические модели растущего слоя. Моделирование эволюции эллипсометрических параметров в процессе роста. При выращивании сплошной пленки с резкими границами раздела зависимость эллипсометрических параметров от толщины слоя выражается известными формулами для однослойной модели [5]:

$$\operatorname{tg} \Psi e^{i\Delta} = R_p / R_s,$$

где R_p, R_s – коэффициенты отражения для p - и s -компонент поляризованного света, которые выражаются через коэффициенты Френеля $r_{ij, p, s}$ соответствующих границ раздела (индексы $i, j = 0, 1, 2$ относятся к внешней среде, пленке и подложке соответственно) и через фазовую толщину $\delta = \frac{2\pi d}{\lambda} \times \sqrt{N_f^2 - \sin^2 \varphi}$:

$$R_{p, s} = \frac{r_{01p, s} + r_{12p, s} e^{-2i\delta}}{1 + r_{01p, s} r_{12p, s} e^{-2i\delta}},$$

здесь $N_f = n_f - ik_f$ и d – комплексный показатель преломления и толщина пленки; n_f, k_f – показатели преломления и поглощения; φ, λ – угол падения и длина волны света. Коэффициенты Френеля выражаются через оптические постоянные подложки и пленки.

В соответствии с приведенными выше соотношениями измеряемые в процессе роста эллипсометрические параметры должны описывать в плоскости Ψ – Δ некоторую замкнутую циклически повторяющуюся кривую (предполагается, что поглощение в слое равно нулю). По такой экспериментальной кривой можно определить показатель преломления растущего слоя. На практике, однако, не всегда удается подобрать показатель преломления n_f так, чтобы расчетная кривая совпадала с экспериментальной. Это означает, что используемая для расчетов модель прозрачной пленки с резкими границами раздела лишь приближенно соответствует растущей структуре. Основные отличия рассмотренной выше модели следующие:

- 1) островковый рост на начальной стадии,
- 2) наличие поверхностного слоя или рельефа,
- 3) поглощение в пленке ZnTe,
- 4) изменение оптических свойств слоя по толщине (формирование оптически неоднородного слоя).

Почти во всех случаях при гетероэпитаксии на начальных стадиях роста реализуется трехмерный механизм роста с формированием островковой пленки. Если размеры островков много меньше длины волны зондирующего излучения, то оптические свойства пленки можно описывать моделью эф-

фффективной среды [6]. При этом островковая пленка заменяется однородным слоем с некоторым эффективным значением комплексного показателя преломления $N_{\text{эф}} = n_{\text{эф}} - ik_{\text{эф}}$ и толщиной, равной высоте островков. Если N_f – комплексный показатель преломления сплошной пленки, q – доля объема, занятого материалом в выделенном слое, то $\frac{1 - N_{\text{эф}}^2}{1 + 2N_{\text{эф}}^2} = q \frac{1 - N_f^2}{1 + 2N_f^2}$. В рамках та-

кой модели растущая пленка описывается двумя параметрами: толщиной эффективного слоя d и плотностью материала q . Если поверхностная плотность островков невелика, то значение q также мало. По мере разрастания островков плотность q увеличивается и после слияния островков и образования сплошной пленки становится равной 1.

На рис. 1 показаны расчетные траектории эллипсометрических параметров (изменения Ψ , Δ в процессе роста), которые получены: a – для разных показателей преломления слоя ZnTe, b – при наличии поверхностного рельефа различной высоты и инородной поверхностной пленки на растущем слое ZnTe, c – при наличии поглощения в слое, d – при росте оптически неоднородной пленки. Расчеты проведены для угла падения света $\phi = 67,5^\circ$.

Проанализируем основные особенности полученных зависимостей. При изменении показателя преломления пленки меняется форма кривых. Эти изменения наиболее заметны в области толщин, близких к половине интерференционного периода: с увеличением n_f точка пересечения кривых с осью Ψ ($\Delta = 0$) смещается влево, а при значениях $n_f > 3,1$ кривые становятся замкнутыми и не пересекают ось Ψ . Наоборот, в области толщин, кратных интерфе-

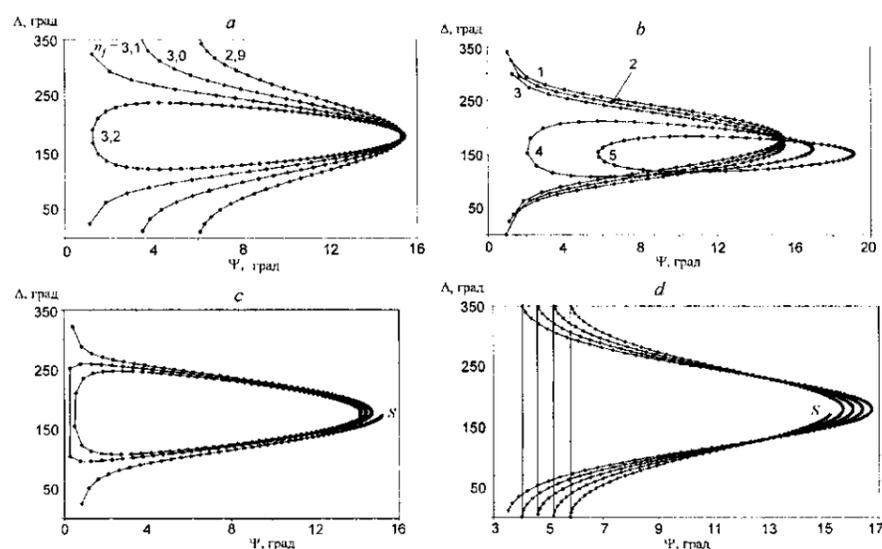


Рис. 1. Расчетные траектории эллипсометрических параметров при росте пленки ZnTe на подложке GaAs: a – при различных значениях показателя преломления пленки (цифры возле кривых); b – при наличии поверхностного слоя (1–3 – шероховатость с размерами по высоте 0, 2 и 4 нм; 4, 5 – пленка Ga толщиной 0,5 и 1 нм); c – при поглощении в слое ZnTe, равном 0,01; d – при росте неоднородного слоя ZnTe с линейно изменяющимся по толщине показателем преломления от 2,9 у подложки до 3,1 при $d = 500$ нм

ренционному периоду (т. е. вблизи $\Delta \sim 180^\circ$), кривые для разных показателей преломления практически совпадают друг с другом. Эти особенности удобно использовать при анализе экспериментальных кривых, чтобы разделить влияние различных факторов и оптимизировать один из них.

Влияние поверхностного рельефа учитывалось введением эффективно-го слоя с толщиной, равной высоте шероховатости, и оптическими постоянными, рассчитанными по модели эффективной среды. Наличие рельефа приводит к смещению расчетных траекторий как целого вниз по оси Δ . При этом величина смещения пропорциональна высоте шероховатости (на рис. 1, *b* кривые 1–3 приведены для толщины эффективного слоя $d_{эф} = 0, 2$ и 4 нм). Следует отметить, что такой характер смещения обусловлен отсутствием поглощения в поверхностном слое. В том случае, когда поглощение в нем велико, смещение наблюдается также по оси Ψ . Кривые 4 и 5 на рисунке рассчитаны для поверхностного слоя Ga ($n = 1,8, k = 7,9$) толщиной $0,5$ и 1 нм. Траектории эллипсометрических параметров становятся замкнутыми и смещаются по оси Ψ вправо.

На рис. 1, *b* показана траектория эллипсометрических параметров, рассчитанная для поглощающего слоя с показателем поглощения $k = 0,01$. В этом случае кривая сворачивается в спираль, причем шаг спирали экспоненциально уменьшается с толщиной и пропорционален показателю поглощения. Если обозначить через $\delta\Psi$ шаг спирали в области максимального значения Ψ , то для первых витков спирали справедлива следующая эмпирическая формула: $k = \delta\Psi/15$, где $\delta\Psi$ берется в градусах.

Особый интерес представляет случай, когда растет оптически неоднородный слой, т. е. когда показатели преломления и поглощения меняются с толщиной. При слабом изменении показателя преломления форма траектории эллипсометрических параметров на каждом интерференционном витке соответствует его текущему значению, как это показано на рис. 1, *d* (сравнить с рис. 1, *a*), при этом сама траектория смещается по оси Ψ на величину, пропорциональную изменению показателя преломления. Это смещение удобно оценивать по максимальному значению параметра Ψ на интерференционном витке, тогда получается эмпирическая зависимость $\delta\Psi_{\max} [\text{град}] = 7,5\Delta n$, где Δn – изменение показателя преломления.

Изменение показателя поглощения в слое совсем иначе влияет на форму кривых. В этом случае смещение витка спирали относительно начальной точки S (сдвиг Ψ_{\max}) будет пропорционально не текущему значению показателя поглощения k_f , а интегральному поглощению в выросшем слое, т. е. величине $K = \int k_f(z) dz$, и практически не зависит от профиля распределения $k(z)$. Зависимость $\delta\Psi_{\max}$ в этом случае описывается эмпирической формулой: $\delta\Psi_{\max}(K) = 8,4 + 6,4 \exp(-K/48)$, где интегральное поглощение K выражено в нанометрах, а $\delta\Psi_{\max}$ – в градусах.

Приведенные выше модельные расчеты послужили основой для анализа растущих слоев ZnTe, установления адекватной модели и определения оптических свойств получаемых структур.

2. Экспериментальное оборудование. Пленки теллурида цинка выращивались на подложках GaAs(310) или Si(310) в установке молекулярно-лучевой эпитаксии типа «Катунь», оснащенной дифрактометром и эллипсометром. Подложки проходили стандартную предэпитаксиальную обработку, включающую химическое травление и термический отжиг в вакууме при давлении паров As $\sim 10^{-5}$ Па. Рост теллурида цинка проводился из раздель-

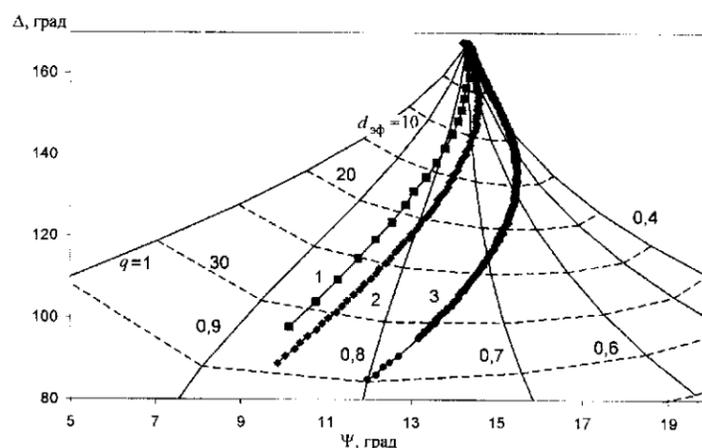


Рис. 2. Номограмма для островковой пленки ZnTe на подложке GaAs: сплошные и штриховые линии соответствуют постоянным значениям плотности q и толщины эффективного слоя $d_{\text{эф}}$ (значения приведены возле соответствующих кривых, толщина дана в нанометрах); значками показаны изменения эллипсометрических параметров на начальной стадии роста для различных температур подложки: 1 – 270, 2 – 370, 3 – 380 °С

ных источников Te и Zn. Во всех экспериментах плотности потоков Te и Zn были одинаковые. Измерения выполнялись с помощью автоматического эллипсометра ЛЭФ-7а на длине волны зондирующего излучения $\lambda = 632,8$ нм и при угле падения света $\varphi = 67,5^\circ$.

3. Контроль начальных стадий роста. На рис. 2 показаны изменения эллипсометрических параметров, которые наблюдались на начальной стадии роста слоев ZnTe на подложках GaAs для трех процессов с различной температурой подложки. Известно, что при гетероэпитаксии ZnTe на подложках GaAs на начальной стадии формируется островковая пленка. Это подтверждается сравнением экспериментальных траекторий с номограммой, представленной на рисунке. Видно, что плотность эффективного слоя отличается от 1 и меняется в процессе роста.

На рис. 3 представлены изменения плотности q растущих слоев ZnTe на подложках GaAs в зависимости от времени для различных температур подложки. При температурах 270 и 300 °С рост начинается со значения $q = 0,6$, которое затем быстро увеличивается, стремясь к 1. Для температур 355 и 370 °С рост начинается со значений $q = 0,4-0,5$ и возрастание q не столь быстрое. Для температуры 380 °С в течение длительного времени (~ 400 с) значение q уменьшается от 0,6 до 0,3, а затем происходит плавное возрастание. Если рассматривать островки в форме полусфер одинакового радиуса, то при их плотной упаковке значение $q = 0,6$ соответствует слиянию островков. При большом значении q основания островков образуют сплошной слой, и более корректной следовало бы считать модель «подложка – сплошной слой – рыхлый слой». Однако для тонких слоев, когда их толщина много меньше длины волны, применимость однослойной модели вполне оправдана.

Полученные результаты показывают, что при низкой температуре поверхностная плотность зародышей достаточно велика и слияние островков происходит с самого начала роста. С повышением температуры увеличивается

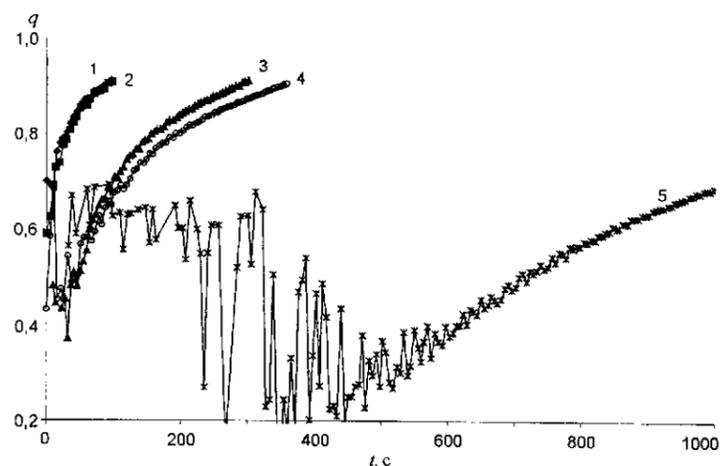


Рис. 3. Зависимость плотности q от времени для островковой пленки ZnTe на подложке GaAs. Температура подложки: 1 – 270, 2 – 300, 3 – 355, 4 – 370, 5 – 380 °C

скорость миграции молекул по поверхности, что способствует разрастанию отдельных островков с одновременным уменьшением их поверхностной плотности. Поэтому при температурах 355 и 370 °C в начале роста образуются несвязные островки ($q < 0,6$), которые затем разрастаются и сливаются (при $t = 60-70$ с). При максимальной температуре 380 °C процесс разрастания островков выражен наиболее ярко и растянут по времени, при этом уменьшение величины q означает, что сначала происходит разрастание крупных островков за счет поглощения мелких, а затем их слияние и образование сплошного слоя.

Толщина эффективного слоя определяется высотой островков, поэтому, для того чтобы характеризовать скорость осаждения ZnTe, удобно оперировать толщиной в пересчете на сплошное покрытие: $d = qd_{эф}$. Соответствующие зависимости $d(t)$ приведены на рис. 4. При низких температурах толщина пленки d зависит линейно от времени. С увеличением температуры на начальной стадии наблюдается отклонение от линейной зависимости, особенно хорошо заметное при максимальной температуре. Это позволяет предположить, что скорость осаждения определяется степенью покрытия. На начальной стадии, когда покрытие несплошное, скорость роста меньше, чем при полностью закрытой подложке, причем различие в скорости составляет около порядка. Следовало бы ожидать, что скорость роста резко изменится в области $q = 0,6$, когда островки сливаются, однако из сравнения рис. 3 и 4 видно, что изменения скорости происходят при меньшем значении q . Это объясняется, по-видимому, разбросом в размерах островков, поэтому сплошное покрытие образуется при $q < 0,6$.

В отличие от GaAs при осаждении ZnTe на подложки Si при всех температурах плотность q уменьшается от 1 до значения $q_{min} \sim 0,2$ в течение первых 30 с роста. Это означает, что в самом начале образуется сплошной слой с плотностью q , близкой к 1. Затем происходит переход к трехмерному механизму роста, возникают отдельные островки, уменьшая тем самым плотность до значения q_{min} . С увеличением температуры положение q_{min} по шкале времени сдвигается вправо.

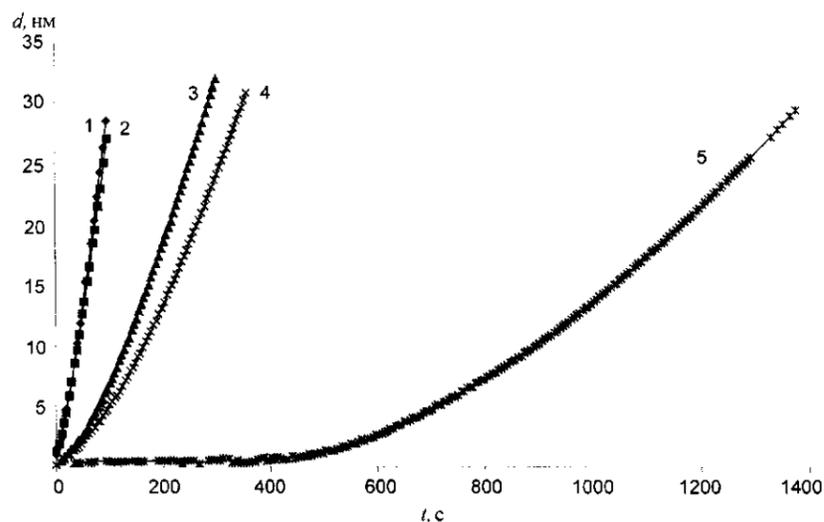


Рис. 4. Зависимость приведенной толщины d от времени для островковой пленки ZnTe на подложке GaAs (обозначения те же, что на рис. 3)

Скорость осаждения ZnTe на подложки Si для всех температур роста увеличивается со временем примерно на порядок. Наиболее заметное изменение скорости роста происходит в тот момент, когда зависимость $q(t)$ имеет минимум, при этом чем выше температура, тем позже происходит этот переход. Таким образом, результаты измерений показывают, что скорость осаждения ZnTe как для подложек GaAs, так и для подложек Si зависит от степени покрытия поверхности.

4. Структура и параметры слоя ZnTe. Экспериментально установлено, что траектория эллипсометрических параметров растущей пленки ZnTe определяется условиями роста: температурой подложки и плотностью потоков Zn и Te. При оптимально подобранных условиях роста траектория циклически повторяется от периода к периоду и соответствует кривой на номограмме с показателем преломления $n_f = 3,1$ (см. рис. 1, а). При этом экспериментальная траектория многократно проходит через точку Ψ_0, Δ_0 , соответствующую подложке GaAs. Эти два факта свидетельствуют о росте оптически однородной пленки и об отсутствии заметного переходного слоя на гетерогранице. Если условия роста отклоняются от оптимальных значений, то циклического повторения уже нет, а витки траектории изменяются на каждом периоде и эволюционируют с течением времени.

На рис. 5 показана одна из таких траекторий в плоскости $\Psi-\Delta$, измеренная в процессе роста слоя ZnTe на подложке GaAs при температуре последней 360°C (точка S соответствует подложке). Как видно из приведенного эксперимента, траектория не является замкнутой. Конец первого витка не совпадает с его началом и смещен влево по оси Ψ на $0,35^\circ$. На втором витке кривая смещается вверх по оси Δ и возвращается к начальному положению по оси Ψ . Опираясь на проведенное выше моделирование, можно утверждать, что на первом витке растет слабо поглощающий слой (показатель поглощения $k \approx 0,002$). На втором и третьем витках поглощение в пленке исчезает и происходит выглаживание поверхности. Смещение витков по оси Ψ не связано с изменением показателя преломления в растущем слое. Это следует

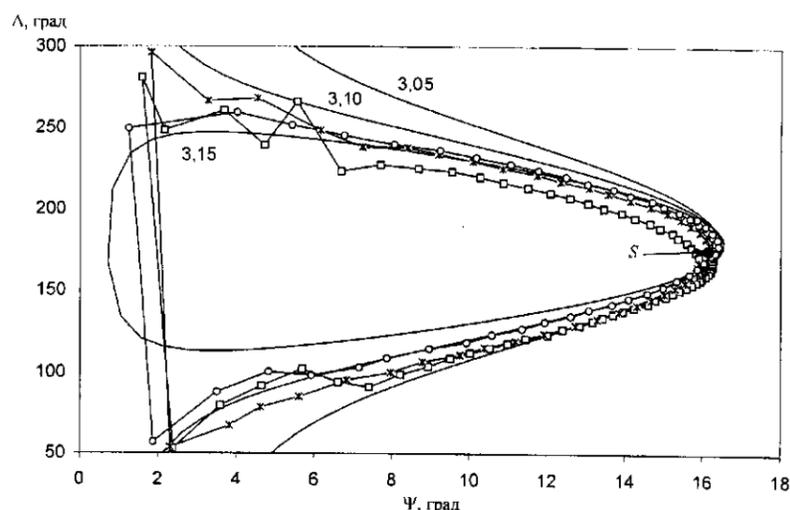


Рис. 5. Траектория эллипсометрических параметров при росте пленки ZnTe на подложке GaAs: квадрат – первый интерференционный период; звездочка – второй, кружок – третий; точка S соответствует подложке; сплошные кривые – расчетные линии номограммы для различных показателей преломления (значения приведены возле линий)

из сравнения эксперимента с расчетными кривыми для различных значений показателя преломления. Действительно, в области высокой чувствительности к показателю преломления (т. е. в области малых значений Ψ) витки экспериментальной кривой расположены близко друг от друга, не меняют своей формы и соответствуют значению $n_f = 3,1$.

Смещение экспериментальной кривой по оси Δ относительно расчетных линий (на рисунке представлены кривые для показателя преломления 3,05; 3,10 и 3,15) свидетельствует о наличии поверхностной пленки, обусловленной рельефом. Величина смещения соответствует толщине поверхностной пленки (размерам рельефа по высоте) ~ 2 нм. Полученные значения показателя преломления ZnTe и размера поверхностного рельефа вполне типичны для большинства процессов и незначительно варьируются от эксперимента к эксперименту: для оптимальных условий роста высота рельефа не превышает 2 нм, при незначительном отклонении условий от оптимальных она увеличивается до 3–4 нм.

Что же касается показателя поглощения, то в зависимости от условий эпитаксии его значения получаются различными и могут изменяться в процессе роста в широком диапазоне – от нуля до нескольких десятых. Характер этих изменений определяется двумя факторами: режимом предэпитаксиальной подготовки подложки и ее температурой в процессе эпитаксии.

На рис. 6 показано изменение среднего поглощения в пленках в процессе роста для нескольких образцов с различной температурой роста. В качестве величины, характеризующей поглощение, взято среднее значение показателя

поглощения в слое: $k_{cp} = \frac{1}{d} \int_0^d k(z) dz$. Представленные зависимости рассчитывались по смещению витков траектории эллипсометрических параметров.

При оптимальных температурах подложки ≈ 310 °C осцилляции эллипсо-

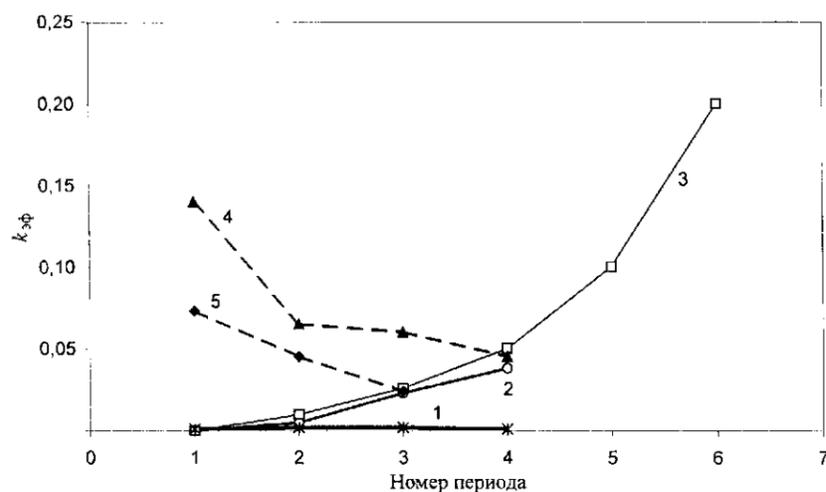


Рис. 6. Зависимость среднего по слою показателя поглощения в пленках ZnTe от номера интерференционного периода: 1 – при оптимальной температуре роста; 2, 3 – при повышенной температуре роста; 4, 5 – при повышенной температуре предэпитаксиального отжига подложек

метрических параметров от времени с высокой степенью точности периодичны и поглощение отсутствует (кривая 1). При повышенных температурах (360–380 °С) осцилляции затухают, причем характер затуханий свидетельствует об увеличении среднего показателя поглощения с ростом пленки (кривые 2, 3). В некоторых экспериментах поглощение уменьшалось с толщиной пленки (кривые 4, 5). Такие зависимости наблюдались в том случае, когда термический отжиг подложек проходил при повышенных температурах в отсутствие паров As. Более детально вопросы, связанные с поглощением в слоях ZnTe, исследованы нами в работе [7].

Заключение. В работе рассмотрены методические проблемы интерпретации эллипсометрических измерений при контроле *in situ* процесса роста слоев теллурида цинка. Показано, что с помощью одноволновой эллипсометрии можно наблюдать формирование и эволюцию трехмерных зародышей роста на начальной стадии гетероэпитаксии ZnTe/GaAs и ZnTe/Si. Установлена оптическая модель гетероструктуры ZnTe/GaAs, найдены оптические постоянные слоя и обнаружен слабый поверхностный рельеф высотой ~2 нм. Показано, что эллипсометрический контроль *in situ* при выращивании толстых (толщиной в несколько интерференционных периодов) слоев ZnTe позволяет отслеживать динамику изменения оптического поглощения, связанного с особенностями процесса роста.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pickering C. Complementary in-situ and post deposition diagnostics of thin film semiconductor structures // Thin Sol. Films. 1998. **313–314**. P. 406.
2. Theeten J. B., Hottier F., Hallais J. Ellipsometric assessment of (Ga, Al)As/GaAs epitaxial layers during their growth in an organometallic VPE system // Journ. Cryst. Growth. 1979. **46**. P. 245.

3. **Aspnes D. E., Quinn W. E., Gregory S.** Optical control of growth of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ by organometallic molecular beam epitaxy // *Appl. Phys. Lett.* 1990. **57**, N 25. P. 2707.
4. **Svitashev K. K., Dvoretzky S. A., Sidorov Yu. G. et al.** The growth of high-quality MCT films by MBE using in situ ellipsometry // *Cryst. Res. Technol.* 1994. **29**. P. 931.
5. **Аззам Р., Башара Н.** Эллипсометрия и поляризованный свет. М.: Мир, 1981.
6. **Aspnes D. E.** Optical properties of thin films // *Thin Sol. Films.* 1982. **89**. P. 249.
7. **Якушев М. В., Швец В. А., Кеслер В. Г., Сидоров Ю. Г.** Изучение эпитаксиальных слоев ZnTe на подложках GaAs(310) методами эллипсометрии и методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // *Автометрия.* 2001. № 3. С. 30.

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

*Поступила в редакцию
21 марта 2001 г.*

Реклама продукции в нашем журнале – залог Вашего успеха!