

Исследование оптических и структурных свойств оксидных пленок на InP методом спектральной эллипсометрии

© В.А. Швец,^{1,2} С.В. Рыхлицкий,^{1,2} И.Я. Миттова,³ Е.В. Томина³

¹ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,
630090 Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный университет,
630090 Новосибирск, Россия

³ Воронежский государственный университет,
394006 Воронеж, Россия
e-mail: shvets@isp.nsc.ru

(Поступило в Редакцию 22 июня 2012 г.)

Методом спектральной эллипсометрии исследованы оптические свойства оксидных пленок, выращенных на InP различными способами. Проанализированы методические подходы и приемы для интерпретации результатов эллипсометрических измерений. Показано, что пленки, полученные оксидированием структур с магнетронно нанесенным хемостимулятором, имеют слабое поглощение, нормальный ход дисперсии показателя преломления и резкие границы раздела. В отличие от этого для пленок, полученных оксидированием InP с активными центрами, созданными электровзрывом ванадиевой проволоки, или нанесением хемостимулятора из золя или геля, наблюдаются сильные полосы поглощения во всем спектральном диапазоне и значительное размытие оптических свойств в интерфейсной области. Установлены пределы применимости экспресс-диагностики толщины исследуемых пленок, основанной на измерениях с помощью лазерного одноволнового эллипсометра.

Введение

Фосфид индия — один из интереснейших бинарных полупроводников как с научной, так и с практической точек зрения. Тонкопленочные гетероструктуры на его основе весьма перспективны в качестве материалов современной техники, в частности опто- и микроэлектроники, СВЧ-техники. Актуальной проблемой является управление процессом формирования функциональных диэлектрических и полупроводниковых пленок на InP для дальнейшего их использования в различных областях электроники и оптоэлектроники. Хемостимулированное термооксидирование InP [1] позволяет кинетически обойти отрицательный канал, связывающий стадии покомпонентного взаимодействия с кислородом и присущий механизму собственного оксидирования [2], за счет вовлечения компонентов полупроводника в быстрые стадии с участием хемостимулятора. Один из основных показателей эффективности действия хемостимулятора — ускорение формирования пленок по сравнению с собственным оксидированием, составляющее в зависимости от типа хемостимулятора и способа его введения от 1.5 до 600 раз [3]. На основании кинетических данных, рассчитав параметры кинетического уравнения и эффективную энергию активации (ЭЭА) процесса, можно определить механизм ускоряющего воздействия хемостимулятора — каталитический или транзитный [3,4]. В основе вышеизложенного и общепринятого подхода лежит определение толщины, которое для пленок нанометрового масштаба проводится методом эллипсометрии — эффективным аналитическим методом для исследования оптических свойств

тонкопленочных материалов, морфологии поверхности и толщин слоев. Особенность эллипсометрических измерений состоит в том, что они не являются прямыми, и для их интерпретации необходимо проводить моделирование исследуемых структур с последующим численным решением обратной задачи.

При эллипсометрических исследованиях оксидных пленок на InP приходится сталкиваться с рядом проблем методического характера. Для многокомпонентных соединений наблюдается большое разнообразие оптических свойств в зависимости от состава и структуры, возможно градиентное распределение этих свойств по толщине, наличие областей спектра с большим поглощением. Все это чрезвычайно усложняет проблему интерпретации эксперимента. Поэтому для проведения рутинных эллипсометрических измерений таких слоев необходимо методическое исследование, которое позволило бы получать из богатого набора экспериментальных данных объективные и достоверные результаты.

Задачей настоящей работы является разработка методических приемов, адекватных оптических моделей, предназначенных для исследования сложных многокомпонентных оксидных пленок, сформированных хемостимулированным оксидированием InP, а также исследование оптических и структурных свойств этих пленок. Отдельной задачей является определение толщины пленок и оценка возможности ее измерения с помощью экспресс-диагностики лазерным эллипсометром.

1. Исследуемые образцы

Исследования проводились на серии образцов, характеристики которых представлены в табл. 1. При

Таблица 1. Характеристики исследуемых образцов

№ образца	Структура	Метод синтеза хемостимулятора	Режим оксидирования, поток кислорода
Партия 1			
11	InP	Немодифицированный	При 500°C, 2 h
12	Наноостровковая структура V ₂ O ₅ /InP	Электровзрыв ванадиевой проволоки, длина проволоки 30 mm, расстояние между источником и подложкой 25 mm	При 500°C, 2.5 h
13	Наноостровковая структура V ₂ O ₅ /InP	Золь оксида ванадия, отжиг при 150°C, 10 min	При 500°C, 2 h
Партия 2			
14	InP/(NiO+PbO), NiO–32%	Магнетронное распыление в кислородно-аргоновой атмосфере составных никелево-свинцовых мишеней (чистота никеля 99.20%, свинца 98.70%)	При 450°C, 70 min
15	InP/(NiO+PbO), NiO–12%	Магнетронное распыление в кислородно-аргоновой атмосфере составных никелево-свинцовых мишеней (чистота никеля 99.20%, свинца 98.70%)	При 475°C, 70 min
16	InP/(V ₂ O ₅ +PbO), V ₂ O ₅ –30%	Магнетронное распыление в кислородно-аргоновой атмосфере составных никелево-свинцовых мишеней (чистота никеля 99.20%, свинца 98.70%)	Тот же
17	InP/(V ₂ O ₅ +PbO), V ₂ O ₅ –40%	Магнетронное распыление в кислородно-аргоновой атмосфере составных никелево-свинцовых мишеней (чистота никеля 99.20%, свинца 98.70%)	» »
Партия 3			
23	Наноостровковая структура V ₂ O ₅ /InP	Электровзрыв ванадиевой проволоки, длина проволоки 30 mm, расстояние между источником и подложкой 25 mm	При 500°C, 1 h
24	Наноостровковая структура V ₂ O ₅ /InP	Электровзрыв ванадиевой проволоки, длина проволоки 30 mm, расстояние между источником и подложкой 20 mm	При 550°C, 1 h
25	V _x O _y /InP	Золь оксида ванадия, отжиг при 150°C, 20 min	При 500°C, 1 h
26	V _x O _y /InP	Гель оксида ванадия, отжиг при 400°C, 20 min	Без оксидирования
Партия 4			
27	InP	Немодифицированный	Поток кислорода при 475°C, 70 min
28	InP/V ₂ O ₅ , V ₂ O ₅ –100%	Магнетронное распыление в кислородно-аргоновой атмосфере ванадиевой мишени (чистота ванадия 99.20%)	Без оксидирования
29	InP/(NiO+PbO), NiO–32%	Магнетронное распыление в кислородно-аргоновой атмосфере составных никелево-свинцовых мишеней (чистота никеля 99.20%, свинца 98.70%)	» »
30	InP/V ₂ O ₅ , V ₂ O ₅ –100%	Магнетронное распыление в кислородно-аргоновой атмосфере ванадиевой мишени (чистота ванадия 99.20%)	Поток кислорода при 475°C, 70 min
31	InP/V ₂ O ₅ , V ₂ O ₅ –100%	Магнетронное распыление в кислородно-аргоновой атмосфере ванадиевой мишени (чистота ванадия 99.20%)	Поток кислорода при 500°C, 60 min

оксидировании полупроводниковых соединений с летучим компонентом, каковым и является фосфид индия, наибольшая эффективность может быть достигнута созданием ограниченного источника хемостимулятора в виде нанесенного слоя, поскольку в результате собственного оксидирования поверхность InP обедняется летучим компонентом.

Тонкие (15–30 nm) слои V_2O_5 , нанесенные на поверхность фосфида индия методом магнетронного напыления, обуславливают каталитический механизм его оксидирования, значительно увеличивая скорость роста результирующих пленок и приводя к улучшению их характеристик [5]. Для выявления закономерностей начального этапа каталитического оксидирования InP возникает необходимость перехода от сплошных тонкопленочных структур к отдельным наноразмерным островкам хемостимулятора на поверхности полупроводника, служащих активными центрами оксидирования подложки. В качестве метода формирования наноструктур V_xO_y на поверхности InP (в виде активных центров) был выбран электрический взрыв проводника. Однако перечисленные выше методы модифицирования поверхности InP являются достаточно жесткими, сильно влияющими на поверхность полупроводника. Поэтому была предпринята попытка модификации поверхности InP более мягкими методами — золями и гелями на основе оксида ванадия (V) — с последующим термооксидированием полученных структур.

2. Метод исследования — спектральная эллипсометрия

Измерения образцов проводились на спектральном эллипсометре, работающем по статической схеме и описанном в [6] в диапазоне длин волн от 250 до 1100 nm. Точность измерения эллипсометрических параметров $\delta\Psi = 0.05^\circ$ и $\delta\Delta = 0.1^\circ$. Размер зондирующего пятна на образце составлял 3×6 mm. При повторных измерениях некоторых образцов была установлена воспроизводимость эллипсометрических параметров в пределах 0.1 – 0.2° .

Для интерпретации измеренных эллипсометрических спектров существует обширный арсенал методов, изложенных в ряде монографий [7–9]. В их основе лежит чаще всего однослойная модель (подложка–исследуемый слой–внешняя среда) с френелевскими границами раздела. Спектры эллипсометрических параметров такой модели зависят от комплексных показателей преломления подложки $N_s(\lambda) = n_s(\lambda) - ik_s(\lambda)$ и пленки $N_f(\lambda) = n_f(\lambda) - ik_f(\lambda)$, а также от толщины пленки d

$$\operatorname{tg} \Psi(\lambda) e^{i\Delta(\lambda)} = F \left[N_s(\lambda), N_f(\lambda), \frac{d}{\lambda} \right]. \quad (1)$$

Формальная задача эллипсометрического исследования заключается чаще всего в отыскании комплексной функции показателя преломления пленки $N_f(\lambda)$ и ее

толщины d по измеренным спектрам $\Psi(\lambda), \Delta(\lambda)$. При этом дисперсионные зависимости $N_s(\lambda)$, как правило, считаются известными — в нашем случае для подложки InP они были взяты из справочника [10]. Если рассматривать значения $N_f(\lambda)$ в (1) для каждой длины волны как независимые величины, то сформулированная выше задача не имеет однозначного решения, так как число неизвестных превышает количество уравнений. Ясно, однако, что значения оптических постоянных не являются независимыми, а подчиняются дисперсионным соотношениям.

Для непоглощающих или слабо поглощающих слоев дисперсия показателя преломления может быть описана формулой Коши [9]:

$$n(\lambda) = n_0 + \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4}, \quad (2)$$

где n_0, A, B — некоторые неизвестные константы, подлежащие определению. Аналогичной формулой можно описать и дисперсию показателя поглощения, если в диапазон исследования попадает край полосы поглощения:

$$k(\lambda) = \frac{C}{\lambda^2} + \frac{D}{\lambda^4}. \quad (3)$$

Оптические постоянные гетерогенных материалов, представляющих композицию двух или более сред, хорошо описываются моделью Бругемана [11]

$$q \frac{N_1^2 - N_{\text{eff}}^2}{N_1^2 + 2N_{\text{eff}}^2} + (1 - q) \frac{N_2^2 - N_{\text{eff}}^2}{N_2^2 + 2N_{\text{eff}}^2} = 0, \quad (4)$$

где N_1, N_2 — комплексные показатели преломления каждой компоненты, а N_{eff} — эффективный показатель преломления смеси, q и $1 - q$ — объемные доли первой и второй компонент.

Для интерпретации измеренных эллипсометрических спектров выбиралась та или иная модель и определялись параметры этой модели p_i путем минимизации целевой функции вида

$$S(p_1, p_2, \dots, p_n) = \sum_i \left(\frac{(\Psi_{ie} - \Psi_{ic})^2}{(\delta\Psi)^2} + \frac{(\Delta_{ie} - \Delta_{ic})^2}{(\delta\Delta)^2} \right), \quad (5)$$

где $\Psi_{ie}, \Psi_{ic}, \Delta_{ie}, \Delta_{ic}$ — экспериментальные и расчетные значения эллипсометрических параметров, $\delta\Psi$ и $\delta\Delta$ — нормировочные множители; суммирование ведется по всем длинам волн диапазона. Минимальное достигнутое значение целевой функции является критерием адекватности рассматриваемой оптической модели реальной исследуемой структуре. Если в рамках заданной модели не удавалось добиться приемлемого минимума целевой функции, то проводилось усложнение модели и снова минимизировалась целевая функция.

При исследовании оксидных пленок был использован ряд моделей для описания экспериментальных результатов.

1. *Модель Коши.* Оптические свойства пленки задаются формулами Коши (2) и (3), подгоночными параметрами являются коэффициенты n_0, A, B, C, D и толщина слоя d .

2. *Модель гетерогенной среды.* Оптические свойства пленки описываются как смесь диэлектрической среды, дисперсия $n(\lambda)$ которой выражается формулой Коши, с инородными металлическими включениями. Определению подлежат коэффициенты n_0, A, B , а также объемное содержание включений q и толщина пленки d .

3. *Модель пленки с неизвестными оптическими константами.* В рамках данной модели оптические постоянные пленки $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ считаются неизвестными параметрами; они рассчитываются последовательно для каждой длины волны путем решения уравнения (1) при заданном значении толщины d .

4. *Модель модифицированной подложки.* Оптические постоянные пленки $N_f(\lambda)$, а также ее толщина d предполагаются известными. Уравнение (1) решается относительно комплексного показателя преломления подложки $N_s(\lambda)$, который рассчитывается как функция длины волны.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Предварительно были исследованы оптические свойства исходных подложек InP. На рис. 1 сплошными кривыми 1 и 4 показаны измеренные спектры эллипсометрических параметров $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$ для одного из образцов. Символьными кривыми 2 и 5 изображены расчетные зависимости, полученные по модели подложки с резкой границей раздела, для которой оптические

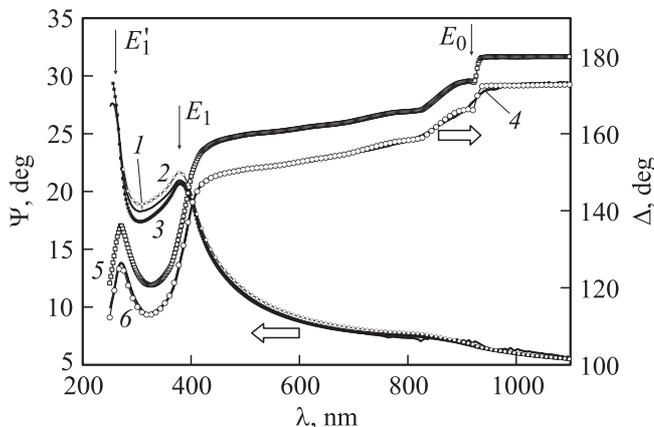


Рис. 1. Спектры эллипсометрических параметров Ψ (кривые 1–3) и Δ (кривые 4–6) подложки InP: 1, 4 — измеренные, 2, 5 — расчет по модели с резкой границей раздела поверхности InP, 3, 6 — расчет с учетом тонкого слоя оксида. Вертикальными стрелками отмечены длины волн, соответствующие критическим точкам в зонной структуре InP.

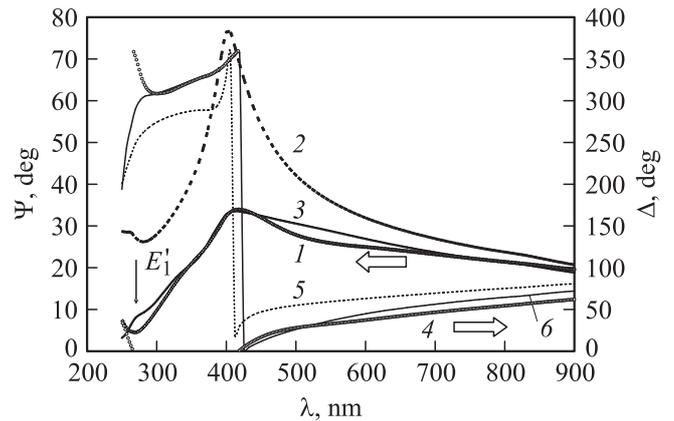


Рис. 2. Эллипсометрические спектры оксидной пленки на InP, выращенной термическим окислением в потоке кислорода: 1, 4 — измеренные Ψ и Δ соответственно, 2, 5 — расчетные спектры для пленки с дисперсией показателя преломления в форме Коши, 3, 6 — расчетные спектры для пленки с объемными включениями индия.

постоянные InP взяты из литературного источника [10]. Характер расхождений между расчетными и экспериментальными зависимостями свидетельствует о наличии поверхностной пленки естественного оксида, или нарушенного слоя. Эти расхождения легко устраняются, если добавить в модель тонкий слой оксида, подбирая его толщину — соответствующие кривые 3 и 5. При этом оказывается, что наилучшее совпадение получается для поглощающего слоя толщины 2 nm (значение целевой функции $S = 0.15$), в то время как модель непоглощающего слоя толщины 2.4 nm дает несколько большее значение $S = 0.26$. При интерпретации экспериментальных спектров этот слой учитывался в модели как интерфейсный, хотя его влияние на последующие вычисления оказывается незначительным. Полученные результаты демонстрируют хорошее качество исходной подложки. Вблизи $\lambda = 390$ и 260 nm наблюдаются максимумы экспериментальной зависимости $\Psi(\lambda)$, соответствующие критическим точкам E_1 и E_1' , что свидетельствует о высоком кристаллическом совершенстве материала. В то же время вблизи края фундаментального поглощения E_0 экспериментальный спектр $\Delta(\lambda)$ более размытый по сравнению с расчетным, что может быть связано с нарушениями в приповерхностной области и образованием уровней в запрещенной зоне.

Для оксидных пленок, выращенных на этой подложке, получить столь хорошее совпадение эксперимента с расчетом уже не удастся. На рис. 2 кривые 1 и 4 показывают измеренные спектры эллипсометрических параметров фосфида индия, окисленного в потоке кислорода при температуре 500°C в течение 2 h (образец 11). Попытки интерпретировать эксперимент, используя модель непоглощающего слоя с дисперсией $n(\lambda)$ вида (2), или с оптическими постоянными оксида InP, взятыми из базы данных ФТИ им. А.Ф. Иоффе [12], не дали удовлетворительных результатов. При всех вариациях

параметров модели Коши, а также толщины пленки d спектральные зависимости были далеки от совпадения, а значение целевой функции превышало 1000. Это хорошо видно из сравнения экспериментальных кривых 1 и 4 с расчетными 2 и 5, полученными для пленки без поглощения: расчетные значения Ψ в области интерференционного максимума ($\lambda \approx 420$ nm) в 2 раза превышают измеренные. Приблизить расчетные кривые к эксперименту и уменьшить целевую функцию удастся, только предполагая достаточно сильное поглощение в пленке ($k \sim 0.5$). Как правило, оксиды полупроводниковых соединений, в том числе оксиды InP, прозрачны в видимой области спектра [12], поэтому возникает вопрос о причинах такого сильного поглощения.

При собственном окислении полупроводников $A^{III}B^V$ стадии окисления компонентов А и В сопряжены через так называемый „отрицательный реакционный канал“. Между компонентами окисляемого полупроводника и образующимися оксидами протекает реакция $2A + B_2O_3 \leftrightarrow 2B + A_2O_3$, направление которой определяется сравнительной термодинамической стабильностью оксидов. В случае InP происходит взаимодействие между оксидом индия и диффундирующим фосфором, в результате чего выделяется индий в свободном состоянии, что ведет к металлизации растущих слоев на поверхности фосфида индия и испарению оксида фосфора [2]. Избыточное содержание индия в оксидах, возникающее под действием высоких температур за счет испарения фосфора, отмечалось также в работе [13], а в работе [14] наблюдали обогащенный индием естественный оксид на InGaP после экспозиции образца на воздухе.

Учитывая высокое значение показателя поглощения металлического In, даже незначительное его содержание в виде нанодисперсных включений может привести к заметному оптическому поглощению в оксидной пленке. Используя для вычисления $N_f(\lambda)$ модель гетерогенной среды, состоящей из непоглощающего слоя с включениями индия (модель 2), можно получить удовлетворительное совпадение спектров при снижении целевой функции до значения ~ 60 (кривые 3 и 6 на рис. 2). При этом объемное содержание индия в слое для всех образцов первой партии составило 7–8%. Тем не менее в рамках данной модели не удается получить полного совпадения спектров. Усложнения модели, а именно градиентное распределение индия по толщине слоя, включение поверхностного слоя индия не привели к заметному улучшению.

Используя значение толщины пленки $d = 63$ nm, найденное в рамках рассмотренной выше модели, были рассчитаны спектральные зависимости $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ путем решения уравнения (1) последовательно для всех длин волн (модель 3). Результаты расчетов $k(\lambda)$ для образцов первой партии обнаруживают отрицательное значение k в длинноволновой области, что не имеет физического смысла. Расчеты, выполненные для различных значений толщины вблизи указанного ее значения, не меняют принципиально полученной картины. Это означает

непригодность модели однородного слоя на подложке InP для интерпретации спектров данных образцов.

Ключ к пониманию проблемы интерпретации обсуждаемых спектров находится в анализе их поведения в коротковолновой области. Расчетные спектры обнаруживают особенности для вторых производных $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$ вблизи $\lambda = 265$ и 390 nm. На рисунке одна из таких особенностей заметна для $\Psi(\lambda)$ вблизи $\lambda = 265$ nm (отмечено вертикальной стрелкой), вторая — при $\lambda = 390$ nm маскируется интерференционным максимумом. Эти особенности связаны с наличием пиков поглощения в подложке InP, обусловленных критическими точками, и представляют своего рода „паспорт“ материала подложки. В то же время экспериментальные кривые оказываются гладкими и таких особенностей не содержат, что указывает на частичное или полное исчезновение пиков поглощения, характерных для монокристалла InP. Это может быть связано с нарушением кристаллической структуры подложки в интерфейсной области, вызванным окислительными процессами и высокой температурой. Чтобы утвердиться в этом предположении, были рассчитаны спектральные зависимости диэлектрической функции такой модифицированной подложки $\epsilon_2(\lambda) = \text{Im}(N_s^2(\lambda))$ путем решения уравнения (1) относительно N_s (модель 4). При этом учитывались оптические спектры $N_f(\lambda)$ и толщина пленки d , предварительно найденные с использованием модели гетерогенной среды. Результаты вычислений для образцов первой партии показаны на рис. 3 в сравнении с $\epsilon_2(\lambda)$ для монокристаллического InP. Действительно, в найденных спектрах $\epsilon_2(\lambda)$ для модифицированной подложки наблюдается уширение пика E_1 , а пик E'_1 исчезает почти полностью, подтверждая высказанное предположение. Полученные данные показывают, что для всех образцов рассматриваемой серии рост оксидной пленки сопровождается нарушением приповерхностной области подложки и проникновением In в пленку. Повидимому, это взаимосвязанные процессы и нарушения в подложке индуцированы миграцией атомов индия.

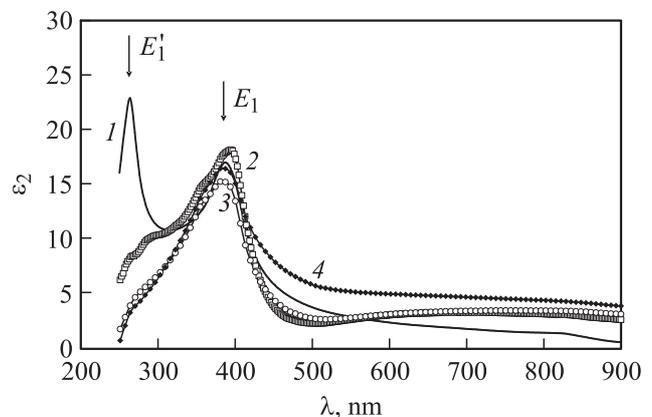


Рис. 3. Мнимая часть диэлектрической функции подложки InP: 1 — данные из справочника [10], 2 — образец 11, 3 — образец 12, 4 — образец 13. Вертикальные стрелки показывают положение критических точек.

Аналогичные свойства проявляют и образцы третьей партии. Для них модель гетерогенной среды обнаруживает еще большее содержание индия, которое достигает 8–12%. При этом удовлетворительное совпадение спектров ($S \sim 10$) удается получить только в длинноволновой области ($\lambda > 400$ nm), а в коротковолновой наблюдается их сильное расхождение, что связано, по видимому, с отмеченной выше модификацией подложки. Спектры оптических постоянных этой серии образцов, вычисленные по модели 3, обнаруживают аномальный ход дисперсии показателя преломления и широкий пик поглощения в области 400–550 nm. Однако эти результаты были получены без учета модификации оптических свойств подложки и степень их достоверности невелика.

Наличие неокисленного индия в образцах третьей партии подтверждается методами РФЭС (Kratos Axis ultra DLD) — образцы 23, 24, и ожэ-электронной спектроскопии (ЭСО-3) — образец 25 [15]. Для образцов первой партии, полученных хемостимулированным оксидированием InP с аналогичными методами модификации подложки (образцы 12, 13) и окислением немодифицированного InP, содержание индия меньше, чем в образцах третьей партии в силу гораздо большего времени процесса (2–2.5 h). При температуре 500°C, когда не происходит заметной деструкции подложки, выделившийся в результате „обратного транзита“ [2] индий окисляется, переходя в In_2O_3 . Увеличение времени оксидирования приводит также к интенсификации процесса фосфатообразования и росту содержания фосфат-ионов в пленках.

Таким образом, для образцов первой и третьей партий характерны значительное содержание индия в пленках, большое оптическое поглощение и образование нарушенного интерфейсного слоя между пленкой и подложкой. Реальная структура оптических свойств этих пленок оказывается довольно сложной. Поэтому в данном случае удастся получить лишь качественную информацию о спектральных зависимостях оптических постоянных пленок, а также обнаружить нарушенную приповерхностную область в подложке InP.

В отличие от этого для образцов второй партии поглощение оказывается существенно слабее, а экспериментальные спектры в области $\lambda > 400$ nm хорошо описываются моделью Коши со слабым поглощением. Для образцов 14 и 15 в указанном диапазоне показатель поглощения k не превышает 0.06, для образца 17 достигает 0.1 и лишь для образца 16 оказывается около 0.2. Величина поглощения для этих образцов коррелирует с качеством подгонки спектров: $S < 1$ для образцов 14 и 15, $S \approx 70$ для образца 16 и $S \approx 15$ для образца 17. Если полученное поглощение объяснять включениями индия в рамках модели гетерогенной среды, то его содержание получается равным: образец 14 — 0.7%, образец 15 — 0.3%, образец 16 — $\sim 5\%$ и образец 17 — 1%. То есть для всех образцов, за исключением 16, содержание индия в пленке не превышает 1%.

Хорошая степень подгонки спектров в длинноволновой области подтверждает применимость однослойной

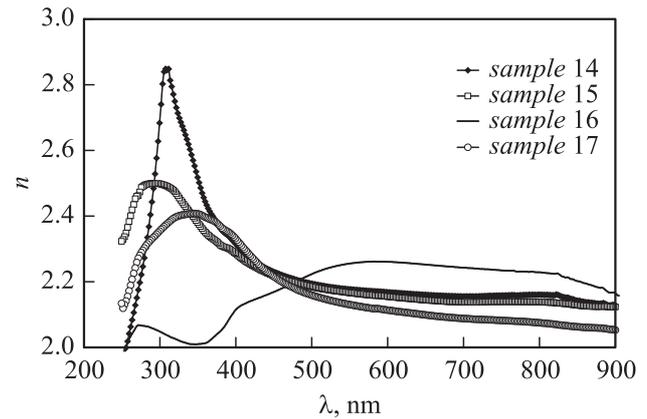


Рис. 4. Спектральные зависимости показателя преломления пленок для образцов 2-й партии.

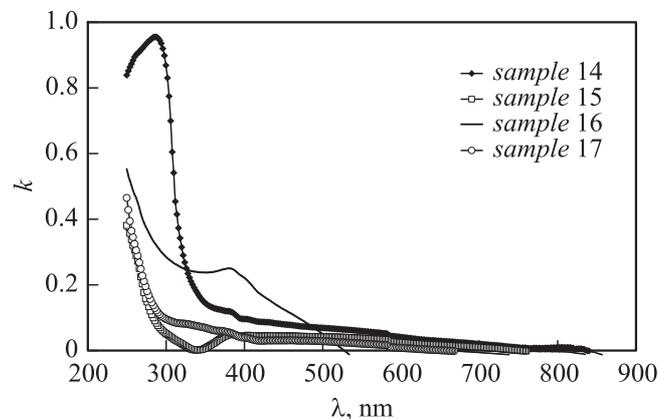


Рис. 5. Спектральные зависимости показателя поглощения пленок для образцов 2-й партии.

модели с резкими границами и позволяет с достаточно высокой точностью и достоверностью определить толщины слоев ($\delta d \sim 1$ nm). Это в свою очередь позволяет рассчитать спектры оптических постоянных исследуемых слоев по модели 3. Найденные зависимости $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ для образцов второй партии показаны на рис. 4, 5. Для них наблюдается хорошая корреляция с результатами, полученными по модели Коши: спектры образцов 14, 15 и 17 сходны между собой. В длинноволновой области они имеют классическую для диэлектриков дисперсию при незначительной величине показателя поглощения. Однако в коротковолновом диапазоне наблюдаются резкое возрастание поглощения и области аномальной дисперсии.

Аналогичные спектры поглощения наблюдались в работе [16] для диэлектрических пленок HfO_2 с избыточным содержанием Hf. Авторы объясняли пики поглощения в УФ области образованием на включениях Hf дефектных уровней в запрещенной зоне, на которых происходят электронные переходы с энергиями меньшими, чем ширина запрещенной зоны. В нашем случае такое объяснение спектров нуждается в дополнительном подтверждении, однако оно согласуется с

высказанными выше представлениями о проникновении индия в пленку.

Для образца 16 рассчитанные зависимости $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ заметно отличаются от спектров других образцов данной партии. Они не имеют физического смысла, так как при $\lambda > 520$ nm значение поглощения уходит в отрицательную область, достигая значения -0.5 . Отсюда можно сделать вывод, что для данного образца однослойная модель неприменима, и оптическая структура имеет гораздо более сложный вид. Это согласуется с установленным для данного образца содержанием индия в пленке и может быть связано как с неоднородностью ее оптических свойств по толщине, так и с возможным разрушением подложки.

Сложная структура образца 16 подтверждается и данными других методов. При исследовании методами ОЭС (спектрометр ЭСО-3) и масс-спектрометрии (Micromass PC) структуры $(V_2O_5+PbO)/InP$ с содержанием V_2O_5 30 мол.% обнаружено относительное увеличение концентрации соединений ванадия вблизи внешней (газ-оксид) и внутренней (оксид-полупроводник) границ раздела, т.е. расслоение соединений ванадия в пленке [17]. Для этого же образца методом ИК-спектроскопии (Specord-M82 и Инфралюм ФТ-02) установлено максимальное для структур $(V_2O_5+PbO)/InP$ с разным составом композиции хемостимуляторов содержание ванадата свинца $Pb_3(VO_4)_2$.

Методический прием, использованный для образцов второй партии, оказался продуктивным также и для образцов 28–31 (4-я партия). Эллипсометрические спектры всех этих образцов в видимой и ближней ИК областях хорошо описываются моделью Коши. Это позволяет определить с хорошей точностью толщины пленок и, используя модель 3, рассчитать спектры оптических постоянных во всем спектральном диапазоне. На рис. 6, 7 приведены зависимости показателей преломления и поглощения для образцов этой партии. В основной области спектра показатели преломления имеют нормальный ход дисперсии. Лишь для образца 29 в области $\lambda < 300$ nm наблюдается аномальный участок, который связан с пиком поглощения в этой области. Спектры показателей преломления для каждого образца 2-й и 4-й партий индивидуальны и заметно различаются между собой (за исключением образцов 30 и 31). Кроме того, их значения оказываются выше известных данных для собственного оксида на InP [12] ($n \approx 1.52$). Это можно объяснить различиями в составе и структуре полученных пленок, что свидетельствует об определяющем влиянии режима формирования оксида на его свойства.

Для всех пленок характерно слабое поглощение в длинноволновой и наличие сильных полос поглощения в коротковолновой областях спектра. Для образцов 28, 30 и 31 проявляется также слабый максимум поглощения вблизи 500 nm. Можно отметить общее сходство спектральных зависимостей показателя поглощения для образцов 2-й и 4-й партий. По-видимому, в обоих случаях сильное поглощение в области 250–300 nm связано с

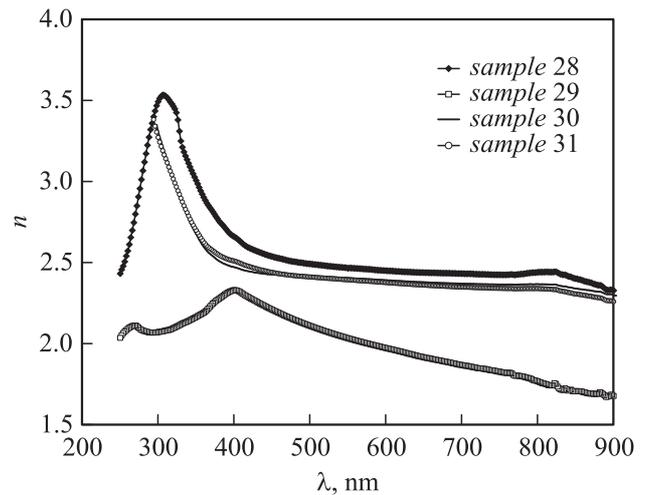


Рис. 6. Спектральные зависимости показателя преломления пленок для образцов 4-й партии.

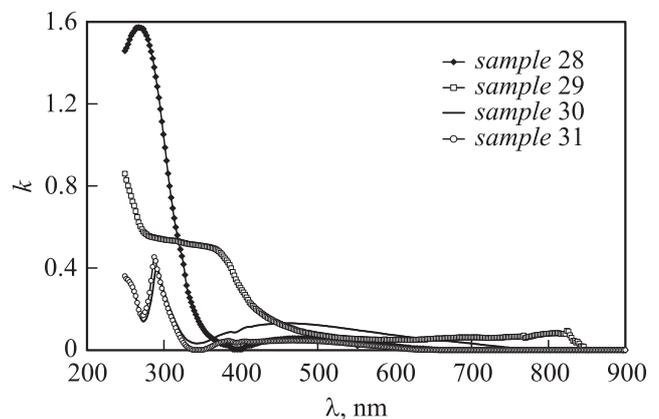


Рис. 7. Спектральные зависимости показателя поглощения пленок для образцов 4-й партии.

образованием уровней энергии в запрещенной зоне на включениях металла. Интересна также природа слабого максимума поглощения на 500 nm, который проявляется для образцов обеих партий (за исключением образцов 16 и 29). Можно предположить, что поглощение обусловлено фосфат-ионами. Однако здесь трудно установить логическую закономерность и требуются дополнительные исследования.

Представляет практический интерес вопрос, в какой степени слабое поглощение может влиять на результаты определения толщин пленок при их экспресс-анализе методом одноволновой эллипсометрии. Было проведено моделирование в рамках однослойной структуры для длины волны $\lambda = 632.8$ nm. Сначала для такой структуры рассчитывались эллипсометрические углы с учетом поглощения в пленке, затем по этим углам определяли толщину, предполагая слой непоглощающим. Игнорирование поглощения приводит к ошибкам определения толщины, значения которых приведены в табл. 2 в зависимости от величины показателя поглощения. Моделирование проводилось для показателя преломления

Таблица 2. Влияние оптического поглощения на точность определения толщин пленок при их экспресс-анализе

Коэффициент поглощения k	Погрешность определения толщины δd , nm		
	$d = 30$	$d = 50$	$d = 70$
0	0	0	0
0.04	-0.4	-1.5	-2.5
0.08	-0.8	-2.2	-4.8
0.12	-1.1	-3.3	-6.9
0.16	-1.3	-4.2	-8.8
0.20	-1.5	-5.0	-10.1

пленки $n = 2$ и различных значений толщин $d = 30, 50$ и 70 nm.

Отрицательное значение погрешности δd означает, что игнорирование поглощения приводит к заниженным результатам при определении толщины, по крайней мере, для рассмотренных в данном примере типичных значений толщин. Таким образом, если величина поглощения не превышает 0.1, то погрешность определения толщины лежит в пределах 8%. Причем в наибольшей степени эта погрешность проявляется для толстых слоев.

Заключение

Методом спектральной эллипсометрии исследованы оптические свойства оксидов InP, выращенных разными способами. Рассмотрены оптические модели, методики и подходы для интерпретации измеренных эллипсометрических спектров. Выявлены пределы применимости предложенных моделей и установлена связь оптических свойств пленок с технологией их получения. Показано, что пленки, полученные оксидированием структур с магнетронно нанесенным хемостимулятором (2-я и 4-я партии), в видимой и ИК областях спектра имеют слабое оптическое поглощение, нормальный ход дисперсии и имеют полосы поглощения в УФ-области. В длинноволновой области спектра такие пленки хорошо описываются однослойной моделью с оптическими постоянными слоя, рассчитываемыми по формуле Коши. При этом удастся определять их толщины с высокой эллипсометрической точностью. Толщину таких пленок можно определять также с помощью экспресс диагностики на лазерном эллипсометре с последующей интерпретацией результатов в рамках модели непоглощающей пленки.

Пленки, полученные оксидированием InP с активными центрами, созданными электровзрывом ванадиевой проволоки, или оксидированием структур со слоем хемостимулятора, сформированным распылением золя и геля оксида ванадия (1-я и 3-я партии), характеризуются большой величиной поглощения во всем исследуемом спектральном диапазоне, размытием межфазной границы раздела и сложной оптической структурой. Как следствие, для таких пленок удастся получить лишь качественную интерпретацию измеренных спектров. Одна

из причин большого поглощения в этом случае связана с проникновением индия из подложки в пленку.

Список литературы

- [1] Миттова И.Я., Пиестанчик В.Р. // ДАН СССР. 1991. Т. 318. № 1. С. 139–143.
- [2] Nelson A., Geib K., Wilmsen C.W. // J. Appl. Phys. 1983. Vol. 54. N 7. P. 4134–4140.
- [3] Миттова И.Я., Свиридова В.В., Фетисова С.В., Головенко Н.А. // Неорганические материалы. 1992. Т. 28. № 2. С. 288–292.
- [4] Лапенко А.А., Самсонов А.А., Томина Е.В., Миттова И.Я., Сладкопевцев Б.В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 3. С. 268–275.
- [5] Лапенко А.А., Лисицын С.В., Томина Е.В., Валухов Д.П., Миттова И.Я. // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 11. С. 1293–1299.
- [6] Спесивцев Е.В., Рыхлицкий С.В., Швец В.А. // Автометрия. 2011. Т. 47. № 5. С. 5–12.
- [7] Аззам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет / Пер. с англ. М.: Мир, 1981. 583 с.
- [8] Fujiwara H. Spectroscopic Ellipsometry. John Wiley & Sons Ltd. The Atrium, Chichester, West Sussex, England, 2007. 369 с.
- [9] Handbook of ellipsometry / Ed. by H.G. Tompkins, E.A. Irene. William Andrew Publishing, Springer, 2005. 870 p.
- [10] Adachi S. Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors. Numerical Data and Graphical Information. Kluwer Academic Publishers, 1999. 714 p.
- [11] Aspnes D.E. // Thin Sol. Films. 1982. Vol. 89. P. 249–262.
- [12] <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/nk/index.html>
- [13] Yamagushi M., Ando K. // J. Appl. Phys. 1980. Vol. 51. N 9. P. 5007–5012.
- [14] Hashizume T., Saitoh T. // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 78. N 16. P. 2318–2320.
- [15] Миттова И.Я., Сладкопевцев Б.В., Томина Е.В., Донцов А.И. // Неорганические материалы. 2011. Т. 47, № 8. С. 901–906.
- [16] Takeuchi H., Ha D., King T.-J. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2004. Vol. 22. N 4. P. 1337–1341.
- [17] Иевлев В.М., Миттова И.Я., Самсонов А.А., Томина Е.В., Каушаров В.М. // ДАН. 2007. Т. 417. № 4. С. 497–501.