

06;07;12

©1995 г.

ЭЛЛИПСОМЕТРИЯ IN SITU ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ КАДМИЙ-РТУТЬ-ТЕЛЛУР МЕТОДОМ МЛЭ

*К.К.Свиташев, В.А.Швец, А.С.Мардежов, С.А.Дворецкий,
Ю.Г.Сидоров, В.С.Варавин*

Институт физики полупроводников СО РАН,
630090, Новосибирск, Россия
(Поступило в Редакцию 7 октября 1994 г.)

Применение эллипсометрии в качестве метода контроля процесса МЛЭ при росте слоев КРТ позволило решить ряд проблем, таких как определение скорости роста, контроль морфологии и состава синтезируемых слоев, и получить пленки высокого структурного совершенства, пригодные для изготовления фоточувствительных структур.

Для выращивания толстых слоев твердых растворов $Cd_xHg_{1-x}Te$ (КРТ) высокого структурного совершенства методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) необходимо в процессе синтеза поддерживать оптимальные условия (температура подложки, плотность потоков Cd и Te , давление паров Hg). При этом для выбранных скоростей роста пленок существует очень узкий интервал перечисленных параметров. Обычно наблюдение за структурой пленок в процессе роста проводят с помощью дифракции быстрых электронов. Однако пучок электронов высокой энергии оказывает существенное воздействие на процессы роста пленок КРТ, что проявляется в заметном повышении температуры роста в месте его падения по сравнению с областью вне пучка.

Более чувствительным и не воздействующим на процессы, происходящие на поверхности при эпитаксии КРТ, является метод эллипсометрии [1-4]. В методе эллипсометрии измеряются два параметра (ψ и Δ), характеризующих изменение амплитудно-фазовых характеристик световой волны при отражении и содержащих всю информацию о свойствах исследуемой поверхности. Благодаря сочетанию различных условий эксперимента оказывается возможным решать такие проблемы технологии МЛЭ КРТ, как исследование начальных стадий роста и определение скорости роста; определение состава растущих слоев в процессе их синтеза; оценка степени шероховатости поверхности и контроль за ее изменениями в процессе роста; измерение температуры поверхности растущей пленки.

В настоящей работе перечисленные возможности метода были реализованы для контроля процесса МЛЭ при выращивании толстых пленок КРТ высокого структурного совершенства.

Эпитаксиальные слои КРТ выращивались на установке молекулярно-лучевой эпитаксии типа "Катунь-8", модернизированной для работы с ртутью. В качестве подложек использовались CdTe и GaAs с ориентациями (130) и (112)В с буферными слоями CdTe. Температура роста составляла $\sim 190^\circ\text{C}$. Для создания потоков Te и Cd использовались двухзонные источники, а для создания пара ртути — источник оригинальной конструкции, включающий зону испарения и рассеяния для создания однородного потока. Температура образца измерялась с помощью термопары, находящейся в контакте с носителем подложки.

Наблюдения за процессами роста слоев проводились методами дифракции быстрых электронов и эллипсометрии *in situ*. Для эллипсометрических измерений использовался автоматический эллипсометр ЛЭФ-701 с длиной волны зондирующего излучения 632.8 нм, угол падения света составлял $\varphi = 67.5^\circ$, точность измерения эллипсометрических параметров $\delta\psi = \delta\Delta = 0.01^\circ$.

Исследование начальных стадий роста

Теоретическая зависимость эллипсометрических параметров от толщины слоя КРТ на CdTe имеет на начальной стадии роста в плоскости $\psi - \Delta$ известный вид сворачивающейся спирали. На рис. 1 приведена такая зависимость для пленки КРТ с составом $x = 0.2$: сплошная линия — расчет, ромбики — экспериментальные данные. Аналогичные результаты получались для различных составов в диапазоне $x = 0 - 0.3$.

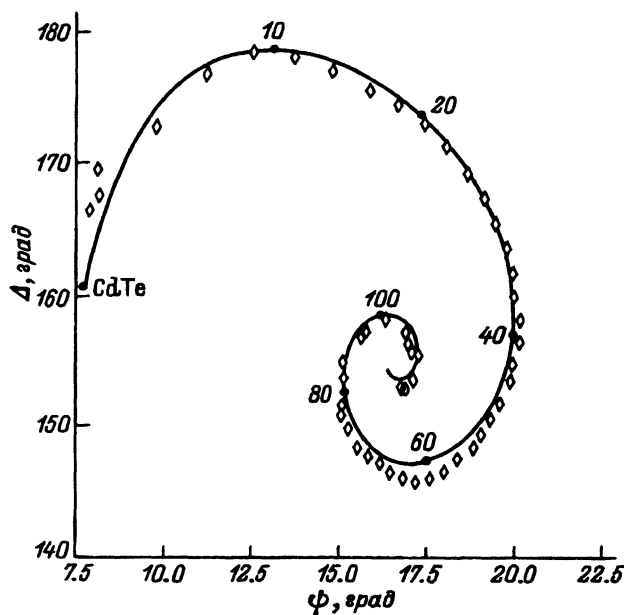


Рис. 1. Изменения эллипсометрических параметров на начальных стадиях процесса роста пленки КРТ.

Сплошная линия — значения ψ и Δ (в мм) от толщины пленки (цифры у кривой), рассчитанные по однослойной модели (подложка CdTe — пленка КРТ с составом $x = 0.2$), ромбики — измеренные в процессе роста значения эллипсометрических параметров.

Для расчетов использовались значения оптических постоянных КРТ, зависимость которых от состава была тщательно измерена нами на выращенных пленках в широком диапазоне x (см. ниже).

Хорошее соответствие между расчетной кривой, откалиброванной по толщине, и экспериментом позволяет определять с высокой точностью скорость роста пленки. Такой метод, однако, предполагает наличие заранее рассчитанной для заданного состава калибровочной кривой. Поэтому на практике использовался более простой способ определения скорости. Из рисунка видно, что в процессе роста пленки параметр Δ проходит последовательно через максимумы и минимумы при значениях толщин 10, 65, 100 и 155 нм, причем, как показывают расчеты, значения этих толщин слабо зависят от состава. Регистрируя соответствующие этим экстремумам моменты времени, легко определить скорость роста пленки. Полученные таким образом данные сравнивались со скоростью роста, рассчитанной из измерений толщины пленки по сколу на микроскопе МИИ-4 и времени роста. Расхождения во всех случаях не превышали 5%; при этом скорости роста варьировались в диапазоне 1–6 мкм/ч.

Контроль морфологии слоев

При толщинах слоев КРТ, больших ~ 0.2 мкм, экспериментальная "спираль" в плоскости ψ – Δ сворачивается к предельной точке (рис. 1) из-за поглощения света в слое и дальнейшая эволюция эллипсометрических параметров зависит от условий роста. При оптимальных условиях (плотности молекулярных потоков, температура подложки и пр.) и качественной структуре подложки измеряемые значения ψ , Δ находятся вблизи предельной точки, которая соответствует выбранному составу КРТ и гладкой поверхности роста.

При неоптимальных условиях возможно образование дефектов с высокой плотностью [5], что в свою очередь приводит к огрублению поверхности и, как следствие, к значительному уменьшению угла Δ [6].

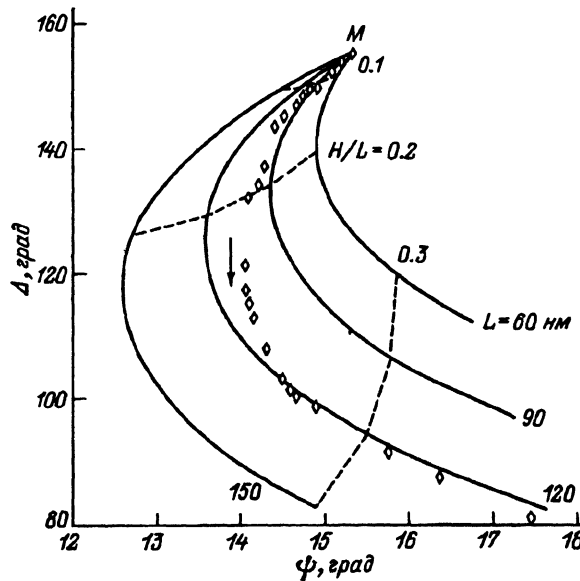


Рис. 2. Расчетные зависимости ψ и Δ от параметров шероховатости (длины L и высоты H).

Точка M соответствует гладкой поверхности. Сплошные линии — $L = \text{const}$, ромбики — результаты измерений в процессе роста пленки с развивающейся морфологией, стрелка указывает направление изменений во времени.

Такая ситуация отражена на рис. 2, где представлены результаты измерений ψ и Δ во времени для $x \approx 0.2$. Представленная здесь же номограмма показывает зависимость эллипсометрических параметров от размеров рельефа: в плоскости поверхности L (сплошные кривые) и по нормали к поверхности — высоте H (штриховой линией показано постоянное значение H/L). Расчет номограммы проведен согласно модели, описывающей отражение поляризованного света от статистически шероховатой поверхности, предложенной в работе [7].

Сопоставляя изменения эллипсометрических параметров с номограммой можно судить о развитии рельефа. Видно, что сначала огрубление поверхности сопровождается возрастанием как высоты, так и длины характерных размеров рельефа, затем L стабилизируется, а H продолжает увеличиваться. Этот процесс можно интерпретировать как появление других ориентаций поверхности помимо исходной, на которых заданные условия роста уже не будут оптимальными. Это приводит к резкому ухудшению структуры растущей пленки вплоть до срыва монокристаллического роста и образования поликристалла. С другой стороны, включения поликристаллической фазы и дефектов роста способствуют развитию рельефа и, таким образом, процесс будет развиваться по нарастающей. Благодаря такой взаимосвязи кристаллической структуры с рельефом последний удобно использовать в качестве критерия кристаллического совершенства растущих слоев.

Экспериментально установлено, что процесс развития рельефа становится необратимым, если Δ падает ниже $\sim 150^\circ$. На начальных же стадиях ($\Delta > 150^\circ$) этот процесс может быть остановлен подбором соответствующих условий роста, и с течением времени поверхность снова выгладится. Проводя тщательный подбор условий выращивания и контролируя процесс измерением эллипсометрических параметров, были определены наиболее оптимальные условия роста.

На рис. 3 показаны изменения эллипсометрических параметров при росте пленки в оптимальных условиях. Видно, что параметр Δ (кривая 1) остается практически постоянным с течением всего процесса роста, а его численное значение соответствует гладкой поверхности пленки (точка M на рис. 2). Значения параметра ψ на рис. 3 связаны с составом растущего слоя.

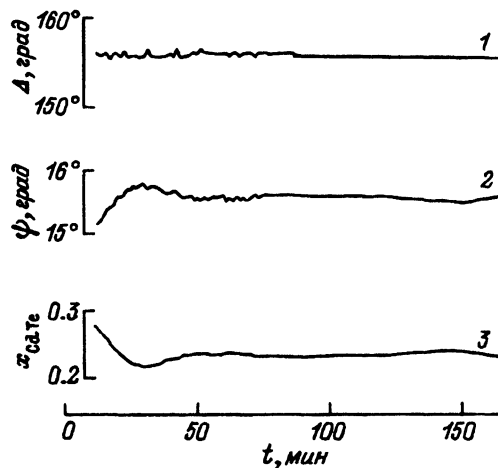


Рис. 3. Зависимость параметров Δ (1), ψ (2) и состава x (3) от времени при оптимальных условиях роста.

Контроль состава x растущей пленки основан на зависимости оптических постоянных КРТ от x . Эта зависимость достаточно хорошо изучена [8-11], однако литературные источники дают несколько различающиеся значения оптических постоянных, выходящие за пределы ошибок эксперимента. Такие расхождения связаны, по-видимому, с особенностями различных методов получения материала и препарирования исследуемых образцов. Нами были проведены тщательные исследования оптических постоянных пленок КРТ высокого структурного совершенства, полученных методами МЛЭ и парофазной эпитаксии (ПФЭ) [12]. При обработке результатов были учтены также аналогичные данные, полученные ранее [2,13-15].

Эллипсометрически параметры образцов измерялись сразу после их выращивания. Принимались во внимание лишь те измерения, для которых наблюдались максимальные значения Δ . Эти меры позволили свести к минимуму влияние окисного слоя и рельефа поверхности и проводить расчет оптических постоянных по модели однородной полупроводниковой среды.

На рис. 4 приведена зависимость параметра ψ (угол падения света $\varphi = 70^\circ$) для образцов ПФЭ (треугольники) и МЛЭ (крестики) от состава, который определялся по спектрам отражения [15]. Аппроксимация этих данных квадратичной зависимостью дает $\psi(x) = 14.87 - 12.95x + 2x^2$. Эта калибровочная кривая позволяет определять состав с точностью $\delta x = \pm 0.01$, а относительное изменение состава в процессе роста пленки — не хуже 0.001.

Из проведенных исследований получены эмпирические формулы, описывающие зависимость показателей преломления n и поглощения

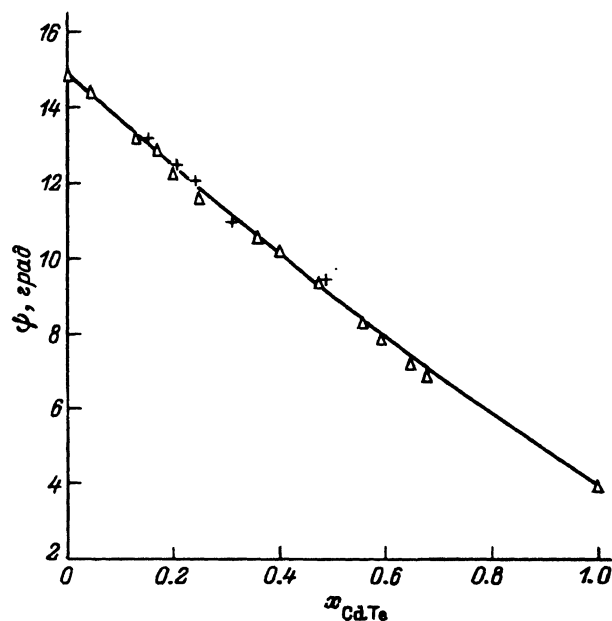


Рис. 4. Калибровочная кривая $\psi(x)$ для определения состава.

Треугольники и крестики — экспериментальные данные, соответствующие образцам, полученным по парофазной технологии и МЛЭ соответственно; сплошная кривая — аппроксимация эксперимента квадратичной зависимостью $\psi(x) = 14.87 - 12.95x + 2.03x^2$.

k от x для пленок, выращенных методами ПФЭ и МЛЭ,

$$n(x) = 3.91 - 1.09x + 0.2x^2,$$

$$k(x) = 1.19 - 1.48x + 0.53x^2. \quad (1)$$

Формулы (1) справедливы для диапазона $x = 0-0.7$ и $x = 1$, а определяемые ими значения $n(x)$ и $k(x)$ оказываются в пределах разброса литературных данных для объемного и эпитаксиального КРТ [8-11, 13-15]. Отметим, что представленные зависимости $n(x)$ и $k(x)$, так же как и полученные из данных, приведенных в работах [8-11], удовлетворительно аппроксимируются формулой Лорентц-Лоренца для смеси двух компонентов [16], в данном случае HgTe и CdTe. В этом приближении можно выразить $n(x)$, $k(x)$, зная лишь оптические постоянные CdTe и HgTe.

Для контроля состава в процессе роста градуировочная кривая (рис. 4) была пересчитана для $\varphi = 67.5^\circ$ и температуры 190°C (температурные зависимости оптических постоянных приведены в следующем разделе). Зависимость $\psi(x)$ может быть использована для определения состава только при отсутствии рельефа, когда $\Delta(x)$ близко к параметру зеркально гладкой поверхности $\tilde{\Delta}(x)$. Зависимость $\tilde{\Delta}$ от состава может быть рассчитана по приведенным выше оптическим постоянным. При наличии рельефа величина ψ будет зависеть не только от состава, но и от параметров шероховатости, как это видно из рис. 2, и, следовательно, взаимно однозначного соответствия между x и ψ уже не будет. В случае слабой поверхностной шероховатости мы вводили поправку к значениям ψ по формуле $\tilde{\psi} = \psi_m + \alpha(\tilde{\Delta} - \Delta_m)$, где ψ_m , Δ_m — измеренные значения параметров; $\tilde{\psi}$, $\tilde{\Delta}$ — их аналоги для гладкой поверхности пленки. Коэффициент α определялся по углу наклона экспериментальной зависимости рис. 2 вблизи точки M .

На рис. 3 показаны измеренная в процессе роста зависимость ψ от времени (кривая 2) и соответствующая ей зависимость состава (кривая 3). При оптимально выбранных условиях роста параметр ψ и соответственно состав x остаются практически постоянными в течение

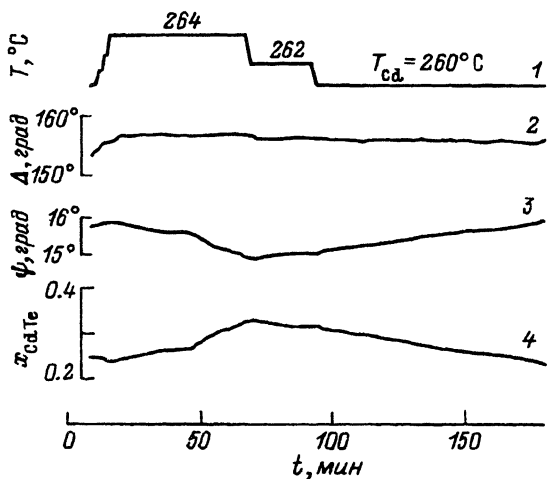


Рис. 5. Зависимости параметров Δ (2), ψ (3) и состава x (4) от времени роста, полученные при изменении температуры источника кадмия (1).

всего процесса. Изменение состава в начале роста специально создавалось для получения более широкозонного материала на границе раздела пленка-подложка.

На рис. 5 представлены аналогичные результаты, полученные при изменении температуры источника кадмия T_{Cd} (кривая 1). Параметр Δ при этом практически не меняется (кривая 2), что свидетельствует о гладкой поверхности роста, в то время как параметр ψ (кривая 3) обнаруживает плавные изменения, которые хорошо коррелируют с зависимостью T_c от времени. Соответствующие изменения состава показаны кривой 4. Отметим, что при резком изменении T_{Cd} состав меняется более плавно, что свидетельствует об инерционности источника Cd.

Для пленок, выращенных с изменением состава, проводилось сплошное стравливание с последующим измерением состава по спектрам отражения. Полученные результаты обнаружили полное соответствие с данными эллипсометрического контроля *in situ*.

Возможность контроля температуры поверхности роста

Одна из наиболее важных проблем в технологии МЛЭ КРТ — определение температуры подложки. Использование для этих целей оптических методов и эллипсометрии в том числе предпочтительно по той причине, что при этом определяется непосредственно температура на поверхности роста. Эллипсометрический метод контроля температуры основывается на зависимости оптических постоянных материалов от температуры. В данной работе проведена оценка такой возможности для КРТ и определены температурные коэффициенты оптических постоянных.

Воспользовавшись сделанным выше заключением о применимости соотношений Лорентц-Лоренца для описания оптических постоянных КРТ, можно записать в рамках данного приближения

$$\frac{N^2(x) - 1}{N^2(x) + 2} = x \frac{N_{CdTe}^2 - 1}{N_{CdTe}^2 + 2} + (1 - x) \frac{N_{HgTe}^2 - 1}{N_{HgTe}^2 + 2}, \quad (2)$$

где $N(x) = n(x) - ik(x)$, $N_{HgTe} = n_{HgTe} - ik_{HgTe}$, $N_{CdTe} = n_{CdTe} - ik_{CdTe}$ — комплексные показатели преломления КРТ, HgTe и CdTe.

Продифференцировав (2) по температуре, получим выражение для температурных коэффициентов оптических постоянных КРТ от аналогичных параметров для CdTe и HgTe

$$\begin{aligned} \frac{dN(x)}{dT} \frac{N(x)}{(N^2(x) + 2)^2} = & x \frac{dN_{CdTe}}{dT} \frac{N_{CdTe}}{(N_{CdTe}^2 + 2)^2} + \\ & + (1 - x) \frac{dN_{HgTe}}{dT} \frac{N_{HgTe}}{(N_{HgTe}^2 + 2)^2}. \end{aligned} \quad (3)$$

На рис. 6 показаны зависимости оптических постоянных от температуры для CdTe и HgTe. Они рассчитаны по двухфазной модели (подложка — внешняя среда с резкой границей раздела) из результатов измерений углов ψ , Δ , которые были проведены при прогреве образцов в

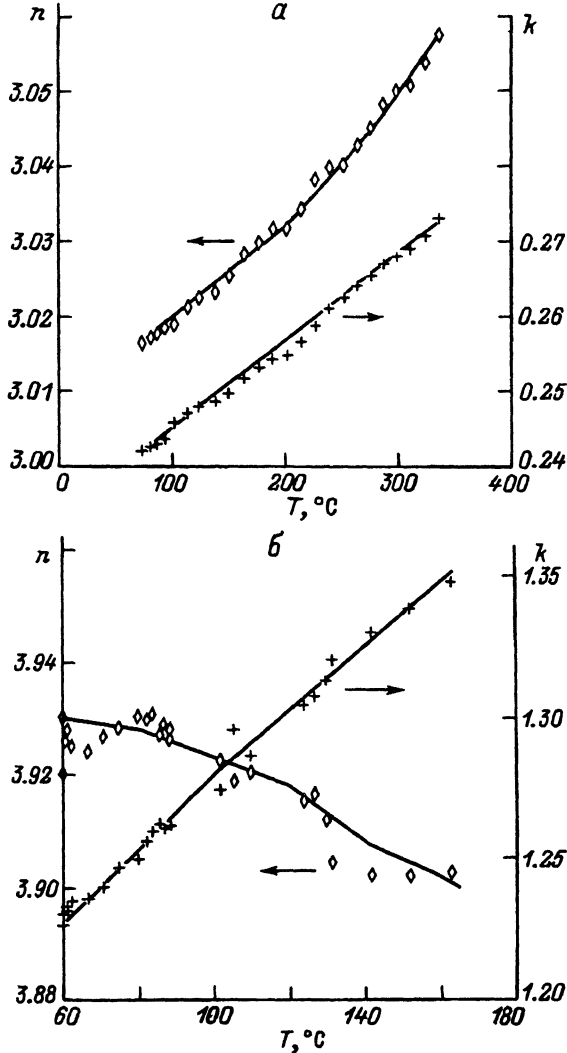


Рис. 6. Зависимости показателя преломления n (ромбики) и поглощения k (крестики) от температуры.
 а — CdTe, б — HgTe.

вакуумной камере. Используя эти экспериментальные результаты по формуле (3), были рассчитаны температурные коэффициенты dn/dT и dk/dT в зависимости от состава и соответствующие им коэффициенты чувствительности параметров ψ и Δ к температурным изменениям, т.е. $\beta_{\psi}(x) = d\psi/dT$ и $\beta_{\Delta}(x) = d\Delta/dT$. Из этих расчетов следует, что максимальные значения β_{ψ} и β_{Δ} по абсолютной величине наблюдаются для HgTe (0.0046 и 0.023 соответственно) и монотонно спадают до $|\beta_{\psi}| = 0.0019$ и $|\beta_{\Delta}| = 0.004$ для CdTe. В области $0 < x < 0.3$ коэффициенты чувствительности аппроксимируются следующими линейными выражениями: $\beta_{\psi} = (4.6 - 2.2x) \cdot 10^{-3}$ и $\beta_{\Delta} = (-2.3 + 1.6x) \cdot 10^{-2}$. Несмотря на то что во всем диапазоне x $|\beta_{\Delta}| > |\beta_{\psi}|$, удобнее использовать для

контроля температуры зависимости $\psi(T)$, поскольку ψ измеряется более воспроизводимо, чем Δ . При погрешностях измерений $\delta\psi = \pm 0.01^\circ$ относительная точность определения температуры для КРТ с составом, близким к 0.2, будет $\pm 2^\circ\text{C}$. Реально, однако, эта точность ограничена не приборной погрешностью, а разбросом эксперимента (см. рисунки), который обусловлен в первую очередь изменением рельефа поверхности в процессе прогрета в широком интервале температур. В узком температурном интервале (вблизи температуры роста) практически не происходит изменения рельефа и можно значительно уменьшить экспериментальный разброс и обеспечить точность измерения температуры, ограниченную только приборной погрешностью.

Электрофизические характеристики

С использованием эллипсометрического контроля *in situ* были получены зеркально гладкие пленки КРТ на подложках GaAs и CdTe. На подложках GaAs диаметром 50 мм однородность состава по площади была в пределах 1.5%, что позволяет использовать их для многоэлементных фотоприемников.

Холловские измерения методом Ван-дер-Пау при 77 К с использованием прижимных контактов в диапазоне магнитных полей 0.1–12 кГс показывают отсутствие смешанной проводимости в пленках после выращения. Значения концентрации носителей и холловской подвижности приведены в таблице. Измерения при послойном стравливании показывают однородное распределение концентрации носителей и их подвижности по толщине пленок.

Время жизни неосновных носителей измерялось по спаду фотопроводимости бесконтактным СВЧ методом при 77 К на установке "Таурис-01" (см. таблицу). Наблюдалось увеличение времени жизни до 1–2 мкс в пленках *n*-типа после отжига в парах ртути. Отжиг пленок проводился в течение 1–50 ч при температурах 200–400°C и давлении паров ртути 0.01–1 атм. Холловские измерения на отожженных пленках при послойном стравливании показывают, что в зависимости от режима отжига может изменяться тип проводимости пленки или образуются слои с разным типом проводимости. Результаты измерений свидетельствуют о наличии нескольких типов электрически активных собственных дефектов, природа которых требует дополнительного изучения.

Результаты измерений на 9 образцах следующих данных: материал подложки, толщина эпитаксиальной пленки d , состав, концентрация n , подвижность и время жизни неосновных носителей

Образец	Подложка	d , мкм	x	n , см ⁻³	μ , см ² ·В ⁻¹ ·с ⁻¹	τ , нс
КРТ920508	CdTe	13.4	0.24	$n = 8.2 \cdot 10^{15}$	131 000	220
КРТ921019	GaAs	15.6	0.21	$n = 1.9 \cdot 10^{15}$	124 000	—
КРТ921028	CdTe	12.0	0.21	$n = 5.1 \cdot 10^{14}$	151 000	40
КРТ921103	CdTe	14.0	0.23	$n = 3.2 \cdot 10^{15}$	72 000	60
КРТ921113	CdTe	12.0	0.215	$n = 3.5 \cdot 10^{14}$	190 000	35
КРТ921116	CdTe	18.0	0.19	$n = 1.1 \cdot 10^{15}$	370 000	80
КРТ921207	GaAs	13.0	0.23	$n = 1.8 \cdot 10^{14}$	44 000	40
КРТ921209	GaAs	7.0	0.28	$p = 1.8 \cdot 10^{15}$	284	20
КРТ930216	GaAs	12.0	0.215	$p = 8.4 \cdot 10^{15}$	215	12

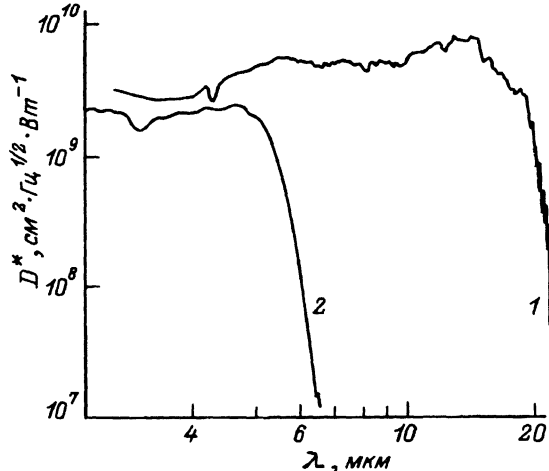


Рис. 7. Спектральные характеристики обнаружительной способности фотосопротивлений.

1 — фотосопротивление в виде мандра общей площадью 0.46×0.50 мм, работающего при 80 К, темновое сопротивление 15.4 кОм; 2 — в виде площадки размером 1×1 мм, работающего при комнатной температуре, темновое сопротивление 730 Ом.

На пленках были изготовлены тестовые мезафотодиоды и фотосопротивления. $P-n$ -переходы формировались на пленках n -типа диффузией мышьяка. При 77 К диоды с длинноволновой границей $\lambda_{0.5} = 7.7$ мкм при нулевом смещении имели значение произведения сопротивления на площадь $R_0 \cdot A = 25$ Ом \cdot см², а диоды с $\lambda_{0.5} = 10.2$ мкм — $R_0 \cdot A = 2$ Ом \cdot см².

Широкие возможности практического применения полученных структур показывают результаты измерений на изготовленных из пленок МЛЭ КРТ фотосопротивлениях. На рис. 7 (кривая 1) представлена спектральная характеристика фотосопротивления, обладающего чувствительностью на длине волны до 20 мкм при рабочей температуре 80 К. Кривая 2 — спектральная характеристика фотосопротивления, работающего при комнатной температуре и имеющего обнаружительную способность $D^* = 2 \cdot 10^9$ см² \cdot Гц^{1/2} \cdot Вт⁻¹ на длине волны 5 мкм. Обнаружительная способность измерялась по сигналу от абсолютно черного тела (500 К, 800 Гц).

Заключение

Применение эллипсометрии в качестве неразрушающего метода контроля процесса МЛЭ при росте слоев КРТ позволило решить ряд проблем, таких как определение скорости роста, контроль морфологии и состава синтеризуемых слоев, и получить пленки высокого структурного совершенства, пригодные для изготовления фоточувствительных структур.

Авторы выражают благодарность В.Г.Ремеснику за определение состава серии образцов КРТ.

Список литературы

- [1] Demay Y., Galliard J.P., Medina P. // J. Cryst. Growth. 1987. Vol. 81. P. 97-100.
- [2] Мардежов А.С., Михайлов Н.Н., Швец В.А. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1990. № 12. С. 92-96.
- [3] Demay Y., Arnoult D., Galliard J.P., Medina P. // J. Vac. Sci. Technol. 1987. Vol. A5. P. 3139-3142.

- [4] *Hartley R.H.* et al. // *J. Cryst. Growth*. 1992. Vol. 117. P. 166-170.
- [5] *Sabinina I.V., Cutakovsky A.K., Sidorov Yu.G.* et al. // *J. Cryst. Growth*. 1992. Vol. 117. P. 238-243.
- [6] *Баятлова О.Р., Мардежов А.С., Покровский Л.Д.* и др. // *Автоматрия*. 1993. № 1. С. 98-105.
- [7] *Брагинский Л.С., Гилинский И.А., Сеуташева С.Н.* // *ДАН*. 1987. Т. 293. № 5. С. 1097-1101.
- [8] *McLevige W.V., Arias J.M., Edwall D.D., Johnston S.L.* // *J. Vac. Sci. Technol*. 1991. Vol. B9. № 5. P. 2483-2486.
- [9] *Arvin H., Aspnes D.E., Rhiger D.R.* // *J. Appl. Phys*. 1983. Vol. 54. N 12. P. 7132-7138.
- [10] *Arvin H., Aspnes D.E.* // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1984. Vol. 2. № 3. P. 1316-1323.
- [11] *Vina L., Umbach C., Cardona M., Vodopyanov L.* // *Phys. Rev. B*. 1984. Vol. 29. N 12. P. 6752-6760.
- [12] *Варавин В.С., Сидоров Ю.Г., Ремесник В.Г.* и др. // *ФТП*. 1994. Т. 28. Вып. 4. С. 577-583.
- [13] *Гутаковский А.К., Елусеев В.М., Любинская Р.И.* и др. // *Поверхность*. 1988. № 9. С. 80-88.
- [14] *Мардежов А.С., Швец В.А., Свешникова Л.Л., Данилова М.Г.* // *Поверхность*. 1989. № 7. С. 125-130.
- [15] *Корнюшкин А.А., Курдина Т.И., Мардежов А.С.* и др. // *Поверхность*. 1991. № 8. С. 94-100.
- [16] *Aspnes D.E.* // *Thin Solid Films*. 1982. Vol. 89. P. 249-262.
-