

## ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНОГО ОКИСЛА НА ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $Ga_{1-x}Al_xAs$

Т. Л. Макарова, Л. В. Шаронова, Ю. В. Шмарцев

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021, Санкт-Петербург, Россия

(Получена 27 мая 1993 г. Принята к печати 31 мая 1993 г.)

Эллипсометрическим методом исследованы структуры «анодный окисел— $Ga_{1-x}Al_xAs$ » ( $0 \leq x \leq 1$ ). В спектральном диапазоне  $4765 \pm 6328 \text{ \AA}$  измерены показатели преломления и коэффициенты экстинкции слоев, составляющих структуру, включая переходный слой на границе раздела между окислом и твердым раствором. Установлено, что зависимость показателя преломления анодного окисла от содержания алюминия в твердом растворе имеет 4 участка: резкие скачки в интервалах  $0 \leq x \leq 0.05$  и  $0.87 \leq x \leq 1$ , постоянство в интервале  $0.05 \leq x \leq 0.5$  и слабое изменение при  $0.5 \leq x \leq 0.87$ . Переходный слой на гетерофазной границе обладает аномально большим коэффициентом экстинкции, превышающим соответствующие значения для составляющих структуру веществ. Толщина и коэффициент экстинкции переходного слоя увеличиваются с ростом содержания алюминия в твердом растворе.

Получение диэлектрических слоев на поверхности полупроводника является актуальной задачей полупроводниковой электроники. Такие пленки могут быть использованы в качестве пассивирующих и просветляющих покрытий в оптических и фоточувствительных приборах и представляют самостоятельный интерес, например, при создании МДП структур. Один из способов решения этой задачи, привлекающий сравнительной простотой с точки зрения технологии, — получение окисных пленок анодированием полупроводника в электролите. Для приборных применений анодных окислов необходима достоверная информация об оптических константах этих слоев, их однородности по толщине и степени совершенства границы.

Ранее [1] нами проводилось исследование оптических свойств структуры «арсенид галлия—анодный окисел» — определение величин показателя преломления и коэффициента экстинкции слоев, входящих в структуру, включая переходный слой на границе раздела между окислом и подложкой.<sup>1</sup> В данной работе предпринято аналогичное исследование твердых растворов  $Ga_{1-x}Al_xAs$  в интервале изменения  $x$  от 0 до 1.

### Образцы и методика эксперимента

Для приготовления образцов были использованы гетероэпитаксиальные слои  $Ga_{1-x}Al_xAs$  с зеркальной поверхностью, выращенные тремя методами: методом газофазной эпитаксии из металло-органических соединений (МОС гидридный метод), методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) и методом молекулярно-лучевой

<sup>1</sup> Подложкой мы называем слой полупроводника, находящийся под слоем окисла, так что в этом смысле подложкой являются используемые нами слои твердого раствора. Оптические измерения всегда проводим в условиях, когда толщина эпитаксиальных слоев значительно превышает глубину проникновения излучения, что позволяет рассматривать их как бесконечно толстые.

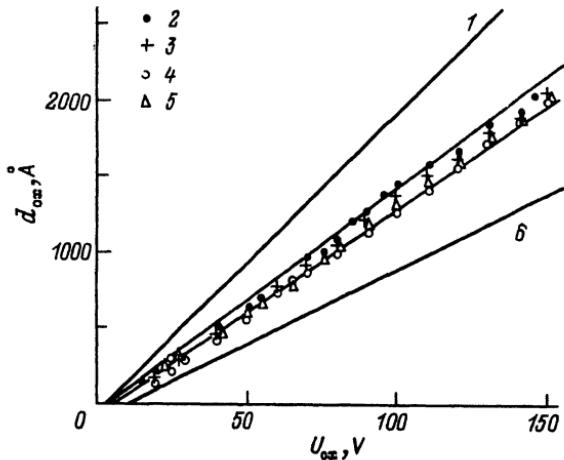


Рис. 1. Зависимость толщины анодного оксида  $d_{\text{ox}}$  от конечного значения напряжения окисления  $U_{\text{ox}}$  для твердых растворов  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  различного состава.  $x$ : 1 — 0 (GaAs), 2 — 0.067, 3 — 0.35, 4 — 0.54, 5 — 0.87, 6 — 1 (AlAs).

эпитаксии (МЛЭ). Анодный окисел, как и в случае с GaAs [1], выращивался из электролита, содержащего 1 часть смеси винной кислоты и водного раствора аммиака ( $pH = 6$ ) и 3 части этиленгликоля. Выращивание проводилось в гальваниостатическом режиме при плотности тока  $j = 1 \text{ mA/cm}^2$ , при воздействии белым светом.

Сначала необходимо было проверить, насколько этот способ окисления, опробованный на GaAs, применим к твердым растворам  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ , какие при этом он дает результаты, особенно для составов, близких к AlAs. В гальваниостатическом режиме анодирования падение напряжения на ячейке определяется в основном сопротивлением растущего слоя окисла и, следовательно, при росте однородного слоя результирующая толщина  $d_{\text{ox}}$  связана линейной зависимостью с конечным значением напряжения окисления  $U_{\text{ox}}$ , т. е.  $d_{\text{ox}} = \alpha U_{\text{ox}}$  ( $\alpha$  — коэффициент пропорциональности). Экспериментально слои разной толщины мы получали путем повторения процесса окисления до разных конечных напряжений окисления  $U_{\text{ox}}$ , при этом каждый раз очищали подложку от окисла. Таким образом, были сняты зависимости  $d_{\text{ox}} = f(U_{\text{ox}})$  для образцов во всем диапазоне составов  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ , причем удалось охватить широкий интервал изменения толщины окисла — от чистой подложки до  $d_{\text{ox}} \approx 3000 \text{ \AA}$ . Некоторые из зависимостей  $d_{\text{ox}} = f(U_{\text{ox}})$  для твердых растворов  $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$  в сравнении с данными для GaAs [1] приведены на рис. 1. Хотя в этих экспериментах мы ограничились лишь приблизительной оценкой толщины окисла из эллипсометрических измерений (ошибка на уровне  $\pm 10 \text{ \AA}$ ), тем не менее можно сделать следующие выводы:

— зависимости  $d_{\text{ox}} = f(U_{\text{ox}})$  во всем диапазоне составов твердого раствора близки к линейным, т. е. сопротивление слоя окисла пропорционально его толщине, и это дает основание в дальнейшем исходить из представлений об однородном окисном слое;

— коэффициент  $\alpha$  для широкого диапазона составов твердого раствора ( $0.05 < x < 0.90$ ) лежит в узком интервале  $14.2 \div 14.7 \text{ \AA/V}$ , что согласуется с литературными данными [2] и вместе с тем значительно отличается от  $\alpha = 19.3 \text{ \AA/V}$ , известного для GaAs [1, 3]; иными словами, судя по процессу окисления, при переходе от GaAs к твердому раствору с  $x = 0.05$  свойства окисла (вероятно, удельное сопротивление) претерпевают скачок.

В связи с тем что на воздухе AlAs нестабилен, имеется очень мало литературных данных по анодному окислению этого материала. Согласно [4], анодное

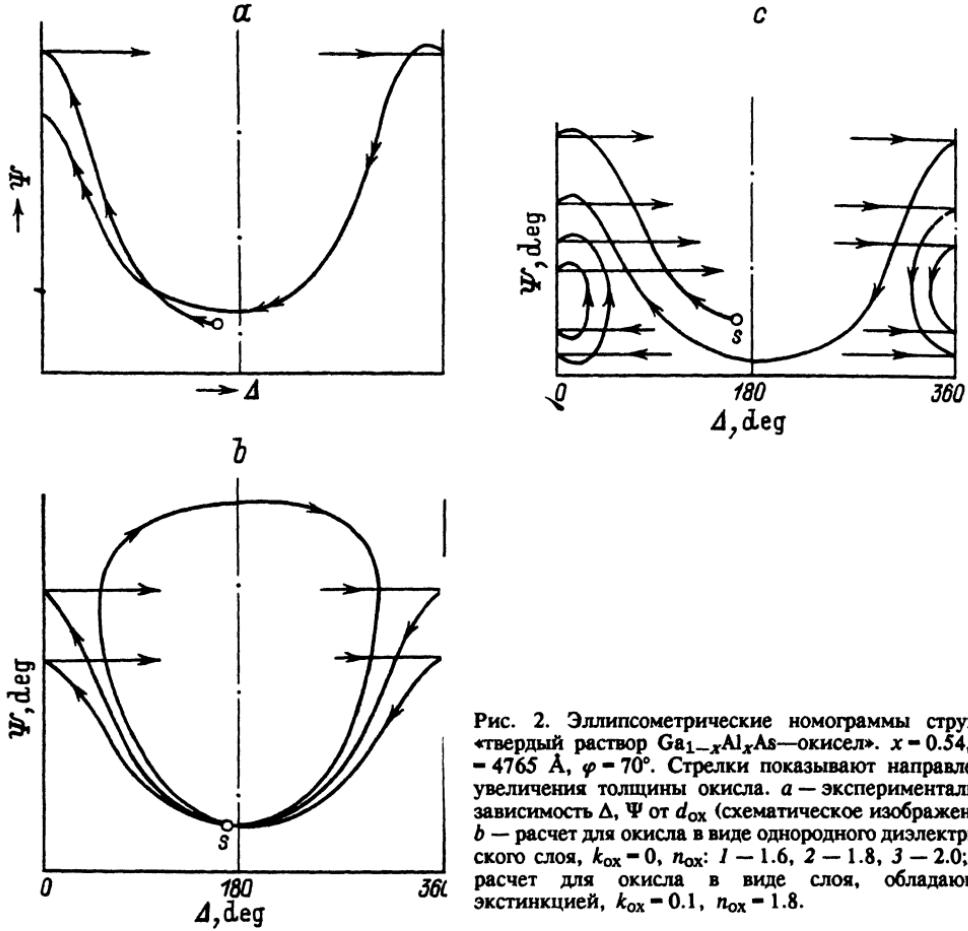


Рис. 2. Эллипсометрические номограммы структур «твердый раствор  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ —окисел».  $x = 0.54$ ,  $\lambda = 4765 \text{ \AA}$ ,  $\varphi = 70^\circ$ . Стрелки показывают направления увеличения толщины окисла. *a* — экспериментальная зависимость  $\Delta$ ,  $\Psi$  от  $d_{\text{ox}}$  (схематическое изображение). *b* — расчет для окисла в виде однородного диэлектрического слоя,  $k_{\text{ox}} = 0$ ,  $n_{\text{ox}}$ : 1 — 1.6, 2 — 1.8, 3 — 2.0; *c* — расчет для окисла в виде слоя, обладающего экстинкцией,  $k_{\text{ox}} = 0.1$ ,  $n_{\text{ox}} = 1.8$ .

окисление AlAs на постоянном токе в электролите на основе  $\text{H}_3\text{PO}_4$  происходит с коэффициентом  $\alpha = 10 \text{ \AA/V}$  (рис. 1, прямая *b*). Если принять эту величину за достоверную, то можно сделать вывод, что свойства окисла претерпевают скачок не только вблизи  $x = 0$ , но и на другой границе диапазона — при переходе от твердого раствора с  $x \approx 0.90$  к AlAs.

Измерения эллипсометрических параметров излучения, отраженного от образца, как и при исследовании GaAs, проводились на приборе ЛЭФ-ЗМ с использованием в качестве источников излучения гелий-неонового и аргонового лазеров на шести длинах волн электромагнитного излучения в диапазоне  $4765 \div 6328 \text{ \AA}$  ( $1.96 \div 2.60 \text{ эВ}$ ).

В эллипсометрическом эксперименте наблюдают отражение поляризованного света от поверхности образца и при этом измеряются величины двух параметров отраженного излучения — амплитудного угла  $\Psi$  и фазового угла  $\Delta$  [5]. Они связаны с комплексными коэффициентами отражения ортогональных векторов напряженности электрического поля волны  $R_p$  (для вектора поля в плоскости падения света) и  $R_s$  (для вектора поля, перпендикулярного плоскости падения света) основным уравнением эллипсометрии

$$\rho \equiv R_p/R_s = \operatorname{tg} \Psi \exp(i\Delta).$$

Погрешности измерения угловых величин  $\Psi$  и  $\Delta$  составляют в наших экспериментах 0.5 и 2 угл. мин соответственно.

Параметры  $\Psi$  и  $\Delta$  содержат интегральную информацию о слоях, взаимодействующих с излучением, что в нашем случае, применительно к структурам «полупроводник—окисел», означает информацию о толщине и показателе преломления анодного окисла, о комплексном показателе преломления подложки (т. е. твердого раствора  $Ga_{1-x}Al_xAs$ ), а также о свойствах границы раздела между окислом и подложкой.

Для определения большого числа неизвестных параметров (параметры окисла, подложки и переходного слоя) нами использовалась методика самосогласованного эллипсометрического анализа, изложенная ранее [1].

## Размышления по поводу моделирования структур «анодный окисел—твердый раствор $Ga_xAl_{1-x}As$ »

### 1. $\Psi$ — $\Delta$ -номограмма

Сначала рассмотрим качественно, к каким закономерностям в изменении  $\Psi$  и  $\Delta$  приводит постепенное увеличение толщины анодного окисла на поверхности твердого раствора  $Ga_{1-x}Al_xAs$ . Для определенности возьмем твердый раствор с  $x = 0.54$ ,  $\lambda = 4765 \text{ \AA}$  и выберем угол падения  $\varphi = 70^\circ$ .

Экспериментальная зависимость  $\Psi$ ,  $\Delta$  от толщины окисла в виде качественной кривой показана на рис. 2, a. Результаты измерений ложатся на кривую, самопересекающуюся при толщинах окисла  $\approx 1500 \text{ \AA}$ . Характер кривой не соответствует простейшей модели, которую можно представить для исследуемой структуры, т. е. модели «однородный слой—полупроводниковая подложка». Такой вывод можно сделать, сравнив экспериментальную номограмму с расчетными для различных гипотетических вариантов верхнего слоя: в одном случае (рис. 2, b) — чисто диэлектрический слой (коэффициент экстинкции  $k_{ox} = 0$ , значения показателя преломления  $n_{ox}$  — разные, но выбранные так, чтобы охватить диапазон экспериментальных значений  $\Psi$  и  $\Delta$ ), в другом случае (рис. 2, c) — поглощающий слой, т. е. слой, обладающий ненулевой экстинкцией (значения  $n_{ox}$  и  $k_{ox}$  для расчета выбраны произвольно). Начальная точка S соответствует чистой поверхности подложки с показателем преломления  $n_s$ , коэффициентом экстинкции  $k_s$ , причем на данном этапе для  $Ga_{1-x}Al_xAs$  были использованы значения  $n_s$ ,  $k_s$  из [6].

В случае однородного диэлектрического слоя (рис. 2, b) и  $\Psi$ , и  $\Delta$  являются строго периодическими функциями его толщины  $d_{ox}$ : линии постоянного показателя преломления  $n_{ox}$  оказываются в данных координатах замкнутыми (кривая 1) или раскрытыми (кривые 2, 3) в зависимости от соотношения между  $n_{ox}$ ,  $n_s$  и  $\varphi$ , но всегда при увеличении толщины слоя  $d_{ox}$  на величину, равную эллипсометрическому периоду  $T \equiv (\lambda/2) \cdot (n_{ox}^2 - \sin^2 \varphi)^{-1/2}$ , эти зависимости возвращаются в исходную точку. Наличие экстинкции в верхнем слое изменяет ситуацию качественно (рис. 2, c): в этом случае периодичность нарушается, и характер  $\Psi$ — $\Delta$ -номограммы таков, что постепенно с переходом от периода к периоду она приобретает вид спирали и, наконец, свертывается в точку.<sup>2</sup>

Таким образом, невозможно получить расчетную номограмму, аналогичную экспериментальной, оставаясь в рамках модели «однородный слой—подложка». Это естественно, хотя бы потому, что ранее [1] при эллипсометрическом анализе структур «анодный окисел—GaAs» было показано существование переходного

<sup>2</sup> Мы посчитали допустимым для качественных рассуждений условно использовать понятие периода, даже когда с ростом толщины не наблюдается возвращение к исходной точке на плоскости  $\Psi$ — $\Delta$ . В таком случае о периоде говорится в том смысле, что можно проследить за возвращением к исходному значению параметра  $\Delta$  при небольшом изменении параметра  $\Psi$ .

слоя на границе, что означает отклонение от простейшей идеализированной модели, в случае, когда появляется дополнительная компонента — Al, следует ожидать лишь усложнения структуры.

На рис. 2, а мы не привели экспериментальные результаты, а показали лишь качественную кривую по той причине, что различие  $\Psi$  и  $\Delta$  для первого и второго эллипсометрических периодов в масштабе рисунка невелико. Однако заметим, что это различие существенно превышает ошибку измерений: так, например, при  $\Delta = 45^\circ$  различие в  $\Psi$  составляет около  $4^\circ$  или при  $\Psi = 40^\circ$  различие в  $\Delta$  оказывается около  $10^\circ$ .

Заметим также, что, хотя мы рассматривали конкретный пример ( $x = 0.54$ ), как установлено прямыми измерениями, все сказанное справедливо для твердых растворов во всем диапазоне содержания Al.

## 2. Можно ли анодный окисел считать однородным?

Отказавшись от представлений об анодном окисле на подложке твердого раствора  $Ga_{1-x}Al_xAs$  как однородном слое, попытаемся применить к нему известные в эллипсометрии способы анализа неоднородных слоев: 1) в широком диапазоне толщин окисла для каждой экспериментальной точки, характеризуемой  $\Psi$ ,  $\Delta$ , вычисляются толщина окисла  $d_{ox}$  и показатель преломления  $n_{ox}$  в приближении, что показатель преломления является интегральной характеристикой слоя (т. е. по существу для каждой точки решается обратная задача в модели однородный слой—подложка относительно  $d_{ox}$ ,  $n_{ox}$ ); 2) профиль показателя преломления по толщине восстанавливается секционным способом [7], при котором вычисляются характеристики слоя окисла, добавившегося на каждом шаге, т. е. между каждыми двумя процессами окисления, следующими друг за другом по шкале  $d_{ox}$ ; при этом считается, что нижележащие слои не изменяются. В результате обработки результатов измерений по тому и другому способу получают зависимость  $n_{ox}(d_{ox})$ , в которой, как предполагается, и должны проявляться неоднородности, содержащиеся в слое.

Такие вычисления были проведены нами для измерений на образцах во всем диапазоне составов и на всех длинах волн, использованных в эксперименте. Пример для твердого раствора с  $x = 0.54$  показан на рис. 3, а, б. Как видно из рисунка, на зависимости  $n_{ox}(d_{ox})$ , полученной по первому способу для  $\lambda = 4765 \text{ \AA}$  (рис. 3, а, кривая 1), имеется участок сильного (немонотонного) изменения показателя преломления вблизи  $d_{ox} = 1500 \text{ \AA}$ . Можно, конечно, предположить, что в слое на этой толщине локализуется неоднородность с большим показателем преломления. Это, однако, не так. Видно, что увеличение длины волны (кривая 2) приводит к смещению участка с быстрым ростом показателя преломления в сторону больших толщин. Если положить  $n_{ox} = 1.80$  при  $\lambda = 4765 \text{ \AA}$  и 1.75 при  $\lambda = 6328 \text{ \AA}$  (значения порядка показателя преломления окисла на GaAs) и оценить величины эллипсометрических периодов ( $T_1$ ,  $T_2$ ) для этих длин волн (соответственно  $\approx 1500$  и  $\approx 2100 \text{ \AA}$ ), то оказывается, что особенность смещается коррелированно с положением на шкале  $d_{ox}$  конца первого (начала второго) периода и, скорее всего, связана с изменением фазы световой волны при прохождении сквозь пленку, т. е. с фазовой толщиной слоя  $\beta = 2\pi(d_{ox}/\lambda)(n_{ox}^2 - \sin^2\varphi)^{1/2}$ .

Вместе с тем известно [8], что если в структурах типа «окисел—полупроводник»  $d_{ox}$ ,  $n_{ox}$  определяются путем обработки результатов в идеализированной модели «однородный диэлектрический слой—подложка», то при отклонениях параметров модельной структуры от действительных возникают ошибки в искомых величинах, особенно возрастающие на границах эллипсометрических периодов, т. е. когда толщина окисного слоя соответствует целому числу эллипсометрических периодов, включая нуль, или, что то же самое, фазовая толщина этого слоя кратна  $\pi$ .

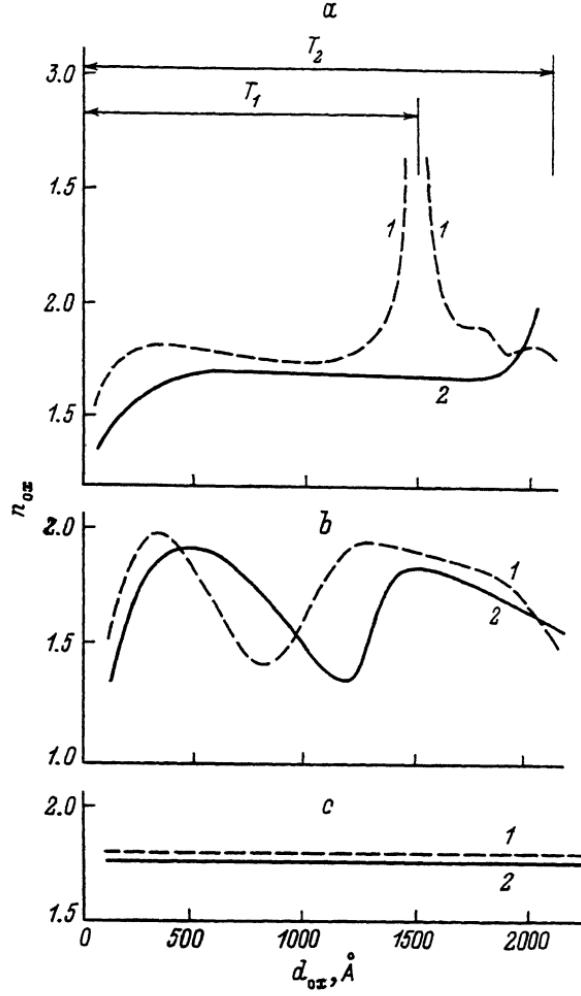


Рис. 3. Результаты вычислений показателя преломления и толщины анодного окисла из экспериментальных эллипсометрических измерений на твердом растворе  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ ,  $x = 0.54$ . Методы расчета: *a* — решение обратной задачи в модели «диэлектрический слой—подложка», *b* — секционное восстановление профиля показателя преломления, *c* — решение обратной задачи в модели «диэлектрический слой—переходный слой—подложка» с учетом зависимости переходного слоя от толщины окисла.  $\lambda$ : 1 — 4765, 2 — 6328.

Сказанное справедливо, в том числе и при наличии переходного слоя на гетерофазной границе между окислом и подложкой. При фазовой толщине слоя окисла  $\beta$ , кратной  $\pi$ , отраженная от подложки волна приобретает сдвиг фазы, кратный  $2\pi$ . Понятно, что именно при таких условиях, когда вклад верхнего слоя в поляризацию отраженного излучения минимален, в наиболее чистом виде могут проявиться эффекты, обусловленные тонким переходным слоем. Поэтому логично предположить, что особенности на кривых (рис. 3, *a*) можно устраниТЬ, включив в модельную структуру переходный слой и правильно подобрав его параметры. Характер зависимости  $n_{\text{ox}}(d_{\text{ox}})$  на рис. 3, *a*, согласно [8], свидетельствует в пользу того, что все дело именно в переходном слое, а не связано, например, с ошибкой в комплексном показателе преломления подложки, используемом при расчетах, или с ошибкой измерения  $\Psi$  и  $\Delta$ .

Посмотрим теперь, что дает второй вариант расчета, исходя из предположения, что неоднородность представляет собой переходный слой, т. е. локализована вблизи границы «окисел—подложка». Тогда зависимость  $n_{ox}(d_{ox})$ , полученная с использованием секционного восстановления, должна иметь участок сильного изменения  $n_{ox}$  при малых толщинах (начиная от  $d_{ox} = 0 \text{ \AA}$ ) и затем выходить на постоянную величину  $n_{ox}$ , соответствующую однородной толще окисла. Как видно, однако, из рис. 3, b, при таком обсчете результатов измерений на зависимости  $n_{ox}(d_{ox})$  участка с постоянным  $n_{ox}$  вообще не наблюдается. Имеющиеся максимумы и провалы, как и в первом случае, надо полагать, связаны с фазовой толщиной слоя, поскольку сдвигаются с изменением  $\lambda$  и вряд ли могут быть приписаны реальному немонотонному изменению показателя преломления окисла с ростом толщины. Причина их появления, вероятно, состоит в неприменимости метода секционного восстановления к исследуемым структурам. При использовании данного метода сравниваются результаты эллипсометрических измерений на структурах, в которых на одной и той же подложке при одинаковых условиях анодирования выращены слои окисла разной толщины: допустим,  $d'_{ox}$  и  $d''_{ox}$ ,  $d''_{ox} > d'_{ox}$ . Предполагается, что все различие в характеристиках структур определяется добавочным слоем  $d''_{ox} - d'_{ox}$ , при этом все нижележащие слои предполагаются неизменными. В противном случае вычисления оказываются неправильными. Вероятно, именно это и имело место при расчете кривых, показанных на рис. 3, b. Таким образом, есть основания полагать, что в структурах «анодный окисел— $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ » есть переходный слой и характеристики этого слоя не остаются постоянными при изменении толщины окисла.

Считая теперь, что неоднородность в окисле есть переходный слой на гетерофазной границе «твердый раствор—окисел», откажемся от модельной структуры «подложка—неоднородный слой» и будем далее рассматривать структуру «подложка—однородный переходный слой—однородный окисел».

### 3. Каким может быть переходный слой?

Для начала попробуем, хотя бы приблизительно, оценить, какие характеристики должен иметь переходный слой, чтобы при наращивании поверх него однородного окисла получались значения  $\Psi$  и  $\Delta$ , соответствующие экспериментальным. В качестве примера на рис. 4 в увеличенном масштабе показан участок  $\Psi-\Delta$ -номограммы в окрестности  $\Delta = 180^\circ$ . Точка  $S$  соответствует чистой подложке  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  ( $x = 0.54$ ) по данным [6] (или той же подложке, покрытой слоем диэлектрика с любым показателем преломления, но толщиной, равной целому числу эллипсометрических периодов). Показаны экспериментальные точки, относящиеся к данному участку номограммы: точка  $A$  расположена в самом начале первого эллипсометрического периода, она получена непосредственно после обработки поверхности образца в 1%-ом растворе HF и соответствует реальной поверхности твердого раствора, на которой обычно имеется неконтролируемый тонкий слой естественного окисла;<sup>3</sup> точки  $B$  и  $C$ , напротив, получены для структур, в которых подложка покрыта толстым (порядка  $1500 \text{ \AA}$ ) слоем анодного окисла, т. е. характеризуют конец первого и начало второго эллипсометрических периодов. Штриховая линия проведена через экспериментальные точки. О роли различных переходных слоев дают представление расчетные кривые  $1-5$ ,  $1'-5'$ , из которых виден характер смещения точки «подложка + переходный слой» (стартовой для отсчета однородного окисла) по отношению к точке  $S$  (для чистой поверхности) в зависимости от конкретных параметров переходного слоя: показателя преломления  $n_{int}$ , коэффициента экстинкции  $k_{int}$ , толщины  $d_{int}$ .

<sup>3</sup> Как показали специально проведенные нами эксперименты, при обработке поверхности  $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$  в HF толщина естественного окисла слабо зависит от содержания Al в диапазоне  $0 < x < 0.9$ , оставаясь в пределах  $20-40 \text{ \AA}$ .

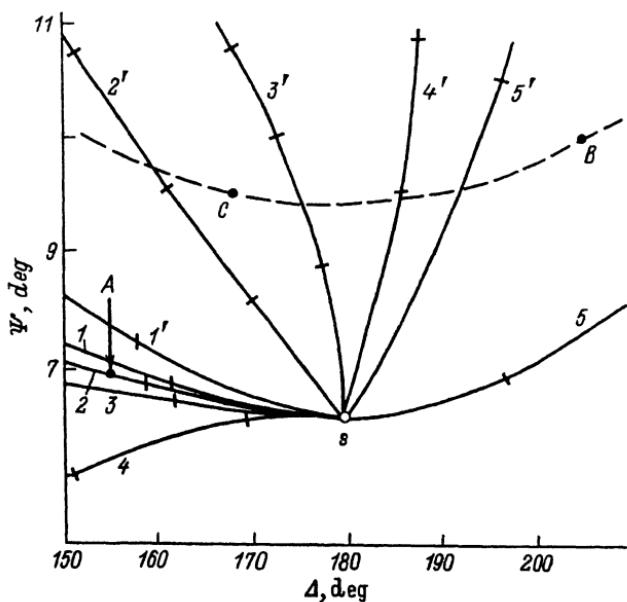


Рис. 4. Участок  $\Psi$ - $\Delta$ -номограммы в окрестности начальной точки  $S$ , соответствующей чистой поверхности твердого раствора  $Ga_{1-x}Al_xAs$  с  $x = 0.54$ .  $A, B, C$  — экспериментальные точки. (1—5, 1'—5') — расчетные траектории перемещения начальной точки (стартовой для отсчета однородного слоя окисла) по мере увеличения толщины переходного слоя при различных значениях коэффициента экстинкции  $k_{int}$  и показателя преломления  $n_{int}$  этого слоя.  $k_{int}$ : (1—5) — 0, (1'—5') — 0.5.  $n_{int}$ : 1 — 1.5, 2 — 2.0, 3 — 2.5, 4 — 3.0, 5 — 4.0; 1' — 2.0, 2' — 3.0, 3' — 3.5, 4' — 4.0, 5' — 4.5. Метки на (1—5, 1'—5') поставлены через каждые 50 Å толщины переходного слоя.

Из рис. 4 видно, что переходные слои, не обладающие экстинкцией (кривые 1—5), лишь незначительно влияют на амплитудный параметр  $\Psi$ , а изменяют в основном фазовый параметр  $\Delta$ , причем  $\Delta$  увеличивается при  $n_{int} > n_s$  (кривые 1—4) и уменьшается при  $n_{int} < n_s$  (кривая 5). Переходные слои с экстинкцией (кривые 1'—5') увеличивают амплитудный параметр  $\Psi$  и менее сильно, но аналогично слоям с  $k_{int} = 0$ , влияют на  $\Delta$ , увеличивая при  $n_{int} > n_s$  (кривые 4', 5') и уменьшая при  $n_{int} < n_s$  (кривые 1'—3').

Для того чтобы оценить, как расчетные кривые соотносятся с конкретными результатами измерений, выберем участок  $B—C$  экспериментальной кривой, поскольку, с одной стороны, здесь ясно виден характер зависимости параметров  $\Psi$  и  $\Delta$  от толщины окисла, а с другой стороны, находясь на переходе от первого ко второму эллипсометрическому периоду, этот участок должен содержать точку, в которой фазовая толщина однородного окисла равна нулю, т. е. интересующую нас точку «подложка + переходный слой». Раньше мы уже высказали предположение, что параметры переходного слоя на границе зависят от толщины окисла, и здесь речь идет о переходном слое под толстым (порядка величины эллипсометрического периода) анодным окислом. Из-за того, что положение точки с нулевой фазовой толщиной окисла на кривой  $B—C$  неизвестно, по данным рис. 4, невозможно получить определенную информацию о параметрах переходного слоя. Однако по точкам пересечения различных расчетных кривых с экспериментальной видно, что, во-первых, реальный переходный слой должен обладать экстинкцией и, во-вторых, толщина слоя должна лежать в интервале 50—150 Å. Нами установлено, что эти выводы относятся не только к примеру, рассмотренному на рис. 4, а могут быть распространены на другие длины волн и практически на весь диапазон составов твердого раствора.

## Методическая схема анализа структур «подложка—переходный слой—окисел»

Для вычисления параметров структуры «подложка—переходный слой—окисел» нами применялась методика самосогласованного анализа, описанная ранее в [<sup>1</sup>] и использующая в качестве исходных данных приблизительные значения параметров подложки [<sup>6</sup>] и окисла [<sup>9</sup>]. Схематически отметим основные этапы анализа.

Сначала определяется показатель преломления окисла (на неизвестной подложке и при неизвестном переходном слое) по способу [<sup>10</sup>], основанному на периодичности эллипсометрической функции  $\rho$  по отношению к толщине слоя однородного диэлектрика. Если подложка диэлектрическая, то необходимо и достаточно иметь слой окисла такой толщины, чтобы при разных  $\lambda_i$  найти углы падения  $\varphi_i$ , при которых  $\Delta$  кратно  $180^\circ$ , и тогда из условия, что все пары значений  $\lambda_i$ ,  $\varphi_i$  удовлетворяют условию  $d_{ox} = T(\lambda_i, \varphi_i)/2$ , в предположении линейной дисперсии  $n_{ox}$  в видимом диапазоне можно найти значения  $n_{ox}$  для всех  $\lambda_i$ . При наличии экстинкции в подложке для определения  $n_{ox}$  дополнительно необходимо ввести поправку, связанную с дисперсией  $k_s$ .

Характеристики переходного слоя на границе окисел—подложка определяются из измерений и анализа зависимостей  $\Psi(\lambda)$  и  $\Delta(\lambda)$  в условиях резонанса [<sup>11</sup>], когда  $s$ -поляризация подавляется,  $\Psi \rightarrow 90^\circ$ , а указанные зависимости оказываются чувствительными к переходному слою. Практически это означает следующее: выбирается такая толщина окисла  $d_{ox}$ , чтобы при некоторой  $\lambda$  из рабочего интервала длин волн и при специальном, заранее рассчитанном, значении  $\varphi_{res}$  угла падения выполнялось равенство  $\Delta = 180$  (или  $360^\circ$ ); угол  $\varphi$  не может быть произвольным, а должен соответствовать такому ходу номограммы, при котором в точке  $\Delta = 180$  (или  $360^\circ$ ) обеспечивается максимальное значение амплитудного параметра  $\Psi \approx 90^\circ$ . Расчет резонансного угла  $\varphi_{res}(n_s, n_{ox})$  производится на основании известных формул для коэффициентов отражения [<sup>5</sup>] из условия  $R_s(\varphi_{res}) = 0$ .

Оптические константы подложки  $n_s$ ,  $k_s$  и одновременно точное значение толщины окисла (здесь, как и раньше,  $d_{ox} < T/2$ ) находятся из анализа экспериментальных угловых зависимостей  $\Delta(\varphi)$  или  $\Psi(\varphi)$ , измеряемых на каждой из спектральных линий. Диапазон углов должен быть достаточно широк, чтобы включать условия резонанса, т. е. содержать резонансный максимум на зависимости  $\Psi(\varphi)$ , но в то же время не ограничиваться областью экстремума. Тогда анализ опирается на корреляционные соотношения между искомыми параметрами в резонансе и вне его. Окончательно модель структуры в целом (все найденные величины) проверяется решением обратной задачи относительно  $n_{ox}$ ,  $d_{ox}$  [остальные величины ( $n_s$ ,  $k_s$ ,  $n_{in}$ ,  $k_{in}$ ,  $d_{in}$ ) считаются известными] и из очевидного условия  $d_{ox} = \text{const}$  вводятся поправки в дисперсионные характеристики переходного слоя.

Перейдем к непосредственному рассмотрению экспериментальных результатов.

### Результаты эллипсометрического анализа в модели «подложка—переходный слой—анодный окисел»

#### 1. Подложка $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$

Как уже упоминалось, при различных оценках и расчетах нами использовались значения показателя преломления  $n_s$  и коэффициента экстинкции  $k_s$  в твердых растворах  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  из [<sup>6</sup>], где приведены таблицы значений  $n_s$ ,  $k_s$  с точностью до четвертого знака в спектральном диапазоне  $1.5 \div 6.0$  эВ для различных составов. Значения, взятые из [<sup>6</sup>], путем интерполяции мы приводили

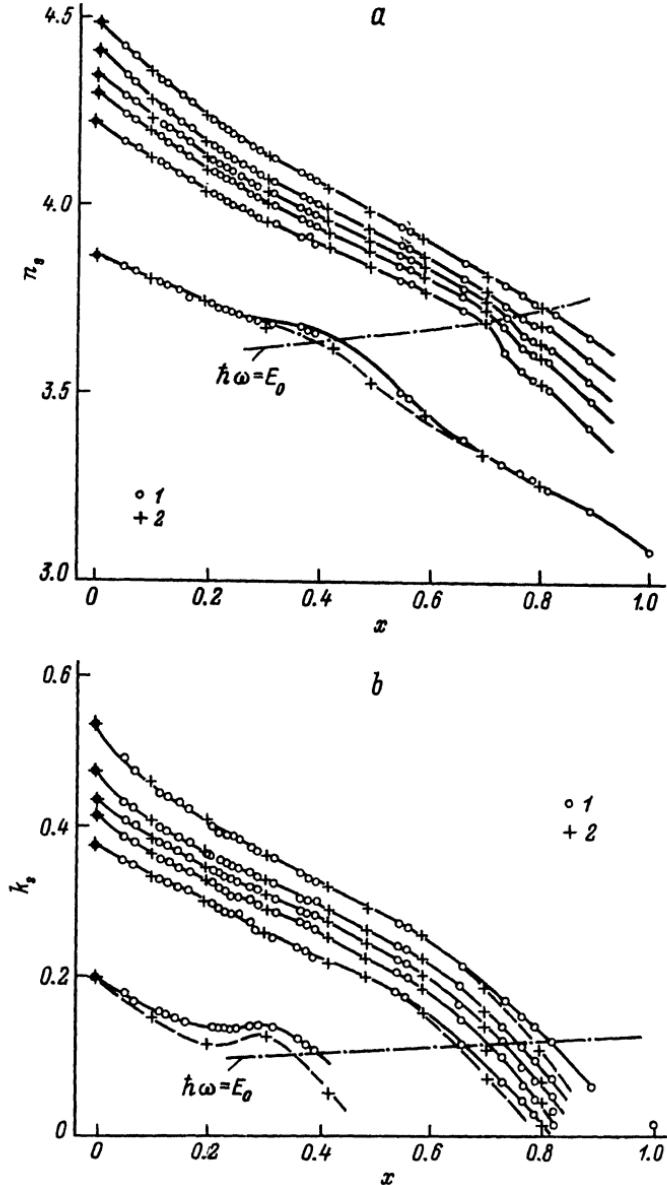


Рис. 5. Зависимость показателя преломления  $n_s$  (а) и коэффициента экстинкции  $k_s$  (б) твердого раствора  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  от содержания Al  $x$  для различных длин волн. Данные: 1 — наши, 2 — [6]. Для кривых сверху вниз  $\lambda$ , Å: 4765, 4880, 4965, 5017, 5145, 6328. Штрих-пунктирная линия проходит через точки, в которых энергия фотона  $\hbar\omega$  совпадает с энергией прямых оптических переходов  $E_0$  в твердом растворе.

в соответствие с нашими экспериментальными  $\lambda$  и  $x$ . На рис. 5 приведены зависимости  $n_s$ ,  $k_s$  от содержания AlAs в твердом растворе для шести длин волн из [6], а также данные, полученные из наших измерений. Не подвергая сомнению достоверность данных [6], мы считали необходимым в процессе самосогласованного анализа экспериментальных данных для структур «анодный окисел—подложка» для каждого образца (для каждого  $x$ ) определять в том числе значения

$n_s$  и  $k_s$ . Тому были две основные причины. Во-первых, не очевидно, что при линейной интерполяции данных [6] по  $\lambda$  и  $x$  не возникает существенной ошибки в значениях  $n_s$ ,  $k_s$ . Во-вторых, значения  $x$  определялись методом рентгеноспектрального микронализма с точностью  $\delta x = \pm 0.01$ , что соответствует  $\delta n = \mp 0.07$ ,  $\delta k = \mp 0.04$  и вносит существенную погрешность в дальнейшие эллипсометрические расчеты. Поэтому для каждого образца мы определили  $n_s$ ,  $k_s$ , используя методику, изложенную в [1].

Сопоставление данных по  $n_s$ ,  $k_s$  из [6] и из нашего эксперимента показывает, что в целом различие между ними незначительно, хотя они были получены в принципиально разных условиях и разными способами: в [6] — это результат прямых эллипсометрических измерений на чистой, тщательно подготовленной поверхности твердого раствора без естественного окисла; в нашей ситуации — результат анализа эллипсометрических измерений на поверхности твердого раствора, покрытой толстым (700—800 Å) анодным окислом. Исключение составляет точка для AlAs ( $x = 1$ ), полученная из измерений на эпитаксиальном слое AlAs, покрытом слоем GaAs, толщиной около 200 Å, путем моделирования с использованием известных оптических констант для GaAs.

Из сравнения величин  $n_s$  (рис. 5, a) можно заключить, что в области плавного изменения  $n_s(x)$  (при  $x < 0.4$  для нижней кривой и  $x < 0.6$  для остальных) они практически совпадают с кривыми для разных длин волн, построенными по данным [6]. Некоторая неопределенность возникает в области излома на кривых, отражающей ситуацию, когда энергия фотона  $\hbar\omega$  совпадает с энергией прямых оптических переходов  $E_0$ . В связи с тем что отсутствуют экспериментальные точки при одном и том же  $x$ , трудно сказать, имеется ли небольшое расхождение между нашими данными и данными из [6] или результаты следует рассматривать как дополняющие друг друга и позволяющие уточнить детали зависимости  $n_s(x)$ .

В отношении коэффициента экстинкции  $k_s$  (рис. 5, b) можно сказать, что в диапазоне составов, соответствующих  $0 < x < 0.8$ , наблюдается полное согласие наших данных с [6] для всех длин волн, исключая  $\lambda = 6328$  Å, да и здесь расхождение невелико, на уровне  $\delta k_s \approx 0.02$ . При  $x > 0.8$  небольшое различие имеется на всех длинах волн. Здесь, однако, следует учесть, что для этого интервала твердых растворов с большим содержанием Al авторы [6] сами допускают возможность ошибки в своих данных из-за образования неконтролируемого естественного окисла на поверхности, несмотря на принимаемые против этого меры.

Для окончательных точных эллипсометрических расчетов параметров переходных слоев и проверки эллипсометрических моделей использовались полученные нами значения  $n_s$ ,  $k_s$ , приведенные на рис. 5.

## 2. Анодный окисел

По способу, описанному в [1, 10], были найдены значения показателя преломления анодного окисла на подложках твердого раствора различного состава и, таким образом, получены зависимости  $n_{ox}(x)$  для всех 6 рабочих длин волн. Одна из зависимостей (для  $\lambda = 6328$  Å) приведена на рис. 6, а остальные имеют аналогичный вид.

Погрешность в определении  $n_{ox}$  по способу [10] и с учетом возможного влияния на результат переходных слоев [рассматривались различные варианты переходных слоев (рис. 4)] оценивается нами как  $\pm 0.002$ . Исключение составляет крайняя точка диапазона — окисел на AlAs, для которого погрешность в величине  $n_{ox}$  велика (она показана на рисунке). Причина большой погрешности в данном случае заключается в том, что на AlAs не удалось вырастить слоя анодного окисла, однородного по толщине, из-за нестабильности образцов на воздухе и ограниченного в связи с этим числа экспериментов.

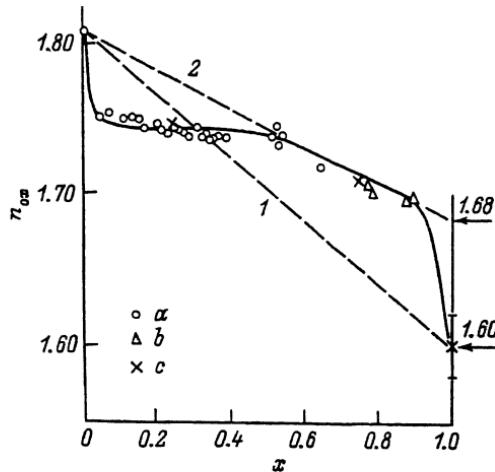


Рис. 6. Зависимость показателя преломления анодного окисла  $n_{\text{ox}}$  на твердом растворе  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  от состава. Точки — эксперимент; метод получения эпитаксиальных слоев твердого раствора:  $a$  — МОС-гидридная эпитаксия,  $b$  — ЖФЭ,  $c$  — МЛЭ,  $1, 2$  — результаты расчета по формуле Бруггемана для двух значений показателя преломления окисла на AlAs:  $1 — 1.60$ ,  $2 — 1.68$ .

Особенностью экспериментальной зависимости  $n_{\text{ox}}(x)$  (рис. 6) является резкое изменение величины  $n_{\text{ox}}$  вблизи крайних точек по составу твердого раствора, т. е. вблизи GaAs и AlAs. Наличие таких скачков на зависимости  $n_{\text{ox}}(x)$  коррелирует с уже обсуждавшимся фактом изменения характера процесса окисления [резкое, скачкообразное изменение коэффициента  $\alpha$  при переходе от бинарных компонент GaAs и AlAs к твердому раствору (рис. 1)]. По нашим данным, скачок  $n_{\text{ox}}$  вблизи GaAs лежит в интервале составов твердого раствора, соответствующих  $0 < x < 0.05$ , а вблизи AlAs — в интервале  $0.87 < x < 1$ . В промежуточной области ( $0.05 < x < 0.87$ ) показатель преломления окисла изменяется слабо, однако здесь можно выделить два участка, отличающихся характером зависимости  $n_{\text{ox}}(x)$ : при  $0.05 < x < 0.50$  величина  $n_{\text{ox}}$  практически постоянна, а при  $0.50 < x < 0.87$  наблюдается небольшое уменьшение  $n_{\text{ox}}$ , приблизительно линейное с увеличением содержания Al в твердом растворе.

При моделировании свойств окисла на твердом растворе  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  вполне естественно было бы рассматривать его как физическую смесь окислов бинарных компонент GaAs и AlAs в соотношении, определяемом формулой твердого раствора. Тогда показатель преломления смеси ( $n_{\text{ox}}$ ) можно рассчитать в приближении эффективной среды [12] по формуле Бруггемана, которая для случая двух непоглощающих веществ выглядит следующим образом:

$$f_1 \frac{n_{\text{ox}1}^2 - n_{\text{ox}}^2}{n_{\text{ox}1}^2 + 2n_{\text{ox}}^2} + f_2 \frac{n_{\text{ox}2}^2 - n_{\text{ox}}^2}{n_{\text{ox}2}^2 + 2n_{\text{ox}}^2} = 0,$$

где  $f_1$  и  $f_2$  — объемные доли окислов GaAs и AlAs в смеси ( $f_1 + f_2 = 1$ ), а  $n_{\text{ox}1}$  и  $n_{\text{ox}2}$  — их показатели преломления. На рис. 6 приведена рассчитанная таким образом зависимость  $n_{\text{ox}}(x)$  (кривая 1), при этом полагалось, что  $f_1 = 1 - x$  и  $f_2 = x$ , и использованы наши экспериментальные значения для показателей преломления окислов на GaAs и AlAs. Видно, что сам по себе характер расчетной зависимости  $n_{\text{ox}}(x)$  находится в противоречии с наблюдаемым экспериментально: она практически линейна (что естественно для смеси материалов с малым оптическим контрастом), причем нет совпадения с экспериментом даже в каком-либо малом интервале  $x$ . Вместе с тем, допустив, что использованное при

расчете значение показателя преломления окисла на AlAs ( $n_{ox2} = 1.60$ ) неверно, и положив другое значение ( $n_{ox2} = 1.68$ ), можно по формуле Бруггемана получить зависимость, совпадающую с экспериментальной на участке  $0.50 \leq x \leq 0.87$  (рис. 6, прямая 2). Значение  $n_{ox2} = 1.68$  по существу получено экстраполяцией экспериментальной зависимости  $n_{ox}(x)$  в интервале  $0.50 \leq x \leq 0.87$  к  $x = 1$ . Используя значение  $n_{ox2} = 1.68$ , помимо простой подгонки под экспериментальные результаты мы имели в виду соображения, связанные с величиной показателя преломления окисла на AlAs.

Показатель преломления анодного окисла на GaAs измерялся в ряде работ при разных способах получения анодного окисла, и найденное нами значение  $n_{ox} = 1.812$  ( $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ ) согласуется с данными других авторов [9]. На основании опубликованной информации относительно состава этого окисла можно считать, что он представляет собой смесь аморфных  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{As}_2\text{O}_3$  в приблизительном соотношении 1 : 1 (см., например, обзор [13]). Точные значения показателей преломления, отдельно взятых  $\text{As}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , неизвестны, однако, опираясь на сведения, содержащиеся в [14], мы полагаем, что они близки между собой, т. е.  $n(\text{As}_2\text{O}_3) \cong n(\text{Ga}_2\text{O}_3) \cong 1.8$ , и, значит, их соотношение в смеси не должно существенно влиять на интегральный показатель преломления.

Другая ситуация имеет место, когда окислению подвергается твердый раствор, содержащий Al, который дает вклад в окисел в виде  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Уменьшение показателя преломления анодного окисла на твердом растворе с ростом  $x$  объясняется, очевидно, малой величиной показателя преломления  $\text{Al}_2\text{O}_3$  по сравнению с  $\text{As}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Относительный показатель преломления аморфного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  встречающиеся в литературе данные расходятся (по-видимому, это обусловлено разными способами его получения), однако, приводимые значения в основном лежат в интервале 1.5–1.7 [15–17].

Теперь возникает вопрос, что собой представляет анодный окисел на AlAs, на котором проводились измерения и было получено значение показателя преломления  $n_{ox} = 1.60 \pm 0.02$ . Мы не располагаем собственными данными относительно состава этого окисла, в литературе каких-либо сведений на этот счет найти также не удалось. В такой ситуации по аналогии с анодным окислом на GaAs (и на других  $A^{III}B^{V}$  [13]) остается предполагать, что анодный окисел на AlAs должен содержать равные объемные доли  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Попробуем взять это за основу и будем считать, что теперь уже показатель преломления окисла на AlAs может быть вычислен в приближении эффективной среды как интегральный показатель преломления смеси компонент  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Тогда, полагая  $n(\text{Al}_2\text{O}_3) \cong 1.8$ , находим, что для получения  $n_{ox2} = 1.6$  необходимо взять  $n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1.4$ , т. е. значение, существенно меньшее известных. Если принять во внимание, что само обсуждаемое значение  $n_{ox} = 1.60$  (для окисла на AlAs) попадает в диапазон величин, характерных для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , возникает сомнение относительно соотношения 1 : 1 для  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{As}_2\text{O}_3$  в окисле и представляется, что существует сдвиг соотношения компонент окисла в сторону  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ранее экспериментами по окислению другими способами структур, содержащих Al, Ga, As, было показано [18–20], что в принципе такое возможно, поскольку присутствие Al при окислении способствует дефициту мышьяка в образующемся слое окисла [18, 19] и даже его полному выходу из окисла [20]. Значит, если все сказанное действительно справедливо, то зависимость 1 на рис. 6 не имеет физического смысла, поскольку, закладывая в расчет  $f_1 = 1 - x$  и  $f_2 = x$ , мы тем самым подразумевали, что показатели преломления окислов GaAs и AlAs в свою очередь определяются одинаковыми соотношениями компонент  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{As}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{As}_2\text{O}_3$ , иными словами, что объемная доля  $\text{As}_2\text{O}_3$  в окислах на GaAs и AlAs одна и та же.

Теперь о расчетной зависимости 2 на рис. 6. Линейное уменьшение экспериментальных  $n_{ox}$  с ростом  $x$  в интервале  $0.50 \leq x \leq 0.87$  по существу отражает изменение соотношения компонент Ga и Al в твердом растворе, т. е. надо

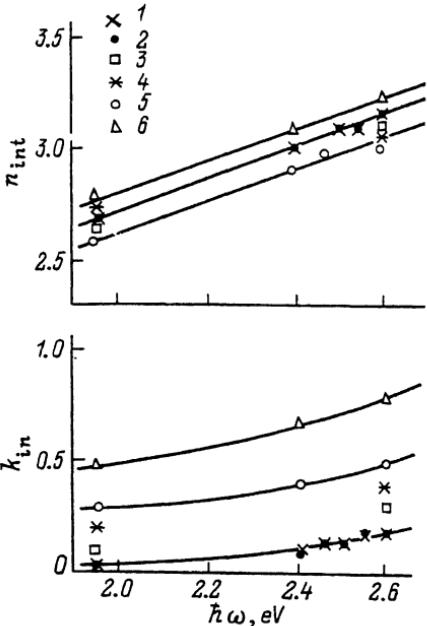


Рис. 7. Спектральные зависимости показателя преломления  $n_{int}$  и коэффициента экстинкции  $k_{int}$  переходного слоя на границе анодный окисел—твердый раствор  $Ga_{1-x}Al_xAs$  для различных составов твердого раствора.  $x$ : 1 — 0 (GaAs), 2 — 0.067, 3 — 0.22, 4 — 0.35, 5 — 0.54, 6 — 0.87. Толщина анодного окисла  $d_{ox} \approx 70 \text{ \AA}$ .

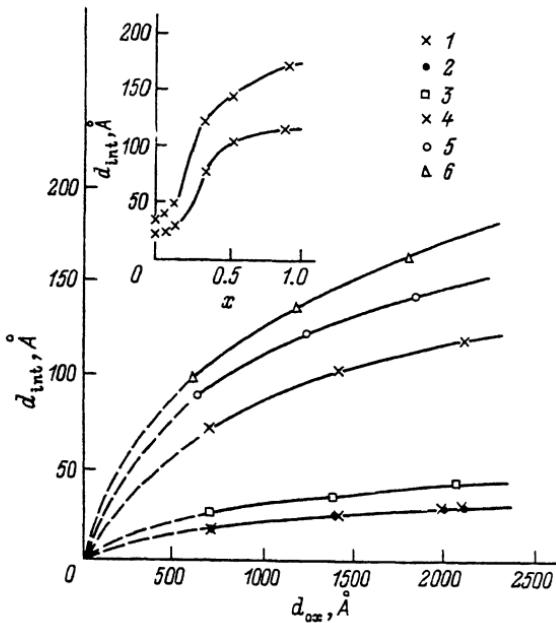


Рис. 8. Зависимости толщины переходного слоя на границе анодный окисел—твердый раствор  $Ga_{1-x}Al_xAs$  для различных составов твердого раствора.  $x$ : 1 — 0 (GaAs), 2 — 0.067, 3 — 0.22, 4 — 0.35, 5 — 0.54, 6 — 0.87. На вставке — зависимость толщины переходного слоя  $d_{int}$  от содержания Al  $x$  в твердом растворе;  $d_{ox}$ ,  $\text{\AA}$ : а — 700, б — 2000.

полагать, что  $Ga_2O_3$  в окисле заменяется на  $Al_2O_3$ , следуя  $x$ . Таким образом, внешние характер зависимости соответствует приближению эффективной среды. Для количественного согласия достаточно в расчете по формуле Бруггемана положить в качестве показателя преломления окисла на AlAs обсуждаемое выше значение  $n_{ox2} = 1.68$ . Вполне вероятно, что это значение как раз соответствует смеси  $Al_2O_3$  и  $As_2O_3$  в соотношении 1 : 1, и тогда совпадение расчетной зависимости 2 (рис. 6) с результатами измерений оказывается не формальным и означает применимость представлений эффективной среды для описания показателя преломления анодного окисла на твердом растворе  $Ga_{1-x}Al_xAs$  в интервале  $0.50 < x \leq 0.87$ .

### 3. Переходный слой

Методика детектирования и адекватного моделирования переходных слоев [11] на границе «окисел—полупроводниковая подложка» требует измерений при толщинах окисла, соответствующих особым точкам эллипсометрического периода, где  $\Delta$  кратно  $180^\circ$ . В [1] рассматривалась ситуация, когда толщина окисла  $d_{ox} \approx T/2$ , но в принципе анализ можно проводить и в точках, где  $d_{ox} \approx m(T/2)$ , что и было сделано в нашей работе. Реально мы могли иметь только 4 точки по толщине окисла, так как не удавалось вырастить окисел толще  $3000 \text{ \AA}$  с зеркально отражающей поверхностью, особенно это касалось образцов с большим содержанием Al. Из-за трудоемкости процедуры выявления и моделирования переходных слоев мы провели анализ для анодных окислов на твердых растворах лишь пяти составов. Тем не менее полученные результаты дают представление

о свойствах переходных слоев на границе «анодный окисел —  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ » в зависимости от толщины окисла и от состава твердого раствора. Погрешности при определении параметров переходного слоя  $n_{\text{int}}$ ,  $k_{\text{int}}$ ,  $d_{\text{int}}$  мы оцениваем, аналогично [1], соответственно как  $\pm 0.1$ ,  $\pm 0.05$  и  $\pm 2 \text{ \AA}$ .

На рис. 7, a, b приведены спектральные зависимости в рабочем интервале длин волн показателя преломления ( $n_{\text{int}}$ ) и коэффициента экстинкции ( $k_{\text{int}}$ ) переходного слоя для анодных окислов на твердых растворах различного состава приблизительно при одной и той же толщине анодного окисла, равной  $700 \text{ \AA}$ . Как видно, кривые 5, 6 (рис. 7, a, b), относящиеся к твердым растворам с содержанием Al ( $x = 0.54$ ,  $0.87$ ), по своему виду не отличаются от аналогичных кривых 1, соответствующих GaAs. Зависимость  $n_{\text{int}}(x)$  является слабой. Особенность заключается в больших значениях коэффициента экстинкции в переходных слоях,  $k_{\text{int}}$  тем больших, чем больше содержание Al в твердом растворе. Этот факт находится в противоречии с представлениями эффективной среды, обычно используемом при анализе слоев на гетерофазных границах. Согласно приближению эффективной среды, переходный слой рассматривается как смесь веществ по обе стороны от границы и, следовательно, имеет характеристики, усредненные по отношению к аналогичным характеристикам этих веществ. Вместе с тем наши результаты показывают, что увеличение коэффициента экстинкции в переходных слоях  $k_{\text{int}}$  с ростом  $x$  происходит на фоне уменьшения коэффициента экстинкции в твердых растворах  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ , и иногда возникает ситуация, когда  $n_{\text{int}} > n_s$  (напомним, что коэффициент экстинкции второй среды, анодного окисла, равен нулю). Например, для  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  с  $x = 0.87$   $k_s = 0$ , а для соответствующего переходного слоя  $k_{\text{int}} = 0.5$ . Таким образом, в случае твердых растворов  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  простые представления о переходных слоях на границе с анодным окислом неприменимы. Учитывая большие абсолютные величины коэффициента экстинкции в переходных слоях, можно лишь предположить выход из окисла и накопление в переходном слое, как минимум, одного из участвующих в реакциях окисления металлов Al, Ga или As.

Выше при качественном рассмотрении экспериментальных результатов было высказано предположение, что в исследуемых структурах «анодный окисел — твердый раствор» толщина переходного слоя на границе должна зависеть от толщины анодного окисла. Самосогласованный эллипсометрический анализ структур позволил не только подтвердить это предположение, но и получить количественные зависимости  $d_{\text{int}}$  ( $d_{\text{ox}}$ ) для окисла на твердых растворах (рис. 8). Как видно из рисунка, толщина переходного слоя  $d_{\text{int}}$  растет незначительно с толщиной окисла  $d_{\text{ox}}$  в случае GaAs и близких к нему твердых растворов (кривые 1, 2) и существенно — для твердых растворов с большим содержанием Al (кривые 4, 5). Зависимость толщины переходного слоя от состава твердого раствора, построенная по этим же данным (рис. 8, вставка), показывает, что по мере продвижения по шкале  $x$  быстрый рост  $d_{\text{int}}$  сменяется тенденцией к  $d_{\text{int}}(x) = \text{const}$ , причем переход происходит при  $x = 0.4 \div 0.5$ , т. е. приблизительно при тех же составах, что и обсуждавшаяся смена характера зависимости  $n_{\text{ox}}(x)$  (рис. 6).

Теперь, используя полученную информацию о параметрах переходных слоев, можно заново рассчитать зависимости  $n_{\text{ox}}(d_{\text{ox}})$  по экспериментальным  $\Delta$ ,  $\Psi$  (рис. 3, a, b), закладывая в модель в качестве подложки структуру «твердый раствор  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As} +$  переходный слой» с учетом зависимости толщины переходного слоя от толщины окисла. Результаты такого расчета для образца с  $x = 0.54$  приведены на рис. 3, c. Как видно, независимо от длины волны  $n_{\text{ox}}(d_{\text{ox}}) = \text{const}$ . На наш взгляд, это является подтверждением достоверности построенной модели структуры «твердый раствор  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  — анодный окисел» вплоть до параметров переходного слоя.

Необходимо сделать замечание относительно абсолютных размеров переходного слоя, поскольку часто при эллипсометрическом анализе гетерофазных

границ, в том числе границ «окисел—полупроводник», переходным слоем пре-небрегают, заранее предполагая его бесконечно тонким. Наши результаты показывают, что это не всегда правильно: если относительно GaAs можно говорить о тонком переходном слое на границе с анодным окислом (единицы межатомных расстояний), то в применении к переходному слою на твердом растворе с большим содержанием Al понятие тонкого слоя вообще неприменимо, так как, например, при  $x = 0.87$   $d_{int} = 100 \pm 150$  Å. Естественно, что вклад в эллипсометрические параметры от слоя порядка 100 Å велик, в эксперименте он легко детектируется, приводя к самопересекающейся зависимости параметров  $\Psi$ ,  $\Delta$  от толщины окисла, типа показанной на рис. 2, а.

### Заключение

Установлено, что зависимость показателя преломления анодного окисла от содержания алюминия в твердом растворе имеет 4 участка: резкие скачки в области  $0 < x < 0.05$  и  $0.87 < x < 1$ , постоянство в интервале  $0.05 < x < 0.5$  и слабое изменение при  $0.5 < x < 0.87$ . Переходные слои на границе раздела между анодным окислом и подложкой обладают аномально большим коэффициентом экстинкции, превышающим соответствующие значения для составляющих структуру веществ. Толщина и коэффициент экстинкции переходного слоя увеличиваются с ростом содержания алюминия в твердом растворе. Очевидно, что для объяснения требуется детальная информация о распределении всех элементов (Ga, As, Al, O) по толщине окисла и переходного слоя.

Наши исследования показали, что слои анодного окисла на твердых растворах во всем диапазоне составов, включая AlAs, устойчивы в условиях воздушной атмосферы, они сохраняют свои свойства в течение длительного времени ( $\approx 100$  дней) и могут использоваться для пассивации поверхности.

Авторы благодарят О. В. Коваленкова, П. С. Копьева, В. Н. Каряева и С. В. Новикова за предоставление эпитаксиальных слоев  $Ge_{1-x}Al_xAs$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Т. Л. Макарова, Л. В. Шаронова. ФТП, 25, 1899 (1991).
- [2] C. W. Fisher, S. W. Teare. J. Appl. Phys., 67, 2609 (1990).
- [3] H. W. Dinges. Thin Sol. Films, 50, L17 (1978).
- [4] W. D. Johnston. J. Electrochem. Soc., 123, 3, 442 (1976).
- [5] Р. Аззам, Н. Башара. Эллипсометрия и поляризованный свет. М. (1981).
- [6] D. E. Aspnes, S. M. Kelso, R. A. Logan, R. Bhat. J. Appl. Phys., 60, 754 (1986).
- [7] М. И. Абаев, В. И. Пшеницын, Н. Ю. Лызлов. Эллипсометрия в физико-химических исследованиях. Л. (1986).
- [8] K. Riedling. Thin Sol. Films, 75, 355 (1981).
- [9] D. E. Aspnes, J. P. Schwartz, G. J. Gualtieri, A. A. Studna, B. Schwartz. J. Electrochem. Soc., 28, 590 (1981).
- [10] Т. Л. Макарова, Л. В. Шаронова. Патент № 000000 от 27.06.1991.
- [11] J. B. Theeten, D. E. Aspnes. Thin Sol. Films, 60, 183 (1979).
- [12] D. A. G. Bruggeman. Ann. Phys., B24, 1235 (1935).
- [13] C. W. Wilmsen. J. Vac. Sci. Technol., 19, 279 (1981).
- [14] E. D. Palik, N. Ginsburg, R. T. Holm, J. W. Gibson. J. Vac. Sci. Technol., 15, 1488 (1978).
- [15] Г. А. Егорова, Е. В. Потапов, А. В. Раков. Опт. и спектр., 42, 643 (1976).
- [16] T. H. Allen, R. J. Sunderland. Thin Sol. Films, 45, 169 (1977).
- [17] C. Dhanavantri, R. N. Karekar, V. J. Rao. Thin Sol. Films, 127, 85 (1985).
- [18] R. P. H. Chang, C. C. Chang, J. J. Coleman, R. H. Kaufman, W. R. Wagner, L. C. Feldman. J. Appl. Phys., 48, 5384 (1977).
- [19] R. P. H. Chang, C. C. Chang, J. J. Coleman, R. H. Kaufman, W. R. Wagner, L. C. Feldman. Appl. Phys. Lett., 30, 657 (1977).
- [20] A. R. Sugg, N. Holonyak Jr., J. E. Baker, F. A. Kish, J. M. Dallesasse. Appl. Phys. Lett., 58, 1199 (1991).

Редактор Л. В. Шаронова