

Н. Н. Михайлов, В. А. Швец, С. А. Дворецкий, Е. В. Спесивцев,
Ю. Г. Сидоров, С. В. Рыхлицкий, Р. Н. Смирнов

(Новосибирск)

ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ РОСТА НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ $Cd_xHg_{1-x}Te$

Методом молекулярно-лучевой эпитаксии с прецизионным эллипсометрическим контролем *in situ* толщины и состава слоев были выращены наноразмерные потенциальные барьеры и ямы на основе твердых растворов $Cd_xHg_{1-x}Te$ (КРТ). При изменении величины молекулярного потока теллура в процессе роста КРТ наблюдаются затухающие осцилляции эллипсометрических параметров. Сравнение экспериментальных данных с расчетом позволяет определить состав КРТ тонкого слоя, соответствующего потенциальному барьеру или яме, его толщину и оценить резкость границ. Показано, что выращенные потенциальные барьеры и ямы с различными составами КРТ толщиной от 2 до нескольких десятков нанометров имеют резкие границы, размытие которых не превышает одного монослоя.

Введение. Эпитаксиальные пленки и наноразмерные структуры на основе твердых растворов $Cd_xHg_{1-x}Te$ (КРТ) находят широкое применение при разработке и изготовлении фотоприемников от ближнего (~ 1 мкм) до сверхдальнего (более 20 мкм) инфракрасного (ИК) диапазонов длин волн. Для таких ИК-фотоприемников диапазон чувствительности определяется мольной долей теллурида кадмия x . Уменьшение x в КРТ приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны и соответственно к смещению границы чувствительности ИК-фотоприемника λ_c в область более длинных волн. Поэтому существуют жесткие требования к однородности состава КРТ по толщине фоточувствительных слоев.

В широко применяемом для практических приложений методе жидкофазной эпитаксии принципиально трудно обеспечить высокое постоянство состава по толщине, так как выращивание эпитаксиальных слоев КРТ проводится на подложках из CdTe или CdZnTe при высоких температурах, и поэтому наблюдается высокая взаимная диффузия компонентов слоя и подложки. В результате в эпитаксиальном слое всегда имеется градиент состава КРТ.

В отличие от этого в методе молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) процессы диффузии оказываются существенно меньше из-за относительно низкой температуры роста. Этот метод достаточно хорошо разработан, обладает гибкостью и широко применяется для выращивания эпитаксиальных слоев КРТ на различных подложках. В методе МЛЭ имеется ряд возможностей для

поддержания постоянного состава по толщине с высокой точностью. В частности, можно выращивать сверхрешетки – чередующиеся слои HgTe–CdTe, среднее значение состава в которых определяется отношением толщин чередующихся слоев.

В качестве метода контроля при выращивании сверхрешеток рутинно используются осцилляции интенсивности электронного пучка при дифракции быстрых электронов. Следует отметить, что осцилляции наблюдаются при росте моноатомных полупроводников и полупроводниковых соединений A_3B_5 и A_2B_6 на ориентации (001). Выращивание эпитаксиальных слоев КРТ высокого структурного совершенства проводится на подложках с виденальными поверхностями (112)В, (013), на которых осцилляции не наблюдаются. Кроме того, было установлено, что электронный пучок оказывает существенное влияние на процессы роста, приводя к повышенной дефектности пленки в области пучка и увеличению состава КРТ, что связано с возрастанием десорбции теллура в облученной электронами области.

Альтернативным методом контроля при выращивании слоев МЛЭ КРТ является метод эллипсометрии. Впервые метод применялся для этих целей в работах [1, 2]. В работе [3] были выполнены модельные расчеты и показана возможность использования эллипсометрии для контроля параметров сверхрешеток CdTe–HgTe в процессе их роста, а в работе [4] такая возможность была реализована экспериментально. Последующие исследования показали высокую эффективность метода для контроля целого ряда параметров выращиваемых слоев КРТ, особенно на начальной стадии роста [5, 6].

Целью данной работы является изучение возможностей метода МЛЭ для выращивания тонких слоев КРТ нанометрового диапазона с эллипсометрическим контролем их состава и толщины в процессе роста.

Методика эксперимента и моделирование. Выращивание эпитаксиальных пленок КРТ и наноразмерных потенциальных барьеров и ям проводилось методом МЛЭ на многокамерной сверхвысоковакуумной установке [7]. В качестве подложек использовались пластины (013)GaAs. После химического травления и отжига подложек в парах мышьяка при температуре 580 °С на них последовательно выращивались буферные слои ZnTe и CdTe с толщинами 0,3 и 5–7 мкм соответственно. Затем при температуре 180–190 °С выращивался слой КРТ постоянного состава. Скорость роста при этом составляла 3–4 мкм/ч. При росте наноструктур такие скорости необходимы, чтобы избежать перемешивания состава слоев за счет взаимной диффузии вследствие длительного времени выращивания. Действительно, в работах [8, 9] было показано, что в процессе роста сверхрешеток на основе КРТ методом МЛЭ при низких температурах наблюдается сильная взаимная диффузия компонентов слоев.

Состав растущего слоя определяется соотношением потоков Te и Cd: с увеличением доли Te растут слои с меньшим содержанием CdTe, и наоборот. Это позволяет выращивать тонкие слои другого состава путем резкого изменения потока Te или Cd. В нашем случае наноструктуры в виде потенциальных барьеров и ям формировались на слое КРТ за счет резкого изменения потока теллура.

При используемых нами скоростях роста время выращивания нанослоев толщиной 10–100 нм составляет порядка 10–100 с. Поэтому для прецизионного эллипсометрического контроля состава и толщины нанослоев необхо-

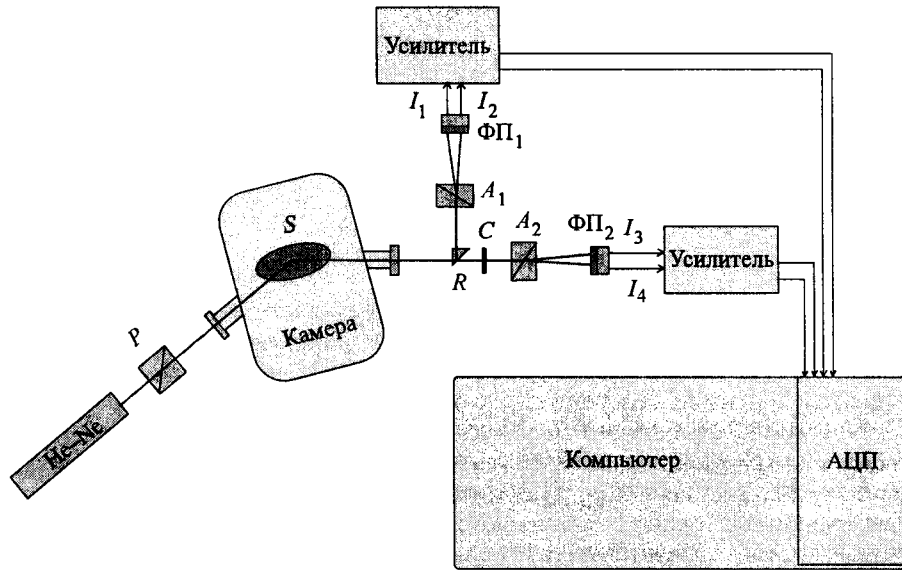


Рис. 1. Блок-схема встроенного быстродействующего статического эллипсометра ЛЭФ-755.
Источник излучения – He-Ne-лазер ($\lambda = 632,8$ нм)

дима аппаратура, обладающая высоким быстродействием и высокой точностью измерения эллипсометрических параметров.

Этим требованиям удовлетворяет эллипсометр ЛЭФ-755, разработанный нами на базе оригинальной статической схемы [10], которая приведена на рис. 1. Для измерения эллипсометрических параметров имеются два пространственно разделенных канала: поляризатор–образец–анализатор 1 (PSA₁) – канал Ψ и поляризатор–образец–компенсатор–анализатор 2 (PSCA₂) – канал Δ . Линейно поляризованный поляризатором P лазерный луч падает на поверхность образца S . Часть отраженного луча направляется в канал Ψ призмой полного внутреннего отражения R , вторая часть проходит в канал Δ без изменения направления. Призма полного внутреннего отражения не обладает дихроизмом и не вносит искажения в поляризацию отраженного ею луча. В обоих каналах лазерный луч расщепляется призмами Воллстона A_1 и A_2 на два ортогонально поляризованных луча, которые попадают на площадки двухэлементных фотодиодов ФП₁ и ФП₂ и создают электрические сигналы I_1, I_2, I_3 и I_4 . Оптические элементы находятся в фиксированных положениях, которые не меняются в процессе измерения: $P = \pm 45^\circ$, $A_1 = A_2 = 0^\circ$, $C = 45^\circ$ (конфигурация 1) и $P = \pm 45^\circ$, $A_1 = A_2 = 45^\circ$, $C = 0^\circ$ (конфигурация 2). Эллипсометрические параметры рассчитываются по измеренным сигналам согласно следующим уравнениям. Для конфигурации 1

$$\frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} = -\cos 2\Psi, \quad (1)$$

$$\frac{I_3 - I_4}{I_3 + I_4} = \pm \sin 2\Psi \cdot \sin \Delta; \quad (2)$$

для конфигурации 2

$$\frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} = \pm \sin 2\Psi \cdot \cos \Delta, \quad (3)$$

$$\frac{I_3 - I_4}{I_3 + I_4} = \mp \sin 2\Psi \cdot \sin \Delta. \quad (4)$$

Отсутствие подвижных частей и модуляции сигнала в процессе измерения обеспечивает высокую скорость, которая ограничена только быстродействием АЦП. В нашем случае время единичного измерения составляло 200 мкс при точности измерения $\delta\Psi = \delta\Delta = 0,01^\circ$.

Характерной особенностью эллипсометрического контроля при выращивании слоев КРТ методом МЛЭ является большое поглощение в пленке и связанная с этим малая глубина проникновения света (~ 40 нм). Поэтому интерференционные осцилляции эллипсометрических параметров, которые возникают из-за отражения света от границ растущего слоя, быстро исчезают с увеличением его толщины. Однако при резком изменении состава растущего слоя в приповерхностной области появляется оптическая граница раздела, и вследствие этого наблюдаются интерференционные явления и квазипериодическое изменение эллипсометрических параметров.

На рис. 2 приведен пример расчетных траекторий эллипсометрических параметров в плоскости $\Psi - \Delta$, которые должны наблюдаться при ступенчатом изменении состава пленки. Расчет проведен по однослойной модели [11], при этом использовались зависимости оптических постоянных КРТ от состава в виде $n(x) = 3,907 - 1,052x + 0,16x^2$ и $k(x) = 1,186 - 1,481x + 0,53x^2$. Эти соотношения были получены аппроксимацией проведенных ранее ка-

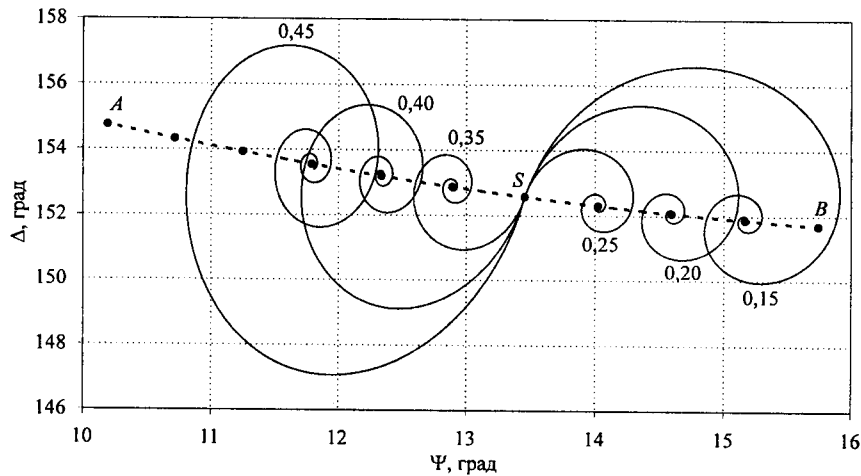


Рис. 2. Расчетные траектории эллипсометрических параметров в плоскости $\Psi - \Delta$, сопровождающие рост эпитаксиальных пленок КРТ различного состава на подложке КРТ с составом $x = 0,3$ (точка S). Числа возле кривых соответствуют составу выращиваемого эпитаксиального слоя

либровочных измерений [12] и хорошо согласуются с аналогичными зависимостями, взятыми из других источников [13, 14]. Точка S на рисунке соответствует однородному слою КРТ (достаточно толстому, чтобы свет не проникал до подложки) с составом $x_0 = 0,3$. При ступенчатом изменении состава от x_0 до x эллипсометрические параметры начинают изменяться и вычерчивают спиралевидные кривые, которые сворачиваются к предельной точке. Положение предельной точки определяется составом x растущего слоя. Совокупность всех предельных точек образует монотонную кривую (пунктир ASB), которая является калибровочной кривой для определения состава КРТ. Форма спиральных кривых определяется знаком разности составов подложки и растущего слоя $\delta x = x - x_0$. В случае $\delta x < 0$ (состав растущего слоя изменяется в сторону HgTe) спиральные кривые располагаются справа от точки S на участке SB . Если $\delta x > 0$ (состав растущего слоя изменяется в сторону CdTe), то спиральные кривые сворачиваются влево от стартовой точки S и их предельные точки располагаются на участке SA . Амплитуда размаха спиральных кривых в обоих случаях монотонно зависит от абсолютной величины δx .

С помощью кривых на рис. 2 легко представить поведение эллипсометрических параметров при росте потенциального барьера или ямы. В этом случае мы имеем две ступеньки в профиле состава и соответствующая траектория эллипсометрических параметров Ψ и Δ будет составлена из участков двух спиральных кривых. При этом форма кривых будет определяться составом выращиваемых слоев, а их протяженность – толщиной этих слоев.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. На рис. 3, *a* приведена зависимость эллипсометрических параметров, полученная при резком уменьшении на короткое время (~6 с) потока теллура, которое достигалось за счет частичного перекрытия молекулярного источника теллура. Экспериментальные результаты показаны символами, интервалы между измерениями составляют 1 с. Начало изменений (точка S) соответствует стационарному росту КРТ с составом x_0 , близким к 0,4. После перекрытия потока Te наблюдается быстрое изменение параметров Ψ , Δ вдоль линии SA . Согласно проведенному выше моделированию участок SA представляет собой часть спиральной кривой, соответствующей росту барьерного слоя. После восстановления потока Te в точке A наблюдается излом в траектории эллипсометрических параметров, которые продолжают изменяться, вычерчивая другую спиральную кривую, сворачивающуюся к исходной точке S .

Совпадение начальной и конечной точек процесса означает, что после восстановления потока Te состав растущего слоя КРТ возвращается к своему исходному значению x_0 . Профиль состава показан на рис. 3, *b*, а расчетная кривая, описывающая изменение эллипсометрических параметров для этого профиля, представлена сплошной линией на рис. 3, *a*. Толщина барьерного слоя определяется протяженностью участка SA и в нашем случае составляет $2,0 \pm 0,2$ нм. На рисунке пунктирными линиями показаны участки кривых, рассчитанные для составов барьерного слоя $x = 0,8, 0,9$ и $1,0$. Из сравнения этих кривых с экспериментом можно заключить, что состав барьерного слоя равен $0,9 \pm 0,05$.

Невысокая точность определения состава объясняется малой толщиной выращенного слоя. В этом случае, как известно [11], имеет место взаимная корреляция параметров оптической модели: толщины и показателя преломления слоя. Экспериментально не удастся разделить эти параметры и определить их с высокой точностью. Точность определения состава и толщины

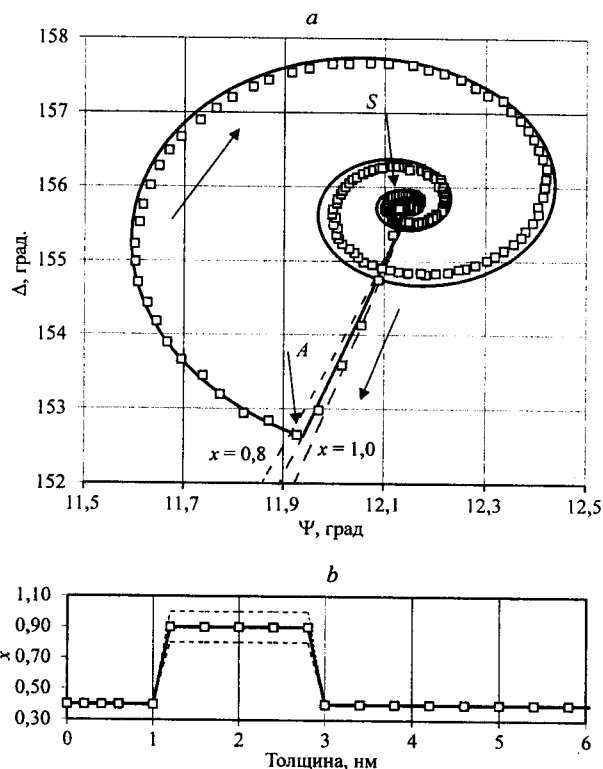


Рис. 3. Эволюция эллипсометрических параметров Ψ и Δ при росте потенциального барьера состава $x = 0,9$ на подложке КРТ с $x = 0,4$ (а) и зависимость состава растущей пленки по толщине (б)

нанослоев можно повысить, если увеличить число измерений на участке SA . Быстродействие эллипсометра позволяет увеличить частоту измерений более чем на три порядка. В данном случае мы не использовали эти возможности, чтобы не усложнять обработку результатов большими массивами экспериментальных данных. Следует также отметить, что с увеличением толщины слоя точность ее измерения и точность определения состава слоя будут повышаться.

Хорошее совпадение расчетной кривой с экспериментом, которое наблюдается после восстановления потока Te (участок спирали AS), доказывает, что растет однородный слой постоянного состава. Незначительное расхождение соответствует изменению состава всего в несколько тысячных мольных долей. Излом экспериментальной траектории в точке A свидетельствует о ступенчатом изменении состава: верхняя оценка толщины переходного слоя не превышает 0,5 нм. Более точную оценку можно получить при увеличении скорости измерений, однако в данной работе это не проводилось.

На рис. 4, а, б показаны аналогичные результаты, полученные при незначительном уменьшении потока теллура в течение ~ 14 с. Интервалы между измерениями также составляют 1 с. В этом случае следует ожидать незначительного изменения состава. Действительно, сравнение экспериментальных данных с расчетными кривыми показывает, что состав изменяется от исход-

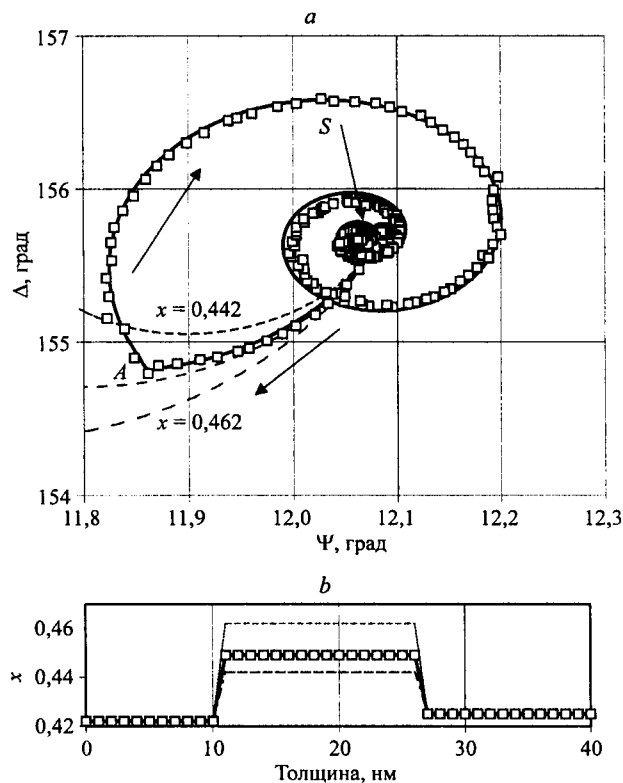


Рис. 4. Эволюция эллипсометрических параметров Ψ и Δ (a) и изменение состава (b) при росте потенциального барьера состава $x = 0,449$ на подложке КРТ с $x = 0,422$. Обозначения такие же, как на рис. 3

ного значения $x_0 = 0,422$ на величину $\delta x = 0,027$. При этом толщина слоя составляет 16,2 нм.

Точность определения состава легко оценить из приведенных на рисунке пунктирных кривых, рассчитанных для $x = 0,442, 0,452$ и $0,462$. Она оказывается не хуже $\pm 0,002$ и заметно выше той, которая получилась в предыдущем эксперименте. Точность определения толщины слоя составляет 0,1 нм, однако в данном случае она ограничена главным образом частотой измерений. Повышение точности обусловлено увеличением толщины барьерного слоя примерно в 8 раз.

Конечная точка, которая получается после сворачивания спирали, несколько отличается от исходной. Скорее всего это связано с изменением состава верхнего слоя КРТ на величину 0,003 мольных долей. Однако это несовпадение может быть вызвано и какими-то другими причинами, например температурным дрейфом. В любом случае та точность, с которой расчетная кривая совпадает с экспериментом, подтверждает, что после восстановления потока Te растет слой КРТ однородного состава.

Манипулируя плотностью потока Te , можно получать не только потенциальные барьеры, но и потенциальные ямы, если в процессе роста на короткое время увеличить поток молекул Te . На рис. 5, a показаны эллипсометрические зависимости, измеренные в процессе выращивания такой потенци-

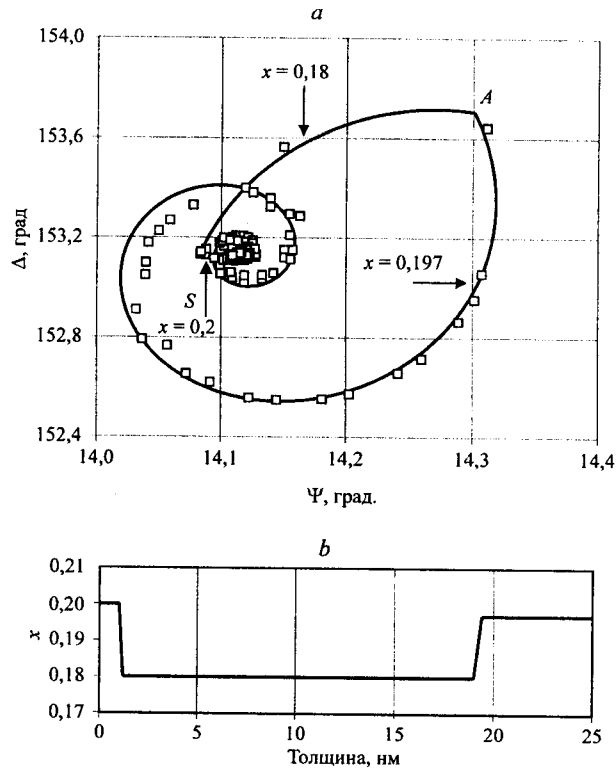


Рис. 5. Эволюция эллипсометрических параметров Ψ и Δ при росте потенциальной ямы состава $x = 0,18$ на подложке КРТ с $x = 0,2$ (а) и профиль состава растущей пленки (б)

альной ямы путем открытия заслонки Те и возвращения ее в исходное положение. Изменение состава встроенного слоя $\delta x = 0,02$, а его толщина равна 19 нм (рис. 5, б). Так же, как и в случае барьерных слоев, после релаксации потока Те растет однородный слой КРТ с составом, близким к исходному. Некоторое отличие составов в начале и в конце процесса (несовпадение начальной и конечной точек экспериментальной кривой) объясняется изменением положения заслонки теллурического источника после манипуляций с потоками.

В рассмотренных выше примерах точность определения состава и толщины встроенного слоя зависела только от его толщины, но не от скачка состава. Даже в том случае, когда скачок не превышает тысячных мольных долей, он может быть надежно зарегистрирован при условии достаточной толщины слоя. Действительно, когда переход от состава x_0 к составу $x_0 + \delta x$ происходит скачком, в эллипсометрических измерениях это обязательно сопровождается микроскопической спиральной кривой на плоскости $\Psi - \Delta$ с амплитудой размаха, пропорциональной величине δx (как это изображено на рис. 2). Именно существование спиралевидного перехода от начальной точки в плоскости эллипсометрических параметров к конечной свидетельствует о наличии оптической границы раздела, вызванной скачком состава. На рис. 6 показана такая микроскопическая спираль, соответствующая скачку состава $\delta x = 0,001$. Все изменения лежат в узком интервале углов Ψ и Δ , однако, благодаря высокой чувствительности используемой эллипсометрической

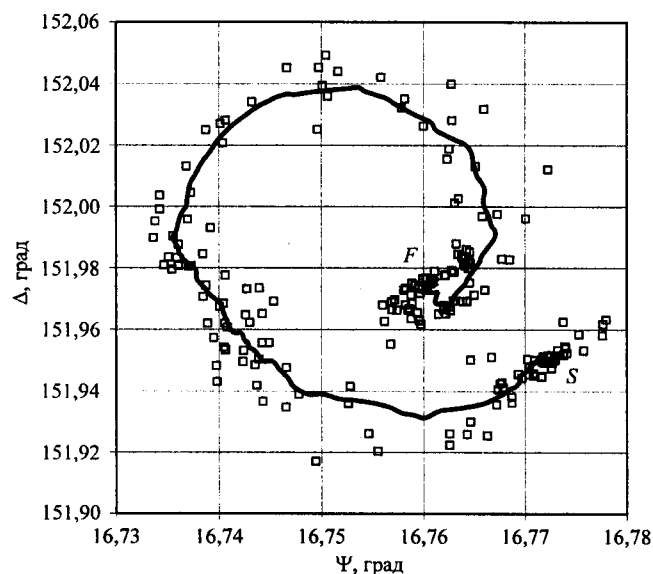


Рис. 6. Эволюция эллипсометрических параметров Ψ и Δ при резком изменении состава на величину $\delta x = 0,001$. Точка S соответствует исходному составу растущей пленки, а точка F – конечному. Символами показаны измеренные в процессе роста значения эллипсометрических параметров

схемы, можно наблюдать, что переход из точки S (начало процесса) в точку F (конец процесса) происходит не плавно, а по спирали.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность получения структур (потенциальных барьеров и ям) на основе эпитаксиальных пленок МЛЭ КРТ с эллипсометрическим контролем *in situ*.

2. Выращены потенциальные барьеры и ямы, для которых состав отличался от исходного состава пленки КРТ на величину от 0,02 до 0,5 мольных долей теллурида кадмия с толщинами от 2 до 20 нм.

3. Путем сравнения экспериментальных данных с расчетами показано, что границы раздела потенциальных барьеров и ям резкие. Размытие границ не превышает одного монослоя даже для большой величины изменения состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Demay Y., Gailliard J. P., Medina P. In situ spectroscopic ellipsometry of mercury cadmium telluride MBE layers // Journ. Cryst. Growth. 1987. 81. P. 97.
2. Demay Y., Arnoult D., Gailliard J. P., Medina P. In situ spectroscopic ellipsometry during molecular-beam epitaxy of cadmium mercury telluride MBE layers // Journ. Vac. Sci. Technol. 1987. A5. P. 3139.
3. Ржанов А. В., Свиташев К. К., Мардежев А. С., Швец В. А. Контроль параметров сверхрешеток в процессе их получения методом эллипсометрии // ДАН СССР. 1987. 297, № 3. С. 604.

4. **Hartley R. H., Folcard M. A., Carr D. et al.** Ellipsometry: a technique for real time monitoring and analysis of MBE grown CdHgTe and CdTe–HgTe superlattices // *Journ. Cryst. Growth.* 1992. **117**. P. 166.
5. **Svitashev K. K., Dvoretzky S. A., Sidorov Yu. G. et al.** The growth of high-quality MCT films by MBE using in situ ellipsometry // *Cryst. Res. Technol.* 1994. **29**. P. 931.
6. **Svitashev K. K., Shvets V. A., Mardezhov A. S. et al.** Ellipsometry as a powerful tool for the control of epitaxial semiconductor structures in-situ and ex-situ // *Mater. Sci. Eng.* 1997. **B44**. P. 164.
7. **Aseev A. L., Dvoretzky S. A., Mikhailov N. N. et al.** HgCdTe epilayers on GaAs: growth and devices // *Intern. Conf. on Solid State Crystals – Materials, Science and Applications.* Zakopane, Poland. 2002. P. 34.
8. **Zhenh X. F., Becker C. R., Zheng H. et al.** Investigation of short period 001 HgTe–Hg_{0.6}Cd_{0.4}Te superlattices by transmission electron microscopy // *Semicond. Sci. Technol.* 1994. **9**, N 12. P. 2217.
9. **Kim Y., Ourmazd A., Bode M., Feldman R. N.** Nonlinear diffusion in multilayered semiconductor systems // *Phys. Rev. Lett.* 1989. **63**. P. 636.
10. **Свидетельство на полезную модель № 16314 РФ.** Эллипсометр /Спесивцев Е. В., Рыхлицкий С. В. Оpubл. 20.12.2000, Бюл. «Полезные модели. Промышленные образцы» № 35.
11. **Аззам Р., Башара Н.** Эллипсометрия и поляризованный свет. М.: Мир, 1981.
12. **Свиташев К. К., Швец В. А., Мардежов А. С. и др.** Метод эллипсометрии в технологии синтеза соединений кадмий–ртуть–теллур // *Автометрия.* 1996. № 4. С. 100.
13. **Arwin H., Aspnes D. E.** Nondestructive analysis of Hg_{1-x}Cd_xTe ($x = 0.00, 0.20, 0.29,$ and 1.00) by spectroscopic ellipsometry. Pt. 2. Substrate, oxide and interface properties // *Journ. Vac. Sci. Technol.* 1984. **A2**. P. 1316.
14. **McLevige W. V., Arias J. M., Edwall D. D., Johnston S. L.** Ellipsometric profiling of HgCdTe heterostructures // *Journ. Vac. Sci. Technol.* 1991. **B9**, N 5. P. 2483.

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

*Поступила в редакцию
16 января 2003 г.*