

УДК 535.39

Н. Л. Дмитрук, Л. А. Забашта, О. И. Забашта

*(Киев — Сумы, Украина)***ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ
ОСТРОВКОВОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛЕНКИ
НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКА**

Методом многоугловой эллипсометрии проведено исследование реальной и легированной золотом поверхности арсенида галлия. Предложена структурная модель металлизированной поверхности GaAs, учитывающая специфику осаждения примеси и распределение ее по поверхности полупроводника. Данные эллипсометрии сравниваются с результатами микроскопического анализа по морфологии и структуре легированной поверхности. При расчетах параметров металлического покрытия использовался пакет прикладных программ ELLA, созданный для решения обратной задачи эллипсометрии с использованием метода регуляризации по Тихонову [1].

Островковые металлические пленки на поверхности полупроводников [2] интересны в нескольких аспектах: 1) микрочастицы металла диаметром $1-10^3$ нм (кластеры) характеризуются необычными физическими свойствами, зависящими от размера и отличными от свойств сплошного металла, с одной стороны, и отдельных атомов — с другой; 2) микро- и наночастицы металла влияют на электронные свойства поверхности полупроводника, а при сплошном покрытии металлом формируется контакт металл—полупроводник (с барьерными или омическими свойствами); 3) ансамбли микрочастиц, называемые островковыми пленками, обладают специфическими электродинамическими свойствами, подчас фрактального типа, и в них может возникать перколяционный переход.

Чаще всего химически чистые микрочастицы получают путем испарения и конденсации на подложке в контролируемой окружающей среде. Технологически несложным и дающим воспроизводимые результаты является также метод химического (электрохимического) осаждения из водного раствора солей металла [3]. Приповерхностные слои таких систем неоднородны по толщине и имеют довольно сложную структуру. В связи с этим актуальна задача одновременного восстановления многих параметров сложных отражающих систем из эллипсометрических исследований с привлечением различных моделей. В данной работе методом многоугловой эллипсометрии исследованы свойства реальной и легированной золотом поверхности арсенида галлия. Проведен анализ эллипсометрических данных на основе приближения эффективной среды [4] с учетом шероховатостей полупроводниковой подложки. Предложена многослойная модель, аппроксимирующая реальную поверхность однородными слоями разного химического состава. При расчете параметров модели использовался разработанный ранее алгоритм решения обратной задачи эллипсометрии на основе принципа регуляризации по Тихонову [5].

Технология приготовления образцов и методика эксперимента. Электрохимический рост островков Au на свежетравленной плоской поверхности монокристаллического GaAs осуществлялся из водного раствора $AuCl_3$ с концентрацией ионов Au^{3+} $C = (1 \div 16)10^{-5}$ г · ион/л [6]. Варьируя время экс-

позиции, можно управлять морфологией покрытия, размером кластеров Au и их концентрацией в диапазонах $d = 3 \div 50$ нм и $N = 5 \cdot 10^{10} \div 10^{12}$ см⁻² соответственно. Следует отметить особенности технологии роста: 1) скорость увеличения покрытия золотом зависит от легирования *n*-GaAs N_d , возрастая в 4—5 раз при изменении N_d от $2 \cdot 10^{14}$ до $2 \cdot 10^{17}$ см⁻³; 2) ориентация подложки и ее предварительная подготовка влияют на скорость роста; 3) увеличение экспозиции Ct при $C = \text{const}$ приводит к уменьшению концентрации островков почти на два порядка и возрастанию их среднего размера на один порядок; 4) освещение подложки светом из области фундаментального поглощения GaAs сильно способствует увеличению скорости.

Все эти особенности полностью объясняются в рамках модели электрохимического роста более электроположительных островков на электроотрицательной подложке с переносом электронов из подложки на островок, причем это сопровождается генерацией оборванных связей Ga и As, т. е. растворением арсенида галлия вокруг островка (образование рельефа типа атолла). Наличие туннельного обмена зарядом между островком и подложкой является необходимым условием роста, что накладывает жесткие требования на толщину окисного слоя на реальной поверхности GaAs, т. е. на качество ее подготовки.

Эллипсометрические измерения проводились с использованием эллипсометра ЛЭФ-3М с He—Ne-лазером ($\lambda = 632,8$ нм) по двухзонной методике в диапазоне углов падения $\varphi = 45 \div 85^\circ$. Морфология металлического покрытия изучалась с помощью электронного микроскопа.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. В результате проведенных исследований было обнаружено, что легирование золотом сильно изменяет оптические свойства поверхности полупроводника GaAs. Максимальные изменения параметров $\delta\Delta = \Delta - \bar{\Delta}$ и $\delta\Psi = \Psi - \bar{\Psi}$ ($\bar{\Delta}$ и $\bar{\Psi}$ соответствуют окисленной нелегированной реальной поверхности) для угла падения света $\varphi = 75^\circ$ и при концентрациях вводимой из раствора примеси ($C = 8 \div 16 \cdot 10^{-5}$ г · ион/л) достигают $|\delta\Delta| = 55^\circ$ и $|\delta\Psi| = 19^\circ$. Зависимости $\delta\Delta(\varphi)$ и $\delta\Psi(\varphi)$ (рис. 1, *a, b*) немонотонные и меняют знак при $\varphi = 75^\circ$.

Проведенный предварительный анализ экспериментальных данных в рамках моделей полупроводник — диэлектрическая пленка и полупроводник — однородная металлическая пленка [7] показал, что изучаемую поверхностную структуру нельзя описывать в рамках указанных простых моделей. Очевидно, что причиной такого несоответствия является оптическая неоднородность образующихся поверхностных покрытий. Об этом также свидетельствуют данные, касающиеся морфологии и структуры металлических покрытий, полученных методом электронной микроскопии с применением угловых реплик. Как уже отмечалось, металлические покрытия имеют ярко выраженную островковую структуру; поверхностная плотность, радиус и вы-

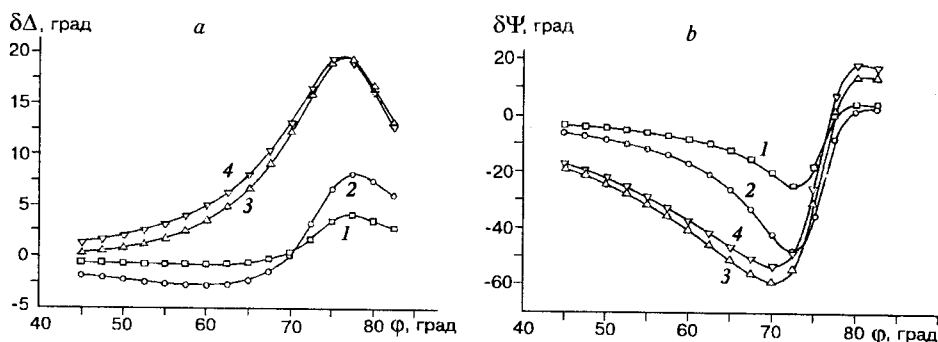


Рис. 1. Зависимости от угла падения φ :

a — величины $\delta\Delta$; *b* — величины $\delta\Psi$. Концентрация легирующей примеси в растворе (г · ион/л): $1 \cdot 10^{-5}$ (кривая 1); $4 \cdot 10^{-5}$ (2); $8 \cdot 10^{-5}$ (3); $16 \cdot 10^{-5}$ (4)

сота островков сильно изменяются с изменением условий легирования. Максимально легированная поверхность GaAs оказывается неоднородной с сильно развитым рельефом в металлическом покрытии. Следует также отметить, что эллипсометрические измерения чувствительны к изменению микрорельефа подложки, возникающему в результате легирования.

Для выделения вклада микрорельефа подложки в оптические свойства островковой структуры исследовались свойства поверхности арсенида галлия после удаления металлического покрытия химическим растворением его в растворе персульфата аммония. Предполагалось, что структура и свойства полупроводниковой подложки в процессе химического удаления покрытия не изменяются. Это подтверждают контрольные эллипсометрические измерения гладких нелегированных поверхностей арсенида галлия с естественным окислом (табл. 1).

Проведенные эллипсометрические исследования показали, что после обработки легированных образцов в растворе персульфата аммония их эллипсометрические параметры заметно изменяются и отличаются от ранее измеренных как для легированной поверхности ($C = 1 \cdot 10^{-5}$ г · ион/л), так и для реального GaAs с естественным окислом (см. табл. 1). Очевидно, что причиной такого несоответствия является изменение оптических свойств подложки в результате возникших в процессе легирования микроскопических шероховатостей.

Согласно данным электронно-микроскопических измерений, микрорельеф поверхности, создаваемый в процессе ее легирования металлическими примесями, является плавным $l \ll \lambda$ и наклон шероховатостей $tg\beta \leq 1$. Эти неравенства удовлетворяют требованиям применимости теории эквивалентной пленки [4] для описания влияния шероховатостей на результаты эллипсометрических измерений Δ , Ψ .

Для оценки параметров микрорельефа проведен анализ эллипсометрических данных для обработанной в растворителе легированной поверхности ($C = 1 \cdot 10^{-5}$ г · ион/л) GaAs (см. табл. 1) на основе приближения эффективной среды [4]. Шероховатый поверхностный слой описывался эффективной поглощающей пленкой с плоскопараллельными границами. Оптические

Таблица 1
Экспериментальные результаты эллипсометрических параметров Δ и Ψ различных типов поверхностей GaAs

Угол падения	Контрольный образец				Легированный образец ($C = 1 \cdot 10^{-5}$ г · ион/л)				Величина $\delta\Delta$	
	Реальная поверхность		Поверхность, обработанная в растворителе		Легированная поверхность		Поверхность, обработанная в растворителе		экспериментальная	теоретическая
φ	Δ	Ψ	Δ	Ψ	Δ	Ψ	Δ	Ψ	$\delta\Delta_0$	$\delta\Delta_T$
45	176,17	34,64	176,49	34,63	169,02	32,71	174,41	34,39	2,1	1,3
50	174,89	31,69	175,33	31,68	165,24	29,35	172,56	31,39	2,8	1,8
55	173,13	28,12	173,74	28,10	159,90	25,43	170,00	27,78	3,7	5,4
60	170,51	23,74	171,35	23,71	151,68	20,93	166,18	23,38	5,2	7,1
65	165,94	18,32	167,19	18,26	137,14	16,08	159,51	18,04	7,7	10,3
70	155,04	11,64	157,16	11,50	107,70	12,14	143,99	11,76	13,2	20,0
75	102,43	5,29	104,29	4,84	61,92	13,04	89,83	7,19	14,5	—
80	23,66	12,24	21,81	12,01	29,74	20,56	28,11	14,07	-6,3	—
85	7,56	27,15	6,89	27,06	—	—	9,91	28,11	-3,0	-4,9

свойства пленки характеризовались эффективной диэлектрической постоянной $\epsilon_{\text{эф}}$, определенной по эллипсометрическим измерениям решением обратной задачи эллипсометрии. Эффективная поглощающая пленка рассматривалась как трехфазная система следующего состава, характеризующаяся собственными диэлектрическими постоянными: GaAs ($\epsilon_1 = 14,47 + i2,35$), его оксид ($\epsilon_{\text{II}} = 4,12$) и воздух ($\epsilon_{\text{III}} = 1$). В предположении, что фазы распределены случайным образом в эффективной среде, а конфигурация неровностей слоев GaAs и окисла одинакова, произведен расчет относительных объемов фаз с помощью соотношения Лорентца — Лоренца [4]:

$$\frac{\epsilon_{\text{эф}} - 1}{\epsilon_{\text{эф}} + 2} = g^I \frac{\epsilon_I - 1}{\epsilon_I + 2} + g^{\text{II}} \frac{\epsilon_{\text{II}} - 1}{\epsilon_{\text{II}} + 2} + g^{\text{III}} \frac{\epsilon_{\text{III}} - 1}{\epsilon_{\text{III}} + 2},$$

причем $g^I + g^{\text{II}} + g^{\text{III}} = 1$.

В результате расчета получены следующие значения для относительных объемов фаз: $g^{(I)} = 0,49$; $g^{(II)} = 0,34$; $g^{(III)} = 0,17$.

С учетом полученной выше информации эффективная пленка рассматривалась в рамках многослойной модели, аппроксимирующей неоднородный шероховатый слой набором однородных поглощающих слоев. Число слоев и начальные значения для искомых оптических параметров выбирались исходя из анализа данной модели на основе приближения эффективной среды. Оптические константы и толщины слоев определялись путем решения соответствующей обратной задачи. На рис. 2 представлен рассчитанный для данной модели профиль оптических констант n и k для обработанной в растворе персульфата аммония ранее легированной золотом поверхности GaAs ($C = 1 \cdot 10^{-5}$ г · ион/л).

Полученные данные позволяют построить оптическую модель легированной золотом поверхности GaAs с учетом микрорельефа подложки. С этой целью изучаемая легированная поверхностная структура рассматривалась в рамках модели полупроводник — шероховатый слой — поглощающая эффективная пленка. В соответствии с полученными для поверхности с удаленным металлическим покрытием данными шероховатый слой представляет собой трехслойную поглощающую пленку, в которой компоненты воздуха заменяются компонентами золота. Для образца с концентрацией легирующей примеси в растворе $C = 1 \cdot 10^{-5}$ г · ион/л относительный объем компоненты золота фиксировался, а для остальных образцов рассчитанные для этой модели оптические константы и толщины слоев выбирались в качестве начального приближения. Эффективная пленка описывает островковую золотую пленку, образованную на шероховатой поверхности полупроводника, и представляет собой двухфазную систему, содержащую компоненты золота и воздуха.

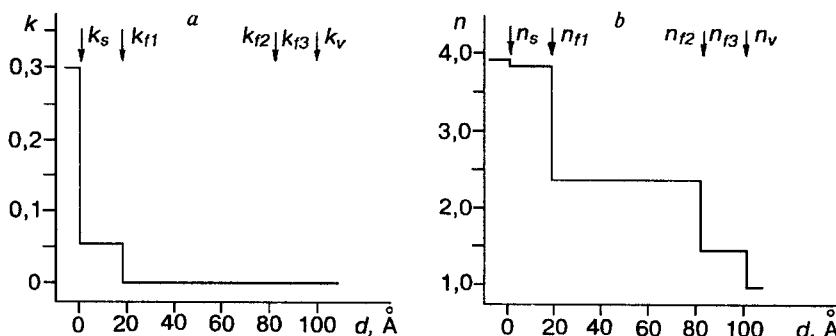


Рис. 2. Профиль: a — показателя поглощения k , b — показателя преломления n обработанной в растворе персульфата аммония легированной золотом поверхности GaAs

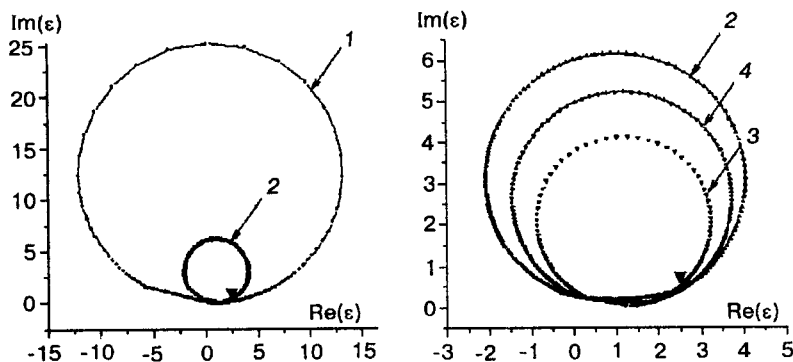


Рис. 3. Пределы допустимых значений диэлектрической постоянной $\epsilon_{\text{эф}}$ для состава с $\epsilon_I = -5,88 + i1,72$ и $\epsilon_{II} = 1$:

1 — абсолютные границы Винера для произвольного состава и микроструктуры; 2 — пределы Хашина — Штрикмана для состава $g^{(1)} = 0,21$; 3 — пределы Бергмана — Мильтона для состава $g^{(1)} = 0,21$ и двумерной изотропии; 4 — пределы Бергмана — Мильтона для состава $g^{(1)} = 0,21$ и трехмерной изотропии; \blacktriangledown — экспериментальное значение $\epsilon_{\text{эф}} = 2,55 + i0,55$

Оптические константы и толщины всех слоев модели рассчитывались по экспериментальным зависимостям $\Delta(\varphi)$ и $\Psi(\varphi)$ путем решения обратной задачи эллипсометрии для соответствующей многослойной модели.

Для оценки адекватности выбранной модели эффективной пленки изучаемой поверхностной структуре рассчитывались абсолютные пределы [4], накладываемые на допустимые значения $\epsilon'_{\text{эф}}$ и $\epsilon''_{\text{эф}}$. На рис. 3 показаны пределы допустимых значений диэлектрической постоянной $\epsilon'_{\text{эф}}$ и $\epsilon''_{\text{эф}}$ для состава с компонентами $\epsilon_I = -5,88 + i1,72$ и $\epsilon_{II} = 1$ с относительным объемом фазы золота $g^{(1)} = 0,21$ для образца с концентрацией легирующей примеси в растворе $C = 1 \cdot 10^{-5}$ г · ион/л. Экспериментальные точки находятся внутри границ Бергмана — Мильтона как для двумерной, так и для трехмерной изотропии.

Рассчитанные относительные объемы фазы золота g_{Au} для различных концентраций легирующей примеси в растворе представлены в табл. 2. Они, как правило (за исключением случая $C = 4 \cdot 10^{-5}$ г · ион/л), хорошо согласуются с данными электронно-микроскопических измерений. Эффективные слои в данной многослойной структуре имеют довольно четкую электродинамическую интерпретацию, а именно: слой 1 представляет GaAs со слабо измененными вследствие поверхностного легирования оптическими параметрами; слой 2 — это оксид арсенида галлия, почти не поглощающий на длине волны 632,8 нм, но содержащий включения GaAs или его компонент; поглощающий слой 3, по-видимому, представляет собой микросмесь оксида GaAs и золотых

Таблица 2

Результаты решения обратной задачи эллипсометрии для легированной золотом поверхности GaAs в рамках многослойной модели

$C \cdot 10^{-5}$, г · ион/л	n_{f1}	k_{f1}	d_{f1} , нм	n_{f2}	k_{f2}	d_{f2} , нм	n_{f3}	k_{f3}	d_{f3} , нм	n_{f4}	k_{f4}	d_{f4} , нм	g_{Au}
1	3,562	0,054	1,8	2,74	0,11	7,1	2,49	0,27	3,0	1,41	0,22	4,6	0,21
4	3,562	0,054	1,8	2,74	0,11	7,1	2,49	0,27	3,0	1,18	0,39	12,5	0,11
8	3,562	0,054	1,8	2,74	0,11	7,1	2,52	0,27	3,0	0,75	1,35	18,1	0,44
16	3,562	0,054	1,8	2,74	0,11	7,1	2,68	0,27	3,0	0,75	1,62	17,6	0,68

включений; слой 4 имеет оптические свойства, близкие к свойствам чистого золота в гранулированном состоянии.

В табл. 2 приведены значения оптических констант n и k легированной золотом поверхности арсенида галлия, полученные путем решения обратной задачи в рамках многослойной модели. Из таблицы видно, что с увеличением концентрации легирующей примеси оптический профиль сильно изменяется для эффективной поглощающей пленки (n_{f4} , k_{f4}), в то время как оптические константы остальных слоев изменяют свои значения достаточно слабо. Это подтверждает правильность предложенной модели как многослойной структуры для шероховатой поверхности GaAs, легированной Au.

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что эллипсометрические исследования позволяют построить структурную модель легированной поверхности, принимающую во внимание как особенности процесса легирования, так и распределение примеси по поверхности полупроводника. Применимость многослойной модели указывает на плавный характер шероховатостей легированной металлом поверхности полупроводника.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тихонов А. Н., Арсенин В. Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1986.
2. Борзяк П. Г., Кулюпин Ю. А. Электронные процессы в островковых металлических пленках. Киев: Наук. думка, 1980.
3. Примаченко В. Е., Снитко О. В. Физика легированной металлами поверхности полупроводников. Киев: Наук. думка, 1988.
4. Aspnes D. E. Optical properties of thin films // Thin Solid Films. 1982. 89. P. 249.
5. Забашта Л. А., Забашта О. И., Сторишко В. Е., Овчаренко А. П. Устойчивый метод решения обратной задачи эллипсометрии // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 1996. № 6. С. 26.
6. Дмитрук Н. Л., Маева О. И., Полудин В. И. Влияние металлической островковой структуры на поверхности полупроводника на эффект фотоэлектрической памяти // Физика и техника полупроводников. 1976. 10, № 10. С. 1925.
7. Dmitruk N. L., Zabashta L. A., Zabashta O. I., Ignatenko V. M. // Abstracts of 6th International Conference P/E-Metry-96. Warsaw, 1996. P. 41.

Поступила в редакцию 21 ноября 1996 г.