

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

А В Т О М Е Т Р И Я

№ 5

1999

УДК 621.382 : 535.51

А. В. Васев, С. И. Чикичев, В. А. Швец

(Новосибирск)

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ФУНКЦИИ И ПАРАМЕТРОВ
КРИТИЧЕСКИХ ТОЧЕК В ЗОНЕ БРИЛЛЮЭНА $In_{0,48}Ga_{0,52}P$

Методом спектральной эллипсометрии измерена эволюция комплексной псевдоэлектрической функции изорешеточной с GaAs пленки $In_{0,48}Ga_{0,52}P$ в диапазоне энергий фотона 2,6–4,7 эВ при изохронных отжигах в вакууме 10^{-8} торр в интервале температур 320–670 К. Установлено, что температура разложения такой пленки составляет примерно 670 К. Анализ изменений псевдоэлектрической функции в результате отжига показал, что с поверхности пленки, начиная с температуры 420 К, удаляется слой естественного оксида, исходная толщина которого составляет 3,5–4,0 нм. Обработка экспериментальных данных с учетом этого обстоятельства позволила впервые измерить температурную зависимость параметров критических точек E_1 и $E_1 + \Delta_1$ в зоне Бриллюэна твердого раствора $In_{0,48}Ga_{0,52}P$. Линейный температурный коэффициент указанных энергетических зазоров составил $(5,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$ и $(1,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$ эВ/К соответственно в интервале температур 290–620 К.

Изучение температурной зависимости того или иного энергетического зазора в зонном спектре полупроводника представляет интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Информация такого рода позволяет выяснить особенности электрон-фононного взаимодействия в кристалле и рассчитать фундаментальные термодинамические параметры для реакции образования электронно-дырочной пары в конкретной точке (или области) зоны Бриллюэна [1]. С другой стороны, сведения о положении пиков на частотной зависимости диэлектрической функции при разных температурах и составах твердого раствора лежат в основе методов эллипсометрического контроля за процессами роста epitаксиальных слоев [2], а также важны при исследовании других поверхностных явлений – сублимации, адсорбции, сегрегации и т. п. В последнем случае интерес представляют температуры, заметно выше комнатной, что существенно затрудняет выполнение соответствующих измерений, особенно при работе с разлагающимися полупроводниковыми соединениями. Неудивительно поэтому, что за исключением элементарных полупроводников (алмаза [3], кремния [4]) и немногих полупроводниковых соединений (GaAs [5, 6], GaP [7], InP [8], GaSb [9], CdTe [10]) информация о температурной зависимости диэлектрической функции

при $T > 300$ К в литературе отсутствует. Последнее в полной мере относится и к твердому раствору $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$, который при $x = 0,48$ образует изорешеточную композицию с GaAs. Имеющиеся сведения [11–15] ограничены комнатной температурой.

Цель настоящей работы – изучение псевдодиэлектрической функции твердого раствора $\text{In}_{0,48}\text{Ga}_{0,52}\text{P}$ в диапазоне температур 290–620 К и энергий фотона 2,6–4,7 эВ и определение температурной зависимости параметров критических точек E_1 и $E_1 + \Delta_1$ в зоне Бриллюэна данного кристалла методом спектральной эллипсометрии.

1. Методика эксперимента. Измерения проводились на образцах, представляющих собой легированные цинком слои $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ ($x \sim 0,48$) p -типа толщиной около 0,2 мкм с концентрацией свободных носителей около $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, выращенных методом жидкофазной эпитаксии на подложках из полуизолирующего GaAs с ориентацией (111)А по технологии [16]. Перед измерениями образцы промывались в кипящем толуоле в течение 10 мин. Затем они приклеивались на медный держатель с помощью галлий-индивой эвтектики, чтобы обеспечить надежный тепловой контакт, и помещались в сверхвысоковакуумную камеру. Базовое давление в камере составляло $2 \cdot 10^{-8}$ торр. Прогрев осуществлялся в течение 30 мин для каждой из температур: 323, 373, 423, 473, 523, 573, 623 и 673 К. Температура определялась с помощью термопары хромель-алюмель с точностью ± 5 К.

Для проведения исследований поверхности $\text{In}_{0,48}\text{Ga}_{0,52}\text{P}$ использовался метод спектральной эллипсометрии. Спектры эллипсометрических параметров $\Psi = \Psi(\lambda)$ и $\Delta = \Delta(\lambda)$ измерялись на установке, собранной по балансной схеме [17]. Источником излучения служила ксеноновая лампа ДКСШ-120, сканирование по спектру осуществлялось монохроматором МСД-1 в диапазоне $\lambda = 260$ –480 нм с шагом 2 нм. Для управления работой и накопления экспериментальных данных установка была оснащена персональным компьютером. Точность измерений составляла $\delta\Psi = 0,01^\circ$, $\delta\Delta = 0,05^\circ$, а энергетическое разрешение $\delta E = 0,01$ эВ. Угол падения света на образец ϕ был равен $70,6 \pm 0,1^\circ$.

2. Результаты и обсуждение. На рис. 1, *a* представлена эволюция псевдодиэлектрической (т. е. рассчитанной по модели полубесконечной среды) функции $\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2$ твердого раствора $\text{In}_{0,48}\text{Ga}_{0,52}\text{P}$ с повышением температуры отжига в условиях сверхвысокого вакуума. Спектры были измерены при комнатной температуре после каждого прогрева. На рис. 1, *b* представлены аналогичные зависимости, но полученные из измерений непосредственно при температурах отжига.

Спектры, измеренные при комнатной температуре, с увеличением температуры отжига претерпевают необратимые изменения, которые заключаются в сдвиге энергетического положения максимумов псевдодиэлектрической функции в коротковолновую область, уменьшении интенсивности максимума в длинноволновой части спектра ϵ_2 , а также в росте интенсивности максимума в коротковолновой части этого спектра. Наблюдаемая эволюция обусловлена изменением оптических свойств поверхности при прогреве, которые могут быть связаны с тремя основными причинами: уменьшением толщины оксидного покрытия, изменением его состава, а также развитием на поверхности рельефа. Для того чтобы ответить на вопрос о том, какие из этих причин являются доминирующими, и получить качественную картину

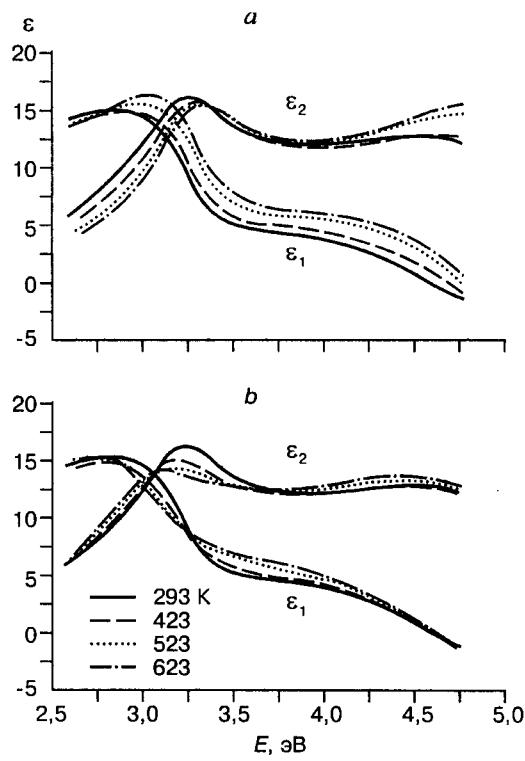


Рис. 1. Эволюция спектров псевдодиэлектрической функции с температурой отжига T , измеренных: *a* – при комнатной температуре, *b* – непосредственно при температуре прогрева

происходящих при прогреве изменений, применялся метод численного моделирования.

Для полного описания оптических свойств образца в рамках однослоиной модели [20] (рис. 2, *a*) необходимо знать толщину оксидного слоя d и его показатель преломления $N_{ox} = n_{ox} - ik_{ox}$. Моделирование оптических постоянных естественного оксида на полупроводниковом твердом растворе $In_{0.48}Ga_{0.52}P$ проводилось методом эффективной среды по модели Бругемана [18]. Оксид на поверхности $In_{0.48}Ga_{0.52}P$ моделировался как смесь природ-

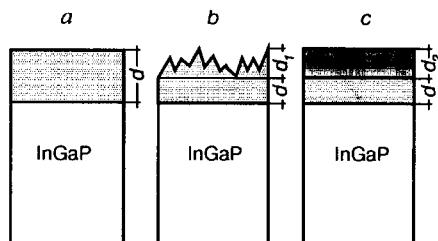


Рис. 2. Модели, описывающие оптические системы: *a* – $InGaP$ со слоем оксида толщиной d ; *b* – $InGaP$ со слоем шероховатого оксида, d_1 – толщина эффективного слоя, моделирующего рельеф; *c* – $InGaP$ с оксидными слоями разного состава

ных оксидов InP и GaP, а эффективная диэлектрическая функция ϵ_{eff} смеси может быть получена из системы уравнений:

$$\sum_i f_i [(\epsilon_i - \epsilon_{\text{eff}})/(\epsilon_i + 2\epsilon_{\text{eff}})] = 0, \quad (1)$$

$$\sum_i f_i = 1, \quad (2)$$

где f_i и ϵ_i – концентрация и диэлектрическая функция i -го компонента в смеси соответственно. В расчетах использовались диэлектрические функции оксидов InP и GaP из работы [19], а значение их концентраций было принято равным 0,48 и 0,52 соответственно согласно концентрации индия и галлия в $\text{In}_{0,48}\text{Ga}_{0,52}\text{P}$ [12].

При наличии на поверхности рельефа (рис. 2, *b*) система может быть описана двухслойной моделью [20], где верхний слой, характеризующий шероховатость, представляется в виде некой эффективной пленки с идеально резкими границами раздела. Диэлектрическая функция данной пленки находится из системы уравнений (1) и (2) [20], причем $\epsilon_1 = N_{ox}^2$, $\epsilon_2 = 1$ (вакуум), а f_1 соответствует коэффициенту заполнения q в верхнем слое.

Уменьшение толщины оксидного покрытия эквивалентно уменьшению величины d в модели рис. 2, *a*, расчет по которой дает представленные на рис. 3, *a* результаты. Из рисунка видно, что при увеличении толщины окисла d от 0 до 4 нм наблюдается сдвиг энергетического положения максимумов псевдодиэлектрической функции в длинноволновую область, интенсивность максимума длинноволновой части спектра ϵ_2 остается практически неизменной. Также наблюдается уменьшение интенсивности максимума коротковолновой части спектра.

Изменение состава оксидного покрытия может быть промоделировано изменением f_1 в формулах (1) и (2) в диапазоне от 0 до 1. Такие расчеты по двухслойной модели (рис. 2, *c*) показывают, что изменение псевдодиэлектрической функции в результате роста f_1 от 0 до 1 незначительно (не превышает 1–2 %). Развитие на поверхности рельефа эквивалентно росту величины d_1 при постоянных $D = d + d_1$ и q в модели рис. 2, *b*, расчет по которой дает

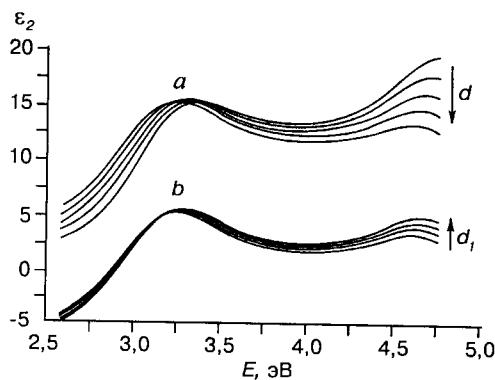


Рис. 3. Эволюция псевдодиэлектрической функции твердого раствора $\text{In}_{0,48}\text{Ga}_{0,52}\text{P}$: *a* – при изменении толщины оксидной пленки d от 0 до 4 нм с шагом 1 нм; *b* – за счет развития рельефа на поверхности. Величина d_1 растет от 0 до 3 нм с шагом 1 нм при неизменных $q = 0,5$ и $D = d + d_1 = 4$ нм. Кривые *b* смещены вниз на 10 единиц

представленные на рис. 3, *b* результаты. Из этих результатов следует, что развитие рельефа на поверхности за счет увеличения вертикального размера шероховатости d_1 от 0 до 3 нм приводит к сдвигу энергетического положения максимумов псевдодиэлектрической функции в коротковолновую область, к росту интенсивностей максимумов как в длинноволновой, так и в коротковолновой части спектра ϵ_2 .

Таким образом, наблюдаемые при прогревах изменения в спектрах ϵ_2 (уменьшение интенсивности длинноволновой и рост интенсивности коротковолновой частей спектра и сдвиг максимумов в коротковолновую область, см. рис. 1, *a*) свидетельствуют об уменьшении толщины оксидного слоя, а также выглаживании поверхности и/или удалении загрязняющих покрытий. Все эти процессы можно интерпретировать как последовательное удаление некоторого эффективного поверхностного слоя после каждого цикла прогрева–охлаждения. При этом спектры ϵ_1 и ϵ_2 , измеренные после максимальной температуры прогрева 623 К, соответствуют поверхности с наименьшей толщиной поверхностного слоя d_{\min} , который будет оказывать минимальное влияние на вид определяемых диэлектрических функций твердого раствора. Для того чтобы можно было сравнивать спектры, измеренные при различных температурах, проведена их корректировка. Она заключалась в процедуре численного «удаления» эффективного слоя определенной толщины для каждого измеренного спектра таким образом, чтобы все скорректированные спектры соответствовали минимальной толщине покрытия d_{\min} . Толщина эффективного слоя, подлежащего численному «удалению», определялась из спектров, измеренных при комнатной температуре.

Отметим, что попытка полностью избавиться от поверхностного покрытия и получить атомарно-чистую поверхность $In_{0,48}Ga_{0,52}P$ прогревом при температурах ~ 670 К привела к разложению материала, которое сопровождалось интенсивным развитием рельефа на поверхности, видимого невооруженным глазом. Скачкообразный характер разложения может свидетельствовать о том, что максимальная температура конгруэнтной сублимации $In_{0,48}Ga_{0,52}P$ лежит ниже 670 К, а причиной ее более высоких пороговых значений является наличие оксида, препятствующего преждевременному разложению поверхности.

Представленные на рис. 4 спектры характеризуются тем, что изменение их вида с повышением температуры отжига зависит только от температуры. Поэтому, анализируя эти кривые, можно получить информацию о температурной зависимости параметров критических точек в зоне Бриллюэна.

При моделировании оптических свойств $In_{0,48}Ga_{0,52}P$ использовалась известная [12, 21, 22] осцилляторная модель, согласно которой диэлектрическая функция кристалла может быть представлена в виде суперпозиции N осцилляторов Лорентца:

$$\epsilon = 1 + \sum_j^N A_j [1/(E + E_j + i\Gamma_j) - 1/(E - E_j + i\Gamma_j)], \quad (3)$$

где A_j – амплитуда; E_j – энергия; Γ_j – показатель затухания j -го осциллятора. Для подгонки использовалась модель пяти ($N=5$) осцилляторов. Энергии E_j четырех пиков соответствуют энергиям межзонных переходов E_1 , $E_1 + \Delta_1$, E'_0 и E_2 , пятый пик описывает фон (рис. 5). Полученные температурные зависимости E и Γ приведены на рис. 6, *a, b*.

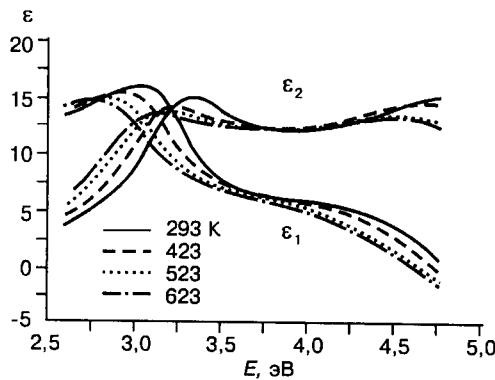


Рис. 4. Эволюция спектров псевдодиэлектрической функции с температурой отжига T , измеренных непосредственно при температурах прогрева. Спектры рассчитаны по модели минимального оксидного покрытия

Согласно модели Эйнштейна [7, 8, 23], в кристаллах (в которых все фононы имеют энергию Ω) с температурой Эйнштейна $\Theta = \Omega/k_B$ электрон-фононный вклад в температурное изменение ширины запрещенной зоны может быть записан как

$$E(T) = E_B - a_B(2N_\Omega + 1) = E_B - a_B \left[1 + \frac{2}{\exp(\Theta/T) - 1} \right], \quad (4)$$

где E – рассматриваемая ширина запрещенной зоны как функция температуры T ; E_B – энергия образования электрон-дырочной пары без учета электрон-фононного взаимодействия; a_B – энергия электрон-фононного взаимодействия; N_Ω – коэффициент заполнения Бозе – Эйнштейна.

Для температур выше, чем температура Эйнштейна, формула (4) превращается в аппроксимационное линейное выражение

$$E(T) = E_C - \lambda T, \quad (5)$$

где $E_C = E_B - a_B$ и $\lambda = 2a_B/\Theta$.

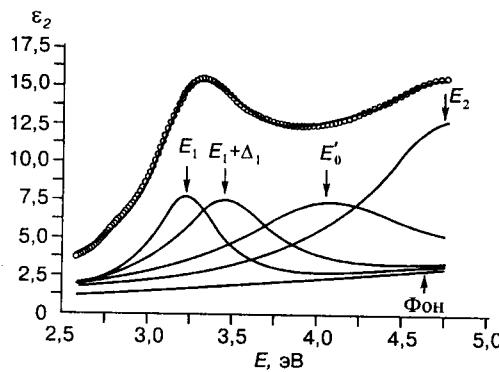


Рис. 5. Моделирование диэлектрической функции осцилляторным методом

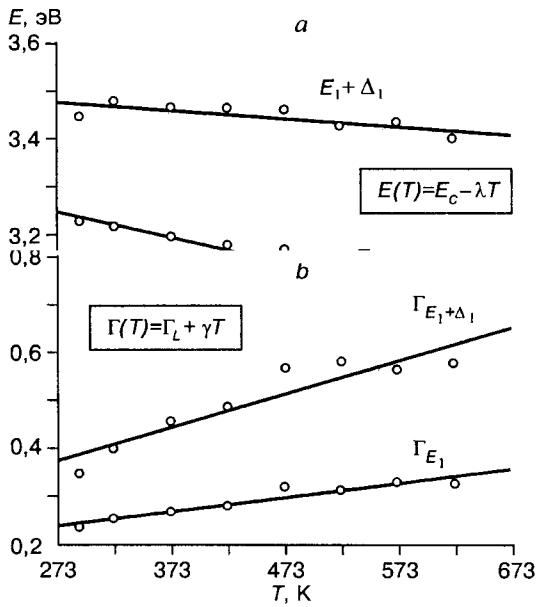


Рис. 6. Температурные зависимости: а – энергетических положений, б – уширения пиков E_1 и $E_1 + \Delta_1$

В рамках модели Эйнштейна показатель затухания Γ как функция температуры может быть представлен равенством

$$\Gamma(T) = \Gamma_0(2N_\Omega + 1) + \Gamma_1, \quad (6)$$

где первое слагаемое описывает электрон-фононное взаимодействие, а второе – не зависящее от температуры уширение (обусловленное, например, влиянием поверхности). Для температур выше Θ равенство (6) может быть записано в линейном виде:

$$\Gamma(T) = \Gamma_L + \gamma T. \quad (7)$$

Таблица 1

Параметры критических точек E_1 и $E_1 + \Delta_1$
в зоне Бриллюэна твердого раствора $In_{0,48}Ga_{0,52}P$

Параметры	E_C , эВ	$\lambda, 10^{-4}$ эВ/К	Γ_L , эВ	$\gamma, 10^{-4}$ эВ/К
E_1	$3,39 \pm 0,01$	$5,3 \pm 0,5$	$0,151 \pm 0,007$	$3,2 \pm 0,3$
$E_1 + \Delta_1$	$3,52 \pm 0,01$	$1,6 \pm 0,5$	$0,18 \pm 0,02$	$7,2 \pm 1,1$

Т а б л и ц а 2

Энергетическое положение критических точек E_1 и $E_1 + \Delta_1$ в зоне Бриллюэна
твердого раствора $\text{In}_{0,48}\text{Ga}_{0,52}\text{P}$ при $T = 300\text{ K}$

Параметры	Данные авторов	Литературные данные			
		[11]	[12]	[14]	[15]
$E_1, \text{эВ}$	3,25	3,259	3,283	3,219	3,245
$E_1 + \Delta_1, \text{эВ}$	3,48	3,460	3,458	3,444	3,427

Результаты аппроксимации данных рис. 6, *a*, *b*, согласно формулам (5) и (7), представлены в табл. 1.

Так как результаты получены при обработке спектров, которые не являются диэлектрическими функциями атомарно-чистой поверхности твердого раствора $\text{In}_{0,48}\text{Ga}_{0,52}\text{P}$, то присутствующий на полупроводнике поверхностный слой будет вносить некоторую систематическую ошибку при определении величин E и Γ , но его наличие практически не сказывается на величине температурных коэффициентов λ и γ . Моделирование поверхностного покрытия оксидным слоем дает наилучшее совпадение расчетного спектра с экспериментальными данными при $d_{\min} \sim 1,8\text{ нм}$. Значения E при комнатной температуре, рассчитанные по данным табл. 1 с учетом поправок на оксидный слой, хорошо согласуются с имеющимися литературными данными (табл. 2).

Линейный коэффициент λ для температурной зависимости пика E_1 в твердом растворе $\text{In}_{0,48}\text{Ga}_{0,52}\text{P}$ ($(5,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$ эВ/К) меньше, чем аналогичные коэффициенты для бинарных компонентов InP ($(6,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ эВ/К) [8] и GaP ($(5,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ эВ/К) [7]. Это указывает на нелинейную зависимость λ от состава. Отметим также, что значение линейного коэффициента λ для температурной зависимости пика $E_1 + \Delta_1$ в твердом растворе $\text{In}_{0,48}\text{Ga}_{0,52}\text{P}$ имеет весьма малую величину ($1,6 \cdot 10^{-4}$ эВ/К), что может быть связано с увеличением спин-орбитального расщепления валентной зоны с ростом температуры.

Таким образом, измерены спектры диэлектрических функций ϵ_1 и ϵ_2 пленок $\text{In}_{0,48}\text{Ga}_{0,52}\text{P}$ и определены параметры их критических точек. Найдены линейные коэффициенты для температурной зависимости энергий E_1 и $E_1 + \Delta_1$ и соответствующих показателей затухания.

Авторы выражают благодарность Ю. Б. Болховитянову за предоставленные образцы и А. С. Мардежову за интерес к работе и полезные замечания.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 97-02-18491) и Федеральной целевой программы «Интеграция» (проект № 274).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Thurmond C. D. The standard thermodynamic functions for the formations of electrons and holes in Ge, Si, GaAs and GaP // J. Electrochem. Soc. 1975. **122**, N 8. P. 1133.
- Свиташев К. К., Швец В. А., Мардежов А. С. и др. Метод эллипсометрии в технологии синтеза соединений кадмий–рутуть–теллур // Автометрия. 1996. № 4. С. 100.

3. Logothetidis S., Petalas J., Polatoglou H. M., Fuchs D. Origin and temperature dependence of the first direct gap of diamond // Phys. Rev. B. 1992. **46**, N 8. P. 4483.
4. Lautenschlager P., Garriga M., Vina L., Cardona M. Temperature dependence of the dielectric function and interband critical points in silicon // Phys. Rev. B. 1987. **36**, N 9. P. 4821.
5. Yao H., Snyder P. G. In situ ellipsometric studies of optical and surface properties of GaAs(100) at elevated temperatures // Thin Solid Films. 1991. **206**, N 1–2. P. 283.
6. Maracas G. N., Kuo C. H., Anand S., Droopad R. Temperature-dependent pseudodielectric functions of GaAs determined by spectroscopic ellipsometry // J. Appl. Phys. 1995. **77**, N 4. P. 1701.
7. Zollner S., Garriga M., Kircher J. et al. Temperature dependence of the dielectric function and the interband critical-point parameters of GaP // Phys. Rev. B. 1993. **48**, N 11. P. 7915.
8. Lautenschlager P., Garriga M., Cardona M. Temperature dependence of the interband critical-point parameters of InP // Phys. Rev. B. 1987. **36**, N 9. P. 4813.
9. Zollner S., Garriga M., Humlcek J. et al. Temperature dependence of the dielectric function and the interband critical-point parameters of GaSb // Phys. Rev. B. 1991. **43**, N 5. P. 4349.
10. Svitashov 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.
11. Alibert C., Bordure G., Laugier A., Chevallier J. Electroreflectance and band structure of $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ alloys // Phys. Rev. B. 1972. **6**, N 4. P. 1301.
12. Watanabe K., Kobayashi K., Wong C. C. et al. Characterization of $\text{In}_{0.48}\text{Ga}_{0.52}\text{P}$ -based thin-layer structures using spectroscopic ellipsometry // Thin Solid Films. 1995. **270**. P. 97.
13. Lee H., Kleyn M. V., Fu L. P. et al. Observation of quasidirect transitions in $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ / graded GaP ($0.58 \leq x \leq 0.75$) alloys near the $\Gamma - X_1$ crossover // Phys. Rev. B. 1995. **51**, N 7. P. 4186.
14. Lee H., Biswas D., Klein M. V. et al. Study of strain and disorder of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}/(\text{GaAs}$, graded GaP) ($0.25 \leq x \leq 0.8$) using spectroscopic ellipsometry and Raman spectroscopy // J. Appl. Phys. 1994. **75**, N 10. P. 5040.
15. Lee H., Klein M. V., Aspnes D. E. et al. Optical study of $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}/\text{GaAs}$ semiconductor alloys by spectroscopic ellipsometry // J. Appl. Phys. 1993. **73**, N 1. P. 400.
16. Bolkhovityanov Yu. B., Gilinsky A. M., Nomerotsky N. V. et al. Liquid phase epitaxial growth of elastically strained $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ and $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ solid solutions on GaAs substrates // J. Crystal Growth. 1995. **149**. P. 17.
17. А. с. 4235335 СССР. Спектроэллипсометр / С. В. Рыхлицкий, В. К. Соколов, В. Н. Федоринин. Опубл. 28.07.89, Бюл. № 27.
18. Aspnes D. E. Optical properties of thin films // Thin Solid Films. 1982. **89**. P. 249.
19. Zollner S. Model dielectric functions for native oxides on compound semiconductors // Appl. Phys. Lett. 1993. **63**, N 18. P. 2523.
20. Аззам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. М.: Мир, 1981.
21. Erman M., Theeten J. B., Chambon P. et al. Optical properties and damage analysis of GaAs single crystals partly amorphized by ion implantation // J. Appl. Phys. 1984. **56**, N 10. P. 2664.
22. Jr. Terry F. L. A modified harmonic oscillator approximation scheme for the dielectric constants of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ // J. Appl. Phys. 1991. **70**. P. 409.
23. Passler R. Comparison of different analytical description of the temperature dependence of the indirect energy gap in silicon // Solid-State Electronics. 1996. **39**, N 9. P. 1311.

Поступила в редакцию 25 июня 1999 г.