ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 8, № 2 (2007) С. 296-300

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 8, № 2 (2007) P. 296-300

ISSN 1729-4428

М.В. Вуйчик[1], А.З. Євменова[1], В.А. Одарич[2], Ф.Ф. Сизов[1]

Елісометричні дослідження плівок CdTe на CdHgTe

[1] Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 41, м. Київ, Україна, 03028; тел.: 8(044)5258472; e-mail: evmenova_a@ukr.net
[2] Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, пр. Глушкова, 2, корпус 1, м. Київ, Україна, 03022, e-mail: wladodarych@narod.ru

З допомогою спеціально розробленого методу за виміряними значеннями еліпсометричних параметрів знайдено показник заломлення, показник поглинання і товщину плівок телуриду кадмію, нанесених на підкладку із монокристалічного CdHgTe епітаксійним методом „гарячої стінки”. Еліпсометричні виміри виконано на кількох довжинах хвиль видимого діапазону спектру. Метод заснований на вимірюванні двох еліпсометричних параметрів світлового пучка, відбитого від кількох ділянок однієї плівки з різною її товщиною на цих ділянках або від кількох плівок різної (невідомої) товщини, але виготовлених із одного матеріалу. Виявлено, що показник заломлення плівок (в середньому 2,6) дещо більший за показник заломлення плівок, одержаних за аналогічних умов на підкладках із монокристалічного кремнію, але все ще менший на 7% показника заломлення монокристалічного телуриду кадмію. Досліджено розподіл товщини та показника заломлення по площі зразка. Припущено, що заниження показника заломлення обумовлено морфологією поверхні плівок.

Ключові слова: еліпсометрія, пасиваційні плівки CdTe, методи обрахунку параметрів плівок.

Стаття поступила до редакції 20.01.2007; прийнята до друку15.03.2007.

Вступ

Тонкоплівкові пристрої на основі телуриду кадмію використовуються як електролюмінісцентні випромінювачі або для пасивації поверхні твердотільних приймачів сонячного випроміненя у близькій інфрачервоній частині спектра. Захисна здатність плівок суттєво залежить як від структури плівок, так і від їх товщини.

Актуальними задачами плівкових технологій є знання оптичних сталих плівки та її товщини, рівномірність розподілу товщини плівки по площі, радіаційна та хімічна стійкість плівкових структур.

Наявні приклади застосування телуриду кадмію свідчать про значну залежність електричних та оптичних властивостей плівок цього матеріалу, структури поверхні, від способу та технологічних деталей режимів їх нанесення [1-8]. Виявлено [2-7], що значення показника заломлення плівок нижче показника заломлення монокристалічного матеріалу. Зокрема, нами [5-7] встановлено, що показник заломлення плівок телуриду кадмію, нанесених на підкладку із монокристалічного кремнію, відчутно менший від показника заломлення телуриду кадмію у монокристалічному стані.

Отже, на даному етапі є актуальними пошуки таких технологічних умов нанесення плівок, які б дозволяли одержувати плівки з досконалою структурою, однорідною по всій робочій поверхні плівки. Для виконання такої задачі необхідно мати зручні, надійні і високоточні безконтактні методи контролю.

В тих випадках, коли підкладка є непрозорою, для визначення оптичних сталих та товщини плівок телуриду кадмію застосовуються [3-8] відбивальні методи, зокрема відбивальна еліпсометрія, заснована на аналізі поляризаційних характеристик світлової хвилі, відбитої від тестованого зразка. Апарат еліпсометрії в ряді випадків дозволяє визначити оптичні сталі та товщину плівки. Разом з тим, застосування методів обчислювальної математики обробки результатів вимірів до еліпсометричної функції, яка є нелінійною і трансцендентною відносно визначуваних параметрів відбивної системи, не завжди є успішним через розбіжність застосовуваних ітераційних процедур або через появу неоднозначних і хибних розв’язків. Тому в еліпсометрії актуальним є пошуки зручних алгоритмів знаходження параметрів систем із результатів експерименту.

Метою даної роботи було розробити метод визначення оптичних сталих та товщини напівпровідникових плівок і визначити з допомогою цього методу параметри та їх однорідність по площі плівок телуриду кадмію, нанесених на поверхню підкладки із змішаних монокристалів CdHgTe, які

мають сталу ґратки, близьку до сталої ґратки телуриду кадмію.

I. Об'єкти дослідження та деталі експерименту

Плівки CdTe наносилися на поверхню монокристалічного сплаву CdHgTe епітаксійним вакуумним методом "гарячої стінки". Перед завантаженням в установку пластина піддана хімічній обробці в кислоті HF та промита в ацетоні для видалення окису та забруднень. Формування плівок CdTe проведено у високому вакуумі ~ 10^{-7} мм. рт. ст. Для досягнення умов росту тонких плівок, максимально наближених до рівноважних, в означеному методі напилення проходить у квазізамкнутому просторі, утвореному джерелом, стінкою та підкладкою, підтримуваними за різних температур. Значення температурних параметрів, що визначали умови росту тонких плівок телуриду кадмію такі: температура джерела $T_{дж} = 380°C$, температура стінки $T_{ст} = 400°C$, температура підкладки $T_{підкл} = 50 – 80°C$. Номінальні товщини епітаксійних шарів CdTe одержано неперервним зростанням тонкого шару протягом всього часу напилення, який становив неперервний інтервал тривалістю 8 хвилин. Всього було виготовлено і досліджено п'ять зразків.

Деякі властивості плівок даного типу, одержаних за таких же умов і на тій же установці, описано в [9, 10]. Зокрема рентгеноструктурними дослідженнями встановлено, що плівки CdTe на CdHgTe мають високоякісну монокристалічну структуру з (111) орієнтацією, дані атомної силової мікроскопії свідчать про плоску поверхню із шорсткістю 15÷100 нм на базовій довжині 50 мкм.

Еліпсометричні виміри виконано на довжині хвилі 632,8 нм за допомогою лазерного компенсаційного нуль-еліпсометра ЛЕФ-3М-1 на фіксованому куті падіння $\varphi = 60$ або 65°.

Еліпсометричні виміри виконували послідовно на ділянках кожного із досліджених зразків з різним інтерференційним забарвленням (до семи ділянок), тобто з різною товщиною плівки в місці зондування.

За двома значеннями еліпсометричних параметрів можна визначити два невідомих параметри досліджуваної плівки, однак в нашому випадку визначенню підлягає більша кількість невідомих – показник заломлення n_2 і показник поглинання κ_2, а також товщина плівки на кожній дослідженій ділянці, оптичні сталі підкладки n_3 і κ_3 ми одержали із спеціально проведених еліпсометричних досліджень підкладки, вільної від плівки.

Для визначення параметрів відбивальної системи із еліпсометричних вимірів використовують різноманітні обчислювальні процедури, засновані на використанні еліпсометричної функції, заданої основним рівнянням еліпсометрії. Загальний огляд численних робіт можна знайти, наприклад, в [11, 12].

Раніше [13] нами створений пакет обрахунку еліпсометричних даних, заснований на ітераційному методі Ньютона розв'язання системи двох рівнянь. В основу пакета закладена еліпсометрична функція двошарової відбивальної системи, кожна із програм пакета дозволяє за двома значеннями еліпсометричних параметрів, виміряними на фіксованому куті падіння, знайти два невідомі параметри системи, якщо всі інші параметри відомі. Наявність такого пакету створює можливість для побудови методів знаходження більше, ніж двох параметрів системи.

Метод може бути реалізованим для обрахунку еліпсометричних даних, одержаних на кількох ділянках однієї і тієї ж плівки з різною невідомою товщиною, або на кількох плівках різної невідомої товщини, нанесених на одну і ту ж підкладку з відомими значеннями оптичних сталих – показника заломлення n_3 і показника поглинання κ_3.

Метод включає обчислювальну і графічну процедури і полягає в тому, що за виміряною парою еліпсометричних параметрів з допомогою однієї із програм пакету [13] знаходять оптичні сталі плівки n_2 і κ_2 при кількох значеннях товщини, обраних довільно в околі очікуваних. Потім одержані пари значень оптичних сталих наносять на діаграму, де по вертикальній осі відкладають, наприклад, показник заломлення n_2, а по горизонтальній – показник поглинання κ_2. В результаті одержують для кожної ділянки певну криву, яка об'єднує одержані точки і вздовж якої змінюється товщина плівки. Таких кривих, назвемо їх товщинними кривими, виявиться стільки, скільки ділянок було досліджено. Якщо оптичні сталі плівки є однаковими на всіх ділянках, то одержані криві повинні перетнутися в одній точці, якій буде відповідати пара значень оптичних сталих, спільна для всіх кривих. Положення точки перетину на кожній із кривих дасть товщину плівки на відповідних ділянках.

За рахунок похибки експерименту товщинні криві зміщені і не перетинаються в одній точці на діаграмі визначуваних величин, а сходяться в більш або менш локальній області, у відповідності із допущеною похибкою.

Модельні розрахунки показали, що похибка вимірювання еліпсометричних параметрів фотометричним методом може внести похибку порядку 0,05 в значення показника заломлення та похибку не більше 5 нм в значення товщини плівки.

Модельні обчислення також показали, що для певної пари еліпсометричних параметрів в деяких випадках може існувати кілька можливих розв'язків відносно оптичних сталих плівки. Хибні розв'язки відрізняються від справжніх тим, що відповідні криві товщинних залежностей оптичних сталих не мають спільної точки перетину. Звідси випливає, що експериментальні виміри слід проводити на якомога більшій кількості різнотовщинних ділянок однієї плівки.

II. Результати вимірів

Всього було досліджено чотири зразки. На одному із зразків перед нанесенням плівки телуриду кадмію проведено еліпсометричні виміри на підкладці – монокристалічному $Cd_xHg_{1-x}Te$ зі складом $x = 0{,}2$ і визначено за виміряними еліпсометричними параметрами оптичні сталі підкладки. Для контролю однорідності властивостей підкладки по площі зразка виміри еліпсометричних параметрів здійснювали, аналізуючи світло, відбите від різних ділянок площі. Різниця значень оптичних сталих на різних ділянках площі зразка не перевищує 1%, що є близьким до похибки експерименту.

Одержані значення оптичних сталих в подальшому було використано в автоматизованій програмі знаходження параметрів плівок, нанесених на цю підкладку.

Виміри відзначалися тим, що на поверхні зразків було виділено значну кількість (до 7) ділянок з різним інтерференційним забарвленням, а значить різною товщиною нанесених плівок.

При обрахунку еліпсометричних даних було визначено параметри плівок на кожному зразку окремо за допомогою описаного вище методу товщинних кривих. На рис. 1 подаємо як приклад товщинні криві для одного із зразків, які ілюструють знаходження параметрів плівок.

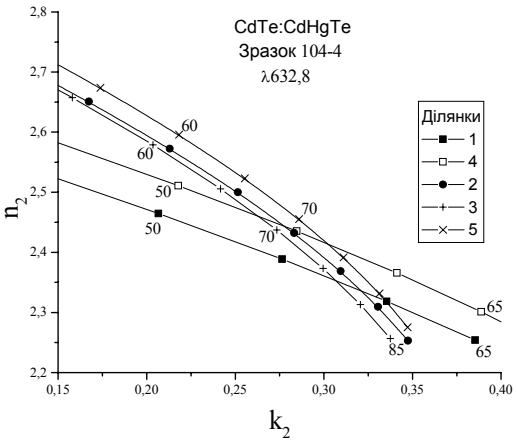

Рис. 1. Знаходження показника заломлення n_2 і показника поглинання κ_2 методом товщинних кривих.

Видно, що найбільша кількість перетинів кривих спостерігається у певній області. Оптичні сталі і товщину було знайдено як середньоарифметичне тих значень, які зчитуються з діаграми за точками перетину одна з одною всіх товщинних кривих даного зразка. Визначено також середню дисперсію параметрів, коли це було можливо (при достатній кількості точок перетину). Результати обчислень наведено в табл. 1.

Одержані значення дисперсії оптичних сталих 0,01÷0,05 і товщини 1÷4 нм близькі до тих, які обумовлені похибкою вимірювання еліпсометричних параметрів.

Разом з тим, було виявлено, що значення оптичних сталих плівки на різних зразках відрізняються одне від одного на величину, що перевищує похибку експерименту. Зокрема, показник заломлення плівки на трьох зразках – 100-2, 81-3, 81-5 майже однаковий і лежить у межах 2,6, в той час як показник заломлення плівки на зразку 104-4 суттєво менший – 2,14.

На рис. 2 подано розподіл експериментальних даних для різних ділянок всіх досліджених зразків і теоретичні криві, які цей розподіл описують. Криві обчислено за знайденими значеннями параметрів плівок, наведеними в табл. 1. Видно, що теоретичні криві проходять достатньо близько через експериментальні точки.

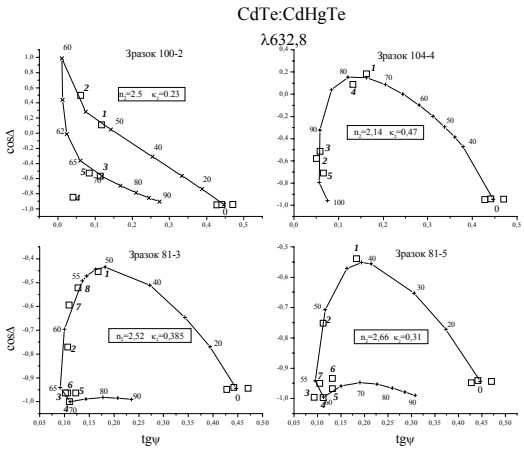

Рис. 2. Порівняння експериментальних значень еліпсометричних параметрів Δ і ψ (квадратики) із теоретичними обчисленнями (суцільна крива). Числа біля хрестиків на теоретичних кривих показують товщину плівки в нм.

III. Обговорення результатів

Розглянутий метод визначення параметрів поглинаючих плівок виявився придатним до плівок телуриду кадмію на поверхні змішаних кристалів кадмій-ртуть-телуриду. В усіх випадках вдалося знайти ці параметри за товщинними кривими, одержаними із вимірів на різних ділянках поверхні зразка. Це означає, що плівка, одержана методом гарячої стінки, за даних умов нанесення є достатньо однорідною –оптичні сталі є в певних межах однаковими по поверхні зразка.

Разом з тим товщина плівок різна на різних ділянках одного зразка, коливаючись у межах 20 нм, і збільшуючись від периферії до центру. Окрім того, похибка визначення товщини на одному і тому ж зразку (2÷5 нм) виявилася дещо більшою за похибку даного методу. Це означає, що плівка є неоднорідною по товщині.

Розкид товщини плівки по площі зразка може до

Таблиця 1

Показник заломлення n_2 та показник поглинання κ_2 плівок та товщина плівки d на різних ділянках зразка, а також розкид товщини Δd по поверхні зразка

Зразок	n_2	κ_2	Товщина на ділянках, нм								Δd,нм
			1	2	3	4	5	6	7	8	
100-2	2,5 ±0,04	0,23± 0,03	52 ±4	57 ±4,5	68±4	73	67±5	–	–	–	21
104-4	2,14 ±0,02	0,47± 0,005	78 ±1	88,5	92	76±2	97,5	–	–	–	21,5
81-3	2,52 ±0,02	0,385 ±0,01	50,5	63	71,5	68	66	–	58	57	21
81-5	2,66 ±0,02	0,31 ±0,01	44 ±1	52 ±2	54,5	59	61±1	57	60	–	17

певної міри характеризувати технологічні умови нанесення плівок на даній установці. Зокрема, в даному випадку, мабуть, можна стверджувати, що теплове поле в умовах нанесення плівки методом гарячої стінки було недостатньо однорідним у межах області розміщення підкладки і тому плівка росте неоднорідною за товщиною. Зокрема температура підкладки збільшується від периферії до центра.

Звертає на себе увагу також той факт, що показник заломлення досліджених плівок CdTe відчутно менший за показник заломлення монокристалічного телуриду кадмію (приблизно 2,8 у видній області спектра [14]), в той час як показники поглинання для обох систем близькі.

Оскільки значення показника заломлення виявилося чутливим до технологічних умов нанесення плівок, то його відхилення від показника заломлення матеріалу в монокристалічному стані може бути мірою досконалості плівок, отриманих даним методом в даних умовах.

Для зразка 81-5 розкид товщини становить 17 нм, що є найменшим значенням із всіх досліджених зразків даної серії. На цьому зразку значення показника заломлення є найближчим до значення показника заломлення телуриду кадмію в монокристалічному стані. Ми трактуємо цей факт як такий, що свідчить про найкращу якість плівок, одержаних на цьому зразку.

В [2, 3] також спостерігали, що плівки CdTe на склі мають показник заломлення, дещо менший за показник заломлення монокристалічного телуриду кадмію, що обумовлено полікристалічною структурою плівки. В [5–7] нами виявлено, що показник заломлення плівок CdTe на монокристалічному кремнії у видній області спектра близький до 2,1, що суттєво менше, ніж одержане в даній роботі середнє значення 2,5 для плівок CdTe на CdHgTe, одержаних за таких же умовах.

В [5–7] таке заниження показника заломлення пояснюється тим, що внаслідок великої різниці між сталими ґраток (5,4282 Å для Si та 6,477 Å для CdTe) плівка має змінену структуру, яка включає пори між окремими зернами основного матеріалу.

В даній роботі, як свідчать рентгеноструктурні дослідження [9,10], виміри проведено на високоякісних плівках з монокристалічною структурою. У відповідності із цим одержано більші значення показника заломлення, які, однак, все ж не досягають значень показника заломлення монокристалічного телуриду кадмію, хоча стала ґратки телуриду кадмію і твердого розчину $Cd_xHg_{1-x}Te$ зі складом x = 0,2 (6,464 Å) практично однакові. Це означає, що на значення показника заломлення, одержувані із еліпсометричних даних, впливають і інші фактори.

Одним із визначальних факторів, що здатні суттєво змінювати значення параметрів плівок і зокрема їх показника заломлення, одержувані із даних відбивальної еліпсометрії, є шорсткість поверхні плівки. Як показано в [10], плівки даного типу, одержані за таких же умов, що й досліджені нами плівки, мають шорсткість до 50÷100 нм. Неврахування цієї шорсткості при обрахунку еліпсометричних даних може привести до заниження одержуваних значень показника заломлення. В цьому випадку параметри плівки мають смисл деяких ефективних параметрів, які включають окрім властивостей власне речовини і геометрію відбивальної поверхні. Тому обрахунок еліпсометричних даних слід вести в моделі системи з шорсткими межами поділу середовищ. Задача ця не проста через недостатню розробленість теорій формування відбитої електромагнітної хвилі речовиною з шорсткою поверхнею.

Висновки

Метод визначення оптичних сталих і товщини поглинаючих плівок за товщинними кривими, кожна із яких містить масив можливих розв’язків для ділянки плівки (або плівки) із своєю товщиною, виявився придатним для визначення параметрів монокристалічних плівок CdTe, нанесених на монокристалічну підкладку із CdHgTe. Модельними обчисленнями і експериментально встановлено, що в умовах існування похибки вимірювання товщинні криві не мають спільної точки перетину, а перетинаються попарно. За цих обставин показник заломлення n_2, показник поглинання κ_2 і товщину d_2 плівки знаходять усередненням по всіх точках перетину товщинних кривих.

Метод дозволяє легко відсіяти хибні розв’язки, що можуть з’явитися як результат властивостей

основного рівняння еліпсометрії – товщинні криві для хибних розв'язків не перетинаються і/або йдуть далеко від основних.

Досліджені плівки є однорідними за показником заломлення, але неоднорідними за товщиною, яка зменшується від центра до периферії. Показник заломлення плівок CdTe, нанесених на підкладку CdHgTe, дещо більший за показник заломлення плівок на підкладках із Si, одержаних за таких же умов, але менший на 7% за показник заломлення масивного монокристалічного телуриду кадмію.

Заниження показника заломлення плівок на підкладці може бути обумовленим недосконалою поверхнею плівок, зокрема наявністю шорсткості.

[1] Y. Laaziz, A. Bennouna, N. Chahboun, A. Outzourhim, E.L. Ameziane. Thin films optical investigation by the passing-through and inverse reflection methods // *Thin Solid Films*, **372**, pp. 149-155 (2000).

[2] M. Rusu, G.G. Rusu. Optical properties of CdTe thin films obtained by evaporation // *Phys.Low-Dimens.Struct.*, **3-4**, pp. 105–116 (2002)

[3] G.K.M. Thutupalli, S.G. Tomlin. Optical properties of CdZn(Se)Te thin films // *J.of Physics D: Appl. Phys.,* **9** (11), pp. 1639–1646 (1976).

[4] P.D. Paylson, Xaviev Mathew. Studying of spectroellipsometric optical properties of CdTe on metals // *Solar Energy Mat. and Solar Cells*, **82** (1-2), pp. 279-290 (2004).

[5] K.N. Kornienko, V.A. Odarych, L.V. Poperenko, M.V. Vuichik. Determination of CdTe films optical parameters by the principal angle ellipsometric method // *Func. Materials*, **13** (1), pp. 179-182 (2006).

[6] V.A. Odarych, A.Z. Sarsembaeva, F.F. Sizov, M.V. Vuichyk. Investigation of cadmium telluride films on silicon substrate // *Semicond.Physics, Quantum electronics and optoelectronics.*, **8** (4), pp. 55-59 (2005).

[7] V.A.Odarych, A.Z.Sarsembaeva, F.F.Sizov, M.V.Vuichyk. Determination of parameters of cadmium telluride films on silicon by the methods of main angle and multiangular ellipsometry // *Semicond.Physics, Quantum electronics and optoelectronics*, **9** (1), pp. 55-62 (2006).

[8] B.R.Mehta, Satyendra Kumar, Kanwaljeeet Singh, K.L. Chopra. Applying of spectroscopic ellipsometry for studying action of surface formation on CdTe // *Thin Solid Films*, **164**, pp.265-268 (1988).

[9] Ye.O.Bilevych, A.I.Boka, L.O.Darchuk, J.V.Gumenjuk-Sichevska, F.F.Sizov, O.Boelling, B.Sulkio-Cleff. Properties of CdTe films obtained by the "hot-wall" epitaxy method // *Semicond. Physics. Quant. Electronic. Optoelectronics,* **7** (2), pp. 129-132 (2004).

[10] Ye.O. Bilevych, A. Soshnikov, L.O. Darchuk, M. Apatskaya, Z. Tsybrii, M. Vuychyk, A.I. Boka, F.F. Sizov, O. Boelling, B. Sulkio-Cleff. Influence of the substrate material on the properties of CdTe thin films obtained by the "hot-wall" epitaxy method // *J. of Crystal Growth*, **275,** p. 1177 (2005).

[11] R.M.A. Azzam, N.M. Bashara. *Ellypsometry and polarized light.* North-Holland publ. comp., Amsterdam-New York-Oxford, 583 p. (1977).

[12] М.М. Горшков. *Эллипсометрия*. Сов. Радио, М. 200 с. (1974).

[13] В.А. Одарич, В. Й. Панасюк, В. С. Стащук. Спектроскопічні виміри показника заломлення і товщини шарів HfO_2 на оптичному склі // *Журнал прикл. спекртр.*, **56** (5-6), сс.27-830 (1992).

[14] Sadao Adachi, Toshifumi Kinura, Norihiro Suzuki. Optical properties of CdTe // *J. Appl. Phys*, **74,** pp. 3435-3441 (1993).

A. Z. Evmenova[1], V. A. Odarych[2], F. F. Sizov[1], M. V. Vuichyk[1]

Ellipsometric Investigation of CdTe Films on CdHgTe

[1]V. E. Lashkariov Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine, pr. Nauky, 45, Kyiv, Ukraine, 03028; phone:+380676021561; e-mail: evmenova_a@ukr.net
[2]Taras Shevchenko Kyiv National University, physical department, pr. Glushkova, 2, Kyiv, Ukraine, 03022, e-mail: wladodarych@narod.ru

Refractive index, absorptive index and film thickness of CdTe films obtained on the CdHgTe substrate by the hot-wall epitaxy were detected by the specially developed method. Ellipsometric measurements were conducted on several wave-length of the visible spectrum. Method is based on measuring two ellipsometric parameters of light beam that reflects from several areas with different thickness of the same film or from several films with different (unknown) thickness but of the same material. It was determine that film refractive index (2,6 on average) is on 7% less than that of monocrystalline CdTe. Dispersion of thickness and refractive index was studied. It was supposed that small refractive index is explained by the morphology of films surface.