

## Нелинейно-оптическая диагностика кристаллической структуры полупроводниковых пленок при молекулярно-лучевой эпитаксии

Н. А. Кульчицкий

*Представлен конструктивно простой и достаточно универсальный метод диагностики структурного совершенства полупроводниковых пленок в процессе их синтеза в установке МЛЭ по генерации второй гармоники (ВГ) с использованием импульсно-периодического YAG:Nd лазера.*

*Ключевые слова:* молекулярно-лучевая эпитаксия, диагностика, нелинейно-оптическая диагностика, вторая гармоника.

DOI: 10.51368/1996-0948-2021-1-44-49

### Введение

Для определения совершенства кристаллов, а также их дефектности обычно используют традиционные методы, основанные на дифракции рентгеновских лучей, электронных и нейтронных пучков которые требуют специального оборудования. Одним из быстрых и неразрушающих методов, позволяющих получить данные с высоким локальным разрешением с большой площади в тонком слое кристалла, является метод генерации второй гармоники (ВГ) [1]. Интенсивность гармоники и само наличие ее генерации зависит от кристаллической структуры материала, взаимной ориентации плоскости поляризации возбуждающего света и кристаллографических плоскостей кристалла. Формальные вопросы подробно рассмотрены в монографии Бломбергена по нелинейной оптике [2], а также многочисленных оригинальных работах [3–5].

На основе этого метода созданы автоматизированные комплексы нелинейно-оптической диагностики, позволяющие получать карты кристаллического совершенства приповерхностного слоя и объема полупроводниковых пластин и пленок, а также изучать угловые зависимости ВГ в различных точках образца. Метод, например, использовался для контроля на различных стадиях процесса создания гетероэпитаксиальных структур HgCdTe методом МЛЭ [6].

### Нелинейно-оптическая диагностика в технологии молекулярно-лучевой эпитаксии

В настоящей работе описаны возможности нелинейно-оптической диагностики структурного совершенства полупроводниковых пленок в процессе их синтеза в установке МЛЭ по генерации ВГ с использованием импульсно-периодического YAG:Nd лазера [7].

Рассмотрим случай нормального падения лазерного луча. Поскольку детектор излучения ВГ располагается на значительном (1 м) удалении от пленки, при диаметре луча и апертуре детектора 1 мм вся поверхность генерации тонкого слоя (толщина  $\Delta x \leq \lambda$ ) укладывается в первую зону Френеля (волны, порожденные различными участками слоя, имеют в плоскости детектора одинаковые фа-

Кульчицкий Николай Александрович<sup>1,2</sup>, зам. начальника управления, д.т.н.

E-mail: orion@orion-ir.ru

<sup>1</sup> АО «НПО «Орион».

Россия, 111538, Москва, ул. Косинская, 9.

<sup>2</sup> МИРЭА – Российский технологический университет (РТУ МИРЭА).

Россия, 119454, Москва, просп. Вернадского, 78.

Статья поступила в редакцию 28 октября 2020 г.

зы), так что результирующая волна генерируется усредненной по поверхности  $x$ -слоя нелинейной поляризацией  $\hat{P}(x)$ . Если слой содержит разориентированные блоки, участки с различной симметрией – величина и направление  $\hat{P}(x)$  могут существенно отличаться от значений, вычисленных на основе тензора нелинейной восприимчивости  $\chi_{ijk}^{2\omega}$  для идеального кристалла.

В частности, для аморфных и поликристаллических слоев с полностью случайным расположением кристаллитов  $P \equiv 0$ . Указанные свойства вектора средней нелинейной поляризации лежат в основе предлагаемого метода контроля кристаллического качества структур.

Разложим вектор  $\hat{P}^{2\omega}$  на составляющие, параллельную и перпендикулярную вектору  $E^{*\omega}$  исходной волны, и представим эти составляющие в виде:

$$P_{\parallel} = (E^{*\omega})^2 g(x) \cos \varphi(x) = (E^{*\omega})^2 S_{\parallel}(x), \quad (1)$$

$$P_{\perp} = (E^{*\omega})^2 g(x) \sin \varphi(x) = (E^{*\omega})^2 S_{\perp}(x), \quad (2)$$

где  $g(x)$  – характеризует кристаллическое качество ( $g = 1$  для идеального кристалла,  $g = 0$  для аморфной среды), а  $\varphi(x)$  – угол между  $E^{*\omega}$  и  $\hat{P}^{2\omega}(x)$ . Располагая перед детектором поля-

роид, можно независимо регистрировать интенсивность ВГ, порожденную  $P_{\parallel}$  и  $P_{\perp}$  компонентами поляризации.

Для того чтобы связать  $g$  и  $\varphi$  с регистрируемыми зависимостями  $I_{\parallel}^{2\omega}(d)$  и  $I_{\perp}^{2\omega}(d)$  ( $d$  – толщина пленки), необходимо решить волновое уравнение в пленке с соответствующими условиями на границах пленка-вакуум, пленка-подложка с правой частью в виде (1) и (2):

$$d^2 E^* / dx^2 + k_0^2 E^* = -k_3^2 E^{*\omega} (x)^2 S_{\parallel, \perp}(x), \quad (3)$$

где  $k_3$  – постоянная распространения ВГ в вакууме  $k = 2\omega/C$ ;  $k_0 = 2\omega n^2/C$  – постоянная распространения ВГ в пленке.

При этом необходимо учесть, что исходное поле в пленке задается суперпозицией двух встречных волн (результат наличия границ) –  $E^{*\omega} = E_+^{*\omega} + E_-^{*\omega}$ . Величины  $E_+^{*\omega}$  и  $E_-^{*\omega}$  могут быть рассчитаны заранее для случаев падения лазерного луча со стороны вакуума и подложки в предположении, что пленка, начиная с самых малых толщин, приобретает обычные оптические параметры на основной частоте (справедливость этого предположения может контролироваться по отраженному, либо прошедшему излучению на основной частоте). Расчет приводит к следующим выражениям:

$$I^{2\omega}(d) = \left| \int_0^d G(x, d) S(x) dx \right|^2, \quad (4)$$

где

$$G(x, d) = \frac{[(k_0 + k_1)e^{ikx} + (k_0 - k_1)e^{-ikx}](E_+^2 e^{-ikx} + E_-^2 e^{ikx} + 2E_+ E_-)}{(k_0 + k_1)(k_0 + k_3)e^{ikd} - (k_0 + k_1)(k_0 + k_3)e^{-ikd}}. \quad (5)$$

При возбуждении ВГ со стороны подложки получаем:

$$\begin{aligned} E_+ &= -2[(n_3 + n_2)/(n_3 - n_2)]e^{ikd} \Delta^{-1}; \\ E_- &= 2\Delta^{-1} \\ \Delta &= (1 - n_2/n_1) - (1 + n_2/n_1) \times \\ &\times [(n_3 + n_2)/(n_3 - n_2)]e^{ikd}. \end{aligned} \quad (6)$$

При возбуждении ВГ со стороны пленки получаем:

$$\begin{aligned} E_+ &= -2[(n_1 - n_2)/(n_1 + n_2)]\Delta^{-1}; \\ E_- &= 2\Delta^{-1} \\ \Delta &= (1 + n_2/n_3)e^{ikd} - [(n_1 - n_2)/(n_1 + n_2)] \times \\ &\times (1 - n_2/n_3); \\ k_1 &= 2\omega n_1^2 / C; \quad k = 2\omega n_2 / C \end{aligned} \quad (7)$$

где  $n_1, n_2, n_3$  – показатели преломления подложки, пленки и вакуума на частоте  $\omega$ ;  $n_1^{2\omega}$  и  $n_2^{2\omega}$  – показатели преломления подложки и пленки на частоте  $2\omega$ . Эффекты поглощения могут быть учтены, если соответствующие  $n$  и  $k$  содержат мнимые добавки.

Располагая экспериментальными зависимостями  $I_{\parallel}^{2\omega}(d)$  и  $I_{\perp}^{2\omega}(d)$ , необходимо подобрать  $S_{\parallel}$  и  $S_{\perp}$ , обеспечивающие наилучшее совпадение экспериментальных и теоретических зависимостей (4). Далее можно определить изменение по мере роста пленки характерной ориентации:

$$\operatorname{tg}\varphi(x) = S_{\perp}(x) / S_{\parallel}(x) \quad (8)$$

а затем найти аналогичную зависимость для среднего амплитудного значения нелинейной поляризуемости  $g$ :

$$g(x) = S_{\perp}(x) / \sin\varphi(x). \quad (9)$$

В любой конкретной модели искажений кристаллической структуры между  $g$  и  $\varphi$  существует жесткая связь, так что располагая (8) и (9), можно отдать предпочтение одной из возможных моделей. Если есть основания полагать, что преимущественное направление нелинейной поляризуемости в пленке не меняется в процессе роста ( $\varphi = \text{const}$ ) – например, задано направлением наибольшего отклонения плоскости подложки от основной кристаллической плоскости, – диагностику можно проводить без поляризационного анализа, измеряя полную интенсивность ВГ:

$$I^{2\omega}(d) = I_{\perp}^2 + I_{\parallel}^2 = \left| \int_0^d G(x, d) g(x) dx \right|^2. \quad (10)$$

Основные наши экспериментальные данные получены при таком способе регистрации.

Реализация метода лазерной диагностики по второй гармонике в установках МЛЭ достаточно проста. Общая схема лазерной диагностики по ВГ в методе МЛЭ представлена на рис. 1. Нами был применен вариант на отражение, при этом использовалось окно на фланце с источниками МП для входа и выхода

лазерного луча. Одним из достоинств этого варианта метода является возможность проведения измерений при вращающемся подложкодержателе. В качестве источника излучения использовался YAG:Nd лазер с  $\lambda = 1,06$  мкм, в качестве детектора – фотоумножитель. Локальность метода по глубине определяется характерной для материала пленки длиной поглощения света второй гармоники  $\lambda_{2\omega} = 0,532$  мкм, что составляет для CdTe, например, 30 нм, а для GaAs – 10 нм. Амплитуда сигналов при энергии лазерного импульса  $5 \times 10^{-5}$  Дж, длительности импульса  $5 \times 10^{-8}$  с, диаметре пятна на образце CdTe(111) 0,5 мм определялась тем, что на вход ФЭУ поступало 10 фотон/импульс, а сигнал, накопленный за 100 импульсов формировал точку на мониторе.

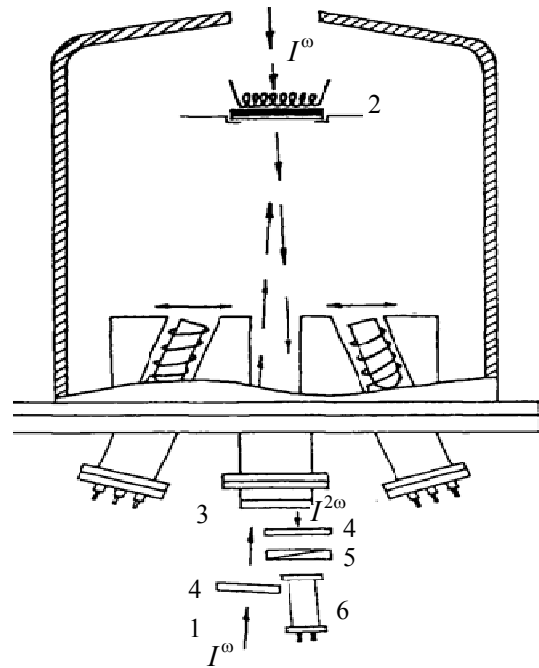


Рис. 1. Общая схема лазерной диагностики по ВГ в методе МЛЭ:

1 – лазерный луч; 2 – подложка; 3 – кварцевое окно; 4 – оптический фильтр; 5 – поляризатор; 6 – блок регистрации с фотоумножителем.

Рассмотрим некоторые теоретические и экспериментальные результаты. На рис. 2 для примера приведены экспериментальные угловые зависимости интенсивности ВГ для пленок CdTe(111) на сапфире с различным структурным совершенством. Теоретически для идеальной пленки с ориентацией (111) должна наблюдаться зависимость  $I^{2\omega} \sim \sin^2 3\varphi$ . Разли-

чие амплитуд в максимумах для пленки с высоким структурным совершенством связано со смещением лазерного луча относительно центра вращения, так что лазерное пятно «ползает» по кругу, попадая в точки образца с несколько различной толщиной, при этом из-за интерференции возбуждающего излучения

внутри пленки меняется интенсивность возбуждающего поля вблизи поверхности и, следовательно, и интенсивность ВГ. На экспериментальной зависимости для несовершенной пленки виден аморфный фон (минимумы не доходят до нуля), а общая интенсивность  $I^{2\omega}$  мала, поэтому видны шумы регистрации.

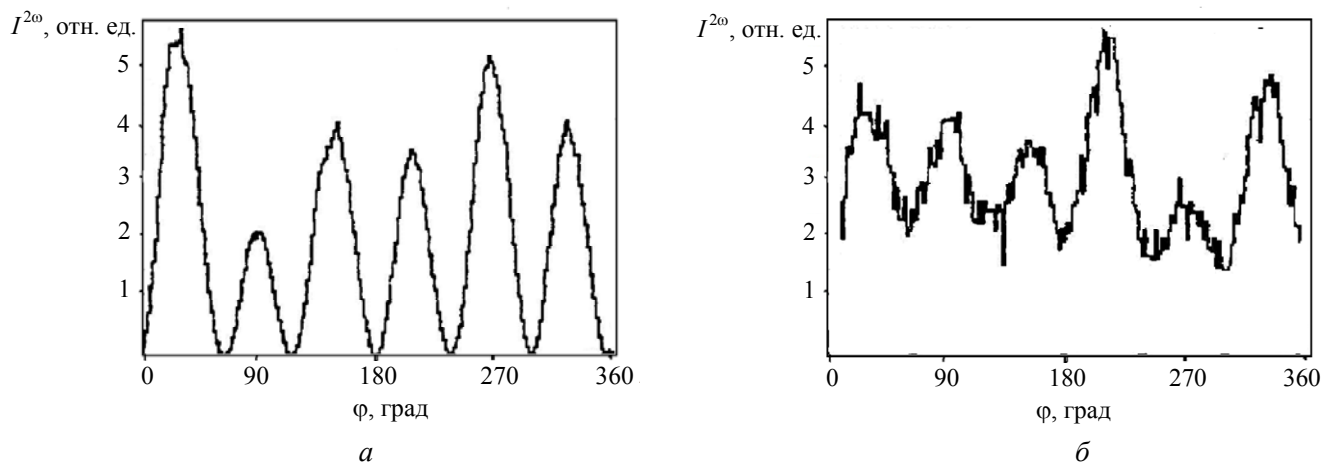


Рис. 2. Экспериментальные угловые зависимости интенсивности второй гармоники  $I^{2\omega}$  для пленок CdTe (111) сапфире с высоким (а) и низким (б) структурным совершенством.

На рис. 3 приведены результаты расчета зависимости интенсивности ВГ от толщины пленки теллурида кадмия  $I^{2\omega}(d)$ , выращиваемой на подложке из сапфира при возбуждении ВГ со стороны пленки. Аналогичные зависимости получены для различных подложек, а также для случаев возбуждения ВГ со стороны подложки. При этом отмечено существенное различие стационарных (при больших  $d$ ) уровней интерференции при возбуждении ВГ со стороны подложки и пленки. Для подложки  $Al_2O_3$  это различие составляет два порядка, а для подложки GaAs – три порядка величины. Этот эффект связан с доминирующим влиянием сопутствующей  $E^-$  волны, амплитуда которой больше при прострельном режиме.

Следует отметить, что каждый из режимов возбуждения имеет достоинства и недостатки. Помимо большой амплитуды сигнала прострельный режим обеспечивает простоту юстировки, детектор может быть выставлен по основному лучу перед началом роста и нет необходимости корректировать это положение при небольших наклонах плоскости подложки. При возбуждении со стороны подложки

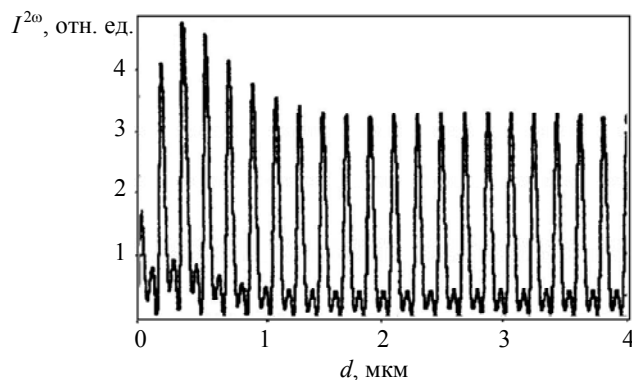


Рис. 3. Теоретическая зависимость  $I^{2\omega}(d)$  для пленки CdTe сапфире.

направление распространения отраженных волн, естественно, зависит от положения отражающей плоскости. Некоторое удобство представляет регистрация относительного сигнала  $I^{2\omega} / (I^\omega)^2$ , – в прострельном варианте при больших толщинах это отношение при неизменном кристаллическом качестве не зависит от толщины (компенсируются интерференционные особенности), так что относительные кривые больше похожи на функции  $g(d)$ . Но и при регистрации сигнала, возбужденного со стороны пленки, удобно измерять

отношение  $I^{2\omega} / (I^\omega)^2$  для исключения нестабильности лазерной мощности и определения истинного (абсолютного) уровня  $g$ , поскольку он может отличаться от уровня идеального кристалла. К недостаткам прострельного метода следует отнести техническую сложность реализации (нужна специальная конструкция подложкодержателя), а также требование высокой прозрачности подложки на рабочей длине волны лазера.

На рис. 4 приведена для примера реальная зависимость  $I^{2\omega}(d)$  полученная непосредственно в процессе роста пленки CdTe на сапфировой подложке с ориентацией (0001). Из рисунка видно хорошее соответствие с теоретической зависимостью.

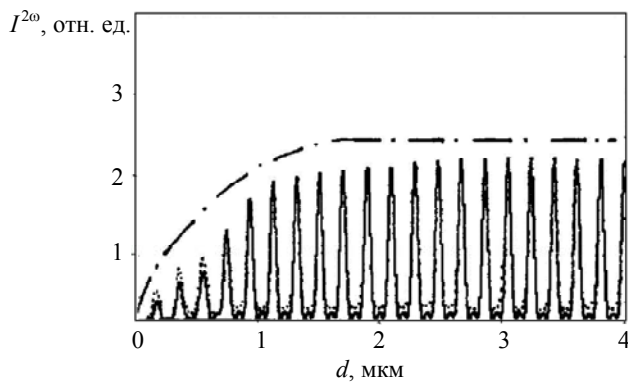


Рис. 4. Экспериментальная зависимость  $I^{2\omega}(d)$ , полученная при выращивании пленки CdTe на сапфире (показано точками) и рассчитанная теоретическая зависимость (сплошная линия); штрих-пунктирная линия отвечает профилю кристаллического совершенства пленки.

На рис. 5, а приведена фотография с экрана монитора при выращивании пленки CdTe при диагностике по ВГ. Рис. 5, б иллюстрирует чувствительность диагностики по ВГ к скорости роста пленки: слабое снижение скорости роста (верхний график) приводит к заметному падению интенсивности ВГ (нижний график).

Следует отметить смысл восстановленной функции  $g(d)$ . В общем случае кристаллическая структура уже осажденных слоев может меняться по мере продолжения роста. В этом случае экспериментальная зависимость  $I^{2\omega}(d)$  дает лишь информацию о кристаллическом качестве, каким оно было на момент

измерения; поэтому восстановленная функция  $g(d)$  может не соответствовать распределению качества в выросшей пленке (либо соответствовать приближенно). Однако, эта особенность присуща любому методу с малой локальностью по глубине.

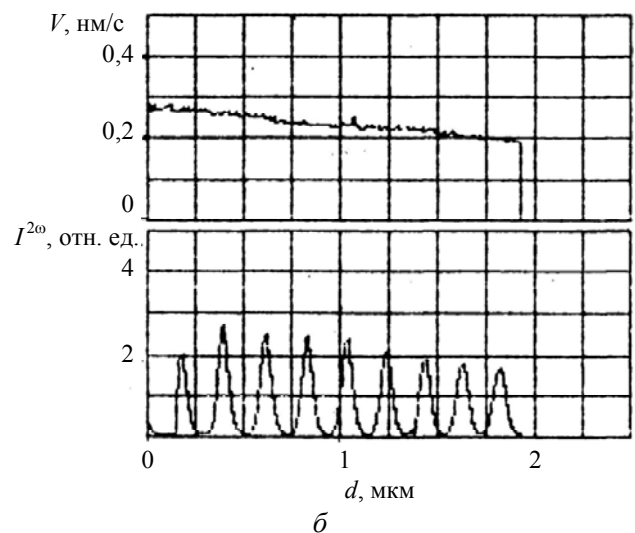
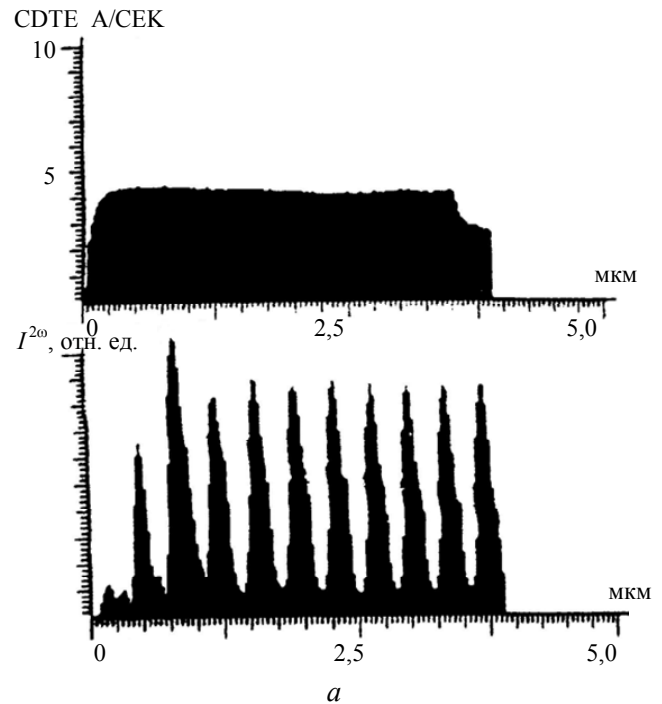


Рис. 5. Фотография с экрана монитора при выращивании CdTe при диагностике по ВГ (а); влияние скорости роста пленки на интенсивность ВГ (б).

## Заключение

Нам представляется, что можно говорить о появлении нового метода *in-situ* диагностики

пленок, выращиваемых методом МЛЭ, который благодаря ряду особенностей (фронтальные возбуждение и регистрация, отсутствие условий на проводимость подложки, вневакуумное размещение узлов, отсутствие влияния на ростовую поверхность, удобная малопараметрическая характеристика пленки), в ряде случаев является более приемлемым, чем традиционный метод дифракции быстрых отраженных электронов.

Следует отметить, что диагностика кристаллической структуры по генерации ВГ в режиме сканирования по поверхности может использоваться для отбора подложек с высокой однородностью кристаллического совершенства по площади пластины.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ахманов С. А., Емельянов В. И., Коротеев Н. И., Семиногов В. В. // УФН. 1985. Т. 147. Вып. 12. С. 675.
2. Бломберген Н. Нелинейная оптика. – М.: Мир, 1966.
3. Краснов В. Ф., Проц В. И., Рубенчик А. М. и др. // Квантовая электроника. 1990. Т. 17. № 5. С. 602.
4. Баланык В. В., Краснов В. Ф., Мушер С. Л. и др. // Квантовая электроника. 1995. Т. 22. № 2. С. 196.
5. Краснов В. Ф., Проц В. И., Рубенчик А. М., Струц С. Г., Ступак М. Ф. // Нелинейно-оптическая диагностика кристаллов класса 43m. Препринт № 410. Новосибирск, 1989.
6. Ступак М. Ф., Михайлов В. В., Дворецкий С. А., Якушев М. В. // Автотририя. 2019. Т. 55. № 5. С. 31.
7. Balaniuk V. V., Krasnov V. F., Kulchitsky N. A., Musher S. L. et al. // in Proc. SPIE Symposium on Microelectronic Integrated processing: growth, monitoring, control. 1989. USA. P. 1186.

PACS: 81.15.Hi

## Nonlinear optical diagnostics crystal structure of semiconductor films in molecular beam epitaxy

N. A. Kulchitsky<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Orion R&P Association, JSC  
9 Kosinskaya st., Moscow, 111538, Russia

<sup>2</sup> MIREA – Russian Technological University (RTU MIREA)  
78 Vernardsky Ave., Moscow, 119454, Russia

Received October 28, 2020

***The main advantage of molecular beam epitaxy (MBE) is the control and management of the parameters of atomic and molecular fluxes, as well as the characteristics of growing layers during growth. A constructively simple and fairly universal method for diagnosing the structural perfection of semiconductor films during their synthesis in an MBE device for second harmonic generation (SH) using a repetitively pulsed YAG: Nd laser is presented.***

**Keywords:** molecular beam epitaxy, nonlinear optical diagnostic, second harmonic generation.

#### REFERENCES

1. S. A. Ahmanov, V. I. Emel'yanov, N. I. Koroteev, and V. V. Seminogov, UFN **147** (12), 675 (1985).
2. N. Blombergen, *Nelinejnaya optika* (Mir, Moscow, 1966).
3. V. F. Krasnov, V. I. Proc, A. M. Rubenchik et al., *Kvantovaya elektronika* **17** (5), 602 (1990).
4. V. V. Balanyuk, V. F. Krasnov, S. L. Musher et al., *Kvantovaya elektronika* **22** (2), 196 (1995).
5. V. F. Krasnov, V. I. Proc, A. M. Rubenchik, S. G. Struc, and M. F. Stupak, *Nelinejno-opticheskaya diagnostika kristallov klassa 43m*. Preprint № 410, Novosibirsk, 1989.
6. M. F. Stupak, V. V. Mihajlov, S. A. Dvoreckij, M. V. Yakushev, *Avtometriya* **55** (5), 31 (2019).
7. V. V. Balaniuk, V. F. Krasnov, N. A. Kulchitsky, S. L. Musher et al., in *Proc. SPIE Symposium on Microelectronic Integrated processing: growth, monitoring, control* (USA, 1989), p. 1186.