

## РЕНТГЕНДИФРАКЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА МЕЖДУ КРИСТАЛЛАМИ $Hg_{1-x}Cd_xTe$ И АНОДНЫМИ ПЛЕНКАМИ

И. М. Галкин, А. А. Нефедов, В. А. Чапанов,  
И. А. Шипов, С. С. Якимов

Российский научный центр «Курчатовский институт», 123182, Москва, Россия  
(Получена 21.04.1992. Принята к печати 13.07.1992)

Методом асимптотической брэгговской дифракции рентгеновских лучей исследована граница раздела между кристаллом  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  и анодными оксидными и сульфидными пленками на его поверхности. Результаты подтверждают, что приповерхностные слои кристалла обеднены ртутью. Определены параметры, характеризующие переходной слой между кристаллом и пленками на полярных гранях (111) кристалла. Обсуждается влияние анизотропии внутренних электрических полей на процессы массопереноса в приповерхностной области.

Работоспособность оптоэлектронных приборов, создаваемых на основе твердых растворов кадмий—ртуть—теллур (КРТ), покрытых пленками, во многом определяется качеством границы раздела кристалл-пленка. Так, на поверхности кристаллов  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  могут локализоваться генерационно-рекомбинационные центры, наличие которых накладывает ограничения на характеристики таких устройств. Для стабилизации химических и электрических свойств полупроводника и уменьшения поверхностных токов утечки необходима пассивация поверхности. Использование собственных пленок более предпочтительно, так как при этом минимизируются возмущения кристаллической решетки в приповерхностной области. Защитную пленку диэлектрика на поверхности можно создать термическими или электрохимическими способами. Предпочтение отдается электрохимическим методам, таким как анодное окисление (АО) и сульфидирование. Это связано с тем, что при термическом окислении из-за большой летучести ртути нарушается стехиометрия поверхности.

Особенность структуры кристаллов полупроводниковых соединений типа  $A_2B_6$  (рис. 1) связана с наличием у них полярной оси (111), обусловленной неэквивалентностью атомов второй и шестой групп, и соответственно анизотропией связи между ними. Структура этих соединений такова, что атомы разных групп занимают геометрически эквивалентные позиции, но химические свойства, равно как и химическое окружение, у них различны. Кроме того, по плоскостям (111) подрешетки атомов 2-й и 6-й групп пространственно разделены, группируясь в пары или слои так, что внутри слоя расстояние между плоскостями, каждая из которых состоит из атомов одной группы, в четыре раза меньше расстояния  $d$  между слоями. Каждый атом связан с тремя атомами внутри одного слоя, тогда как вне этого слоя — только с одним. Поэтому связи между слоями разрываются значительно легче, чем внутри слоя, и слой выступает как устойчивое образование. При формировании поверхности (111) на нее выходят атомы только одного сорта — либо 2-й (сторона А), либо 6-й группы (сторона В). Этот факт и определяет различие многих свойств полярных граней кристаллов  $A_2B_6$ . Однако информация о такой важной характеристике, как структура переходного слоя

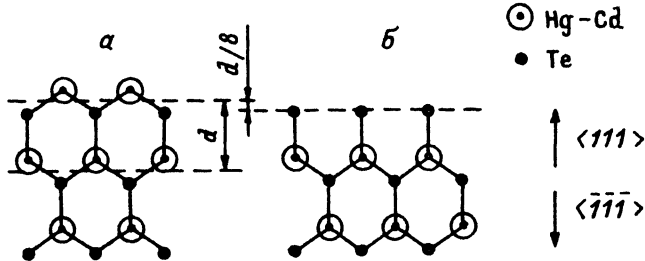


Рис. 1. Структура верхнего слоя на стороне А кристалла  $\text{Hg}_{0.775}\text{Cd}_{0.225}\text{Te}$ : а — в идеальном кристалле, б — в кристалле с отсутствующей верхней атомной плоскостью. Пунктирная линия показывает положение дифракционных плоскостей,  $d$  — расстояние между ними.

между кристаллом и пленкой была получена либо косвенно, либо методами, разрешение которых недостаточно [1, 2].

Метод асимптотической брэгговской дифракции рентгеновских лучей (АБД) [3-5], известный еще как «crystal truncation rods» (CTR) [6], позволяет исследовать структурное совершенство тончайших приповерхностных слоев и границ раздела с разрешением вплоть до отдельных атомных плоскостей, предоставляя уникальную возможность изучения поверхности кристаллов, покрытых пленками другого материала [4]. Теория и методика проведения эксперимента подробно изложены в работах [5, 7], и здесь мы не будем их описывать. Поверхности А и В кристаллов  $\text{Hg}_{0.775}\text{Cd}_{0.225}\text{Te}$ , ориентированные параллельно кристаллографическим плоскостям (111), обработаны одинаково: химико-механическое полирование с последующим полирующим химическим травлением, при котором с поверхности снимался слой, толщина которого заведомо больше глубины нарушений, вносимых химико-механическим полированием. Измерения проводились на трехкристальном рентгеновском спектрометре [8] с помощью  $\text{CuK}_\alpha$  излучения с длиной волны  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ .

На рис. 2 представлены угловые зависимости приведенной интенсивности (под которой понимается отношение измеренной интенсивности отраженного рентгеновского пучка к рассчитанной для идеального кристалла [7]), полученные для отражения (111) от полярных граней кристаллов КРТ после химического травления.

Для количественного анализа полученных результатов воспользуемся моделью, описанной в [7]. В этой модели искажения поверхности описываются двумя параметрами: толщиной  $L$  переходного слоя между кристаллом и аморфной пленкой на его поверхности и смещением  $\delta$  поверхности, связанным с изменением расстояния между отражающими плоскостями в этом слое. Для стороны А значение  $\delta$  составляет  $0.04 \pm 0.02 \text{ \AA}$ , для стороны В  $0.36 \pm 0.03 \text{ \AA}$ . Кроме того, толщина переходного слоя на стороне А ( $17 \pm 2 \text{ \AA}$ ) существенно больше, чем на стороне В ( $10 \pm 1 \text{ \AA}$ ). Это связано с тем, что атомы Hg и Cd, которые выходят на (111) А сторону, имеют меньшую электроотрицательность, чем атомы Te [9], поэтому они активнее взаимодействуют с кислородом, и переходный слой на стороне А оказывается больше. Аналогичные эффекты наблюдались для соединений типа  $\text{A}_3\text{B}_5$  [7].

### Анодное окисление

Анодные окисные пленки формировали в электролите на основе гидроксида калия при плотности тока  $0.4 \text{ mA/cm}^2$ . В табл. 1 сведены значения толщин анодных пленок и параметров переходных слоев между пленками и кристаллом КРТ. Интересно, что для стороны А (Hg—Cd-сторона), независимо от толщины

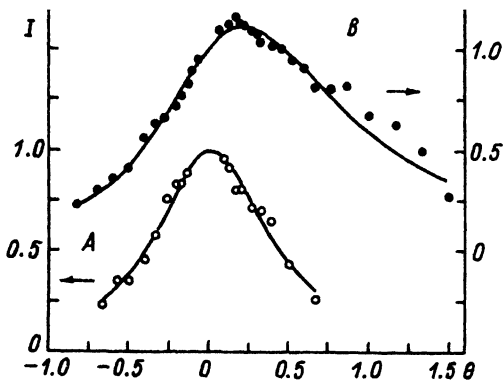


Рис. 2. Угловая зависимость приведенной интенсивности для *A* и *B* сторон кристалла  $\text{Hg}_{0.775}\text{Cd}_{0.225}\text{Te}$  после химического травления. *I* — приведенная интенсивность;  $\theta$  — угол поворота.

анодного окисла и переходного слоя, величина смещения поверхности кристалла  $\delta$  оказывается большой и одинаковой в пределах точности эксперимента.

Вернемся к рассмотрению структуры кристалла (рис. 1). Под положением поверхности понимается положение верхней дифракционной плоскости, которая в идеальном кристалле проходит между атомами двойного слоя (рис. 1, *a*). Ее смещение может быть вызвано, во-первых, изменением расстояния  $d$  между плоскостями (111) в переходном слое (релаксация поверхности) и, во-вторых, уменьшением степени заполнения ближайшей к пленке атомной плоскости двойного слоя. Характерное значение для  $\delta$  в первом случае составляет  $0.1\text{--}0.2 \text{ \AA}$  [7]. В нашем случае величина  $\delta$  заметно больше. Это, по всей видимости, свидетельствует о том, что смещение поверхности вызвано в основном тем, что на стороне *A* атомная плоскость Hg—Cd или полностью разупорядочена, или отсутствует. В этом случае поверхность кристалла будет проходить через атомы Te (рис. 1, *b*) и смещение поверхности относительно ее положения в идеальном кристалле составит  $d/8 = 0.47 \text{ \AA}$ , что близко к экспериментально полученному значению  $\delta$  для стороны *A*. В пользу отсутствия атомной плоскости Hg—Te говорят результаты работы [1], где получены данные об обеднении анодного окисла ртутью.

Для стороны *B* величина  $\delta$  близка к характерным значениям для релаксации поверхности. Переходной слой на стороне *B* сжат, что связано с уменьшением межатомного расстояния из-за большого количества вакансий атомов ртути, а также, возможно, с образованием окисных конфигураций при встраивании в кристаллическую решетку атомов кислорода [10].

Обсудив эффекты, связанные со смещением поверхности кристалла, перейдем к сравнению значений  $L$ . Можно отметить, что с ростом анодной оксидной

Таблица 1

Параметры переходных слоев между оксидной пленкой и кристаллом  $\text{Hg}_{0.775}\text{Cd}_{0.225}\text{Te}$

Сторона	Толщина анодного окисла, $\text{ \AA}$	$L$ , $\text{ \AA}$	$\sigma$ , $\text{ \AA}$
Hg—Cd	250	$7.6 \pm 0.7$	$-0.46 \pm 0.03$
Hg—Cd	450	$10 \pm 1$	$-0.46 \pm 0.03$
Te	250	$12 \pm 1$	$-0.14 \pm 0.02$
Te	450	$16 \pm 1.4$	$-0.10 \pm 0.02$

пленки происходит увеличение толщины переходного слоя на обеих сторонах. Кроме того, если после химического травления более совершенной была сторона  $B$ , то после анодного окисления она оказывается более нарушенной. Это можно понять, рассмотрев влияние кристаллического электрического поля на движение ионов в приповерхностной области кристалла. Поскольку связь в соединениях  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  ионно-ковалентная, то электронная пара, связывающая ионы, смещена к атомам теллура. В результате плотность валентных электронов на ионах  $\text{Te}$  выше, чем на ионах  $\text{Hg}$  и  $\text{Cd}$ . Эффективный заряд иона составляет  $2/3$  от заряда электрона [11]. Подрешетки элементов 2-й и 6-й групп оказываются противоположно заряженными, и в направлении  $\langle 111 \rangle$  имеется ряд чередующихся плоскостей с разными знаками заряда. Такое перераспределение заряда приводит к неэквивалентности направлений  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$  в кристалле.

Анодное окисление может осуществляться вследствие миграции ионов под действием электрического поля: во-первых, отрицательных ионов кислорода из электролита в кристалл, и, во-вторых, положительных ионов из кристалла через анодную пленку на поверхность. Согласно работе [12], где исследовался механизм ионного переноса при анодном окислении КРТ, основной вклад в этот процесс вносит движение отрицательных ионов кислорода.

Для оценки влияния кристаллического поля на дрейф ионов кислорода во внешнем электрическом поле  $E$ , направленном вдоль оси  $\langle 111 \rangle$ , рассмотрим упрощенную одномерную модель, учитывающую только усредненную по плоскостям  $(111)$  распределение зарядов. (Введем ось  $z$ , параллельную оси  $\langle 111 \rangle$ , так, что положительное значение  $E$  соответствует полю, направленному вдоль оси  $\langle 111 \rangle$ ). В этой модели равновесное положение  $z_{\min}$  отрицательно заряженных ионов кислорода совпадает с положением  $z_A$  плоскости  $A$  двойного слоя  $(111)$ , состоящей из положительно заряженных атомов 2-й группы, потенциал  $\varphi_A$  которой выше. Вершина потенциального барьера ( $z_{\max} = z_B$ ) расположена на плоскости  $B$  с потенциалом  $\varphi_B$ . Обратим внимание на то, что вектор расстояния  $S_+ = d/4$  между последовательно проходимыми точками  $z_{\min} = z_A$  и  $z_{\max} = z_B$  при движении в направлении  $\langle 111 \rangle$  в три раза меньше по величине, чем вектор  $S_- = -3d/4$  между такими точками при движении в противоположном направлении.

Введем вероятности  $W_+$  и  $W_-$  прохождения ионами потенциального барьера в направлениях  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$  соответственно. В отсутствие внешнего электрического поля  $W_1$  и  $W_2$  одинаковы и равны:

$$W_+ = W_- = W_0 = \nu_0 \exp(-q\Delta\varphi/kT),$$

где  $q$  — заряд иона,  $\Delta\varphi = \varphi_B - \varphi_A$ ,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура.

В присутствии внешнего электрического поля изменение разности потенциалов можно определить по формулам

$$\Delta_+ = -ES_+ = -Ed/4,$$

$$\Delta_- = -ES_- = 3Ed/4.$$

Тогда вероятности  $W_+$  и  $W_-$  уже не равны и определяются по формулам

$$W_+ = \nu_0 \exp(-q(\Delta\varphi + \Delta_+)/kT) = W_0 \exp(qEd/4kT),$$

$$W_- = \nu_0 \exp(-q(\Delta\varphi + \Delta_-)/kT) = W_0 \exp(-3qEd/4kT).$$

При анодировании применяются поля порядка  $10^6$ — $10^7$  В/см, поэтому  $\exp(qEd/kT) \gg 1$ , и при рассмотрении движения ионов можно учитывать только один из членов  $W_+$  или  $W_-$ , а возвратным движением можно пренебречь.

При анодировании стороны  $B$  поле направлено вдоль оси  $\langle 111 \rangle$ , поэтому ионный ток будет пропорционален  $W_-$

$$j_B = j_0 \exp(-3qEd/4kT).$$

При анодировании стороны  $A$

$$j_A = j_0 \exp(qEd/4kT).$$

Для точного вычисления ионного тока необходим учет конкретного распределения поля по структуре пленка-полупроводник, трехмерной структуры кристалла и перераспределения плотности зарядов при движении иона кислорода. Очевидно, тем не менее, что  $j_B$  существенно превышает  $j_A$ . Большая скорость анодного окисления стороны  $A$  приводит соответственно к большей толщине переходного слоя на этой стороне. Следует отметить, что данный вывод остается справедливым и при рассмотрении движения положительно заряженных ионов при анодировании, поскольку при замене знака  $q$  меняются местами точки  $z_{\min}$  и  $z_{\max}$  и направления векторов  $S_+$  и  $S_-$ . Поэтому формулы (1), (2) и выводы из них остаются правильными и в этом случае.

### Анодное сульфидирование

Анодное сульфидирование проводилось в безводном растворе сульфида натрия в этиленгликоле в гальваностатическом режиме при плотности тока  $0.1 \text{ mA/cm}^2$ . Результаты обработки экспериментальных данных представлены в табл. 2. Можно отметить, что воздействие анодного сульфидирования на переходную область кристалл-пленка во многом аналогично анодному окислению. Так, смещение поверхности  $\delta$  от ее положения в идеальном кристалле близко к  $d/8$ , что также свидетельствует об отсутствии или полной разупорядоченности ближайшей к пленке атомной плоскости Hg—Cd. Это согласуется с результатами работы [13], в которой обнаружено обеднение ртутью слоя между анодной сульфидной пленкой и подложкой. Как и после анодного окисления сторона  $B$  оказывается более нарушенной, что также можно объяснить анизотропией ионной проводимости. Толщина переходного слоя при одинаковой толщине анодной пленки после сульфидирования оказывается больше, чем после анодного окисления. На стороне  $A$  уширения переходной области с ростом анодной пленки при сульфидировании фактически не происходит.

Таким образом, проведенные исследования показывают возможность применения асимптотической брэгговской дифракции рентгеновских лучей для изучения процессов анодирования полупроводниковых кристаллов. Обнаружено различие в структуре переходного слоя кристалл-пленка на полярных гранях твердого раствора  $\text{Hg}_{0.775}\text{Cd}_{0.225}\text{Te}$ . Результаты согласуются с предположением об отсутствии или полной разупорядоченности плоскости Hg—Cd в ближайшей к

Таблица 2

Параметры переходных слоев между сульфидной пленкой и кристаллом  $\text{Hg}_{0.775}\text{Cd}_{0.225}\text{Te}$

Сторона	Толщина сульфидной пленки, Å	$L$ , Å	$\sigma$ , Å
Hg—Cd	220	$12 \pm 1$	$-0.48 \pm 0.03$
Hg—Cd	450	$12 \pm 1$	$-0.46 \pm 0.03$
Hg—Cd	570	$13.5 \pm 1$	$-0.56 \pm 0.05$
Te	350	$32 \pm 3$	$-0.10 \pm 0.02$
Te	570	$24 \pm 2$	$-0.36 \pm 0.03$

племке паре атомных плоскостей на стороне А. Анализируется влияние внутреннего и внешнего электрических полей на процессы массопереноса вблизи поверхности кристаллов и деградации последней.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] G. D. Davis, T. S. San, S. P. Bucher, N. E. Byer. *J. Vac. Sci. Techn.*, **19**, 472 (1981).
- [2] H. Arwin, D. E. Aspnes, D. R. Rhiger. *J. Appl. Phys.*, **54**, 7132 (1983).
- [3] A. M. Afanas'ev, P. A. Aleksandrov, R. M. Imamov, A. A. Lomov, A. A. Zawjalova. *Acta Cryst.*, **A40**, 352 (1984).
- [4] С. С. Якимов, В. А. Чапланов, А. М. Афанасьев, П. А. Александров, Р. М. Имамов, А. А. Ломов. *Письма ЖЭТФ*, **39**, 3 (1984).
- [5] A. M. Afanas'ev, P. A. Aleksandrov, S. S. Fanchenko, V. A. Chaplanov, S. S. Yakimov. *Acta Cryst.*, **A42**, 116 (1986).
- [6] I. K. Robinson. *Phys. Rev. B*, **33**, 3830 (1986).
- [7] V. A. Chaplanov, I. M. Galkin, A. A. Nefedov, S. S. Yakimov. *Japan. J. Appl. Phys. Lett.*, **30**, 1636 (1991).
- [8] М. В. Ковальчук, Э. К. Ковьев, Ю. М. Козелихин, А. В. Миренский, Ю. Н. Шилин. *ПТЭ*, № 1, 194 (1976).
- [9] E. C. M. Chen, W. E. Wentwort. *J. Chem. Educ.*, **52**, 486 (1975).
- [10] T. Alper, G. A. Saunders. *J. Phys. Chem. Sol.*, **28**, 1637 (1967).
- [11] А. П. Асеев, Г. Л. Курьшев. *Кристаллография*, **31**, 632 (1986).
- [12] Г. Б. Бекетов, В. Ф. Бирик, Е. П. Мацас, В. А. Титов. *УФЖ*, **29**, 461 (1984).
- [13] Y. Nemirovski, L. Burstein. *Appl. Phys. Lett.*, **44**, 443 (1984).

Редактор Ю. Б. Лянда-Геллер

---