

10; 11; 12

© 1992

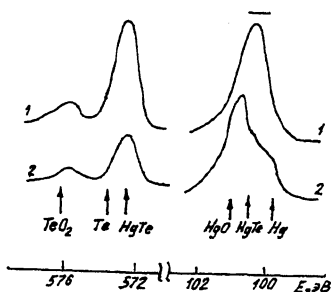
СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ  $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$  И ЕГО СВЯЗЬ  
СО СТРУКТУРНЫМ СОВЕРШЕНСТВОМ МАТЕРИАЛАН.Н. Б е р ч е н к о, Ю.П. К о с т и к о в,  
К.Р. К у р б а н о в, В.Г. С а в и ц к и й,  
Л.Г. М а н с у р о в

Несмотря на большое количество работ, посвященных изучению процессов „естественного“, т. е. происходящего на воздухе при комнатной температуре, окисления поверхности  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  [1, 2], связь этих процессов со структурным совершенством исходного материала до сих пор не установлена. Прогресс в технологии объемных монокристаллов и возможность получения эпитаксиальных слоев принципиально различными методами позволяют значительно расширить пределы изменения структурного совершенства кристаллов, что в свою очередь дает возможность такую связь не установить. Это и является целью данной работы. Кроме того, во всех предыдущих исследованиях рассматривалось лишь окисление материала, в то время, как будет показано ниже, на поверхности  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  возможно протекание и качественно иных процессов.

Исследовались объемные образцы с  $x \approx 0.2$ , выращенные направленной кристаллизацией и рекристаллизацией, и эпитаксиальные слои, полученные различными методами. Структурное совершенство (плотность дислокаций, малоугловых границ (МУГ) и включения) контролировалось стандартным избирательным травлением [3]. Поверхность исследовали после обработки в растворе брома (5 об.%) в метаноле с последующей промывкой в метаноле.

Химический состав поверхности определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Спектры снимали на РФЭС-спектрометре НР-5950 А с излучением  $AlK\alpha$ . Разрешающая способность спектрометра составляла 0.6 эВ. Элементный состав идентифицировали сопоставлением энергии связи в полученных спектрах со спектрами эталонных веществ [1], а соотношения между компонентами определяли по интенсивности пиков с учетом отношения чувствительности элементов, приведенных в работе [2].

Основной объем исследований был выполнен на  $n$ - $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$  с минимальной концентрацией электронов ( $n \leq 4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ) при их максимальной подвижности ( $\mu_n \geq 2 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ ) при 77 К, т. е. с параметрами, используемыми при изготовлении фоторезисторов. Для образцов, помещенных в камеру спектрометра сразу после травления, общий вид и форма РФЭС спектров отдельных элементов полностью совпадает со спектрами свежесколотой поверхности. После нескольких дней хранения на воздухе форма всех



РФЭ спектры  $Te 3d_{5/2}$  и  $Hg 4f_{7/2}$  для образцов  $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ ;

кривая 1 – поверхность только окислена, кривая 2 – поверхность с кластерами ртути. Вертикальными стрелками показаны значения энергий, соответствующих пикам эталонов, горизонтальной стрелкой – сдвиг пика для металлической ртути, связанный с образованием кластеров.

спектров для большинства образцов изменяется. Наиболее отчетливо это наблюдается для  $Te 3d_{5/2}$ , для которого кроме линии  $Te^{2-}$  в состоянии  $HgTe$ ,  $CdTe$  появляется (кривая 1 на рисунке) пик, соответствующий  $Te^{4+}$  в состоянии  $CdTe$ . Для  $Hg 4f_{7/2}$  и  $Cd 3d_{5/2}$  возникает уширение пиков и асимметричность со стороны более высоких энергий, что можно интерпретировать как возникновение соответствующих оксидов [1, 2]. В целом эта картина приблизительно одинакова для всех образцов  $n$ -типа, хотя время, за которое этот процесс выходит на насыщение и степень окисленности элементов, колеблется от образца к образцу. Степень окисленности, о которой мы судили по отношению интенсивностей пиков для  $Te^{4+}$  и  $Te^{2-}$  ( $Te_{ок} / Te_{неок}$ ), сравнивалась для образцов, хранившихся более месяца, т. е. время, достаточное для достижения равновесия. Было установлено, что степень окисленности была минимальной ( $Te_{ок} / Te_{неок} = 0.22 \dots 0.42$ ) для

образцов, у которых МУГ практически отсутствуют, а плотность дислокаций не превышает  $5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$  и они распределены равномерно по поверхности. В то же время для образцов, у которых наблюдалась хорошо развитая сетка МУГ с размером ячеек 300 мкм, или же имевших отчетливо выраженные скопления дислокаций, ( $Te_{ок} / Te_{неок} = 0.52 \dots 0.65$ ). Наиболее вероятной причиной того, что поверхность образцов с меньшим структурным совершенством более окислена, является то, что выходы МУГ на поверхность кристалла и другие несовершенства являются центрами активной адсорбции кислорода.

При изучении кристаллов  $p$ -типа, вырезавшихся из тех же исходных слитков, что и образцы  $n$ -типа, но не проходивших низ-

котемпературную термообработку, для большинства кристаллов наблюдалась та же картина окисления. Однако для ряда образцов р-типа после хранения на воздухе одновременно с уширением пика  $Hg$  наблюдалось увеличение его амплитуды по сравнению с пиками  $Te$  и  $Cd$ . Для таких образцов, хранившихся длительное время, достаточно четко проявлялся пик с энергией 101 эВ (кривая 2 на рисунке), что по нашим эталонам и литературным данным соответствует  $HgO$ . Отношение интенсивности пиков  $Hg/Te$  достигало 2.1 по сравнению с  $Hg/Te = 0.6 \dots 0.9$  для образцов, описанных выше. Этот эффект можно объяснить преимущественным окислением ртути [1]. Однако это противоречит результатам термодинамического анализа окисления  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  [4] и тому, что у этих образцов отношение пиков  $O/Te_{ок}$  в пределах точности эксперимента не увеличивалось по сравнению с остальными образцами.

Поэтому наиболее вероятной причиной, объясняющей сдвиг РФЭ пика, является появление на поверхности кластеров металлической ртути. Известно, что для кластеров металла (размеры  $\leq 10$  нм), находившихся на изолирующей подложке, по мере уменьшения кластеров происходит сдвиг фотоэлектронных спектров в область больших энергий вследствие положительного заряда, возникающего на кластере при фотоэмиссионном процессе. Образование таких кластеров на поверхности  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  впервые было экспериментально обнаружено Спорком и др. [5] для слоев, выращенных молекулярно-лучевой эпитаксией. Преципитаты металлической ртути наблюдались также в объемных монокристаллах  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  методами электронной спектроскопии и рентгеновского анализа [6]. Их общая концентрация мала, однако поверхностная сегрегация может ее значительно увеличивать [7]. Качественно для идеального сплава поверхность обогащается компонентом с меньшей теплотой сублимации, более легкоплавким, с большим атомным радиусом [8]. Все эти условия выполняются для  $Hg$  в  $Hg_{1-x}Cd_xTe$ , хотя в реальных кристаллах картина поверхностной сегрегации значительно сложнее.

Само возникновение преципитатов  $Hg$  связано с технологическими режимами, способствующими росту кристаллов у границы области гомогенности по ртути. Это подтверждается и тем, что эффект обогащения поверхности ртутью отсутствует у эпитаксиальных слоев, выращенных химическими транспортными реакциями и жидкофазной эпитаксией из расплава в теллуре. И наоборот, этот эффект совместно с появлением РФЭ пиков, соответствующих как кластерам, так и металлической ртути, наблюдается для эпитаксиальных слоев  $Hg_{1-x}Cd_xTe$ , выращенных в высокочастотной ртутной плазме. Как известно, в этом методе возможен значительный захват  $Hg$  растущим слоем. Это приводит к концентрации электрически активной ртути на уровне  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  [9].

Предположение о переходе атомов  $Hg$  в кластеры позволяет объяснить целый ряд экспериментальных фактов, связанных со стабильностью кристаллов  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  и кинетикой их отжига. Так, объемный механизм изменения концентрации дырок в р- $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ,

наблюдавшихся в [10] можно объяснить тем, что заполнение вакансий ртути в таких образцах происходит за счет ее диффузии из кластеров сразу во всем объеме образца, а не только, как обычно, из паровой фазы с поверхности кристалла. Обогащение поверхности ртутью наблюдалось также для образцов  $n$ -типа, параметры которых при длительном хранении изменялись с тенденцией перехода к дырочной проводимости. Его причиной может быть то, что в этих образцах низкотемпературная термообработка не привела к термодинамической стабильности системы собственных точечных дефектов, и при хранении снова происходит образование вакансий  $Hg$ , сопровождающееся коагуляцией освобождающихся при этом атомов  $Hg$  в кластеры. Этому могут способствовать механические напряжения в кристаллах, что подтверждается тем, что пик металлической ртути наблюдался для механически шлифованной поверхности  $Hg_{1-x}Cd_xTe$ . Процессы деградации таких образцов  $n$ -типа растягиваются на значительный срок, однако заметное обогащение поверхности ртутью, сопровождаемое сдвигом РФЭ пика  $Hg$  в область больших энергий наблюдается для них уже через неделю после контроля свежепротравленной поверхности. Таким образом, благодаря поверхностной сегрегацией реальная чувствительность РФЭС повышается и с ее помощью можно контролировать в  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  процессы, связанные с кластерами ртути, в частности тенденцию к деградации свойств.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Берченко Н.Н., Евстигнеев А.И., Костиков Ю.П., Курбанов К.Р., Спирин Г.Н., Стрыканов В.С. // Письма в ЖТФ. 1980. Т. 6. В. 17. С. 1062-1065.
- [2] R n i g e r D.R., K v a a s R.E. // J. Vac. Sci. Technol. 1982. V. 21. N 1. P. 168-172.
- [3] Полисар Э.Л., Бойных Н.М., Инденбаум Г.В., Ванюков А.В., Счастливы В.П. // Изв. вузов СССР. Физика. 1968. В. 6. С. 81-82.
- [4] R h i g e r D.R., K v a a s R.E. // J. Vac. Sci. Technol. 1983. V. A1. N 3. P. 1712-1716.
- [5] S p o r t k e n R., S i v a n a n t h o n S., R e n o J., F a u r i e J.T. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 2. P. 1351-1356.
- [6] Холина Е.Н., Хазиева Р.А., Бурсак С.С., Невский О.Б., Филатов А.В., Поповян Г.Э., Сусов Е.В., Приймак А.Н. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1988. Т. 24. № 8. С. 1276-1280.
- [7] Нестеренко Б.А., Миленин В.В., Горкуно О.Ю., Савицкий В.Г., Мансуров Л.Г., Малинич И.З. // Поверхность. 1987. № 3. С. 54-59.

- [8] М и н а ч е в Х.М., А н т о ш и н Г.В., Ш п и р о Е.С.  
Фотоэлектронная спектроскопия и ее применение в катализе.  
М.: Наука, 1981. 212 с.
- [9] С а в и ц к и й В.Г., М а н с у р о в Л.Г., М и л и я н -  
ч у к М.В., Ф и л а т о в а А.К., Л о з и н с к а я М.И.  
Полупроводники с узкой запрещ. зоной и полуметаллы. Мате-  
риалы У Всесоюзн. Симп. Ч. 1. Львов. С. 13-15.
- [10] Е л и з а р о в А.И., К у р б а н о в К.Р., Б е р ч е н -  
к о Н.Н., Е в с т и г н е е в А.И. // Электронная техника.  
Сер. Материалы. 1983. № 5. С. 74-75.

Львовский политехнический  
институт

Поступило в Редакцию  
21 октября 1992 г.