

10; 11

© 1992

СОСТАВ АНОДНОГО ОКСИДА ТЕЛЛУРИДА  
СВИНЦА ПО ДАННЫМ ИОННОЙ  
И ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИО.Ф. Афонин, Н.Н. Берченко,  
А.И. Винникова, А.В. Матвеев,  
Ю.В. Медведев, Д.А. Сакчев

Анодное окисление достаточно широко используется для создания защитных слоев на поверхности фотодиодов и инжекционных лазеров на основе узкозонных полупроводников  $A^{IV}B^{VI}$  [1]. Однако свойства анодных оксидных пленок (АОП) этих соединений мало изучены, а для  $PbTe$ , являющегося исходным соединением для большинства твердых растворов этой группы, не известен даже химический состав оксида. В частности, остается открытым вопрос о наличии в составе оксида  $PbTe$  сложных оксидных соединений типа  $PbTeO_3$  и высших оксидов свинца  $PbO_2$  и теллура  $TeO_3$ . В работе делается попытка дать ответы на эти вопросы.

Исследовались АОП, выращенные в электролите на основе органических полярных растворителей, pH электролита регулировался в пределах 5...12. Исходные образцы  $PbTe$  представляли собой эпитаксиальные слои *n*-типа, выращенные на подложках  $BaF_2$  методом мгновенного испарения, или монокристаллы *p*-типа с поверхностью, химически полированной в  $Br_2 + HBr$ .

Элементный состав АОП определялся методом электронной Оже-спектроскопии (ЭОС). Методика анализа АОП этим методом подробно описана в [2]. На рис. 1 показано типичное распределение элементов в структуре АОП -  $PbTe$ , выращенной в агальваностатическом режиме в электролите с добавкой  $H_2SO_4$ . Основной его особенностью является значительное обеднение АОП теллуrom по сравнению с исходным полупроводником. В приповерхностном слое АОП появляются небольшие, но превышающие ошибку эксперимента экстремумы *Pb* и *Te*. Интересно отметить, что их положение совпадает с максимумом содержания серы. Профиль серы в АОП  $PbTe$  очень похож на распределение фосфора, полученное методом масс-спектрометрии вторичных ионов [3], для АОП  $Pb_{0.3}Sn_{0.2}Te$ , выращенной в электролите с добавкой  $H_3PO_4$ . По-видимому, сера встраивается в АОП по тому же механизму, что и фосфор, в виде анионного остатка за счет миграции в электрическом поле или же захвата при прещипитации оксидов, если рост АОП происходит по механизму растворение - окисление - осаждение [4]. Сравнение относительных амплитуд Оже-пиков всех элементов с учетом их чувствительности дает содержание серы в максимуме  $\approx 3$  ат.%,

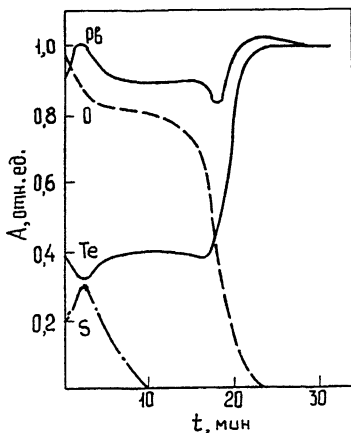


Рис. 1. Зависимость амплитуды Оже-пиков элементов от времени травления для структуры АОП- $PbTe$ , выращенной в гальваностатическом режиме, толщина АОП - 70 нм.

т.е. столько же, сколько при анодном окислении алюминия в близких условиях [4].

Специфической особенностью окисления  $PbTe$  в электролите с добавкой  $H_2SO_4$  является то, что и теллур и сера принадлежат к У1 группе периодической системы и могут легко замещать друг друга, что и приводит к минимуму теллура на Оже-профилях.

Важной особенностью анодного окисления  $PbTe$  является то, что соотношение между металлом и халькогеном в АОП практически не зависит от pH электролита в отличие от полупроводников групп АШВУ и АПВУ1, в частности,  $Cd_xHg_{1-x}Te$ . Это означает, что изменение растворимости компонентов полупроводника в электролите (кислотном или щелочном) почти не влияет на состав АОП. Проще всего это можно было бы объяснить на основе диаграммы сосуществующих фаз [5], в соответствии с которой при окислении  $PbTe$  образуется только одно соединение типа  $PbTeO_3$ , мало-растворимое в электролите. Но при этом соотношение между свинцом и теллуром в АОП должно равняться 1. Поэтому становится принципиально необходимым точно определить это соотношение каким-либо неразрушающим методом. С этой целью мы применили спектроскопию резерфордовского обратного рассеяния (РОР).

Спектры РОР были получены на пучке ионов гелия-4, ускоренном на циклотроне МЦ-20 [6]. Использовались ионы с энергией 2.85 и 8.0 МэВ. Энергетическое разрешение спектрометра рассеянных ионов составляло 10 кэВ при использовании специальных детекторов [7]. Расстояние детектор - мишень составляло 35 мм, угол рассеяния  $165^\circ$ , диаметр пучка на мишени 3 мм. Спектр регистрировался при токе ионов на мишень равном 20 нА.

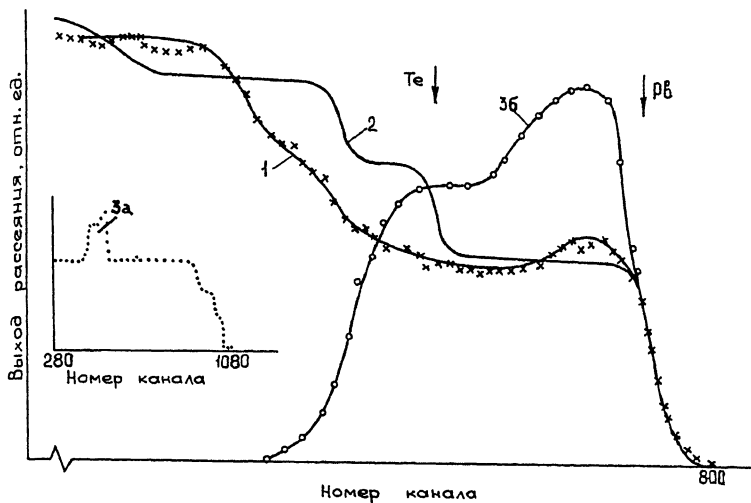


Рис. 2. Спектры ROP для структуры АОП -  $PbTe$ , толщина АОП 200 нм. 1 - эксперимент при энергии ионов 2.85 МэВ; 2 - расчетный спектр для однородного оксида состава  $PbO_2 \cdot FeO_2$ . На вставке показан общий вид спектра ROP при энергии ионов 8 МэВ, где пик 3а соответствует рассеянию на атомах кислорода; 3б - концентрационный профиль кислорода, перестроенный из пика 3а.

На рис. 2 представлен спектр ROP при энергии ионов 2.85 МэВ для АОП, выращенной в тех же условиях, что и на рис. 1, но имевшей большую толщину, что было связано с необходимостью получить в ходе измерений достаточное разрешение по глубине. Здесь же показан расчетный спектр, соответствующий однородному слою оксида, имеющему состав  $PbO_2 \cdot FeO_2$ . Видно, что содержание теллура в АОП значительно меньше расчетного, т.е. ЭОС дает качественно верное соотношение элементов.

Для определения содержания кислорода в слоях оксида использовались ионы гелия с энергией 8 МэВ. Как показано в [8], сечение упругого рассеяния ионов гелия-4 на кислороде в диапазоне энергий 7.8-8.8 МэВ аномально велико и превышает величину резерфордовского сечения в 30 раз, не завися от энергии. Для тяжелых элементов сечение рассеяния при этих энергиях остается резерфордовским, что позволяет отчетливо выделить рассеяние на кислороде на общем спектре (пик 3а на спектре вставки рис. 2). Для наглядности концентрационный профиль кислорода, полученный при 8 МэВ, наложен на область спектра, соответствующую рассеянию ионов от тяжелых атомов в АОП при 2.85 МэВ (кривая 3б).

Сопоставление спектров ROP показывает, что содержание кислорода в АОП соответствует формуле  $PbO_2$  или  $PbFeO_4$ , т.е. свинец находится в АОП не в состоянии  $Pb^{2+}$ , а в  $Pb^{4+}$ . Однако

до сих пор при исследовании окисления халькогенидов свинца и их твердых растворов удавалось обнаружить только  $PbO$ , хотя возможность появления на конечных этапах окисления высших оксидов свинца и предсказывается диаграммой сосуществующих фаз системы  $Pb-Te-O$  [5]. Кроме того, как показал анализ электрохимических реакций поверхности  $PbTe$  в водных буферных растворах, появление  $PbO_2$  возможно как вследствие непосредственного окисления  $PbTe$ , так и доокисления  $PbO$  [9].

В целом сопоставление данных по ЭОС и РОР при различных энергиях ионов позволяет утверждать, что АОП  $PbFe$  состоит из смеси высших оксидов свинца и сложных соединений типа  $PbTeO_3$  или  $PbFeO_4$ , т.е. как и АОП  $GaAs$  [10] она является многофазной. Использование ионов гелия с энергией  $\sim 8$  МэВ позволяет эффективно определять содержание кислорода в таких сложных системах.

### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Partin D.Z., Thrush C.M. // J. Electrochem. Soc. 1986. V. 133. N 7. P. 1337-1340.
- [2] Берченко Н.Н., Винникова А.И., Матвеев А.В., Медведев Ю.В., Саксеев Д.А. // Поверхность. 1988. № 10. С. 92-97.
- [3] Берченко Н.Н., Винникова А.И., Коварский А.П., Матвеев А.В., Медведев Ю.В., Чернюс Н.А. // Электрохимия. 1991. Т. 27. № 9. С. 1206-1207.
- [4] Parhutić V.P. // Corrosion Science. 1986. V. 26. N 4. P. 295-310.
- [5] Медведев Ю.В., Берченко Н.Н., Костиков Ю.П., Матвеев А.В., Олеск А.О. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1987. Т. 23. № 1. С. 108-111.
- [6] Афонин О.Ф., Викторов Б.В., Забродин Б.В., Макаров С.Б., Марушак Н.В., Шустров Б.А. // Электронная промышленность. 1990. № 10. С. 27-33.
- [7] Вербицкая Е.М., Еремин В.К., Маляренко А.М., Строкан Н.Б., Суханова В.Л. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. № 20. С. 1254-1258.
- [8] Martin Z.A., Nastasi M., Tesmež J.K., Maggione C.J. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 52. N 25. P. 2177-2178.
- [9] Качусов С.В., Васина С.Я., Гасков А.М., Петрий О.А., Зломанов В.П. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1990. Т. 26. № 1. С. 60-65.

[10] Смирнова Т.П., Захарчук Н.Ф., Белый В.И. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1990. Т. 26. № 3. С. 492-499.

Львовский  
политехнический  
институт  
Физико-технический  
институт им. А.Ф.Иоффе,  
С.-Петербург

Поступило в Редакцию  
26 февраля 1992 г.