

10; 11

© 1992

ОСОБЕННОСТИ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА
ОКСИД-ПОЛУПРОВОДНИК ДЛЯ УЗКОШЕЛЕВЫХ
СОЕДИНЕНИЙ ГРУПП A^{2V6} и A^{4V6}
ПО ДАННЫМ ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

Н.Н. Береченко, Ю.В. Медведев,
Д.А. Саксеев

В соответствии с данными для структур $SiO_2 - Si$ все электрофизические параметры будущего МДП-прибора определяются составом и строением буквально нескольких первых монослоев оксида у границы раздела с кремнием. Поэтому для структур оксид-полупроводник крайне важна информация о составе и химическом состоянии элементов у границы раздела. Наиболее удобным и распространенным методом анализа многослойных структур является электронная оже-спектроскопия (ЭОС) в сочетании с ионным травлением. Однако для таких структур на основе сложных полупроводников достоверность результатов ЭОС ограничена из-за целого ряда эффектов, связанных с воздействием электронного и ионного пучков. В работе сделана попытка проанализировать с единых методических позиций ЭОС-спектры границы раздела оксид-полупроводник для ряда бинарных соединений A^{2V6} и A^{4V6} и твердых растворов на их основе.

Исследовались структуры, полученные анодным окислением монокристаллов $HgTe$, $HgSe$, $PbTe$, $PbSe$, $SnTe$ и твердых растворов $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$, $HgTe_{0.6}Se_{0.4}$, $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$, $PbSe_{0.07}Te_{0.93}$ и $Pb_{0.93}Sn_{0.07}Se$ в гальваностатическом режиме. Во всех случаях использовались электролиты, позволяющие получать оптически прозрачные, пригодные для практического применения анодные оксиды (АО), в частности для окисления халькогенидов ртути использовался общеизвестный электролит на основе этиленгликоля [1]. Специальные эксперименты показали, что качественно вид границы раздела остается постоянным в широком интервале составов электролита. Поверхность монокристаллов перед окислением обрабатывалась в бромном травителе, но вид границы раздела был тем же и для эпитаксиальных слоев халькогенидов свинца, поверхность которых предварительно не обрабатывалась. Исследования элементного состава границы раздела проводили на оже-микроанализаторе РНІ-545А при энергии и токе пучка первичных электронов 5 кэВ и 10^{-6} А соответственно и диаметре пучка 10 мкм. Энергия ионов аргона составляла 5 кэВ. Более подробно методика анализа приведена в [2]. Указанные режимы выдерживались при всех измерениях, чтобы сделать в первом при-

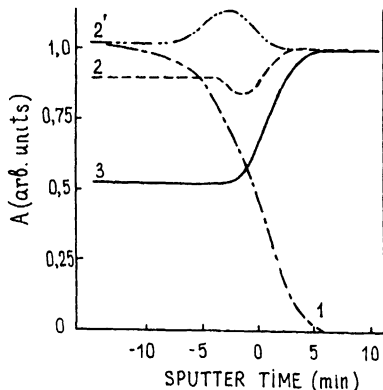


Рис. 1. Зависимость амплитуды оже-пигов элементов от времени травления для границы раздела структур $AO-PbTe$ и $AO-PbSe$: 1 - O; 2 - $Pb(PbTe)$; 2' - $Pb(PbSe)$; 3 - $Te(PbTe)$, $Se(PbSe)$. Амплитуды оже-пигов элементов нормированы так, чтобы их отношение в объеме полупроводника соответствовало составу соединения. За границу раздела принята точка, соответствующая спаду амплитуды оже-пика кислорода на 50% от его значения в объеме АО.

ближении одинаковым влияние методических факторов. При исследовании структур на основе твердых растворов основное внимание уделялось распределению халькогенов и ртути или свинца, как основным компонентам, определяющим свойства материала.

Сравнение вида ЭОС-профилей для всех исследованных образцов позволило выделить существенные отличия в распределении элементов у границы раздела для структур на основе халькогенидов свинца и халькогенидов ртути. Эти отличия отчетливо проявляются уже при сравнении АО бинарных соединений этих двух групп. Так, для АО $PbTe$ и $PbSe$ (рис. 1) характерно монотонное изменение содержания халькогена на границе раздела, в то время как Pb в этой области имеет экстремум. Для АО $SnTe$ максимум металла выражен еще более четко, чем для $PbSe$, при том же виде распределения халькогена. Монотонное изменение профиля халькогенов остается неизменным и для всех исследованных твердых растворов A^4B^6 , а экстремумы на ЭОС-профилях металлов для твердых растворов с замещением в металлической подрешетке несколько изменяются. Так, для $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ глубина минимума Pb увеличивается, а для $Pb_{0,93}Sn_{0,07}Se$ экстремум Pb вообще отсутствует, но на его профиле наблюдается слабый перегиб. Для АО $HgTe$ наоборот характерно монотонное изменение содержания металла и появление провала на ЭОС-профиле халькогена (рис. 2). Что касается АО твердых растворов A^2B^6 , то для $Hg_{0,8}Cd_{0,2}Te$ картина ос-

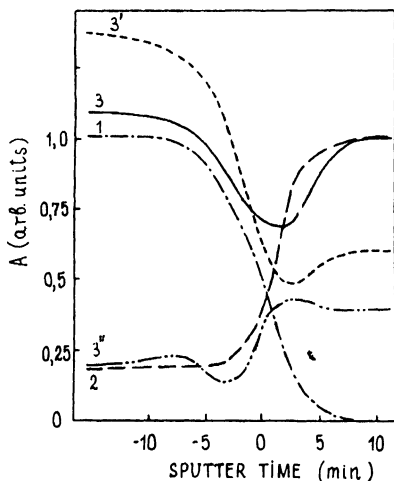


Рис. 2. Зависимость амплитуды оже-пиков элементов от времени травления для границы раздела структур АО- $HgTe$ и АО- $HgTe_{0.6}Se_{0.4}$: 1 - O; 2 - $Hg(HgTe, HgTe_{0.6}Se_{0.4})$; 3 - $Te(HgTe)$; 3' - $Te(HgTe_{0.6}Se_{0.4})$; 3'' - $Se(HgTe_{0.6}Se_{0.4})$.

тается неизменной (монотонное распределение Hg и минимум на ЭОС-профиле Te неоднократно приводились в литературе, см., например, [3]), а для $HgTe_{0.6}Se_{0.4}$ при сохранении плавного профиля Hg наблюдаются минимумы Te и Se , сдвинутые друг относительно друга. Кроме того, минимуму Te у границы раздела соответствует максимум в распределении Se .

Ключом к пониманию всех рассмотренных выше особенностей ЭОС-профилей могут служить результаты термодинамического анализа, проведенного методом диаграмм фазовых равновесий для систем металлахалькоген-кислород [4, 5]. По результатам этого анализа для халькогенидов свинца и олова и их твердых растворов на начальных этапах окисления характерна тенденция к преимущественному окислению металла и выделению элементарного халькогена. Для халькогенидов ртути аналогичные расчеты предсказывают обратную картину: на начальных этапах окисления образуется TeO_2 (SeO_2) и выделяется элементарная ртуть, и только при дальнейшем окислении образуются оксиды ртути. Это и позволяет объяснить различия в ЭОС-профилях халькогенидов A^2B^6 и A^4B^6 .

Подробный анализ формы ЭОС-спектров Te для АО $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ показал [6], что минимум Te связан с интерференционными эффектами вследствие перекрытия сигналов на границе раздела от окисленного теллура в TeO_2 и теллура в $HgTe$. По нашему мнению это возможно благодаря тому, что переход от Te^{4+} в TeO_2 к Te^{2-} в $HgTe$ (Se^{4+} в SeO_2 к Se^{2-} в $HgSe$) происходит резко, т. к. халькоген преимущественно окислен на границе раздела. Для халькогенидов свинца и олова диаграмма фазовых равновесий

предсказывает преимущественное окисление металла на границе раздела, и переход от Te^{4+} в оксиде к Te^{2-} в полупроводнике происходит более плавно, через Te^0 на границе раздела, что и приводит к монотонному изменению ЭОС-профиля халькогена для материалов A^4B^6 . Сдвиг в положении минимумов Se и Te для АО $HgTe_{0.6}Se_{0.4}$ связан с тем, что как следует из термодинамического анализа окисление $HgTe$ энергетически более выгодно, чем $HgSe$, в результате чего граница раздела оксид-полупроводник по Te оказывается глубже в полупроводниковой подложке.

Сравнение вида ЭОС-профилей АО различной толщины с результатами исследования плазменного оксида $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ [7] и структур, полученных химическим [8], термическим (на воздухе при 350 °C) и естественным (на воздухе при комнатной температуре) окислением $PbTe$ и $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$ показывает, что основные особенности ЭОС-профилей границы раздела формируются уже на начальном этапе окисления и практически не зависят от способа получения оксида. Это говорит о решающей роли термодинамических факторов в формировании границы раздела оксид-полупроводник для этих соединений. В то же время распределение элементов в объеме и особенно в приповерхностном слое оксида существенно зависит от метода получения, т. е. при их образовании велика роль кинетических факторов.

Можно предположить, что именно различия в химическом составе границы раздела оксид-полупроводник, связанные с преимущественным окислением металла в соединениях A^4B^6 в халькогена - в A^2B^6 , ответственны и за противоположный тип поверхностной проводимости в этих материалах: дырочный - в халькогенидах свинца и олова [9] и электронный - в $Hg_{1-x}Cd_xTe$ [1, 6]. Наличие свободных атомов халькогена или металла у границы раздела может, во-первых, оказать решающее влияние на весь ансамбль дефектов в оксиде, ответственных за встроенный заряд. Во-вторых, в самом полупроводнике их присутствие может приводить к появлению междоузельных атомов халькогена или ртути, являющихся в соответствующих материалах акцепторами или донорами. О вероятности последнего механизма свидетельствует инверсия типа проводимости анодно окисленной поверхности образцов $p-Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ при их отжиге [6]. Толщина инвертированного слоя увеличивалась с увеличением продолжительности отжига, что можно объяснить диффузией междоузельных атомов ртути от границы раздела АО- $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ вглубь полупроводника.

В целом проведенные исследования показывают, что для узкощелевых соединений A^2B^6 и A^4B^6 при формировании границы раздела оксид-полупроводник решающую роль играют термодинамические факторы. Причем различное поведение компонентов этих материалов в области границы раздела, а именно, преимущественное окисление халькогена в соединениях A^2B^6 и металла - в соединениях A^4B^6 , является причиной противоположного типа поверхностной проводимости в этих полупроводниках.

Список литературы

- [1] N e m i r o v s k y Y., F i n k m a n E. // J. Electrochem. Soc. 1979. V. 126. N 5. P. 768-770.
- [2] Б е р ч е н к о Н.Н., В и н н и к о в а А.И., М а т в е е н к о А.В., М е д в е д е в Ю.В., С а к с е е в Д.А. // Поверхность. 1988. № 10. С. 92-97.
- [3] M o r g e n P., S i l b e r m a n J.A., L i n d a u I., S p i c e r W.E., W i l s o n J.A. // J. Vac. Sci. Technol. 1982. V. 21. N 1. P. 161-163.
- [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. 1712-1718.
- [5] М е д в е д е в Ю.В., Б е р ч е н к о Н.Н., К о с т и к о в Ю.П., М а т в е е н к о А.В., О л е с к А.О. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1987. Т. 23. № 1. С. 108-111.
- [6] S t a h l e C.M., H e l m s C.R., S c h a a k e H.F., S t r o n g R.L., S i m m o n s A., P a l l i x J.B., В е с к е r C.H. // J. Vac. Sci. Technol. 1989. V. A7. N 2. P. 474-482.
- [7] N e m i r o v s k y Y., G o s h e n R., K i d r o n I. // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. N 7. P. 4888-4895.
- [8] Б е р ч е н к о Н.Н., Г р и ш и н а Т.А., Д р а б к и н И.А. и др. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. № 12. С. 1071-1075.
- [9] R o g a l s k i A. // Thin Solid Films. 1980. V. 74. N 1. P. 59-68.

Институт прикладной физики
Львовского университета

Поступило в Редакцию
2 октября 1992 г.