

Ориентационная зависимость свойств поверхностных анодных окислов на $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$

© В.Г. Средин, Ю.С. Мезин,* В.М. Укроженко

Военная академия ракетных войск стратегического назначения им. Петра Великого,
103074 Москва, Россия

* Научно-производственное объединение "Орион",
111123 Москва, Россия

(Получена 8 февраля 2001 г. Принята к печати 2 апреля 2001 г.)

Методом электронной спектроскопии для химического анализа проведены исследования зависимости состава анодного окисла от ориентации поверхности кристаллов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x = 0.19$). Было обнаружено, что составы окислов на поверхностях кристалла с ориентацией (111) и (100) идентичны и плавно изменяются от подложки к внешней поверхности, в то время как окисел на поверхности с ориентацией (110) содержит прослойку неокисленного теллура. Этот результат коррелирует с некоторыми известными свойствами окислов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$.

Свойства полупроводниковых приборов существенным образом зависят от качества поверхностных диэлектрических слоев, которые во многих случаях по аналогии с Si создают путем окисления поверхности кристалла. Получаемые таким образом слои для сложных полупроводников вследствие различной скорости окисления элементов, образующих кристалл, представляют собой смесь разных по химическому составу окислов. Это приводит к сильной зависимости физических свойств как самих окислов, так и границ раздела окисел-полупроводник от технологии окисления и исходного состояния поверхности. Для некоторых полупроводниковых материалов поверхностные окислы неустойчивы из-за химических реакций, протекающих в твердой фазе в самих слоях и при контакте с поверхностью кристалла, в результате чего в окисле могут появиться либо элементы, из которых образован полупроводник, либо их соединения. Более подробно эти вопросы рассмотрены в работах [1,2]. Альтернативным методом защиты поверхности приборных структур, полученных на основе сложных полупроводников, является наращивание слоев диэлектрических материалов или пассивация поверхности [3]. Однако слои сульфидов, селенидов и фторидов кадмия на поверхности $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ также нестабильны, как и слои собственного окисла [1].

Ранее было показано, что у кристаллов твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, кристаллизующегося в структуре сфалерита, существует определенная зависимость свойств поверхностных анодных окислов от кристаллографической ориентации поверхности, на которой окислы выращены [4]. Так, скорость роста окисла на поверхности (110) минимальна по сравнению с поверхностями с ориентацией (100) и (111) (см. рис. 1). Как видно из рисунка, только на кривых роста для поверхности (110) отсутствуют изломы, связанные с изменением скорости роста, которые могут свидетельствовать об изменении химического состава окисла с процессе его образования.

В настоящей работе предпринята попытка прямого сравнения химического состава анодных окисных слоев,

выращенных на ориентированных поверхностях монокристаллов твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ с составом $x = 0.19$. Для исследований отбирались образцы с близкими электрофизическими свойствами (дырочный тип проводимости с концентрацией носителей порядка $8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и подвижностью порядка $3 \cdot 10^2 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ при 77 К). По данным рентгенографических измерений ориентация плоскостей поверхности кристаллов совпадала с кристаллографическими плоскостями (100), (110) и (111) с отклонением не более 6° . Слои окислов наращивались в строго идентичных условиях — на предварительно протравленные в стандартном бромном травителе поверхности монокристаллов путем анодирования в 0.1N-растворе KOH в этиленгликоле. Толщина всех окисных слоев составляла 100–130 нм.

Исследования состава окисла проводились методом электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА) в условиях сверхвысокого вакуума (менее 10^{-9} мм рт. ст.) на двухкамерной установке MIKROLAB-MK-II. Возбуждение характеристических элементов осуществлялось рентгеновским излучением с энергией фотонов 1253.6 эВ. Для удаления адсорбированных примесей с поверхности анодного окисла

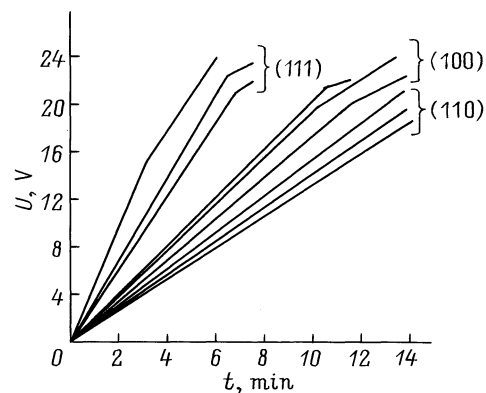


Рис. 1. Кинетические кривые роста анодного окисла на ориентированных поверхностях монокристаллов $\text{Cd}_{0.19}\text{Hg}_{0.81}\text{Te}$.

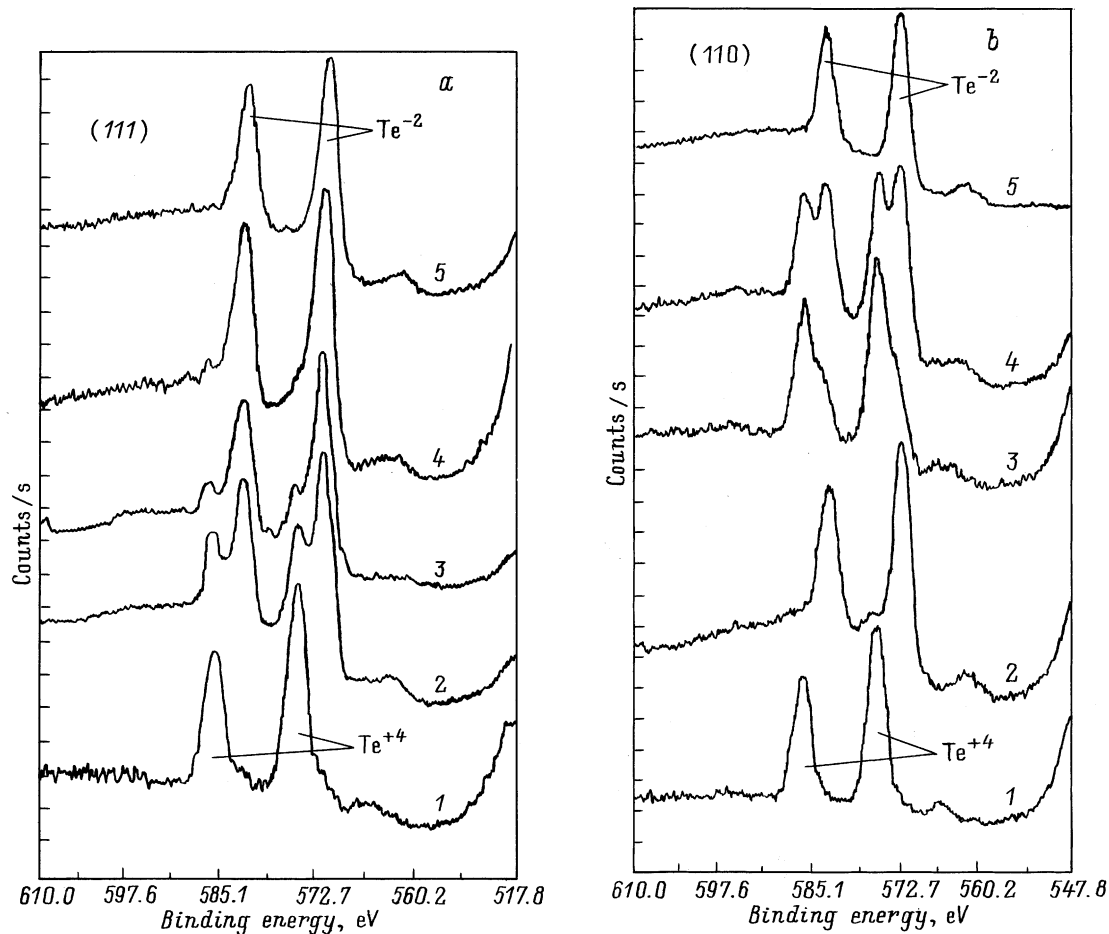


Рис. 2. Спектры ЭСХА анодных окислов на поверхности кристаллов $\text{Cd}_{0.19}\text{Hg}_{0.81}\text{Te}$ с ориентациями (111) (а), (110) (б) при послойном стравливании окисла (1–5) от внешней поверхности окисного слоя (1) до поверхности кристалла (5).

образцы перед исследованиями подвергались кратковременному травлению однократно ионизированными ионами аргона с энергией 10 кэВ в камере подготовки установки, предварительно откачанной до уровня менее 10^{-9} мм рт. ст. В процессе исследования осуществлялось последовательное стравливание части окисного слоя ионами Ar^+ с последующей регистрацией спектров ЭСХА. Режим ионного травления подбирался таким образом, что в пределах толщины слоя удавалось зарегистрировать 4–5 спектров. Основные результаты измерений представлены на рис. 2.

В спектрах регистрируются линии, связанные с возбуждением фотоэлектронов основных состояний ионов Cd, Hg и Te. (Анализируемые в настоящей работе линии элементов имеют дублетную структуру (рис. 2), однако для целей работы исследовалась эволюция одного из компонентов дублета). Наибольший химический сдвиг, связанный с изменением окружения иона, демонстрирует Te: ему соответствуют линии состояния $3d_{5/2}$ с энергиями 576.1 эВ для Te^{+4} в окислах TeO_2 , CdTeO_3 и HgTeO_3 и 572.6 эВ для Te^{-2} в кристалле. Положению несмещенной линии атомарного теллура соответствует

энергия 572.6 эВ. Химические сдвиги для катионов в данных материалах малы в сравнении со сдвигом теллура, так как в отличие от последнего они не изменяют знак своего заряда при переходе из кристалла в окисел. Поэтому изменение окружения кадмия и ртути в окислах, в сравнении с подложкой, проявляется лишь в уширении линий $4f_{7/2}$ Hg и $3d_{5/2}$ Cd, которое достаточно значительно: ширина линии Hg возрастает от примерно 1 эВ в кристалле до 1.5 эВ в окисле, ширина линии Cd возрастает от 1.2 до 1.5 эВ. В целом полученные нами результаты совпадают с данными [5,6], однако исследования изменения состава окислов по глубине позволили установить существование определенного ориентационного эффекта. Как показали наши измерения, состав окислов на гранях кристалла (111) и (100) монотонно изменяется от подложки до внешней поверхности (см. рис. 2, а), в то время как в окисле, выращенном на грани (110), наблюдается выделение в ограниченной по толщине области неокисленного теллура (рис. 2, б, кривая 2). Образование прослойки, содержащей неокисленный теллур, наблюдалось нами на разном расстоянии от внешней поверхности только для окисла на грани

(110). (Наличие некоторого количества неокисленного, а возможно, и аморфного теллура на поверхности (111) непосредственно под слоем окисла и далее в объеме слоя (рис. 2, а, кривые 3, 4) может быть связано с выделением его как продукта реакций при химическом травлении перед наращиванием окисла, о чем сообщалось в [6]). Как видно из рис. 2, б, содержание этой фазы теллура достаточно быстро уменьшается по мере удаления от границы раздела кристалл–окисел. Вблизи от внешней поверхности окисла эти слои содержат полностью окисленный теллур (рис. 2, б, кривая 1). Аналогично монокристаллическим образцам изменяется по толщине и составу окисла поверхность (111). Появление прослойки неокисленного теллура в окисле над поверхностью (110) может являться следствием реакций в твердой фазе: известно, что окислы Cd и Hg нестабильны при контакте с поверхностью твердого раствора [1,2]. При этом остается не ясным, почему предполагаемые реакции наблюдаются только для одной из возможных ориентаций.

Таким образом, наши измерения показали сходство составов анодных окислов поверхностей (100) и (111) и отличие от них состава окисла поверхности (110), причем существует связь между свойствами окислов и их составами. Действительно, обнаруженная нами ранее [4] в 2 раза более высокая плотность встроенного поверхностного заряда окисла поверхности (110) может быть отнесена к присутствию в этом слое неокисленного теллура. Наличие изломов на кривых роста для окислов поверхностей (100) и (111), возможно, совпадает с постепенным исчезновением в составе окисного слоя этого иона (рис. 2, а, кривые 2–4): скорость окисления теллура выше, чем ртути и кадмия, поэтому после полного окисления теллура скорость роста поверхностного слоя падает, что и наблюдается на кинетических кривых роста (рис. 1).

Можно предположить, что наблюдаемые нами ориентационные эффекты связаны с общими особенностями физико-химического строения материалов со структурой сфалерита. Плоскость (110) в данной структуре является, как известно, плоскостью спайности и характеризуется нулевой поверхностной плотностью заряда, в то время как плоскость (111) полярна и имеет положительный заряд в том случае, когда она построена из катионов, и отрицательный для поверхности, образованной анионами. При этом плотность поверхностного заряда кристаллографической плоскости в последнем случае максимально возможная для структуры сфалерита. Данное отличие, а также различие химического состава плоскостей и являются, по-видимому, причиной анизотропии ряда физических свойств. Действительно, было показано, что энергия связи ионов с поверхностью $Cd_xHg_{1-x}Te$ зависит от кристаллографической ориентации поверхности [7]. Существенно зависят от ориентации и процессы, связанные с формированием кристаллов. Так, в структуре сфалерита кристаллографическая плоскость (111) является плоскостью наибольшей скорости роста кристалла, что экспериментально подтверждается,

например, для CdTe [8] и $Cd_xHg_{1-x}Te$ [9]. Обнаружено также, что скорость диффузии Ga в $Cd_xHg_{1-x}Te$ сильно зависит от ориентации, изменяясь более чем на порядок для различных кристаллографических ориентаций [10]. Ориентационная зависимость скорости роста поверхностного окисла наблюдалась для GaAs [3] и InSb [11]. Таким образом обнаруженные ориентационные зависимости свойств и состава поверхностных анодных окислов $Cd_xHg_{1-x}Te$ коррелируют с ориентационными особенностями свойств поверхностей других материалов со структурой сфалерита и должны приниматься во внимание при создании приборных структур.

В заключение авторы выражают признательность А.В. Войцеховскому за обсуждение результатов настоящей работы.

Список литературы

- [1] C.R. Hill. J. Vac. Sci. Technol. A, **8** (2), 1778 (1990).
- [2] А.В. Войцеховский, В.Н. Давыдов. *Фотоэлектрические МДП структуры из узкозонных полупроводников* (Томск, Радио и связь, 1990).
- [3] В.Н. Бессолов, М.В. Лебедев. ФТП. **32**, (11), 1281 (1998).
- [4] В.Г. Средин, О.Г. Ланская, В.М. Поповнин. ФТП. **30**, (3), 385 (1996).
- [5] G.F. Wagner, D.R. Rhiger. J. Vac. Sci. Technol. A, **3** (1), 212 (1985).
- [6] Н.Р. Аигина, Н.Н. Берченко. Зарубеж. электрон. техн., № 10 (305), 3 (1986).
- [7] M.A. Berding, K. Srinivasan, A. Sher. J. Vac. Sci. Technol. B, **9** (3), 1858 (1990).
- [8] *Физика и химия соединений A^{II}B^{VI}*, под ред. М. Авена, Дж.С. Пренера (М., Мир, 1970) с. 115.
- [9] G. Ginader, A. Raizman, A. Sher. J. Vac. Sci. Technol. B, **9**, 1634 (1991).
- [10] R. Korenstein, P. Hallok, B. MacLeod, W. Hoke, S. Ogus. J. Vac. Sci. Technol. A, **8** (2), 1039 (1990).
- [11] L.L. Chang. Sol. St. Electron., **10**, 69 (1967).

Редактор Т.А. Полянская

Orientation dependence of a $Cd_xHg_{1-x}Te$ anodic surface oxide

V.G. Sredin, Y.S. Mesin*, V.M. Ukrodjenko

Military academy of strategical rockets forces,
103074 Moscow, Russia
* RD&P Center "Orion",
111123 Moscow, Russia

Abstract A composition dependence of anodic surface oxides on the orientation of a $Cd_xHg_{1-x}Te$ ($x = 0.19$) surface has been investigated by the electron spectroscopy for chemical analysis method. It is found that composition of oxides on (111) and (100) surfaces are identical and change smoothly from substrate to surface, while the (110) surface oxide contains an interlayer of nonoxidized tellurium. This result correlates with known $Cd_xHg_{1-x}Te$ oxide properties.