

М.М. Берченко¹, І.С. Вірт², І.В. Курило¹,
І.О. Рудий¹, І.Є. Лопатинський¹, М.С. Фружинський¹

¹Національний університет “Львівська політехніка”,

кафедра фізики; кафедра напівпровідникової електроніки,

²Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка

АНАЛІЗ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ ПЛІВОК ВЛАСНИХ ОКСИДІВ HgCdTe ТА PbSnTe

© Берченко М.М., Вірт І.С., Курило І.В., Рудий І.О., Лопатинський І.Є., Фружинський М.С., 2008

N.N. Berchenko, I.S. Virt, I.V. Kurilo, I.O. Rudyi, I.Ye. Lopatynskii, M.S. Frugynskii

STRUCTURAL ANALYSIS OF HgCdTe AND PbSnTe NATIVE OXIDE FILMS

© Berchenko N.N., Virt I.S., Kurilo I.V., Rudyi I.O., Lopatynskii I.Ye., Frugynskii M.S., 2008

Робота присвячена вивченню структури оксидів HgCdTe та PbSnTe, вирощених різними методами. Як вихідні матеріали використовували епітаксійні шари HgCdTe та PbSnTe. Анодні оксиди вирощували за допомогою стандартної методики, а хемічні оксиди – з розчину H₂O₂–KOH. Їхню структуру досліджували за допомогою методу дифракції електронів високих енергій на відбиття (ДЕВЕВ). Установлено, що тільки оксиди, отримані природним оксидуванням в повітрі за кімнатної температури можна вважати повністю аморфними. Усі інші були полікристалічними. Середній розмір зерен визначено за формулою Шеррера. Методами ДЕВЕВ, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії та Оже-спектроскопії встановлено, що основними компонентами анодних оксидів HgCdTe та PbSnTe є CdTeO₃ та PbTeO₄, що добре узгоджується з літературними даними щодо теоретичних розрахунків фазових рівноваг у системах Hg(Pb)–Cd(Sn)–Te–O. Мікроінден-туванням встановлено, що анодний оксид HgCdTe підвищує мікротвердість, тоді як для PbTe анодний та хемічні оксиди знижують значення мікротвердості.

The aim of this work is to determine the structure of native oxides of HgCdTe and PbSnTe grown by different methods. The starting materials were epitaxial layers HgCdTe and PbSnTe. Anodic oxides were fabricated under standard conditions, and chemical oxides were grown in H₂O₂–KOH solution. The oxide films have been studied by reflection high-energy electron diffraction (RHEED). Only oxides obtained through natural oxidation in ambient air at room temperature were found to be completely amorphous. All other oxides must be rated as polycrystalline, and the average size of crystallites was determined for them using Scherrer's formula. CdTeO₃ and PbTeO₃ may be considered such components in HgCdTe and PbTe anodic oxides correspondingly that is well agreed with predictions based on the phase equilibria in Hg(Pb)–Cd(Sn)–Te–O systems as well as XPS and AES results previously obtained. By using the microindentation technique the microhardness in the semiconductor layer underlying oxides was investigated. It was determined that for HgCdTe anodic oxide, the microhardness is always increased while for PbTe, both anodic and chemical oxidation decreases the microhardness.

Вступ

Властивості напівпровідникових приладів істотно залежать від якості поверхневих діелектричних шарів, які здебільшого за аналогією з Si створюють оксидуванням поверхні кристала. Отримані таким способом шари, у разі складних напівпровідників, унаслідок різної

швидкості оксидування компонентів кристала є сумішшю різних за хемічним складом оксидів. Це призводить до сильної залежності фізичних властивостей як самих оксидів, так і меж розділення оксид–напівпровідник, від технології оксидування та первісного стану поверхні.

Для деяких напівпровідникових матеріалів поверхневі оксиди нестійкі внаслідок хемічних реакцій, які відбуваються у твердій фазі у самих шарах та під час контактування з поверхнею кристала. У результаті таких реакцій в оксидах можуть з'являтися або елементи, з яких утворений напівпровідник, або їхні сполуки. Межа розділення напівпровідник–пасивувальний шар часто має основне значення у характеристиках приладів на основі HgCdTe [1, 2]. Те саме стосується і іншого вузькощілинного напівпровідника – PbSnTe [3]. Застосовувані технології пасивування можна класифікувати як осадження діелектриків, та методів, що ґрунтуються на формуванні власних оксидів, які містять атоми самого напівпровідника. Установлено, що нарощені плівки власних оксидів необхідні на початкових стадіях їх формування для мінімального збурення кристалічної решітки напівпровідника на межі розділення з пасивувальним шаром. Процеси пасивування HgCdTe та PbSnTe доволі утруднені, бо ці матеріали є складними напівпровідниками, компоненти яких мають різні хемічні властивості і роблять пасивувальні шари та межі розділення багатозазними та термічно нестійкими. Цілком очевидним є той факт, що хемічний склад та межа розділення пасивувальних шарів були у центрі уваги численних досліджень, у яких використовували всі сучасні аналітичні методи для дослідження поверхні. Найрозширеніший огляд експериментальних результатів наведений у роботах С. Stahle зі співавторами [4]. На протипагу дослідженням електричних властивостей та хемічного складу, дослідженням структури вирощених за низьких температур власних оксидів HgCdTe та PbSnTe не приділяли належної уваги, хоча кристалічна структура цих оксидів багато в чому визначає властивості межі розділення. Варто особливо зазначити, що однією з причин того, чому пасивування Si оксидом SiO₂ забезпечує ідеальну межу розділення – це те, що ця межа сформована повністю аморфним оксидом. Варто також зазначити, що осадження полікристалічних шарів CdTe на епітаксійні шари HgCdTe забезпечує кращі електричні параметри порівняно з монокристалічними шарами CdTe. Установлено, що полікристалічні шари забезпечують полегшену релаксацію механічних напружень на межі розділення [5].

Мета цієї роботи полягала у визначенні кристалічної структури власних оксидів HgCdTe та PbSnTe за допомогою методу ДЕВЕВ, який сьогодні є надійним методом дослідження поверхневих явищ, фазового аналізу, орієнтації та розмірів кристалітів [6]. Для досліджень напружень у робочому шарі напівпровідника під оксидом застосовано класичний метод мікроіндентування.

Експеримент

Вихідними матеріалами були епітаксійні плівки Hg_{1-x}Cd_xTe ($x = 0.20$ та $x = 0.45$), вирощені методом молекулярно-променевої епітаксії на підкладках GaAs або Si з застосуванням буферних шарів CdTe. Епітаксійні шари Pb_{1-x}Sn_xTe ($x = 0,00$ та $x = 0.20$) були вирощені за допомогою методу дискретного (вибухового) осадження на відколах (111) ВаF₂. Використовували три методи оксидування: природне оксидування на повітрі за кімнатної температури; термічне оксидування в інтервалі температур 250–580 С°; анодне та хемічне оксидування. Анодне оксидування здійснювали згідно з стандартною методикою [1, 3], за сталої густини струму та заданої напруги. Хемічні оксиди Pb_{1-x}Sn_xTe вирощували в розчині Н₂О₂–КОН. Зазвичай вони використовуються як тонкі проміжні шари між металом та напівпровідником для формування бар'єрів Шотткі. Структуру оксидів досліджували за допомогою електроннографа ЭГ–100А в інтервалі пришвидшувальних напруг 60–80 кВ. Глибина аналізованого шару становила близько 100–200 Å та залежить від пришвидшувальної напруги та кута падіння пучка електронів. Крім природних, всі інші оксиди мали товщину, більшу, ніж 50 нм.

Вплив пасивувальних шарів на механічні властивості напівпровідникового шару досліджували методом мікроіндентування. Визначали залежності значення мікротвердості від глибини проникнення індентора. Більшість вимірювань виконано за навантаги $(2–20) \times 10^{-2}$ Н та часу статичної дії – 10 с.

Результати та обговорення

Шари оксидів епітаксійних плівок $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ та $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, отримані тільки природним оксидуванням в повітрі за кімнатної температури, були повністю аморфними. На електроннограмах від анодних оксидів $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0.20 - 0.23$) спостерігали декілька розмитих дифузних півкілець (рис. 1, а). Хоч анодні оксиди прийнято вважати аморфними, припускаємо, що вони є в перехідному стані від аморфного до полікристалічного. Електроннограми від анодного оксиду на плівках складу $x = 0.45-0.50$ вказують на дрібнодисперсну полікристалічну структуру (рис. 1, б).

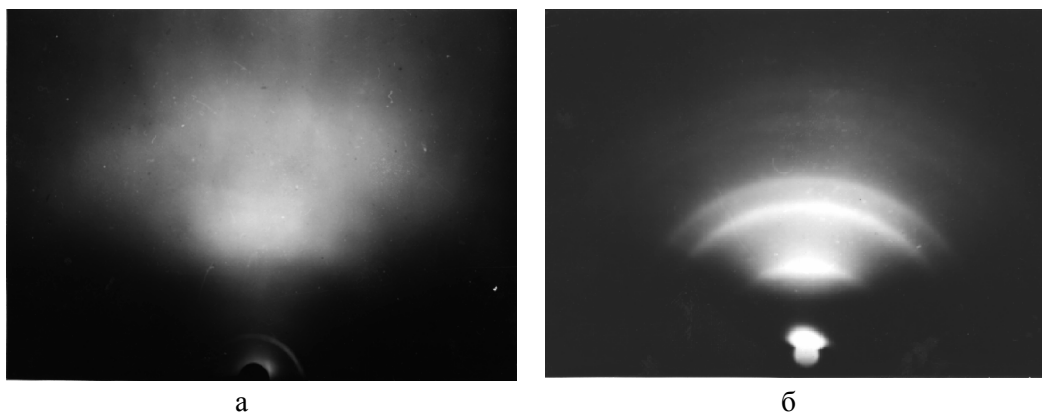


Рис. 1. Електроннограми від анодних оксидів епітаксійних плівок $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$: $x = 0.20$ (а), $x = 0.45$ (б)

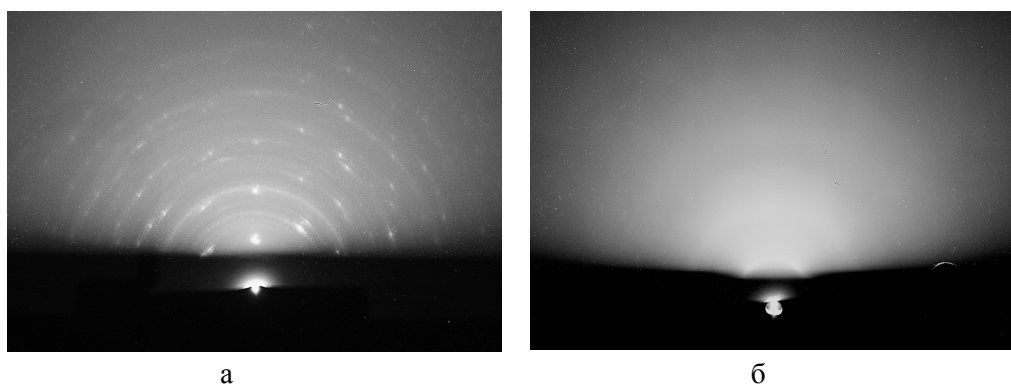


Рис. 2. Електроннограми від оксидів епітаксійних плівок PbTe : анодного (а), хемічного (б)

Анодні оксиди $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ мають полікристалічну структуру (рис. 2, а). Однак на електроннограмах від хемічного оксиду (рис. 2, б) видно дифузно розмиті півкілець, тобто хемічний оксид складається з менших кристалітів. Правдоподібно, що аморфна фаза може також існувати.

Як показано в праці [4], основними компонентами анодного оксиду на поверхні монокристалічних зразків $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,19$) є CdTeO_3 , TeO_2 , HgTe , HgTeO_3 та інші складні оксиди. Склад оксидів монотонно міняється від підкладки до зовнішньої поверхні. На основі електроннограми (рис.1, б) від анодного оксиду на поверхні епітаксійної плівки $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ розраховані міжплощинні відстані d_{hkl} цього оксиду. У табл. 1 зіставлені результати електроннографічних досліджень із табличними даними щодо одного з компонентів оксиду – CdTeO_3 та табличними даними щодо CdTe – складової твердого розчину. Ураховуючи прості співвідношення між міжплощинними відстанями d_{hkl} перших кілець, можна вважати, що маємо справу з матеріалом із кубічною решіткою. Виявлено, що деякі значення міжплощинних відстаней близькі до табличних значень для оксиду CdTeO_3 , проте значення d_{hkl} для першого кільця близьке до цього значення в CdTe . Припустивши, що основною складовою анодного оксиду є CdTeO_3 , і що він знаходиться в дрібнодисперсному полікристалічному стані, для розрахунків напружень у системі анодний оксид – $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ використовували значення сталої решітки CdTeO_3 .

Табличні та експериментальні значення d_{hkl} анодних оксидів $Hg_{1-x}Cd_xTe$

Номер кільця	Анодний оксид Експериментальні d_{hkl} (Å)	CdTeO ₃ (кубічна) Табличні d_{hkl} (Å) (ASTM)	CdTe (кубічна) Табличні d_{hkl} (Å) (ASTM)	(hkl)	
1	3.759	–	3.7420	111	
2	2.174	–	–	–	TeO ₂ , HgTeO ₃
3	1.853	1.890		220	
4	1.367	1.340		400	
5	1.224	1.230		331	

Фазовий аналіз, виконаний на основі електронограми (рис. 2, б), вказав на наявність тетрагонального PbTeO₃. У табл. 2 зіставлені експериментальні значення міжплощинних відстаней з табличними одного з компонентів анодного оксиду – тетрагонального PbTeO₃ [8]. У невеликій кількості наявна (α -фаза) PbTeO₃. Інтенсивність півкілець, які відповідають цій фазі, доволі слабка порівняно з інтенсивностями півкілець, які відповідають тетрагональному PbTeO₃.

Табличні та експериментальні значення d_{hkl} анодних та хемічних оксидів PbTe

Номер кільця	Експериментальні d_{hkl} (Å)	Анодний оксид		Хемічний оксид	(hkl)	Інтенсивність кільця
		PbTeO ₃ (тетрагон.) Табличні d_{hkl} (Å) (ASTM)	PbTeO ₃ (α -фаза) Табличні d_{hkl} (Å) (ASTM)	TeO ₂ Табличні d_{hkl} (Å) (ASTM)		
1	3.843	–	3.8100	–	201	WW
2	3.356	–	3.2100	–	041	WW
3	2.967	2.9750	–	–	004	W
4	2.696	2.6520	–	–	200	M
5	2.410	–	–	2.4026	020	M
6	2.376	2.3720	–	–	120	W
7	2.092	–	2,1020	–	400	WW
8	2.031	2.0358	–	–	213	S
9	1.745	–	–	1.7435	023	M
10	1.688	1.6800	–	–	125	W
11	1.558	1.5483	–	–	117	W
12	1.336	–	–	1.3327	230	M
13	1.208	1.2110	–	–	044	W
14	1.052	1.0575	–	–	336	W

Примітка. S – сильна; M – середня; W – слабка; WW – дуже слабка.

На електронограмі від хемічного оксиду PbTe (рис. 2, б) видно дифузно розмиті півкілля. Виконано фазовий аналіз хемічного оксиду. У табл. 2 зіставлені експериментальні та табличні значення міжплощинних відстаней TeO₂ – основного компонента хемічного оксиду.

Отже, результати, отримані за допомогою методу ДЕВБВ, добре узгоджуються з передбаченнями, які ґрунтуються на рівновазі фаз у системі Hg(Pb)–Cd(Sn)–Te–O [9, 10], а також на основі результатів РФЕС та Оже-спектроскопії для оксидів HgCdTe та PbSnTe [3, 4]. Найцікавіші результати щодо дослідження хемічних оксидів, одержані з експериментів РФЕС та Оже-спектроскопії, показали, що компоненти в анодних та хемічних оксидах можна ідентифікувати як PbTeO₃ та TeO₂. Результати ДЕВБВ дали змогу передбачити, що на відміну від анодного оксиду, хемічний оксид є сумішшю полікристалічного TeO₂ та аморфного Pb. Отже, анодне окисдування зумовлює формування складного оксиду PbTeO₃, тоді як при хемічному відбувається окреме (роздільне) окисдування Pb та Te. Цікаво зазначити, що для InP, у якому процеси окисдування відбуваються аналогічно як і в PbTe, з формуванням складного оксиду InPO₄, спостерігали побічний ефект – згідно з даними ДЕВБВ, в анодному оксиді, порівняно з хемічним, переважала аморфна фаза. Але це може бути пов'язане з різними процесами склоутворення в системі In–P–O [12].

Дослідження за допомогою методу рентгенівської дифрактометрії показали, що термічні оксиди Pb_{1-x}Sn_xTe (x=0.00) є полікристалічною фазою PbTeO₃, а оксиди на Pb_{1-x}Sn_xTe (x = 0.20) – сумішшю PbTeO₃ та переважаючої аморфної фази SnO₂ [10].

Дифракційні кільця (рис. 2) доволі розмиті, що свідчить про невеликі розміри кристалітів. Середній розмір кристалітів, які формують плівку, визначали за розмиттям дифракційних кілець за формулою Шеррера [13]:

$$L = (0.9\lambda / B \cos\theta_B), \quad (1)$$

де L – середній розмір кристалітів (нм); λ – довжина хвилі електронів (нм); B – півширина розмиття (в радіанах); θ_B – кут дифракції.

Варто зазначити, що використана формула Шеррера з поправками на довжину хвилі електронів та з урахуванням єдиної геометричної теорії явища дифракції від кристалічної решітки [14].

Розмір кристалітів, які формують анодний оксид Hg_{1-x}Cd_xTe (x = 0.20 – 0.23) становить 30 Å. Це значення добре узгоджується з результатами [4], де за допомогою високороздільної трансмісійної електронної мікроскопії показано, що межу розділення анодний оксид – Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te формують кристаліти розмірами 20–50 Å. Кристаліти, які формують анодний оксид на шарах складу x = 0.45 мали розмір 50 Å, що перевищувало розмір кристалітів оксиду на шарах складу x = 0.20.

Картину від полікристала анодного оксиду PbTe (рис. 2, а) формують кристаліти двох типів: середніх розмірів (100–150 Å) та 1000 Å. Середній розмір кристалітів, які формують шар хемічного оксиду, розраховані за формулою (1), становить близько 60 Å.

Той факт, що різні методи окисдування призводять до утворення оксидів різної кристалічної структури було додатково підтверджено на основі результатів класичного методу мікроінден-тування. Напруження в епітаксійних шарах під плівкою анодного оксиду відрізняються від напружень у неокисдованих шарах, причому ці зміни різні у разі різних оксидів. Наприклад, для окисдованого HgCdTe мікротвердість завжди більша (до 50 %), тоді як для анодно та хемічно окисдованого PbTe спостерігаємо зменшення мікротвердості (на 30 %) порівняно з неокисдованими зразками. У зразках з термічним оксидом спостерігається збільшення мікротвердості (до 33 %). Однією з можливих причин цього можуть бути різні механізми росту анодних оксидів HgCdTe та PbSnTe. У HgCdTe ріст оксиду відбувається на межі розділення оксид–підкладка [4], тоді як у PbSnTe ріст оксиду відбувається і на його поверхні.

Висновки

Методами ДЕВБВ, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії та Оже-спектроскопії встановлено, що основними компонентами анодних оксидів HgCdTe та PbSnTe є CdTeO₃ та PbTeO₄,

що добре узгоджується з літературними даними щодо теоретичних розрахунків фазових рівноваг у системах Hg(Pb)–Cd(Sn)–Te–O.

У хемічних оксидах PbTe виявлено оксид TeO₂, що свідчить про бімодальну оксидацію, при цьому компоненти Pb та Te оксидуються окремо.

Показано, що для анодних оксидів HgCdTe та PbSnTe метод ДЕВБВ дає змогу визначати не тільки структуру та розміри кристалітів, а також визначати їх фазовий склад. Однак питання, які стосуються механізмів утворення кристалітів різних розмірів та механічних напружень у напівпровідникових шарах оксидів, потребують додаткових досліджень.

Установлено, що анодний оксид на HgCdTe підвищує мікротвердість, а в разі PbTe анодний та хемічні оксиди знижують її.

1. Nemirovsky Y, Bahir G. // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1989. – **A7**. – 450.
2. Agnihotri O.P., Musca C.A., Faraone L // *Semicond. Sci. Technol.* – 1998. – **13**. – 839.
3. Berchenko N.N., Vinnikova A.I., Matveenko A.V., Medvedev Yu.V., Sakseev D.A. // *Sov. Poverhnost'. Physics. Chemistry. Mechanics.* – 1988. – **10**. – 92.
4. Stahle C.M., Helms C.R., Schaake H.F., Strong R.L., Simmons A., Pallix J.B., Becker C.H. // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1999. – **A7**. – 474.
5. Курило І.В., Рудий І.О., Лопатинський І.Є., Вірт І.С., Сизов Ф.Ф., Михайлов Н.Н. CdTe як насичувальний шар в гетероструктурі CdTe/HgCdTe // *Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка"*. – 2006. – № 558. – С. 14–19.
6. Tang F., Parker T., Wang G.-C., Lu T.-M. // *J. Phys. D Appl. Phys.* – 2007. – **40**. – R427.
7. Гришина Т.А., Берченко Н.Н., Гордеджмивили Г.Д., Драбкин І.А., Матвеенко А.В., Саксеев Д.А., Третьякова Е.А. // *ЖТФ*. – 1987. – **57**. – С. 2355.
8. *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) diffraction data card, published by American Society for Testing and Materials (ASTM)*.
9. Rhiger D.R., Kvaas R.E. // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1983. – **A1**. – 1712.
10. Berchenko N.N., Nikiforov A.Y., Fadeyev S.V. // *Surf. Interface Anal.* – 2006. – 38. – 518.
11. Berchenko N.N., Grishina T.A., Drabkin I.A., Matveenko A.V., Sakseev D.A., Tretiakova E.A. // *Sov. Techn. Phys. Lett.* – 1988. – **14**. – 1071.
12. Hollinger G, Bergignat E, Joseph J, Robach Y // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1985. – **A3**. – 2082.
13. Cullity B.D. *Elements of X-ray Diffraction (2nd edn)*. Addison-Wesley: Reading, MA, 1978. – P. 284–366.
14. Pinsker Z.G.. *Electron diffraction*. Butterworths Scientific Publication: London, 1953.
15. Berchenko N.N., Vinnikova A.I., Kovarski A.P., Matveenko A.V., Medvedev Yu.V., Chernius N.K. // *Russian Electrochimia.* – 1991. – **27**. – 1207.