

УДК 535.016

ДИНАМИКА РОСТА СОБСТВЕННОГО ОКИСЛА  $Cd_xHg_{1-x}Te$ Г. Ю. Сидоров<sup>1</sup>, В. А. Швец<sup>1,2</sup>, Ю. Г. Сидоров<sup>1</sup>, В. С. Варавин<sup>1</sup><sup>1</sup>*Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,  
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13*<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет,  
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2**E-mail: shvets@isp.nsc.ru*

Методами лазерной и спектральной эллипсометрии исследован рост собственного окисла  $Cd_xHg_{1-x}Te$  (КРТ). Установлено, что окисление КРТ парами перекиси водорода с самого начала приводит к образованию непоглощающей плёнки оксидов, тогда как при окислении атмосферным кислородом на первых стадиях на поверхности формируются поглощающие слои. После достижения толщины окисла 1–2 нм скорость окисления резко замедляется. Прогревы образцов КРТ при  $T = 200$  °С, которые перед этим длительно (годами) экспонировались на воздухе при комнатной температуре, приводят к уменьшению оптической толщины окисла.

*Ключевые слова:* естественный окисел, КРТ, эллипсометрия.

DOI: 10.15372/AUT20170612

**Введение.** Экспозиция открытой поверхности полупроводников на воздухе неизбежно приводит к образованию слоя собственного окисла — смеси оксидов элементов, составляющих полупроводник. Термодинамическое рассмотрение даёт представление о возможном химическом составе окислов, которые могут присутствовать на поверхности полупроводника [1]. В случае кремния при окислении образуется диоксид кремния, который используется в качестве диэлектрического слоя при изготовлении приборов. Однако даже для этого простейшего полупроводника оказалось, что между диоксидом кремния и кремнием существует переходный слой переменного состава  $SiO_x$ , в котором значение  $x$  меняется от 0 до 2 [2]. При окислении многокомпонентного полупроводника — твёрдого раствора теллуридов кадмия и ртути  $Cd_xHg_{1-x}Te$  (КРТ) — состав и структура оксида могут быть более сложными из-за неравномерного окисления компонентов. Так, анодное окисление КРТ приводит к образованию отрицательного заряда в поверхностном слое, что может быть связано с недостаточной степенью окисления ртути. Неравномерное окисление компонентов может приводить к изменению электрофизических характеристик поверхностного слоя КРТ из-за образования собственных точечных дефектов КРТ, таких как вакансии и междоузельные атомы, являющихся электрически активными центрами. В процессе изготовления приборов поверхность КРТ подвергается воздействию различных сред и экспонируется в двухатомном кислороде воздуха, причём время экспонирования может меняться в очень широких пределах. В работе [3] установлено, что толщина и состав окисла на КРТ меняется по мере окисления молекулярным кислородом, возбуждаемым ультрафиолетовым излучением. В [4] экспериментально показано, что изменение поверхностного потенциала может менять поверхностные токи утечки диодов на основе КРТ на 5–6 порядков. При экспонировании поверхности КРТ на воздухе после влажных обработок скорость поверхностной рекомбинации меняется со временем сложным образом [5], однако исследование кинетики окисления КРТ в этой работе не проводилось. Учитывая большое влияние поверхностного заряда на характеристики изготавливаемых из КРТ фотоприёмных элементов, представ-

ляется целесообразным детально исследовать кинетику роста слоя окисла на поверхности КРТ.

Цель предлагаемой работы — исследование с помощью метода эллипсометрии процессов образования оксидных слоёв на поверхности КРТ при различных условиях окисления.

**Исследование оптических свойств собственного окисла КРТ.** Проведены измерения параметров окисных слоёв на КРТ спектральным эллипсометром Woollam M-2000X. Обработка результатов измерений осуществлялась с помощью программы Complete EASE [6], в которой для определения толщины окисла и его показателя преломления использовалась модель структуры, состоящей из двух сред: подложки КРТ и слоя окисла КРТ. Показатель преломления слоя описывался дисперсионной моделью Коши  $n(\lambda) = n_0 + A/\lambda^2 + B/\lambda^4$ . Подгоночными параметрами при обработке результатов служили: состав КРТ вблизи поверхности, толщина слоя окисла и коэффициенты  $n_0$ ,  $A$  и  $B$  модели Коши.

Использовались образцы эпитаксиальных плёнок КРТ разного состава на подложках из GaAs и Si, выращенные методом молекулярно-лучевой эпитаксии. В качестве примера на рис. 1 показаны измеренные (символы) и расчётные (тонкие линии) спектры эллипсометрических параметров для одного из образцов (КРТ160212 — пластина диаметром 50 мм,  $x = 0,22$ ), пролежавшего на воздухе после выращивания 8 месяцев. Наблюдается достаточно хорошее совпадение экспериментальных и рассчитанных значений параметров.

Согласно результатам обработки измерений на этом образце параметры естественного окисла по площади пластины однородны: разбросы полученных значений показателя преломления ( $n_{\text{ср}} = 2,06$ ) и толщины ( $d_{\text{ср}} = 2,38$ ) нм не превосходят экспериментальных погрешностей определения параметров  $\delta n = \pm 0,01$ ,  $\delta d = \pm 0,02$  нм, т. е. плёнка естественного окисла на пластине диаметром 50 мм однородная, при этом её оптические свойства близки к известным свойствам окислов КРТ [7, 8].

Аналогичным образом были измерены толщины естественного окисла для серии образцов различного состава, выдержанных на воздухе длительное время. Результаты приведены на рис. 2. Количество измеренных образцов для каждой точки на графике составляло от 2 до 7 штук. Линия, соединяющая точки, проведена для облегчения восприятия. Полученные данные не укладываются на монотонную (линейную) зависимость. Можно отметить, что подобные зависимости от состава наблюдаются и для других свойств КРТ: твёрдости [9], температурного коэффициента оптического перехода  $E_2 + \delta$  [10].

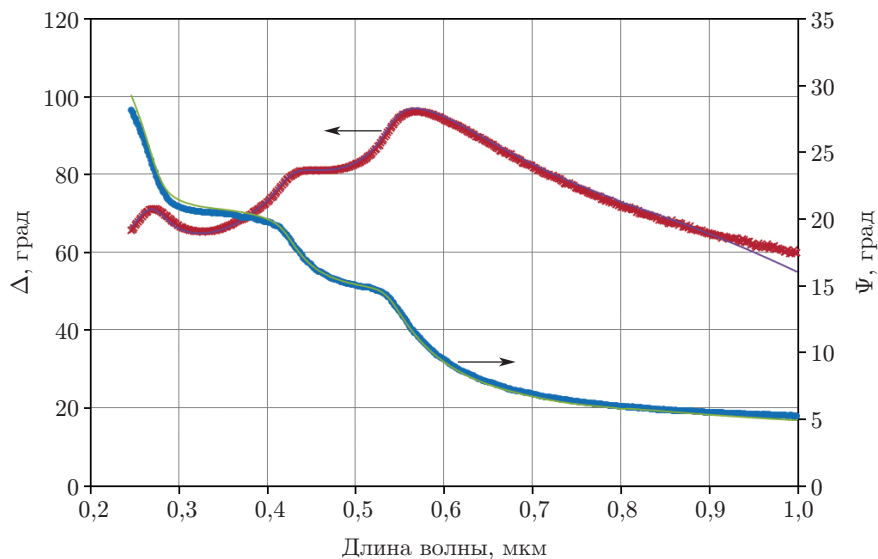


Рис. 1. Измеренные и расчётные спектральные зависимости эллипсометрических параметров для образца КРТ с естественным окислом. Угол падения света  $\varphi = 75^\circ$

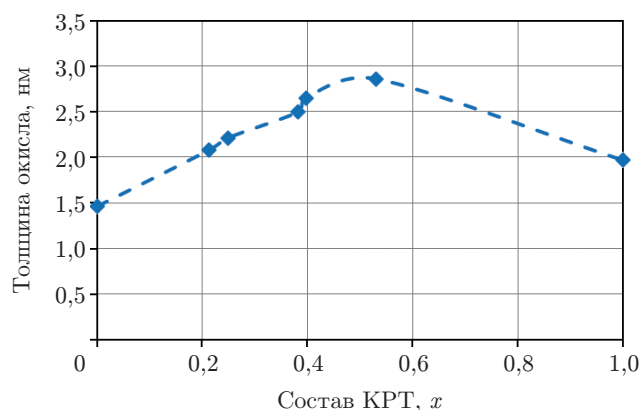


Рис. 2. Измеренная толщина естественного окисла на КРТ различного состава

Так как при изготовлении фоточувствительных элементов материал КРТ подвергается термической обработке, в том числе и на воздухе, следовало проверить возможность окисления КРТ в процессе обработки. Был проведён прогрев образца КРТ на воздухе с периодическими измерениями его эллипсометрических параметров. Образец прогревался в течение 65 мин при температуре  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Результаты этих измерений показаны на рис. 3. Толщина окисла за время прогрева уменьшилась с 2,63 до 2,24 нм, а показатель преломления увеличился с 1,98 до 2,07. Изменение толщины связано, по-видимому, с высыханием окисла (удалением воды), что приводит к уменьшению оптической толщины слоя. После прогрева образец в течение 12 ч выдерживался при комнатной температуре. После такой выдержки наблюдается скачок толщины — возрастание на 0,1 нм, что, скорее всего, соответствует частичной абсорбции воды окислом. Затем был проведён повторный прогрев образца при температуре  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 90 минут. При этом сначала происходило резкое уменьшение толщины, что подтверждает предположение об удалении воды: чем выше температура, тем больше воды удаляется. После 30 мин прогрева при  $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$  толщина стабилизируется, т. е. окисления при данной температуре не происходит.

Уменьшение толщины при прогреве — процесс необратимый. Недельная выдержка предварительно прогретого образца при комнатной температуре восстановила только 0,25 нм из удалённых при прогреве 0,75 нм толщины окисла. Вероятно, помимо потери воды при прогреве происходит спекание (уплотнение) естественного окисла. Таким образом, прогрев на воздухе при температурах до  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  приводит не к росту толщины слоя естественного окисла КРТ, а наоборот, к её уменьшению.

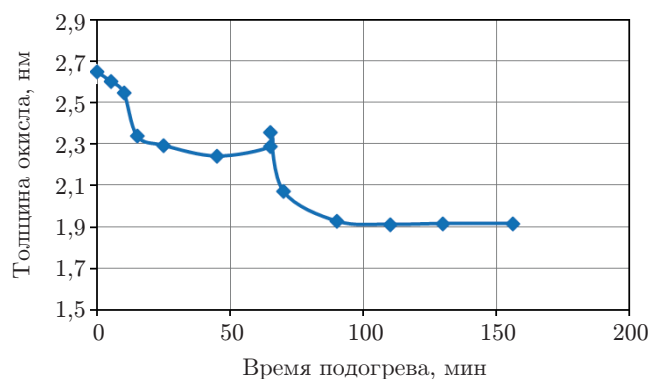


Рис. 3. Зависимость толщины естественного окисла на поверхности КРТ от времени прогрева

**Исследование кинетики окисления.** Измерения кинетики окисления проводились на образцах с варизонным слоем ( $x = 0,43$  на поверхности плёнки) и с удалённым варизонным слоем ( $x = 0,23$  на поверхности). Удаление варизонного слоя толщиной  $\sim 1$  мкм проводили в растворе брома в метаноле. Перед измерениями образцы травили в течение 2 мин в буферном травителе (плавиковая кислота (48 %), фтористый аммоний (40 %), соотношение 1:7), затем промывали в дистиллированной воде. После этого их высушивали, помещали на предметный столик лазерного эллипсометра ЛЭФ-72 (длина волны  $\lambda = 632,8$  нм) [11] и в течение нескольких суток проводили измерения их эллипсометрических параметров при выдержке образцов на воздухе и в атмосфере паров перекиси водорода. Для создания атмосферы паров перекиси образцы помещались в герметичную ячейку, оснащённую входным и выходным окнами для зондирующего излучения, внутри которой находилась кювета с перекисью.

На рис. 4 приведены зависимости параметра  $\Delta$  от времени выдержки для процессов окисления на воздухе и в парах перекиси, а на рис. 5 для этих же процессов показаны изменения эллипсометрических параметров в  $\Psi$ — $\Delta$ -плоскости.

Известно, что параметр  $\Delta$  в наибольшей степени чувствителен к состоянию поверхности и при росте сверхтонких слоёв его изменение пропорционально толщине образующегося слоя. Однако это справедливо, если с течением времени происходит только рост толщины слоя, а его свойства остаются неизменными. При этом, согласно приближению Друде [12] оба эллипсометрических параметра ( $\Psi$  и  $\Delta$ ) линейно изменяются с толщиной.

Для образца, окисленного на воздухе, всё происходит иначе. В течение первого часа параметр  $\Delta$  практически не изменяется (ромбы на рис. 5, *a*), а в ряде экспериментов имеет тенденцию к слабому росту.

В последующие несколько часов  $\Delta$  падает, но при этом наблюдаются изменения параметра  $\Psi$ , значительно бóльшие, чем те, которые соответствовали бы образованию окисного слоя. Поэтому экспериментальные точки оказываются вне области номограммы, рассчитанной для непоглощающей плёнки в диапазоне изменения показателя преломления от 1,6 до 2. Через 6–7 ч с момента начала окисления направленность смещения эллипсометрических параметров резко меняется и экспериментальные точки смещаются на номограмму в область, соответствующую показателю преломления слоя  $n = 1,6$ – $1,8$ .

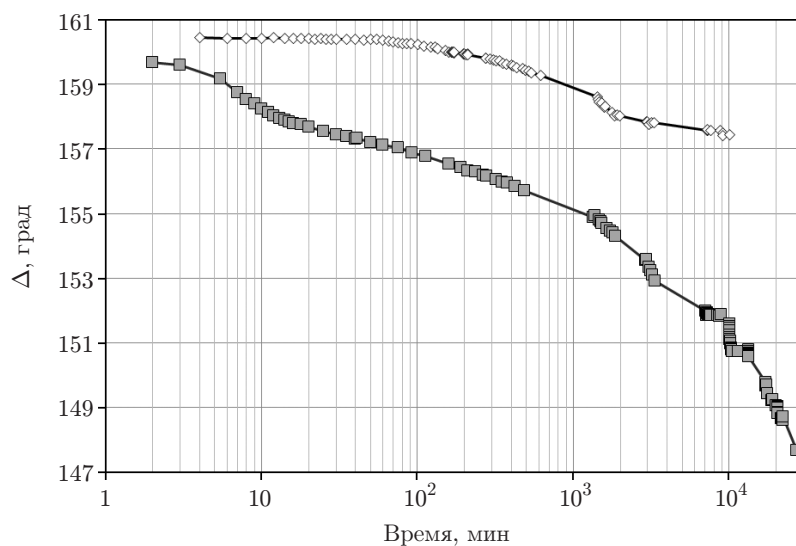


Рис. 4. Кинетика изменения параметра  $\Delta$  (ромбы — окисление на воздухе, квадраты — окисление в парах перекиси водорода)

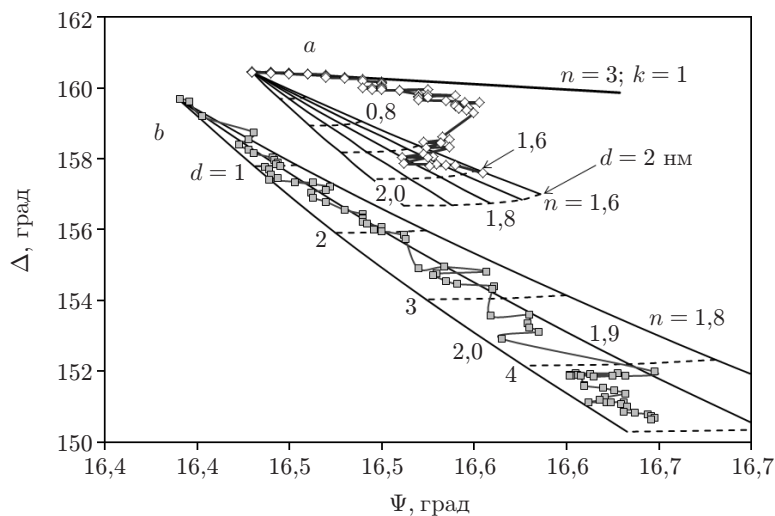


Рис. 5. Траектории эллипсометрических параметров, измеренные в процессе окисления образцов, и соответствующие им расчётные номограммы: *a* — окисление на воздухе (ромбы); *b* — окисление в атмосфере паров перекиси водорода (квадраты). (Сплошные линии соответствуют равным показателям преломления, пунктирные — равным толщинам; числа возле сплошных и пунктирных линий — значения показателя преломления и толщины (в нанометрах) соответственно)

Эти результаты указывают на сложный механизм окисления, включающий несколько этапов. Начальный участок экспериментальной кривой на рис. 5, *a* невозможно описать в рамках модели непоглощающей плёнки, даже если предположить её показатель преломления близким к  $n \cong 1$ . Эксперимент на начальной стадии можно объяснить, если включить в рассмотрение большое поглощение в слое, по величине близкое к  $k = 1$ . На рисунке показана линия, рассчитанная для  $n = 3$  и  $k = 1$ , которая совпадает с экспериментальными точками на начальной стадии окисления. Однако представленное решение не единственное, и невозможно однозначно установить оптические свойства растущей плёнки в силу её малой толщины.

Можно предположить, что поглощение в слое связано с различной скоростью окисления компонентов КРТ и с образованием на поверхности избыточного содержания одного из них, например ртути. Тогда представленная на рис. 5, *a* траектория эллипсометрических параметров объясняется протеканием двух процессов: появлением тонкого ( $\sim 3 \text{ \AA}$ ), обогащённого ртутью слоя и его дальнейшим окислением с образованием непоглощающего слоя окисла.

В отличие от окисления на воздухе для образцов, помещённых в атмосферу перекиси водорода, с самого начала наблюдается линейное смещение эллипсометрических параметров в  $\Psi$ — $\Delta$ -плоскости, соответствующее росту прозрачного слоя с показателем преломления  $n = 1,9$ – $2$  (квадраты на рис. 5, *b*). Здесь не наблюдается образования поглощающего слоя на начальной стадии, что вполне объяснимо, поскольку в присутствии окислителя избыточная ртуть (или другой компонент КРТ, дающий поглощение) должна быстро окисляться с образованием непоглощающего оксида. Это позволяет воспользоваться простой однослойной моделью и определить по номограмме изменение толщины слоя (рис. 6, *a*, кривая 1). Также была определена кинетика роста окисной плёнки для образца КРТ состава  $x = 0,23$ , которая практически совпадает с зависимостью толщины для состава  $x = 0,43$ .

Судя по представленным данным толщина окисла продолжает увеличиваться во всём диапазоне времени наблюдения. На рис. 6, *a* масштаб времени логарифмический. Если перестроить изменение толщины окисла в линейном масштабе времени окисления, то видно

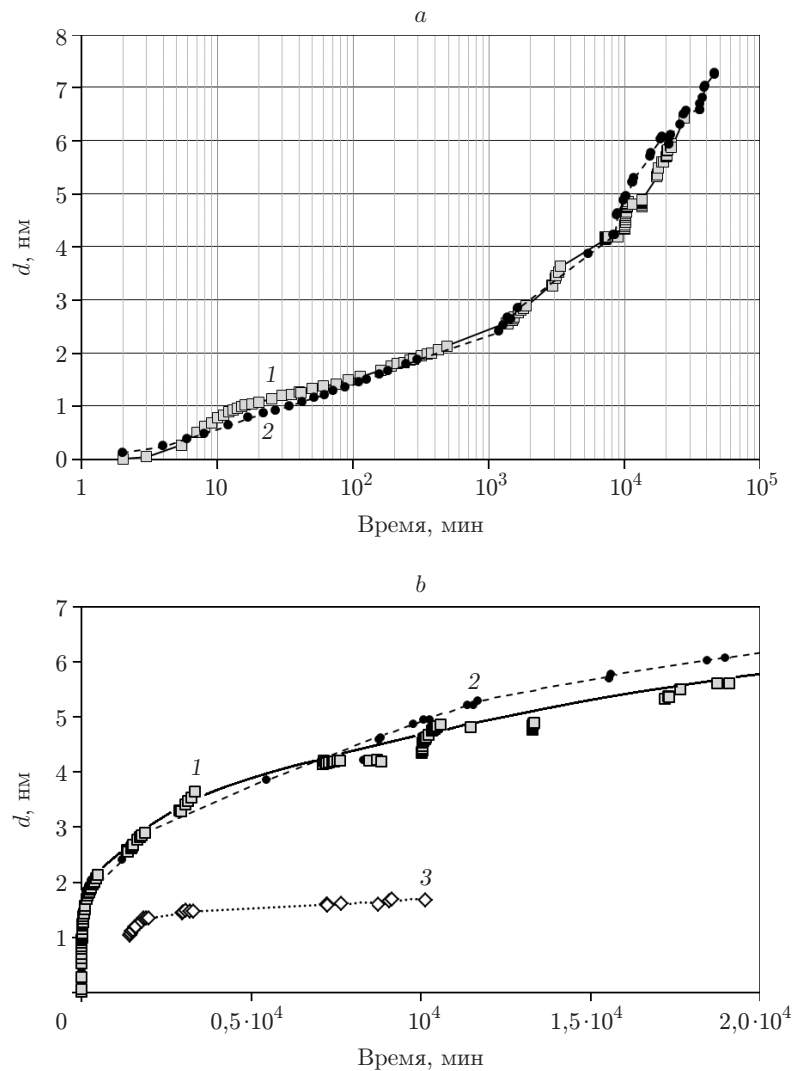


Рис. 6. Зависимость толщины окисных слоёв от времени окисления: *a* — логарифмический масштаб времени, *b* — линейный масштаб. Окисление проходило в парах перекиси водорода (кривые 1, 2) и на воздухе (кривая 3). Состав плёнок КРТ:  $x = 0,43$  (кривые 1, 3),  $x = 0,23$  (кривая 2)

замедление скорости окисления (рис. 6, *b*). На этом же рисунке приведена кинетическая зависимость толщины образующегося окисла при экспозиции на воздухе. Толщину удаётся рассчитать только после того, как экспериментальные точки на рис. 5 смещаются на номограмму, поэтому начальный участок кривой отсутствует. Через 2000 мин от начала наблюдения толщина окисла согласно номограмме составила  $1,3$  нм, что соответствует средней скорости роста  $6,5 \cdot 10^{-4}$  нм/мин. Затем происходило замедление скорости окисления и в последующие 6 суток толщина возросла только до  $1,7$  нм, а скорость роста упала до  $4,6 \cdot 10^{-5}$  нм/мин.

Образцы с выросшим окисным слоем исследовались на спектральном эллипсометре путём сравнения спектров эллипсометрических параметров, измеренных сразу после травления и по прошествии нескольких недель. Результаты исследований показали, что при окислении в парах перекиси водорода на поверхности образуется непоглощающий слой толщиной  $\sim 2$  нм с показателем преломления  $n \approx 1,6$ . Столь малое значение показателя преломления позволяет сделать вывод, что выросшая плёнка имеет достаточно рыхлую структуру.

Измерение толщины окисла на образцах КРТ, экспонировавшихся на воздухе в течение нескольких лет, показывает, что скорость окисления постепенно падает примерно до величины  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  нм/мин. Кинетика роста естественного окисла на КРТ похожа на кинетику роста естественного окисла на кремнии. Толщина естественного окисла на кремнии также довольно быстро достигает значения 1,5 нм и затем со временем медленно увеличивается. Сравнивая кинетику окисления на воздухе и в парах перекиси водорода, следует отметить более высокую скорость роста окисла во втором случае, в несколько раз превышающую скорость роста на воздухе. Как и при окислении на воздухе, скорость роста со временем падала, однако при окислении в атмосфере паров перекиси вплоть до 40 суток она всё ещё составляла  $3 \cdot 10^{-5}$  нм/мин и была сравнима со скоростью окисления на воздухе через несколько суток.

Для кремния замедление скорости окисления сухим кислородом качественно объясняет классическая работа [13]. В ней установлено, что после достижения окислом некоторой толщины  $d$  наблюдаемая в эксперименте скорость окисления  $V_{\text{ок}}$  удовлетворительно описывается формулой

$$V_{\text{ок}} = \frac{C_s K D}{d} / \left( \frac{D}{d} + K \right). \quad (1)$$

Здесь  $C_s$  — концентрация окислителя на поверхности диоксида;  $K$  — константа скорости химической реакции окисления;  $D$  — коэффициент диффузии молекул кислорода (окислителя) в двуокиси кремния.

На начальной стадии окисления, когда толщина окисла  $d$  мала и  $D/d$  много больше  $K$ , скорость окисления определяется скоростью химической реакции. По мере увеличения толщины окисла скорость роста замедляется из-за увеличения диффузионного сопротивления. Соотношение (1) во всём интервале толщин окисла только качественно соответствует экспериментальным результатам. Для достижения количественного совпадения приходится вводить дополнительные представления о механизме окисления.

Естественный окисел КРТ не является плотной, непроницаемой для газов плёнкой — об этом свидетельствует и уменьшение её толщины при прогревах, видимо, связанное с потерей абсорбированной воды, а также изменение типа проводимости КРТ при прогревах до температуры 200 °С в зависимости от давления паров ртути в окружающей среде. Последнее указывает на проницаемость естественного окисла КРТ для атомов ртути. Тем не менее наблюдаемое экспериментально уменьшение скорости окисления свидетельствует о торможении процесса диффузией через слой окисла.

Также были измерены параметры окисных слоёв, растущих в атмосфере перекиси водорода при повышенной температуре. Исследуемый образец с  $x = 0,43$  помещался в бюкс с притёртой крышкой, на дно которой наливалась перекись, а бюкса устанавливалась в термостат, имеющий температуру 67 °С. Через определённые интервалы времени образец вынимался на воздух и проводились измерения спектров эллипсометрических параметров, из которых рассчитывали толщину и оптические постоянные выросшего окисла с использованием дисперсионной модели Коши. Установлено, что при повышенной температуре окисления толщина плёнки возрастала быстрее, чем при комнатной.

В таблице приведены полученные из эллипсометрических спектров значения оптических постоянных на длине волны 633 нм и толщин поверхностного слоя. Из этих результатов можно заключить, что оптические свойства образующегося слоя не соответствуют оптическим свойствам окисла и обладают большим поглощением, которое незначительно увеличивается от времени выдержки. Малый показатель преломления свидетельствует о рыхлой структуре плёнки. Таким образом, при повышенных температурах на поверхности КРТ в атмосфере паров перекиси водорода происходят химические процессы, которые

Время выдержки, ч	$n$ ( $\lambda = 633$ нм)	$k$ ( $\lambda = 633$ нм)	$d$ , нм
6,5	1,65	0,4	3,4
28	1,5	0,42	4,5
56	1,32	0,48	5,5

приводят к образованию поверхностной плёнки, имеющей большое поглощение и по своим оптическим свойствам отличающейся от оксида.

**Заключение.** Скорость окисления КРТ на воздухе при комнатной температуре падает от средней величины  $6 \cdot 10^{-4}$  нм/мин в течение первых 1400 мин (1 сутки) окисления чистой поверхности до  $10^{-7}$  нм/мин для образцов, пролежавших на воздухе годы. Кинетика окисления КРТ качественно похожа на окисление кремния при повышенных температурах, и замедление скорости окисления можно объяснить увеличением диффузионного сопротивления для молекул кислорода.

Скорость образования собственного оксида в парах перекиси водорода на порядок превышает скорость окисления на воздухе. При этом с ростом толщины оксида она замедляется, как и при окислении кислородом воздуха.

Механизм окисления образцов КРТ при комнатной температуре на воздухе и в парах перекиси водорода заметно отличается. При окислении на воздухе процесс идёт в два этапа: сначала образуется сильно поглощающий слой, предположительно обогащённый ртутью, затем происходит образование окисного непоглощающего слоя. В отличие от этого при окислении в парах перекиси образование непоглощающего окисного слоя начинается сразу с момента контакта образца с атмосферой паров.

При прогревах КРТ до  $T = 200$  °С на воздухе происходит уменьшение толщины образовавшегося на воздухе при комнатной температуре слоя собственного оксида и увеличение показателя преломления. Это свидетельствует о том, что формирующийся при комнатной температуре естественный окисел на КРТ является пористым и, видимо, содержит большое количество воды.

При окислении в парах перекиси водорода при температуре 67 °С наблюдается образование поверхностного слоя, который характеризуется большим поглощением и по оптическим свойствам отличается от свойств оксида.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берченко Н. Н., Медведев Ю. В. Химия границы раздела сложный полупроводник—собственный диэлектрик // Успехи химии. 1994. **63**, № 8. С. 655–672.
2. Бехштедт Ф., Эндерлайн Р. Поверхности и границы раздела полупроводников. М.: Мир, 1990. 484 с.
3. Seelmann-Eggebert M., Carey G., Krishnamurthy V., Helms C. R. Effect of cleanings on the composition of HgCdTe surfaces // Journ. Vac. Sci. Technol. B. 1992. **10**, N 4. P. 1297–1311.
4. He K., Zhou S.-M., Li Y. et al. Effect of surface fields on the dynamic resistance of planar HgCdTe mid-wavelength infrared photodiodes // Journ. Appl. Phys. 2015. **117**, N 20. 204501.
5. Sporken R., Kiran R., Casselman T. et al. The effect of wet etching on surface properties of HgCdTe // Journ. Electr. Mater. 2009. **38**, N 8. P. 1781–1789.
6. CompleteEASE™ Data Analysis Manual. Lincoln: J. A. Woollam Co., Inc., 2008. 199 p. URL: [https://crn2.3it.usherbrooke.ca/guide\\_sb/appareils/Ellipsometre/CompleteEASE%20Manual.pdf](https://crn2.3it.usherbrooke.ca/guide_sb/appareils/Ellipsometre/CompleteEASE%20Manual.pdf) (дата обращения: 17.04.2017).



7. **Arvin H., Aspnes D. E., Rhiger D. R.** Properties of  $\text{Hg}_{0.71}\text{Cd}_{0.29}\text{Te}$  and some native oxides by spectroscopic ellipsometry // Journ. Appl. Phys. 1983. **54**, N 12. P. 7132–7138.
8. **Мардежов А. С., Швец В. А., Свешникова Л. Л., Данилова М. Г.** Исследование системы  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  — анодный оксид методом эллипсометрии // Поверхность. Физика, химия, механика. 1987. № 7. С. 125–130.
9. **Properties of Narrow Gap Cadmium-based Compounds** /Ed. P. Capper. London: INSPEC. EMIS Datareviews Ser. 1994. 605 p.
10. **Rodzik A., Kisiel A.** Reflectivity spectra of monocrystalline  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  as a function of composition and temperature // Journ. Phys. C. 1983. **16**, N 1. P. 203–211.
11. **Спесивцев Е. В., Рыхлицкий С. В., Швец В. А.** Развитие методов и средств оптической эллипсометрии в Институте физики полупроводников СО РАН // Автометрия. 2011. **47**, № 5. С. 5–12.
12. **Аззам Р., Башара Н.** Эллипсометрия и поляризованный свет. М.: Мир, 1981. 583 с.
13. **Deal B. E., Grove A. S.** General relationship for the thermal oxidation of silicon // Journ. Appl. Phys. 1965. **36**, N 12. P. 3770–3778.

*Поступила в редакцию 28 марта 2017 г.*

---