

.....
 オリジナル (2)

金 属 / CdTe 系 の 酸 化

浅 野 清 光

高エネルギー物理学研究所 〒305 茨城県筑波郡大穂町上原 1-1

(1987 年 2 月 24 日受理)

Oxidation Properties of Metal/CdTe(110) Interfaces

Kiyomitsu ASANO

National Laboratory for High Energy Physics
 1-1, Uehara, Oho-machi, Tukuba-gun, Ibaraki-ken 305

(Received February 24, 1987)

Oxidation properties of the Au, Ag, Cu/CdTe(110) systems at room temperature have been studied by electron-energy loss spectroscopy(EELS) and Auger electron spectroscopy(AES). No adsorption of oxygen was observed when the clean ordered CdTe(110)- 1×1 surface was exposed to unexcited oxygen. However only Au atoms among the three noble metals deposited on the CdTe(110) substrate at room temperature have a catalytic action for oxidizing CdTe. On the basis of electronegativity differences between noble metal and substrate atoms, an oxidation model enhanced by the adatoms on the CdTe(110) surface has been proposed. Exposure of the CdTe(110) surface covered by the Au layers thicker than about $10\text{ \AA}$ to unexcited oxygen induces the formation of the homogeneous bulk-like oxide layers of TeO_2 on the top of the substrate at room temperature.

1. はじめに

II-VI 化合物半導体の 1 つである CdTe は、主として放射線検出器、光電変換用の材料として注目されており、また、CdHgTe を用いてすぐれた赤外線検出器を製作するための半絶縁性エピタキシャル基板材料としても考えられている。したがって、金属/CdTe 界面や表面の酸化過程の解明は、デバイスへの応用を考えた時、特に重要であり、ショットキ障壁の形成機構や表面安定化のパッシベーションなどに関する詳細な研究が待たれている。

特に、CdTe(110) 面は、II-VI 化合物の中でも酸化されにくく、その表面を 1 気圧の酸素分子に数時間露出しても酸素吸着は AES で検出されない^{1,2)}。そこで、CdTe(110) 面の酸化に対する吸着金属原子の効果を明らかにするため、CdTe(110)-Au, Ag, Cu 系の酸化過程の研究を行った。これらの金属の中で、Au 原子が存

在すると、CdTe 表面の酸化に対し、室温で強い触媒作用を示すことを見出した。CdTe 基板原子と吸着した金属原子との電気陰性度差に基づいた酸化反応のモデルを提案し、金属接触による CdTe の酸化促進の機構解明を試みたのでここに報告する。

2. 実験方法

使用した実験装置は、ELS, AES, XPS, LEED が同一の超高真空試料室内で測定が可能で、かつ、半導体の真空劈開、各種金属の蒸着、膜厚の制御、イオン衝撃、気体の露出量の制御、残留気体の分析などが行える³⁾。また、LEED の I-V 曲線の測定には、高速でかつ高感度の測定が行えるコンピュータ制御によるビジコンテレビカメラ測定系を使用することによって、入射エネルギーの変化によってスクリーン上を移動するスポットを自動追跡して測定を行った。

使用した p-CdTe 単結晶は、高温高压溶融法で成長させた。(110) 清浄面は、 1×10^{-10} Torr 中で劈開して

第 6 回表面科学講演大会 (1986 年 12 月 4, 5 日) にて発表。

作成し、この面からはすべてシャープな 1×1 の LEED 像が観測され、また、AES の検出限界内で不純物は検出されなかった。金属の蒸着量は、水晶膜厚計でモニターし、蒸着速度を約 $0.1 \text{ \AA}/\text{sec}$ に設定した。金属の蒸着および酸素露出はすべて室温で行った。

3. 実験結果と考察

CdTe(110)- 1×1 清浄面に Au, Ag, Cu を $44.5 \text{ \AA}$ まで蒸着後、 $1.0 \times 10^{13} \text{ LO}_2$ の酸素分子に露出した時の入射電子エネルギー $E_p = 100 \text{ eV}$ における ELS スペクトルをそれぞれ、Fig. 1~3 に示す。損失ピークのアサインメントについてはすでに報告¹⁾してある。また図中には、AES による Cd と Te および Au, Ag, Cu と Cd のピーク比も示してある。CdTe 清浄面を酸素分子に露出しても酸素吸着は全く認められなかった²⁾が、Au を蒸着後酸素露出を行うと、酸化が促進されて TeO_2 と類似したスペクトル (Fig. 1, d) が得られていることがわかる。しかし、Ag の場合には、酸素露出後のスペクトル (Fig. 2, e) は、 4 eV 付近の Ag による構造を除いては CdTe 清浄面のスペクトルと一致しており、酸素吸

着も検出されなかった。一方、Cu を蒸着後酸素露出を行うと、そのスペクトル (Fig. 3, e) は Cu 蒸着面から大きく変化し、酸化銅のスペクトル (Fig. 3, f) と非常に良く一致していることがわかる。

Au は、CdTe(110) 基板に一樣に層状には成長せず島状に成長し、初期においては、表面 Te 原子に結合することはすでに報告⁴⁾してある。一方 Ag の場合も Au と同様、島状に成長していると考えられる。CdTe(110)- 1×1 面に Ag を蒸着した場合、 1×1 の LEED スポットは、平均厚さで約 $300 \text{ \AA}$ の Ag 蒸着後まで観測可能であり、また Ag の蒸着により LEED の I-V 曲線の形状は変化せず、単に強度が減衰するのみであった⁵⁾。これらの実験結果と CdTe(110) 表面に対する計算曲線との比較から、Ag は CdTe(110) 面に規則的に成長せず、(110) 清浄面での再配列構造の Ag 蒸着による緩和は生じていないと考えられる。また、LEED 強度の減衰は、Ag が CdTe(110) 面に層状に成長すると仮定して計算した値より全蒸着量領域にわたって小さく、したがって蒸着の初期から Ag は島状に成長すると考えられる。

Cu 蒸着面の ELS スペクトル (Fig. 3, b~d) をみると、CdTe(110) 基板の特徴は Au, Ag と比較してすみやかに減衰しており、 $44.5 \text{ \AA}$ 蒸着面においては CdTe

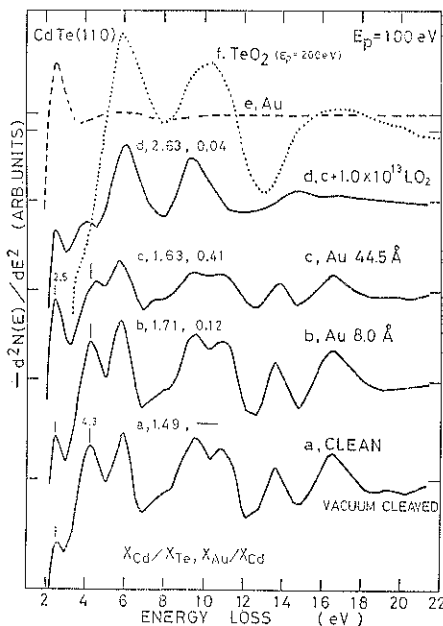


Fig. 1 ELS spectra at $E_p = 100 \text{ eV}$ from the clean 1×1 (curve, a) and Au-covered CdTe(110) surfaces before (curves, b and c) and after exposure to $1.0 \times 10^{13} \text{ LO}_2$ of unexcited oxygen (curve, d). For comparison, spectra from the clean Au film deposited on the stainless steel substrate (curve, e) and from the TeO_2 crystal at $E_p = 200 \text{ eV}$ (curve, f) are also shown.

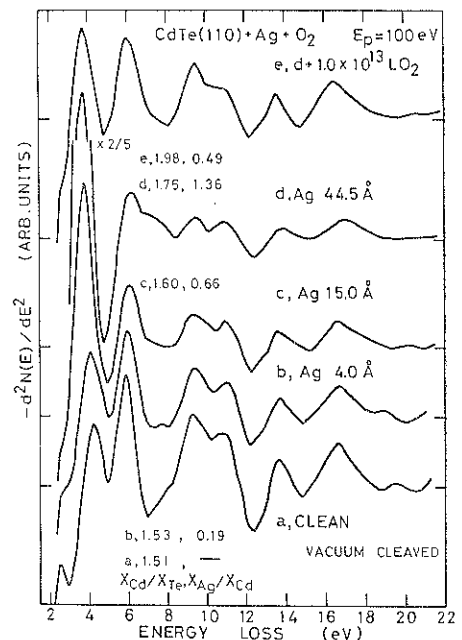


Fig. 2 ELS spectra $E_p = 100 \text{ eV}$ from the clean 1×1 (curve, a) and the Ag-covered CdTe(110) surfaces before (curves, b~d) and after exposure to $1.0 \times 10^{13} \text{ LO}_2$ of unexcited oxygen (curve, e).

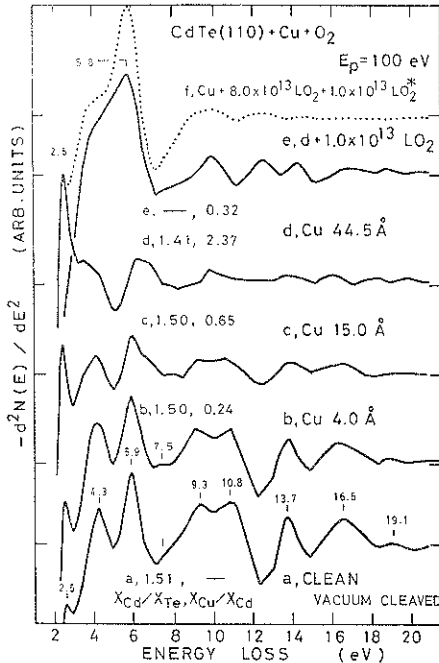


Fig. 3 ELS spectra at $E_p=100$ eV from the clean 1×1 (curve, a) and the Cu-covered CdTe (110) surfaces before (curves, b~d) and after exposure to 1.0×10^{13} LO₂ of unexcited oxygen (curve, e). For comparison, a spectrum from the oxidized Cu film deposited on the stainless steel substrate is also shown (curve, f).

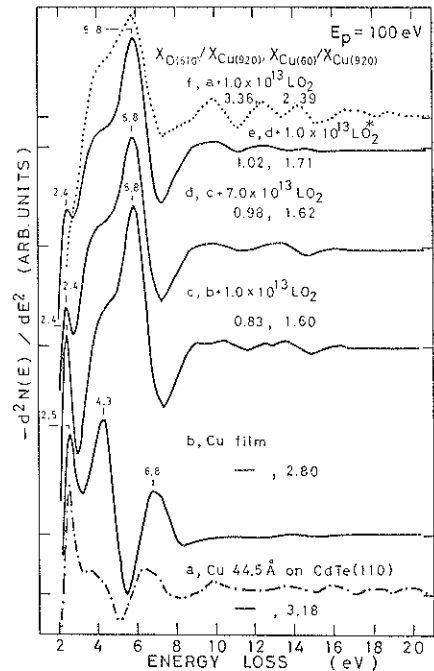


Fig. 4 ELS spectra at $E_p=100$ eV from the Cu-covered CdTe(110) surfaces before (curve, a) and after oxygen exposure (curve, f), and the Cu films deposited on the stainless steel substrate before (curve, b) and after oxygen exposures (curves, c~e).

清浄面の損失ピークは消失していることがわかる。したがって Cu は、CdTe(110) 面上に全表面を覆うように成長すると考えられる。ステンレス鋼に Cu を蒸着後、酸素露出を行なった時の ELS スペクトルを、CdTe(110)-Cu 44.5 Å 蒸着面およびその酸素露出面からのスペクトルと比較して **Fig. 4** に示す。CdTe(110)-Cu 蒸着面のスペクトルは、ステンレス鋼上の清浄な Cu 膜からのスペクトルとも異なっていることがわかる。また、2.4 eV での Cu の d 準位からの遷移による損失ピークは、ステンレス鋼上の Cu 膜を 1×10^{13} LO₂ の酸素に露出しても明確に残っている (Fig. 4, c) のに対し、CdTe 上の Cu 膜を同じ露出量の酸素に露出すると消失している (Fig. 4, f) ことがわかる。さらに、酸素のオージェピーク比も、f では c の 4 倍大きく、CdTe 上の Cu 膜の方がステンレス鋼上の Cu 膜より Cu の酸化が急速に進行している。したがって、CdTe 上に Cu を蒸着すると、Cu を含む合金層が CdTe 基板上に形成されていると考えられる。

CdTe 基板の酸化が急速に促進される Au の場合につ

いて、Au の蒸着量の酸化促進に対する効果を明らかにするため、CdTe(110) 面に Au を 4 Å 蒸着後、 1.0×10^{13} LO₂ の酸素分子に露出した時の ELS スペクトルを **Fig. 5** に示す。比較のため、44.5 Å 蒸着後酸素露出を行った時のスペクトルも示してある。また、Te4d_{5/2,3/2} 準位からの遷移による損失ピーク¹⁾も示してある。44.5 Å 蒸着後の酸素露出では CdTe の Te4d 損失ピークが化学シフトし、TeO₂ の Te4d 損失ピークが明確に現われ、TeO₂ が形成されているのに対して、4 Å 蒸着後の酸素露出では CdTe 基板の Te4d 損失ピークと一部重なって TeO₂ の Te4d 損失ピーク位置に小さな構造を示しているのみであり、また、損失エネルギー 20 eV 以下の領域においても CdTe 基板の構造が残っており、したがってバルク的な TeO₂ 層は形成されず、酸素の化学吸着段階と考えられる。AES により、44.5 Å 蒸着後の酸素露出面における吸着酸素量は 4 Å 蒸着後の酸素露出面の約 4 倍であった。このことは、表面 Te 原子に吸着する Au の島の面積の増加、すなわち、Au-Te 結合の増加と関係していると考えられる⁶⁾。

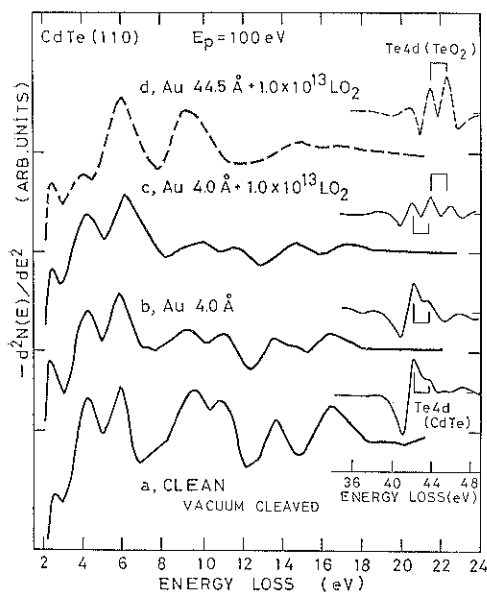


Fig. 5 ELS spectra at $E_p=100$ eV from the clean 1×1 (curve, a) and the Au (4.0 Å)-covered CdTe(110) surfaces before (curve, b) and after exposure to 1.0×10^{13} LO₂ of unexcited oxygen (curve, c). For comparison, the spectrum from the Au (44.5 Å)-covered CdTe(110) surface after exposure to the same dosage of unexcited oxygen is also shown (curve, d).

4. 酸化促進の機構

CdTe(110) 面に Au を蒸着後、酸素露出を行うと、室温で酸化が急速に促進されて、表面には均一な TeO₂ 層が形成される⁴⁾ことが明らかになった。Au の蒸着初期においては Au が表面 Te 原子に化学吸着の結合を形成し、約 10 Å 以上の膜厚になると、Au は島状に成長するとともに CdTe(110) 表面の Te の back bonds を破壊⁴⁾し、表面には不規則な Au-Te 層が形成される。back bonds が破壊されなければ、酸素露出を行っても、バルク的な TeO₂ 層は形成されない。これらのことは、金属のもつしゃへい能により共有結合の原因となるクーロン相互作用が弱められ、金属に隣接した半導体部分の共有結合が破壊されるとする平木⁷⁾により提案された Screening モデルを支持する結果となっている。Au の場合には酸化が促進され、Ag と Cu では、CdTe 基板は酸化されないことは、CdTe と金属における電気陰性度の差に起因していると考えられる。Cd-Te 結合が破壊され、不規則な Au-Te 層が形成されている臨界膜厚以上の場合について、CdTe(110) 面の Au 原子による

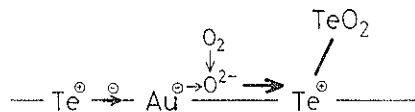


Fig. 6 Oxidation model of the CdTe(110) surface enhanced by the Au adatoms. The Au atoms deposited on the CdTe(110) substrate at room temperature have a catalytic action for oxidizing CdTe. The formation of the homogeneous bulk-like TeO₂ layers on the top of the substrate is attributed to the presence of the Au-Te bondings where the back bonds of surface Te atoms of CdTe(110) are broken upon the deposition of Au thicker than about ten Å.

酸化促進のモデルを Fig. 6 に示す。Au の電気陰性度 2.3 は Te の 2.1, Cd の 1.5 よりも大きく、Ag の 1.8 Cu の 1.9 は Te と Cd の中間に位置⁸⁾している。CdTe 基板の Te 原子に吸着した Au 原子は、膜厚が約 10 Å 以上になると Te-Cd 結合を破壊し、不規則な Au-Te 層が形成されると Au は Te 原子より電子を受けとり、ここに酸素が飛来するとこれに電子を渡し、電子を受けとった酸素と電子を Au に渡した Te 原子とが結合して TeO₂ が形成され、したがって Au の存在によって酸化が促進され、Au 自体は CdTe の酸化に対し触媒作用を果たしている。

5. む す び

CdTe(110) 面の酸化に対する吸着金属原子の効果を明らかにするため、金属/CdTe(110) 系の酸化過程の研究を行った。CdTe(110) 清浄面を酸素分子に露出したのみでは酸素吸着は全く認められなかったが、Au を蒸着後酸素露出を行うと室温で酸化が急速に促進されて表面には均一な TeO₂ 層が形成されるが、Ag および Cu では CdTe 基板の酸化は促進されないことを見出した。CdTe(110) 面の酸化に対する Au と Ag, Cu の効果の差の原因として、吸着した金属原子と CdTe 基板原子との電気陰性度の差に基づいた酸化反応のモデルを提案し、金属接触による酸化促進の機構解明を試みた。

最後に、本研究の一部は、文部省科学研究費の援助のもとに、東北大学電気通信研究所において行なわれた。また、本研究をまとめるに際し、有益な御討論、御助言を頂いた、下平三郎東北大学名誉教授に深く感謝いたします。

文 献

- 1) A. Ebina, K. Asano and T. Takahashi: Phys.

- Rev. B 22, 1980 (1980).
- 2) 浅野清光, 蝦名惇子, 高橋 正: 東北大学電通談話会記録 51, 5 (1982).
 - 3) 浅野清光, 渡辺陽二, 蝦名惇子, 高橋 正: 真空 27, 881 (1984).
 - 4) 浅野清光, 蝦名惇子: 真空 28, 292 (1985).
 - 5) 赤荻隆男, 浅野清光, 蝦名惇子, 高橋 正: 第 31 回応用物理学関係連合講演会予稿集 p. 491, 29 a-E-1 (1984).
 - 6) 浅野清光, 蝦名惇子: 第 4 回表面科学討論会講演要旨集 p. 28, 1 P 5 (1984).
 - 7) A. Hiraki: J. Electrochem. Soc. 127, 2662 (1980).
 - 8) W. Gordy and W. J. O. Thomas: J. Chem. Phys. 24, 439 (1955).