

オリジナル (1)

Au/CdHgTe, Au/ZnHgTe 界面における Te 原子の拡散

寺田 敏行*・江川 満・田口 常正・平木 昭夫

大阪大学工学部電気工学科 〒565 大阪府吹田市山田丘 2-1

* 新日本製鉄(株) 〒100 東京都千代田区大手町 2-6-3

(1987年7月6日 受理)

Outdiffusion of Te Atoms through the Interfaces of Au/CdHgTe and Au/ZnHgTe

Toshiyuki TERADA*, Mitsuru EKAWA, Tsunemasa TAGUCHI and Akio HIRAKI

Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University
2-1 Yamadaoka, Suita-shi, Osaka 565

* Nippon Steel Corporation 6-3, Otemachi 2 chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100

(Received July 6, 1987)

The interface characteristics of Au-deposited CdHgTe and ZnHgTe crystals have been investigated by means of AES, XPS and ELS. Electron beam-heating effect in AES spectroscopy measurements is found to be significant for both Hg desorption and the migration of the constituents of these compounds. During the deposition of nonreactive Au metal at room temperature, indiffusion of Au and outdiffusion of Te were observed. An interdiffusion model is tentatively proposed in which Te atoms diffuse via grain boundary of metal films and Au atoms may diffuse via Zn lattice sites.

1. はじめに

$\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ (以下, CMT と記す) は, CdTe ($E_g = 1.5 \text{ eV}$, 室温) と HgTe ($E_g = -0.3 \text{ eV}$, 室温) の混晶から成る直接遷移型ナロー・ギャップ半導体である。組成比 x を変えることにより, バンド・ギャップを連続的に変化させることができるため, 現在あらゆる半導体の中で, 高性能赤外線検出器 ($3 \sim 10 \mu\text{m}$) の材料として, 最も注目されている。

しかしながら, Hg 原子が室温でも移動し, 不安定であるという実験事実が見いだされて以来, 表面・界面における Hg 原子の挙動の研究が盛んに行われるようになった。特に, 金属と CMT 界面について, Davis ら¹⁾ は, シンクロトロン放射光を用いて, 反応性の強い金属を蒸着した p 型 CMT では, 界面反応が起き, CMT 表面の Hg が減少し, Te 化合物が形成されるとともに, 金属膜の表面に Te が析出することを見いだしている。また, Friedman ら²⁾ は, 金属/CMT の表面・界面モルフ

熱力学的な Te 化合物生成熱, 金属-カチオン合金生成熱により決定されることを報告している。

ところで, 最近, Hg 原子の不安定性を解決できると考えられる新しいナロー・ギャップ混晶半導体として $\text{Zn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ が登場している³⁾。この $\text{Zn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ (以下, ZMT と記す) は, HgTe を ZnTe と混晶化することにより, Hg-Te ボンド長が, HgTe におけるボンド長より短くなるということから, CMT に比べ, Hg 原子が安定になるのではないかと考えられている³⁾。しかしながら, これまで, 金属/ZMT 系の研究報告は無い。

我々は, これまでに, オージェ電子分光法 (AES), 電子エネルギー損失分光法 (ELS) および X 線光電子分光法 (XPS) を用いて, 金属と CMT, ZMT の表面・界面の電子状態を観測してきた。対象とした金属は p 型 CMT と ZMT に対してオーミック電極といわれている非反応性金属 Au, および反応性金属 Ti と Al である。また, 比較のため, その他の Te 化合物 (CdTe , ZnTe) および Te についても同様の実験を行った。その結果, 金属 (Au, Ti, Al)-Te 系化合物では, 金属膜へ Te 原子の拡散が起こることが明らかとなった⁴⁾。

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

本論文では、Au 膜中への Te 原子の拡散に焦点を置き、その拡散機構について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 結晶成長

p 型 $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, p または n 型 $\text{Zn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, p 型 CdTe および p 型 ZnTe 結晶の育成は、ブリッジマン (Bridgman) 法を用いた。ここで、 $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ 結晶は、CdTe と HgTe 結晶をそれぞれ、ブリッジマン法で育成した後、組成比 x に応じた量をしこみ、再ブリッジマン法により育成した。 $\text{Zn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ 結晶も同様にして育成した⁵⁾。

2.2 光電子分光法

測定手段として、AES, ELS, XPS を用いた。AES, ELS は、超高真空 ($\sim 10^{-10}$ Torr) 下、室温で、電子ビームの加速電圧は、それぞれ、2 keV, 170 eV, ビーム径 100 $\mu\text{m}\phi$, ビーム電流 100 μA 以下に抑えて行った。使用した分析装置は、一段型の円筒鏡型エネルギー分析器 (Single-pass CMA) である。測定の際、アルゴン (Ar) イオンスパッタを併用した。Ar スパッタは、 5×10^{-5} Torr 下で、加速電圧 2 keV で行った。なお、AES スペクトルは、一階微分スペクトル、ELS スペクトルは、二階微分スペクトルを用いた。また、XPS では $\text{MgK}\alpha$ X 線源 (1253.6 eV) を用い、スペクトル強度は、積分強度とした。

試料は、育成した結晶から (111) 面を切り出し、表面をアルミナ粉末で鏡面研磨した後、2 通りの表面処理を行い製作した。即ち、Br-メタノール液 (3% Br) で 1 分間エッチングしたものと超高真空中で Ar イオンスパッタエッチングしたものである。

Au の蒸着は、Au をコイル状のタングステン (W) フィラメントにつけ、抵抗加熱により蒸発させながら行った。膜厚は、水晶振動子膜厚計 (モデル CRTM-1) で観測し、蒸着速度は 0.2 $\text{\AA}/\text{sec}$ である。試料への熱の影響を防ぐため、試料と蒸着源の距離を充分離し、10 cm 以上とした。

3. 実験結果

3.1 電子ビーム照射効果

3.1.1 CdHgTe 表面

室温でも、CMT の表面とバルクで Hg が拡散し、不安定である⁶⁾。そこで、AES, ELS で測定する場合、CMT 表面に電子ビームが照射された際、表面状態に変化が生じるかどうかを調べる必要がある。

Fig. 1 は、CMT 表面に電子ビームを照射したときの各構成元素の照射時間に対する信号強度の変化を示し

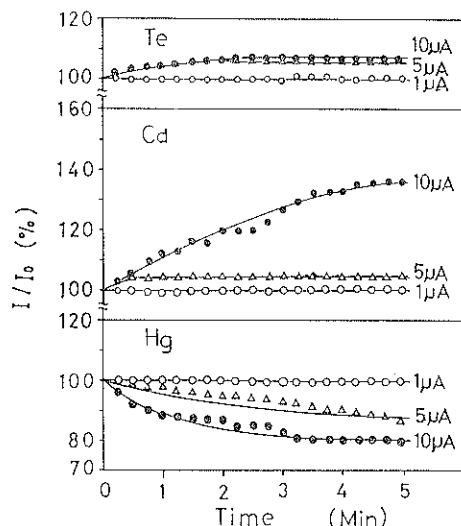


Fig. 1 Variations of Hg, Cd and Te AES signal intensities in p- $\text{Cd}_{0.1}\text{Hg}_{0.9}\text{Te}$ at various electron-beam currents (1, 5 and 10 μA) as a function of irradiation time.

たものである。電子ビームの加速電圧を 2 keV, ビーム径を 100 $\mu\text{m}\phi$ 一定で、ビーム電流を変化させることにより各オージェスペクトルの高さ (peak-to-peak) の変化を測定したものである。Hg, Cd, Te のオージェスペクトルは、それぞれ、NVV (76 eV), MNN (376 eV), MNN (486 eV) であり、用いた CMT 試料は、p 型で組成比 x が 0.1 である。電子ビームは、スパッタエッチングした (111) 面に照射した。

ビーム電流が 1 μA のときは、構成元素のスペクトルに変化は見られない。5 μA 程度に増加すると、Hg のスペクトルは、時間とともに減少し、約 20% 減少したところで飽和した。一方、Cd および Te のスペクトルは、時間とともに増加し、約 5% 増加したところで飽和した。この現象は、ビーム電流が 10 μA になるとさらに顕著に現れ、特に、Hg 強度の減少は、ビーム電流が 3 μA のとき、すでに起こっている。

以上のことから、CMT 表面に 3 μA 以上の電子ビームを照射したとき、表面から Hg 原子が脱離し、Cd, Te 原子が表面に拡散することがわかった。

同様の実験を、CdTe (111) 面で行った。この場合、CMT とは異なり、ビーム電流を 10 μA にしても、Cd Te のオージェスペクトルに変化はみられなかった。

3.1.2 $\text{Zn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ 表面

CMT と同様に、ZMT に対しても電子ビームの照射効果を調べた。

Fig. 2 は、ZMT 表面に電子ビームを照射したときに生じる各構成元素のオージェ信号強度の時間変化を示

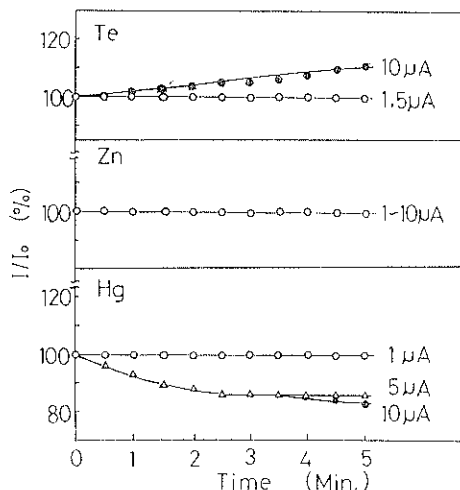


Fig. 2 Variations of Hg, Zn and Te AES signal intensities in p-Zn_{0.1}Hg_{0.9}Te at various electron beam currents (1, 5 and 10 μ A) as a function of irradiation time.

したものである。Zn のオージェスペクトルは、LMM (991 eV) を、また、Cd, Te のオージェスペクトルは、CMT の場合と同じものを用いた。実験に使用した ZMT は、 x が 0.1 であり、スパッタエッチングした (111) 面に電子ビームを照射した。

ビーム電流が 1 μ A では、各スペクトルに変化は見られない。ビーム電流を 5 μ A にすると、Hg のスペクトル強度は約 14% 減少したところで飽和した。このとき Zn, Te のスペクトルに変化は見られない。10 μ A になると、さらに Hg は約 17% 減少したところで飽和し

た。Te のスペクトルは、逆に、10% 増加したところで飽和した。しかしながら、Zn のスペクトルは、全く変化せず、図に示したように一定値を保ったままであった。これは、明らかに、CMT 表面と ZMT 表面における電子線照射効果が異なっていることを示している。

一方、ZnTe (111) 面に対しても、同様な実験を行ったが、ビーム電流が 10 μ A でもそれぞれの元素のオージェスペクトル強度に変化は見られなかった。

3.2 金 (Au) と CdHgTe, CdTe の界面

Fig. 3 は、CMT に Au を蒸着したときの Au 膜厚に依存した構成元素の XPS スペクトル強度の変化を示したものである。p型 CMT は組成比 x が 0.1 のもので、Au を、スパッタエッチングした (111) 面に蒸着した。Au をつける前は、TeO₂ に関するスペクトル Te⁴⁺ は観測されず、表面は清浄である。Au を 5 Å 蒸着すると、Hg, Cd, Te の XPS スペクトル強度は、減少の傾向を見せる。このとき、Hg の減少割合は、Cd に比べて大きい。Au を 40 Å 蒸着すると、観測される XPS スペクトルは、Au と Te のみで、Hg, Cd のスペクトルは消失している。さらに、Au の膜厚を増やし、80 Å としても、Te の信号は消失せず、逆に、飽和の傾向を見せる。それに加え、スペクトルがブロードになっていることがわかる。このことから、Te 原子が、Au 膜中を拡散し、表面に析出したと推定できる。

Fig. 4 は、CMT に Au を蒸着したときの、Au 膜厚に対する ELS スペクトルである。これまでに、CMT の ELS スペクトルは、CMT 酸化膜についての例があるだけで⁷⁾、各ピークの同定はなされていない。Fig. 4

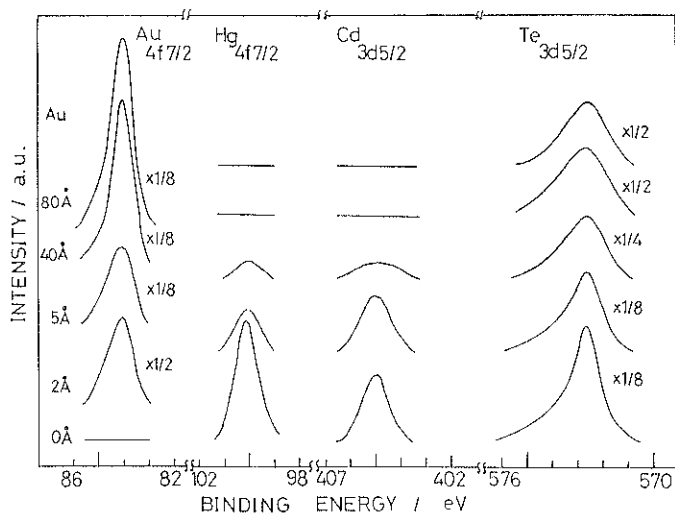


Fig. 3 XPS spectra of sputter-cleaned p-Cd_{0.1}Hg_{0.9}Te (111) surface before and after several depositions of Au.

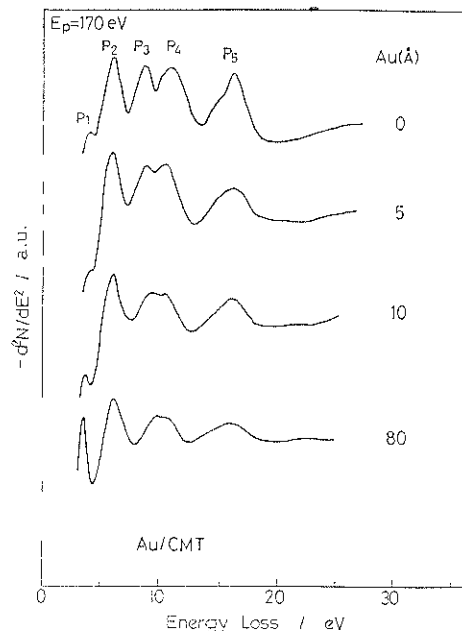


Fig. 4 ELS differentiated spectra of $\text{Cd}_{0.1}\text{Hg}_{0.9}\text{Te}$ (111) surface as a function of Au thickness.

より、CMT には主なピークが、5つあることがわかる。このピークを、 CdTe (111) 面の ELS スペクトル³⁾と比較すると、明らかに異なり、 P_3 , P_4 ピークは、CMT (111) 面に現れる特有のピークである。Au を 5 Å 蒸着すると、 P_3 , P_4 ピークと思われる位置がわずかにずれる。さらに、Au を 10 Å 蒸着した場合、この傾向は顕著になり、バルクの Au の ELS スペクトルに近づく。Au の膜厚が 80 Å になると、完全にバルク Au の ELS スペクトルになる。CMT に Au をつけたことによる ELS スペクトルの変化から、少なくとも、界面に新しい結合状態をもつ層（界面反応層）は、形成されていないと考えることができる。

Fig. 5 は、CMT に Au を 500 Å 蒸着したときの、AES による深さ方向分布の測定である。ここで、AES 測定に使用した電子ビームは、加速電圧 2 keV、ビーム径 100 μm φ、ビーム電流 1 μA 以下である。Te のオージェ信号は、Au の表面および膜中すべての領域において観測された。スペクトル強度は、表面の方が Au の膜中に比較して大きい。また、Au 膜中においては、スペクトル強度が最小値をとるところがある。この現象は、Au の膜厚が薄い (<100 Å) ときに、より顕著に現れる。逆に、Au のスペクトル強度は、表面の方が膜中より小さく、膜中で最大値をとる。また、Au のスペクトルは、CMT バルク中にも存在していることがわかる。Cd のスペクトルについては、わずかに、Au の膜中と

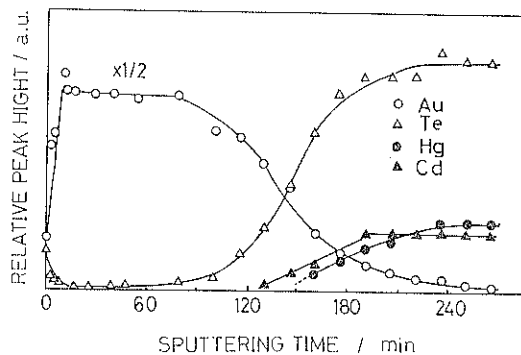


Fig. 5 AES ion-depth profile of Au (500 Å)/ $\text{Cd}_{0.1}\text{Hg}_{0.9}\text{Te}$ (111) surface.

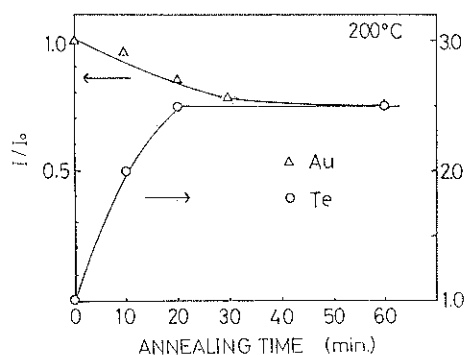


Fig. 6 Variations Te 3d and Au 4f XPS signal intensities as a function of annealing time at 200°C.

界面付近で観測された。Hg のスペクトルに関しては、Au のスペクトルと重なるため、判別するのは難しいが、わずかに拡散している傾向にある。

Fig. 6 は、CMT に Au を 80 Å 蒸着した後、その場で 200°C 熱処理したときの、XPS スペクトルの信号強度の時間変化を示したものである。試料は、Fig. 3 のものと同様である。Au を 80 Å 蒸着したときは、Fig. 3 に示したように、Hg, Cd の XPS スペクトルは、消失してしまい、Te のスペクトルのみが観測される。Au, Te スペクトルどちらも、最初の 15 分間で、大きく変化した。その後は、ある一定の値で飽和している。また、同様の実験を、室温および 300°C で行った。室温では、Te のスペクトル増加が、200°C のときに比べ、小さいことを除けば、同じような現象を示した。300°C に対しては、Au スペクトルの急激な減少、Te スペクトルの急激な増加の他、Cd のスペクトルが観測された。このことは、熱処理温度の増加に伴い、Te 原子の拡散が促進されたと考えることができる。

3.3 金 (Au) と ZnHgTe , ZnTe の界面

金属と ZnHgTe の界面研究報告は、我々の知るかき

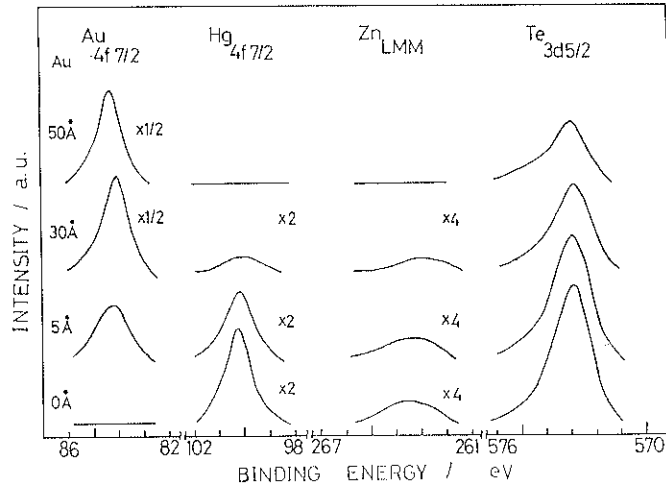


Fig. 7 XPS spectra of sputter-cleaned p-Zn_{0.1}Hg_{0.9}Te (111) surface before and after several depositions of Au.

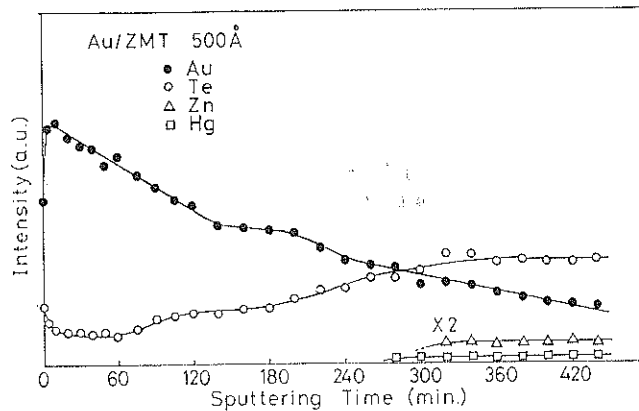


Fig. 8 AES ion-depth profile of Au (500 Å)/Zn_{0.2}Hg_{0.8}Te (111) surface.

り、これまで皆無である。

Fig. 7 は、ZMT に Au を蒸着したときの、XPS スペクトルの変化を示したものである。p 型 ZMT は、組成比 x が 0.1 のスパッタエッチングした (111) 面を使用した。Au の膜厚が厚くなると、それぞれのスペクトルは減少し、50 Å においては、Fig. 3 と同じく、Au と Te のスペクトルのみが観測された。

Fig. 8 は、ZMT に Au を 500 Å 蒸着したときの、深さ方向分布を、AES により測定したものである。ZMT は、組成比 x が 0.2 である。Au の蒸着に対して、ZMT は、CMT と同じような深さ分布プロファイルをとっている。

また、Au と ZnTe の系に対しても、ZMT, CMT と同じ現象が確認された⁹⁾。

3.4 金 (Au) と Te の界面

Fig. 9 は、スパッタエッチングした Te 表面に、Au

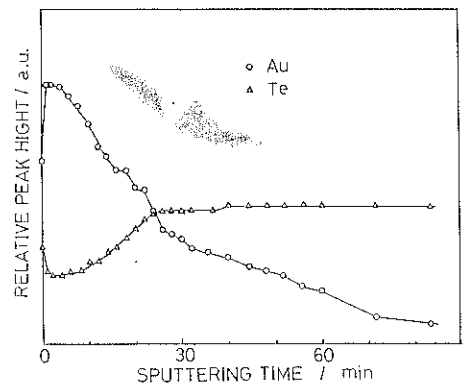


Fig. 9 AES ion-depth profile of Au (100 Å)/Te.

を 100 Å 蒸着したときの深さ方向分布を、AES により測定したものである。Au, Te のスペクトル分布は、3.2 節、3.3 節の CMT, CdTe, ZMT, ZnTe などのテル

ル化合物に、Au を蒸着した場合と同じである。また、Te を熱酸化させた表面に、Au を蒸着した場合にも、同じような現象が観測された。

4. 検 討

我々は、CMT, ZMT の電子ビーム照射効果を調べ、その結果、AES, ELS (および XPS) による CMT, ZMT と金属の表面・界面を研究した。以下に、電子ビーム照射効果、および CMT, ZMT と金属の界面についての検討をそれぞれ行う。

4.1 電子ビーム照射効果

Fig. 1 に示したように、CMT に電子ビームを照射すると、Hg が表面から脱離し、Cd, Te が表面へ拡散することが観測された。表面での Hg の脱離により、表面に Hg 空孔 (V_{Hg}) が発生すると考えられる。そこで、Cd は Hg 空孔を介して表面に拡散するものと考えられる。この現象は CdTe では観測されないことから、 V_{Hg} を介した Cd の拡散が速いものと考えられる¹⁰⁾。一方、ZnHgTe においても、Hg の表面脱離、Te の表面への拡散が観測された。しかしながら、Zn 強度の変化が見られないことから、CMT の場合と異なって V_{Hg} を介した Zn の拡散は起こっていないものと推定される。従って、CdHgTe では、Cd と Te の両方の強度が増加し、Cd/Te の比が変化していないと仮定すると、Hg が不足した表面になっている。一方、ZnHgTe では、Te 過剰の表面状態になっているものと考えられる。

最近、Spicer らは、低温 (144 K) で CMT に電子ビームを照射した場合、表面から Hg の脱離が起こらないことを報告していることから¹¹⁾、Fig. 1 と 2 に示された結果は、電子ビーム照射により、熱が発生し、表面の温度上昇により Hg が脱離したと考えるのが妥当である。

4.2 金 (Au) と CdHgTe, ZnHgTe の界面

CMT と金属の界面に関する研究は、これまで超高真空下で、CMT へき開面 (110) を用いたものがほとんどであった。CMT へき開面は、表面が清浄で、欠陥が少なく、金属との界面形成基礎過程を調べるには、理想的な面である。しかしながら、デバイスへの応用の観点からは、へき開面より、むしろ他の結晶面を用いる方が適切であり、表面処理方法として、イオンスパッタエッチングおよび化学エッチングが用いられる。

スパッタエッチングした CMT, ZMT 表面に、Au を蒸着すると、Au と Te の相互拡散が起こる。このとき、Te は Au との界面反応による化合物 ($AuTe_2$) を生成せず、また、Te はイオン半径が大きい (2.24 Å) ことより、Au の結晶境界面、転位を介して拡散し、表面

に数 Å の厚さで偏析すると思われる。さらに、200°C の熱処理で、Te の拡散は促進される。これらの現象は、CdTe, ZnTe および Te 結晶でも確認された。このことから、Au を Te 化合物に蒸着した場合、Au と Te の相互拡散が支配的であり、Davis らが提案した CMT のような Hg 化合物で起こる現象ではなく、むしろ Te 化合物に特有な現象と思われる。

次に、Au と Te の拡散について検討を行う。Fig. 9 に示した Au と Te の深さ方向分布から、ある Au の膜厚のところで、Au と Te は、それぞれ最大値、最小値をとっている。これらの現象は、すでに Au と GaAs, GaSb 系においても観測されている¹⁰⁾。

さらに、Au の蒸着量依存性を調べてみると、蒸着量が大きくなるにしたがい、Te オージェ強度の最小値をとるバルクからの距離が大きくなっている。すなわち、Au 膜中での Te の濃度分布 (Fig. 9) は、蒸着膜に含まれている境界面、転位、欠陥の密度に密接に関連しているものと考えられ、膜厚が増加するに従い、単調に減少しながら表面近傍で最小値をとる。バルクより無限に Au が蒸着された (つまり、Au の表面が存在しない) 場合には、Te の分布は、最小値をとらず、バルクから距離が大きくなるに従い、単調に減少してゆくものと考えられる。一方、Au を蒸着ではなく、何らかの方法で、バルクにエピタキシャル成長させることが可能であれば、上述したような欠陥密度は制御され、Te の拡散を抑えることができると思われる。ここで最も重要なのは、Au と Te の拡散の初期過程であるが、Au の電気陰性度が大きいためにバルクの結合が弱められ、さらに、Au の凝集熱により、Te の結合が切断され、この遊離した Te が Au 膜中を拡散すると推測される。

なお、Br-メタノールエッチングおよび熱酸化により表面に酸化膜が存在する CMT, CdTe, Te に Au を蒸着した場合でも、スパッタエッチングした表面と同じように、Au と Te の相互拡散が観測された。この場合は、Au は表面に存在する酸化膜 (主に TeO_2) を分解すると考えられ、CdTe に対する報告¹²⁾ とも一致している。Au の拡散については、Au/ZnTe の例から、室温でも Au が Zn 位置におきかわっていることが見いだされているので、蒸着において Au は Zn の空孔 (V_{Zn}) を介した拡散を行っているものと考えられる^{5,9)}。

5. ま と め

1) 電子ビーム照射による熱的效果のために、CMT 表面では Hg の脱離および Cd, Te の拡散が起きる。ZMT でも同様に、Hg の脱離および Te の表面への拡散が起こるが、Zn は Hg 空孔を介した拡散はしないと

考えられる。

2) CdHgTe, ZnHgTe と Au においては, 室温で界面反応は生じず, Au と Te の相互拡散が支配的である。この現象は, CdHgTe, ZnHgTe に特有なものではなく, Te および Te 系半導体においても観測された。

3) Te 化合物と Au における Au と Te の相互拡散は, 200°C 以上の熱処理で促進される。

謝 辞

CdHgTe と ZnHgTe 結晶育成に協力頂いた, 大学院前期課程の 川野敏史 (現, 三菱化成工業), 吹田宗義, 佐々木得人氏に感謝します。

文 献

- 1) G. D. Davis, N. E. Byer, R. R. Daniels and G. Margaritondo: J. Vac. Sci. Technol. **A1**, 1726 (1983).
- 2) D. J. Friedman, G. P. Carey, I. Lindau, W. E. Spicer and J. A. Wilson: J. Vac. Sci. Technol. **B4**, 980 (1986).
- 3) A. Sher, A. B. Chen, W. E. Spicer and C. Shih: J. Vac. Sci. Technol. **A3**, 105 (1985).
- 4) 寺田敏行, 江川 満, 田口常正, 平木昭夫: 第6回表面科学講演大会講演要旨集 (1986); 田口常正, 川野敏史, 寺田敏之, 大羽克彦, 平木昭夫: 光電相互変換第125委員会第116回研究会資料 (1985) p. 7.
- 5) T. Taguchi, T. Sasaki, T. Terada, M. Ekawa and A. Hiraki: Proc. Intern. Conf. on II-VI compounds (1987).
- 6) H. M. Nitz, O. Ganschow, U. Kaiser, L. Wiedman and A. Benninghoven: Surface Sci. **104**, 365 (1981).
- 7) J. F. Wager and D. R. Rhiger: J. Vac. Sci. Technol. **A3**, 212 (1985).
- 8) A. Ebina, K. Asano and T. Takahashi: Surface Sci. **86**, 811 (1979).
- 9) 江川 満, 寺田敏行, 佐々木得人, 田口常正, 平木昭夫: 応用物理学会 春季講演会 (1987).
- 10) W. E. Spicer, J. A. Silberman, I. Lindau, A.-B. Chen, A. Sher and J. A. Wilson: J. Vac. Sci. Technol. **A1**, 1735 (1983).
- 11) C. K. Shin, D. J. Friedman, K. A. Bertness, I. Lindau, W. E. Spicer and J. A. Wilson: J. Vac. Sci. Technol. **A4**, 1997 (1986).
- 12) 浅野清光, 蝦名淳子: 真空 **28**, 292 (1985).