

© **Побережна І.В., Дійчук В.В., 2014**

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

**СУЛЬФІДУВАННЯ ПОВЕРХНІ НАПІВПРОВІДНИКІВ
У НАДОСНОВНИХ СЕРЕДОВИЩАХ**

Досліджено можливість сульфидування поверхні монокристалів $CdSb$, $CdTe$ і $Hg_3In_2Te_6$ у безводних сульфурвмісних надосновних розчинах. Показано, що найбільш активним у надосновних розчинах, які містять Na_2S , є кадмій стибід, найменш активним – кадмій телурид. Після обробки досліджуваних зразків у вказаних системах поверхня $CdSb$ набуває золотисто-жовтого забарвлення, поверхня $Hg_3In_2Te_6$ чорніє, а на поверхні $CdTe$ не помітно суттєвих змін. Система на основі ацетонітрилу більш реакційно активна щодо досліджуваних монокристалів порівняно з розчинами на основі диметилсульфоксиду, що, імовірно, зумовлено більшою розчинністю $NaOH$ в ацетонітрилі.

Ключові слова: сульфидування, монокристали, надосновне середовище, $CdSb$, $CdTe$, $Hg_3In_2Te_6$.

Актуальною технологічною і науковою проблемою є сульфідна пасивація поверхні напівпровідникових матеріалів. Плівка "власних" сульфідів пасивує поверхню, стабілізуючи її електронний стан, що позитивно впливає на якість і функціональні можливості виробів напівпровідникової техніки [1-4]. Гетероструктури типу «напівпровідник–сульфід» і «напівпровідник–оксид» широко використовуються в сучасних твердофазних іонселективних електродах як електродноактивний компонент. На основі таких структур створені високоєфективні газоаналітичні датчики, електрохімічні сенсори, детектори іонізуючого випромінювання тощо [5-7].

У літературі відомі методи хімічного сульфидування поверхні напівпровідників у водних розчинах [8-10]. Проте можливість сульфидування у водних розчинах обмежена внаслідок процесів гідратації та окиснення. Оскільки джерелом сульфуру у таких розчинах є, як правило, сульфід чи тіосульфати, які не стійкі в кислому середовищі, то процес сульфидування проводять, зазвичай, у лужних середовищах. Оптимальними умовами для хімічного сульфидування є атомарний стан поверхні напівпровідника [11], коли поверхня очищена від оксидної фази і наближена до ідеальної. Згідно з діаграмами Пурбе, для систем $CdSb-H_2O$ [12], $CdTe-H_2O$ [13] та $Hg_3In_2Te_6-H_2O$ [14] у сильно лужних розчинах термодинамічно можливі реакції стехіометричного розчинення напівпровідників. Зважаючи на вищесказане, як розчини сульфидування в роботі були використані надосновні середовища, що дозволяє позбутися небажаних процесів гідролізу.

Експериментальна частина

В експериментах використовували монокристали $CdSb$, отримані методом Чохральського, та монокристали $CdTe$ і $Hg_3In_2Te_6$, вирощені методом Бріджмена (табл.1).

Таблиця 1
Електрофізичні характеристики досліджуваних зразків

Напівпровідник	Тип провідності	Питома електропровідність, $\text{Om}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$	Концентрація основних носіїв заряду, cm^{-3}
$CdSb$	p	0,35	$3 \cdot 10^{15}$
$CdTe$	p	10^{-5}	$2 \cdot 10^{14}$
$Hg_3In_2Te_6$	n	0,50	$8 \cdot 10^{14}$

Робочу поверхню електродів піддавали механічній обробці, яка передбачала шліфування (абразив М10) та полірування (алмазна паста АМС-5). Після механічної обробки зразки обезжирювали послідовно в розчині бензолу й етанолу при температурі їх кипіння. Перед кожним дослідом зразки піддавали хімічній обробці – травленню і промивці. Особливу увагу приділяли хімічному травленню, оскільки від цієї операції залежить відтворюваність результатів експерименту. Тому процеси травлення завжди проводили в строго ідентичних умовах.

Поліруючий травник для монокристалів $CdSb$ готували, використовуючи концентровані кислоти HNO_3 ($\omega=68\%$, $\rho=1,405 \text{ г/см}^3$) і HF ($\omega=40\%$, $\rho=1,128 \text{ г/см}^3$) в об'ємному

співвідношенні 1:12 відповідно. Для поліруючого травлення поверхні монокристалів CdTe та $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ використовували 5 % розчин Br_2 у CH_3OH [15].

Досліджувані зразки обробляли у травниках і ретельно промивалися у відстильованій воді. Якість травлення поверхні контролювали за допомогою мікроскопа МИМ-7.

Для дослідження процесів сульфидування монокристалів готували розчин, який складається з апротонного органічного розчинника, лугу, сульфурвмісного компонента (натрій сульфід). Як розчинники були використані такі речовини: диметилсульфоксид (ДМСО) й ацетонітрил ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$). Для приготування сульфідуючих органічних розчинів готували насичений розчин лугу (NaOH), після чого додавали Na_2S також до насичення розчину.

Досліди проводили при кімнатній температурі. Напівпровідникові монокристали витримували в одержаних розчинах, об'ємом 25 cm^3 певний інтервал часу (рис. 1), фіксуючи при цьому зміну маси (промивали у дистильованій воді, етиловому спирті, висушували фільтрувальним папером та зважували на аналітичних терезах), візуально спостерігали за якісними змінами поверхні монокристалу та за допомогою мікроскопа.

Обробка результатів та їх обговорення

Як показали дослідження, в системі $(\text{CH}_3)_2\text{SO}-\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{S}$ найбільш активно взаємодіють монокристали CdSb (рис. 1). Найбільш інертний у цій системі CdTe, маса якого не змінюється з часом, а на поверхні не помітно суттєвих змін. Кінетична крива зміни маси CdSb з часом складається з двох ділянок (рис. 1, крива 1), що свідчить про розчинення поверхні монокристалу з подальшим її пасивуванням.

Перша ділянка кривої (активне зменшення маси CdSb) зумовлена розчиненням реальної поверхні напівпровідника під дією надосновного середовища і характеризується швидкістю розчинення $0,017 \text{ мг/хв.}$ (реакції 1 і 2), а друга (зразка практично не змінюється) – відповідає утворенню сульфідної пасивуючої плівки (реакція 3). На користь такого твердження свідчить золотисто-жовтий колір поверхні монокристалу.

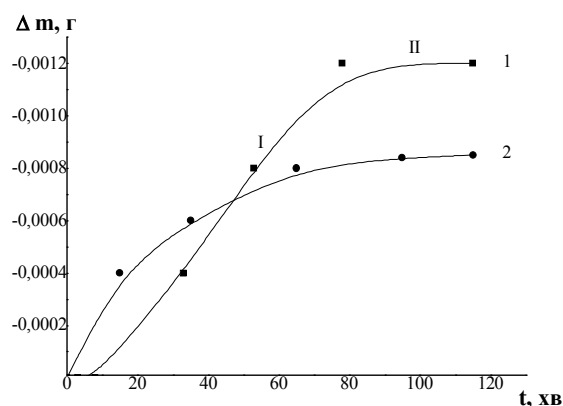
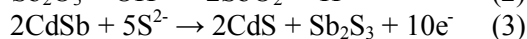
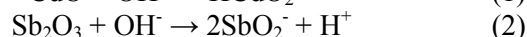
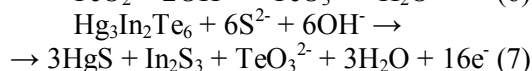
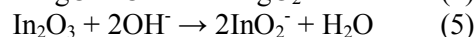


Рис. 1. Зміна маси зразка в системі $(\text{CH}_3)_2\text{SO}-\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{S}$ з часом.
1 – CdSb; 2 – $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$



Поведінка $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ в цій системі описується кривою 2 (рис. 1), яка має вигляд класичної кривої з насиченням. Початкова швидкість розчинення монокристалу становить $0,027 \text{ мг/хв.}$, яка поступово спадає і прямує до нуля. Такий характер кривої свідчить про те, що в системі спочатку активно відбувається розчинення реальної поверхні (реакції 4–6), яке плавно переходить у процес пасивації напівпровідника (реакція 7).



Порівнюючи кінетичні криві розчинення монокристалів CdSb та $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ в системі $(\text{CH}_3)_2\text{SO}-\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{S}$ можна зробити висновок про те, що механізм взаємодії для обох напівпровідників подібний, він охоплює стадію розчинення поверхні монокристалів, яка з часом переходить у стадію пасивації. Час, за який відбувається пасивація поверхні, близький для обох монокристалів і знаходиться в межах $75 \div 90 \text{ хв.}$ Відмітність полягає у початковій швидкості розчинення, а також у вигляді кривих: для $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ (3-компонентна сполука) крива має більш плавний перехід від стадії розчинення до стадії пасивації.

Дослідження хімічної поведінки напівпровідникових монокристалів у системі $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}-\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{S}$ показало, що характер взаємодії напівпровідників з сульфідуючим розчином на основі ацетонітрилу (рис. 2)

подібний до взаємодії в системі $(\text{CH}_3)_2\text{SO}-\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{S}$ (рис. 1). Так, найактивніше розчиняється CdSb , а найменш активно – CdTe . Проте, система $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}-\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{S}$ володіє більшою реакційною активністю, про що свідчить швидкість розчинення монокристалів (табл. 1). Також, на відміну від попередньої системи, в ацетонітрилі спостерігається незначне зменшення маси CdTe (рис. 2, крива 2).

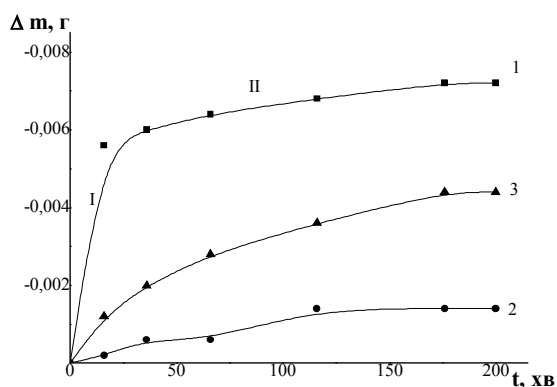


Рис. 2. Зміна маси зразка в системі $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}-\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{S}$ з часом.
1 – CdSb ; 2 – CdTe ; 3 – $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$

Кінетична крива зміни маси CdSb з часом (рис. 2, крива 1) має аналогічний вигляд як у попередній системі, вона складається з двох ділянок. Початкова швидкість розчинення становить 0,473 мг/хв. Час, за який досягається насичення кривої (друга ділянка – пасивація) становить ~30 хв. Також, як і в попередній системі, поверхня CdSb після обробки набуває золотисто-жовтого забарвлення.

Найменш активним в обох системах є CdTe . На відміну від системи на основі ДМСО, в системі $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}-\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{S}$ відбувається незначне зменшення маси напівпровідника. Швидкість розчинення становить 0,023 мг/хв. Проте на поверхні монокристала помітних змін не спостерігається. Отже, обробка кадмій телуриду в сульфурвмісних надосновних середовищах не дає очікуваних результатів. Ця система потребує додаткового вивчення.

Для сполуки $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ кінетична крива зміни маси в часі у досліджуваній системі має подібний характер, як і в системі на основі ДМСО. Після обробки поверхня напівпровідника набуває чорного забарвлення (характерне для меркурій сульфиду). Початкова швидкість розчинення становить 0,075 мг/хв.

Таблиця 2.

Початкова швидкість розчинення напівпровідникових монокристалів у сульфурвмісних надосновних середовищах

Система	Швидкість розчинення напівпровідників, мг/хв		
	CdSb	CdTe	$\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}-\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{S}$	0,017	0	0,027
$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}-\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{S}$	0,473	0,023	0,075

Отже, порівнюючи кінетичні криві (швидкість розчинення та час досягнення сталої маси) для досліджуваних зразків, можна зробити висновок про те, що найбільш активний у надосновних сульфурвмісних розчинах кадмій стибід, найменш активний – кадмій телурид. Система на основі ацетонітрилу ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) більш реакційно активна щодо досліджуваних монокристалів порівняно з розчинами на основі диметилсульфоксиду ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}$), що, на нашу думку, зумовлено більшою розчинністю NaOH в ацетонітрилі.

Висновки

Досліджено можливість хімічного сульфидування напівпровідників у надосновних розчинах. Показано, що в досліджуваних системах відбувається часткове розчинення з подальшим пасивуванням монокристалів CdSb і $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$.

У системі $(\text{CH}_3)_2\text{SO}-\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{S}$ початкова швидкість розчинення CdSb становить 0,017 мг/хв., $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ – 0,027 мг/хв., час пасивації 75÷90 хв. CdTe практично не взаємодіє. У системі $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}-\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{S}$ початкова швидкість розчинення CdSb становить 0,473 мг/хв., $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ – 0,075 мг/хв., CdTe – 0,023 мг/хв. час пасивації ~30 хв. На поверхні монокристалів CdSb і $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$, імовірно, формуються пасивуючі сульфідні плівки.

Список літератури

1. Dagatao J. A. P_2S_5 passivation of GaAs surface for scanning tunneling microscopy in air / J. A. Dagata, W. Tseng, J. Bennett et al // Appl. Phys. Lett. – 1991. – V. 59, № 25. – P. 3288–3290.
2. Weling A. S. The effect of external excitation on the sulphur passivation of GaAs surfaces / A. S. Weling, K. K. Kamath, P. R. Vaya // Thin Solid Films. – 1992. – V. 215, № 2. – P. 179–183.

3. Бедный Б. И. Сульфидная пассивация поверхности GaAs и открепление уровня Ферми / Б. И. Бедный, Н. В. Байдусь // Физ. и техн. полупроводн. – 1995. – Т. 29, №8. – С. 1488–1493.
4. Kim K.H. Effective Surface Passivation of CdMnTe Materials / K.H. Kim, V. Carcelen, A.E. Bolotnikov et al // J. Electron. Mater. – 2010. – Vol. 39, № 7. – P. 1015–1018.
5. Беляев А. Е. Влияние пассивирующих покрытий на электрофизические свойства кристаллов (CdHg)Te / А. Е. Беляев, Т. В. Бекетов, О. П. Городничий // Физ. и техн. полупроводн. – 1991. – Т.25, №7. – С. 1164–1168.
6. Электронные свойства реальной и сульфидированной поверхности GaAs / Е. Ф. Венгер, С. И. Кирилова, В. Е. Приmachenko [и др.] // Физ. и техн. полупроводн. – 1995. – Т.29, №2. – С. 244–254.
7. Chattopadhyay K. Surface Passivation of Cadmium Zinc Telluride Radiation Detectors by Potassium Hydroxide Solution / K. Chattopadhyay, M. Hayes, J.-O. Ndap et al // J. Electron. Mater. – 2000. – Vol. 29, № 6. – P. 708–712.
8. Pat № 4751200 USA, H 01 L 21/302. Passivation of Gallium Arsenide surface with sodium sulfide, Gmitter et al. – Jun 14, 1988.
9. Carpenter M.S. Investigation of ammonium sulfide surface treatments on GaAs / Carpenter M.S., Melloch M.R., Cowans B.A. // J. Vac. Sci. Technol., B. – 1989. – V. 7, №4. – P. 845–850.
10. Сульфидная пассивация полупроводников A^3B^5 : модельные представления и эксперимент / В. Н. Бессолов, М. В. Лебедев, Т. В. Львова [и др.] // Физ. тверд. тела. – 1992. – Т. 34, №6. – С. 1713–1718.
11. Нестеренко Б. А. Физические свойства атомарно чистой поверхности полупроводников / Б. А. Нестеренко, О. В. Снитко. – К. : Наук. думка, 1983. – 264 с.
12. Дійчук В. В. Термодинамічний аналіз і потенціометричне дослідження окисно-відновних реакцій в системі CdSb–вода / В.В. Дійчук, А.Г. Волощук, В.В. Нечипорук // Вопросы химии и хим. технол. – 2010. – № 3. – С. 176–180.
13. Дійчук В. В. Термодинамічні та електрохімічні дослідження міжфазної границі CdTe–електроліт / В. В. Дійчук, А. Г. Волощук, В. В. Нечипорук // Укр. хім. журн. – 2010. – Т. 76, № 6. – С. 84–88.
14. Дійчук В. В. Діаграма Пурбе системи $Hg_3In_2Te_6-H_2O$ / В. В. Дійчук, А.Г. Волощук // Наук. вісник ЧНУ. Вип. 606.: Хімія. – Чернівці, 2012 – С. 38-42.
15. Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников / [Луфт Б.Д., Перевошиков В.А., Возьмилова А.Н. и др.] : под ред. Б.Д.Луфта. – М. : Радио и связь. – 1982. – 136 с.

Summary

Poberezhna I.V., Diichuk V.V.

SEMICONDUCTORS SURFACE SULFIDIZING IN SUPERBASIC MEDIA

A possibility of the CdSb, CdTe and $Hg_3In_2Te_6$ monocrystals surface sulfidizing in the water-free superbasic sulfuric solutions has been investigated. It was found that CdSb is the most active and CdTe is the less active components of the superbasic systems. Treatment of the samples into the sulfuric solutions causes golden-yellow coloring of the CdSb surface, blackening of the $Hg_3In_2Te_6$ surface while color of the CdTe surface remains unchanged. Higher solubility of NaOH in acetonitrile causes stronger sulfidizing reactivity of the mixture based on this solvent comparing to the mixture based on dimethylsulfoxide.

Keywords: sulfidizing, superbasic systems, monocrystals, CdSb, CdTe, $Hg_3In_2Te_6$.