

© Шевченко В.С., Іваніцька В.Г., 2015

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

## ОКСИДУВАННЯ ПОВЕРХНІ $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$

*Досліджено можливість оксидування поверхні детекторного матеріалу  $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$  обробкою у кислих розчинах  $KClO_4$ . Установлено, що ефективним способом зменшення електричної активності поверхні є пасивація  $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$  розчином  $KClO_4$  у концентрованій  $HCl$  за кімнатної температури з попередньою витримкою зразка у концентрованому розчині луку. Показано, що обробка  $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$  у вказаній послідовності призводить до зменшення струмів витоку по поверхні, оскільки спостерігається зростання розрахованих значень питомого опору зразків.*

**Ключові слова:** пасивація, поверхня, оксидування, монокристал,  $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ ,  $KClO_4$ .

За останні роки в хімії та технології напівпровідників сформувався новий науковий напрямок – пасивація поверхні, – націлений на розробку методів контролю та управління станом поверхні, зниження її хімічної активності (зокрема темпу окиснення на повітрі), зменшення швидкості поверхневої рекомбінації та забезпечення мінімальних поверхневих струмів.

Основною складністю у проблемі пасивації є те, що для кожного напівпровідникового матеріалу і кожної границі розділу необхідно детально розібратися у фізико-хімічній природі поверхневих станів. На поверхні навіть структурно-досконалого напівпровідника відбувається порушення симетрії хімічних зв'язків. Крім того, поверхня завжди вкрита шаром оксидів, на ній є адсорбовані атоми, за рахунок чого в забороненій зоні напівпровідника формуються додаткові енергетичні рівні (або вузькі зони), положення і структура яких може негативно впливати на властивості приладів, що виготовляються з таких напівпровідникових кристалів.

Оскільки перевагою  $ZnCdTe$ , який в останні роки широко застосовується для цілей детектування  $\gamma$ -випромінювання, є велика ширина забороненої зони (1,65 eV), то наявність додаткових поверхневих рівнів у ній призводить до небажаної рекомбінації носіїв заряду, зменшує збір реєстрованого детектором заряду.

Додаткова хімічна обробка поверхні – пасивація робить її менш активною, зменшує швидкість поверхневої рекомбінації, що має позитивний вплив на її електричні характеристики. Одним із таких методів зниження електричної активності поверхні є її оксидування (створення оксидної плівки на поверхні напівпровідника) для формування діелектричних шарів.

Відомо [1], що одним зі способів формування

потенціального бар'єра є термічне окиснення поверхні в атмосфері повітря, для якого характерні простота і дешевизна, на відміну від традиційних методів пасивації поверхні. На фотоелектричні параметри мають суттєвий вплив режими окиснення [2-4]. У [5] одержано експериментальні результати, що свідчать про суттєве покращення фотоелектричних характеристик гетероструктур власний оксид – *n*- $InSe$  у результаті відносно довгого (протягом 24-120 год) окиснення в атмосфері повітря за температури 450 К. Установлено стимулюючу дію сульфат-аніонів на термічне окиснення  $GaAs$  та  $InP$  у присутності алюмінію сульфату [6]. Для стабілізації фізичних і оптичних характеристик напівпровідників часто застосовують швидке термічне окиснення [7] або нанесення покриттів зі спеціальними властивостями [8, 9]. У [10] описано механізм кисневої пасивації поверхні кремнієвих нанокристалів у розчинах  $HF$ , які містять певну кількість  $HCl$ , що дало можливість обґрунтувати утворення стабільних кремній-кисневих сполук на поверхні кристалітів. Показано, що воднева пасивація поверхні  $Si$  визначає рівноважний потенціал розчинення кремнієвого електрода. Проведені термодинамічні розрахунки вказують на можливість заміщення хімічно і термічно нестабільних поверхневих груп  $SiH_x$  більш стабільними кремній-кисневими сполуками безпосередньо у процесі формування пористого кремнію в електролітах з додаванням сильних галогеновмісних кислот [10].

Основними перевагами способу хімічного оксидування є його простота, дешевизна та швидкість. Для хімічного оксидування не потрібно електричних джерел струму, складного устаткування, трудомісткість його набагато менша, ніж при анодуванні [11].

Зважаючи на вищесказане, метою даної роботи було підібрати окисний пасивуючий

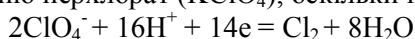
розчин для зменшення поверхневих струмів витоку детекторного матеріалу  $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ .

### Експериментальна частина

У роботі використовували монокристалічний  $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ , вирощений методом Бріджмена, з якого виготовлені зразки розміром  $10 \times 10 \times 5$  мм. Перед дослідженням вони шліфувалися та послідовно полірувалися на синтетичній замші з використанням абразивних порошоків  $Al_2O_3$  розміром зерна, відповідно: 5 мкм, 1 мкм, 0,3 мкм та 0,05 мкм. Потім зразки протравлювалися у  $Br_2$ - $C_2H_5OH$  травнику (склад травника, об. %: 3% броду ( $Br_2$ ), 97% етанолу ( $C_2H_5OH$ )). Час травлення – 1 хв.

Після травлення зразки витримували в 40% розчині лугу протягом 1-3 хв (при  $20^\circ C$ ) для усунення надлишку телуру з поверхні. Після кожного етапу попередньої обробки зразків проводилась їх ретельна відмивка та висушування на повітрі.

Підготовлені зразки обробляли пасивуючими розчинами за різних умов. Як окисник для пасивації поверхні  $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$  використовували калію перхлорат ( $KClO_4$ ), оскільки процес:



характеризується високим значенням стандартного редокс-потенціалу (1,385 В), тобто  $KClO_4$  виявляє достатню окисну активність. Важливою перевагою такого розчину є і те, що іони  $K^+$  та  $ClO_4^-$  не утворюють малорозчинних сполук, легко видаляються в процесі відмивки і не забруднюють поверхню напівпровідника.

Після кожного етапу обробки на зразок наносили контакти осадженням золота із 3%-го водного розчину аурум (III) хлориду та проводили вимірювання вольт-амперних характеристик зразка для оцінки впливу пасивації на електричні властивості поверхні напівпровідникового матеріалу.

Стан поверхні монокристала одержаної після травлення, та після витримки зразка у пасивуючих розчинах вивчали методом мікроструктурного аналізу.

### Обговорення результатів

Для вивчення впливу хімічної обробки  $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$  та складу пасивуючого розчину на електричні характеристики поверхні проведено вимірювання вольт-амперних характеристик (ВАХ) зразка після механічного полірування, а також механічно полірованого та травленого у  $Br_2$ - $C_2H_5OH$  зразка із послідовною пасивацією розчином  $KClO_4$  у концентрованій сульфатній та хлоридній кислотах (рис. 1).

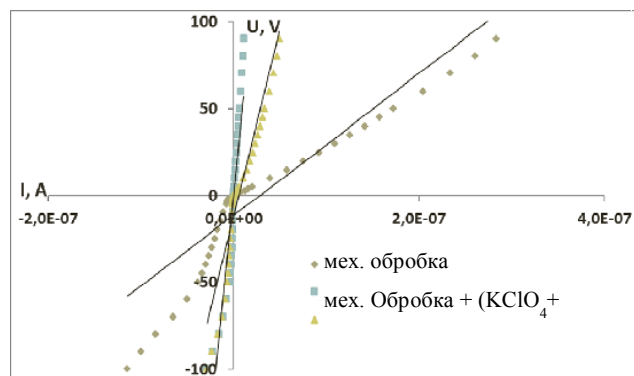


Рис.1. ВАХ зразка  $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$  після різних методів обробки

Аналіз ВАХ показує, що при одній і тій же напрузі струм, що проходив через кристал, був вищим для зразка, який піддавався лише механічній обробці. Витримка зразка у пасивуючих розчинах призводила до формування поверхні, що володіла вищим опором. Окрім того, як видно із рисунка 1, пасивація  $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$  калію перхлоратом, розчиненим у хлоридній кислоті, була більш ефективною, оскільки у цьому випадку струм, що проходив через зразок, був найменшим. Тому у подальшому дослідженні для розчинення  $KClO_4$  використовували хлоридну кислоту.

Для визначення оптимальних умов проведення процесу пасивації нами вивчено вплив часу витримки  $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$  у пасивуючому розчині на електричні властивості його поверхні. Одержана вольт-амперна залежність (рисунком 2) показує, що найкращих результатів досягнуто при 2-хвилинній пасивації. Також виявлено, що більший час пасивації має негативний вплив на електричні характеристики поверхні зразка, що видно із залежностей питомого опору зразка від часу його витримки у пасивуючому розчині (рис. 3).

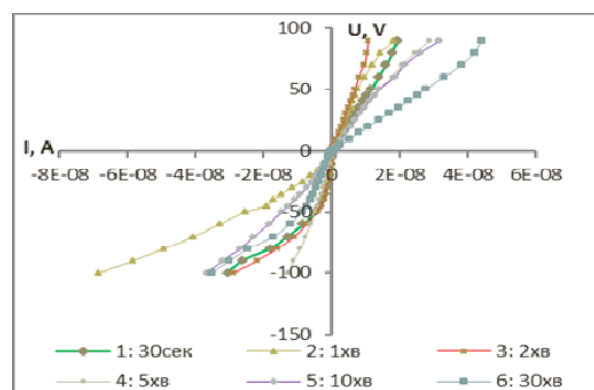
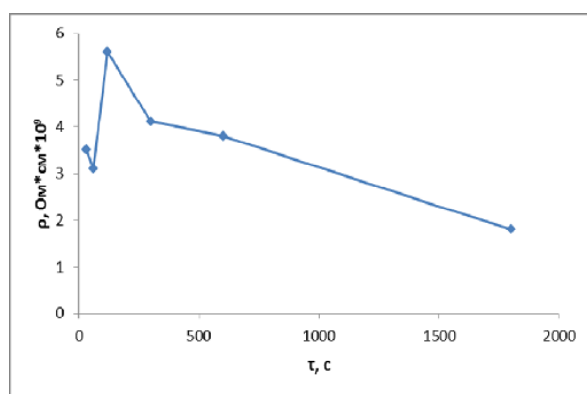


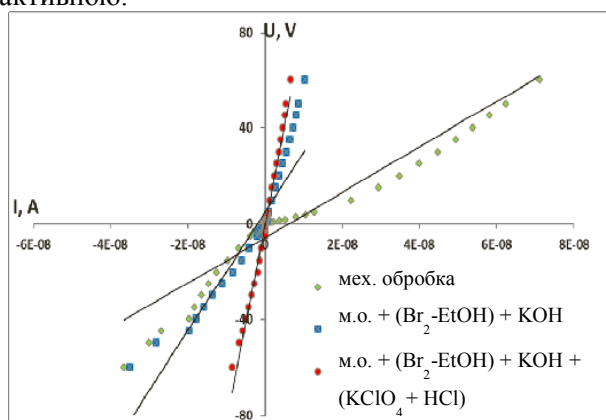
Рис.2. ВАХ  $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$  за різного часу пасивації

Рис.3. Залежність питомого опору  $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$  від часу пасивації

Відомо, що у результаті травлення  $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$  бром-етанольним розчином поверхневі атоми Кадмію і Цинку частково переходять в розчин (відбувається «вимивання металічного компонента»), а атоми Телуру залишаються в кристалічній ґратці. Так катіонна підґратка частково усувається з поверхні, а аніонна підґратка з обірваними зв'язками Телуру залишається, внаслідок чого змінюється стехіометрія поверхні, що може сприяти підвищенню її електропровідності.

Відновити стехіометричний склад можна зануренням травленого зразка у концентрований розчин лугу, оскільки надлишок телуру розчиняється у ньому.

На рисунку 4 наведені ВАХ зразка  $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ , послідовно обробленого у такому порядку: механічне полірування → травлення  $Br_2-EtOH$  → витримка у  $KOH$  → пасивація. Як видно із графіка, застосування  $KOH$  дає змогу підвищити опір поверхні  $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$  у порівнянні із механічно полірованим і травленим зразком, а подальша пасивація розчином сильного окисника спричиняє утворення оксидної плівки, що робить поверхню ще менш активною.

Рис. 4. - ВАХ  $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$  – вплив хімічної обробки поверхні

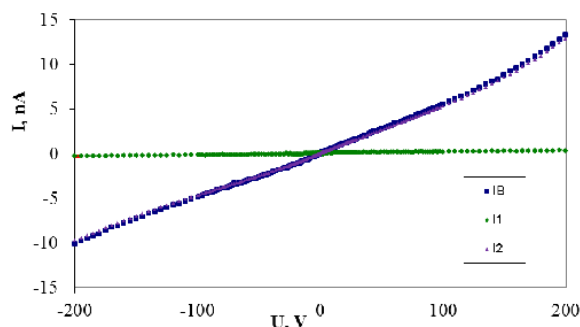
Обробка зразків у послідовності, наведеній у

(табл.1.), призводить до зменшення поверхневих струмів витоку, що підтверджується зростанням розрахованих значень питомого опору.

Табл.1  
Питомий опір зразків після різних методів обробки

№	Обробка поверхні	$\rho$ , Ом*см
1	механічна обробка	$6,1E+08$
2	мех.об. + $(Br_2-EtOH) - 1$ хв) + $(KOH - 1$ хв)	$3,7 E+09$
3	мех.об. + $(Br_2-EtOH) - 1$ хв) + $(KOH - 1$ хв) + $(KClO_4-HCl) - 2$ хв)	$1,2 E+10$

За результатами досліджень нами визначено оптимальні технологічні умови хімічної обробки поверхні  $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$  з метою зменшення її електричної активності. Ефективним є використання в розчині окисника хлоридної кислоти, проведення процесу при кімнатній температурі з тривалістю не більше 2 хв. На рисунку 5 показано ВАХ високоомного зразка  $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$  визначені окремо для об'єму кристала та поверхні.

Рис.5. ВАХ  $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ : IB – загальний опір зразка; I1 – опір у об'ємі; I2 – опір поверхні

Як видно із залежностей (рис. 5), при прикладанні напруги від  $-200$  до  $+200$  V, поверхневий струм не перевищує 15 нА, що характеризує дану обробку як таку, що дає можливість одержати мінімальні поверхневі струми витоку. Це є важливою умовою для вдосконалення якості детекторів, виготовлених на основі  $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ .

Покращення якості та стану поверхні після застосування пасивуючих розчинів підтверджується мікроструктурними дослідженнями (рис. 6).

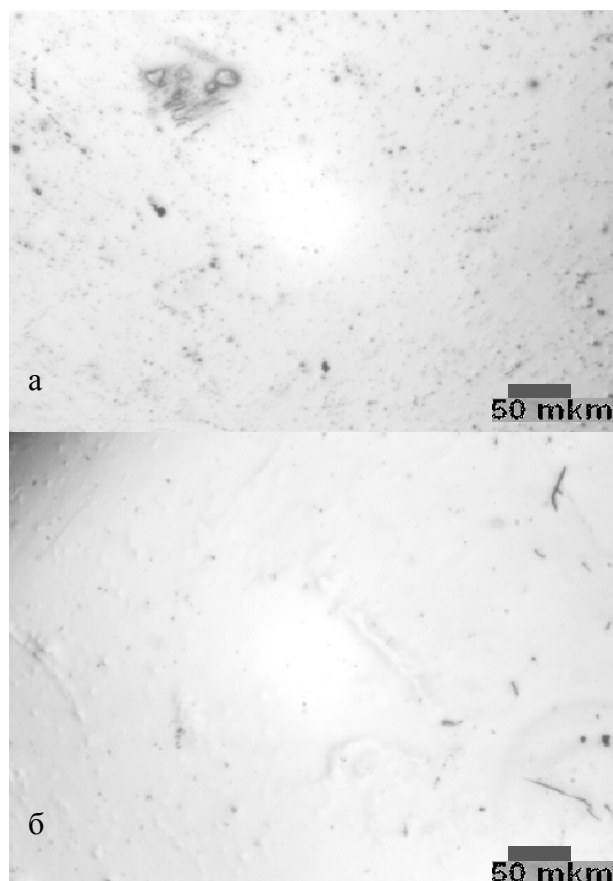


Рис.6. Фотографія мікроструктури поверхні  $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$  (x8): а – після травлення; б – після пасивації

### Висновки

Підібрано оптимальні технологічні умови зменшення електричної активності поверхні монокристалічного  $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ , а саме: використання для оксидування розчину калію перхлорату у хлоридній кислоті, проведення процесу за кімнатної температури з тривалістю не більше 2 хв. Показано, що застосування КОН перед пасивацією дає змогу одержати більш якісну поверхню монокристалічного  $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$  у порівнянні з механічно полірованим і травленим зразком у  $Br_2-EtOH$ , а подальша пасивація розчином сильного окисника формує оксидну плівку та робить поверхню менш електропровідною, що є важливою умовою для вдосконалення якості детекторів, виготовлених на основі  $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ .

### Література

1. В.Н. Катеринчук. Гетеропереходи из InSe, сформированные термическим окислением кристаллической подложки / В.Н. Катеринчук, М.З. Ковалюк. // Письма ЖТФ. – 1992. – №18. – С. 70-72.
2. В.Н. Катеринчук. Влияние режимов

формирования собственного оксида на свойства гетеропереходов оксид-p-InSe / В.Н. Катеринчук, З.Д. Ковалюк, А.В. Заслонкин. // Письма ЖТФ. – 1999. – № 25. – С. 34-36.

3. В.Н. Катеринчук. Получение гетероструктур окисел--p-InSe с улучшенными фотоэлектрическими характеристиками / В.Н. Катеринчук, З.Д. Ковалюк. // Физика и техника полупроводников. – 2004. – № 38. – С. 417-421.
4. V.P. Savchyn. Photoelectric properties of heterostructures based on thermo-oxidated GaSe and InSe crystals / V.P. Savchyn, V.B. Kytsay. // Thin Sol. Films. – 2000. – pp. 361-362.
5. З.Д. Ковалюк. Исследование изотипных фоточувствительных гетероструктур (собственный окисел) – n-InSe, полученных длительным термическим окислением / З.Д. Ковалюк, О.Н. Сидор, В.Н. Катеринчук, В.В. Нетяга. // Физика и техника полупроводников. – 2007. – № 41. – С. 1074-1077.
6. S.S. Lavrushina. Thermal Oxidation of GaAs and InP in the Presence of  $Al_2(SO_4)_3$  / S.S. Lavrushina, I.Ya. Mittova, O.V. Artamonova, and G.O. Vladimirov // Russian Microelectronics. –2003. – Vol. 32, No 4. – pp. 256-260.
7. А.М. Орлов. Нестабильность фотолуминесценции пористого кремния / А.М. Орлов, А.В. Синдяев // Журнал Технической Физики. – 1999. – №69. – С. 135-137.
8. Л.В. Беяков. О механизме образования пористого кремния / Л.В. Беяков, Д.Н. Горячев, О.М. Сресели // Физика и техника полупроводников. – 2000. – №34. – С 1130-1134.
9. S. Lazarouk. Optical characterization of reverse biased porous silicon light emitting diode / S. Lazarouk, S. Katsouba, A. Tomlinson, S. Benedetti, C. Mazzoleni, V. Mulloni, G. Mariotto, L. Pavesi // Mater. Sci. Eng. – 2000. – V 69-70. – pp. 114-117.
10. С.А. Гаврилов. Механизм кислородной пассивации пористого кремния в растворах  $NF:HCl:C_2H_5OH$  / С.А. Гаврилов, А.И. Белогорохов, Л.И. Белогорохова // Физика и техника полупроводников. – 2002. – №36 – С. 104-108.
11. И.И. Денкер. Защита изделий из алюминия и его сплавов лакокрасочными покрытиями / И.И. Денкер, И.Д. Кулешова. – М.: Химия., 1985. – 143 с.

## Summary

**Shevchenko V.S., Ivanitska V.G.**

Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 58000, Kotsyubynskogo St. 2 Chernivtsi, Ukraine

### **OXIDATION OF $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ SURFACE**

The possibility of the  $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$  surface oxidation by its treatment in potassium perchlorate acidic solutions is studied. It was shown that the passivation of  $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$  by potassium perchlorate solution in concentrated hydrochloric acid at room temperature is effective way to reduce the electrical activity of the surface. Samples were pre-treated with a concentrated alkali solution. Such treatment reduces the surface leakage currents.

**Key words:** passivation, surface, oxidation, single crystal,  $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ ,  $KClO_4$ .