

УДК 544.653.22:538.975

М.М. Воробець, Г.І. Воробець, А.Г. Волощук, Я.Ю. Тевтуль, В.М. Ткач

ВПЛИВ СПОСОБУ ПІДГОТОВКИ ТА ЛЕГУЮЧИХ ДОМІШОК НА ПОРОУТВОРЕННЯ І СТРУКТУРНУ МОДИФІКАЦІЮ ПОВЕРХНІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ CdTe

Досліджено вплив легуючих домішок арсену, хлору, цинку і способу хімічної обробки на зміну морфології поверхні та особливості структурно-фазової модифікації приповерхневого шару твердих розчинів CdTe, анодованих у сумішах $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{H}_2\text{O}$ та $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O}$. Встановлено, що поверхнева густина пор корелює з концентрацією легуючих домішок у високоомному *p*-CdTe. У твердих розчинах заміщення *n*-CdZnTe пороутворення практично відсутнє. Хімічна обробка зразків перед анодуванням, як і наявність домішки арсену, забезпечує більшу морфологічну однорідність поверхні під час пороутворення в CdTe. Домішка хлору сприяє інтенсифікації процесу електрохімічного травлення, а продукт реакції CdCl_2 виділяється на поверхні у вигляді наноструктур товщиною 10–100 нм та довжиною до 10–30 мкм.

ВСТУП. Напівпровідникові матеріали та їх багатошарові, нанотрубчасті, нанодисперсні та інші композиційні утворення у вигляді поруватих систем все ширше застосовуються в технології сучасної оптоелектроніки, зокрема під час виготовлення оптоелектронних пристроїв для телекомунікаційних систем [1–3]. Якщо методи формування поруватого кремнію (*por-Si*) достатньо вивчені і, в основному, базуються на електрохімічному травленні кристалічного Si, то системи на основі кадмієвого телуриду, в більшості випадків формують шляхом його електрохімічного осадження на наноструктуровані підкладки, зокрема на *por-Si* [2, 3]. Відомо методика формування наноструктур на поверхні CdTe та Si дією імпульсного лазерного випромінювання [1, 4]. Проте маловивченими залишаються питання пороутворення в твердих розчинах CdTe анодуванням та впливу легуючих домішок на цей процес.

Мета роботи — дослідження особливостей фізико-хімічних закономірностей пороутворення в CdTe з домішками елементів II, V, VII груп.

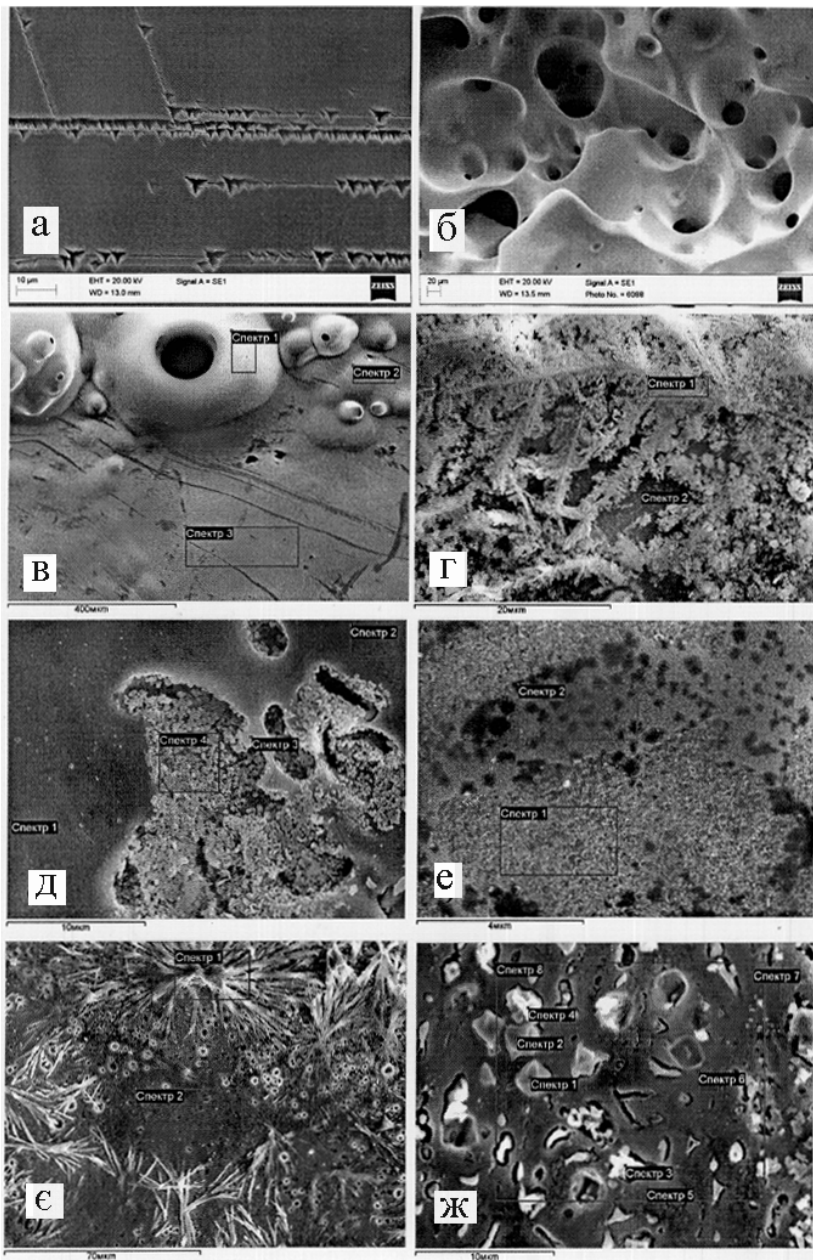
ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Об'єкт дослідження — високоомні кристали CdTe *p*-типу провідності, леговані арсеном та хлором, а також твердий розчин CdZnTe з концентрацією домішок $0.4\text{--}1.3 \cdot 10^{-15} \text{ см}^{-3}$. Анодне розчинення проводили в електрохімічній коміріці з платиновим контрелектродом за кімнатної температури та густини струму $0.5\text{--}15 \text{ мА/см}^2$, час анодування — від 30 с до 15 хв. Розчини для хімічної обробки та електроліт готували з реактивів марки ос.ч. таких концентрацій (% мас.): HCl–37, HNO_3 –76, HF–48, CH_3OH –96. Використовували електроліти — суміш $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O}$ з об'єм-

ним співвідношенням 1:1:0 для CdTe : As і CdZn : Te та $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{H}_2\text{O}$ з об'ємним співвідношенням 3:1:1 для CdTe:Cl.

Для порівняння дії травників досліджували як хімічне, так і електрохімічне травлення. Анодування проводили на зразках без попередньої хімічної обробки та після поліруючого травлення в 4 %-му розчині Br_2 у метанолі. Морфологічні особливості поверхні після анодування та хімічного травлення досліджували методом растрової електронної мікроскопії (РЕМ) на установці ZEISS EVO 50XVP (Інститут надтвердих матеріалів ім. В.Бакуля, Київ), поелементний склад приповерхневих шарів визначали методом електронно-зондового рентгенівського мікроаналізу з допомогою енергодисперсійного аналізатора рентгенівських спектрів INCA 450 (Oxford).

Для формування високоякісної поверхні CdTe перед основними технологічними операціями використовують поліруюче хімічне травлення у бромовмісних сумішах [5]. За наявності структурних неоднорідностей у приповерхневих шарах кристалу така обробка дозволяє, як встановлено експериментально (рис. 1, *a*), ефективно декорувати структурно-домішкові дефекти, виходи ліній дислокацій та ін. При цьому поверхня збагачується елементарним телуром [6]. Застосування сумішей травників $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O}$ та $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{H}_2\text{O}$ приводить до зміни складу та структури поверхневого шару кристалів [7]. Це вказує на доцільність використання таких травників для електрохімічного травлення з метою створення наноструктурованих, в тому числі поруватих, систем.

Морфологію поверхні кристалів CdTe : Cl після електрохімічного та хімічного травлення по-

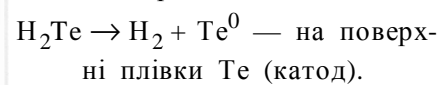
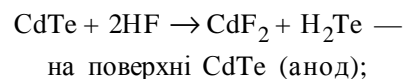


РЕМ-зображення поверхні твердих розчинів CdTe з домішками Cl (*а–г*), As (*д–є*), Zn (*ж*) після хімічного (*а, в, д*) та електрохімічного (*б, г, е, є, ж*) травлення.

казано на рис. 1, *б* та *в* відповідно. Під час анодування відбувається формування макропоруватої структури з розмірами діаметрів пор 10–20 мкм, які під час розтравлювання об'єднуються у вигляді отворів неправильної форми розмірами до 50–100 мкм.

На поверхні кристалів після хімічного травле-

ння спостерігаються тільки окремі пори розмірами ~100 мкм, навколо яких симетрично розташовані співрозмірні з отворами потовщені області (рис. 1, *в*). Аналіз поелементного складу приповерхневих шарів зразків CdTe : Cl (таблиця) дозволяє говорити про підвищений вміст кисню і перевищення телуру (~ в 1.5 разів) над кадмієм. В абсолютних одиницях концентрація кисню і телуру зменшується з віддаленням від пори (таблиця, рис. 1, *в*, спектри 1–3). Насичення поверхневого шару киснем, так само як і присутність карбону, можна пояснити тривалим знаходженням зразка на повітрі після хімічної обробки і можливим формуванням оксидно-карбонатних сполук кадмію і телуру. Більш імовірними є сполуки TeO_2 та CdTeO_3 [8]. Збагачення поверхні телуром зумовлене виключно хімічним травленням CdTe в $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{H}_2\text{O}$. Ймовірно, що в цьому випадку, як і під час хімічної обробки CdTe у розчині Br_2 в HBr [6], на поверхні CdTe формуються області мікрокатодів та мікроанодів і відбувається локальний електрохімічний процес з виділенням елементарного телуру:



Вважають [7], що формування шару CdF_2 приводить до швидкого насичення кадмієм приконтального шару травника і збагачення ним поверхні CdTe, чого експери-

ментально не виявлено. Це, можливо, зумовлено наявністю в кадмій телуриді легуючої домішки хлору. Вона під час розчинення CdTe створює в приконтатному шарі умови, подібні до умов травлення напівпровідника в суміші $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O}$, що в свою чергу сприяє „вимиванню” кадмію з поверхневого шару CdTe.

Результати електронно-зондового рентгенівського мікроаналізу поелементного складу приповерхневих шарів твердих розчинів CdTe після різних умов анодування

Спект-ри	Елементний склад приповерхневого шару, % ат.							Найбільш імовірні продукти реакцій
	C	O	Cl	Cd	Te	Zn	F	
CdTe:Cl, після попередньої обробки, кінцевий етап хімічного травлення (рис. 1, в)								
1	7.35	49.53		17.07	26.05			CdTeO ₃ +Te
2	11.55	47.05		17.15	24.26			
3	12.25	47.37		16.93	23.45			
Зразок CdTe:Cl, після попередньої обробки, кінцевий етап електрохімічного травлення (рис. 1, з)								
1	13.46	21.27		16.68	10.17		38.42	CdTeO ₃ +CdF ₂ +TeF ₆
2	10.46	15.52		12.26	29.37		32.39	CdTeO ₃ +CdTe+TeF ₄ +Te
CdTe:As, без попередньої обробки, хімічне травлення (рис. 1, д)								
1	14.31	35.73	2.08	20.12	27.76			CdTeO ₃ +CdTe+CdCl ₂ +Te (плівка)
2	9.34	37.73	2.50	21.43	29.00			
3	38.48	25.86	2.60	9.30	23.76			CdTeO ₃ +CdCl ₂ +Te (плівка)
4	18.68	31.64	1.98	16.86	30.84			TeO ₂ +CdTe+CdCl ₂
CdTe:As, без попередньої обробки, початковий етап електрохімічного травлення (рис. 1, е)								
1	13.67	19.68	1.67	29.76	35.21			CdCl ₂ +CdTe+TeO ₃
2	0.00	5.56	1.15	46.50	46.79			CdTe
CdTe:As, без попередньої обробки, кінцевий етап електрохімічного травлення (рис. 1, є)								
1	0.00	32.36	37.45	18.89	11.29			CdCl ₂ +TeO ₃
2	5.49	42.38	4.57	22.68	24.88			CdTeO ₃ +CdTe+TeCl ₂
CdZnTe, без попередньої обробки, кінцевий етап електрохімічного травлення (рис. 1, ж)								
1	8.32	4.33	3.51	1.94	81.43	0.48		CdCl ₂ +Te
2	3.89	2.35	3.93	1.50	88.34	0.00		
3	12.08	10.80	3.70	7.15	65.86	0.41		CdCl ₂ +Te
4	10.19	9.82	4.06	3.74	72.13	0.06		
5	10.23	24.63	5.65	20.70	37.67	1.12		CdCl ₂ +CdZnTe+TeO _x
6	7.61	26.65	5.59	20.68	38.83	0.65		
7	8.89	31.76	4.34	17.37	37.12	0.52		
8	9.54	27.09	4.37	15.64	42.27	1.08		CdCl ₂ +CdZnTe+TeO _x

У приповерхневому поруватому шарі кристалу CdTe : Cl, сформованого анодуванням, співвідношення між компонентами в загальному зберігаються, а після перебування його на повітрі спостерігається внутріпористе окиснення з утворенням CdO, TeO₂ та CdTeO₃ (таблиця). На відміну від хімічного травлення в цьому випадку на периферійній частині області анодованого кристалу формується поверхнева плівка (рис. 1, з) продуктів реакції, яка містить оксиди і флуориди кадмію та телуру. Вона збагачена кадмієм і, ймовірно, має склад CdTeO₃ : CdF₂ : TeF₆ або CdO : TeO₂ : CdF₂ : TeF₆ (таблиця, рис. 1, з, спектр 1). Припо-

верхневий шар CdTe : Cl товщиною ~1 мкм під плівкою збагачений телуrom (рис. 1, з, спектр 2). За кількісними оцінками рентгенівського мікроаналізу він містить по ~25 % CdTe і TeO₂ та ~40 % TeF₄ (CdTe : TeO₂ : TeF₄ = 5:5:8). За наявності CdTeO₃ можливий інший варіант продуктів реакції: CdTeO₃+CdTe+TeF₄+Te.

Для виявлення закономірностей впливу попередньої хімічної обробки та типу легуючої домішки на результати процесу анодування досліджували особливості структурно-фазової модифікації приповерхневих шарів зразків CdTe:As після короткочасного (~40 с) локального хімі-

чного травлення (рис. 1, *д*) та на початковому (1 хв, рис. 1, *е*) і кінцевому (8 хв, рис. 1, *є*) етапах електрохімічного травлення.

Результати аналізу поелементного складу за спектрами 1–4 (рис. 1, *д*) добре узгоджуються з даними [5–8]. За спектрами 1, 2 можна прогнозувати наявність сполук CdTe : CdTeO₃ : CdCl₂ : Te у співвідношенні 7:12:1:10. Малий вміст CdCl₂ зумовлений його розчиненням і вилученням під час промивання кристалів після травлення. Згідно зі спектром 3, для області, в якій має місце латеральне (в напрямку, паралельному до поверхні кристалу) травлення, на поверхні зразка формується плівка, збагачена Te, а співвідношення продуктів реакції складає CdTeO₃:CdCl₂:Te = 8:1:16. На наступному етапі травлення якісний і кількісний склад плівки змінюється (формується TeO₂ у вигляді гранул, спектр 4), а співвідношення компонентів можна представити як CdTe : TeO₂ : CdCl₂ = 15:16:1. Кадмій телурид тут наявний з базового кристалу через малу товщину гранульованого шару TeO₂, яка, згідно РЕМ-зображенням, сягає ~0.2–0.5 мкм.

Морфологія поверхні зразків CdTe : As після електрохімічного травлення більш однорідна. Однак на початковому етапі травлення також спостерігаються локальні неоднорідності (області спектра 1 і 2), що може бути зумовлено відсутністю попередньої хімічної обробки зразків перед анодуванням. Зауважимо, що на початковому етапі електрохімічного травлення приповерхневий шар CdTe : As має стехіометричний склад (спектр 2), рівень окиснення незначний, а концентрація домішок As менше 1 % (практично не ідентифікується рентгенівським мікроаналізом). Поверхнева густина ямок травлення становить ~10⁹–10¹⁰ см⁻². Під час травлення стехіометричний склад порушується, збільшується вміст телуру (рис. 1, *е*, спектр 1), що характерне і для хімічного травлення CdTe в суміші HNO₃ : HCl : H₂O [6]. Продуктами реакції за цих умов є CdCl₂ і TeO₃, а їх співвідношення можна записати як CdCl₂ : TeO₃ = 1:6. Продовження процесу анодування супроводжується формуванням поруватого шару і утворенням на його поверхні нанониткових структур з продуктів реакції (рис. 1, *є*). Мікроаналіз утворених формувань засвідчує співвідношення продуктів реакції як CdCl₂ : TeO₃ = 19:11 (рис. 1, *є*, спектр 1). Мікродослідження морфології поверхні цих наноструктур показують, що розміри їх можуть сягати 10–100 нм у діаметрі та довжиною ~10–30 мкм.

Морфологія поверхні поруватого шару крис-

талів CdTe : As характеризується більшою однорідністю порівняно з кристалами CdTe : Cl. За наявності повітря поруватий шар CdTe : As також окиснюється до CdTeO₃ (рис. 1, *є*; спектр 2, таблиця). В обох випадках поверхнева густина пор за оцінками мікроскопічних досліджень має порядок $n_p \sim 1.0 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Це добре узгоджується з величиною концентрації легуючих домішок для таких зразків $n_p \sim 0.4\text{--}1.3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Наявність кореляції між поверхневою густиною пор та концентрацією легуючих домішок дає підстави говорити про подібність механізмів анодування CdTe та Si і значний вплив діркової компоненти струму в зразках *p*-типу провідності на процес і результати електрохімічного травлення. Природно чекати, що в зразках *n*-CdTe анодування не приводитиме до інтенсивного пороутворення або пороутворення взагалі буде відсутнім.

Для перевірки такої гіпотези проведено електрохімічне травлення *n*-CdZnTe в суміші HNO₃ : HCl : H₂O. Вибір цинку в якості домішки обумовлений тим, що у технології вирощування твердих розчинів CdZnTe його використовують для стабілізації кристалічної ґратки CdTe. Як і очікувалось, за однакових умов експерименту (величина струму анодування $I = 1\text{--}12 \text{ мА}$, тривалість процесу 2–12 хв) на поверхні анодованого *n*-CdZnTe (рис. 1, *ж*) спостерігаються тільки окремі поодинокі кратери невеликих розмірів (~1 мкм). В той же час інтенсивно формуються острівки плівки Te (80–90 % ат.) розміром до 2 мкм (рис. 1, *ж*, спектри 1, 2). Поверхневі утворення в області спектрів 3, 4 (рис. 1, *ж*) дещо збагачені кадмієм, про що свідчить підвищення їх яскравості на РЕМ-зображеннях. Враховуючи розподіл елементів у цих спектрах, можна говорити про наявність, поряд з CdCl₂, характерним для спектрів 1, 2, також оксиду CdO в спектрах 3, 4 (таблиця). Базова область CdZnTe (спектри 5, 6, 7) окиснюється менше порівняно зі зразками CdTe : Cl та CdTe : As. Співвідношення продуктів реакції в аналізованому шарі таке: CdZnTe : CdCl₂ : TeO_x = 17:3:20. Спектр 8 на рис. 1, *ж* відображає інтегральну картину поелементного складу приповерхневого шару зразка, що корелює зі спектрами 5–7, записаними для базового кристалу, з урахуванням особливостей спектрів 1–4.

ВИСНОВКИ. Результати експериментальних досліджень впливу попередньої хімічної обробки і типу домішок у твердих розчинах CdTe на процеси електрохімічного травлення та їх наслідки до-

звояють стверджувати наступне. Фізико-хімічні процеси, що відбуваються під час анодного розчинення CdTe та Si [8], подібні і залежать від концентрації акцепторних домішок у них; поверхнева густина пор корелює з концентрацією легуючих домішок у високоомному *p*-CdTe, легovanому арсеном або хлором. Застосування попередньої хімічної обробки в бромметанольному розчині стабілізує поверхню CdTe і забезпечує більшу однорідність розподілу початкових ямок травлення під час пороутворення в CdTe; аналогічні ефекти спостерігаються і за наявності в CdTe домішки As. Домішка хлору сприяє інтенсифікації процесу електрохімічного травлення, а продукт реакції CdCl₂ може формувати на поверхні наноструктурований шар товщиною 10—100 нм та довжиною до 10—30 мкм. У твердих розчинах заміщення *n*-CdZnTe пороутворення за подібних умов електрохімічного травлення практично відсутнє.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние легирующих примесей арсена, хлора, цинка и способа химической обработки на морфологию поверхности и особенности структурно-фазовой модификации приповерхностного слоя твердых растворов CdTe, анодированных в смесях HNO₃ : HF : H₂O и HNO₃ : HCl : H₂O. Показано, что поверхностная плотность пор коррелирует с концентрацией легирующих примесей в высокоомном *p*-CdTe. В твердых растворах замещения *n*-CdZnTe порообразование практически отсутствует. Химическая обработка образцов перед анодированием, как и наличие примесей As, обеспечивает большую морфологическую однородность поверхности при порообразовании в CdTe. Примесь хлора приводит к интенсификации процесса электрохимического травления, а продукт реакции CdCl₂ выделяется на поверхности в виде наноструктур толщиной 10—100 нм и длиной до 10—30 мкм.

Чернівецький національний університет
ім. Ю. Федьковича,
Інститут надтвердих матеріалів ім. В. Бакуля, Київ

SUMMARY. Influence of doping impurity As, Cl, Zn and a way of chemical processing on morphology of a surface and feature of structurally-phase updating of an under surface layer of CdTe solid solutions anodized in mixes HNO₃ : HF : H₂O and HNO₃ : HCl : H₂O is investigated. It is shown, that the superficial density of pitting in porous layer is correlated with concentration of impurity in high-resistance *p*-CdTe. In solid solutions of replacement *n*-CdZnTe the formation of porous layer practically is absent. Chemical processing of samples before anodizing, as well as presence of impurity As provides the more morphological uniformity of a surface at the formation of porous layer in CdTe. Impurity Cl leads to an intensification of process of electrochemical etching, and reaction product CdCl₂ is allocated for surfaces in a kind nano structures with thickness 10—100 nanometer and length to 10—30 micron.

1. Байдуллаева А., Власенко А.И., Кузан Л.Ф. и др. // Физика и техника полупроводников. -2005. -39, № 9. -С. 1064—1067.
2. Montes L., Muller F., Gaspard F., Herino R. // Thin Solid Films. -1997. -297, № 1-2. -P. 35—38.
3. Hong-Bin Yao, Xiao-Bo Li, Si-Yuan Ai, Shu-Hong Yu. // Nano Res. -2010. -P. 81—91.
4. Vorobets G.I., Vorobets M.M., Fedorenko A.P. // Functional Materials. -2005. -12, № 1. -P. 107—113.
5. Томашик З., Стратійчук І., Томашик В., Дригибка С. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. фіз. -2005. -Вип. 38. -С. 441—448.
6. Венгель П.Ф., Томашик В.Н., Фомин А.В. // Журн. прикл. химии. -1992. -65, № 4. -С. 923—925.
7. Томашик В.Н., Сава А.А. // Неорган. материалы. -1990. -26, № 6 -С. 1189—1192.
8. Сава А.А., Томашик В.Н., Мизецкая И.Б., Ткач В.Н. // Журн. прикл. химии. -1987. -№ 1. -С. 34—39.
9. Воробець М.М., Воробець Г.І., Волощук А.Г., Тевтуль Я.Ю. // Наук. вісн. Чернівецьк. ун-ту. Хімія. -2009. -Вип. 453. -С. 69—74.

Надійшла 05.05.2010