ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 5, № 4 (2004) С. 799-803

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 5, № 4 (2004) P. 799-803

УДК (536 + 542.61) : 546.48/24

ISSN 1729-4428

А.Г. Волощук, Е.М. Лукіянчук[1]

Термодинамічний аналіз взаємодії кадмій телуриду з розчинами системи Na_2S-NaOH-H_2O

Чернівецькій національний університет ім. Юрія Федьковича,
вул. Лесі Українки 17, м. Чернівці, Україна
Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
пр. Науки 41, м. Київ; e-mail: luc.ed@mail.ru

Досліджено вплив pH середовища на характер процесу сульфідування поверхні монокристалів CdTe в розчинах системи Na_2S-NaOH-H_2O за допомогою побудови діаграми Пурбе для даної системи. Розраховано найбільш ймовірні термодинамічні реакції, які можуть проходити в процесі сульфідування. Проведено серію експериментів по дослідженню електрохімічної поведінки монокристалів CdTe в розчинах системи Na_2S-NaOH-H_2O і показано, що хімічна взаємодія, яка б реально призводила до сульфідування поверхні напівпровідника, можлива тільки в лужному середовищі.

Ключові слова: сульфідування, діаграма Пурбе, пасивація, термодинамічна стійкість, кадмій телурид, електродний потенціал.

Стаття поступила до редакції 01.11.2003; прийнята до друку 23.09.2004.

Сучасна технологія напівпровідникових приладів та мікросхем широко використовує процеси, що протікають на границі розділу напівпровідник-розчин, які останнім часом стали предметом дослідження багатьох робіт. Відомо, що для напівпровідників характерною є наявність двох типів носіїв заряду, причому концентрація цих носіїв, як правило, на декілька порядків менша, ніж у металах. Тому явища на границі розділу напівпровідник-розчин є цікавими, по-перше, з точки зору аналізу особливостей електрохімії металів на границі розділу напівпровідник-електроліт, по-друге, вони мають важливе практичне значення (анодне окислення, хімічне та електрохімічне травлення, фінішна очистка і металізація напівпровідникових матеріалів).

Особливої уваги заслуговує метод сульфідної пасивації поверхні напівпровідників [1-3], який вигідно відрізняється від методів оксидної пасивації низькою температурою, простотою та доступністю. На сьогодні даний спосіб пасивації знайшов практичне застосування в мікроелектронній технології [4,5]. Однак теоретичний аспект сульфідної пасивації в розчинах, особливо з фізико-хімічної точки зору, практично не досліджений. Дослідження впливу pH на характер процесів у системі CdTe-H_2O-S^{2-} має велике значення, термодинамічний аналіз окисно-відновних реакцій дає можливість прогнозувати механізм та склад продуктів сульфідування. Крім того, такий підхід є особливо важливим при використанні основних теоретичних положень при моделюванні границі розділу елементарний напівпровідник-електроліт до опису закономірностей електрохімічної поведінки бінарних напівпровідників A^2B^6.

Процеси сульфідування поверхні напівпровідникових матеріалів на даний час активно досліджуються. Головною задачею таких досліджень є розробка низькотемпературного методу пасивації поверхні різних напівпровідників [6]. Сульфурвмісна плівка, яка утворюється в процесі сульфідування, пасивує поверхню напівпровідника, стабілізуючи її електронний стан [7-9], що позитивно впливає на якість і функціональні можливості виробів електронної техніки.

В даній роботі, з позиції класичної термодинаміки, досліджено процеси хімічної взаємодії в системі CdTe-Na_2S-H_2O, з метою виявлення ймовірних реакцій сульфідування кадмій телуриду. Для реалізації поставленої мети використано метод побудови діаграм Пурбе, що відображають залежності рівноважних електродних потенціалів кадмію, телуру, сульфуру і кадмій телуриду від pH середовища.

Аналіз діаграми Пурбе (рис. 1) показує, що хімічна стійкість кадмій телуриду є функцією двох параметрів: величини pH та значення рівноважного електродного потенціалу. При цьому домінантним параметром є pH середовища. Узагальнення одержаних результатів дозволяє виділити декілька

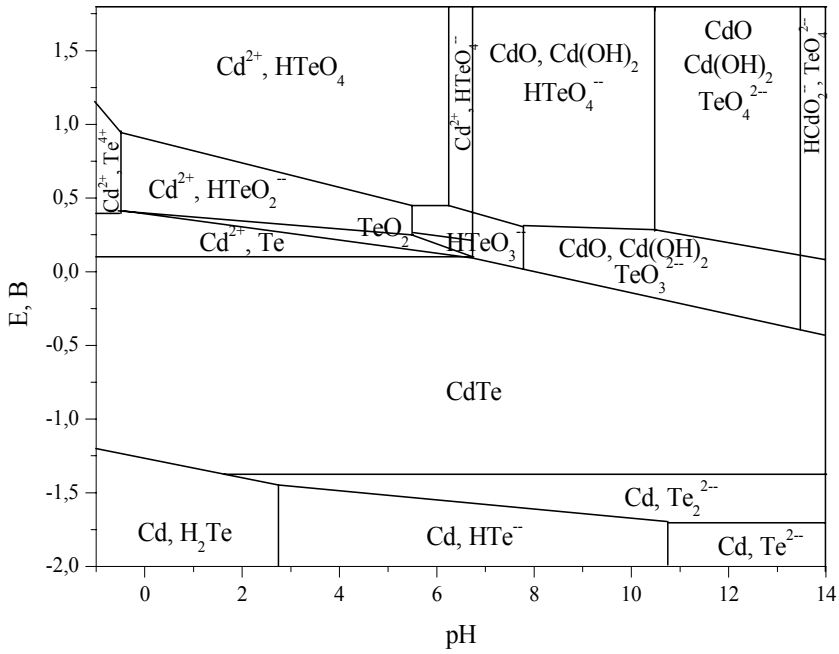

Рис. 1. Діаграма Пурбе для системи $CdTe-H_2O$.

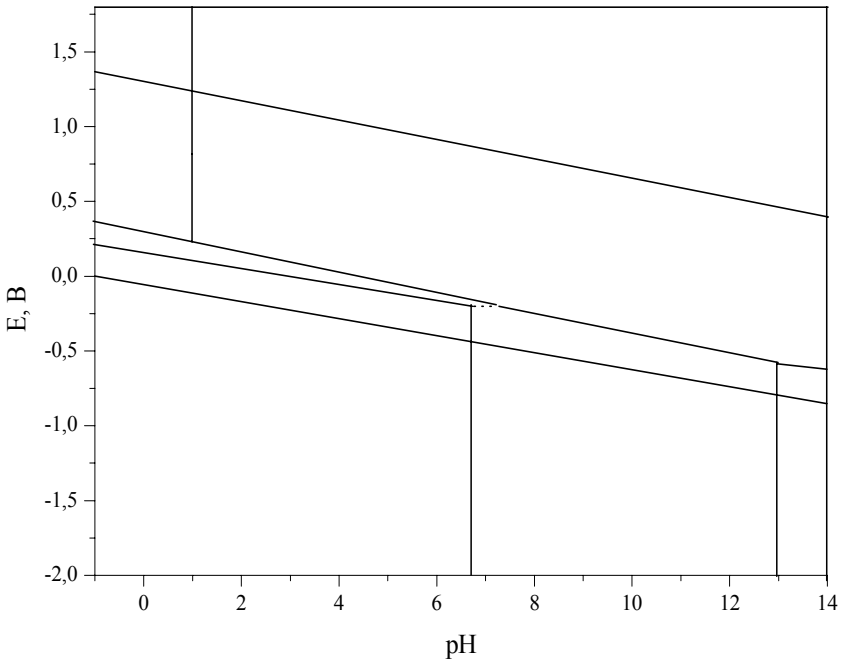

Рис. 2. Діаграма Пурбе для системи $S-H_2O$.

інтервалів значень pH, в яких зі зміною потенціалу суттєво змінюється хімічна природа як поверхневих продуктів окислення кадмій телуриду, так і продуктів окислення, що переходять у розчин.

Встановлено, що у водних розчинах в інтервалі pH від -1,0 В до +4,0 В, термодинамічна стійкість кадмій телуриду в області катодних потенціалів обмежена лінією потенціалів від -1,18 В до -1,65 В. Поверхня напівпровідника за даних умов збагачується кадмієм, а телур переходить в розчин у вигляді іонів HTe^-; Te_2^{2-} і Te^{2-}. При цьому потенціал визначальними є наступні реакції:

$CdTe + H^+ = Cd + HTe^- - 2\bar{e}$

$2CdTe = 2Cd + Te_2^{2-} - 2\bar{e}$

$CdTe = Cd + Te^{2-} - 2\bar{e}$

Верхня границя термодинамічної стійкості кадмій телуриду охоплює анодну і катодну області потенціалів і обмежується лінією рівноважних електродних потенціалів від +0,108 В до -0,470 В. Механізм потенціал визначальних реакцій залежить від pH середовища, при цьому на поверхні напівпровідника термодинамічно можливе утворення фаз Te, TeO_2, CdO та $Cd(OH)_2$. Домінуючими за даних умов є такі хімічні реакції:

$CdTe = Cd^{2+} + Te$

$CdTe + 2H_2O = Cd^{2+} + TeO_2 + 4H^+ + 6\bar{e}$

$CdTe + 4H_2O = CdO + TeO_3^2 + 8H^+ + 6\bar{e}$

$CdTe + 5H_2O = Cd(OH)_2 + TeO_3^2 + 8H^+ + 6\bar{e}$

Область термодинамічної стійкості елементарного сульфуру розташована в кислих

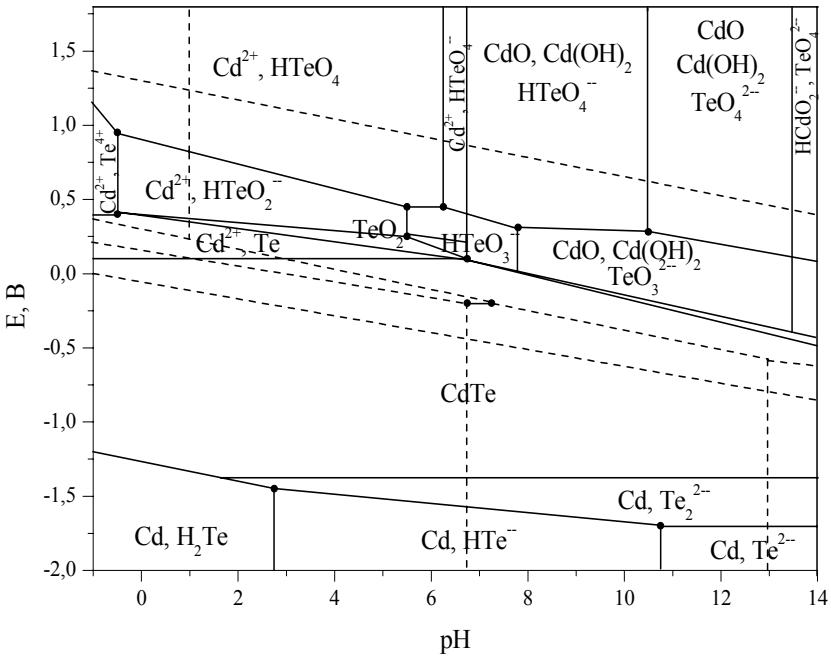

Рис. 3. Діаграма Пурбе для системи $CdTe-H_2O-Na_2S$.

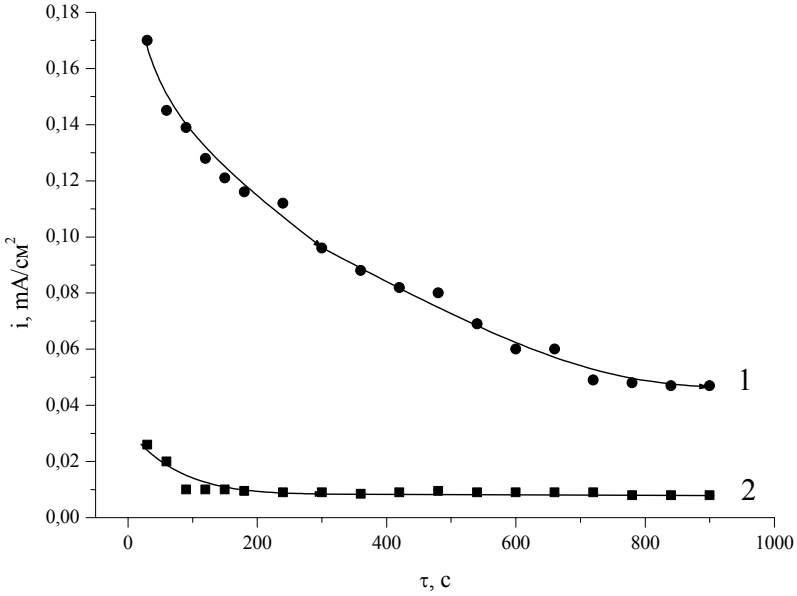

Рис. 4. Зміна величини анодного струму з часом при анодній поляризації CdTe-го електроду. Величина поляризаційної напруги 0,5 В; концентрація Na_2S, моль/л: 1 – 0,1; 2 – 0,0022.

розчинах і обмежена лінією рівноважних потенціалів: (+0,18)-(-0,25)-(+0,35) В. При зміщенні електродного потенціалу в катодну область сульфур відновлюється в залежності від pH середовища до H_2S (газ), HS^- та S^{2-}. В анодній області потенціалів продуктами окислення сульфуру можуть бути іони HSO_4^- (при pH < 1,8) та іони SO_4^{2-} (при pH = 1,8-14).

Співставлення діаграм Пурбе для систем $CdTe-H_2O$ та $S-H_2O$ (рис. 1, 2) показує, що хімічна взаємодія в системі $CdTe-Na_2S-H_2O$ (рис. 3), яка може реально призводити до сульфідування поверхні напівпровідника, можлива тільки в лужному середовищі. При цьому найбільш ймовірне протікання хімічних реакцій, наведено в таблиці. Аналіз результатів показує, що найбільш термодинамічно ймовірними реакціями є реакції 1 та 2. Таким чином, з проведених розрахунків та аналізу побудованих діаграм Пурбе слідує, що в системі $CdTe-Na_2S-H_2O$ термодинамічно можливі реакції сульфідування CdTe з утворенням на поверхні плівок CdS.

Для підтвердження термодинамічних розрахунків і прогностичних реакції, які випливають із діаграми Пурбе, нами була проведена серія експериментів по дослідженню електрохімічної поведінки монокристалів CdTe в розчинах системи $Na_2S-NaOH-H_2O$. Як видно із рис. 4, у розчинах з $C(Na_2S) \geq 0,1$ моль/л величина анодного струму поляризації зменшується і в досліджуваних нами відрізках часу не досягає стаціонарних значень. Останнє ми пов'язуємо з процесом сульфідування. Зміна потенціалу сульфідованих електродів на основі кадмій телуриду в часі представлена рис. 5. Як видно з наведеного графіка залежності E = f(τ) мають

Таблиця

Реакції сульфідування та значення їх вільної енергії Гібса

№	Реакції	ΔG^0_{298}, кДж/моль
1	$CdO + S^{2-} + 2H^+ = CdS + H_2O$	–316,54
2	$Cd + S^{2-} = CdS$	–226,68
3	$CdTe + 2HS^- + 3H_2O = CdS + TeO_3^{2-} + 8H^+ + S^{2-}$	–101,60
4	$Cd + HS^- = CdS + H^+$	–99,84
5	$CdO + 2HS^- = CdS + H_2O + S^{2-}$	–62,83
6	$Cd(OH)_2 + 2HS^- = CdS + 2H_2O + S^{2-}$	–54,58

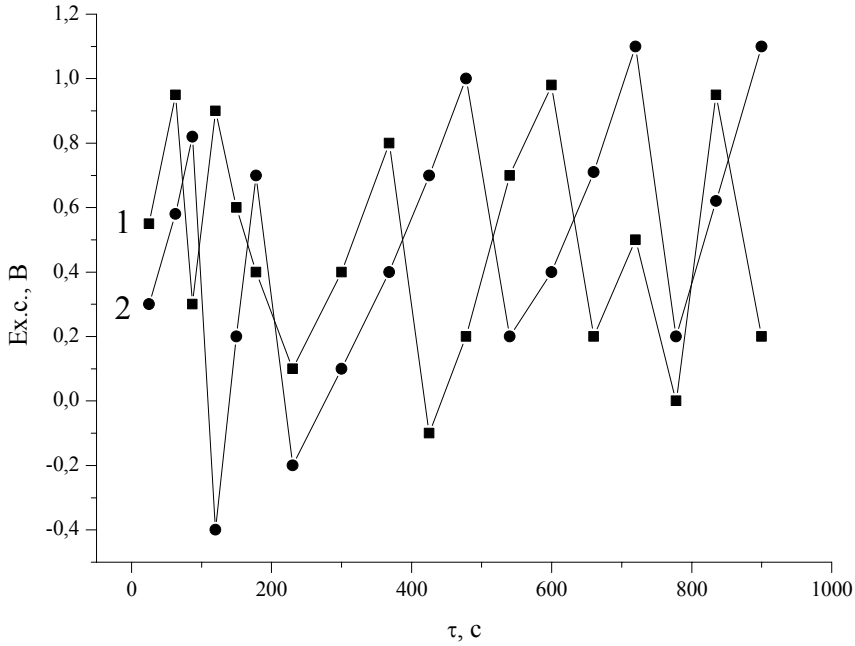

Рис. 5. Зміна потенціалу CdTe-го сульфідованого електроду з часом. Концентрація Na_2S, моль/л: 1 – 0,005; 2 – 0,025.

коливний характер. Подібні осциляції струму і потенціалу були виявлені зарубіжними авторами [10] при дослідженні анодної поляризації (АП) цинкових електродів в концентрованих розчинах лугів. Дане явище автори пов'язують з тим, що в результаті АП цинкових електродів на його поверхні формується фоточутлива плівка ZnO. Отже можна допустити, що і у випадку сульфідування CdTe на його поверхні утворюються фоточутливі плівки CdS, які і зумовлюють коливання електродного потенціалу. При затемнені електрохімічної комірки ці коливання затухають. На рис. 4 наведені експериментальні результати, які відображають вплив концентрації Na_2S в розчинах системи Na_2S-NaOH на величину темнового потенціалу сульфідованих електродів з CdTe. Крива 2 відображає теоретичну залежність рівноважного потенціалу електроду з CdS від концентрації S^{2-} і описується рівнянням

$$E = -0{,}514-0{,}0295\lg[S^{2-}]. \quad (1)$$

Математична обробка результатів, які виражають залежність $E = f(\lg[Na_2S])$ для сульфідованого електроду на основі CdTe, представлена кривою 1 і описується рівнянням:

$$E = -0{,}548-0{,}0375\lg[S^{2-}]. \quad (2)$$

Аналіз рівнянь 1 та 2 показує, що вони близькі за характером. Крутизна електродної функції для сульфідованого електроду на основі CdTe (-0,0375 В/декада) дещо перевищує теоретичне значення крутизни електродної функції (-0,0295 В/декада) сульфідселективних електродів. На нашу думку вказана відмінність може бути пов'язана з впливом електричних властивостей CdTe та особливостями будови гетеропереходу CdS/CdTe.

Таким чином, на основі проведених термодинамічних розрахунків і одержаних результатів можна зробити висновок, що при обробці електроду на основі кадмій телуриду в сульфідних розчинах проходить сульфідування його поверхні з утворенням пасивуючої плівки CdS.

Волощук А.Г. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;
Лук'янчук Е.М. – аспірант.

[1] В.Н. Бессолов, М.В. Лебедев, Т.В. Львова, Б.Б. Новиков. Сульфидная пассивация полупроводников A^3B^5: модельные представления и эксперимент // *Физика твёрдого тела*, **34**(6), сс. 1713-1718 (1992).
[2] А.Е. Беляев, Т.В. Бекетов, О.П. Городничий. Влияние пассивирующих покрытий на электрофизические свойства кристаллов кадмия, ртути, теллура // *Физика и техника полупроводников*, **26**(7), сс. 1164-1168 (1991).
[3] Kim Young-Hun, An Se-Young, Lee Ju-Young, Kim In Jae, Oh Ki-Nan, Kim Sun-Ung, Park Mann-Jang, Lee Tae-Seok. Влияние пассивации поверхности на фотолюминесценцию CdTe. Photoluminescence study on the effects of the surface of CdTe by surface passivation // *J. Appl. Phys.*, **85**(10), pp. 7370-7373 (1999).
[4] Tsuji Miwa, Aramoto Tetsuya, Ohyama Hideaki, Hibino Takeshi, Omura Kuniyoshi. Параметры тонкой плёнки CdS в солнечных батареях CdS/CdTe с высокой эффективностью. Characterization of CdS thin-film in high efficient CdS/CdTe solar cells // *Jap. J. Appl. Phys.*, **39**(7A), pp. 3902-3906 (2000).
[5] И.А. Андреев, Е.В. Куницына, В.М. Лантратов, Т.В. Львова, М.П. Михайлова, Ю.П. Яковлев. Сульфидная пассивация фотодиодных гетероструктур GaSb/GaInAsSb/GaAlAsSb // *Физика и техника полупроводников*, **31**(6), сс. 653-657 (1997).
[6] J. Nemirovsky. Passivation with 2-6 compounds // *J. Vac. Sci. Technol.*, A, **8**(2), pp. 1185-1187 (1990).
[7] Б.И. Бедный. Электронные свойства поверхности полупроводников A3B5: диагностика, управление, пассивация // *Структура и свойства кристал. и аморф. матер.*: Тез. докл. конф., Нижний Новгород, 12-14 марта, Н. Новгород, с. 33 (1996).
[8] Е.Ф. Венгер, С.И. Кириллова, В.Е. Примаченко, В.А. Чернобай. Электронные свойства реальной и сульфидированной поверхности GaAs // *Физика и техника полупроводников*, **29**(2), сс. 244-254 (1995).
[9] Б.И. Бедный, Н.В. Байдусь, Т.В. Белич, И.А. Карпович. Влияние сульфидирования на состояние поверхности и фотоэлектрические свойства InP и GaAs // *Физика и техника полупроводников*, **27**(8), сс. 1383-1389 (1992).
[10] M.C.H.Mc Curbe, D.D. Macdonald. Розчинення та пасивація цинку в концентрованих розчинах лугів // *I. Electrochem. Soc.*, **128**(3), pp. 524-529 (1981).

A.G. Voloshchuk, E.M. Lukiyanchuk[1]

Thermodynamic Analysis of Cadmium Telluride Interaction with the Solutions of the Na_2S-NaOH-H_2O System

Yuri Fed'kovych Chernivtsi National University, 17, Lesi Ukrainki Str., Chernivtsi,
[1]V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of National Academy of Sciences of Ukraine, 41, Nauki Av., Kyiv,

The influence of medium pH on the surface sulphidation of the CdTe single crystals in the solutions of the Na_2S-NaOH-H_2O system using the construction of Pourbet diagrams has been investigated. The more possible thermodynamic reactions that could take place at such sulphidation were calculated. Some experiments on the electrochemical behavior of the CdTe single crystals in the solutions of the Na_2S-NaOH-H_2O system were run and it was shown that chemical interaction, which could really lead to the sulphidation of this semiconductor surface, is possible in the alkaline solutions only.