

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ PbSe И CdTe НА МОНОКРИСТАЛЛЫ *p*-Si И В НАНОПОРИСТЫЙ СЛОЙ В СТРУКТУРЕ Si/SiO₂

^аИванов Д.К., ^аСтрельцов Е.А., ^аФедотов А.К., ^бФинк Д., ^вПетров А.В.

^аБелорусский государственный университет, Минск, Беларусь

^бИнститут Hahn-Meitner, Берлин, Германия

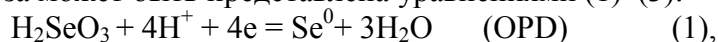
^вИнститут физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Получение полупроводниковых гетероструктур PbSe/Si представляет практический интерес для создания датчиков ИК диапазона [1], гетероструктуры на основе CdTe используются в высокоэффективных преобразователях солнечной энергии [2].

В данной работе изучены закономерности электрохимического и фотоэлектрохимического синтеза PbSe и CdTe на монокристаллическом *p*-Si (100) (КДБ-40), а также в нанопористом слое SiO₂ на поверхности монокристаллов *p*-Si (100). Нанопоры в системе Si/SiO₂, формировались химическим травлением латентных треков, полученных в результате имплантации высокоэнергетических (350 МэВ) ионов золота в слой термически выращенного SiO₂.

Электроосаждение PbSe на Si осуществлялось из раствора, содержащего 50 мМ Pb(NO₃)₂ + 2 мМ SeO₂ + 0,1 М HNO₃. Электроосаждение проводилось в потенциостатическом режиме при потенциале $E = -0,3$ В (отн. Ag|AgCl|KCl_{нас.}). Осаждение PbSe осуществлялось как в темноте, так и при освещении Si электрода белым светом. Потенциал электросинтеза в обоих случаях был более положительным, чем равновесный потенциал системы $E_{Pb^{2+}/Pb}^0 = -0,39$ В.

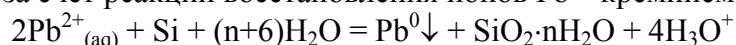
При освещении Si электрода первичной стадией процесса катодного осаждения PbSe является фотоэлектрохимическое образование зародышей Se, нуклеация которых происходит в результате восстановления фотоэлектронами кремния Se(IV). Халькоген осаждается с перенапряжением в режиме предельного диффузионного тока (overpotential deposition — OPD). В темновых условиях катодного осаждения селена на *p*-Si не происходит. Это связано с тем, что при потенциалах отрицательнее потенциала плоских зон Si ($E_{fb}(Si) = +0.1$ В, 0,1 М HNO₃) в *p*-Si формируется область пространственного заряда, препятствующая переносу зарядов на гетерогранице с электролитом. Свинец соосаждается с селеном за счет явления подпотенциального осаждения (underpotential deposition — UPD). Процесс UPD характеризуется осаждением атомных слоев свинца исключительно на поверхностные атомы селена [3]. Такая особенность процесса обеспечивала фазовую однородность осаждаемого PbSe — исключалась возможность осаждения атомов Pb на Pb и образование частиц свинца. Общая схема электросинтеза может быть представлена уравнениями (1)–(3):



Химическое окисление атомов Pb поверхностными атомами Se приводит к формированию PbSe. При осаждении на Si частиц PbSe барьер на гетерогранице не возникал, о чем свидетельствует отсутствие перенапряжения при анодном окислении PbSe.

Осаждение PbSe на Si возможно также в темноте. Электросинтез PbSe на Si в темноте происходит на предварительно сформированных на Si зародышах Pb, которые являются центрами локализации катодного осаждения селена (1), и последующего осаждения Pb на Se в режиме UPD (2). Зародыши Pb формировались как электрохимически — при однократной

катодной поляризации Si электрода вплоть до потенциалов осаждения массивного металла, так и химически — за счет реакции восстановления ионов Pb^{2+} кремнием:



Электроосаждение Pb на Si происходит с перенапряжением. Нуклеация Pb реализуется по механизму Фольмера–Вебера. Анализ зависимостей «ток–время» при малых величинах катодного перенапряжения осаждения Pb на Si позволил рассчитать размер критического зародыша Pb, который составил величину ~ 10 атомов.

Электронно-микроскопическое исследование показало, что на начальных стадиях электроосаждения PbSe на Si(100) формировались частицы с характерной кубической огранкой (Рис. 1а). Размер частиц изменялся от 50 до 200 нм. При дальнейшем электроосаждении формировалось сплошное равномерное покрытие. Состав PbSe практически соответствовал стехиометрическому селениду (48 ат. % Pb и 52 ат. % Se). Рентгенофазовый анализ показал, что при электроосаждении PbSe на Si формируются кристаллиты кубической сингонии (тип NaCl) с параметром элементарной ячейки $a = 0,612$ нм (Рис. 1б)). Метод электроосаждения позволяет получать поликристаллический селенид при комнатных температурах.

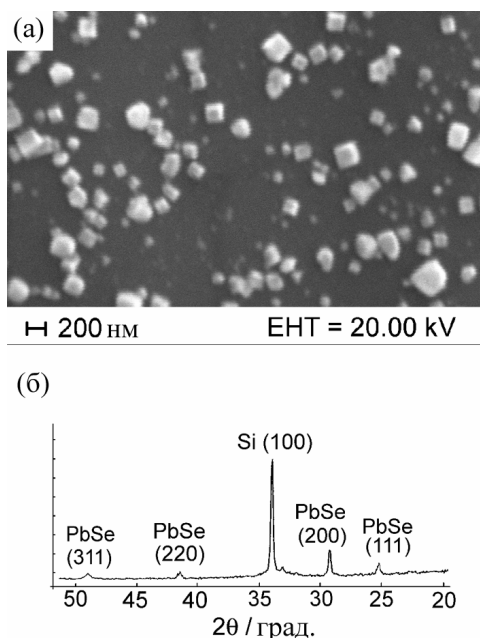


Рис. 1 ЭМ-снимок (а) и рентгенограмма PbSe (б), фотоэлектрохимически осажденного на Si при $E = -0,3$ В из раствора 50 мМ $Pb(NO_3)_2$ + 2 мМ SeO_2 + 0,1 М HNO_3 . Время осаждения — 10 с.

Электросинтез CdTe на Si осуществлялся из раствора состава 1 М $CdSO_4$ + 1 мМ TeO_2 + 50 мМ H_2SO_4 при двух значениях потенциала рабочего электрода — $E = -0,55$ В и $E = -0,35$ В. Общая схема электросинтеза CdTe описывается теми же уравнениями, что и при электросинтезе PbSe, т.е. (1)-(3). Освещение Si электрода приводило к увеличению скорости процесса на порядок и более за счет генерации дополнительных носителей тока в полупроводниковой подложке.

Для формирования кристаллического CdTe необходима температура электролита в интервале 80–95 °С. В этом случае, как и при электросинтезе

PbSe, на Si формируется сплошное поликристаллическое покрытие CdTe.

Атомно-эмиссионный анализ показал, что CdTe содержит избыток теллура (35 ат.% Cd и 65 ат. % Te для CdTe, осажденного при $E = -0,55$ В и 31 ат.% Cd и 69 ат. % Te для CdTe, осажденного при $E = -0,35$ В). Типом проводимости электроосаждаемого CdTe можно управлять путем изменения потенциала электросинтеза. Пленки CdTe, сформированные при $E = -0,55$ В имели *n*-тип проводимости, о чем свидетельствовал регистрируемый на них катодный фототок. Теллурид кадмия, сформированный при $E = -0,35$ В, обладал *p*-типом проводимости — на нем наблюдался анодный фототок. Величина фототока возрастала в 1,5-2 раза после прогрева пленок CdTe при $T = 400$ °С в атмосфере Ar в течение 1 часа. Ширина запрещенной зоны CdTe, вычисленная из спектров квантового выхода фототока, в обоих случаях составила $1,6 \pm 0,1$ эВ (300 К). Как и в случае частиц PbSe, барьерный слой на гетерогранице CdTe/Si не возникал. Частицы теллурида окислялись практически без перенапряжения.

Электроосаждение PbSe и CdTe осуществлялось также в нанопористый слой SiO₂ на поверхности Si. Технология создания треков в различных материалах методом высокоэнергетической имплантации тяжелых ионов открывает новые возможности для формирования перспективных полупроводниковых гетероструктур и наноразмерных приборов на их основе [4]. Селективное травление треков приводит к формированию в облученном материале нанопор, которые могут быть заполнены различными материалами — металлами, полимерами, полупроводниками. Преимущества метода электрохимического осаждения для заполнения пор перед другими физико-химическими методами (вакуумное напыление, осаждение из растворов и проч.) заключается в высокой селективности процесса — осаждение происходит исключительно на проводящие участки поверхности. В случае проводящей подложки (Si) и диэлектрического нанопористого слоя (SiO₂) осаждение происходит только в нанопоры.

Формирование нанопористого слоя SiO₂ на Si осуществлялось путем химического травления в HF ($w = 2,7\%$) латентных треков, сформированных за счет высокоэнергетической имплантации ионов Au⁺ (350 МэВ) в термически выращенный слой SiO₂. Образующиеся в результате травления поры имели форму усеченных конусов с диаметрами оснований 200 и 250 нм и высотой 200 нм.

Степень заполнения пор халькогенидом металла варьировалась путем изменения времени электроосаждения. Так, при осаждении PbSe в нанопористый слой SiO₂ на начальных стадиях электросинтеза формировались отдельно лежащие частицы PbSe с линейными размерами около 10 нм. Образование частиц происходило на дне пор (рис. 2а). С увеличением продолжительности электроосаждения были получены поры на половину и полностью заполненные халькогенидом (рис. 2б, в). Аналогичные закономерности наблюдались и при электроосаждении в пористый слой теллурида кадмия. В этом случае формировались полупроводниковые гетероструктуры *p*-Si(100)|*n*(*p*)-CdTe-SiO₂.

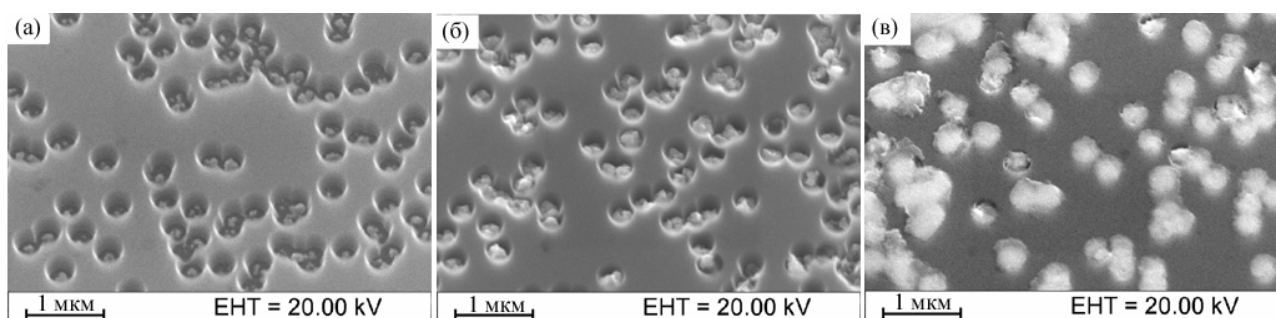


Рис.2 ЭМ-снимок поверхности Si/SiO₂ после электроосаждения PbSe в течение 1 минуты (а); 3 минут (б) и 5 минут (в) из электролита: 50 мМ Pb(NO₃)₂ + 2 мМ SeO₂ + 0,1 М HNO₃ при потенциале электрода $E = -0,3$ В.

Литература

1. Zogg H., Fach A., Jonn J., Masek J., Muller P., Paglino C., Blunier S. // Opt. Eng. –1995. – Vol. 34. –P. 1964-1969.
2. Gomes H, Henriquez R., Schrebler R., Riveros G., Leinen D., Ramos-Barrado J.R., Dalchiele E.A. // J. Electroanal Chem. –2004. –Vol. 574. –P.113-122..
3. Streltsov E.A., Osipovich N.P., Ivashkevich L.S., Lyakhov A.S., Sviridov V.V. // Electrochim. Acta. –1998. –Vol. 43, № 8. –P. 869 – 873.
4. Fink D., Petrov A.V., Hoppe K., Fahrner W.R., Papaleo R.M., Berdinsky A.S., Chandra A., Chemseddine A., Zrineh A., Biswas A., Faupel F., Chadderton L.T. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. –2004. –Vol. 218. –P. 355–361.