

УДК 542.61 : 546.47/49'24

© 2013 Гвоздієвський Є.Є.¹, Денисюк Р.О.¹, Томашик В.М.², Томашик З.Ф.², Гриців В.І.¹¹Житомирський державний університет імені Івана Франка²Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України**ХІМІЧНЕ ПОЛІРУВАННЯ CdTe ТА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ Zn_xCd_{1-x}Te І Cd_{1-x}Hg_xTe ВОДНИМИ РОЗЧИНАМИ HNO₃–HI–ТАРТРАТНА КИСЛОТА**

Досліджено процеси хімічного розчинення монокристалів CdTe та твердих розчинів Zn_xCd_{1-x}Te і Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te в водних розчинах HNO₃–HI–тартратна кислота. Визначено залежності швидкості травлення вказаних матеріалів від концентрації окиснювача та органічного розчинника і кінетичні особливості процесу. Встановлено, що швидкість розчинення твердих розчинів Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te, Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te та Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te в досліджуваних травильних сумішах сповільнюється із збільшенням вмісту окислювача і тартратної кислоти. Оптимізовано склади поліруючих травників і режими хіміко-динамічного полірування поверхні монокристалів досліджуваних напівпровідникових матеріалів.

Ключові слова: напівпровідник, тверді розчини, монокристал, травник, поверхня, хімічне травлення, полірування.

Постановка завдання

Кадмій телурид та тверді розчини Zn_xCd_{1-x}Te і Cd_xHg_{1-x}Te широко використовуються в напівпровідниковій електроніці. Широкозонні напівпровідникові кристали твердих розчинів Zn_xCd_{1-x}Te є перспективним матеріалом для виготовлення детекторів X- і γ-випромінювання, а основним матеріалом при створенні ІЧ-фотоприймачів, включаючи багатоелементні лінійки і матриці, є тверді розчини Cd_xHg_{1-x}Te [1]. Однак, незважаючи на широке практичне використання вказаних матеріалів та виготовлення на їх основі приладів, існують технологічні проблеми при виборі оптимальних складів поліруючих травильних композицій як для хіміко-механічного (ХМП), так і для хіміко-динамічного полірування (ХДП) з контрольованими швидкостями травлення. Саме тому виникає необхідність проведення комплексних досліджень процесів, які проходять на границі розділу вказаних напівпровідників з різними активними середовищами з метою створення нових травильних композицій та режимів обробки поверхні напівпровідникових матеріалів типу A^{II}B^{VI}.

Авторами роботи [2] досліджено механізм розчинення кадмій телуриду і твердих розчинів Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te, Cd_{0,8}Zn_{0,2}Te та Cd_{0,22}Hg_{0,78}Te в йод-метанольних травниках. Встановлено, що при використанні розчинів з концентрацією 9-15 мас. % I₂ в СН₃ОН поверхня стає полірованою, а розчинення лімітується дифузійними стадіями. Із збільшенням концентрації йоду в суміші швидкість розчинення збільшується від 4,5 до 14 мкм/хв. Схожі

результати отримано і при обробці поверхні розчинами I₂-диметилформамід [3].

Попередні експерименти та аналіз складу травильних композицій показали перспективність використання потрійних систем на основі галогенідних кислот для різних обробок поверхні CdTe, Cd_xHg_{1-x}Te, Zn_xCd_{1-x}Te [4-6]. Нами встановлено, що йодвиділяючі розчини на основі водних розчинів системи HNO₃ – HI володіють добрими поліруючими властивостями і характеризуються низькими швидкостями травлення.

Метою даної роботи є встановлення кінетики фізико-хімічної взаємодії монокристалів CdTe і твердих розчинів Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te, Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te та Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te з йодвиділяючими водними розчинами HNO₃ – HI – тартратна кислота, визначення концентраційних меж травильних композицій за їх дією на поверхню напівпровідника та швидкості розчинення вказаних матеріалів, розробка і оптимізація складів поліруючих травильних композицій і створення методик та режимів обробки досліджуваних напівпровідників розробленими травниками з метою отримання високоякісної полірованої поверхні кристалів.

Методологічна частина

Для проведення експериментальних досліджень використовували монокристалічні неорієнтовані зразки нелегованого CdTe n-типу провідності, вирощеного методом Бріджмена, а також тверді розчини Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te, Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te та Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te. Площа монокристалічних пластин складала ≈ 0,5 см², а товщина – 1,5-2 мм. Після механічного полірування пластини приклеювали

піцеїном неробочою стороною на кварцові підкладки. Перед дослідженням з поверхні напівпровідників видаляли порушення при різці, шліфуванні і ХМП шар товщиною 100-150 мкм в травнику того ж складу, в якому проводили подальше розчинення в установці для ХДП, що дозволяє проводити процес розчинення у відтворюваних гідродинамічних умовах. Одночасно розчиняли 3-4 зразки. Лімітуючі стадії процесу розчинення матеріалів визначали із залежностей швидкості травлення від температури ($T = 283-303 \text{ K}$) та від швидкості обертання диску ($22-122 \text{ хв}^{-1}$). Для приготування травильних сумішей використовували 54 %-ну йодидну, 70 %-ну нітратну та 20 %-ну тартратну кислоту ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$), всі реактиви марки "х.ч". Протравлені пластини промивали спочатку в 0,5 М розчині $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ для повного видалення йоду з поверхні, а потім декілька разів у дистильованій воді і висушували на повітрі.

Швидкість розчинення визначали за зменшенням товщини кристалу до і після травлення годинниковим індикатором ІЧ-1 з точністю $\pm 0,5 \text{ мкм}$, причому розходження у вимірюваній товщині, як правило, не перевищувало 5 %.

Для вивчення мікрорельєфу і структури поверхні пластин після травлення використовували універсальний контрольний мікроскоп ZEISS JENATECH INSPECTION з цифровою відеокамерою при збільшенні від $25\times$ до $1600\times$ та механічний контактний метод визначення шорсткості поверхні за допомогою профілографа ДЕКТАК 3030 AUTO II.

Під час приготування йодвиділяючих розчинів їх витримували приблизно 2 год. для повного встановлення хімічної рівноваги взаємодії між компонентами суміші.

Обговорення результатів

За результатами попередніх досліджень було вибрано концентраційні інтервали розчинів, в яких травильні композиції $\text{HNO}_3 - \text{HI} - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ є гомогенними, а швидкості травлення монокристалів CdTe, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ не падали до нульових значень.

Вивчення взаємодії напівпровідникових матеріалів з розчинами системи $\text{HNO}_3 - \text{HI} - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ проводили в концентраційному інтервалі із співвідношенням компонентів (в об. %): (2-10) HNO_3 : (38-98) HI : (0-60) $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ при $T = 297 \text{ K}$ та $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$ (рис. 1).

Концентраційні залежності швидкості травлення CdTe, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$

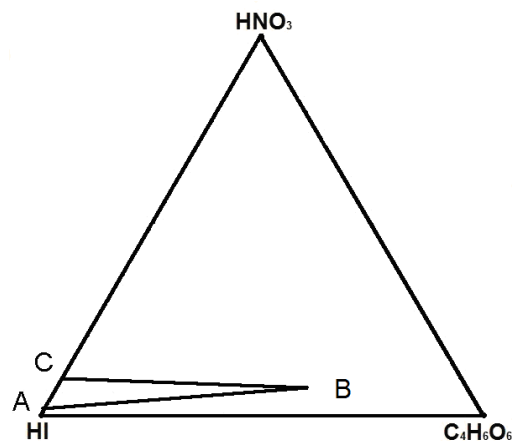


Рис. 1. Досліджуваний концентраційний інтервал водних розчинів $\text{HNO}_3 - \text{HI} - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ при об'ємному співвідношенні компонентів $\text{HNO}_3 : \text{HI} : \text{розчинник}$ у вершинах А, В, С відповідно: А – 2 : 98 : 0; В – 2 : 38 : 60; С – 10 : 90 : 0.

побудовано з використанням математичного планування на симплексах: при цьому було виявлено області розчинів з поліруючими (область I), неполіруючими (область III) та селективними (область II) властивостями по відношенню до досліджуваних напівпровідників.

Швидкість розчинення зразків у вказаних розчинах змінюється від 7 до 21 мкм/хв. Максимальні значення швидкості травлення спостерігаються в сумішах з найбільшим вмістом HI – біля кута А концентраційного трикутника (рис. 2). Перевищення в травильній композиції вмісту HNO_3 понад 9 об. % призводить до утворення поверхні типу "лимонна корка". Введення в травильну композицію органічного компоненту (тартратна кислота) сповільнює швидкість взаємодії досліджуваних матеріалів, а при вмісті $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ понад 45 об. % – до пасивування поверхні, що супроводжується утворенням сірого нальоту.

Суміші складу (в об. %) (2-8) HNO_3 : (52-98) HI : (0-45) $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ володіють поліруючими властивостями для твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ і $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$ та CdTe, а швидкість полірування при цьому сягає 9-21 мкм/хв. Процес ХДП проводили при температурі 297 К та швидкості обертання диску 82 хв^{-1} , після чого для нейтралізації активних компонентів травильної суміші пластини обробляли 0,5 М розчином натрій тіосульфату та великою кількістю дистильованої води.

В усіх досліджуваних композиціях $\text{HNO}_3 - \text{HI} - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ спостерігається залеж-

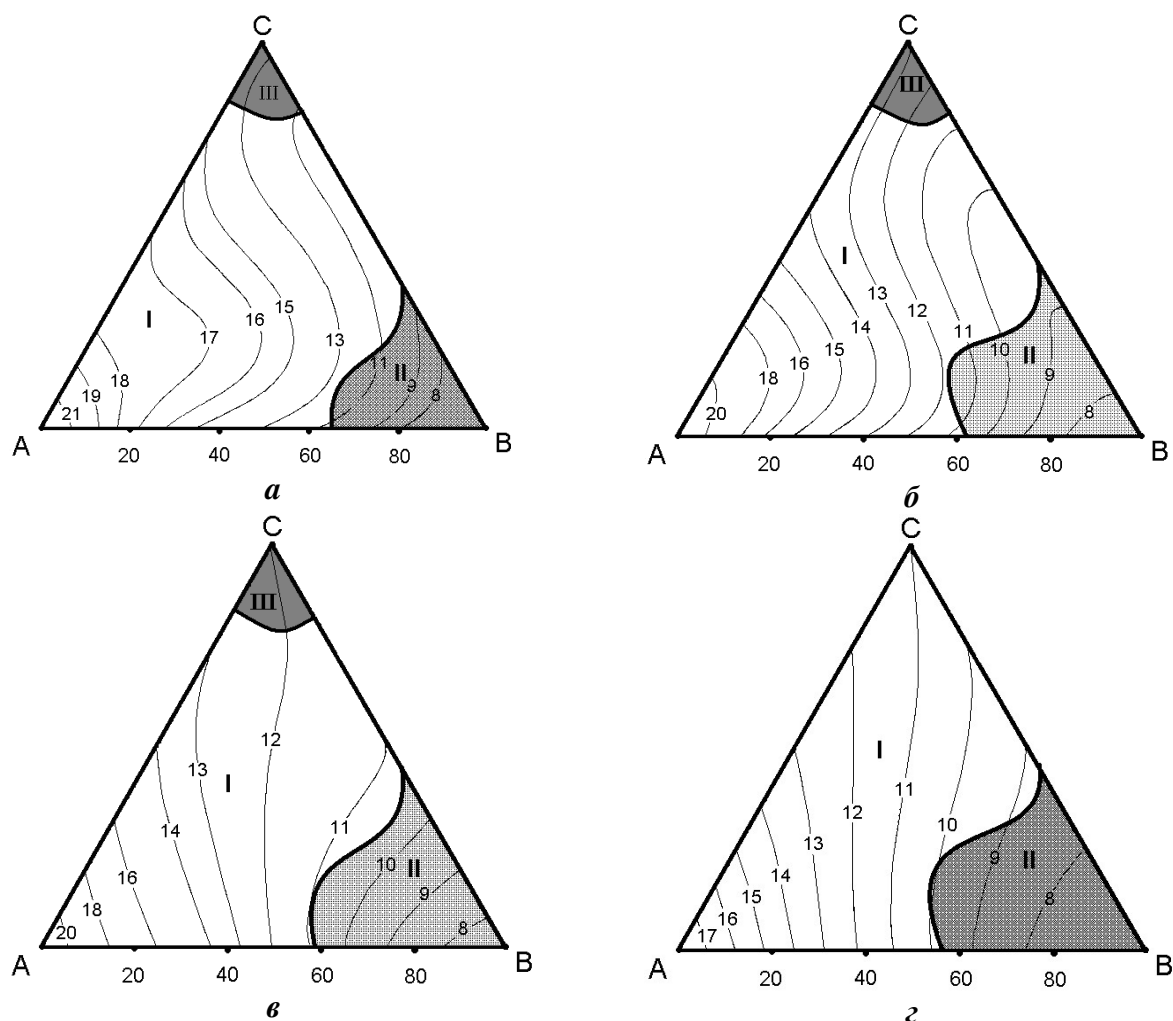


Рис. 2. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) CdTe (а), $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ (б), $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ (в), $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ (г) ($T = 297\text{ K}$, $\gamma = 82\text{ хв}^{-1}$) при об'ємному співвідношенні ($HNO_3 : HI : C_4H_6O_6$) у вершинах А, В, С відповідно: А – 2 : 98 : 0; В – 1 : 69 : 30; С – 5 : 95 : 0.

ність якості обробленої поверхні від вмісту CdTe в складі твердого розчину, причому його збільшення призводить до покращення якості поверхні напівпровідникового матеріалу.

На рис. 3, а представлено залежності швидкості розчинення CdTe, $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$, $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ від швидкості обертання диску в поліруючому розчині з вмістом (в об.%) $2\text{ HNO}_3 + 68\text{ HI} + 30\text{ C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ при $293 \pm 0,5\text{ K}$. Видно, що розчинення монокристалу $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ в досліджуваному травнику проходить за змішаним механізмом, оскільки відповідна пряма відтинає відрізок на осі ординат. Така залежність виникає внаслідок можливої часткової пасивації за рахунок утворення оксигеновмісних сполук на поверхні напівпровідника, що потребує додаткової затрати енергії для їх розчинення і, в свою чергу, призводить до додаткових енергетичних затрат. Всі ж інші напів-

провідникові сполуки поліруються за дифузійним механізмом, оскільки відповідні лінії прямують в початок координат.

Температурна залежність швидкості розчинення вказаних напівпровідників, побудована в координатах $\ln v \sim 1/T$ (рис. 3, б), дала можливість з використанням рівняння Арреніуса розрахувати значення уявної енергії активації процесу (E_a), (табл. 1), яка підтвердила висновки про лімітуючі стадії процесу полірування.

За отриманими експериментальними результатами визначено склади травильних композицій, що мають поліруючі властивості по відношенню до поверхні монокристалів CdTe та твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ і $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$, при цьому шорсткість полірованої поверхні складає $R_z \leq 50\text{ nm}$. Розроблено методику хімічної обробки поверхні напівпровідників, яка включає очистку органічними розчинниками, процес травлення

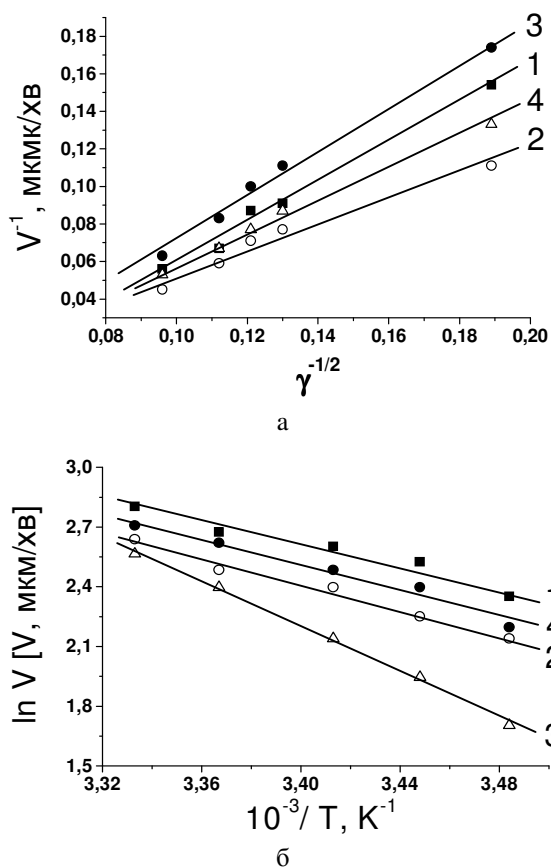


Рис. 3 Залежність швидкості розчинення CdTe (1), Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te (2), Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te (3) та Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te (4) від швидкості перемішування ($T = 293 \text{ K}$) (а) і температури ($\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) (б) в розчині (в об.%) 2 % HNO₃ + 68 % HI + 30 % C₄H₆O₆.

Таблиця 1
Значення уявної енергії активації напівпровідників при поліруванні в розчині (в об.%) 2 HNO₃ + 68 HI + 30 C₄H₆O₆ ($\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$)

Напівпровідник	E_a , кДж/моль
CdTe	22,7
Cd _{0,96} Zn _{0,04} Te	26,6
Cd _{0,9} Zn _{0,1} Te	47,1
Cd _{0,2} Hg _{0,8} Te	26,9

та фінішну промивку в розчинах, що розчиняють залишки травильних сумішей. Встановлено, що для отримання якісної полірованої поверхні CdTe, Cd_{1-x}Zn_xTe та Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te методом ХДП можна використовувати розчини системи HNO₃-HI-C₄H₆O₆ з вмістом компонентів (в об. %) (2-8) HNO₃ : (52-98) HI : (0-45) C₄H₆O₆, а процес проводити в інтервалі температур 295-298 K при швидкості обертання диску 82 хв^{-1} . Після хімічної обробки пластини необхідно промивати в 0,5 M водному розчині Na₂S₂O₃ та в дистильованій воді.

Висновки.

У відтворюваних гідродинамічних умовах досліджено механізм розчинення CdTe, Cd_{1-x}Zn_xTe та Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te у водних розчинах розчиняє системи HNO₃-HI-тарtratна кислота. Побудовано поверхні однакових швидкостей розчинення (діаграми Гіббса) та визначено лімітуючі стадії процесу розчинення вказаних напівпровідників. Встановлено, що для хіміко-динамічного полірування CdTe та твердих розчинів Cd_{1-x}Zn_xTe і Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te можна використовувати розчини з високим вмістом HI, а полірування напівпровідників лімітується дифузійними та змішаними процесами.

Список літератури

1. Томашик В.Н., Томашик З.Ф. Полирующее травление полупроводниковых соединений типа A^{IV}B^{VI} // Неорган. материалы. – 1997. – Т. 33, № 12. – С. 1451-1455.
2. Томашик З.Ф., Гуменюк О.Р., Томашик В.Н. // Химическое травление теллурида кадмия и твердых растворов на его основе в йодметанольных травильных композициях // Конденсир. среды и межфаз. границы. – 2002. – Т. 4, № 2. – С. 159-161.
3. Гуменюк О.Р., Томашик З.Ф., Томашик В.Н., Фейчук П.И. Особенности растворения CdTe и твердых растворов Zn_xCd_{1-x}Te и Cd_xHg_{1-x}Te в травильных смесях системы I₂-диметилформамид // Журн. неорган. химии. – 2004. – Т. 49, № 10. – С. 1750-1754.
4. Білевич Є.О., Томашик В.М., Томашик З.Ф., Даниленко С.Г. Хімічне травлення монокристалів телуриду кадмію та твердих розчинів на його основі в розчинах системи HNO₃-HCl-винна кислота // Фізика і хімія твердого тіла. – 2000. – Т. 1, № 2. – С. 267-272.
5. Томашик З.Ф. С.Г. Даниленко, П. Сифферт и др. Химическое растворение монокристаллов твердых растворов Cd_{1-x}Zn_xTe выращенных методом Бриджмена, в растворах системы HNO₃ – HCl – лимонная кислота // Оптоэлектроника и полупров. техника. – 2000. – Вып. 35. – С.57-62.
6. Томашик З.Ф., Білевич Є.О., Томашик В.Н. Взаимодействие теллурида кадмия с растворами систем HNO₃-HCl(HBr)-винная кислота // Конденсир. среды и межфаз. границы. – 2001. – Т. 3, № 3. – С. 237-241.

Summary

Gvozdiyevskiy Y.Y., Denysyuk R.O., Tomashyk V.M., Tomashyk Z.F., Grytsiv V.I.

CHEMICAL POLISHING OF CdTe AND Cd_{1-x}Zn_xTe AND Cd_xHg_{1-x}Te SOLID SOLUTIONS BY THE HNO₃-HI-TARTARIC ACID AQUEOUS SOLUTIONS

The chemical dissolution of the CdTe and Zn_xCd_{1-x}Te and Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te solid solutions single crystals in the HNO₃ – HI – tartaric acid aqueous solutions has been investigated. The etching rate dependences of the mentioned above materials from the iodine and organic content in the compositions and the kinetic peculiarities of the chemical dissolution have been determined. It was established that the dissolution rate of the semiconductor solid solutions in the HNO₃ – HI – tartaric acid etchant compositions decreases with the increasing of oxidizer and tartaric acid. Using experimental data, the compositions of polishing solutions and the conditions of chemical-dynamic polishing of the CdTe, Cd_{1-x}Zn_xTe and Cd_xHg_{1-x}Te surfaces have been optimized.

Key words: semiconductor, solid solution, single crystal, etchant, surface, chemical etching, polishing.