

© Іваніцька В.Г., Дійчук Х.І., 2014

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

## ФОРМУВАННЯ ПОЛІРОВАНОЇ ПОВЕРХНІ CdTe ТА Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te РОЗЧИНАМИ KIO<sub>3</sub> – KI – ЦИТРАТНА КИСЛОТА

*Досліджено характер хімічного травлення монокристалів CdTe, зорієнтованих по кристалографічних напрямках [100] та [110], а також Zn<sub>0,04</sub>Cd<sub>0,96</sub>Te з орієнтацією [111]A, [111]B у розчинах KIO<sub>3</sub> – KI – оксалатна кислота (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Побудовано проєкції поверхонь однакових швидкостей травлення вказаних напівпровідникових матеріалів. Проведено дослідження залежності швидкості травлення від температури та від гідродинамічних умов процесу травлення, на основі якого зроблено висновок про механізм взаємодії. Методами оптичної і атомно-силової мікроскопії, а також за результатами профілографічних досліджень проаналізовано стан поверхні кристалів після хіміко-динамічного полірування розробленими оптимізованими травниками.*

**Ключові слова:** кадмій телурид, поверхня, хіміко-динамічне полірування, травлення, кристалографічна орієнтація.

Стан поверхні напівпровідникових матеріалів значно впливає на якість виготовлених із них приладів, їх довговічність і надійність у експлуатації. Поряд із власними об'ємними недосконалостями кристала, дефекти поверхні, що з'являються при виготовленні робочих елементів електронних пристроїв, також впливають на їх якісні характеристики. У сучасній технології напівпровідникових приладів для одержання досконалої за структурою поверхні матеріалу чистої від забруднень і домішок, а також із метою контрольованого усунення порушеного шару та отримання пластин заданої товщини, широко використовують методи хімічного травлення та полірування [1, 2].

Хімічне полірування поверхні напівпровідникових кристалів передбачає підбір травників, що володіють низькими швидкостями розчинення матеріалу. Для забезпечення вказаних умов необхідно використовувати достатньо розведені розчини, що не завжди сприяє формуванню якісної поверхні, або ж застосовувати слабкі окисники. Одним із таких окисників є молекулярний йод та розчини на його основі, які характеризуються невеликими швидкостями травлення та поліруючими властивостями.

Розчини йоду в метанолі виявилися перспективними при розробці складів поліруючих травників для обробки поверхні кадмій телуриду та твердих розчинів на його основі [3, 4]. Після обробки монокристалів CdTe та Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te (0,04 < x < 0,5) розчинами травильної композиції I<sub>2</sub> – HI [5] поверхня напівпровідникових матеріалів стає полірованою, а

якість її полірування поліпшується зі збільшенням концентрації йоду (3-15 мас. % у йодидній кислоті).

Поліруючі властивості щодо поверхні Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te виявляють розчини, у складі яких окиснюючим агентом є калію йодат [6]. Монокристалічні зразки Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te обробляли розчинами, що містили: 0,4 г KIO<sub>3</sub> + 10 мл 40 % водного розчину лактатної кислоти + 10 мл H<sub>2</sub>O; та 0,4 г KIO<sub>3</sub> + 1 г цитратної кислоти + 20 мл H<sub>2</sub>O, а також 5 % розчином бром у метанолі. Показано, що внаслідок обробки монокристалічних зразків Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te розробленими травниками спостерігається менше порушення стехіометричного складу їх поверхні, ніж у випадку застосування бром-метанольних розчинів.

Для хімічного травлення напівпровідникових матеріалів часто використовують травильні композиції, в яких молекулярний йод утворюється внаслідок взаємодії хімічної сполуки, що містить йодид іон, та різних окисників.

Нові травильні композиції для полірування поверхні CdTe та Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te на основі системи KIO<sub>3</sub> – KI – цитратна кислота та KIO<sub>3</sub> – KI – лактатна кислота запропоновані у роботі [7, 8]. Розроблені травники можна класифікувати як повільні, оскільки швидкість травлення CdTe знаходиться в межах 0,5 – 5 мк/хв, а Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te не перевищує 7 мк/хв. Максимальна швидкість розчинення всіх зразків спостерігається в розчинах, збагачених на KIO<sub>3</sub>. Швидкість травлення зменшується зі збільшенням у розчині вмісту органічного компонента, проте на поліруючі властивості це не впливає.

Показано, що швидкість травлення зразків обмежена швидкістю дифузійних стадій. Обробка поверхні CdTe та Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te у розчинах системи KIO<sub>3</sub> – KI – цитратна (лактатна) кислоти не призводить до порушення її стехіометрії.

З метою посилення поліруючої дії травника до його складу можна додавати компоненти, які із продуктами взаємодії напівпровідника і окисника утворюють стабільні комплекси і, таким чином зменшують імовірність забруднення поверхні осадами та плівками малорозчинних продуктів реакції. У нашому дослідженні таким компонентом був водний розчин оксалатної кислоти (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Оксалат іон, як іон двоосновної кислоти, може виявляти властивості бідентатного ліганда і зв'язувати катіони металів у добре розчинні комплексні сполуки, що попереджує осадження малорозчинних продуктів взаємодії на поверхні зразків. Додавання органічної кислоти до йодовиділяючої суміші KIO<sub>3</sub> - KI в результаті зміни рН середовища регулює процес утворення вільного I<sub>2</sub> при взаємодії вихідних компонентів у розчині травника.

Отже, враховуючи широку перспективу використання йодних розчинів для процесів хімічної підготовки поверхні сполук A<sup>IV</sup>B<sup>V</sup>, метою даної роботи було одержання додаткових відомостей про процеси, які відбуваються при взаємодії монокристалічного CdTe та Zn<sub>0,04</sub>Cd<sub>0,96</sub>Te із розчинами KIO<sub>3</sub> – KI – C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, оптимізація складів травильних розчинів для хіміко-динамічного полірування поверхні вказаних напівпровідникових матеріалів.

### Експериментальна частина

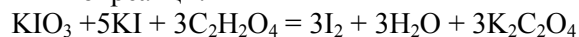
Зразки виготовляли із вирощених методом Бріджмена монокристалічних злитків CdTe і Zn<sub>0,04</sub>Cd<sub>0,96</sub>Te за допомогою струнної різки з алмазним напиленням. Кристалографічна орієнтація зразків визначена рентгенівським методом. Для дослідження використовували зразки CdTe, зорієнтовані по кристалографічних напрямках [100] та [110], а також Zn<sub>0,04</sub>Cd<sub>0,96</sub>Te з орієнтацією [111]A, [111]B розміром ~ 5×5×1 мм.

Шліфування поверхні після різки здійснювали на абразивних порошках марок M10 та M5. Механічне полірування проводили на синтетичній замші з використанням абразивних порошків із поступовим зменшенням розміру зерна від 1 до 0,05 мкм. Після кожного етапу механічної обробки поверхні проводилася міжопераційна очистка поверхні

зразків за такою схемою: промивка зразків у дистильованій воді з додаванням поверхнево-активних речовин; знежирювання в етиловому спирті; знежирювання в ацетоні, висушування.

Перед дослідженням всі зразки були протравлені в 3% розчині бром у метанолі для повного видалення структурно-деформованого механічною обробкою шару.

Травильну композицію готували з використанням реактивів: KIO<sub>3</sub> – 5%-ний водний розчин (P1), KI – 55%-ний водний розчин (P2), C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – 8%-ний водний розчин (P3). До початку проведення ХДП кристалів травильні суміші витримували протягом 2 год. для досягнення рівноважного стану хімічної реакції:



Травлення монокристалів проводили на установці для ХДП, в якій реалізовані відтворювані гідродинамічні умови диска, що обертається. Після травлення всі зразки промивались 1 н. водним розчином натрій тіосульфату (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), після цього – трикратно дистильованою водою і висушувалися в тоці повітря.

Швидкість ХДП зразків визначали за зменшенням їх товщини, знімаючи покази годинниковим індикатором ІМІГП із точністю ± 0,5 мкм до і після травлення. Одночасно травили 4 зразки і проводили виміри швидкості травлення у кількох точках поверхні кристала, що зменшувало похибку експерименту.

Якісні характеристики травленої поверхні визначали за допомогою оптичного мікроскопа із вмонтованою цифровою відеокамерою та атомно-силового мікроскопа. Шорсткість травленої поверхні зразків встановлювали за допомогою безконтактного 3D поверхневого профілографа New View 5022.

### Результати та їх обговорення

Концентраційні залежності швидкості травлення CdTe (110) та Zn<sub>0,04</sub>Cd<sub>0,96</sub>Te (111)A в розчинах системи KIO<sub>3</sub> – KI – C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, побудовані з використанням методу математичного планування експерименту, представлені на рисунку 1. Для зразків CdTe (100) та Zn<sub>0,04</sub>Cd<sub>0,96</sub>Te(111)B діаграми мали подібний характер.

Травлення проводили при 293 К і швидкості перемішування розчину 84 хв<sup>-1</sup>. Вибір досліджуваного інтервалу складів розчинів зумовлений необхідністю виклю-

чити області, яким відповідають гетерогенні розчини, і області складів розчинів, у яких поверхня зразків пасивується. Для травильної композиції  $KIO_3 - KI - C_2H_2O_4$  вказаним умовам відповідають склади, у яких співвідношення вихідних компонентів P1 : P2 : P3 змінюється відповідно в межах, об. %: А – 10 : 85 : 5; В – 10 : 10 : 80; С – 45 : 50 : 5 (А,В,С – вершини концентраційного трикутника).

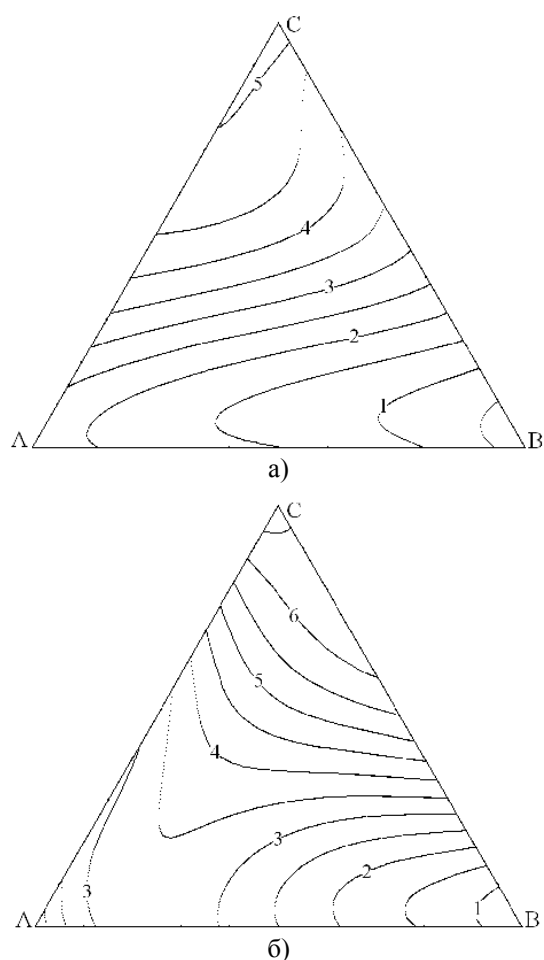


Рис. 1. Концентраційна залежність швидкості травлення монокристалів CdTe (110) (а) та  $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$  (111)А (б) у розчинах  $KIO_3 - KI - C_2H_2O_4$

Максимальні швидкості розчинення напівпровідникового матеріалу спостерігаються в розчинах, збагачених на  $KIO_3$  (область діаграми, що примикає до кута С концентраційного трикутника) і становлять 6 - 7 мкм/хв. Травники з максимальним вмістом оксалатної кислоти (область кута В) сповільнюють швидкість полірування напівпровідників до 0,2 - 0,5 мкм/хв. При цьому якість поверхні зразків не погіршується. Що стосується складів розчинів, які можуть бути використані як поліруючі, то вони займають усю площу

поверхні концентраційних трикутників. У роботі не виявлено значного впливу орієнтації кристалів на швидкість їх взаємодії із розчином  $KIO_3 - KI - C_2H_2O_4$ , що може бути пояснено повільною окиснюючою дією травника в цілому. Невелика різниця спостерігається при порівнянні швидкості травлення кадмій телуриду і його твердого розчину: швидкість травлення  $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$  незначно переважає швидкість травлення CdTe.

Аналізуючи характер зміни швидкості травлення CdTe та  $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ , можна зробити висновок, що процес їх розчинення проходить за однотипним механізмом, про що свідчить подібний характер ізольній швидкостей травлення.

З метою визначення характеру процесів, які відбуваються під час взаємодії CdTe та  $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$  з розчинами  $KIO_3 - KI - C_2H_2O_4$ , досліджено залежність швидкості розчинення ( $v$ ) кристалів від швидкості обертання диска ( $\gamma$ ). Для дослідження використовували розчини з об'ємним співвідношенням вихідних компонентів (об. %) P1 : P2 : P3 – 10 : 28,75 : 61,25 (травник №1) та 27,5 : 48,75 : 23,75 (травник №2).

Результати одержаної залежності для різноорієнтованих поверхонь і травника № 1, побудованої в координатах  $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$  показано на рис. 2.

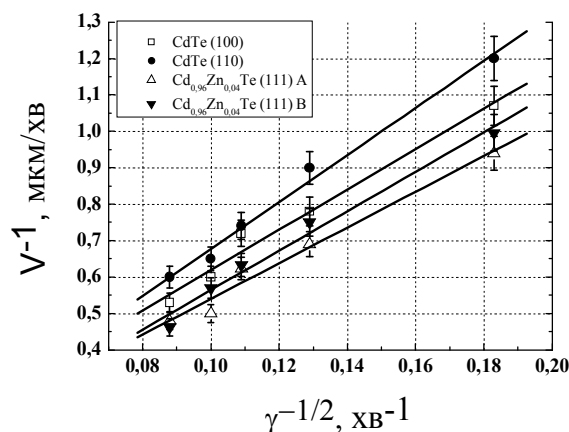


Рис. 2. Залежність швидкості травлення CdTe та  $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$  від швидкості обертання диска в розчинах системи  $KIO_3 - KI - C_2H_2O_4$  для травника складу №1

Аналізуючи отримані графічні залежності швидкості травлення від швидкості перемішування розчину (залежність для травника № 2 була аналогічною) та використовуючи загальні принципи визначення стадій, що обмежують швидкість хімічної взаємодії [1,

2], можна зробити висновок, що процес травлення монокристалів CdTe та Zn<sub>0,04</sub>Cd<sub>0,96</sub>Te розчинами системи KIO<sub>3</sub> – KI – C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> відбувається за дифузійним механізмом, оскільки прискорення швидкості перемішування травника веде до зростання швидкості реакції в цілому і відповідні прямі екстраполюються до початку координат.

Для перевірки зробленого висновку, а також з метою отримання додаткових даних про механізм хімічного розчинення напівпровідника в розроблених травильних композиціях проведено дослідження температурної залежності швидкості взаємодії зразків із розчинами того ж складу, що й у попередньому дослідженні (травник №1 та травник №2). Температурна залежність швидкості травлення зразків у розчині №2, побудована у координатах  $\ln v - 10^3/T$ , показана на рис. 3.

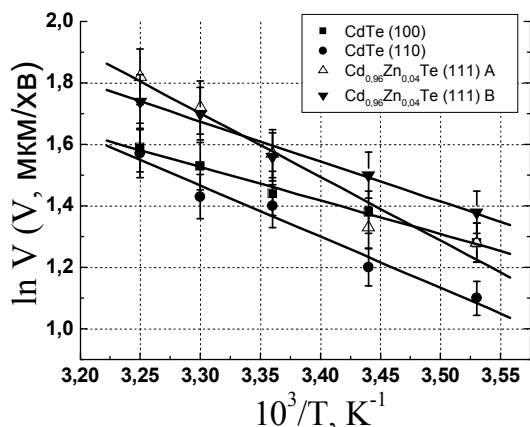


Рис. 3. Залежність швидкості травлення CdTe та Zn<sub>0,04</sub>Cd<sub>0,96</sub>Te від температури в розчинах системи KIO<sub>3</sub> – KI – C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> для травника складу № 2

На основі даних температурної залежності швидкості травлення поверхні CdTe та Zn<sub>0,04</sub>Cd<sub>0,96</sub>Te розчинами KIO<sub>3</sub> – KI – C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, за рівнянням Арреніуса, визначено величину уявної енергії активації (E<sub>акт.</sub>) реакції взаємодії напівпровідника і травильного розчину (табл.1). З таблиці видно, що активаційний бар'єр хімічної реакції невисокий, для всіх випадків значення E<sub>акт</sub> не перевищує 20 кДж/моль, що підтверджує дифузійний механізм розчинення зразків у вказаних травниках.

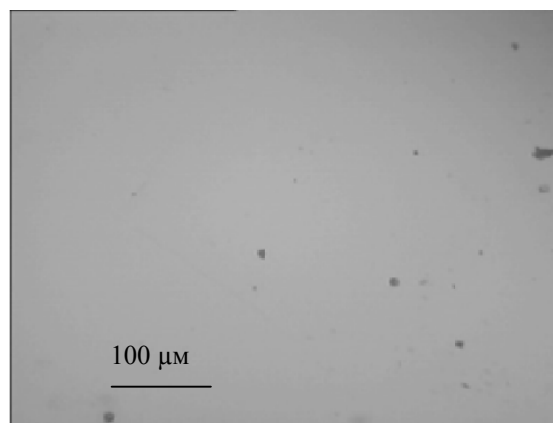
Для більш ґрунтовного аналізу можливості застосування травильної композиції KIO<sub>3</sub> – KI – C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> для хімічного полірування монокристалів CdTe в роботі проведено дослідження якісних характеристик травленої поверхні.

Таблиця 1

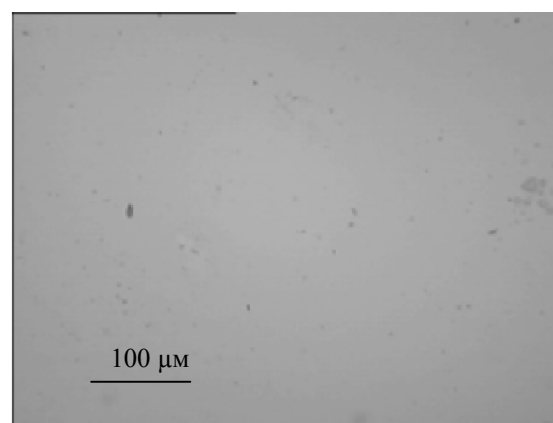
Величини уявних енергій активації (E<sub>акт.</sub>) процесу взаємодії зразків CdTe та Zn<sub>0,04</sub>Cd<sub>0,96</sub>Te в розчинах системи KIO<sub>3</sub> – KI – C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (кДж/моль)

Зразок	CdTe (100)	CdTe (110)	Zn <sub>0,04</sub> Cd <sub>0,96</sub> Te (111) A	Zn <sub>0,04</sub> Cd <sub>0,96</sub> Te (111) B
Травник №1	17,5	18,0	13,5	20,7
Травник №2	9,0	13,6	16,7	10,7

Результати мікроструктурних досліджень вказують на те, що обробка поверхні CdTe та Zn<sub>0,04</sub>Cd<sub>0,96</sub>Te системи KIO<sub>3</sub> – KI – оксалатна кислота призводить до формування полірованої поверхні достатньо високої якості (рис. 4).



а)



б)

Рис. 4. Мікроструктура поверхні CdTe (111) B (а) та Cd<sub>0,96</sub>Zn<sub>0,04</sub>Te (111) B (б) після обробки розчинами системи KIO<sub>3</sub> – KI – C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

З метою оптимізації складів травильних розчинів для ХДП поверхні зразків проведено ряд профілографічних досліджень. Результати вимірювання шорсткості поверхні показано в табл. 2.

Таблиця 2

Параметри шорсткості поверхні монокристалів CdTe та  $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$  після ХДП розчином  $KIO_3 - KI - C_2H_2O_4$

Зразок	Ra, nm	SRz, nm	rms, nm
CdTe (100)	2,9	10,9	4,3
CdTe (110)	1,5	4,9	2,1
$Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ (111) A	2,4	12,5	3,4
$Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ (111) B	3,2	12,2	4,2

Шорсткість поверхні (Ra) в даному випадку не перевищує 4 нм, що є характеристикою її високої якості і дає можливість рекомендувати вказані травники для хімікодинамічного полірування поверхні кадмій телуриду та твердих розчинів на його основі.

Порівняльний аналіз якості поверхні CdTe, обробленої бром-метанольним травником і розчином  $KIO_3 - KI - C_2H_2O_4$  проведено з використанням атомно-силової мікроскопії. Відповідне АСМ зображення показано на рис. 5.

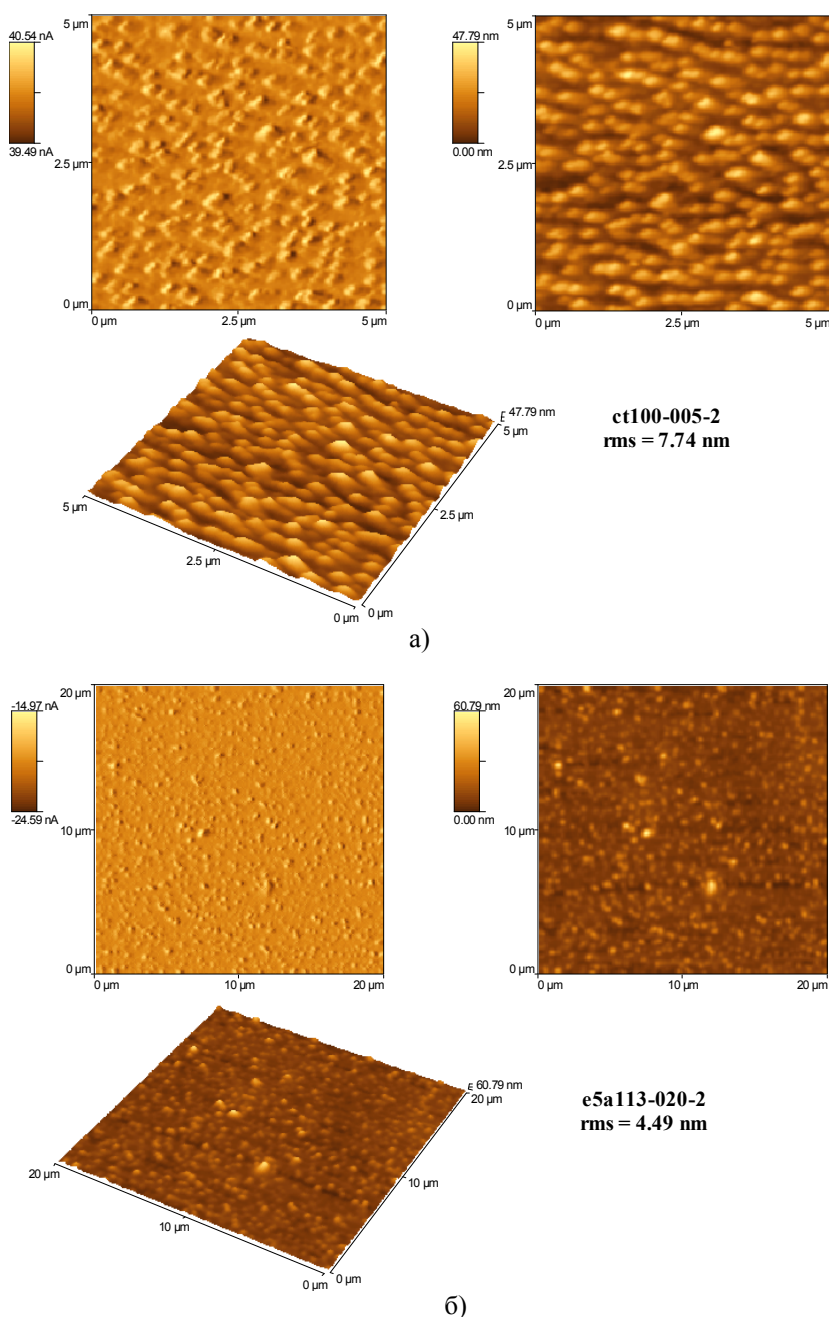


Рис.5. АСМ зображення поверхні CdTe (110) обробленої травильним розчином системи  $Br_2 - \text{метанол}$  (а) та  $KIO_3 - KI - C_2H_2O_4$  (б)

Як видно з рисунка, за якістю поверхня CdTe (110), травлена розчином  $KIO_3 - KI - C_2H_2O_4$ , не поступається поверхні, травленій стандартним розчином  $Br_2 - \text{метанол}$ . Отже, одержані результати підтвердили, що розроблені травники володіють хорошими поліруючими властивостями, про що свідчать низькі значення шорсткості досліджуваної поверхні.

Установлено, що довготривале зберігання розчинів  $KIO_3 - KI - C_2H_2O_4$  не призводить до значного зменшення швидкості травлення та втрати поліруючих властивостей, тобто травильні композиції – стабільні в часі.

Оскільки взаємодія поверхні CdTe та  $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$  із розчинами  $KIO_3 - KI - C_2H_2O_4$  відбувається повільно, а травлена поверхня зразків характеризується високою якістю, тому розчини розробленої травильної композиції можна використовувати для видалення матеріалу з невисокими швидкостями (контрольованого видалення матеріалу), а також для полірування та фінішної обробки напівпровідникових матеріалів і тонких плівок.

#### Висновок

Досліджено хімічну взаємодію поверхні монокристалів CdTe та  $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ , зорієнтованої в різних кристалографічних напрямках з травильними розчинами  $KIO_3 - KI - C_2H_2O_4$  в концентраційному інтервалі (об.%): (10-45)  $KIO_3$  : (10-85)  $KI$  : (5-80)  $C_2H_2O_4$ .

Побудовано проєкції поверхонь однако-вих швидкостей травлення цих напівпровідників, показано, що процес їх розчинення лімітується дифузійними стадіями.

Розроблено серію нових поліруючих розчинів із невисокими швидкостями зняття матеріалу (0,2 – 8 мкм/хв). Оптимізовані склади травильних розчинів на основі  $KIO_3 - KI - C_2H_2O_4$  можуть бути рекомендовані для зняття тонких шарів матеріалу, фінішної обробки тонких плівок із досягненням нанометрової шорсткості поверхні.

#### Список літератури

1. Луфт Б. Д., Перевошиков В.А., Возмилова Л.Н. и др. Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников. – М.: Радио и связь. – 1982. – 136 с.
2. Перевошиков В. А. Процессы химико-динамического полирования поверхности полупроводников // Высокочистые вещества. – 1995. - №2. – С. 5-29.
3. Гуменюк О. Р. Хіміко-динамічне полірування поверхні CdTe,  $Cd_xHg_{1-x}Te$  і  $Zn_xCd_{1-x}Te$  в іодвмісних та іодвиділяючих травильних композиціях // Дис. канд. хім. наук. – Київ, 2003. – 161 с.
4. 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.
5. Денисюк Р. О., Томашик З. Ф., Чернюк О. С., Томашик В. М., Гнатів І. І. Хімічне розчинення монокристалів CdTe та твердих розчинів  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  в травильних сумішах  $I_2 - HI$  // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12, № 1. – С. 134-137.
6. Galkina O. S., Grebenyuk N. N., Dobrotvorskaya M. V., Komar V. K., Nalivaiko D. P., Chugai O. N. New compositions for chemical polishing of  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  crystals // Functional Materials. – 2002. – Т. 9, №3. – С. 463-466.
7. Moravec P., Tomashyk Z.F., Ivanits'ka V.G., Tomashyk V.M., Franc J., Masek K., Hoschl P. Slow polishing Iodine-based Etchant for CdTe and ZnCdTe Single Crystals// Journal of Electronic Materials. – 2023. – Vol. 41, № 10. – P. 2838- 2845.
8. V.G. Ivanits'ka, P. Moravec, V.M. Tomashik, K. Masek, Z.F. Tomashik, J. Franc, R. Ggill, P. Hoschl A Slightly Oxidizing Etchant for Polishing of CdTe and CdZnTe Surfaces // Journal of Electronic Materials. – 2013. – DOI: 10.1007/s11664-013-2625-9.

### Summary

V.G. Ivanitska, Kh.I. Diychuk

#### **THE CdTe AND $Zn_xCd_{1-x}Te$ SURFACE CONDITIONING IN $KIO_3$ – KI – OXALIC ACID AQUEOUS SOLUTIONS**

The nature of chemical dissolution of CdTe, oriented in [100] and [110] crystallographic directions, and  $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$  with orientations [111]A, [111]B with the  $KIO_3$  – KI – Oxalic Acid etchant solution in reproducible hydrodynamics conditions have been investigated. The isolines of equal etching rates were constructed. Limiting stages of the etching process were determined. The surface quality of crystals after their chemical-dynamical polishing by the new created and optimized solutions has been determined using profilometric analysis, optical microscopy and AFM technique.

Key words: cadmium telluride, surface, chemical-dynamical polishing, etching, crystallographic orientation.