
ХЕМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

УДК 621.794.4: 546.47'49/24

Г.М. Окрепка, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик

Взаємодія монокристалів CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ з травильними композиціями HNO_3-HBr -розчинник

*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
проспект Науки, 41, м. Київ, 03028, Україна*

Дослідження присвячене взаємодії монокристалів CdTe і твердих розчинів $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ і $Zn_{0,2}Cd_{0,8}Te$ з бромвиділяючими травниками HNO_3-HBr -розчинник, розробці і оптимізації травильних композицій та методик обробки для формування високоякісної поверхні. Вивчено характер розчинення досліджуваних матеріалів у розчинах систем: HNO_3-HBr -етиленгліколь, HNO_3-HBr -лактатна, HNO_3-HBr -40 %-ва тартаратна і HNO_3 -47 %-ва HBr -тартаратна, HNO_3-HBr -1 М цитратна та HNO_3-HBr -2 М цитратна кислоти та побудовано 24 діаграми «склад травника – швидкість травлення» з визначенням межі ділянок поліруючих і неполіруючих розчинів. Досліджено залежності швидкостей травлення за температурою та за швидкістю обертання диску і показано, що процес розчинення цих напівпровідників у поліруючих розчинах HNO_3-HBr -розчинник лімітується змішаною кінетикою. Із аналізу температурних залежностей швидкостей розчинення підтверджено існування компенсаційного ефекту в кінетиці хемічного травлення CdTe і $Zn_xCd_{1-x}Te$ у травильних композиціях HNO_3-HBr -розчинник. Виявлено вплив природи розчинника та концентрації бромидної кислоти на швидкість хемічного розчинення, поліруючі властивості розчинів та якість полірованої поверхні CdTe і $Zn_xCd_{1-x}Te$. Аналізом діаграм показано, що із зростанням вмісту цинку в складі твердого розчину $Zn_xCd_{1-x}Te$ швидкість травлення зменшується, а межі вмісту поліруючих травників збільшуються. Мікроструктурним, профілографічним аналізами та X-променевою фотоелектронною спектроскопією встановлено вплив кількісного і якісного складу травників, а також способів хемічної обробки на параметри шорсткості поверхонь CdTe і твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$. Оптимізовано склади поліруючих травильних композицій HNO_3-HBr -розчинник і технологічні режими хеміко-механічного (ХМП) та хеміко-динамічного (ХДП) полірування для видалення порушеного шару, контрольованого стоншування пластин до заданих розмірів, зняття тонких плівок та фінішного полірування монокристалів CdTe і твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$.

Ключові слова: травлення, хемічне розчинення, полірування, поверхня, тверді розчини, травильні композиції, бромвиділяючі розчини.

G.M. Okrepka, Z.F. Tomashyk, V.M. Tomashyk

Interaction of the single crystals of the CdTe and $Zn_xCd_{1-x}Te$ solid solutions with HNO_3-HBr -solvent etching compositions

*V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine,
41, pr. Nauky, Kyiv, 03028, Ukraine*

The investigation is devoted to the interaction of the CdTe and $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ and $Zn_{0,2}Cd_{0,8}Te$ solid solutions single crystals with the HNO_3-HBr -solvent bromine-emerging mixtures and to the development of the etchant compositions and the schedule of the surface treatment of the mentioned above semiconductor materials using the obtained experimental data. The dissolution nature of these semiconductor materials in the aqueous solutions of the HNO_3-HBr -ethylene glycol, HNO_3-HBr -lactic, HNO_3 -40 % HBr -tartaric and HNO_3 -47 % HBr -tartaric, HNO_3-HBr -1 M citric and HNO_3-HBr -2 M citric acid have been investigated and 24 diagrams "etchant composition – etching rate" with determining the regions of polishing and unpolishing solutions have been constructed. The dependences of the etching rates from temperature and disc rotation speed have been determined and it was shown that the dissolution process

of mention above semiconductor materials in the $\text{HNO}_3\text{-HBr}$ -solvent polishing solutions is determined by the mixed kinetics. Analyzing the temperature dependences of the etching rates it was confirmed the existence of the compensating effect in the kinetics of the CdTe and $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ chemical etching by the $\text{HNO}_3\text{-HBr}$ -solvent etchant compositions. The influence of the solvent nature and hydrobromic acid concentration on the chemical dissolution rate, polishing properties of the solutions and quality of the polishing surfaces has been determined. It was shown that the increasing of zinc content in the $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ solid solution leads to the decreasing of the etching rate and to the increasing of the polishing solution region. The influence of the quantitative and qualitative etchant compositions and the chemical treatment procedures on the CdTe and $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ solid solution surface roughness have been established using metallography, profilography and X-ray photoelectron spectroscopy. The polishing etchant compositions $\text{HNO}_3\text{-HBr}$ -solvent and technological procedures of the chemical-dynamical and chemical-mechanical polishing for the disturbed layer elimination, controlled thinning of the plates up to reference dimension, the thin layers removing and CdTe and $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ solid solution finishing polishing have been optimized.

Key words: etching, chemical dissolution, polishing, surface, solid solutions, etchant compositions, bromine emerging solutions.

Стаття поступила до редакції 28.09.2009; прийнята до друку 28.10.2009.

Вступ

У зв'язку з перспективою використання твердих розчинів $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ для виготовлення детекторів йонізуючого випромінювання та підкладок для епітаксії велика увага приділяється формуванню якісної поверхні цього матеріалу, що є критичним параметром при виготовленні робочих елементів приладів. До технології формування шарів $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ методом молекулярно-променевої епітаксії висуваються високі вимоги до структурної досконалості поверхні підкладок $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$, що визначається, зокрема, її шорсткістю ($R_z < 50$ нм). У випадку хемічного травлення детекторних матеріалів CdTe , $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$ та $\text{Zn}_{0,2}\text{Cd}_{0,8}\text{Te}$ важливими є електрофізичні властивості поверхні, які обумовлюються її хемічним складом, а структурна досконалість відіграє меншу роль. Отже, залежно від практичного застосування підготовка поверхні $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ вимагає застосування різних підходів і технологій хемічної обробки. В основному для травлення $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ використовують травники, розроблені для CdTe , проте існують питання, пов'язані з вибором оптимальних поліруючих композицій для хеміко-механічного (ХМП) і хеміко-динамічного полірування (ХДП) та адаптацією цих технологій для різних складів твердих розчинів.

Попередні дослідження вказують на перспективність розробки травників з широким спектром швидкостей полірування цих матеріалів на основі HNO_3 і HBr . Аналіз літературних даних показав, що систематичних досліджень закономірностей ХМП та ХДП монокристалів CdTe і $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ в водних розчинах на основі $\text{HNO}_3\text{-HBr}$ практично не проводилось, не приділялось належної уваги залежностям характеру хемічного травлення від складу твердих

розчинів, а також впливу складу травильних композицій та умов проведення полірування на шорсткість поверхні та її склад. У зв'язку з цим виникає необхідність вивчення хемічної взаємодії цих напівпровідникових матеріалів із вказаними травильними композиціями.

За літературними даними про фазову діаграму системи CdTe-ZnTe , фізико-хемічні основи вирощування, технологію обробки поверхонь та застосування твердих розчинів $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$, проведено детальний огляд робіт з таких методів обробки поверхні $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$, як механічне, хеміко-механічне і хеміко-динамічне полірування та селективне травлення, наведено класифікацію травників для реалізації відповідних технологічних операцій. Показано, що для полірування $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ в основному використовуються травники, розроблені для CdTe . Проведений огляд свідчить, що дослідження взаємодії $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ з бромвиділяючими травильними композиціями $\text{HNO}_3\text{-HBr}$ -розчинник вивчено ще недостатньо з точки зору наукового обґрунтування, не описано вплив складу твердого розчину $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ на характер його хемічного травлення, відсутні дані про т. зв. «повільні» травники $\text{HNO}_3\text{-HBr}$ -розчинник, недостатньо досліджено стан поверхні після хемічної обробки цих матеріалів, що створює затруднення при їх практичному використанні.

Мета дослідження полягала у розкритті механізму взаємодії монокристалів CdTe та твердих розчинів $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ з бромвиділяючими травниками $\text{HNO}_3\text{-HBr}$ -розчинник та виявлення впливу складу твердих розчинів на швидкість їх розчинення; дослідження морфології та складу поверхонь після травлення; розробка і оптимізація травильних композицій; вибір технологічних режимів та методик ХМП та ХДП для формування високоякісної поверхні.

I. Експериментальна частина

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

1) дослідити характер взаємодії монокристалів CdTe і твердих розчинів $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$, $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$ та $\text{Zn}_{0,2}\text{Cd}_{0,8}\text{Te}$ з бромвиділяючими водними розчинами HNO_3 – HBr –розчинник з використанням методу диску, що обертається;

2) побудувати залежності «склад розчину – швидкість травлення» для CdTe і $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ із застосуванням методу математичного планування експерименту (метод симплексних ґраток Шеффе-Гіббса) та встановити концентраційні межі поліруючих і неполіруючих розчинів в досліджуваних системах;

3) дослідити вплив умов (температура, швидкість обертання диску) на характер взаємодії травника із досліджуваними монокристалами та якість отриманої полірованої поверхні з використанням установки для ХДП, яка забезпечує гідродинамічні умови диску, що обертається;

4) дослідити стан поверхні, що утворюється після хемічної обробки, методами металографічного і профілографічного аналізів та склад поверхневих шарів методом Х-променевої фотоелектронної спектроскопії (ХФЕС);

5) оптимізувати склади травильних композицій HNO_3 – HBr –розчинник та розробити методики і режими для ХДП та ХМП поверхонь CdTe і твердих розчинів $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$.

Об'єктом дослідження була технологія рідкофазного травлення напівпровідникових сполук типу $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ бромвиділяючими травильними композиціями на основі нітратної кислоти.

Предметом дослідження був процес взаємодії поверхні монокристалів CdTe і твердих розчинів $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ з водними розчинами HNO_3 – HBr –розчинник.

Для виконання досліджень використовували монокристали CdTe та твердих розчинів $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$, $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$ і $\text{Zn}_{0,2}\text{Cd}_{0,8}\text{Te}$. Дослідження кінетичних закономірностей, механізму розчинення та впливу умов проведення процесу ХДП на взаємодію травника з напівпровідником проводили із застосуванням методики диску, що обертається. Вивчали залежності швидкості розчинення від швидкості обертання диску і температури розчинів та будували графіки у координатах $V^{-1} \sim \gamma^{-1/2}$:

$$V^{-1} = 1/kC_0 + (a/DC_0)\gamma^{-1/2} \quad (1)$$

та $\ln V \sim 1/T$:

$$(V = C_E e^{-E_a/RT}) \quad (2)$$

Концентраційні залежності (діаграми «склад травника – швидкість травлення») будували за даними експериментів, використовуючи метод математичного планування експерименту

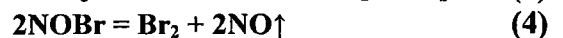
симплексних ґраток Шеффе-Гіббса. Адекватність моделі доводили шляхом вимірювання швидкості розчинення в деяких контрольних точках, оцінюючи дисперсію експерименту та порівнюючи розраховану величину t -критерію Стьюдента з табличним значенням.

Травники готували з концентрованих розчинів HNO_3 і HBr , дотримуючись визначеного порядку змішування компонентів, та витримували протягом 2 год. Швидкість травлення визначали за стоншуванням кристалу після травлення годинниковим індикатором 1 МИГП з точністю $\pm 0,5$ мкм. Мікроструктуру поверхні CdTe і $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ фотографували у білому світлі за допомогою мікроскопа Leitz/Laborlux 12HL з вмонтованою відеокамерою Leica DFC 320 при збільшенні від $50\times$ до $1500\times$. Максимальний діаметр поля зору становив від 0,25 до 1 мм. Шорсткість полірованої поверхні характеризували безконтактним оптичним тривимірним поверхневим профілографом-профілометром «New View 5022S», який дозволяє вимірювати висоту мікронерівностей від 1 нм до 5 мм при швидкості сканування 10 мкм/с з роздільною здатністю за висотою 0,1 нм. Компонентний склад отриманої поверхні визначали за методом Х-променевої фотоелектронної спектроскопії (ХФЕС).

II. Результати та обговорення

2.1. Дослідження процесу бромвиділяючими травильними композиціями HNO_3 – HBr та HNO_3 – HBr –етилєнґліколь (ЕГ) привели до таких результатів:

1. Система HNO_3 – HBr . Концентраційні залежності швидкості травлення (V_{mp}) вказаних матеріалів у водних розчинах HNO_3 – HBr представлено на рис. 1. Між вихідними компонентами протікає хемічна взаємодія:



Встановлено, що для всіх досліджуваних матеріалів максимальна швидкість розчинення (33–38 мкм/хв.) спостерігається у розчині, який містить 12 об.% HNO_3 . Теоретичні розрахунки показали, що мольне співвідношення 1 : 3 відповідає об'ємному вмісту 12,6 об.% HNO_3 (штрихова лінія), тобто максимальному вмісту бром у травильній композиції. При вмісті 10 об.% HNO_3 в HBr спостерігається незначне зниження V_{mp} для всіх твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. Травильні композиції з концентрацією 5–12 об.% HNO_3 в HBr мають полірувальні властивості із середніми (25–38 мкм/хв.) V_{mp} і є найбільш перспективними для формування на їх основі поліруючих композицій HNO_3 – HBr –розчинник. Травники з вмістом HNO_3 в межах 15–50 об.% не придатні для полірування, а утворений у них вільний бром виділяється в окрему фазу.

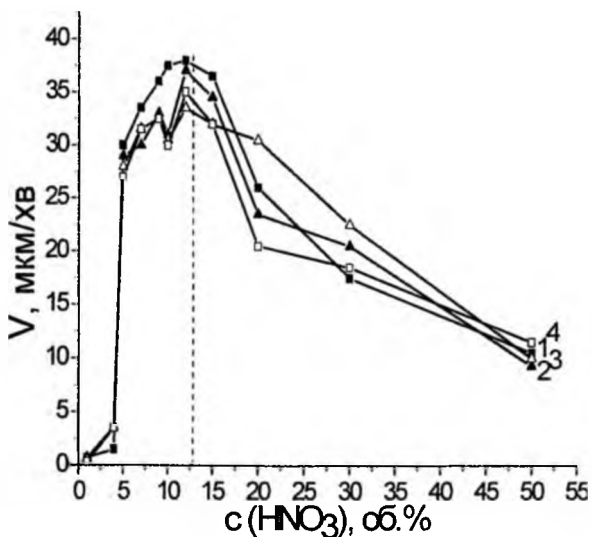


Рис. 1. Концентраційні залежності швидкості розчинення (мкм/хв.) CdTe (1), Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te (2) Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te (3) та Cd_{0,8}Zn_{0,2}Te (4) в розчинах HNO₃-HBr (T = 298 K, γ = 86 хв.⁻¹).

2. Система HNO₃-HBr-EG. Для дослідження травників HNO₃-HBr-органічний компонент було обрано концентраційний інтервал ABC, в якому сторона AC відповідає встановленому вище інтервалу (5-12 об. % HNO₃ в HBr), а координати точки B визначено експериментально. Побудовано поверхні однакових швидкостей травлення, досліджено кінетику розчинення (залежності швидкостей травлення від концентрації, температури, швидкості обертання диску), визначено межі ділянок поліруючих і неpolіруючих розчинів (рис. 2). Встановлено, що в травниках HNO₃-HBr-EG швидкість полірування для CdTe змінюється від 3,8 до 35,4 мкм/хв., а для Zn_xCd_{1-x}Te знаходиться в межах 10,0-32,0 мкм/хв. При цьому із зростанням вмісту цинку в складі твердого розчину спостерігається розширення ділянок поліруючих розчинів (до 50% досліджуваного інтервалу) і зменшення швидкостей травлення.

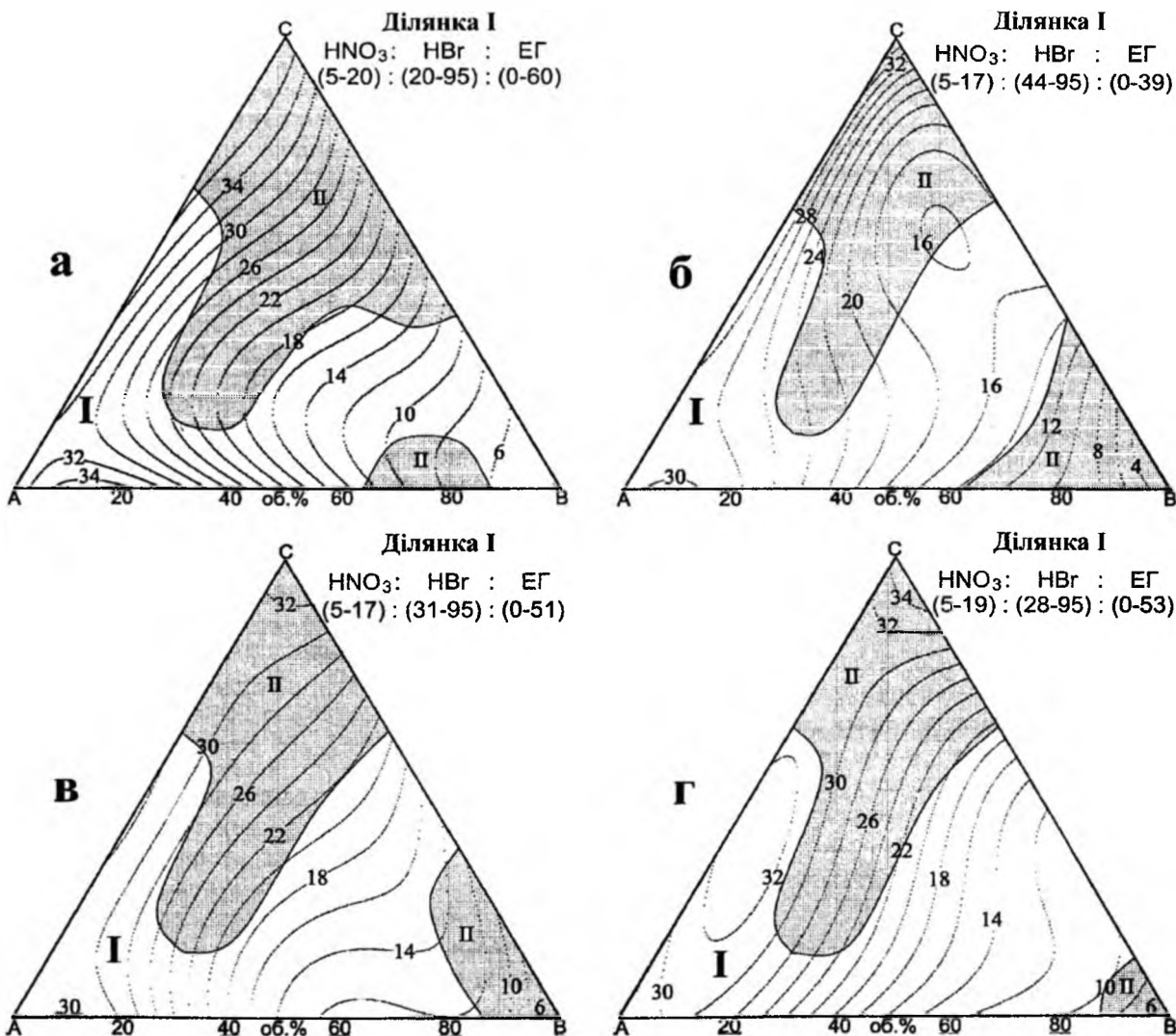


Рис. 2. Концентраційні залежності (T=293 K, γ=86 хв.⁻¹) швидкості травлення (мкм/хв.) CdTe (а), Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te (б), Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te (в) і Zn_{0,2}Cd_{0,8}Te (г) при об'ємному співвідношенні HNO₃ : HBr : EG у вершинах А, В, С: А - 5:95:0, В - 20:20:60, С - 12:88:0 (I - поліруючі; II - неpolіруючі розчини).

2.2. Дослідження хемічної взаємодії CdTe і $Zn_xCd_{1-x}Te$ з травильними композиціями HNO_3 – HBr –органічна кислота при використанні водних розчинів лактатної ($C_3H_6O_3$), тартратної ($C_4H_4O_6$) та цитратної ($C_6H_8O_7$) кислот та концентраційних і температурних залежностей швидкостей травлення вказаних матеріалів та їх залежності від швидкості обертання диску привело до таких результатів:

1. Система HNO_3 – HBr – $C_3H_6O_3$. У порівнянні з етиленгліколем (ЕГ) застосування лактатної кислоти в розчинах HNO_3 – HBr –розчинник призводить до розширення ділянок поліруючих складів, що, ймовірно, пов'язано з її комплексоутворюючою дією. Проте, в обох випадках після ХДП травниками, збагаченими в'язкими компонентами (кут В трикутника ABC), на поверхні спостерігається перепад висот 1–3 мкм за довжиною платівки та хвилястий рельєф. У випадку $Zn_xCd_{1-x}Te$ склади поліруючих композицій HNO_3 – HBr – $C_3H_6O_3$ займають $\approx 75\%$ площі трикутника, а $V_{пол} = 4,0$ – $32,0$ мкм/хв. (рис. 3, б, в). Характер розчинення CdTe інший:

ділянка поліруючих розчинів зменшується і займає $\approx 60\%$ площі досліджуваного інтервалу (рис. 3, а), а $V_{пол}$ складають 8,0–36,0 мкм/хв.

2. Система HNO_3 – HBr – $C_4H_6O_6$. Якщо застосувати водний розчин $C_4H_6O_6$, спостерігається покращення стану поверхні CdTe і $Zn_xCd_{1-x}Te$ порівняно із використанням ЕГ та $C_3H_6O_3$. Встановлено, що швидкості розчинення цих матеріалів становлять 10–36 мкм/хв. (рис. 4, а, б), при цьому травники з максимальним вмістом $C_4H_6O_6$ володіють більшими швидкостями розчинення порівняно з розчинами аналогічного складу в попередніх системах. Якщо у складі HNO_3 – HBr – $C_4H_6O_6$ замість 40 %-ної HBr , яку застосовували у всіх наших дослідженнях, використати 47 %-ну HBr , то змінюється характер розчинення, форма та розташування ділянок поліруючих і неpolіруючих розчинів. Спостерігається зменшення швидкостей polірування (6–22 мкм/хв.) і розширення меж ділянок поліруючих травників (рис. 4, в, г). Проте в обох випадках найбільша площа поліруючих розчинів формується для $Zn_{0,2}Cd_{0,8}Te$.

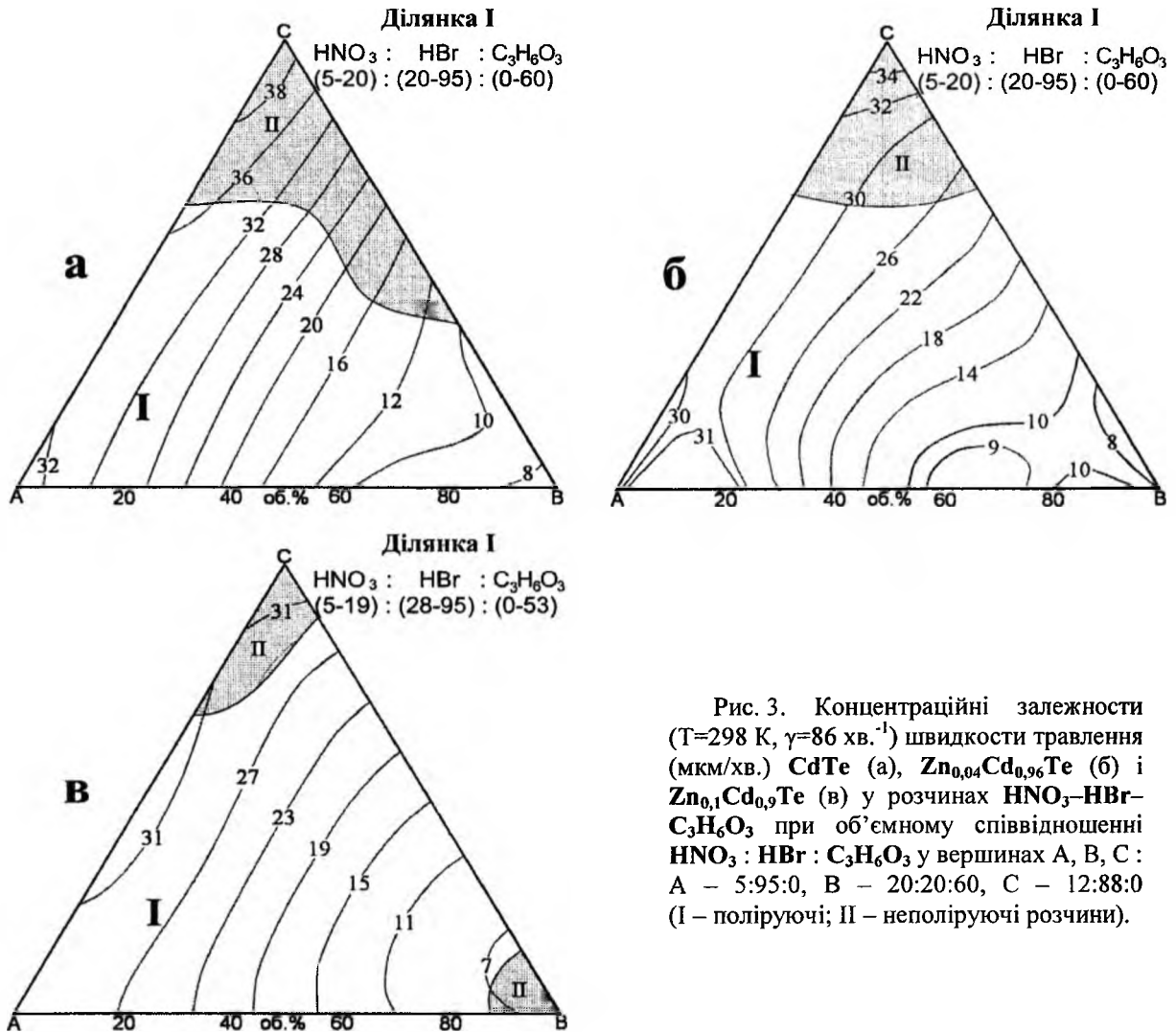


Рис. 3. Концентраційні залежності ($T=298$ К, $\gamma=86$ хв.⁻¹) швидкості травлення (мкм/хв.) CdTe (а), $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ (б) і $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ (в) у розчинах HNO_3 – HBr – $C_3H_6O_3$ при об'ємному співвідношенні $HNO_3 : HBr : C_3H_6O_3$ у вершинах А, В, С : А – 5:95:0, В – 20:20:60, С – 12:88:0 (I – поліруючі; II – неpolіруючі розчини).

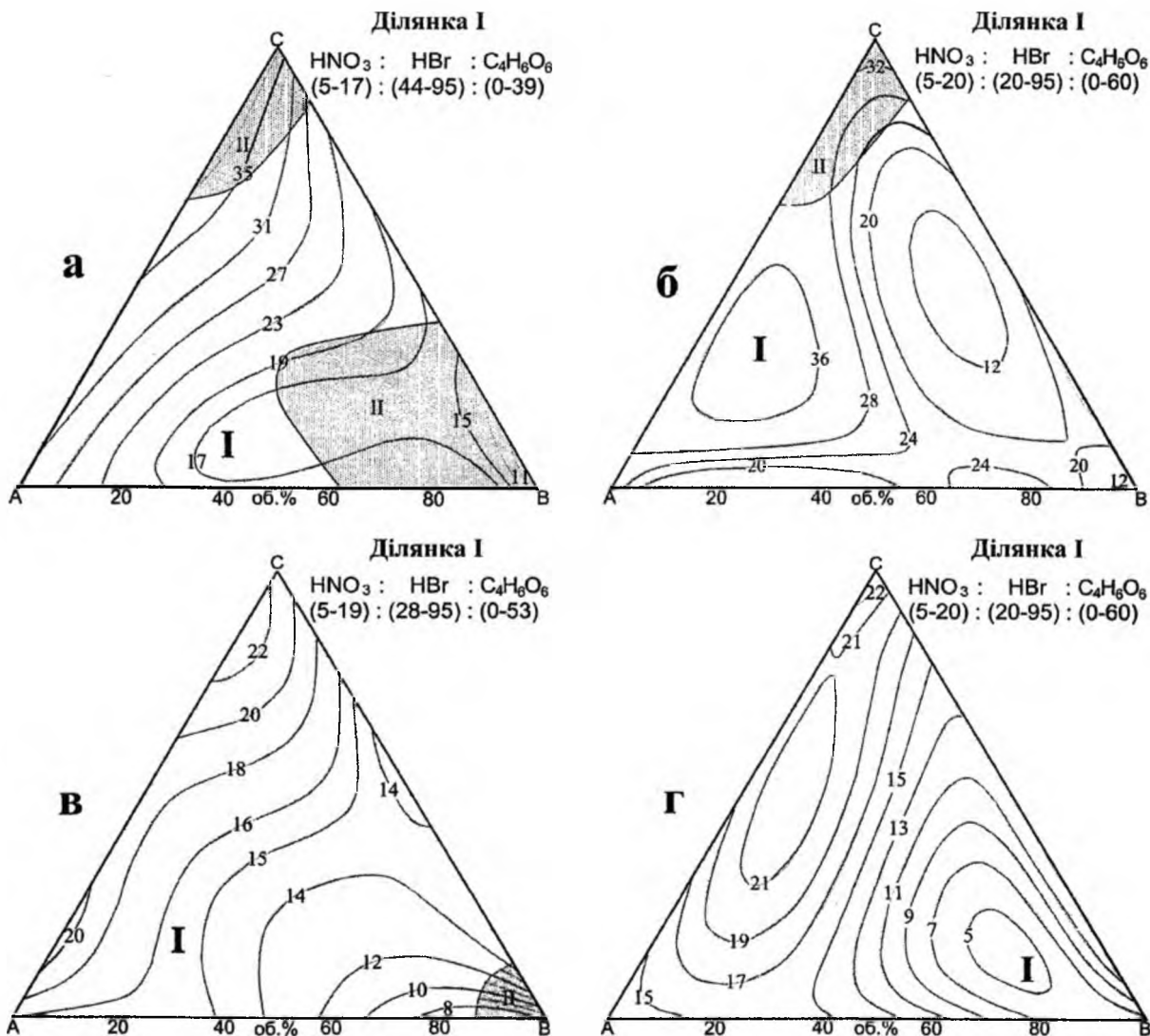


Рис. 4. Концентраційні залежності ($T = 298 \text{ K}$, $\gamma = 86 \text{ хв.}^{-1}$) швидкості травлення (мкм/хв.) CdTe (а, в) і $\text{Zn}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{Te}$ (б, г) в розчинах HNO_3 –40 %-на HBr – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (а, б) та HNO_3 –47 %-на HBr – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (в, г) при об'ємному співвідношенні $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ у вершинах А, В, С : А – 5:95:0, В – 20:20:60, С – 12:88:0 (I – поліруючі і II – не поліруючі розчини).

3. Система HNO_3 – HBr – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Вивчення закономірностей хемічного травлення CdTe та $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ в сумішах HNO_3 – HBr – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ проводили, використовуючи 1 М і 2 М водні розчини $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Виявлено, що у випадку застосування 2 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (рис. 5, в, г) порівняно з 1 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (рис. 5, а, б) змінюються характер розчинення і концентраційні межі ділянок поліруючих розчинів. Збільшення вихідної концентрації $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ не призводить до суттєвих змін швидкостей полірування, які в обох випадках становлять 6–32 мкм/хв., але сприяє помітному розширенню ділянок поліруючих травників і покращенню якості сформованої поверхні. Це підтверджується даними мікроструктурного і профілографічного аналізів.

Аналіза наведених діаграм приводить до

висновків, що для всіх досліджених систем травників HNO_3 – HBr –розчинник найвищі швидкості травлення характерні для розчинів, що збагачені HNO_3 , а найнижчими – травники з максимальним вмістом органічного компоненту. Розташування ізоліній швидкостей травлення на діаграмах свідчить про близькі механізми розчинення CdTe і $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$, який, вірогідно, лімітується розчиненням телурової підґратки. Кінетичні дослідження вказують на те, що травлення досліджуваних матеріалів лімітується змішаною кінетикою з переважанням дифузійних стадій, оскільки відповідні залежності $V^{-1} \sim \gamma^{-1/2}$ не прямують до початку координат, а значення уявної енергії активації (E_a), обчислені із температурних залежностей $\ln V \sim 1/T$, не перевищують 35 кДж/моль.

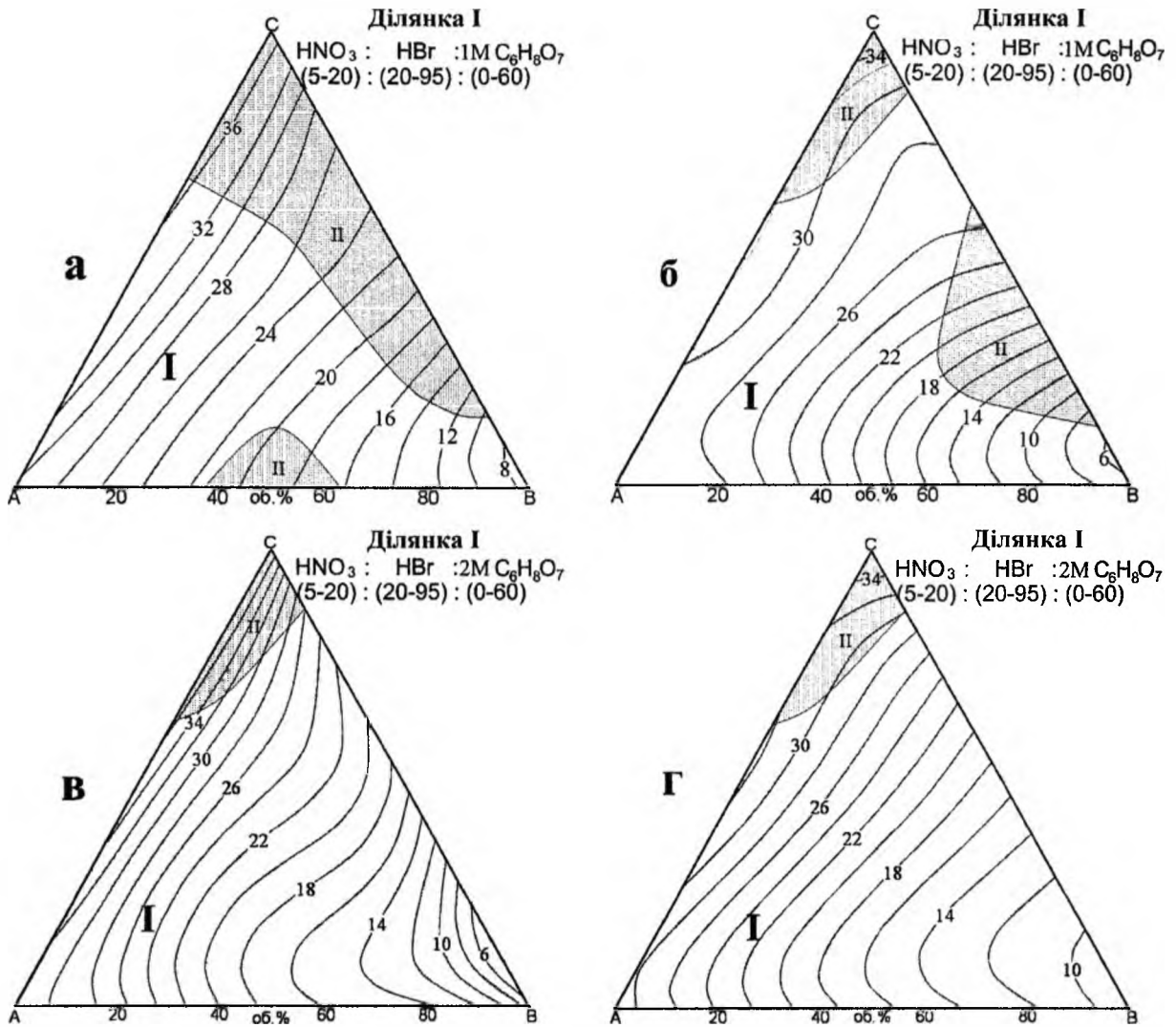


Рис. 5. Концентраційні залежності ($T = 298 \text{ K}$, $\gamma = 86 \text{ хв.}^{-1}$) швидкості травлення (мкм/хв.) CdTe (а, в) і $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$ (б, г) в розчинах $\text{HNO}_3\text{--HBr--}1 \text{ M C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (а, б) та $\text{HNO}_3\text{--HBr--}2 \text{ M C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (в, г) при об'ємному співвідношенні $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ у вершинах А, В, С : А – 5:95:0, В – 20:20:60, С – 12:88:0 (I – поліруючі і II – неpoliруючі розчини).

2.3. При узагальненні та практичному використанні отриманих результатів виявлено, що в межах однієї і тієї ж системи $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ –розчинник, різниця між швидкостями травлення поверхні досліджуваних матеріалів незначна, проте спостерігається тенденція зменшення швидкості ХДП у мінорантному ряду:



Встановлено, що області поліруючих травників розширюються із зростанням вмісту цинку в складі ділянки твердого розчину $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ та при заміні розчинника в $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ –розчинник у мажорантному ряду:



У кінетиці хемічного травлення монокристалів CdTe і $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ розчинами $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ –розчинник підтверджено існування компенсаційної залежності, що описується рівнянням:

$$\ln C_E = (3,36 \pm 0,17) + (0,37 \pm 0,01) E_a \quad (7)$$

Травильні композиції досліджуваного інтервалу володіють широким спектром швидкостей полірування CdTe і $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ (5,0–35,0 мкм/хв. – «швидкі» травники), їх можна пропонувати для операцій видалення порушеного шару після шліфування та для швидкого контрольованого зменшення товщини платівок до заданих розмірів. З метою розробки травників для фінішного ХДП та полірування тонких плівок $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$ з швидкістю полірування 1–5 мкм/хв. із вивчених концентраційних трикутників $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ –розчинник було обрано по одному базовому поліруючому травнику, кожен із яких поступово розводили однойменним розчинником. При цьому вимірювали $V_{\text{пол}}$ ХДП та вивчали морфологію поверхні. Отримано залежності швидкостей ХДП $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$ від розведення базових травників різними розчинниками (рис. 6), з яких можна вибирати

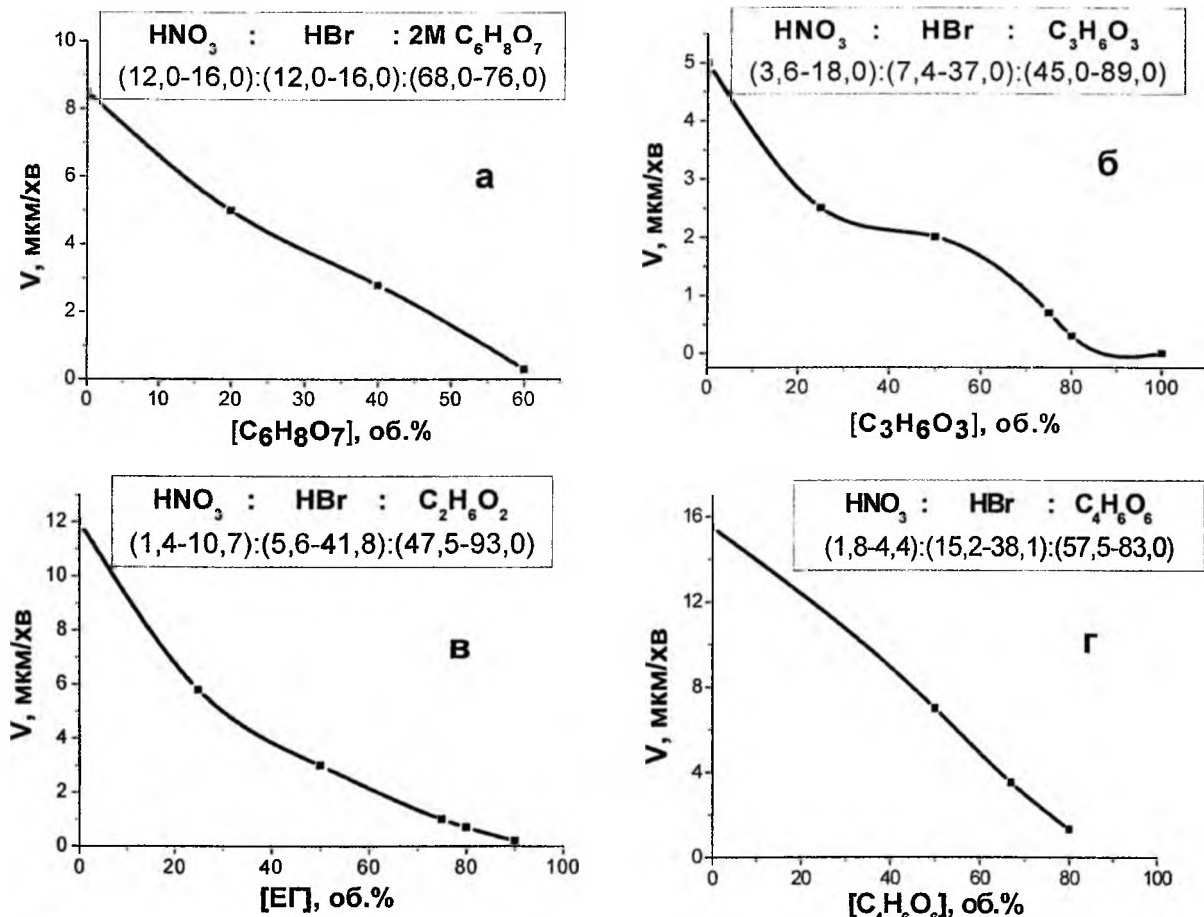


Рис. 6. Залежність швидкості ХДП монокристалів $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$ від розведення базових травників розчинником: $(\text{HNO}_3\text{-HBr-}2\text{M C}_6\text{H}_8\text{O}_7)/2\text{M C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (а); $(\text{HNO}_3\text{-HBr-C}_3\text{H}_6\text{O}_3)/\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (б); $(\text{HNO}_3\text{-HBr-EG})/\text{EG}$ (в); $(\text{HNO}_3\text{-HBr-C}_4\text{H}_6\text{O}_6)/\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (г).

склади розчинів з $V_{\text{пол}}$ 0,2–6,0 мкм/хв. для фінішного ХДП. Найменші $V_{\text{пол}}$ досягаються при розведенні в'язкими ЕГ та $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, проте найкращими поліруючими властивостями володіють травники $(\text{HNO}_3\text{-HBr-C}_4\text{H}_6\text{O}_6)/\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ та $(\text{HNO}_3\text{-HBr-}2\text{M C}_6\text{H}_8\text{O}_7)/2\text{M C}_6\text{H}_8\text{O}_7$.

З метою формування високоякісної полірованої поверхні з ідеальною площинністю детекторного матеріалу $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$ розроблено серію травників $(\text{HNO}_3\text{-HBr-C}_6\text{H}_8\text{O}_7)/\text{розчинник}$ для ХМП. Для дослідження було обрано базовий поліруючий травник Б1, збагачений $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, який характеризується швидкістю ХДП $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$ 8 мкм/хв. Встановлено, що швидкість ХМП у базовому травнику складає 47 мкм/хв., що приблизно у 6 раз більше швидкості ХДП в тому ж розчині (рис. 7). При розведенні травника Б1 як водним розчином $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, так і в'язкими компонентами (ЕГ, гліцерин) швидкість ХМП цього матеріалу зменшується від 47,0 до 0,8 мкм/хв. із збереженням високої якості полірування. Розроблена методика рекомендована для контрольованого зняття тонких плівок. Процес ХМП слід проводити на скляному полірувальнику обтягнутому тканиною, за 293–295 К та при неперервній подачі травника зі швидкістю 2–3 мл/хв.

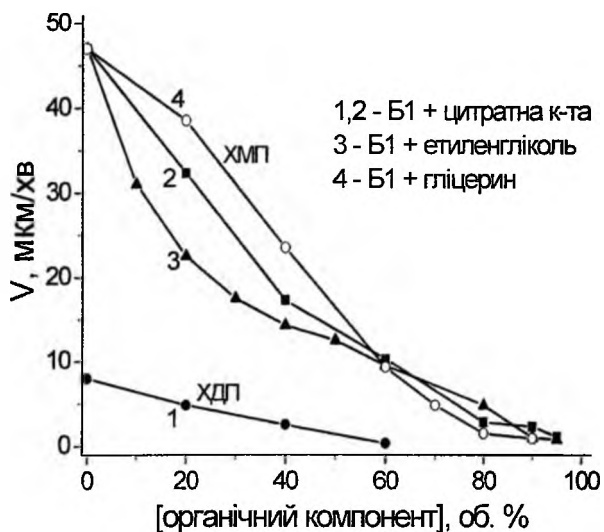


Рис. 7. Залежність швидкості полірування $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$ від способу обробки і розведення базового травника $\text{HNO}_3\text{-HBr-}2\text{M C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (Б1) органічним компонентом: розчином $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (1 – ХДП, 2 – ХМП); етиленгліколем (3 – ХМП); гліцерин (4 – ХМП).

Порівняння мікроструктури поверхні $Zn_xCd_{1-x}Te$ після операцій ХМП та ХДП, проведених травником однакового складу, показали, що якість полірованої поверхні після ХМП вища, ніж після ХДП. Кращими поліруючими властивостями для ХМП мають травники, що містять в'язкий компонент. Металографічним та профілографічним аналізами поверхні $Zn_xCd_{1-x}Te$ після ХДП встановлено (табл. 1), що обробка «швидкими» поліруючими травниками (20–30 мкм/хв.) HNO_3-HBr -розчинник формує на його поверхні рельєф. Дослідження пошарового полірування поверхні напівпровідника «повільними» травниками показало, що при знятті шару товщиною понад 10 мкм з поверхні $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ відбувається погіршення її стану.

Найкращі параметри шорсткості полірованої поверхні $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ одержано після ХДП при $\gamma = 86 \text{ хв.}^{-1}$ травниками: 2) $6,7 HNO_3 + 6,7 HBr + 86,6 C_6H_8O_7$ (4 хв.) або 7) $2,5 HNO_3 + 14,5 HBr + 83,0 C_4H_6O_6$ (2 хв.).

Методом ХФЕС визначено склад поверхні

монокристалів твердих розчинів $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ після полірування бромвиділяючим травником на основі системи $HNO_3-HBr-C_4H_6O_6$ (рис. 8) та стандартним бромвмісним розчином Br_2-CH_3OH . Оцінку стехіометричного складу проводили за числовими значеннями співвідношень телуру до металічної компоненти твердого розчину, а наявність на поверхні окисненого шару – за співвідношенням окисненої та елементарної форм телуру. Встановлено (табл. 2), що після полірування $HNO_3-HBr-C_4H_6O_6$ формується поверхня стехіометричного складу, а наступний відпал в умовах високого вакууму протягом різного часу та при різних температурах не спричиняє суттєвих змін. Методом дифракції електронів з високою енергією на відбиття виявлено, що після полірування $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ в розробленому травнику на основі розчинів $HNO_3-HBr-C_4H_6O_6$ формується структура з досконалою поверхнею, атомна структура якої відповідає кристалічній структурі об'єму досліджуваного монокристалу.

Таблиця 1

Параметри шорсткості поверхні $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ після ХДП в травильних композиціях HNO_3-HBr -розчинник

№, п/п	Склад травника	$V_{пол.}$ МКМ/ХВ.	Параметри шорсткості		
			R_a , нм	SR_a , нм	rms , нм
1	$12,5 HNO_3 + 57,5 HBr + 30,0 C_6H_8O_7$	16,8	27,8	53,7	35
2	$6,7 HNO_3 + 6,7 HBr + 86,6 C_6H_8O_7$	1,0	3,2	18,5	4,4
3	$14,3 HNO_3 + 55,8 HBr + 30,0 EG$	17,0	13,9	31,5	19,9
4	$18,0 HNO_3 + 37,0 HBr + 45,0 C_3H_6O_3$	8,3	15,1	152,1	25,6
5	$9,0 HNO_3 + 18,5 HBr + 72,5 C_3H_6O_3$	2,5	4,1	28,2	5,7
6	$16,0 HNO_3 + 54,0 HBr + 30,0 C_4H_6O_6$	16,0	49,4	149,6	62,9
7	$2,5 HNO_3 + 14,5 HBr + 83,0 C_4H_6O_6$	1,5	1,2	8,8	1,8

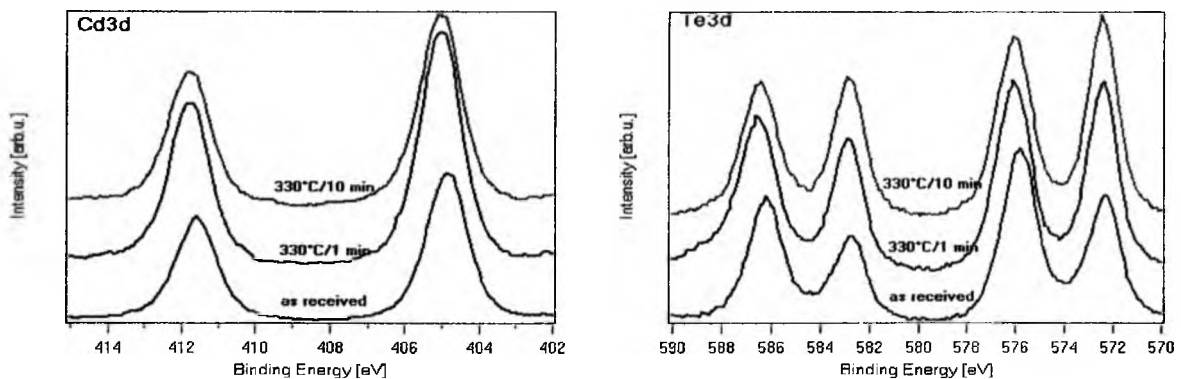


Рис. 8. ХФЕС Cd3d (а) і Te3d (б) спектри поверхні $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, полірованої бромвиділяючим травником $HNO_3-HBr-C_4H_6O_6$ та після наступного відпалу в умовах високого вакууму.

Таблиця 2

Результати ХФЕС вимірювань поверхні зразків $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$

Обробка поверхні	Te/Cd	TeO _x /Te
Br_2 -метанол	2,34	2,61
Відпал 603 К / 1 хв.	1,43	0,94
$HNO_3-HBr-C_4H_6O_6$	1,09	1,49
Відпал 603 К / 1 хв.	0,80	1,24
Відпал 603 К / 10 хв.	0,95	1,06

За даними діаграм «склад травника – швидкість травлення», результатів металографічного, профілографічного аналізів і ХФЕС проведено оптимізацію складів травників для ХДП і ХМП за швидкістю травлення, складом та шорсткістю поверхні, а з даних кінетичних досліджень оптимізовано режими процесу ХДП.

Висновки

1. З використанням методу диску, що обертається, досліджено кінетичні закономірності взаємодії монокристалів CdTe і $Zn_xCd_{1-x}Te$ з водними розчинами HNO_3-HBr -розчинник. Вперше показано вплив вихідної концентрації бромидної кислоти та природи розчинника на полірувальні властивості розчинів, швидкість травлення та якість полірованої поверхні CdTe і твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$. Вперше розкритий механізм фізико-хімічної взаємодії монокристалів CdTe і твердих розчинів $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ та $Zn_{0,2}Cd_{0,8}Te$ з бромвиділяючими травильними композиціями HNO_3-HBr -розчинник (етиленгліколь, тартратна, цитратна та лактатна кислоти) у межах концентрацій $(5-12) HNO_3 : (88-95) HBr : (0-60)$ розчинник та побудовані діаграми «склад травника – швидкість травлення» і визначено концентраційні межі поліруючих і не поліруючих розчинів.

2. Встановлено вплив різних розчинників на процес хімічного травлення монокристалів CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ і на поліруючі властивості розчинів, при цьому визначено, що при заміні розчинника в травильній суміші HNO_3-HBr -розчинник, розмір ділянок поліруючих травників збільшується в мажорантному ряду:



3. Вперше виявлено вплив складу твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ на швидкість і характер їх розчинення в травниках HNO_3-HBr -розчинник і показано, що із збільшенням вмісту цинку спостерігається певне зменшення швидкості травлення і розширення концентраційних меж ділянок поліруючих травильних композицій в мінорантному ряду:



4. Підтверджено існування компенсаційної залежності в кінетиці хімічного травлення монокристалів CdTe і твердих розчинів $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ та $Zn_{0,2}Cd_{0,8}Te$ водними розчинами систем HNO_3-HBr -розчинник.

5. Методами мікроструктурного, профілографічного аналізів та Х-променевої фотоелектронної спектроскопії досліджено стан поверхонь $Zn_xCd_{1-x}Te$, визначено їх шорсткість і склад після полірування розробленими травильними композиціями. Встановлено вплив складу травників, а також методів хімічної обробки (ХМП або ХДП) поверхні на параметри її шорсткості.

6. Показано, що застосування HNO_3 як окисника в складі бромвиділяючих розчинів сприяє утворенню травників з широким діапазоном швидкостей хеміко-динамічного (0,2–35,5 мкм/хв.) та хеміко-механічного полірування (0,8–47,0 мкм/хв.). Встановлено, що для формування полірованих поверхонь з параметрами шорсткості 1–5 нм доцільно застосувати травильні композиції $HNO_3-HBr-C_6H_8O_7$ та $HNO_3-HBr-C_4H_6O_6$.

7. Оптимізовано склади травників HNO_3-HBr -розчинник і технологічні режими для зняття порушеного шару, контрольованого зменшення товщини платівок до заданих розмірів, полірування тонких плівок та фінішного ХДП поверхні монокристалів CdTe та $Zn_xCd_{1-x}Te$.

8. Встановлено концентраційні межі бромвиділяючих розчинів HNO_3-HBr -розчинник для полірування монокристалів CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$, показано вплив складу твердого розчину на межі ділянок поліруючих розчинів та швидкість полірування.

9. Оптимізовано склади поліруючих травильних композицій з широким діапазоном швидкостей полірування (для ХДП – 0,2–5,0 та 5,0–35,5 мкм/хв., для ХМП – 0,8–47,0 мкм/хв.), які містять одні й ті ж компоненти при різному співвідношенні в межах однієї системи HNO_3-HBr -розчинник для проведення цілого циклу операцій хімічної обробки поверхні досліджуваних напівпровідників.

10. Розроблено методики хімічної обробки поверхонь детекторних матеріалів CdTe та $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ для нанесення контактів (Au, In, Pt) і підкладок $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ під епітаксію $Cd_xHg_{1-x}Te$.

Література

1. Застосування водних розчинів HNO_3-HBr для хімічного полірування монокристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ / Г.М. Окрепка, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик, І.І. Гнатів // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т. 9, № 4. – С. 854–858.
2. Химико-механическое полирование монокристаллов твердых растворов $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ бромвыделяющими композициями / Г.М. Окрепка, З.Ф. Томашик, В.Н. Томашик, П. Моравец, П. Гешл // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – № 5. – С. 100–104.
3. Химическое взаимодействие монокристаллов $Zn_xCd_{1-x}Te$ с водными растворами HNO_3-HBr –

- молочная кислота / З.Ф. Томашик, Г.М. Окрепка, В.Н. Томашик, П. Моравец, П. Гешл // Конденсир. среды и межфаз. границы. – 2008. – Т. 10, № 2. – С. 166–171.
4. **Формирование** полированной поверхности монокристаллов твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}Te$ травителями HNO_3-HBr -этиленгликоль / В.Н. Томашик, Г.М. Окрепка, З.Ф. Томашик, П. Моравец, П. Гешл // Химия, физика и технология поверхности. – 2008. – Вып. 14. – С. 186–192.
 5. **Chemical-mechanical polishing** of CdTe and $Zn_xCd_{1-x}Te$ single crystals by $H_2O_2(HNO_3)-HBr$ -organic solvent etchant compositions / Z.F. Tomashik, V.M. Tomashik, I.B. Stratiychuk, G.M. Okrepka, I.I. Hnativ, P. Moravec, P. Höschl and J. Bok // J. Electron. Mater. – 2009. – Vol. 38, No 8. – P. 1637–1644.
 6. **Chemical-mechanical polishing** of CdTe and $Zn_xCd_{1-x}Te$ single crystals by bromine-emerging etching mixtures $H_2O_2(HNO_3)-HBr$ -dissolvent / Z.F. Tomashik, V.M. Tomashik, I.B. Stratiichuk, G.M. Okrepka, I.I. Hnativ, P. Moravec, P. Höschl // The 2008 U.S. Workshop on the Physics and Chemistry of II–VI Materials, 11–13 November 2008: abstracts. – Las Vegas, USA, 2008. – P. 5960.
 7. **Использование** смесей минеральных кислот для химической обработки монокристаллов CdTe и $Cd_{0,22}Hg_{0,78}Te$ / З.Ф. Томашик, Г.М. Окрепка, В.Н. Томашик, Э.М. Лукиянчук, В.И. Морозовская // 20-я Междунар. науч.-тех. конф. по фотоэлектронике и приборам ночного видения, 27–30 мая 2008 г.: тезисы докладов. – Москва, 2008. – С. 123–124.
 8. **Оптимізація** процесу хіміко-динамічного полірування $Zn_xCd_{1-x}Te$ травильними композиціями HNO_3-HBr -лактатна кислота / Г.М. Окрепка, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик // 3-я Міжнар. наук.-тех. конф. “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології”(СЕМСТ-3), 2–6 черв. 2008 р.: тези доп. – Одеса, 2008. – С. 159.
 9. **Бромвыделяющие** травильные композиции $HNO_3(H_2O_2)-HBr$ -растворитель для формирования полированной поверхности монокристаллов CdTe и твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}Te$ / В.Н. Томашик, З.Ф. Томашик, Г.М. Окрепка, И.И. Гнатив, И.Б. Стратийчук, П. Моравец, П. Гешл // IV Всерос. конф. “Физико-химические процессы в конденсированных средах и межфазных границах” (Фагран-2008), 6–9 октяб. 2008 г.: материалы конф. – Воронеж, 2008. – С. 520–523.
 10. **Окрепка Г.М.** Розробка бромвиділяючих травильних композицій та технологічних процесів для формування полірованих поверхонь монокристалів CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ / Г.М. Окрепка // Конф. молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарівські читання – 2008”, 21–23 квіт. 2008 р.: тези. – К., 2008. – С. 114.
 11. **Хімічне** полірування поверхні монокристалів $Zn_xCd_{1-x}Te$ бромвиділяючими травниками / Г.М. Окрепка, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик, І.Б. Стратійчук, І.І. Гнатів // III Міжнар. наук.-практ. конф. “Матеріали електронної техніки та сучасні інформаційні технології”, 21–23 трав. 2008 р.: тези доп. – Кременчук, 2008. – С. 138–140.
 12. **Окрепка Г.М.** Хімічна взаємодія монокристалів твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ з сумішами HNO_3-HBr -етиленгліколь / Г.М. Окрепка // VI всеукр. конф. молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 3–6 черв. 2008 р.: тези доп. – Харків, 2008. – С. 28.
 13. **Вплив** цитратної кислоти на хімічну взаємодію монокристалів $Zn_xCd_{1-x}Te$ з водними розчинами HNO_3-HBr / Г.М. Окрепка, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик, І.Б. Стратійчук // XVII Українська конф. з неорганічної хімії, 15–19 верес. 2008 р.: тези доп. – Львів, 2008. – С. 233.
 14. **Химико-динамическое** полирование поверхности монокристаллов CdTe и твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}Te$ травителями $H_2O_2(HNO_3)-HBr$ – молочная кислота / И.Б. Стратийчук, Г.М. Окрепка, И.И. Гнатив, М.В. Серицан // Всеукр. конф. молодих вчених “Сучасне матеріалознавство, матеріали та технології”, 12–14 листоп. 2008 р.: тези конференції. – К., 2008. – С. 279.
 15. **Взаємодія** монокристалів $Zn_xCd_{1-x}Te$ з травниками HNO_3-HBr -тарtratна кислота / Г.М. Окрепка, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик // XII наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2009”, 1–4 черв. 2009 р.: зб. наук. праць. – Львів, 2009. – С. Н47.
 16. **Хімічна** обробка поверхні монокристалів CdTe та $Zn_xCd_{1-x}Te$ бромвиділяючими травниками на основі HNO_3-HBr / В.М. Томашик, Г.М. Окрепка, З.Ф. Томашик, П. Моравец, П. Гешл // XII Міжнар. конф. “Фізика і технологія тонких плівок і наносистем”, 18–23 трав. 2009 р.: матеріали конф. – Івано-Франківськ, 2009. – С. 264–266.

Окрепка Г.М. – аспірант відділу фізичної хемії напівпровідникових матеріалів.

Томашик З.Ф. – старший науковий співробітник відділу фізичної хемії напівпровідникових матеріалів.

Томашик В.М. – доктор хімічних наук, професор, вчений секретар Інституту.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.