

Є.Є. Гвоздієвський¹, Р.О. Денисюк¹, В.М. Томашик², З.Ф. Томашик²
**Травлення монокристалів CdTe, Zn_xCd_{1-x}Te і Cd_xHg_{1-x}Te
водними розчинами HNO₃ – HI – гліцерин**

¹Житомирський державний університет імені Івана Франка, вул. Велика Бердичівська, 40, м. Житомир, Україна,
10008, e-mail: zu@zu.edu.ua

²Інститут фізики напівпровідників ім. В. С. Лапкарьова НАН України, пр-т Науки, 41, м. Київ, Україна,
03028, e-mail: gvozd@zu.edu.ua

Досліджено процеси хімічного розчинення монокристалів CdTe та твердих розчинів Zn_xCd_{1-x}Te ($x = 0,04$ та $0,1$) і Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te в водних розчинах HNO₃ – HI – гліцерин. Визначено залежності швидкості травлення вказаних матеріалів від концентрації окисника та органічного розчинника і кінетичні особливості процесу. Оптимізовано склади поліруючих травників і режими хіміко-динамічного полірування поверхні монокристалів досліджуваних напівпровідникових матеріалів.

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

Стаття постуила до редакції 13.02.2017; прийнята до друку 05.03.2017.

Вступ

Кадмій телурид і тверді розчини на його основі представляють інтерес з точки зору практичного застосування для створення детекторів радіаційного та X-випромінювання, ІЧ приладів, сонячних елементів тощо. Так, тверді розчини Zn_xCd_{1-x}Te використовують для виготовлення лазерів у видимій частині спектра, а Cd_xHg_{1-x}Te – для інфрачервоних фотоприймачів далекого і середнього ІЧ-діапазону. Характеристики напівпровідникових приладів та їх стабільна робота залежать від технологічних особливостей виготовлення робочих елементів, що у великій мірі пов'язано з властивостями поверхонь підкладок CdTe та твердих розчинів на їх основі. Наявність на поверхнях підкладок дислокацій, забруднень, мікротріщин, преципітатів призводить до утворення структурних дефектів в епітаксійних шарах, причому їх густина, як правило, вища, ніж в самих підкладках. При створенні контактів метал-напівпровідник, властивості поверхні суттєво впливають на якість роботи приладу [1].

Однак, незважаючи на досить широке практичне використання цих напівпровідникових матеріалів та виготовлення на їх основі приладів, існують певні технологічні проблеми при виборі оптимального складу поліруючих травильних композицій для хіміко-механічного (ХМП) і хіміко-динамічного

полірування (ХДП), а також визначення технологічних режимів для успішного здійснення вказаних операцій.

В роботі [1] встановлено, що при використанні HI в складі травника відбувається сповільнення швидкості розчинення та покращення якості полірованої поверхні монокристалів CdTe і твердих розчинів на його основі порівняно з травильними композиціями, до складу яких входять HBr та HCl. Крім того відмічається, що йодвиділяючі травники набагато екологічно та технологічно безпечніші в порівнянні з хлор- та бромвиділяючими.

У роботі [2] досліджено фізико-хімічну взаємодію монокристалів CdTe та твердих розчинів Cd_{1-x}Mn_xTe ($0,04 < x < 0,5$) з травильними композиціями I₂-HI і показано, що всі досліджені суміші (3 - 15 мас.% I₂ в HI) мають поліруючі властивості. Виявлено, що із збільшенням вмісту мангану в складі досліджуваних твердих розчинів збільшується швидкість їх травлення в сумішах I₂-HI.

Авторами [3] показано, що швидкість травлення CdTe і твердих розчинів Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te, Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te та Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te зростає із збільшенням концентрації йоду в йодидній кислоті. При використанні більш концентрованих розчинів (6 - 15 мас. % I₂ в HI) швидкість травлення зростає до 13 мкм/хв, а поверхня вказаних матеріалів стає полірованою.

Метою даної роботи є вивчення фізико-хімічної

взаємодії монокристалів CdTe і твердих розчинів $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ з йодвиділяючими водними розчинами $HNO_3 - HI -$ гліцерин, встановлення кінетичних закономірностей процесу розчинення, визначення концентраційних меж травильних композицій за їх дією на поверхню напівпровідника, розробка і оптимізація складів ефективних поліруючих травників та режимів їх ефективного застосування.

I. Експериментальна частина

Для досліджень використовували монокристалічні зразки CdTe *n*-типу провідності, вирощені методом Бріджмена, а також твердих розчинів $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$, $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$. Площа пластин становила приблизно $0,5\text{ см}^2$, а їх товщина – 1,5 - 2,0 мм.

Процес полірування проводили за допомогою установки для ХДП, що дозволяє реалізувати процес розчинення у відтворюваних гідродинамічних умовах. Одночасно розчиняли 3-4 зразки. Лімітуючі стадії процесу розчинення матеріалів визначали із

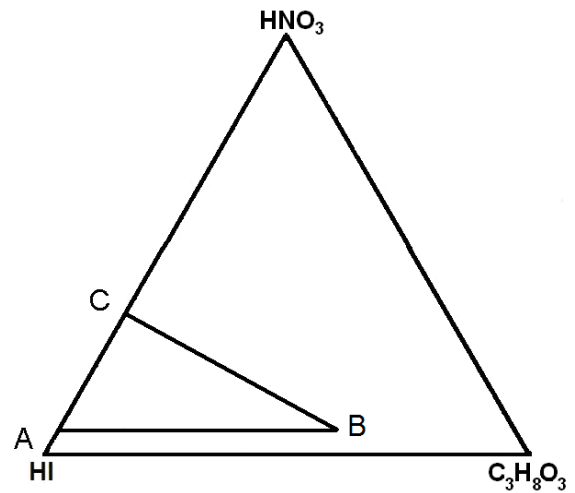


Рис. 1. Досліджуваний концентраційний інтервал розчинів $HNO_3 - HI - C_3H_8O_3$ при об'ємному співвідношенні $HNO_3 : HI : 20\%$ -ний гліцерин у вершинах А, В, С відповідно: А – 5 : 95 : 0; В – 5 : 35 : 40; С – 25 : 75 : 0.

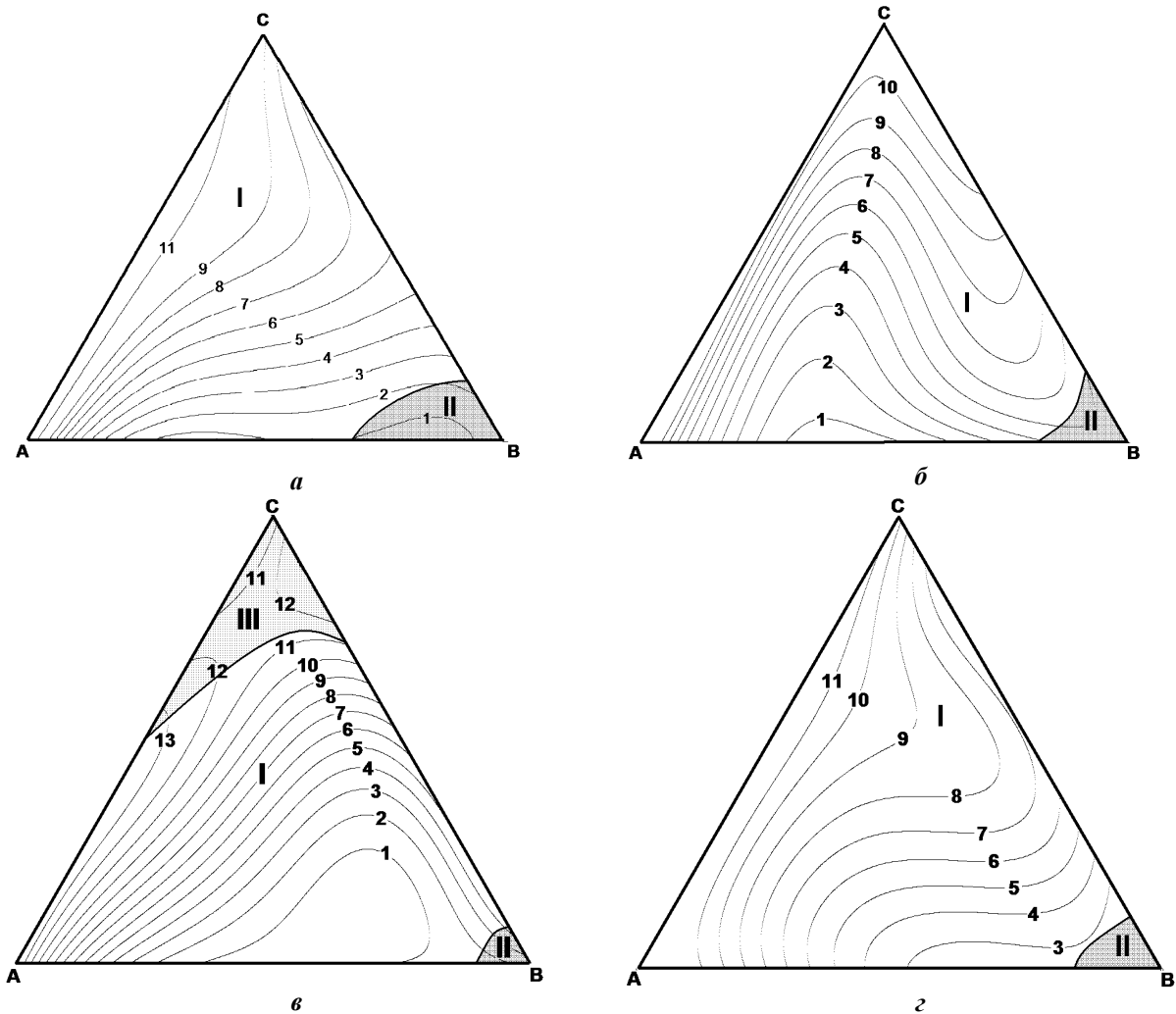
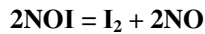


Рис. 2. Концентраційні залежності швидкостей травлення (мкм/хв) CdTe (а), $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ (б), $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ (в) та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ (г) ($T = 297\text{ K}$, $\gamma = 82\text{ хв}^{-1}$) при об'ємному співвідношенні $HNO_3 : HI : C_3H_8O_3$ у вершинах А, В, С: А – 5 : 95 : 0; В – 5 : 55 : 40; С – 25 : 75 : 0 (I – поліруючі, II – селективні, III – неполіруючі розчини).

залежностей швидкості травлення від температури ($T = 283 - 303 \text{ K}$) та швидкості обертання диску ($\gamma = 22 - 122 \text{ хв}^{-1}$).

Для приготування травильних композицій використовували 70 %-ну HNO_3 (ос.ч), 57 %-ну HI (х.ч.) і 20 %-ний водний розчин гліцерину (х.ч.). При виконанні експерименту важливим є порядок змішування компонентів травника та температурний режим приготування травильної суміші. Реактиви змішували у посудині, що була занурено в холодну воду з льодом для охолодження. Спочатку в колбу наливали HI та добавляли водний розчин гліцерину ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$), а потім повільно по краплинах додавали окисника (HNO_3). Дана операція здійснювалась при постійному охолодженні для сповільнення реакції окиснення і перешкодження втрати продуктів реакції (насамперед, різкому виділенню NO та I_2).

Травильні суміші після приготування витримували 60 хв для встановлення хімічної рівноваги взаємодії компонентів травника:



Швидкість розчинення (мкм/хв) визначали за зміною товщини зразка до і після травлення при використанні годинникового індикатора ІМІГП із точністю $\pm 0,5 \text{ мкм}$. 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.

II. Обговорення результатів

Для вивчення процесу хімічного розчинення та оптимізації поліруючих травників для ХДП обрано досліджуваний інтервал складів розчинів, який обмежено трикутником ABC при об'ємному співвідношенні компонентів $\text{HNO}_3 - \text{HI} - \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ у вершинах A, B, C відповідно: A – 5 : 95 : 0; B – 5 : 55 : 40; C – 25 : 75 : 0 (рис. 1).

Концентраційна залежність “склад травника – швидкість травлення” в інтервалі ABC, побудована з використанням методу математичного планування експерименту на симплексі [4] за даними експериментальних досліджень (рис. 2.). Максимальні значення швидкості травлення (до 13 мкм/хв) спостерігаються в сумішах з найбільшим вмістом HI – біля вершини A концентраційного трикутника, а мінімальні ($1 - 3 \text{ мкм/хв}$) – у розчинах із максимальним вмістом гліцерину. Область I концентраційного трикутника є найбільшою і характеризується розчинами з високою поліруючою здатністю для всіх досліджуваних матеріалів. Селективне травлення поверхні напівпровідникових матеріалів помітне у невеликому інтервалі розчинів (вершина B, область II), а неполіруючі розчини формуються в області III лише для $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$. Ізолінії розчинення CdTe та $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ подібні, що свідчить про однотипність механізму розчинення цих твердих розчинів.

Таблиця 1

Склади поліруючих травників $\text{HNO}_3 - \text{HI} - \text{гліцерин}$ для ХДП ($T = 298 \pm 0,5 \text{ K}$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$)

Напівпровідник	Склади травників $\text{HNO}_3 : \text{HI} : (\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3)$, (об. %)	Швидкість ХДП, мкм/хв.
CdTe	(5-25) : (65-95) : (0-30)	2-9
$\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$	(5-25) : (60-95) : (0-35)	1-10
$\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$	(5-18) : (60-95) : (0-35)	1-13
$\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$	(5-25) : (60-95) : (0-35)	3-11

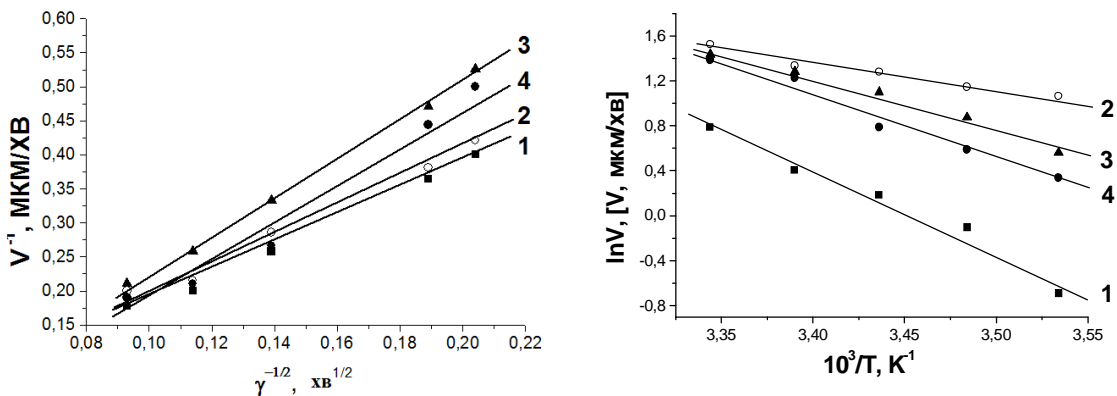


Рис. 3. Залежність швидкості розчинення CdTe (1), $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$ (2), $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$ (3) та $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ (4) від швидкостей обертання диску ($T = 293 \text{ K}$) (а) та температури ($\gamma = 80 \text{ хв}^{-1}$) (б) в розчині (в об. %) $10 \text{ HNO}_3 + 75 \text{ HI} + 15 \text{ C}_3\text{H}_8\text{O}_3$.

Таблиця 2

Уявна енергія активації процесу розчинення CdTe, Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te, Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te та Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te в розчині (в об. %) 10 HNO₃ + 75 HI + 15 C₃H₈O₃

Напівпровідник	CdTe	Zn _{0,04} Cd _{0,96} Te	Zn _{0,1} Cd _{0,9} Te	Cd _{0,2} Hg _{0,8} Te
E _a , кДж/моль	61,0	19,4	37,9	47,9

Як видно з рис. 2, при збільшенні об'ємної частки гліцерину в складі травильної композиції спостерігається зменшення швидкості травлення для всіх досліджуваних напівпровідникових матеріалів. При цьому кадмій телурид має дещо нижчі швидкості травлення, ніж тверді розчини на його основі, а найвищі швидкості розчинення характерні для твердого розчину Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te. Для полірування досліджуваних напівпровідників можуть бути використані розчини системи HNO₃ – HI – C₃H₈O₃ зі складами, що представлені в табл. 1, в яких швидкість полірування становить 1 - 13 мкм/хв.

З метою встановлення механізму процесу полірування даних напівпровідників в розчинах HNO₃ – HI – C₃H₈O₃ визначали залежність швидкості полірування від температури та швидкості перемішування травника. 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.%): 10 HNO₃ + 75 HI + 15 C₃H₈O₃ при 293 ± 0,5 К. З наведеного рисунку видно, що прямі залежності швидкості травлення від швидкості обертання диску відтинають відрізки на осі ординат: це свідчить, що процес розчинення носить змішаний характер.

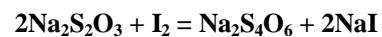
За результатами досліджень температурної залежності швидкості розчинення, побудованої в координатах $\ln v \sim 1/T$, (рис. 3, б) розраховані значення уявної енергії активації (E_a) (табл. 2).

Оскільки при значеннях E_a < 40 кДж/моль процес лімітується дифузійними стадіями, а при E_a > 40 кДж/моль – кінетичними, можна зробити висновок, що в цьому розчині процес травлення CdTe та Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te обмежується кінетичним механізмом, а розчинення Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te і Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te відбувається за змішаним механізмом з переважанням дифузійних процесів.

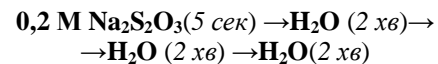
Оптимізовано процес ХДП поверхні вказаних напівпровідників йодвиділяючими травниками HNO₃ – HI – C₃H₈O₃. Встановлено, що для отримання якісної полірованої поверхні CdTe, Cd_{1-x}Zn_xTe та Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te методом ХДП можна використовувати розчини системи HNO₃ – HI – C₃H₈O₃ з вмістом компонентів (в об. %): (5-25) HNO₃ : (60-95) HI : (0-35) C₃H₈O₃, а процес проводити в інтервалі температур 295 - 298 К при швидкості обертання диску 82 хв⁻¹.

Для успішного здійснення процесу полірування напівпровідників велике значення має міжопераційна відмивка поверхні, зокрема і після ХДП. При цьому слід враховувати не тільки природу самих напівпровідникових матеріалів, але також і складових травильної суміші та можливість

утворення небажаних нерозчинних продуктів взаємодії з промивними розчинами або водою, що можуть осідати на полірованій поверхні. Необхідно застосовувати такі методики, щоб якомога швидше нейтралізувати активні компоненти травника, добре змити всі його залишки і при цьому не зіпсувати дзеркального блиску пластини. Нами розроблено процес ефективної відмивки полірованих поверхонь після ХДП досліджуваних напівпровідників розчинами системи HNO₃ – HI – C₃H₈O₃. Протравлені напівпровідникові зразки необхідно дуже швидко вилучати із травильного розчину і негайно промивати спочатку у 0,2 М водному розчині натрій тіосульфату впродовж 5 сек для повного видалення з поверхні непрореагованого йоду:



Після цього рекомендується їх промивати послідовно розчином натрій тіосульфату та деіонізованою водою за схемою:



По завершенні процесу промивки пластини необхідно просувати потоком сухого повітря тривалістю ≈ 6 хв. При необхідності тривалого зберігання зразків з метою недопущення окиснення полірованої поверхні напівпровідників киснем повітря після обробки рекомендовано зберігати дані матеріали в ізопропанолі або ДМФА. Необхідно зауважити, що при зберіганні йодвиділяючих травильних сумішей понад 7 діб їх полірувальні властивості дещо погіршуються. Вірогідно, це пов'язано з тим, що йод поступово випадає з розчину в осад.

За даними мікроструктурного аналізу поверхня кристалів після ХДП розробленими і оптимізованими травниками має характерний для полірованої вигляд, а її шорсткість за даними профілографічних досліджень не перевищує допустимих для напівпровідникових матеріалів значень. Це дозволяє використовувати їх для фінішного полірування і отримувати поліровані поверхні вказаних матеріалів із значеннями шорсткості в межах R_z ≤ 0,05 мкм.

Висновки

У відтворюваних гідродинамічних умовах досліджено хімічну взаємодію поверхні монокристалів CdTe та твердих розчинів Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te, Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te і Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te з йодвиділяючими травниками HNO₃–HI–C₃H₈O₃. Побудовано діаграми “склад травника – швидкість травлення” для цих

напівпровідникових матеріалів із застосуванням математичного планування експерименту, встановлено межі поліруючих, селективних і неполіруючих розчинів, досліджено кінетичні закономірності хімічного травлення цих матеріалів від температури та перемішування розчинів. Показано, що додавання в'язкого компоненту – гліцерину – в склад травильних композицій призводить до формування поліруючих травників із швидкостями травлення 1 - 13 мкм/хв. Оптимізовано склади поліруючих розчинів HNO₃ – HI – C₃H₈O₃, розроблено методику ХДП поверхні

напівпровідників, процес ефективної відмивки полірованої поверхні після травлення та її тривалого зберігання.

Гвоздієвський Є. Є. - асистент кафедри хімії;
Денисюк Р.О. - доцент, кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії;
Томашик В.М. - професор, доктор хімічних наук, вчений секретар;
Томашик З.Ф. - кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник.

- [1] Є.О. Білевич, Формування полірованої поверхні монокристалів телуриду кадмію та твердих розчинів на його основі в травильних композиціях HNO₃–HI–комплексоутворювач для приладів електронної техніки. Дис. ... канд. техн. Наук (Київ, 2002).
- [2] Р.О. Денисюк, З.Ф. Томашик, О.С. Чернюк, В.М. Томашик, І.І. Гнатів, Фізика і хімія твердого тіла 10(1), 134 (2009).
- [3] Р.О. Денисюк, В.М. Томашик, Є.Є. Гвоздієвський, Вопросы химии и химической технологии 2(106), 51 (2016).
- [4] Ф.С. Новик, Р.С. Минц, Ю.С. Малков, Заводская лаборатория 53(7), 840 (1967).

Е.Е. Hvozdiyevskiy¹, R.O. Denysyuk¹, V.M. Tomashyk², Z.F. Tomashyk²

Chemical Polishing of CdTe and Solid Solution Zn_xCd_{1-x}Te and Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te by the HNO₃ – HI – Glycerin Acid Aqueous Solutions

¹Ivan Franko Zhytomyr State University;

²V.Ye. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of NAS of Ukraine

The chemical dissolution of the CdTe, Zn_xCd_{1-x}Te and Cd_{0,2}Hg_{0,8} solid solutions single crystals in the HNO₃ – HI – glycerin aqueous solutions has been investigated. The etching rate dependences of the mentioned above materials versus 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 – glycerin etchant compositions decreases with the increasing of oxidizer and glycerin. Using experimental data, the compositions of polishing solutions and the conditions of chemical-dynamic polishing of the CdTe, Zn_xCd_{1-x}Te and Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te surfaces have been optimized.

Keywords: semiconductor, solid solutions, single crystal, etchant, surface, chemical etching, polishing.