

**Р.А. Денисюк<sup>\*</sup>, В.Н. Томашик, З.Ф. Томашик,  
А.С. Чернюк<sup>\*</sup>, В.И. Грыцив<sup>\*</sup>**

## **ХИМИКО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ПОЛИРОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ТРАВИТЕЛЯМИ $\text{H}_2\text{O}_2$ — $\text{HI}$ —ВИННАЯ КИСЛОТА**

Исследован процесс химико-динамического полирования монокристаллов  $\text{CdTe}$  и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  ( $x < 0,5$ ) йодвыделяющими травильными композициями  $\text{H}_2\text{O}_2$ — $\text{HI}$ —винная кислота. Изучены концентрационные зависимости скоростей травления и показано, что с увеличением содержания марганца в составе твердых растворов возрастают скорости их травления и улучшается качество обрабатываемой поверхности. Оптимизированы составы травителей и режимы полирования поверхности монокристаллов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ .

**Ключевые слова:** полирование, йодвыделяющий травитель, твердые растворы  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ , химическое травление, поверхность.

Полупроводниковые материалы типа  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ , в частности  $\text{CdTe}$  и твердые растворы на его основе, широко применяются для изготовления фотоприемников, детекторов ионизирующего излучения, приборов ночного видения, солнечных элементов и других приборов [1, 2]. Формированию качественной полированной поверхности этих полупроводников уделяется особенное внимание. На финишных этапах обработки полупроводников используются методы химического травления, при этом особо ценными являются травильные смеси с небольшими скоростями растворения, после обработки которыми получается бездефектная полированная поверхность высокого качества.

Для химической обработки  $\text{CdTe}$  разработано много травителей, чего нельзя сказать о твердых растворах  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  [3—6]. В литературе преимущественно встречаются сведения об использовании галогенвыделяющих и галогенсодержащих растворов [1, 2]. Однако после травления в таких смесях поверхность кристаллов окисляется, на ней могут образовываться нерастворимые трудноудаляемые продукты реакций растворения, вследствие чего качество полирования остается невысоким. Кроме того, такие травители характеризуются довольно большой скоростью травления и высокой токсичностью.

В работе [7] исследованы процессы химического травления монокристаллов  $\text{CdTe}$  и  $\text{Cd}_{0,98}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ ,  $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Te}$ ,  $\text{Cd}_{0,22}\text{Hg}_{0,78}\text{Te}$  травильными смесями  $\text{I}_2$ —метанол. Изучена кинетика процесса растворения и установлено, что для химико-динамического полирования (ХДП) указанных полупроводников целесообразно применять 10—15%-ные растворы  $\text{I}_2$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$ , причем скорость полирования указанных материалов составляет 2—5 мкм/мин. В работе [6] изучены механизм и кинетика процесса растворения нелегированного и легированного германием  $\text{CdTe}$  в йодвыделяющих растворах  $\text{H}_2\text{O}_2$ — $\text{HI}$ —лимонная (винная) кислота. Установлено, что для полирования исследуемых полупроводников может быть использована большая часть растворов в изученных концентрационных интервалах. Выявлено, что легирование  $\text{CdTe}$  германием приводит к увеличению скорости растворения образцов приблизительно на 2 мкм/мин.

Цель данной работы — исследование характера физико-химического взаимодействия  $\text{CdTe}$  и твердых растворов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  с травителями системы  $\text{H}_2\text{O}_2$ — $\text{HI}$ —винная кислота.

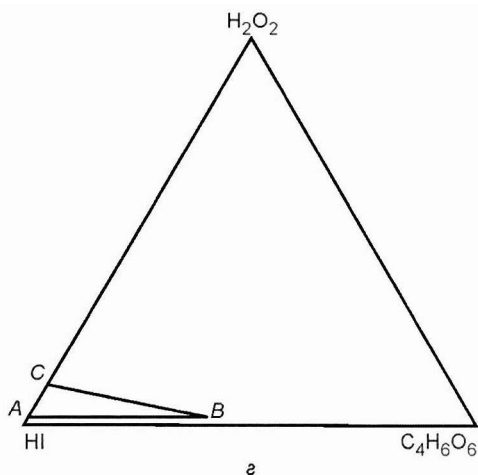
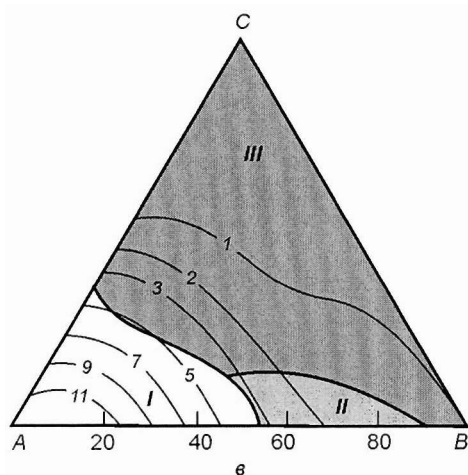
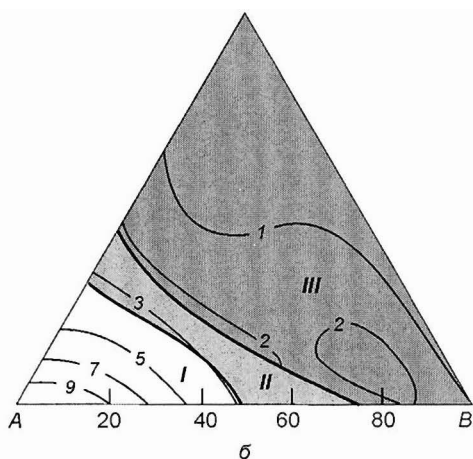
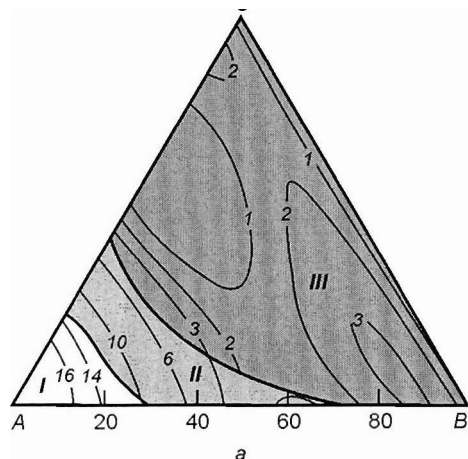
Для исследований использовали монокристаллические образцы CdTe *n*-типа проводимости, выращенные методом Бриджмена и ориентированные в направлении [110], а также твердые растворы  $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$  и  $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ . Площадь пластин составляла приблизительно  $0,5 \text{ см}^2$ , а толщина —  $1,5\text{--}2 \text{ мм}$ . Перед травлением их механически шлифовали на стеклянном полировальнике водными суспензиями абразивных порошков, постепенно уменьшая диаметр зерна абразива от 10 до 1 мкм, далее полировали алмазными пастами на обтянутом тканью полировальном круге. После каждого этапа обработки пластины тщательно отмывали теплой водой с добавлением моющего средства, а затем обезжиривали ацетоном, изопропанолом и этиловым спиртом. Далее образцы приклеивали пиццином на кварцевые подложки нерабочей стороной и помещали в кассету установки для ХДП, позволяющей проводить процесс растворения в режиме вращающегося диска (скорость вращения изменялась в пределах  $22\text{--}122 \text{ мин}^{-1}$ ).

Перед исследованиями с поверхности материалов химическим травлением удаляли нарушенный предыдущими механическими обработками слой толщиной  $60\text{--}100 \text{ мкм}$ . Для приготовления травильных смесей использовали 46%-ную и 30%-ную  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 43%-ную  $\text{HI}$ , 27%-ную винную кислоту ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ ) и водный раствор тиосульфата натрия (все реактивы марки «х.ч.»). В зависимости от значения соотношения  $[\text{HI}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$  в растворе выделяющийся йод может либо растворяться в избытке  $\text{HI}$ , образуя травильные композиции сходные, по составу с растворами  $\text{I}_2$  в  $\text{HI}$ , либо существовать в свободном состоянии с избытком  $\text{H}_2\text{O}_2$ , образуя губчатую массу, которая непригодна для химического травления [5]. Исследуемые растворы готовили непосредственно перед травлением и выдерживали  $60\text{--}90 \text{ мин}$  для установления химического равновесия в травильной смеси.

Скорость растворения образцов определяли по уменьшению толщины образцов с помощью часового индикатора 1МИГП с точностью  $\pm 0,5 \text{ мкм}$ . Одновременно растворяли четыре образца; отклонение в измеряемой толщине не превышало 5 %. Микроструктуру полученных после травления поверхностей исследовали, используя универсальный контрольный микроскоп ZEISS JENATECH INSPECTION с цифровой видеокамерой при увеличении от 25 до 1600. Для изучения микрорельефа и структуры поверхности пластин после травления применяли механический контактный метод определения шероховатости поверхности. Измерения проводили с помощью профилографа ДЕКАТ 3030 AUTO II, который позволяет точно определять вертикальные отклонения от средней линии — микронеровности, находящиеся в пределах высот от  $100 \text{ мкм}$  до  $5 \text{ нм}$ .

На рисунке 1 приведены зависимости скорости растворения CdTe,  $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$  и  $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$  в растворах  $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HI--C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  с использованием 46%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Исследования проводили в установке для химико-динамического полирования (ХДП) при температуре  $297 \text{ К}$  и скорости вращения диска  $82 \text{ мин}^{-1}$ . Для указанных образцов скорости растворения небольшие, причем наибольшие скорости травления характерны для CdTe ( $1\text{--}16 \text{ мкм/мин}$ ). Образцы, в составе которых присутствует марганец, растворяются медленнее, однако с увеличением концентрации Mn в составе твердого раствора наблюдается возрастание скорости растворения образцов. Так, травление  $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$  происходит со скоростью  $1\text{--}9 \text{ мкм/мин}$ , а  $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$  —  $1\text{--}11 \text{ мкм/мин}$ . При увеличении количества  $\text{H}_2\text{O}_2$  и органического компонента в составе травильной смеси происходит уменьшение скоростей травления и ухудшение качества поверхности.

Полирующими свойствами обладают растворы, обогащенные  $\text{HI}$  в интервале объемных долей, %:  $(1\text{--}2) \text{ H}_2\text{O}_2$ ;  $(89\text{--}99) \text{ HI}$ ;  $(0\text{--}10) \text{ C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ . При этом наблюдается увеличение областей травильных смесей с поли-



Поверхности одинаковых скоростей травления (мкм/мин) CdTe (а),  $\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Te}$  (б) и  $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$  (в) ( $T = 297\text{K}$ ,  $\gamma = 82\text{ мин}^{-1}$ ) в растворах системы (46%-ная  $\text{H}_2\text{O}_2$ — $\text{HI}$ —винная кислота) в интервале составов  $A$ — $B$ — $C$  (г) при объемном соотношении  $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HI} : \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  в вершинах  $A$ ,  $B$ ,  $C$  соответственно:  $A - 1 : 99 : 0$ ;  $B - 1 : 59 : 40$ ;  $C - 5 : 95 : 0$ .  $I$  — полирующие,  $II$  — селективные,  $III$  — неполирующие растворы

рующими свойствами при увеличении содержания марганца. Скорость полирования монокристаллов  $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$  составляет 5—11 мкм/мин,  $\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Te}$  — 5—9 мкм/мин, а  $\text{CdTe}$  — 13—16 мкм/мин.

При использовании 30 %-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$  значительно увеличивается диапазон полирующих растворов, причем скорости полирования почти не изменяются. Наблюдается тенденция улучшения качества обрабатываемой поверхности и увеличения концентрационного диапазона травителей с полирующими свойствами при увеличении количества марганца: скорости полирования для  $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$ ,  $\text{Cd}_{0.57}\text{Mn}_{0.43}\text{Te}$  и  $\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Te}$  равны 4—14 мкм/мин, а для  $\text{CdTe}$  — 4—15 мкм/мин в растворах с объемными долями компонентов, %: (2—8)  $\text{H}_2\text{O}_2$  : (53—98)  $\text{HI}$  : (0—45)  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ .

Полученные экспериментальные результаты предоставляли возможность оптимизировать составы полирующих травильных композиций для монокристаллов твердых растворов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  с содержанием марганца  $x < 0,5$ . Оптимизацию составов травителей по скорости травления, шероховатости и загрязнению поверхности компонентами травителя осуществляли с помощью данных, полученных из концентрационных зависимостей скорости растворения, результатов металлографического и

профилографического анализ. Технологические режимы ХДП выбирали по данным исследований зависимости растворения указанных полупроводников от температуры и перемешивания растворов.

Установлено, что процесс ХДП травителями  $\text{H}_2\text{O}_2$ — $\text{HI}$ —винная кислота лучше проводить с использованием 30%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Оптимальными условиями для полирования являются температура 297 К и скорость вращения диска  $82 \text{ мин}^{-1}$ . После химической обработки материалов поверхность следует промыть 0,05 М водным раствором тиосульфата натрия для полного удаления остатков травителя и большим количеством деионизированной воды, после чего высушить их потоком сухого воздуха.

## ВЫВОДЫ

Исследовано химическое травление монокристаллов твердых растворов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  ( $x < 0,5$ ) травильными композициями  $\text{H}_2\text{O}_2$ — $\text{HI}$ —винная кислота. Определены концентрационные зависимости скоростей травления и границы существования полирующих, селективных и неполирующих травителей. Показано, что в случае применения 46%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$  полирующими свойствами для ХДП  $\text{CdTe}$  и твердых растворов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  обладают растворы в интервале объемных долей, %: (1—2)  $\text{H}_2\text{O}_2$  : (89—99)  $\text{HI}$  : (0—10)  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ . При использовании 30 %-ой  $\text{H}_2\text{O}_2$  концентрационный интервал объемных долей полирующих растворов увеличивается и составляет, %: (2—8)  $\text{H}_2\text{O}_2$  : (53—98)  $\text{HI}$  : (0—45)  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ . Показано, что с увеличением содержания марганца в составе твердых растворов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  скорость их травления в смесях  $\text{H}_2\text{O}_2$ — $\text{HI}$ —винная кислота и качество обрабатываемой поверхности повышаются. Оптимизированы составы травителей и технологические режимы ХДП монокристаллов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ .

1. *Томашик В.Н., Томашик З.Ф.* Полирующее травление полупроводниковых соединений типа  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  // Неорган. матер. — 1997. — 33. — № 12. — С. 1451—1455.
2. *Перевоицков В.А.* Процессы химико-динамического полирования поверхности полупроводников // Высокочистые вещества. — 1995. — № 2. — С. 5—29.
3. *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  $\text{HNO}_3$ — $\text{HCl}$ —тартратна кислота // Фізика і хімія твердого тіла. — 2000. — 1, № 2. — С. 267—272.
4. *Гуменюк О.Р., Томашик В.Н., Томашик З.Ф.* Химическое травление  $\text{CdTe}$  и твердых растворов на его основе в растворах системы  $\text{H}_2\text{O}_2$ — $\text{HI}$  // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. — Киев: Наук. думка, 2002. — Вып. 37. — С. 147—149.
5. *Томашик З.Ф., Гуменюк О.Р., Томашик В.Н., Фейчук П.И.* Химическое растворение нелегированного и легированного  $\text{CdTe}$  в иодвыделяющих растворах на основе системы  $\text{H}_2\text{O}_2$ — $\text{HI}$  // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2003. — 5, № 3. — С. 248—252.
6. *Гуменюк О.Р., Томашик З.Ф., Томашик В.Н., Фейчук П.И.* Компенсационный эффект в кинетике химического взаимодействия  $\text{CdTe}$  с растворами системы  $\text{H}_2\text{O}_2$ — $\text{HI}$ —молочная кислота // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2002. — 4, № 3. — С. 242—246.
7. *Томашик З.Ф., Гуменюк О.Р., Томашик В.Н.* Химическое травление теллурида кадмия и твердых растворов на его основе в йодметанольных травильных композициях // Там же. — 4, № 2. — С. 159—161.

Институт физики полупроводников  
им. В.Е. Лашкарева  
НАН Украины  
Проспект Науки, 41  
03028 Киев

\* Житомирский государственный университет  
им. Ивана Франко  
Ул. Большая Бердичевская, 40  
10001 Житомир

Получено 17.03.09