

УДК 546.681'19'86+54.175–323

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АРСЕНИДА И АНТИМОНИДА ИНДИЯ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

© 2000 г. З. Ф. Томашик, С. Г. Даниленко, В. Н. Томашик, Н. В. Кусяк

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины, Киев

Поступила в редакцию 12.03.98 г.

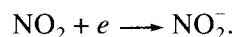
Показано, что растворение антимонида сурьмы в 7.8–15.6 N HNO₃ лимитируется стадией диффузии окислителя к поверхности. При растворении InAs в 15.6 N HNO₃ процесс лимитируется диффузионными стадиями в растворе, а при уменьшении концентрации азотной кислоты определяющей становится диффузия в образующейся на поверхности арсенида индия рыхлой гидроксидной пленке. Различие в характере растворения InAs и InSb в растворах HNO₃ обусловлено образованием гидратированных оксидов As и Sb на поверхности растворяющегося полупроводника, что и объясняет дальнейшее поведение обрабатываемой поверхности.

Несмотря на то, что азотная кислота входит в состав многих полирующих и структурных травителей для арсенида и антимонида индия [1, 2], характер протекающего при этом химического взаимодействия не исследован. Поэтому целью настоящей работы является изучение кинетики и механизма взаимодействия InAs и InSb с водными растворами HNO₃.

Для исследования кинетики растворения InAs и InSb в растворах HNO₃ использовали методику работы [3]. Опыты проводили на монокристаллических нелегированных образцах InAs и InSb *n*-типа. Пластины площадью 0.5 см² вырезали из слитков и после механической полировки приклеивали пичеином на кварцевые подложки. Используемые пластины ориентировали в направлении [111]. Боковые стороны изолировали лаком ХСЛ-1. Подложки с наклеенными образцами вставляли во фторопластовый держатель, устройство которого позволяло проводить измерения в режимах вращающегося диска. Скорость растворения определяли по уменьшению толщины пластины. Одновременно растворяли 3–4 образца, расхождение в измеряемой толщине не превышало 5%. Перед измерениями образцы протравливали в полирующем растворе для снятия нарушенного при резке, шлифовке и химико-механической полировке слоя. Для исследований использовали 70%-ную азотную кислоту. Температурную зависимость процессов растворения изучали при скорости вращения диска 120 мин⁻¹. Зависимость скорости растворения изучаемых полупроводниковых соединений от скорости перемешивания изучали при комнатной температуре.

Восстановление азотной кислоты является автокаталитическим процессом, катализатором которого служит образующаяся при восстановлении HNO₃ азотистая кислота [4]. При растворении

в азотной кислоте германия и кремния [5–7] существует индукционный период, необходимый для накопления в растворе HNO₂. В случае InAs и InSb, как и в случае CdTe [8], индукционный период отсутствует, что объясняется относительной легкостью окисления входящих в их состав ионов As³⁺ и Sb³⁺ азотной кислотой. Высвобождающиеся при этом три электрона, по-видимому, сразу же включаются в катодный процесс образования HNO₂:



На рис. 1 приведены концентрационные зависимости скорости растворения InAs и InSb в растворах HNO₃ при комнатной температуре и скорости вращения диска 120 мин⁻¹. Видно, что в 70%-ной HNO₃ скорость растворения InSb на порядок превышает скорость растворения InAs.

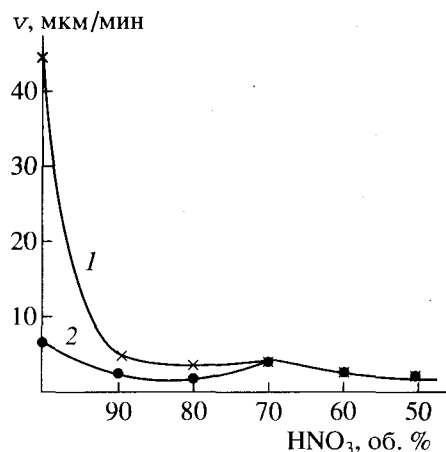


Рис. 1. Концентрационные зависимости скорости растворения InSb (1) и InAs (2) в 70%-ной HNO₃.

Уменьшение концентрации HNO_3 приводит к резкому падению скорости растворения InSb , и при добавлении к 70%-ной HNO_3 более 30 об. % H_2O происходит выравнивание скоростей растворения арсенида и антимонида индия.

Следует отметить, что растворение InAs и InSb в азотной кислоте происходит по-разному. Арсенид индия в процессе растворения покрывается рыхлой губчатой массой, которая легко удаляется механически и затрудняет измерение толщины снятого в результате химического взаимодействия слоя. При растворении InSb в HNO_3 поверхность остается гладкой и ровной. Эти различия в поведении InAs и InSb при их растворении в HNO_3 , по-видимому, объясняются различными свойствами образующихся продуктов взаимодействия. В концентрированной HNO_3 процесс растворения InAs и InSb протекает с образованием гидратированных оксидов As_2O_5 и Sb_2O_5 , а растворение в разбавленной кислоте этих же полупроводниковых веществ приводит к образованию оксидов трехвалентных As и Sb .

Поскольку у оксидов мышьяка преобладают кислотные свойства, а у оксидов сурьмы – основные, то растворение первых в азотной кислоте затруднительно, что и приводит к образованию на поверхности растворяющегося в HNO_3 арсенида индия рыхлой губчатой массы. В случае InSb ионы Sb^{3+} растворяются в азотной кислоте, и при этом обрабатываемая поверхность остается гладкой и ровной.

Процесс образования оксидов мышьяка и сурьмы на поверхности InAs и InSb при их растворении в HNO_3 может протекать также через промежуточное образование арсенатов или стибнатов (арсенитов или стибнитов) индия с последующим их разложением азотной кислотой до соответствующих оксидов.

По современной диффузионно-кинетической теории растворения твердых тел в жидкости, всякая гетерогенная реакция включает несколько стадий. На начальной стадии реагирующие частицы диффундируют к реакционной поверхности, затем происходит собственно гетерогенная химическая реакция взаимодействия компонентов полупроводника с реагентом с последующим отводом продуктов из зоны реакции. Суммарная скорость такого гетерогенного процесса определяется скоростями отдельных стадий реакции, при этом процесс лимитируется наиболее медленной стадией. Когда медленной стадией является подача или отвод реагентов от места реакции, процесс протекает в диффузионной области или по диффузионной кинетике. Если же медленной является стадия химического превращения, то скорость всего процесса определяется кинетикой этой стадии. При сравнимости скоростей переноса реагентов и химической реакции соответствующие

процессы протекают по смешанной кинетике [1].

Для изучения кинетики и механизма растворения полупроводников, разграничения характера протекающих реакций, их стадий и определения лимитирующих процессов обычно используется методика вращающегося диска. При этом основополагающей является зависимость скорости растворения полупроводника от числа оборотов диска. Особенно эффективно построение такой зависимости в координатах $v^{-1}-\gamma^{1/2}$, поскольку $v^{-1} = 1/KC_0 + (a/DC_0)\gamma^{1/2}$ [1, 2], где K – константа скорости химического взаимодействия, C_0 – концентрация активного компонента в объеме раствора, D – коэффициент диффузии активного компонента, a – постоянная. Такие зависимости позволяют исключить при анализе кинетических данных влияние на скорость и характер процесса химического травления некоторых побочных эффектов, которые могут иметь место при растворении полупроводника [1, 2].

Если процесс лимитируется диффузионными стадиями, т.е. переносом реагирующих частиц к поверхности растворяющегося кристалла, или диффузией продуктов реакции в растворе, то первый член вышеприведенного уравнения становится равным нулю и зависимость $v^{-1}-\gamma^{1/2}$ проходит через начало координат. Если же процесс растворения лимитируется кинетическими стадиями, причем сюда относятся и скорость химической реакции между кристаллом и травителем, и миграция реагирующих и прореагировавших веществ по поверхности, и поверхностные реакции, включая адсорбцию и десорбцию, то уже второй член уравнения равен нулю, и указанная зависимость описывается линией, параллельной оси абсцисс [9]. При смешанном механизме оба члена уравнения не равняются нулю, и соответствующая зависимость отсекает отрезок на оси ординат, по величине которого, при наличии соответствующих данных, можно получать ценную информацию о природе протекающего взаимодействия.

На рис. 2 показана зависимость скорости растворения InAs и InSb в растворах HNO_3 различной концентрации от скорости перемешивания в координатах $v^{-1} - \gamma^{1/2}$.

Видно, что процесс растворения InSb в растворах HNO_3 различной концентрации лимитируется диффузионными стадиями, поскольку все прямые проходят через начало координат, причем с уменьшением концентрации HNO_3 увеличивается угол наклона.

Процесс растворения InAs в азотной кислоте протекает иначе. В 70%-ной HNO_3 , как и в случае InSb , растворение InAs лимитируется диффузионными стадиями, поскольку соответствующая зависимость $v^{-1} - \gamma^{1/2}$ тоже экстраполируется в на-

чало координат. При разбавлении HNO_3 кинетика процесса растворения сначала становится смешанной ($\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 4 : 1$), а затем процесс растворения, согласно теоретическим представлениям [1, 2], лимитируется кинетической стадией ($\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 3 : 2$), поскольку прямая становится параллельной оси абсцисс.

Однако в данном случае возможен другой механизм. Поскольку при растворении InAs в HNO_3 поверхность покрывается рыхлой пленкой, то процесс растворения арсенида индия может лимитироваться диффузионными процессами в образующейся на его поверхности гидроксидной пленке. Эта пленка вращается вместе с растворяющимся образцом, поэтому вращение не может ускорить в ней диффузию. Энергия активации диффузии в гидроксидной пленке существенно выше, чем диффузии в растворах. Так, изучение температурной зависимости (рис. 3, прямая 1) свидетельствует о том, что процесс растворения InAs в 70%-ной HNO_3 действительно лимитируется диффузионными стадиями в растворе, поскольку кажущаяся энергия активации процесса (E_a) составляет 8.5 кДж/моль (E_a диффузионных процессов не превышает 25–30 кДж/моль). Разбавление азотной кислоты переводит процесс растворения в квазикинетическую область, и процесс растворения может лимитироваться диффузионными процессами в образующейся на его поверхности рыхлой гидроксидной пленке, при этом E_a достигает 60 кДж/моль (рис. 3, прямая 2).

Кажущаяся энергия активации процесса растворения InSb в азотной кислоте составляет 6–11 кДж/моль, и в пределах изученных концентраций HNO_3 растворение антимонида индия лимитируется диффузионными стадиями в растворе. Это подтверждает результаты [1], где отмечается, что в растворах 7–12 N HNO_3 скорость растворения InSb лимитируется диффузией азотной кислоты к поверхности антимонида индия. Можно предположить, что аналогично лимитируется и скорость растворения InAs в концентрированной HNO_3 , что подтверждается проведенными нами экспериментами. При разбавлении HNO_3 скорость растворения InAs начинает лимитироваться диффузионными процессами в поверхностной пленке, что наблюдается при использовании 9.4 N HNO_3 (рис. 3, прямая 2). В случае InSb скорость растворения начинает лимитироваться стадией окисления поверхности или диффузионными процессами в поверхностной пленке только в сильно разбавленных растворах (1–2.5 N) [1], которые нами не исследовались в связи с незначительной скоростью растворения антимонида индия в таких растворах.

Таким образом, процесс растворения InSb в 7.8–15.6 N HNO_3 лимитируется стадией диффузии окислителя к поверхности. В случае растворения

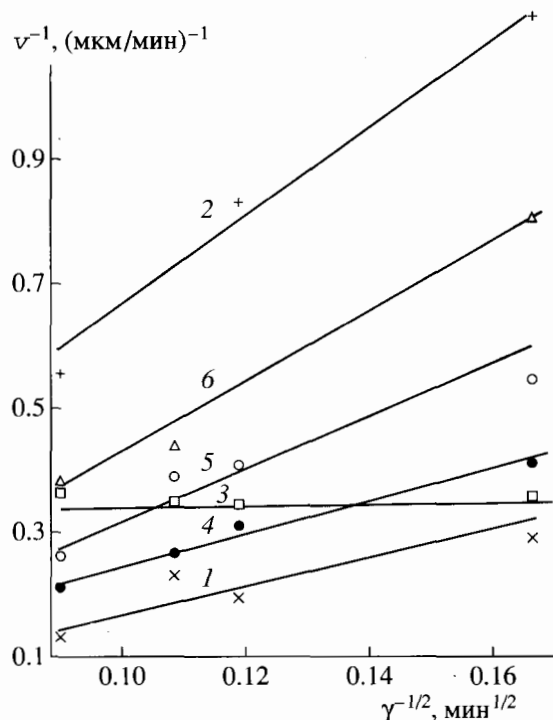


Рис. 2. Зависимости скорости растворения InAs (1–3) и InSb (4–6) от скорости перемешивания в растворах HNO_3 , содержащих 100 (1, 4), 80 (2, 5) и 60 об. % HNO_3 (3, 6).

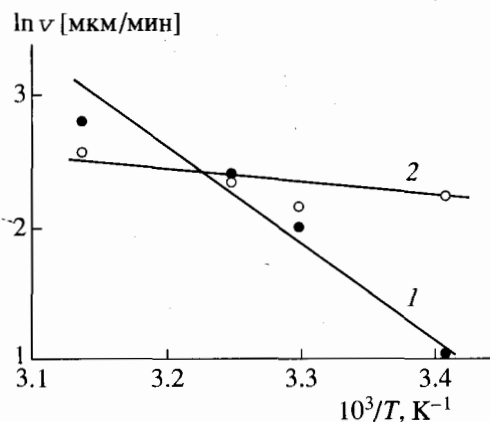


Рис. 3. Температурные зависимости скорости растворения InAs в растворах HNO_3 , содержащих 100 (2) и 60 об. % концентрированной HNO_3 (1).

InAs в 15.6 N HNO_3 процесс лимитируется диффузионными стадиями в растворе, однако разбавление азотной кислоты постепенно переводит процесс растворения в квазикинетическую область, т.е. в область лимитирования растворения диффузионными процессами в образующейся на его поверхности гидроксидной пленке. Различный характер растворения InAs и InSb в растворах HNO_3 может быть обусловлен образованием гид-

ратированных оксидов As и Sb на поверхности растворяющегося полупроводника, что и объясняет дальнейшее поведение обрабатываемой поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что растворение InSb в 7.8–15.6 N HNO₃ лимитируется стадией диффузии окислителя к поверхности. Растворение InAs в 15.6 N HNO₃ тоже лимитируется диффузионными стадиями в растворе, однако при постепенном уменьшении концентрации азотной кислоты определяющей становится квазикинетическая стадия, т.е. диффузионная стадия в образующейся на поверхности арсенида индия рыхлой гидроксидной пленке. Различие в характере растворения InAs и InSb в растворах HNO₃ может быть объяснено образованием гидратированных оксидов мышьяка и сурьмы на поверхности растворяющихся полупроводников. Образующиеся оксиды и обуславливают дальнейшее поведение обрабатываемой поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Луфт Б.Д., Перевоицков В.А., Возмилова Л.Н. и др. Физико-химические методы обработки по-

верхности полупроводников. М.: Радио и связь, 1982. 136 с.

2. Перевоицков В.А. Процессы химико-динамического полирования поверхности полупроводников // Высокочистые вещества. 1995. № 2. С. 5–29.
3. Орлова Г.М., Ермолаева Т.П. Кинетические закономерности травления соединений типа A^{III}B^{VI} // Журн. прикл. химии. 1981. Т. 54. № 9. С. 1960–1963.
4. Tuck B. Review. The Chemical Etching of Semiconductors // J. Mater. Sci. 1975. V. 10. № 2. P. 321–329.
5. Возмилова Л.Н., Ступина Н.М. Травление арсенида индия в смесях азотной кислоты с другими неорганическими кислотами // Арсенид галлия. Вып. 3. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1970. С. 210–215.
6. Мюллер Ю.Р., Орлова Г.М., Цуй Цзинь-хуа. Кинетика растворения антимолида индия в азотной кислоте // Журн. общей химии. 1961. Т. 31. № 8. С. 2457–2461.
7. Мюллер Р.Л., Маркова Т.П., Репинский С.М. Кинетика растворения германия в азотной кислоте // Вестн. ЛГУ. Физика и химия. 1959. № 16. С. 106–118.
8. Сава А.А., Томашик В.Н., Мизецкая И.Б. Взаимодействие CdTe с водными растворами азотной кислоты // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23. № 10. С. 1639–1642.
9. Сангвал К. Травление кристаллов: Теория, эксперимент, применение. М.: Мир, 1990. 492 с.