

ВПЛИВ ПРИРОДИ ОРГАНІЧНОГО КОМПОНЕНТА НА ХІМІЧНЕ РОЗЧИНЕННЯ МОНОКРИСТАЛІВ CdTe та $Zn_xCd_{1-x}Te$ у водних розчинах $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – розчинник

Чайка М.В.¹, Томашик З.Ф.², Томашик В.М.², Панасюк Д.Ю.¹

¹Житомирський державний університет імені Івана Франка, laridae92@gmail.com

²Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

При створенні робочих елементів приладів особливо важливим є етап хімічної обробки монокристалів, головною метою якого є видалення порушеного шару, що утворюється в результаті попередніх механічних обробок, а також одержання полірованої, структурно досконалої та бездефектної поверхні. Для успішного вирішення цих проблем застосовуються різні методи хімічного травлення, одним із найбільш перспективних є хіміко-динамічне полірування (ХДП). Для напівпровідників типу $A^{IV}B^{VI}$ найчастіше використовують бромвмісні суміші, серед яких найпоширеніші розчини Br_2 в CH_3OH або в HBr . Проте велика швидкість зняття матеріалу і значна токсичність їх компонентів спонукає вести пошук нових, менш токсичних травників з низькими швидкостями розчинення напівпровідників.

Метою роботи є підбір органічного компонента для розробки повільних поліруючих травників $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – розчинник, вивчення впливу природи органічного розчинника на основні параметри хімічного травлення CdTe і твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ та оптимізація процесу ХДП вказаних матеріалів.

Для експериментів використовували нелеговані монокристали, вирощені методом Бріджмена CdTe і $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ та $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, отримані з газової фази. Зразки площею $0,5 \text{ cm}^2$ та товщиною 1,5-2 мм вирізали з монокристалічних злитків. Перед проведенням ХДП з поверхні пластин, попередньо прошліфованих і механічно відполірованих, видаляли порушений шар товщиною 80-100 мкм травником складу (10-15) % I_2 в CH_3OH . Мікроструктуру поверхні зразків на всіх етапах хімічної обробки досліджували в білому світлі за допомогою металографічного мікроскопу МИМ-7 з цифровою відеокамерою eTREK DCM800 (8Мріх).

Вивчення закономірностей розчинення CdTe та $Zn_xCd_{1-x}Te$ в травильних композиціях $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – розчинник проводили на установці для ХДП у відтворюваних гідродинамічних умовах з використанням методики диску, що обертається [1]. Перед

травленням всі розчини витримували протягом двох годин для встановлення рівноваги хімічної реакції: $K_2Cr_2O_7 + 14HBr = 2CrBr_3 + 3Br_2 + 2KBr + 7H_2O$. Бром, що виділяється, розчиняється в надлишку HBr та утворює травильні композиції, подібні за складом та властивостями до розчинів $Br_2 - HBr$. Хімічну взаємодію $CdTe$ та $Zn_xCd_{1-x}Te$ з травниками досліджували в концентраційному інтервалі (5-60 об. %) $K_2Cr_2O_7$ в HBr . Вибір такого інтервалу розчинів теоретично обґрунтований даними розрахунків вмісту Br_2 в HBr згідно наведеної реакції. Виявлено, що в суміші складу (об. %): $59 K_2Cr_2O_7 + 41 HBr$ вихідні розчини реагують повністю і виділення Br_2 припиняється (рис. 1).

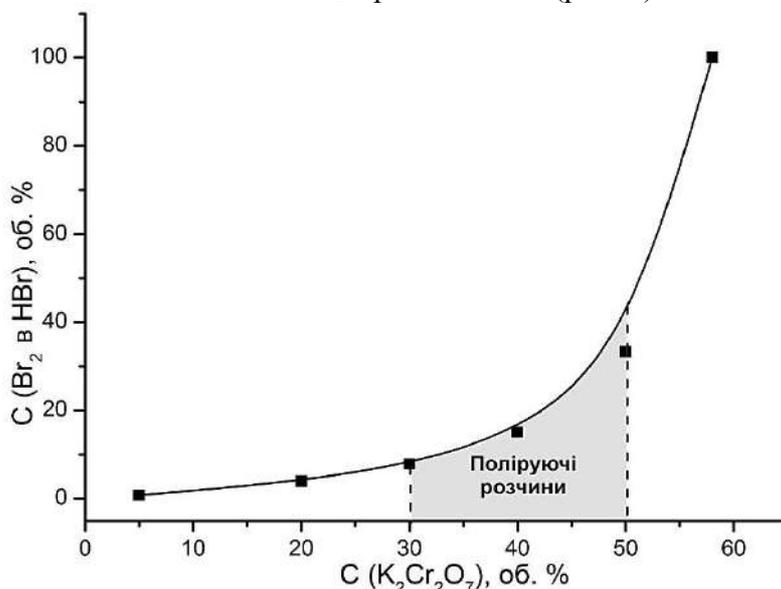


Рис. 1. Концентраційна залежність вмісту Br_2 в HBr (об. %) у водних розчинах системи $K_2Cr_2O_7 - HBr$ ($T = 295 K$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$).

Встановлено, що в інтервалі концентрацій 30-50 об. % $K_2Cr_2O_7$ в HBr формуються поліруючі розчини, що відповідають 7,8-33 об. % Br_2 в HBr (рис. 2), а поверхня всіх протравлених ними монокристалів є полірованою з дзеркальним блиском. Такі композиції з невеликими (5-8 мкм/хв) швидкостями травлення є найбільш перспективними для формування на їх основі повільних травників для ХДП досліджуваних напівпровідників.

Для покращення якості травильних композицій $K_2Cr_2O_7 - HBr$ нами додатково використано такі органічні кислоти як тартратна ($C_4H_6O_6$), лактатна ($C_3H_6O_3$), оксалатна ($C_2H_2O_4$), ацетатна (CH_3COOH) та розчин спирту – етиленгліколю ($C_2H_6O_2$). Дані органічні компоненти та модифікатори в'язкості здатні розширювати області стабільних складів травників та сприяти кращому розчиненню продуктів взаємодії монокристалів з травильними сумішами.

Для з'ясування впливу природи органічного розчинника у складі травників $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – розчинник на швидкість і характер розчинення монокристалів $CdTe$ та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ простежили закономірності зміни швидкості травлення досліджуваних кристалів і стан їх поверхні після ХДП (таблиця). Встановлено, що при використанні даних органічних розчинників швидкість хімічного розчинення монокристалів зменшується в ряду: **оксалатна → ацетатна → тартратна → лактатна → етиленгліколь (ЕГ)**.

Таку залежність можна пояснити зменшенням константи іонізації в цьому ряду, а також різним співвідношенням $COOH-$ та $OH-$ груп у молекулах органічних кислот: чим більше карбоксильних груп, тим більша кислотність травника і вища швидкість ХДП. Експериментально встановлено, що на швидкість розчинення впливає і в'язкість органічних речовин: так, у разі використання етиленгліколю, тартратної та лактатної кислот, у яких в'язкість більша, швидкість ХДП монокристалів менша при однаковому об'ємному співвідношенні компонентів в травильних розчинах.

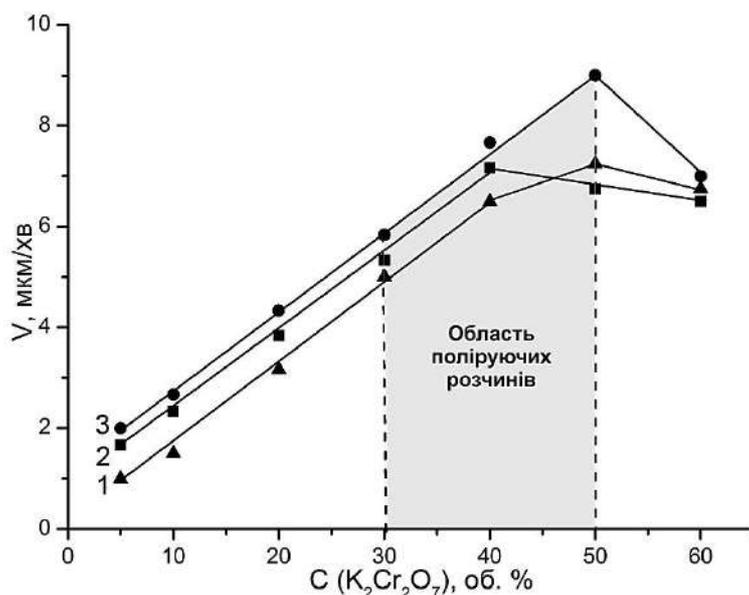


Рис. 2. Концентраційні залежності швидкості травлення (мкм/хв) CdTe (1) Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te (2), Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te (3) у водних розчинах K₂Cr₂O₇ – HBr (T = 295 K, γ = 82 хв⁻¹).

Залежність швидкості хімічного розчинення CdTe та Zn_xCd_{1-x}Te від природи органічного розчинника в травниках K₂Cr₂O₇ – HBr – розчинник

№ п/п	Склад травників (об.%)	Швидкість травлення, мкм/хв			Стан поверхні після ХДП
		CdTe	Zn _{0,04} Cd _{0,96} Te	Zn _{0,1} Cd _{0,9} Te	
1	40 K ₂ Cr ₂ O ₇ +60 HBr	6,5	7,2	7,7	Блиск
2	20 K ₂ Cr ₂ O ₇ +80 HBr	3,2	3,8	4,3	Полірована
3	20 K ₂ Cr ₂ O ₇ +20 HBr+60 C ₂ H ₂ O ₄	2,5	2,6	2,9	Блиск, ямки травлення
4	20 K ₂ Cr ₂ O ₇ +20 HBr+60 CH ₃ COOH	2	1,9	1,4	Дзеркальний блиск
5	20 K ₂ Cr ₂ O ₇ +20 HBr+60 C ₄ H ₆ O ₆	0,8	0,6	0,8	Полірована
6	20 K ₂ Cr ₂ O ₇ +20 HBr+60 C ₃ H ₆ O ₃	0,6	0,8	1	Полірована, місцями матові ділянки
7	20 K ₂ Cr ₂ O ₇ +20 HBr+60 C ₂ H ₆ O ₂	0,4	0,5	0,7	Неполірована, біла плівка
8	20 K ₂ Cr ₂ O ₇ +50 HBr+30 C ₂ H ₆ O ₂	1,8	1,8	2,7	Блиск
9	35 K ₂ Cr ₂ O ₇ +50 HBr+15 C ₂ H ₆ O ₂	4,2	4,4	4,7	Дзеркальний блиск

Склади вихідних розчинів (мас.%): K₂Cr₂O₇– 10,9 % водний розчин; HBr– 40%; **органічні кислоти:** тартратна (C₄H₆O₆) – 27%; лактатна (C₃H₆O₃) – 80%; ацетатна (CH₃COOH) – 100% (льодяна); оксалатна (C₂H₂O₄) – 9% та ЕГ – етиленгліколь (C₂H₆O₂).

Сповільнення швидкості розчинення позначається і на стані полірованої поверхні: при високому вмісті ЕГ (понад 50 об.%) на поверхні зразків утворюється біла плівка, проте із зменшенням вмісту ЕГ в травильній суміші – збільшується швидкість травлення і

покращується якість поверхні монокристалів після ХДП. Простежується також закономірність зміни швидкості хімічного розчинення монокристалів CdTe та $Zn_xCd_{1-x}Te$ від складу твердих розчинів: у всіх травниках швидкість ХДП збільшується, а якість полірованої поверхні покращується із підвищенням вмісту цинку в твердому розчині (за виключенням травників $K_2Cr_2O_7 - HBr - CH_3COOH$). З'ясовано, що високими поліруючими властивостями володіють розчини з тартратною і ацетатною кислотами та EG, а селективну дію виявляють травники розведені оксалатною кислотою.

Після процесу травлення зразки необхідно промивати спочатку 0,1 М водним розчином $Na_2S_2O_3$, щоб видалити з поверхні не прореаговані залишки травника, а потім великою кількістю дистильованої води та висушувати потоком повітря: $Na_2S_2O_3 + Br_2 + H_2O = 2NaBr + H_2SO_4 + S$.

Витримка поліруючих розчинів навіть протягом досить тривалого часу після приготування (до 180 год) не впливає на їх полірувальні властивості. Після фінішного ХДП поліровані пластини можна зберігати у ізопропанолі упродовж декількох тижнів.

Результати металографічного та профілометричного аналізів поверхні зразків після травлення показали перспективність розроблених травильних композицій для ХДП монокристалів CdTe та $Zn_xCd_{1-x}Te$ (шорсткість полірованої поверхні становить $R_z \leq 0,05$ мкм).

Розроблені нові повільні поліруючі травники представляють особливий інтерес, оскільки не містять надзвичайно токсичного і нестійкого броду, а є бромвиділяючими. Введення різної кількості третього компонента до їх складу дозволяє частково регулювати процес взаємодії $K_2Cr_2O_7$ і HBr, сприяє розчиненню токсичного Br_2 , що виділяється, переводячи в розчинну форму продукти взаємодії. Такі травники діють більш м'яко, однорідно і рівномірно як під час зняття порушеного шару, так і під час фінішного ХДП. Оптимізовані склади травильних композицій характеризуються низькими швидкостями травлення (0,4-4,3 мкм/хв) і можуть бути використані для контрольного зменшення товщини пластин до заданих розмірів, хімічної обробки тонких плівок та фінішного полірування поверхні CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$.

1. *Томашик З.Ф.* Травление монокристаллов CdTe, CdTe(Ge), CdTe(Sn), CdTe(Pb) водными растворами $(NH_4)_2Cr_2O_7 + HBr +$ лимонная кислота / З.Ф. Томашик, П.С. Чухненко, В.Г. Иваницкая, В.Н. Томашик., Г.М. Окрепка, И.Б. Стратийчук // Неорган. материалы. – 2012. – Т.48, №2. – С. 157-161.