

ЗАКОНОМІРНОСТІ ХІМІКО-ДИНАМІЧНОГО ПОЛІРУВАННЯ CdTe ТА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ Zn_xCd_{1-x}Te БРОМВИДІЛЯЮЧИМИ ТРАВІЛЬНИМИ КОМПОЗИЦІЯМИ K₂Cr₂O₇ – HBr – ЕТИЛЕНГЛІКОЛЬ

Панасюк Д.Ю.¹, Войналович М.М.¹, Чмут Є.І.¹, Чайка М.В.^{1,2}, Томашик З.Ф.², Томашик В.М.²

¹ Житомирський державний університет імені Івана Франка, dima.panasuk261195@gmail.com

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

Метою роботи є дослідження закономірностей хіміко-динамічного полірування (ХДП) поверхні монокристалів CdTe та твердих розчинів Zn_xCd_{1-x}Te травільними композиціями K₂Cr₂O₇ – HBr – етиленгліколь (ЕГ), визначення концентраційних меж травільних композицій за характером їх дії на поверхню напівпровідників, встановлення лімітуючих стадій процесу хімічного розчинення, оптимізація складів повільних поліруючих травників та режимів проведення процесу ХДП досліджуваних монокристалів.

Для досліджень використовували монокристалічні пластини CdTe та Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te, які були вирощені методом Бріджмена та Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te отриманих з газової фази. Монокристали площею 0,5 см² та товщиною 1,5-2 мм були вирізані струнною різкою з алмазним напиленням. Порушений шар, що утворився під час різки, частково видаляли механічним шліфуванням із застосуванням абразивних порошоків марок М10, М5 та М1 у вигляді водних суспензій. Для видалення приповерхневих структурно-дефектних шарів, що утворюються при різці та шліфуванні, проводили механічне полірування зразків алмазними пастами із поступовим зменшенням розміру зерна абразиву. Після кожного етапу механічної обробки для видалення з поверхні залишків абразивних порошоків, частинок матеріалу та інших забруднень проводили міжопераційну очистку за розробленою технологічною схемою:

промивка (H₂O дист. + ПАР) → промивка (H₂O дист.) → знежирювання (ацетон, C₂H₅OH) → висушування (потік сухого повітря).

Перед проведенням ХДП з поверхні зразків, попередньо прошліфованих і механічно відполірованих, видаляли порушений шар товщиною 80-100 мкм універсальним травником на основі HNO₃ – HBr – C₄H₆O₆ (при V_{пол.} = 35 мкм/хв) і ретельно промивали 0,25 М розчином Na₂S₂O₃ та великою кількістю дистильованої води. Травільні суміші готували перед початком вимірювань з 40 % HBr (ос.ч), 10,9 %-го водного розчину K₂Cr₂O₇ і ЕГ (х.ч) та витримували 2 години для встановлення рівноваги хімічної реакції :



ЕГ використовується як комплексоутворювач для покращення розчинення продуктів реакцій, а також для зменшення швидкості травлення, що зумовлено його високою в'язкістю та малою константою іонізації.

Для отримання полірованої поверхні CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ із необхідною мікроструктурою та шорсткістю проводили фінішне ХДП розробленими травниками на основі розчинів $K_2Cr_2O_7 - HBr - EG$ у відтворюваних гідродинамічних умовах із використанням методики диску, що обертається ($T = 295\text{ K}$ та швидкість обертання диску $\gamma = 82\text{ хв}^{-1}$). Одночасно травили 4 зразки, а процес ХДП проводили протягом 5 хв, тому похибка при визначенні швидкості травлення становила 0,1-0,3 мкм/хв. Швидкість ХДП визначали за зменшенням товщини кристалу до і після процесу ХДП за допомогою годинникового індикатора 1-МИГП з точністю $\pm 0,5\text{ мкм}$.

Вибір складів поліруючих травників проводили в концентраційному інтервалі, обмеженому трикутником ABC, у вершинах якого об'ємний вміст $K_2Cr_2O_7 - HBr - EG$ складає відповідно: А – 20:80:0; В – 20:20:60; С – 50:50:0. На рис. 1 показані концентраційні залежності швидкості розчинення CdTe, $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ та $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ в розчинах системи $K_2Cr_2O_7 - HBr - EG$. Діаграми «склад розчину – швидкість розчинення» побудовано з використанням методу математичного планування експерименту на симплексі, при цьому виявлено області з поліруючими (область I) та неполіруючими (область II) розчинами по відношенню до досліджуваних монокристалів.

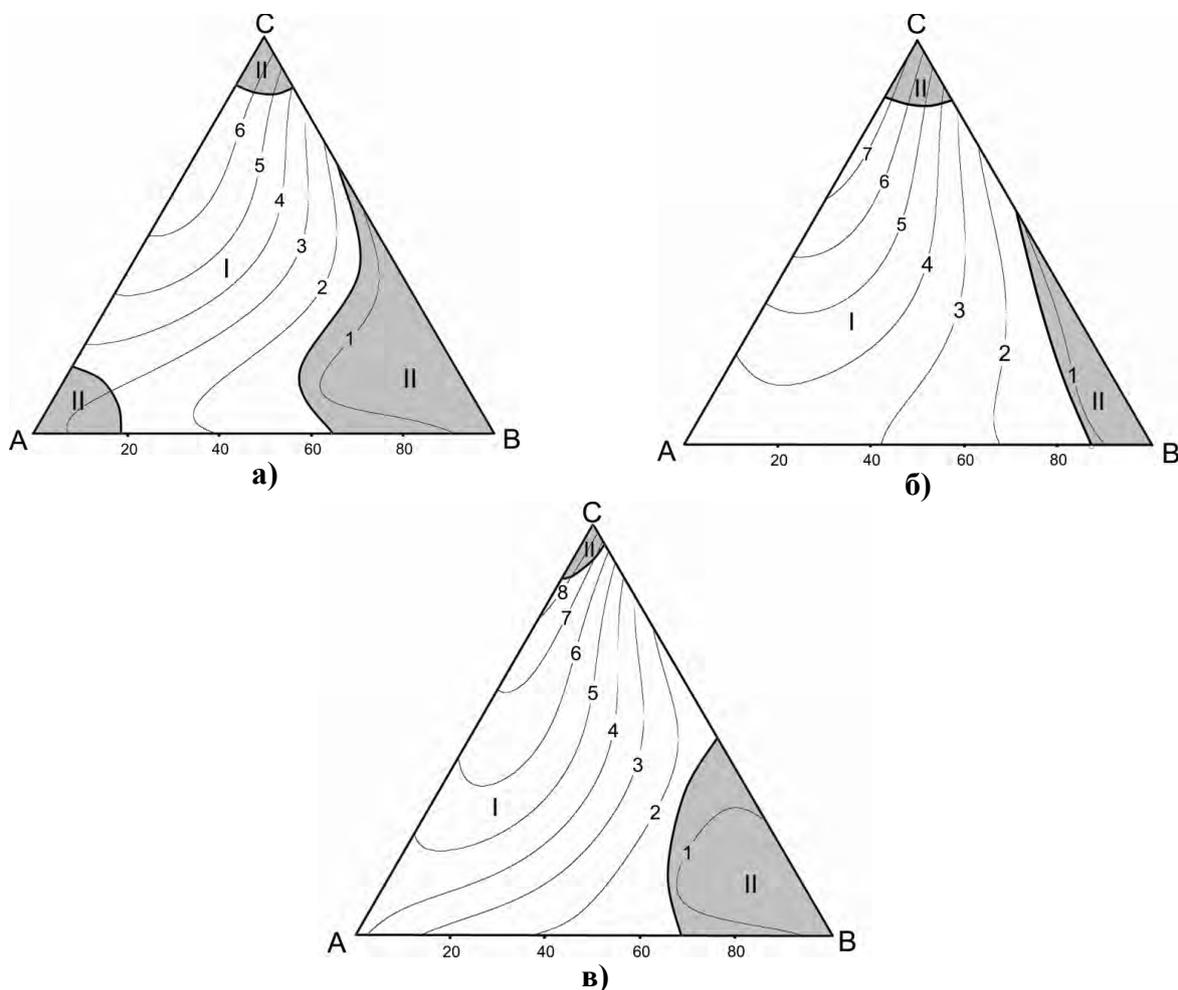


Рис. 3. Концентраційні залежності ($T = 294\text{ K}$, $\gamma = 82\text{ хв}^{-1}$) швидкості розчинення (мкм/хв) CdTe (а) і твердих розчинів $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ (б) та $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ (в) при об'ємному співвідношенні компонентів $K_2Cr_2O_7 - HBr - \text{етиленгліколь}$ у вершинах А, В, С відповідно: А – 20:80:0; В – 20:20:60; С – 50:50:0 (область I – поліруючі і II – неполіруючі травники).

З рис. 1 видно, що швидкості розчинення досліджуваних монокристалів невеликі і складають 0,4-9,0 мкм/хв. Встановлено, що швидкість ХДП CdTe менша, ніж твердих розчинів на його основі та становить 0,4-7,3 мкм/хв. Із підвищенням вмісту Zn у складі твердого розчину швидкість ХДП зростає, а якість полірування поверхні покращується. Встановлено, що області поліруючих травників займають більшу частину досліджуваного інтервалу, а швидкості полірування при цьому знаходяться в інтервалі: 1,8-6,7 мкм/хв для CdTe; 1,7-7,5 мкм/хв для $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ та 1,8-7,9 мкм/хв для $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$. Як видно з рисунка, максимальні швидкості розчинення (7-8 мкм/хв) досліджуваних напівпровідників спостерігаються у розчинах, збагачених на $K_2Cr_2O_7$ (біля кута С). Збільшення вмісту ЕГ у складі травильної композиції (поблизу кута В – травники з максимальним вмістом органічного компонента) призводить до зменшення швидкості розчинення – до 0,5-1 мкм/хв.

Для вивчення особливостей процесів, які протікають при розчиненні CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ в бромвіділяючих травниках на основі системи $K_2Cr_2O_7 - HBr - EG$, було проведено кінетичні дослідження і побудовано залежності швидкості розчинення (V) від швидкості обертання диску (γ) та від температури (T) в поліруючому розчині складу (об. %): (35 $K_2Cr_2O_7$ + 50 HBr + 15 EG). Із залежностей $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$ випливає, що процеси розчинення CdTe та $Zn_xCd_{1-x}Te$ протікають за дифузійним механізмом, оскільки відповідні прямі можна екстраполювати в початок координат. Графічні залежності $\ln v \sim 1/T$ дали можливість визначити значення уявної енергії активації (E_a) і передекспоненційного множника ($\ln CE$). Встановлено, що для всіх матеріалів при хімічному розчиненні в травильних композиціях $K_2Cr_2O_7 - HBr - EG$ значення E_a знаходяться в межах 26 кДж/моль, що теж свідчить про лімітування процесу розчинення дифузійними стадіями.

На основі експериментальних даних встановлено, що для формування високоякісної полірованої поверхні CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$, ХДП необхідно проводити в травильних розчинах складу (в об. %): (25-45) $K_2Cr_2O_7$:(55-75) HBr :(0-30) EG в інтервалі температур 293-295 К при швидкості обертання диску $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$. Після закінчення травлення зразки необхідно промивати спочатку 0,1 М водним розчином $Na_2S_2O_3$, щоб видалити з поверхні непрореаговані залишки травника (реакція 2), а потім великою кількістю дистильованої води.



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 ДМФА 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). Оптимізовані склади поліруючих травників характеризуються низькими швидкостями травлення (1,7-8 мкм/хв) і можуть бути використані для контрольованого зменшення товщини пластин напівпровідників до заданих розмірів, хімічної обробки тонких плівок та фінішного полірування поверхні. Розроблені бромвіділяючі травильні композиції мають ряд переваг в порівнянні з традиційними бромвмісними травниками, оскільки їх використання дозволяє:

- уникати необхідності використання токсичного вільного Br_2 ;
- травильні композиції можна готувати навіть при кімнатній температурі;
- регулювати швидкості хімічного розчинення введенням до складу травників різної кількості органічних кислот і в'язких розчинників;

отримувати високу якість полірування та можливість видалення тонких шарів з поверхні монокристалів CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$.