

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 621.794.4:546.48/711'24

ХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ РАСТВОРАМИ ИОДА В МЕТАНОЛЕ

© 2009 г. З. Ф. Томашик*, Р. А. Денисюк**, В. Н. Томашик*,
А. С. Чернюк**, И. М. Раренко***

*Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины, Киев

**Житомирский государственный университет им. Ивана Франко, Украина

***Черновицкий национальный университет им. Юрия Федьковича, Украина

Поступила в редакцию 18.01.2008 г.

Исследованы процессы химического травления монокристаллов твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($0.04 < x < 0.5$) в травильных смесях $\text{I}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$. Построены концентрационные и кинетические зависимости скоростей травления образцов и показано, что с увеличением содержания марганца в составе твердых растворов возрастают скорости их травления иод-метанольными травителями. Оптимизированы составы травителей и режимы химико-динамического полирования поверхности монокристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

Полупроводниковые материалы типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$, в частности теллурид кадмия и твердые растворы на его основе, широко используются для изготовления фотоприемников, детекторов ионизирующего излучения, приборов ночного видения и некоторых других приборов. Для формирования полированной поверхности полупроводников методами химического травления особо ценными являются травильные смеси с небольшими скоростями травления, после обработки которыми получается бездефектная полированная поверхность высокого качества.

На практике для химической обработки поверхности монокристаллов твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ обычно используют растворы $\text{Br}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$, которые были разработаны ранее для CdTe [1, 2]. Однако после травления в таких смесях поверхность кристаллов окисляется, на ней могут образовываться нерастворимые трудноудаляемые продукты взаимодействия, вследствие чего качество полирования остается невысоким. Кроме того, такие травители характеризуются довольно большой скоростью травления и высокой токсичностью. Подбор эффективных травильных композиций с широким спектром скоростей растворения для химического полирования монокристаллов твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, установление закономерностей процесса растворения этих материалов, а также разработка технологических режимов проведения этой операции являются актуальной и достаточно сложной научно-технической проблемой [3].

При выборе травителей для химической обработки поверхности $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ нами учитывался тот факт, что растворы элементарного иода в органических растворителях обладают хорошими полирующими свойствами по отношению к полупровод-

никам на основе теллурида кадмия, а также небольшими (порядка нескольких микрон в минуту) скоростями травления [4, 5]. Так, в работе [4] изучены кинетика и механизм химического взаимодействия монокристаллов CdTe , ориентированных по направлениям [111]А, [111]В, [110] и [100], с иод-метанольными травильными смесями. Построены концентрационные зависимости скоростей растворения и показано, что имеет место влияние кристаллографической ориентации полупроводника на характер его растворения в таких растворах. Установлен следующий порядок возрастания скоростей травления образцов с различной ориентацией: $\text{CdTe}[110] \rightarrow \text{CdTe}[111]\text{A} \rightarrow \text{CdTe}[111]\text{B} \rightarrow \text{CdTe}[100]$, причем выявлено, что при увеличении концентрации иода в метаноле разница в скоростях растворения разных граней становится менее заметной. При этом полирующие растворы формируются в узком интервале концентраций (8–14 мас. % I_2 в CH_3OH). В [5] исследованы процессы химического травления монокристаллов CdTe и твердых растворов $\text{Cd}_{0.98}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Te}$ и $\text{Cd}_{0.22}\text{Hg}_{0.78}\text{Te}$ травильными смесями на основе I_2 в метаноле. Изучены зависимости скоростей их растворения от концентрации иода в смеси, температуры и перемешивания травителей. Показано также, что скорость растворения монокристаллов твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ зависит от содержания в них цинка. Установлено, что для химико-динамического полирования (ХДП) указанных полупроводников целесообразно использовать 10–15%-ные растворы I_2 в CH_3OH , причем скорость полирования указанных материалов составляет 2–5 мкм/мин.

В литературе не обнаружено сведений о применении растворов I_2 в CH_3OH для химической обработки поверхности монокристаллов твердых рас-

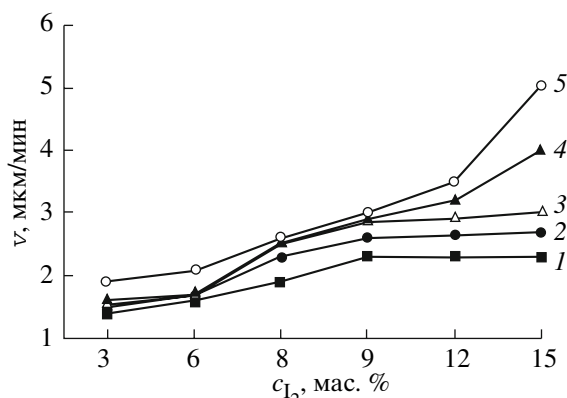


Рис. 1. Концентрационные зависимости скорости травления (мкм/мин) CdTe (1), $Cd_{0.96}Mn_{0.04}Te$ (2), $Cd_{0.8}Mn_{0.2}Te$ (3), $Cd_{0.7}Mn_{0.3}Te$ (4) и $Cd_{0.5}Mn_{0.5}Te$ (5) в растворах I_2 в CH_3OH ($T = 293$ К, $\gamma = 82$ мин $^{-1}$).

творов $Cd_{1-x}Mn_xTe$, хотя проведенные нами предварительные эксперименты показали, что такие смеси перспективны для ХДП этих полупроводниковых материалов. Кроме того, исследование влияния марганца в составе твердых растворов на их химическое поведение в таких растворах по сравнению с твердыми растворами $Cd_{1-x}Zn_xTe$ и $Hg_{1-x}Cd_xTe$ представляет интерес как с научной точки зрения, так и с практической, поскольку позволяет научно обоснованно и комплексно подойти к проблеме разработки оптимальных составов травителей и их применения для полупроводниковых материалов $Cd_{1-x}Mn_xTe$.

Цель настоящей работы – исследование характера химического взаимодействия монокристаллов твердых растворов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ с травильными композициями $I_2 + CH_3OH$, определение концентрационной зависимости состав травителя–скорость травления, разграничение растворов по характеру их действия на поверхность $Cd_{1-x}Mn_xTe$, определение лимитирующих стадий процесса растворения, а также оптимизация составов полирующих травильных смесей и режимов обработки указанных материалов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследований использовали выращенные методом Бриджмена монокристаллические образцы твердых растворов $Cd_{0.96}Mn_{0.04}Te$, $Cd_{0.8}Mn_{0.2}Te$, $Cd_{0.7}Mn_{0.3}Te$ и $Cd_{0.5}Mn_{0.5}Te$, а также, для сравнения, CdTe *n*-типа проводимости, ориентированные в направлении [110]. Площадь пластин составляла ~ 0.5 см 2 , а толщина – порядка 1.5–2 мм. Перед травлением их механически шлифовали на стеклянном полировальнике водными суспензиями абразивных порошков, постепенно уменьшая диаметр зерна абразива от 10 до 1 мкм, затем полировали алмазными пастами на обтянутом тканью полировальном круге. После каждого этапа обработки пластины тща-

тельно отмывали теплой водой с добавлением моющего средства, а затем обезжиривали ацетоном, изопропанолом и этиловым спиртом. Далее образцы приклеивали пиццеином на кварцевые подложки не рабочей стороной и помещали в держатель установки для ХДП, позволяющей проводить процесс растворения в режиме вращающегося диска. Перед исследованиями кинетики растворения образцов с их поверхности химическим травлением удаляли нарушенный предыдущими механическими обработками слой толщиной 60–100 мкм. Для приготовления травильных смесей использовали элементарный I_2 и метанол, а для послеоперационной промывки – водный раствор тиосульфата натрия (все реактивы марки “х.ч.”).

Скорость растворения образцов определяли по уменьшению их толщины с помощью часового индикатора с точностью ± 0.5 мкм. Одновременно растворяли 4 образца, при этом отклонение в измеряемой толщине не превышало 5%. Поскольку процесс травления осуществляли в течение 3–5 мин, то погрешность в определении скорости травления находится в пределах 0.1–0.2 мкм/мин.

Микроструктуру полученных после травления поверхностей исследовали с помощью универсального контрольного микроскопа ZEISS JENATECH INSPECTION с цифровой видеокамерой при увеличении от $\times 25$ до $\times 1600$. Для изучения микрорельефа и структуры поверхности пластин после травления применяли механический контактный метод определения шероховатости поверхности. Измерения проводили при помощи профилографа ДЕКТЭК 3030 AUTO II, который позволяет точно определять вертикальные отклонения от средней линии – микронеровности, находящиеся в пределах высот от 100 мкм до 50 Å.

Исследуемые растворы готовили непосредственно перед травлением и выдерживали 90–120 мин для установления химического равновесия в травильной смеси. После окончания процесса травления образцы сначала промывали в 1 N водном растворе тиосульфата натрия для полного удаления остатков травителя, а потом несколько раз обильно ополаскивали дистиллированной водой и высушивали потоком сухого воздуха.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Концентрационная зависимость скорости растворения монокристаллов CdTe, $Cd_{0.96}Mn_{0.04}Te$, $Cd_{0.8}Mn_{0.2}Te$, $Cd_{0.7}Mn_{0.3}Te$ и $Cd_{0.5}Mn_{0.5}Te$ в растворах $I_2 + CH_3OH$ представлена на рис. 1. Исследования проводили с использованием установки для ХДП при скорости вращения диска 82 мин $^{-1}$ и температуре 293 К в интервале концентраций 3–15 мас. % иода в метаноле. Видно, что скорость травления исследованных полупроводниковых материалов сравнительно небольшая и составляет

1.3–6.5 мкм/мин, причем увеличение содержания иода в смеси $I_2 + CH_3OH$ приводит к возрастанию скорости травления. При увеличении содержания I_2 в травителе от 3 до 6 мас. % происходит небольшое возрастание скорости травления указанных материалов от 1.3 до 2 мкм/мин. После обработки в травильных смесях этого интервала поверхность образцов покрывается пленкой и на ней появляются голубые или серые пятна в зависимости от содержания марганца в составе твердого раствора. Травильные смеси состава 8–15 мас. % I_2 в CH_3OH обладают полирующими свойствами, при этом качество полированной поверхности полупроводников улучшается с увеличением содержания окислителя – иода в смеси, а скорости ХДП составляют 1.5–2.5 мкм/мин для $CdTe$ и от 1.7 до 6.5 мкм/мин для твердых растворов $Cd_{0.96}Mn_{0.04}Te$, $Cd_{0.8}Mn_{0.2}Te$, $Cd_{0.7}Mn_{0.3}Te$ и $Cd_{0.5}Mn_{0.5}Te$. Сопоставление концентрационных зависимостей скоростей растворения указанных материалов в травильных смесях $I_2 + CH_3OH$ свидетельствует о том, что они похожи между собой, и это позволяет сделать предположение об однотипном механизме растворения этих полупроводников в изучаемых травителях. При этом наблюдается зависимость скорости растворения от состава твердых растворов $Cd_{1-x}Mn_xTe$: чем больше в них содержится марганца, тем выше их скорость травления в смесях $I_2 + CH_3OH$ (рис. 2).

Поскольку бромсодержащие травители легко теряют бром вследствие его большой летучести, было интересно установить влияние старения растворов I_2 в CH_3OH на их основные характеристики (скорость растворения и полирующие свойства). С этой целью изучено изменение скорости растворения $CdTe$, $Cd_{0.96}Mn_{0.04}Te$, $Cd_{0.8}Mn_{0.2}Te$, $Cd_{0.7}Mn_{0.3}Te$ и $Cd_{0.5}Mn_{0.5}Te$ в свежеприготовленных травителях и в растворах, выдержанных в течение 24 и 72 ч. Установлено, что скорость растворения указанных материалов практически не изменяется со временем хранения травильных растворов, однако полирующие свойства травителей постепенно ухудшаются. Так, после суточного хранения смеси на обработанной таким травителем поверхности исследуемых полупроводников появляются матовые пятна, а после хранения на протяжении 72 ч появляются ямки травления либо образуются осадки серого или коричневого цвета. Этот факт необходимо учитывать при практическом использовании предложенных полирующих композиций.

Для изучения характера протекающих при растворении $CdTe$ и твердых растворов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ процессов были проведены кинетические исследования и построены зависимости скорости растворения указанных материалов (v) от скорости вращения диска (γ) и температуры. Исследования проводили в температурном интервале 283–303 К при скорости вращения диска 22–122 мин⁻¹, при этом зависимости скорости травления от скорости вращения диска строили в координатах $v^{-1}-\gamma^{-1/2}$, а зависи-

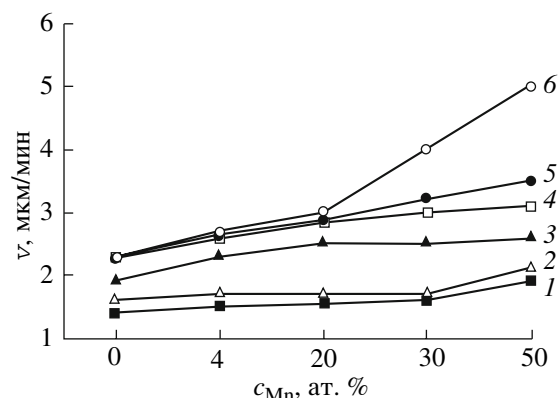


Рис. 2. Зависимость скорости травления (мкм/мин) $CdTe$, $Cd_{0.96}Mn_{0.04}Te$, $Cd_{0.8}Mn_{0.2}Te$, $Cd_{0.7}Mn_{0.3}Te$ и $Cd_{0.5}Mn_{0.5}Te$ от содержания марганца в составе твердых растворов в травильных смесях, содержащих 3 (1), 6 (2), 8 (3), 9 (4), 12 (5) и 15 (6) мас. % I_2 в CH_3OH .

мости скорости травления от температуры – в координатах $\ln v - 10^3/T$. Из анализа графиков указанных зависимостей можно определить, какая стадия – диффузионная или кинетическая – является лимитирующей, а также исключить из рассмотрения влияние некоторых побочных эффектов, имеющих место при растворении полупроводника, на скорость химического травления [6–8]. При условии, что лимитирующей является диффузионная стадия процесса растворения, такие зависимости можно экстраполировать в начало координат. Если в общем процессе растворения возрастает роль поверхностной (химической) реакции и уже она становится лимитирующей, соответствующая прямая проходит параллельно оси абсцисс. В случае растворения полупроводника по смешанному механизму прямая или ее продолжение отсекает отрезок на оси ординат, и по величине этого отрезка можно рассчитать константу скорости суммарной химической реакции.

На рис. 3а представлены зависимости скорости растворения $CdTe$, $Cd_{0.96}Mn_{0.04}Te$, $Cd_{0.8}Mn_{0.2}Te$, $Cd_{0.7}Mn_{0.3}Te$ и $Cd_{0.5}Mn_{0.5}Te$ от скорости вращения диска в растворе, содержащем 8 мас. % I_2 в CH_3OH , при $T = 293$ К. Видно, что растворение монокристаллов $CdTe$ в исследуемом травителе протекает по диффузионному механизму, поскольку соответствующую прямую можно экстраполировать в начало координат. Процесс растворения образцов твердых растворов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ проходит по смешанному механизму, так как соответствующие прямые отсекают отрезки на оси ординат. Изучение температурных зависимостей (рис. 3б) подтверждает вывод о том, что $CdTe$ растворяется по диффузионному механизму, поскольку кажущаяся энергия активации E_a , определенная из температурной зависимости в исследуемом интервале, составляет 21.9 кДж/моль (таблица). Что касается твердых рас-

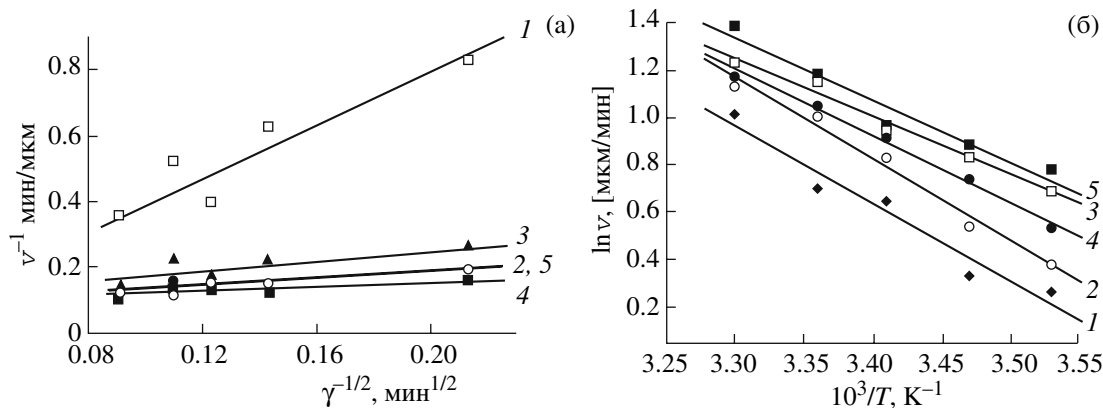


Рис. 3. Зависимость скорости растворения CdTe (1), Cd_{0.96}Mn_{0.04}Te (2), Cd_{0.8}Mn_{0.2}Te (3), Cd_{0.7}Mn_{0.3}Te (4), Cd_{0.5}Mn_{0.5}Te (5) от скорости вращения диска при $T = 293$ К (а) и температуры при $v = 82$ мин⁻¹ (б) в растворах, содержащих 8 мас. % I₂ в CH₃OH.

творов Cd_{1-x}Mn_xTe, то их кажущиеся энергии активации процесса растворения находятся в интервале 20.4–28.7 кДж/моль (таблица), что может свидетельствовать о частичной пассивации поверхности полупроводникового материала при его растворении в иод-метанольных растворах с увеличением температуры травильной смеси (с возрастанием температуры скорость растворения увеличивается медленнее в связи с частичной пассивацией поверхности образующимися продуктами взаимодействия).

Таким образом, можно сделать вывод, что в полирующих составах I₂ + CH₃OH монокристаллы твердых растворов Cd_{1-x}Mn_xTe растворяются по смешанному механизму с преобладанием диффузионных стадий, обусловленных частичной пассивацией поверхности, а процесс травления теллурида кадмия лимитируется диффузионными стадиями.

Полученные экспериментальные результаты дали возможность оптимизировать и предложить полирующие травильные композиции для монокристаллов твердых растворов Cd_{1-x}Mn_xTe с содержанием марганца $0.04 < x < 0.5$. Оптимизацию составов травителей по скорости травления, шероховатости и загрязнению поверхности компонентами

травителя проводили с помощью данных, полученных из концентрационных зависимостей скорости растворения и результатов металлографического и профилографического анализов, а технологические режимы ХДП выбирали из данных по исследованиям кинетических закономерностей растворения указанных полупроводников.

Разработана последовательность проведения операций химической обработки поверхности, которые включают очистку пластин органическими растворителями, процесс травления, а затем финишную отмычку в растворах реагентов, хорошо растворяющих как остатки травильных композиций, так и образовавшиеся продукты химического взаимодействия. Установлено, что для получения полированной поверхности методом ХДП следует использовать травители из полирующих областей, содержащих 8–15 мас. % иода в метаноле, а процесс проводить в интервале температур 295–298 К при скорости вращения диска 82 мин⁻¹, после чего промывать образцы сначала 1 N водным раствором Na₂S₂O₃, затем многократно дистиллированной или деионизированной водой.

Таким образом, в воспроизводимых гидродинамических условиях с использованием методики вращения диска исследовано физико-химическое взаимодействие монокристаллов твердых растворов Cd_{1-x}Mn_xTe ($0.04 < x < 0.5$) с травильными композициями I₂ в CH₃OH. Изучены концентрационные зависимости скоростей растворения, а также их зависимости от температуры и перемешивания растворов, определены лимитирующие стадии процесса растворения и показано, что в полирующих травителях растворение монокристаллов твердых растворов Cd_{1-x}Mn_xTe проходит по смешанному механизму, а процесс растворения CdTe лимитируется диффузионными стадиями. Выявлена зависимость скорости растворения от состава твердых растворов Cd_{1-x}Mn_xTe и показано, что чем больше в них содер-

Кажущаяся энергия активации (E_a) и логарифм предэкспоненциального множителя ($\ln C_E$) процесса растворения CdTe и Cd_{1-x}Mn_xTe в растворе I₂ в CH₃OH, содержащем 8 мас. % I₂

Полупроводник	E_a , кДж/моль	$\ln C_E$
CdTe	21.9	10.07
Cd _{0.96} Mn _{0.04} Te	23.5	10.54
Cd _{0.8} Mn _{0.2} Te	20.4	9.34
Cd _{0.7} Mn _{0.3} Te	28.7	12.58
Cd _{0.5} Mn _{0.5} Te	27.1	11.73

жание марганца, тем выше скорость их травления в смесях $I_2 + CH_3OH$. Установлено, что полирующие травильные композиции формируются растворами, содержащими 8–15 мас. % иода в метаноле и со временем хранения травильных растворов скорость растворения в них исследуемых материалов практически не изменяется, однако полирующие свойства травителей постепенно ухудшаются. Оптимизированы составы травителей и технологические режимы ХДП кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Томашик В.Н., Томашик З.Ф. // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 12. С. 1451.
2. Перевоицков В.А. // Высокочистые вещества. 1995. № 2. С. 5.
3. Сангвал К. Травление кристаллов: теория, эксперимент, применение. М.: Мир, 1990. 496 с.
4. Іваніцька В.Г., Томашик З.Ф., Фейчук П.І. и др. // Вопросы химии и хим. технологии. 2006. № 3. С. 15.
5. Томашик З.Ф., Гуменюк О.Р., Томашик В.Н. // Конденсир. среды и межфаз. границы. 2002. Т. 4. № 2. С. 159.
6. Изидинов С.О., Блохина А.П. // Журн. прикл. химии. 1978. Т. 51. № 12. С. 2645.
7. Изидинов С.О., Петрин А.Н., Блохина А.П. // Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57. № 2. С. 275.
8. Луфт Б.Д., Перевоицков В.А., Возмилова Л.Н. и др. Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников. М.: Радио и связь, 1982. 136 с.