

Р.О. Денисюк², З.Ф. Томашик¹, О.С. Чернюк², В.М. Томашик¹, І.І. Гнатів¹
**Хімічне розчинення монокристалів CdTe та твердих розчинів
Cd_{1-x}Mn_xTe в травильних сумішах I₂-HI**

¹Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
м. Київ, пр. Науки 41; e-mail: tomashyk@isp.kiev.ua

²Житомирський державний педагогічний університет ім. Івана Франка,
м. Житомир, вул. Велика Бердичівська, 40.

Досліджено процеси хімічного розчинення монокристалів CdTe та твердих розчинів Cd_{1-x}Mn_xTe (0,04 < x < 0,5) в розчинах йоду в йодидній кислоті. Вивчено залежності швидкості травлення вказаних матеріалів від концентрації йоду в суміші та визначено кінетичні особливості процесу хімічного розчинення. Встановлено, що швидкість розчинення твердих розчинів Cd_{1-x}Mn_xTe в досліджуваних травильних сумішах зростає із збільшенням вмісту мангану в їх складі. Оптимізовано склади поліруючих травників і режими хіміко-динамічного полірування поверхні монокристалів Cd_{1-x}Mn_xTe.

Ключові слова: напівпровідник, тверді розчини, монокристал, травник, поверхня, хімічне травлення, полірування.

Стаття постуила до редакції 16.07.08; прийнята до друку 15.12.08.

Вступ

Напівпровідникові матеріали типу A^{II}B^{VI}, а саме кадмій телурид та тверді розчини на його основі, мають широке використання для виготовлення приладів нічного бачення, детекторів іонізуючого випромінювання, фотоприймачів та елементів ІЧ-оптики. Надійність роботи приладів залежить від якості поверхні напівпровідників, її геометричної досконалості, наявності дефектів та хімічного складу. До найбільш ефективних і недорогих методів підготовки досконалої поверхні напівпровідників належить хіміко-динамічне полірування (ХДП), яке проводять з використанням хімічних сумішей, серед яких особливо цінними є травники з невеликими швидкостями розчинення, що дозволяє контролювати процес обробки напівпровідникових матеріалів.

Найчастіше для хімічного полірування поверхні монокристалів твердих розчинів на основі CdTe використовують бромвмісні травильні композиції [1, 2]. Такі травники розчиняють поверхню з великою швидкістю, характеризуються високою токсичністю, а на поверхні іноді утворюються нерозчинні продукти реакції, які важко видалити, внаслідок чого якість полірування погіршується. Дослідження закономірностей процесу розчинення, підбір ефективних травильних композицій з контрольованими швидкостями розчинення для хімічного полірування монокристалів твердих розчинів Cd_{1-x}Mn_xTe і визначення технологічних

режимів проведення цієї операції є актуальним та досить складним науково-технічним завданням [3].

Підбираючи травники для хімічної обробки Cd_{1-x}Mn_xTe враховували той факт, що йод володіє добрими поліруючими властивостями по відношенню до напівпровідників на основі телуриду кадмію і невеликими (декілька мкм/хв) швидкостями розчинення [4, 5]. Так, авторами роботи [4] рекомендується для ХДП монокристалів CdTe і твердих розчинів Cd_{0,98}Zn_{0,04}Te, Cd_{0,8}Zn_{0,2}Te і Cd_{0,22}Hg_{0,78}Te використовувати розчини, що містять 10-15 мас.% I₂ в метанолі, швидкість полірування в яких становить 2-5 мкм/хв.

В літературі не знайдено відомостей про використання травильних сумішей I₂-HI для хімічної обробки поверхні монокристалів твердих розчинів Cd_{1-x}Mn_xTe, але проведені нами попередні дослідження показали їх перспективність для ХДП вказаних напівпровідників.

Метою даної роботи є дослідження характеру фізико-хімічної взаємодії монокристалів CdTe та твердих розчинів Cd_{1-x}Mn_xTe з травильними композиціями I₂-HI, визначення концентраційної залежності швидкості розчинення напівпровідників від складу травильних композицій та від вмісту мангану в легованому монокристалі, встановлення стадій, що лімітують процес розчинення, а також оптимізація складів поліруючих травників та підбір режимів обробки вказаних твердих розчинів.

I. Методика експерименту

Для дослідження використовували монокристалічні зразки CdTe *n*-типу провідності, вирощеного методом Бріджмена і орієнтованого в напрямку [110], а також тверді розчини $\text{Cd}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ і $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$. Площа пластин дорівнювала приблизно $0,5 \text{ см}^2$, а товщина – 1,5–2 мм. Перед травленням зразки механічно шліфували водними суспензіями абразивних порошоків, поступово зменшуючи діаметр зерна абразиву від 10 до 1 мкм, а потім полірували алмазними пастами. Після кожної обробки пластини ретельно відмивали теплою водою з додаванням миючого засобу та обезжирювали етиловим спиртом. Зразки приклеювали піцеїном неробочою поверхнею на кварцеві підкладки та закріплювали в тримач установки для ХДП, що дозволяє проводити процес розчинення в хіміко-динамічних умовах з використанням методу диску, що обертається. Перед вивченням процесів травлення з поверхні напівпровідників видаляли порушений при механічній обробці шар товщиною 60–100 мкм обробкою розчином того ж складу, в якому проводилось дослідження. Лімітуючі стадії процесу розчинення матеріалів визначали з залежностей швидкості травлення від температури (при $T = 283\text{--}303 \text{ К}$) та від швидкості обертання диску ($22\text{--}122 \text{ хв}^{-1}$). Для приготування травильних сумішей використовували йод, 43 %-ну йодидну кислоту та 1 N водний розчин натрій тіосульфату (всі реактиви марки «х.ч.»).

Швидкість розчинення зразків визначали за зменшенням їх товщини за допомогою годинникового індикатора ІМІГП з точністю $\pm 0,5 \text{ мкм}$. Мікроструктуру отриманих після травлення поверхонь досліджували з використанням універсального контрольного мікроскопа ZEISS JENATECH INSPECTION з цифровою відеокамерою при збільшенні від $25\times$ до $1600\times$. Для вивчення мікрорельєфу і структури поверхні пластин після травлення використовували механічний контактний метод визначення шорсткості поверхні. Виміри проводили за допомогою профілографа ДЕКТAK 3030 AUTO II, який дозволяє точно визначити вертикальні відхилення від середньої лінії – мікронерівності, що знаходяться в межах висот від 100 мкм до 50 Å.

Травильні суміші, що досліджувалися, готували безпосередньо перед розчиненням і витримували 120 хв для встановлення в них хімічної рівноваги. Після закінчення процесу травлення зразки промивали спочатку в 1 N водному розчині $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ для повного видалення залишків травника, потім декілька разів великою кількістю дистильованої води і висушували в потоці сухого повітря.

II. Результати та їх обговорення

Концентраційна залежність швидкості

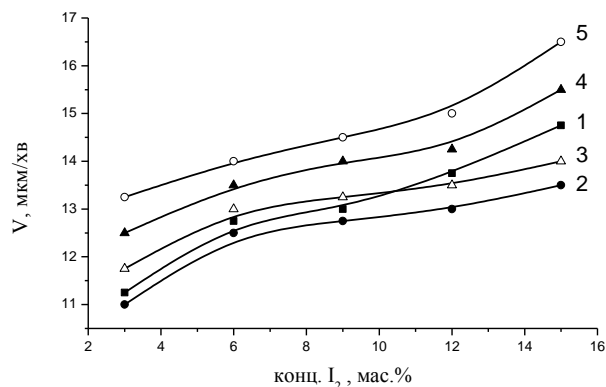


Рис. 1. Залежність швидкості розчинення (мкм/хв) CdTe (1), $\text{Cd}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{Te}$ (2), $\text{Cd}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Te}$ (3), $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ (4), $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ (5) від вмісту йоду в композиціях $I_2\text{--HI}$ ($T = 293 \text{ К}$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$).

розчинення монокристалів CdTe та твердих розчинів $\text{Cd}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ і $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ в травильних сумішах $I_2\text{--HI}$ представлена на рис. 1. Дослідження проводили з використанням установки для ХДП при швидкості обертання диску 82 хв^{-1} та температурі 293 К в інтервалі концентрацій йоду в йодидній кислоті 3–15 мас.%. З графіка видно, що швидкість розчинення напівпровідникових матеріалів порівняно невелика і становить 11–16,5 мкм/хв, причому збільшення концентрації йоду в суміші призводить до зростання швидкості травлення. Після обробки всіма досліджуваними травильними сумішами поверхня напівпровідникових матеріалів стає полірованою і якість її полірування покращується із збільшенням вмісту йоду в розчині. Співставлення концентраційних залежностей вказаних монокристалів в досліджуваних травильних сумішах свідчить про їх схожість, що дозволяє зробити припущення про однотипний механізм розчинення цих напівпровідників в сумішах $I_2\text{--HI}$. При цьому спостерігається залежність швидкості розчинення від складу твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$: чим більший в них вміст мангану, тим більша їх швидкість травлення (рис. 2).

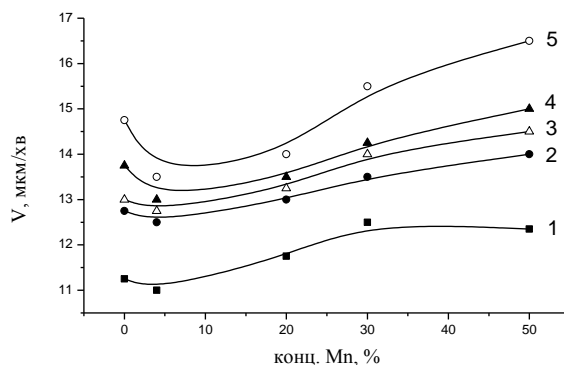


Рис. 2. Залежність швидкості розчинення (мкм/хв) CdTe, $\text{Cd}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ і $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ від вмісту мангану в складі твердих розчинів в травильних композиціях, що містять 3 (1), 6 (2), 9 (3), 12 (4) і 15 (5) мас. % I_2 в HI.

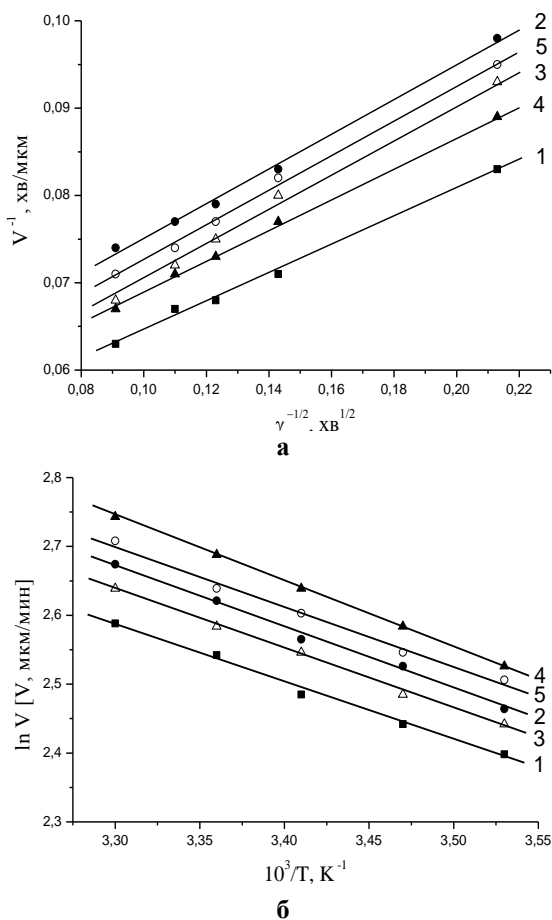


Рис. 3. Залежність швидкості травлення CdTe (1), Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te (2), Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te (3), Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te (4), Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te (5) від швидкості обертання диску при T = 293 K (а) і температури при γ = 82 хв⁻¹ (б) в розчині I₂-HI, що містить 8 мас. % I₂ в HI.

Для дослідження процесів, що протікають при розчиненні CdTe і твердих розчинів Cd_{1-x}Mn_xTe, були проведені кінетичні дослідження і побудовані залежності швидкості травлення напівпровідникових матеріалів (v) від швидкості обертання диску (γ) та від температури (T). Залежності швидкості травлення від швидкості обертання диску будували в координатах $v^{-1}-\gamma^{-1/2}$, а залежності швидкості розчинення від температури – в координатах $\ln v-10^3/T$. Аналіз графіків досліджених залежностей дозволяє визначити, яка з стадій – дифузійна чи кінетична, є лімітуючою, а також виключити вплив

деяких побічних ефектів, що мають місце при розчиненні напівпровідника, на швидкість хімічного травлення. [6-8].

На рис. 3, а представлені залежності швидкості розчинення вказаних матеріалів від швидкості обертання диска в розчині, що містить 8 мас.% I₂ в HI при 293 K. Видно, що розчинення монокристалів відбувається за змішаним механізмом з домінуванням дифузійних стадій процесу розчинення, оскільки відповідні прямі відтинають відрізки на осі ординат. Результати дослідження температурних залежностей (рис. 3, б) підтверджують переважання дифузійних стадій в лімітуванні процесів розчинення досліджуваних напівпровідників, оскільки уявні енергії активації, які визначені із температурної залежності в досліджуваному інтервалі температур (табл. 1), не перевищують 30 кДж/моль [8].

За отриманими експериментальними результати визначено склади травильних композицій, що мають поліруючі властивості для монокристалів CdTe та твердих розчинів Cd_{1-x}Mn_xTe з вмістом мангану 0,04 < x < 0,5. Розроблена також методика хімічної обробки поверхні напівпровідників, яка включає очистку органічними розчинниками, процес травлення та фінішну промивку в розчинах, що розчиняють залишки травильних сумішей. Встановлено, що для отримання якісної полірованої поверхні CdTe та Cd_{1-x}Mn_xTe методом ХДП можна використовувати травники із вмістом 3-15 мас. % I₂ в HI, а процес проводити в інтервалі температур 295-298 K при швидкості обертання диску 82 хв⁻¹. Після хімічної обробки пластини необхідно промивати в 1 н водному розчині Na₂S₂O₃ та в дистильованій воді.

Висновки

Досліджена фізико-хімічна взаємодія монокристалів CdTe та твердих розчинів Cd_{1-x}Mn_xTe (0,04 < x < 0,5) з травильними композиціями I₂-HI, встановлено концентраційні залежності швидкостей травлення і показано, що всі досліджені суміші (3-15 мас.% йоду в HI) мають поліруючі властивості. Встановлена залежність швидкості розчинення від складу твердих розчинів Cd_{1-x}Mn_xTe. Виявлено, що із збільшенням вмісту мангану в складі досліджуваних твердих розчинів збільшується швидкість їх травлення в сумішах I₂-HI. Визначено лімітуючі

Таблиця 1

Уявна енергія активації (E_a) та логарифм передекспоненційного множника (ln C_E) процесу розчинення CdTe, Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te, Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te, Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te і Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te в розчині, що містить 8 мас. % I₂ в HI.

Напівпровідник	Розчин (8 мас. % I ₂ в HI)	
	E _a , кДж/моль	ln C _E
CdTe	7,0±0,3	5,36±0,13
Cd _{0,96} Mn _{0,04} Te	7,5±0,3	5,65±0,12
Cd _{0,8} Mn _{0,2} Te	7,2±0,2	5,49±0,08
Cd _{0,7} Mn _{0,3} Te	7,9±0,1	5,86±0,02
Cd _{0,5} Mn _{0,5} Te	7,3±0,4	5,58±0,16

стадії процесу розчинення досліджуваних напівпровідникових матеріалів та оптимізовано склади травильних сумішей і технологічні режими ХДП поверхні монокристалів CdTe та твердих розчинів Cd_{1-x}Mn_xTe.

Денисюк Р.О. – аспірант;
Томашик З.Ф. – канд. хім. наук, старший науковий співробітник;
Чернюк О.С. – канд. хім. наук, старший викладач;
Томашик В.М. – д. хім. наук, професор, вчений секретар.
Гнатів І.І. – канд. хім. наук, науковий співробітник.

- [1] В.Н. Томашик, З.Ф. Томашик. Полирующее травление полупроводниковых соединений типа A^{IV}B^{VI} // *Неорганические материалы*, **33** (12), сс. 1451-1455, (1997).
- [2] В.А. Перевошиков. Процессы химико-динамического полирования поверхности полупроводников. // *Высокочистые вещества*, (2), сс. 5-29, (1995).
- [3] К. Сангвал. Травление кристаллов: Теория, эксперимент, применение. М. Мир. 496 с. (1990).
- [4] З.Ф. Томашик, О.Р. Гуменюк, В.Н. Томашик. Химическое травление теллурида кадмия и твердых растворов на его основе в йодметанольных травильных композициях // *Конденсированные среды и межфазные границы*, **4** (2), сс. 159-161, (2002).
- [5] В.Г. Іваніцька, З.Ф. Томашик, П.І. Фейчук, Л.П. Щербак, В.М. Томашик. Взаємодія монокристалічного CdTe різної кристалографічної орієнтації з розчинами системи I₂-CH₃OH // *Вопросы химии и химической технологии*, (3), сс. 15-18, (2006).
- [6] С.О. Изидинов, А.П. Блохина. Кинетика параллельно-последовательных реакций в процессах формирования пленки на кремнии в HF с добавками HNO₃ // *Журнал прикладной химии*, **51** (12), сс. 2645-2648, (1978).
- [7] С.О. Изидинов, А.Н. Петрин, А.П. Блохина. Особенности растворения кремния в условиях травления структур с p-n-переходами // *Журнал прикладной химии*, **57** (2), сс. 275-280, (1984).
- [8] Б.Д. Луфт, В.А. Перевошиков, Л.Н. Возмилова и др. Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников. М. Радио и связь. 136 с. (1982).

R.O. Denysyuk², Z.F. Tomashik¹, O.S. Chernyuk², V.M. Tomashik¹, I.I. Hnativ¹

Chemical Dissolution of the CdTe AND Cd_{1-x}Mn_xTe Single Crystals into the I₂-HI Etchant Compositions

¹V.Ye. Laskaryov Institute for Semiconductor Physics of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine, Nauki ave., 41; e-mail: tomashyk@isp.kiev.ua

²Ivan Franko Zhytomyr State University, Zhytomyr, Velyka Berdychiv's'ka, 40.

The chemical dissolution of the CdTe and Cd_{1-x}Mn_xTe solid solutions (0.04 < x < 0.5) single crystals in the iodine solutions into the iodide acid has been investigated. The etching rate dependences of the mentioned above materials from the iodine content in the compositions were investigated and the kinetic peculiarities of the chemical dissolution were determined. It was established that the dissolution rate of the Cd_{1-x}Mn_xTe solid solutions in the investigated etchant compositions increases with the manganese content increasing in the solid solutions composition. The polishing etchant compositions and the chemical dynamic polishing conditions for the surface polishing of the Cd_{1-x}Mn_xTe single crystals were optimized.