

І.І. Гнатів, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик, І.Б. Стратійчук

Хімічне травлення монокристалів CdTe та $Cd_{1-x}Zn_xTe$ травильними розчинами системи H_2O_2 -HBr

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

У відтворюваних гідродинамічних умовах з використанням установки хіміко-динамічного полірування вперше вивчено кінетику і досліджено механізм фізико-хімічної взаємодії монокристалічних зразків кадмій телуриду та твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ з травильними розчинами системи H_2O_2 -HBr. Встановлено склади поліруючих і неполіруючих травильних композицій та показано вплив вмісту цинку в складі твердого розчину $Cd_{1-x}Zn_xTe$ як на швидкість, так і на характер хімічного розчинення напівпровідникового матеріалу.

Ключові слова: хімічне травлення, тверді розчини, кадмій телурид, травник, швидкість розчинення, хіміко-динамічне полірування.

Стаття поступила до редакції 07.07.2005; прийнята до друку 15.11.2005

Вступ

Кадмій телурид та тверді розчини $Cd_{1-x}Zn_xTe$ використовуються для виготовлення детекторів радіаційного і рентгенівського випромінювання, а також як підкладки для епітаксійного вирощування монокристалічних плівок твердих розчинів $Cd_xHg_{1-x}Te$. Формуванню якісної поверхні таких підкладок надається особлива увага, проте існують технологічні проблеми при виборі оптимальних складів поліруючих травильних композицій як для хіміко-механічного (ХМП), так і для хіміко-динамічного полірування (ХДП). Велика кількість і різноманітність травників дозволяє застосовувати їх на різних етапах виготовлення підкладок, однак для одержання поверхонь з необхідними параметрами потрібно створювати травники з відповідною швидкістю травлення матеріалу, шорсткістю поверхні та іншими специфічними властивостями [1]. Найчастіше для обробки поверхні напівпровідників використовуються розчини системи бром-метанол [2] яка є універсальною, але не зовсім досконалою. Її складові досить токсичні, до того ж існують суттєві технологічні труднощі при приготуванні розчинів з точно визначеною концентрацією броду.

В бромидіючих травильних композиціях на основі бромидної кислоти найчастіше як окисник використовують HNO_3 , при цьому між вихідними компонентами травильної композиції протікає реакція із виділенням вільного броду. В залежності від величини співвідношення HNO_3/HBr в розчині бром, що утворюється, може розчинятися в надлишку HBr або виділятися із розчину. В роботі [3]

вивчено взаємодію телуру і телурвмісних напівпровідників (CdTe, HgTe та $Cd_xHg_{1-x}Te$) з розчинами системи HNO_3 -HBr- H_2O та побудовано відповідні діаграми "склад травника – швидкість травлення". Показано, що в дослідженому концентраційному інтервалі швидкість травлення CdTe знаходиться в межах від 5 до 150 мкм/хв., при цьому процес розчинення у вказаних сумішах лімітується швидкістю розчинення телуру, що утворюється на його поверхні в результаті хімічної взаємодії. Авторами [4] досліджено процеси хімічного травлення монокристалічних пластин CdTe травниками системи HNO_3 -HBr-тарtratна кислота і встановлено, що вони також характеризуються високою швидкістю травлення (3-178 мкм/хв.), а для ХДП пропонується використовувати травильні композиції, об'ємне співвідношення компонентів в яких складає: (15-75) HNO_3 : (60-85) HBr : (10-50) тарtratна кислота.

З метою покращення властивостей оброблюваної поверхні CdTe і зменшення швидкості його розчинення в роботі [5] було проведено заміну окисника HNO_3 на H_2O_2 в складі бромидіючих травильних композицій. В результаті вдалося знизити швидкість розчинення нелегованого і легovanого домішками Ga, Ge, Sn, Sb, As+Cl кадмій телуриду в травниках на основі розчинів системи H_2O_2 -HBr до 0,5-18 мкм/хв. Було також встановлено, що деякі з цих сумішей володіють хорошими поліруючими властивостями.

Характер і кінетика процесу хімічного розчинення InAs, InAs(Sn), InSb і GaAs в травильних сумішах системи H_2O_2 -HBr описано в [6], де також

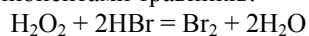
встановлено концентраційні границі розчинів, що можуть бути використані для ХДП вказаних напівпровідників із невеликими (0,5-20 мкм/хв.) швидкостями полірування.

В літературі нами не виявлено даних по застосуванню бромвиділяючих травильних композицій на основі гідроген пероксиду і бромидної кислоти для хімічної обробки монокристалічних зразків CdTe і твердих розчинів Cd_{1-x}Zn_xTe, проте попередні дослідження показали перспективність використання таких травників для ХДП вказаних напівпровідникових матеріалів.

Метою даної роботи є дослідження фізико-хімічної взаємодії CdTe і твердих розчинів Cd_{1-x}Zn_xTe з розчинами системи H₂O₂-HBr, вивчення кінетики та визначення механізму розчинення, встановлення концентраційних меж розчинів за характером їх дії на поверхню цих напівпровідникових матеріалів, розробка та оптимізація на основі отриманих експериментальних даних травників і методик для застосування їх в процесі виготовлення робочих елементів приладів ІЧ-техніки.

I. Методика експерименту

Кінетичні закономірності розчинення CdTe та твердих розчинів Cd_{1-x}Zn_xTe в травильних композиціях системи H₂O₂-HBr вивчали у відтворюваних гідродинамічних умовах за допомогою методики диску, що обертається, і відповідного пристрою для практичної її реалізації (установка ХДП) [2-4]. Дослідження проводили на монокристалічних пластинах площею приблизно 0,5 см² і товщиною 1,5-2 мм, вирізаних із злитків CdTe *p*-типу, орієнтованих в напрямку [110], а також твердих розчинів Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te та Cd_{0,8}Zn_{0,2}Te. Для приготування травильних сумішей використовували 40%-ну HBr марки "ос. ч." і 35 %-ний H₂O₂ марки "х. ч.". Перед травленням всі розчини витримували протягом двох годин до повного припинення газовиділення в реакції, що протікає між вихідними компонентами травників:



Зразки наклеювали неробочою стороною на кварцеві підкладки і поміщали у фторопластовий тримач установки ХДП. Перед процесом травлення з поверхні пластин, попередньо відшліфованих і механічно відполірованих, видаляли порушений шар товщиною 50-100 мкм травником того ж складу, в якому проводили подальші дослідження. Після експериментів зразки промивали спочатку 0,01 М розчином натрій тіосульфату, а потім великою кількістю дистильованої води. Швидкість розчинення визначали по зменшенню товщини пластини до і після травлення за допомогою годинникового індикатора ІЧ-1 з точністю $\pm 0,5$ мкм. Мікроструктуру поверхні отриманих після травлення зразків досліджували в білому світлі за допомогою універсального контрольного мікроскопа ZEISS JENATECH INSPECTION з цифровою відеокамерою при збільшенні від 25 \times до 1600 \times (максимальний

діаметр поля зору складав від 200 до 250 мм).

II. Результати експерименту та їх обговорення

На рис. 1 представлена залежність швидкості розчинення (ν) CdTe, Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te та Cd_{0,8}Zn_{0,2}Te від концентрації компонентів травника. Дослідження проводили при температурі 291 К і швидкості обертання диску (γ) 86 хв.⁻¹, при цьому вміст H₂O₂ в травильній композиції складав 2-50 об.%. З рисунка видно, що для всіх досліджуваних матеріалів

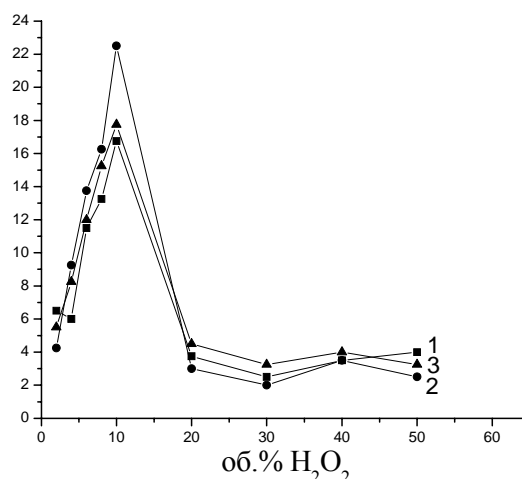


Рис. 1. Концентраційні залежності швидкості розчинення (мкм/хв) CdTe (1), Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te (2) та Cd_{0,8}Zn_{0,2}Te (3) в розчинах системи H₂O₂-HBr, (T = 291 К, γ = 86хв.⁻¹).

максимальна швидкість розчинення спостерігається в суміші, яка містить 10 об.% H₂O₂ в HBr. Молярне співвідношення реагуючих компонентів травника в цій точці складає [H₂O₂]/[HBr] = 1 : 5. Наявність такого максимуму, можливо, пояснюється тим, що при цьому співвідношенні вихідних компонентів виділяється найбільша кількість Br₂, який розчиняється в надлишку бромидної кислоти.

При збільшенні вмісту H₂O₂ від 2 до 10 об.% в загальному відбувається зростання швидкості розчинення всіх досліджуваних матеріалів відповідно в межах: (4,8-16,8) мкм/хв. для CdTe, (4,8-17,8) мкм/хв. для Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te та (6-22,5) мкм/хв для Cd_{0,8}Zn_{0,2}Te. Видно, що швидкість травлення CdTe є меншою, ніж твердих розчинів Cd_{1-x}Zn_xTe, при цьому спостерігається зростання швидкості травлення в ряду: CdTe → Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te → Cd_{0,8}Zn_{0,2}Te.

Подальше збільшення вмісту H₂O₂ (від 10 до 50 об.%) в травильній композиції призводить до зменшення швидкості травлення зразків, яка складає для CdTe – 4 мкм/хв., та 2,5 і 3,3 мкм/хв. для Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te і Cd_{0,8}Zn_{0,2}Te відповідно, а якість поверхні значно погіршується. В інтервалі концентрацій (15-25) об.% H₂O₂ на поверхні вказаних напівпровідників утворюється сіро-чорний наліт, а подальше збільшення вмісту H₂O₂ до 50 об.% веде до утворення чорної блискучої поверхні з сірими,

жовтими і білими плямами. Це, очевидно, пов'язано з тим, що бром видаляється з розчину, збіднюючи травильну суміш на активний компонент, в результаті чого значно погіршується стан поверхні після її обробки.

Варто відзначити, що розчини з невеликим вмістом H_2O_2 (2-10 об.%) виявилися найбільш перспективними для формування на їх основі поліруючих травильних композицій для ХДП, оскільки на всіх досліджуваних зразках після травлення одержували поверхню із дзеркальним блиском.

Для вивчення процесів, які протікають при розчиненні досліджуваних напівпровідникових матеріалів в бромвиділяючих травниках на основі системи $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HBr}$, нами було проведено кінетичні дослідження і побудовано залежності швидкості розчинення (v) від швидкості обертання диску (γ) в координатах $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$, та від температури травника в координатах $\ln v - 1/T$ при різних швидкостях перемішування в розчині складу (2 об. ч. H_2O_2 + 98 об. ч. HBr). Як видно з рис. 2, процес розчинення твердого розчину $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Te}$ у вказаній суміші

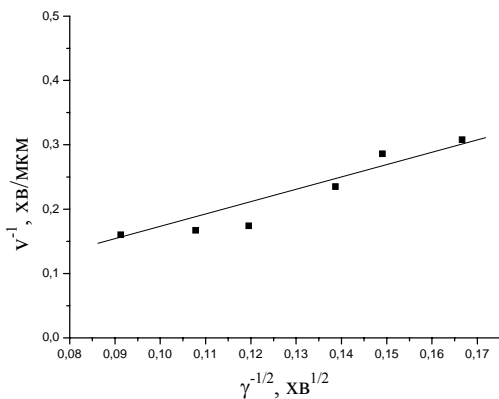


Рис. 2. Залежність швидкості розчинення (мкм/хв.) $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Te}$ від швидкості обертання диску ($T = 291 \text{ K}$) в розчині, що містить (об. %): 2 H_2O_2 + 98 HBr .

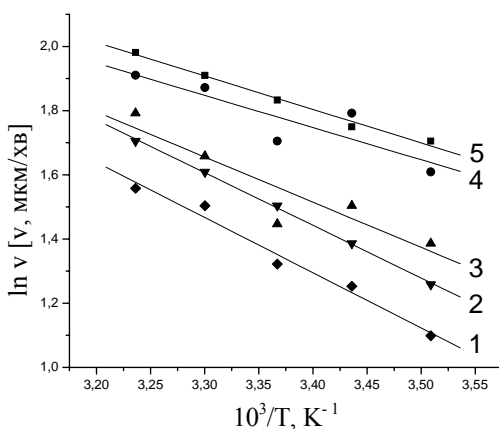


Рис. 3. Залежність швидкості розчинення (мкм/хв.) $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Te}$ від температури при різних швидкостях обертання диску (γ , хв^{-1}): 36 (1), 52 (2), 70 (3), 86 (4), 120 (5) в розчині, що містить (об. %): 2 H_2O_2 + 98 HBr .

лімітується стадією дифузії, оскільки відповідна пряма екстраполюється в початок координат. Ці дані було підтверджено при вивченні температурних залежностей швидкості травлення в інтервалі температур (285-310 K), з яких можна визначити, що лімітуючою стадією процесу розчинення є дифузійна (E_a в усіх випадках не перевищує 30 кДж/моль). В ході проведення цих досліджень було помічено, що має місце вплив швидкості обертання диску на величину уявної енергії активації. Для підтвердження існування такого впливу нами було вивчено температурні залежності швидкості розчинення вказаних напівпровідників в поліруючому розчині складу 2 об. ч. H_2O_2 + 98 об. ч. HBr при швидкостях

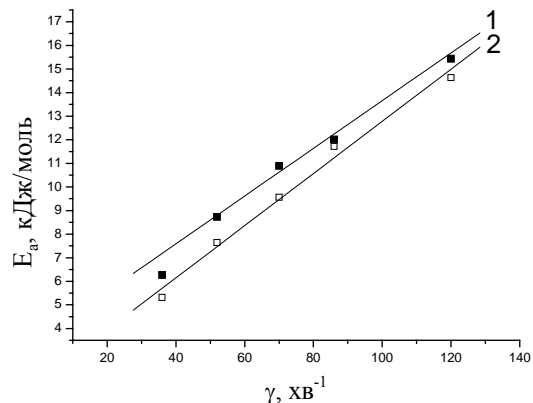


Рис. 4. Залежність уявної енергії активації (E_a) від швидкості обертання диску (γ , хв^{-1}) при травленні $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ (1) та $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Te}$ (2) в температурному інтервалі від 285 до 310 K розчином, що містить (об. %): 2 H_2O_2 + 98 HBr .

обертання диску 36, 52, 70, 86, 120 хв^{-1} . На рис. 3 залежності $\ln v - f(1/T)$ наведено для твердого розчину $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Te}$, для інших досліджуваних матеріалів ці залежності мають аналогічний характер. Видно, що при збільшенні швидкості обертання диску відповідні прямі зміщуються вверх по осі ординат, причому вони є майже паралельними одна одній, як це повинно бути при близьких значеннях E_a , що може свідчити про однотипність механізму розчинення цих напівпровідників при вказаних температурах.

Для точного встановлення характеру залежності E_a від швидкості обертання диску при розчиненні монокристалів твердих розчинів $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ і $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Te}$ в поліруючому розчині складу 2 об. ч. H_2O_2 + 98 об. ч. HBr було побудовано графіки в координатах $E_a - \gamma$ (рис. 4). Видно, що ці залежності представляють собою прямі лінії, що можуть бути описані наступними рівняннями:

$$E_a = (24,61 \pm 4,66) + (0,91 \pm 0,08) \gamma \text{ (пряма 1)}$$

$$E_a = (14,30 \pm 4,32) + (0,91 \pm 0,08) \gamma \text{ (пряма 2)}$$

З аналізу цих даних видно, що при хімічному травленні поверхні кристалів твердих розчинів $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ і $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Te}$ травником даного складу відбувається зростання E_a при збільшенні швидкості обертання диску. При цьому спостерігається взаємозв'язок між вмістом цинку в складі твердого розчину та величиною E_a : із збільшенням вмісту

цинку в його складі енергія активації має менші значення при заданих швидкостях обертання диску. Отримані залежності повинні враховуватися при розробці оптимальних складів травильних композицій та виборі умов проведення процесів ХДП, оскільки зміна уявної енергії активації внаслідок зміни швидкості обертання диску може призвести до зміни швидкості хімічного полірування напівпровідникового матеріалу.

Висновки

В результаті проведення експериментальних досліджень вивчено характер хімічного розчинення монокристалів CdTe і твердих розчинів Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te та Cd_{0,8}Zn_{0,2}Te в травильних сумішах системи H₂O₂-HBr, досліджено кінетику процесу розчинення, побудовано графіки залежності швидкості

розчинення вказаних напівпровідникових матеріалів від концентрації травника, швидкості обертання диску і температури та визначено механізм розчинення. Встановлено концентраційні межі розчинів, які можна використовувати для ХДП CdTe, Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te та Cd_{0,8}Zn_{0,2}Te. Показано взаємозв'язок уявної енергії активації із швидкістю обертання диску при розчиненні вказаних напівпровідників в бромвиділяючих травильних композиціях на основі гідроген пероксиду.

Гнатів І.І. – мол. науковий співробітник;
Томашик З.Ф. – канд. хім. наук, ст. науковий співробітник;
Томашик В.М. – докт. хім. наук, проф., вчений секретар Інституту фізики напівпровідників;
Стратійчук І.Б. – аспірант.

- [1] Б.Д. Луфт, В.А. Перовишников, Л.Н. Возилова и др. *Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников*. М., Радио и связь, 136 с. (1982).
- [2] В.Н. Томашик, З.Ф. Томашик. Полирующее травление полупроводниковых соединений типа A^{IV}B^{VI} // *Неорган. материалы*, **33**(12), сс. 1451-1455 (1997).
- [3] В.Н. Томашик, А.А. Сава. Взаимодействие теллура и теллурсодержащих полупроводниковых соединений с азотнокислыми растворами бромистоводородной кислоты // *Неорган. материалы*, **28**(2), сс. 324-328 (1992).
- [4] З.Ф. Томашик, Е.О. Билевич, В.Н. Томашик. Взаимодействие теллурида кадмия с растворами систем HNO₃-HCl(HBr)-винная кислота // *Конденсир. среды и межфазн. границы*, **3**(33), сс. 237-241 (2002).
- [5] И.Б. Стратийчук, З.Ф. Томашик, В.Н. Томашик, П.И. Фейчук. Влияние легирования теллурида кадмия на химическое взаимодействие с растворами системы H₂O₂-HBr // *Неорган. материалы*, **49**(12), сс. 2095-2100 (2004).
- [6] З.Ф. Томашик, Н.В. Кусяк, В.Н. Томашик. Химическое травление InAs, InSb, GaAs в растворах системы H₂O₂-HBr // *Неорган. материалы*, **38**(5), сс. 535-538 (2002).

I.I. Hnativ, Z.F. Tomashik, V.M. Tomashik, I.B. Stratiychuk

Chemical Etching of CdTe and Cd_{1-x}Zn_xTe Single Crystals by the Etchant Compositions of the H₂O₂-HBr System

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

Mechanism and kinetics of physico-chemical interaction of CdTe and Cd_{1-x}Zn_xTe solid solutions with the etchant solutions of the H₂O₂-HBr system in reproducible hydrodynamics conditions using a device of chemical dynamic polishing has been investigated for the first time. There were determined the compositions of polishing and unpolishing etchant compositions. It was shown the influence of zinc content in the Cd_{1-x}Zn_xTe solid solutions both on the etching rate and on the nature of chemical dissolution of the semiconductor materials.