

Р.А. Денисюк¹, В.Н. Томашик², Т.Н. Денисюк¹

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Zn_xCd_{1-x}Te$ И $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ С ТРАВИТЕЛЯМИ СИСТЕМЫ $NaNO_2$ –HI–МОЛОЧНАЯ КИСЛОТА

Исследованы процессы химического растворения монокристаллов CdTe, твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}Te$ ($x = 0,04; 0,1$) и $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ в травителях системы $NaNO_2$ –HI–молочная кислота. Построены концентрационные и кинетические зависимости скоростей травления и показано, что с увеличением содержания цинка и ртути в составе твердых растворов улучшается качество обрабатываемой поверхности йодвыделяющими травителями. Оптимизированы составы травителей и режимы химико-динамического полирования поверхности исследуемых монокристаллов.

Полупроводниковые материалы типа $A^{II}B^{VI}$, в частности теллурид кадмия и твердые растворы на его основе, широко используются для изготовления фотоприемников, детекторов ионизирующего излучения, приборов ночного видения, солнечных элементов и т.д. [1]. Поэтому формированию качественной полированной поверхности полупроводников уделяется особенное внимание. На финишных этапах обработки поверхности полупроводников используется химическое травление. Особо ценными являются травильные смеси с небольшими скоростями травления, после обработки которыми формируется бездефектная полированная поверхность высокого качества [2].

Для химической обработки поверхности теллурида кадмия разработано много травителей на основе азотной кислоты и перекиси водорода, чего нельзя сказать о солях окислителях [3-5]. В литературе можно встретить сведения об использовании йодсодержащих и йодвыделяющих травителей [1, 3-5]. Однако после травления в таких смесях поверхность кристаллов частично окисляется и на ней могут образовываться нерастворимые трудноудаляемые продукты реакций растворения, вследствие чего качество полирования остается невысоким.

В литературе встречаются сведения об использовании растворов йода в органических растворителях и минеральных кислотах, которые характеризуются небольшими (до 20 мкм/мин) скоростями травления и обладают полирующими свойствами по отношению к поверхности CdTe и твердых растворов на его основе. Так, в работе [6] исследованы процессы химического травления монокристаллов CdTe и твердых растворов $Cd_{0,98}Zn_{0,04}Te$, $Cd_{0,8}Zn_{0,2}Te$ и $Cd_{0,22}Hg_{0,78}Te$ травильными смесями I_2 –метанол. Изучена кинетика процесса растворения и установлено, что для химико-динамического полирования (ХДП) указанных полупроводников целесообразно использовать 10-15%-ные растворы I_2 в CH_3OH . Процессы химического растворения монокристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($0,04 < x < 0,5$) в травителях системы I_2 –HI при содержании йода 3-15% исследованы авторами работы [1]. Необходимо отметить, что все исследованные растворы могут быть использованы для полирования поверхности указанных полупроводников со скоростью 11-17 мкм/мин.

В литературе есть данные и об использовании йодвыделяющих растворов при химико-динамической и химико-механической обработке полупроводниковых материалов на основе теллурида кадмия. В работах [3, 4] исследован механизм и кинетика процесса растворения CdTe и твердых растворов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ в растворах системы H_2O_2 –HI–лимонная кислота. Установлено, что для полирования исследуемых полупроводников может быть использована большая часть растворов в изученных концентрационных интервалах. Выявлено, что увеличение содержания марганца в составе твердого раствора на основе CdTe приводит к увеличению скорости растворения образцов и улучшению качества полированной поверхности.

© Р.А. Денисюк, В.Н. Томашик, Т.Н. Денисюк, 2016

Целью настоящей работы является исследование физико-химического взаимодействия CdTe и твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}Te$ ($x = 0,04; 0,1$) и $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ с травителями системы $NaNO_2$ –HI–молочная кислота, определение концентрационной зависимости скорости растворения исследуемых образцов от состава смеси и влияние его на качество обрабатываемой поверхности, изучение механизма процесса полирования и оптимизация составов полирующих травильных растворов, а также режимов и методов обработки поверхности исследуемых материалов.

Для исследований использовали монокристаллические неориентированные образцы CdTe *n*-типа проводимости, выращенные методом Бриджмена, а также твердых растворов $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ и $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$. Площадь пластин составляла приблизительно $0,5\text{ см}^2$, а толщина 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, а затем полировали алмазными пастами на обтянутом тканью полировальном круге. После каждого этапа обработки пластины тщательно отмывали теплой водой с добавлением моющего средства, а затем обезжиривали ацетоном, изопропанолом и этиловым спиртом. Далее образцы приклеивали на кварцевые подложки нерабочей стороной и помещали в держатель установки для ХДП, позволяющей проводить процесс растворения в режиме вращающегося диска (скорость вращения изменялась в пределах от 22 до 122 мин^{-1}). Перед исследованиями кинетики растворения с их поверхности химически удаляли нарушенный предыдущими механическими обработками слой толщиной 60–100 мкм тем же травителем, в котором проводили дальнейшее растворение [7, 8]. Для приготовления травильных смесей использовали водный раствор нитрита натрия, йодистоводородную кислоту (54 %), 80%-ную молочную кислоту и водный раствор тиосульфата натрия (все реактивы марки „х.ч.“).

В зависимости от значения соотношения $[HI]/[NaNO_2]$ в конкретном растворе, выделяющийся йод может либо растворяться в избытке HI, образуя травильные композиции похожие по составу на растворы I_2 в HI, или существовать в свободном состоянии с избытком окислителя, образуя губчатую массу, которая непригодна для химического травления (как и в случае растворов HI– H_2O_2) [9]. Этот фактор необходимо учитывать при выборе состава травителя.

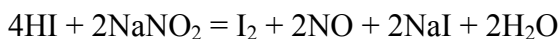
Скорость растворения образцов определяли по уменьшению их толщины с помощью часового индикатора ИЧ-1 с точностью $\pm 0,5$ мкм. Одновременно растворяли 3–4 образца, при этом отклонение в измеряемой толщине не превышало 5%. Микроструктуру полученных после травления поверхностей исследовали с помощью универсального контрольного микроскопа ZEISS JENATECH INSPECTION с цифровой видеокамерой при увеличении от $25\times$ до $1600\times$. Для изучения микрорельефа и структуры поверхности пластин после травления применяли механический контактный метод определения шероховатости поверхности. Измерения проводили при помощи профилографа ДЕКТАК 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 60–90 мин для установления химического равновесия в травильной смеси. После окончания процесса травления образцы промывали сначала в 0,2 М водном растворе тиосульфата натрия для полного удаления остатков травителя, а потом несколько раз обильно ополаскивали дистиллированной водой и высушивали потоком сухого воздуха.

Межоперационная обработка поверхности монокристаллов тщательно подбиралась экспериментальным путем. Установлено, что использование водного раствора аммиака не дает хорошего результата, поскольку на поверхности монокристаллов образуется тонкая пленка серого цвета, что связано с частичным гидролизом продуктов растворения в нейтральной или слабощелочной среде, в частном случае, скорее всего образование оксидов теллура. При обработке 1 М раствором тиосульфата натрия на поверхности обрабатываемых по-

лупроводников также часто образуется седой или серый налет, что возможно связано с выделением серы, поскольку в кислой среде происходит быстрый распад $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. После разбавления тиосульфата натрия до концентрации 0,2 М скорость распада уменьшается, что позволяет дольше промывать поверхность полупроводников. Также установлено, что промывание образцов повторно в растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ защищает поверхность от образования налета.

Для исследования использовали 10% водный раствор нитрита натрия, так как более высокие концентрации не позволяют контролировать количество йода, который выделяется в результате реакции:



и, следовательно, скорость растворения полупроводников.

На рис. 1 представлены зависимости скорости растворения CdTe , $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$, $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$ и $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ в растворах системы $\text{NaNO}_2\text{--HI}$. Исследования проводили в установке для ХДП при 293 К и скорости вращения диска 82 мин^{-1} . Для указанных образцов скорости растворения невысокие и находятся в интервале 8-12 мкм/мин. Наивысшие скорости травления характерны для CdTe (9,5-12 мкм/мин), а твердые растворы травятся с меньшими скоростями. Так, травление $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$ происходит со скоростью 9,25-10,5 мкм/мин, $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$ – 9-10,25 мкм/мин, а $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ – 8-10 мкм/мин. Наблюдается увеличение скорости растворения при увеличении количества нитрита натрия в составе травильной смеси, причем все исследованные растворы системы $\text{NaNO}_2\text{--HI}$ образуют качественную полированную поверхность без ямок травления. Увеличение скорости растворения полупроводников связано с повышением концентрации свободного йода в растворе.

Для уменьшения скорости полирования в травильную смесь вводили органический растворитель – 80%-ную молочную кислоту, при разведении которой должна уменьшаться скорость взаимодействия. На рис. 2 представлены зависимости скорости травления исследуемых полупроводников от состава трехкомпонентного раствора. Видно, что внесение небольших объемов молочной кислоты приводит сначала к увеличению скорости взаимодействия до 12-15 мкм/мин, а уже потом к разбавлению и снижению скорости травления. Введение молочной кислоты больше 45 об.% приводит к образованию серого налета (область III) или круглых ямок травления (область II) на поверхности образцов.

Полирующими свойствами обладают растворы, обогащенные йодистоводородной кислотой с концентрацией 5-25% NaNO_2 : 45-95% HI : 0-45% $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$. Скорость полирования CdTe составляет 4-15 мкм/мин, $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$ – 4,0-10,5 мкм/мин, $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$ – 7-13 мкм/мин, а $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ – 5-12 мкм/мин.

Для полупроводников CdTe , $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ ($x = 0,04; 0,1$) и $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$, обнаружены селективные травители, которые растворяют образцы со скоростью 4-9 мкм/мин, при этом на поверхности образуются круглые ямки травления.

Полученные экспериментальные результаты дали возможность оптимизировать и предложить полирующие травильные композиции для монокристаллов твердых растворов $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ ($x = 0,04; 0,1$) и $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$. 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.

Установлено, что оптимальными условиями для полирования теллурида кадмия и твердых растворов на его основе растворами системы $\text{NaNO}_2\text{--HI}$ –молочная кислота является температура 293 К и скорость вращения диска 82 мин^{-1} . После ХДП поверхность образцов следует промывать в 0,2 М водным раствором тиосульфата натрия и большим количеством деионизированной воды, а потом повторно раствором тиосульфата натрия.

ВЫВОДЫ

Исследовано физико-химическое взаимодействие монокристаллов твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}Te$ ($x = 0,04; 0,1$), $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ и $CdTe$ с травильными композициями системы $NaNO_2$ – HI –лактатная кислота с использованием 10 % -ного водного раствора нитрита натрия, установлены концентрационные зависимости скоростей травления и оптимальные режимы межоперационной обработки поверхности. Травители в объемном соотношении компонентов $NaNO_2:HI:C_3H_6O_3$ соответственно 5-25:45-95:0-45 могут быть использованы для ХДП $CdTe$ и твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}Te$ ($x = 0,04; 0,1$) и $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$. Исследована зависимость скорости растворения в смесях $NaNO_2$ – HI –молочная кислота от состава твердых растворов и показано, что чем больше в них содержание цинка и ртути, тем ниже скорость их травления и тем лучше качество обрабатываемой поверхности. Оптимизированы составы травителей и технологические режимы ХДП монокристаллов твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}Te$ ($x = 0,04; 0,1$), $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ и $CdTe$.

R.O. Denysyuk¹, V.M. Tomashyk², T.M. Denysyuk¹ **Interaction of the $Zn_xCd_{1-x}Te$ and $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ solid solutions with $NaNO_2$ – HI –lactic acid etchants**

The chemical dissolution of $CdTe$ and $Zn_xCd_{1-x}Te$ ($x = 0,04; 0,1$) and $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ solid solutions single crystals in the $NaNO_2$ – HI –lactic acid etchant compositions has been investigated. Concentration and kinetic dependences of the etching rates have been constructed. It was shown that the quality of the treatment by iodine emerging etchants improved at the increasing of zinc and mercury contents in the solid solutions. The etchant compositions and modes of the chemical dynamic polishing of the mention above single crystals have been optimized.

Р.О. Денисюк¹, В.М. Томашик², Т.М. Денисюк¹ **ВЗАЄМОДІЯ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $Zn_xCd_{1-x}Te$ ТА $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ З ТРАВНИКАМИ СИСТЕМИ $NaNO_2$ – HI –ЛАКТАТНА КИСЛОТА**

1. Денисюк Р.О., Томашик З.Ф., Чернюк О.С. та ін. Хімічне розчинення монокристалів $CdTe$ та твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ в травильних сумішах I_2 – HI . *Фізика і хімія твердого тіла*. 2009. 10, № 1. С. 134–137.
2. Перевошиков В.А. Процессы химико-динамического полирования поверхности полупроводников. *Высокочистые вещества*. 1995. № 2. С. 5–29.
3. Denysyuk R.O. Chemical treatment of $Cd_{1-x}Mn_xTe$ single crystals with H_2O_2 – HI –citric acid aqueous solutions // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. – 2014. – V. 17, N.1. – P. 21-24.
4. Денисюк Р.О. Хіміко-механічне полірування $Cd_{1-x}Mn_xTe$ розчинами на основі H_2O_2 – HI –цитратна кислота // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2014. – Т. 15, № 1. – С. 214-218.
5. Хімічне полірування $CdTe$ та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_{1-x}Hg_xTe$ водними розчинами HNO_3 – HI –тарtratна кислота / Є.Є. Гвоздівський, Р.О. Денисюк, В.М. Томашик та ін. // *Науковий вісник Чернівецького університету*. – 2013. Вип. 658. Хімія. – С. 136-140.
6. Томашик З.Ф., Гуменюк О.Р., Томашик В.Н. Химическое травление теллурида кадмия и твердых растворов на его основе в йодметанольных травильных композициях // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2002. – Т.4, № 2. – С. 159-161.
7. *Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников* / Б.Д. Луфт, В.А. Перевошиков, Л.Н. Возилова и др. – М.: Радио и связь, 1982. –136 с.
8. Сангвал К. Травление кристаллов: теория, эксперимент, применение. – М.: Мир, 1990. –492 с.
9. *Chemical treatment of monocrystalline cadmium telluride and $Cd_{1-x}Mn_xTe$ solid solutions by H_2O_2 – HI – citric acid etchant compositions* // R.O. Denysyuk, V.M. Tomashik, Z.F. Tomashik at al. // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. – 2009. – V. 12, N.2. – P. 125-128.

¹ Житомирский государственный университет имени Ивана Франко,

г. Житомир

² Институт физики полупроводников

им. В.Е. Лашкарева НАН Украины,

г. Киев

Получено редакцией