

ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ $Zn_xCd_{1-x}Te$ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ HNO_3-HBr —МОЛОЧНАЯ КИСЛОТА

© 2008 г. З. Ф. Томашик¹, Г. М. Окрепка¹, В. Н. Томашик¹, П. Моравец², П. Гешл²

¹ Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева, Киев, пр. Науки 41, Украина

² Институт физики Карлового университета, 116 36 Прага, Чехия

Поступила в редакцию: 5.05.2008 г.

Аннотация. В воспроизводимых гидродинамических условиях исследованы процессы химического растворения поверхности монокристаллов твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}Te$ в бромвыделяющих травителях HNO_3-HBr —молочная кислота. Изучены зависимости скоростей растворения кристаллов от состава травителей, перемешивания растворов и температуры. Установлено незначительное уменьшение скорости травления $Zn_xCd_{1-x}Te$ при увеличении содержания цинка в составе твердого раствора. Оптимизированы составы полирующих травителей $HNO_3-HBr-C_3H_6O_3$ и режимы проведения операций химико-динамического и химико-механического полирования (ХМП). Показано, что обработка оптимизированными травильными композициями методом ХМП монокристаллов $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ позволяет достигнуть параметра шероховатости поверхности $R_a = 5-20$ нм.

Ключевые слова: монокристаллы, растворение, травление, полирование

ВВЕДЕНИЕ

В процессе создания рабочих элементов детекторов важную роль играет химическая обработка поверхностей кристаллов $Zn_xCd_{1-x}Te$, главная задача которой заключается в удалении нарушенного слоя, образующегося в результате предыдущих механических обработок, а также получении высокочистых, максимально совершенных по структуре и однородных по химическому составу поверхностей. С этой целью используют такие методы жидкофазного травления, как химико-динамическое (ХДП) и химико-механическое полирование (ХМП).

Для реализации процесса ХДП перспективными являются бромвыделяющие травители, которые имеют ряд преимуществ перед традиционными бромсодержащими, поскольку позволяют избежать использования токсичного свободного Br_2 , упростить процесс приготовления травильных смесей и регулировать скорости растворения полупроводников путем введения различного количества вязких компонентов.

В работах [1, 2] исследованы процессы взаимодействия Te , $CdTe$ и $Cd_xHg_{1-x}Te$ с азотнокислыми растворами бромистоводородной кислоты. Уста-

новлено, что скорость растворения $CdTe$ в растворах $HNO_3-HBr-H_2O$ является одной из наиболее высоких (150 мкм/мин) среди травителей систем HNO_3-HNaI и уменьшается с увеличением содержания HBr . Наименьшая скорость травления составляет 5 мкм/мин в травителях с максимальным содержанием воды. В связи с тем, что в этих работах не приведены концентрационные области существования полирующих растворов, это затрудняет использование полученных результатов на практике.

Взаимодействие монокристаллического $CdTe$ с растворами HNO_3-HBr —винная кислота ($C_4H_6O_6$) исследовали в [3] в интервале концентраций (об.%): (10—90) HNO_3 : (10—90) HBr : (0—60) $C_4H_6O_6$. Установлено, что травители этого интервала характеризуются очень большими скоростями травления: наибольшая скорость растворения $CdTe$ в водных растворах $HNO_3-HBr-C_4H_6O_6$ (до 180 мкм/мин) наблюдается при их обогащении HNO_3 , а наименьшая скорость (10—13 мкм/мин) характерна для смесей с повышенным содержанием винной кислоты. Растворы с максимальным содержанием HBr формируют область полирующих травителей, ограниченную составами (об.%): (15—75) HNO_3 :

(60—85) HBr : (10—50) C₄H₆O₆, скорости полирования в которой тоже довольно большие (до 40 мкм/мин).

В работе [4] изучено взаимодействие InSb с растворами HNO₃–HBr–C₃H₆O₃ и установлено, что такие растворы обладают большими скоростями растворения 30—340 мкм/мин, а полирующие растворы обогащены HBr.

При анализе литературных данных нами не обнаружено сведений о применении бромвыделяющих композиций на основе смесей водных растворов HNO₃–HBr–C₃H₆O₃ для ХДП твердых растворов Zn_xCd_{1-x}Te, хотя наши предварительные исследования показали перспективность их использования. Очевидно, что для формирования полирующих композиций с оптимальными скоростями полирования (5—25 мкм/мин) целесообразно исследовать закономерности ХДП Zn_xCd_{1-x}Te в растворах HNO₃–HBr–растворитель с небольшим содержанием азотной кислоты (5—10 об. % HNO₃ в HBr).

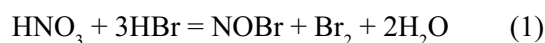
Водные растворы молочной кислоты являются перспективными при формировании полирующих травильных композиций HNO₃–HBr–растворитель для ХДП исследуемых полупроводников, поскольку обладают достаточной вязкостью и хорошими комплексообразующими свойствами. Кроме того установлено [5], что добавление незначительных количеств этой оксикислоты к традиционному бромному травителю улучшает физические характеристики полированной поверхности (понижаются токи утечки при формировании детекторов, что авторы связывают с уменьшением шероховатости поверхности и ее стехиометрическим составом). Поэтому в качестве растворителя при приготовлении травильных смесей HNO₃–HBr–растворитель мы использовали водный раствор C₃H₆O₃.

Целью настоящей работы является изучение химического взаимодействия монокристаллов твердых растворов Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te, Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te и Zn_{0,2}Cd_{0,8}Te с бромвыделяющими водными растворами HNO₃–HBr–C₃H₆O₃, построение соответствующих диаграмм «состав травителя — скорость травления», установление концентрационных границ растворов по характеру их воздействия на поверхность указанных материалов, исследование влияния содержания цинка в составе твердого раствора на процесс травления, определение состояния поверхности после полирования методами металлографического и профилографического анализов, а также оптимизация составов полирующих травителей для формирования высококачественной полированной поверхности.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для эксперимента использовали пластины монокристаллов Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te и Zn_{0,2}Cd_{0,8}Te, выращенных методом Бриджмена, а также Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te, полученные из газовой фазы. Для сравнения и определения влияния содержания цинка в составе твердых растворов Zn_xCd_{1-x}Te на их химическое взаимодействие с водными смесями HNO₃–HBr–C₃H₆O₃ одновременно исследовали также монокристаллы CdTe, выращенные методом Бриджмена.

В качестве исходных компонентов травильных смесей использовали 70%-ную HNO₃ и 40%-ную HBr марки «ос.ч.», а также 80 %-ную молочную кислоту (C₃H₆O₃) марки «чда». Указанные компоненты смешивали в количествах, соответствующих их объемному соотношению в травильной композиции, т.е. состав травителя выражали в об. %. Приготовленные растворы выдерживали два часа для протекания химического взаимодействия между исходными компонентами травителя:



После травления образцы промывали в 0,01 М растворе тиосульфата натрия для полного удаления остатков травителя, затем несколько раз ополаскивали деионизированной водой и высушивали на воздухе.

Растворение образцов проводили на установке для ХДП с использованием методики вращающегося диска [3] при $T = 292$ К и скорости вращения диска $\gamma = 86$ мин⁻¹. Скорость растворения определяли по уменьшению толщины пластины до и после травления с помощью многооборотного индикатора 1МИГП с точностью $\pm 0,5$ мкм. Одновременно растворяли 4 образца, при этом отклонение в измерении толщины не превышало 5 %. Поскольку травление проводили на протяжении 3—5 мин, то ошибка в определении скорости травления составляет 0,1—0,2 мкм/мин. Процесс ХМП осуществляли на стеклянном полировальнике, обтянутом тканью, при $T = 293—295$ К и непрерывной подаче травителя со скоростью 2—3 мл/мин. Микроструктуру поверхностей Zn_xCd_{1-x}Te, полученных после ХМП и ХДП, исследовали с помощью универсального контрольного микроскопа Leitz/Laborlux 12HL с цифровой видеокамерой Leica DFC 320 при увеличении от 50× до 1500×. Для измерения шероховатости полированной поверхности применяли бесконтактный оптический метод с использованием трехмерного поверхностного профилографа “New

View 5022S", позволяющего количественно оценить шероховатость поверхности, высоту вертикальных отклонений от средней линии от 1 нм до 5000 мкм при скорости сканирования 10 мкм/с с разрешением 0,1 нм независимо от увеличения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами установлено, что после травления $Zn_xCd_{1-x}Te$ водными растворами HNO_3-HBr , содержащими 5—12 об. % HNO_3 , образующаяся поверхность характеризуется зеркальным блеском, но при этом скорости полирования довольно большие и составляют 25—35 мкм/мин. Однако если подоб-

рять подходящий вязкий растворитель (например, молочную кислоту, этиленгликоль и т.д.), то можно значительно улучшить их полирующие свойства и уменьшить скорости травления полупроводникового материала.

Для исследований экспериментально был выбран концентрационный интервал растворов, ограниченный треугольником **ABC**, причем объемное соотношение компонентов $HNO_3 : HBr : C_3H_6O_3$ в вершинах **ABC** составляло соответственно (в об. %): **A** — 5 : 95 : 0, **B** — 20 : 20 : 60, **C** — 12 : 88 : 0.

С использованием математического планирования эксперимента (метода симплексных решеток

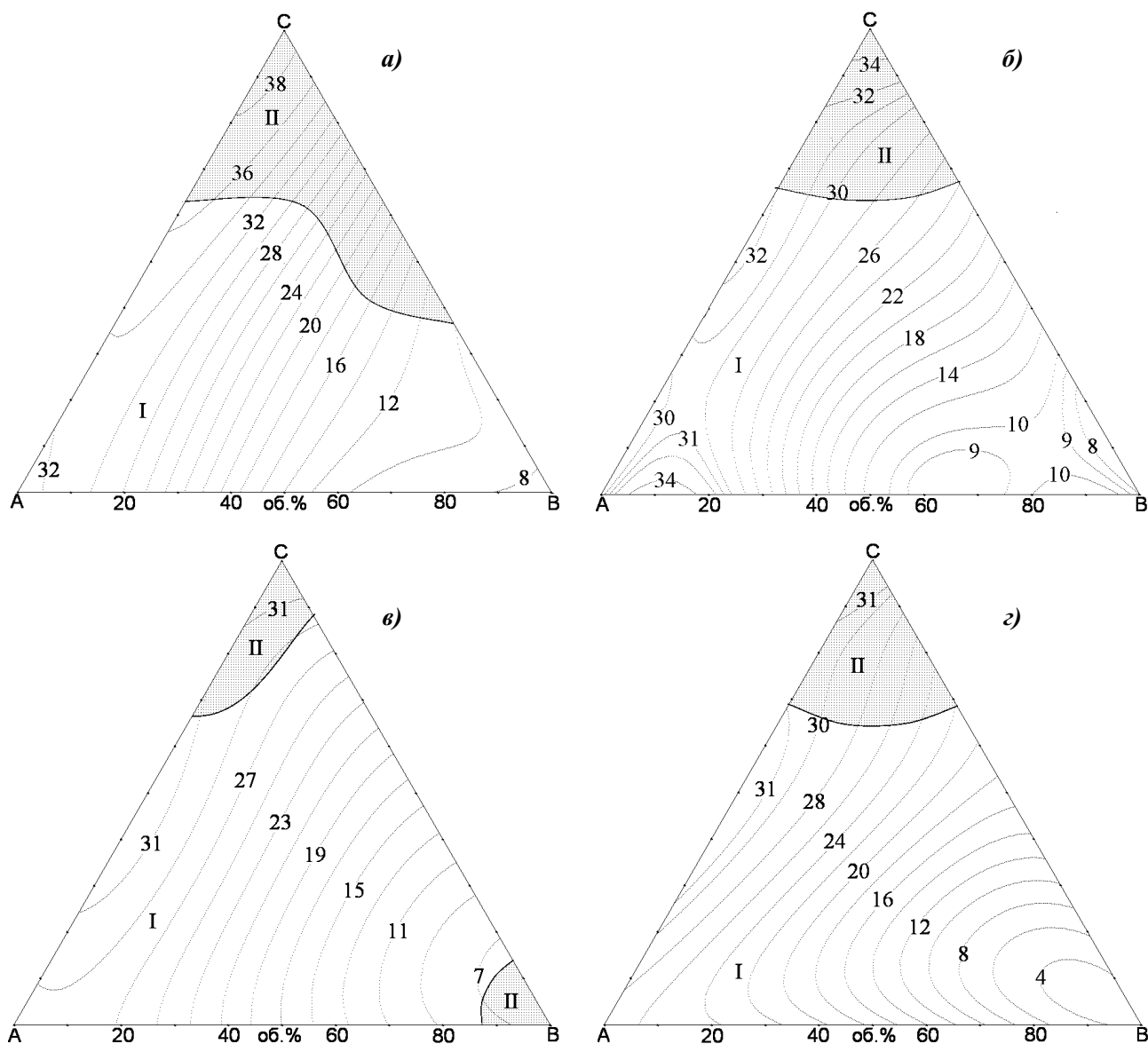
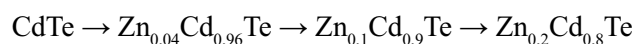


Рис. 1. Концентрационные зависимости скорости травления (мкм/мин) $CdTe$ (а), $Zn_{0.04}Cd_{0.96}Te$ (б), $Zn_{0.1}Cd_{0.9}Te$ (в) и $Zn_{0.2}Cd_{0.8}Te$ (г) в растворах при объемном соотношении $HNO_3 : HBr : C_3H_6O_3$ в вершинах **A**, **B**, **C**: **A** — 5 : 95 : 0, **B** — 20 : 20 : 60, **C** — 12 : 88 : 0. (I — области полирующих и II — неполирующих растворов; $T = 293 K$, $\gamma = 86 \text{ мин}^{-1}$).

Шеффе) [6] по данным исследования зависимостей скоростей травления от состава травильных композиций построены диаграммы «состав травителя — скорость травления» CdTe и $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ в растворах $\text{HNO}_3\text{—HBr—C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, а также определены концентрационные границы полирующих (I) и неполирующих (II) растворов (рис. 1). Из рисунка видно, что минимальные скорости растворения CdTe и $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ наблюдаются в растворах, обогащенных молочной кислотой (угол **В** треугольника **ABC**), а максимальные — в травителях, примыкающих к углу **С**. В случае твердых растворов $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ составы полирующих композиций занимают приблизительно 75 % всей площади треугольника (рис. 1, б—з), а скорость полирования ($V_{\text{пол}}$) изменяется в пределах 4—32 мкм/мин. Диаграмма для CdTe несколько отличается от диаграмм для $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$: область полирующих растворов меньше и занимает приблизительно 60 % площади исследованного интервала (рис. 1, а), при этом $V_{\text{пол}}$ составляют (8—36) мкм/мин. Области неполирующих растворов примыкают к углу **С** для CdTe , $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$ и $\text{Zn}_{0,2}\text{Cd}_{0,8}\text{Te}$, а для $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$ — к углам **С** и **В**.

Выявлено, что скорости растворения монокристаллов в водных смесях $\text{HNO}_3\text{—HBr—C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ незначительно уменьшаются в ряду:



Установлено, что травители, обогащенные $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (угол **В** треугольника **ABC**), хотя и владеют наибольшей скоростью травления материала, но качество полирования поверхности при этом невысокое. После ХДП такими растворами на поверхности наблюдается перепад высот по длине пластины 1—3 мкм, что, возможно, обусловлено высокой вязкостью травителей и разной доступностью реакционной поверхности в диффузионном отношении. Перенос вещества относительно велик вблизи края пластины, а при увеличении расстояния от края к центру раствор вблизи поверхности обеднен активными компонентами из-за диффузии к предыдущим участкам. Кроме того, в микромасштабе поверхность монокристаллов после обработки в таких растворах гладкая и зеркальная, тогда как в макромасштабе характеризуется волнистым рельефом, который можно объяснить турбулентным потоком жидкости по поверхности полупроводников [7]. Следует отметить, что после полирования в менее вязких травителях на полированной поверхности волнистый рельеф не образовывался, что также можно объяснить изменени-

ем турбулентного потока на ламинарный при одной и той же скорости вращения диска вследствие уменьшения вязкости раствора.

При сравнении приведенных диаграмм (рис. 1) видно, что они похожи между собой. Это может свидетельствовать об однотипном механизме взаимодействия вышеуказанных полупроводников с изучаемыми растворами, которое, вероятно, лимитируется процессами растворения подрешетки теллура.

Исследования зависимостей скоростей растворения (v) от температуры и скорости вращения диска (γ) проводили в полирующем растворе состава (об.%): 14,3 HNO_3 + 55,7 HBr + 30,0 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$. Эти исследования позволяют судить о лимитирующих стадиях процесса растворения. Графические зависимости скоростей растворения от скорости вращения диска, построенные в координатах $v^{-1} \sim \gamma^{-1/2}$ при $\gamma = 36\text{—}120 \text{ мин}^{-1}$, и от температуры в интервале 283—303 К в координатах $\ln v \sim 1/T$ представлены на рис. 2.

Из рис. 2, а видно, что в растворах $\text{HNO}_3\text{—HBr—C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ процессы растворения CdTe и $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ лимитируются смешанной кинетикой, поскольку прямые 1—4 отсекают отрезки на оси ординат. Из графических результатов исследований зависимостей $V_{\text{пол}}$ от температуры, представленных на рис. 2, б определены значения кажущейся энергии активации (E_a) и логарифма передэкспоненциального множителя ($\ln C_E$) (табл. 1). Установлено, что для всех материалов при травлении в смесях $\text{HNO}_3\text{—HBr—C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ значения E_a находятся в пределах 14,1—31,4 кДж/моль, что свидетельствует о лимитировании процесса растворения диффузионными стадиями, поскольку в $E_a < 35 \text{ кДж/моль}$. Такое несоответствие результатов можно объяснить преобладанием в смешанной кинетике диффузионных процессов или частичной пассивацией по-

Таблица 1

Кажущаяся энергия активации (E_a) и логарифм передэкспоненциального множителя ($\ln C_E$) процесса растворения CdTe , $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ и $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Te}$ в растворах системы $\text{HNO}_3\text{—HBr—C}_3\text{H}_6\text{O}_3$

Полупроводник	E_a , кДж/моль	$\ln C_E$
CdTe	$31,4 \pm 4,0$	$15,34 \pm 1,64$
$\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$	$15,7 \pm 1,6$	$9,12 \pm 0,66$
$\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$	$15,7 \pm 1,3$	$8,96 \pm 0,55$
$\text{Zn}_{0,2}\text{Cd}_{0,8}\text{Te}$	$14,1 \pm 1,5$	$8,32 \pm 0,61$

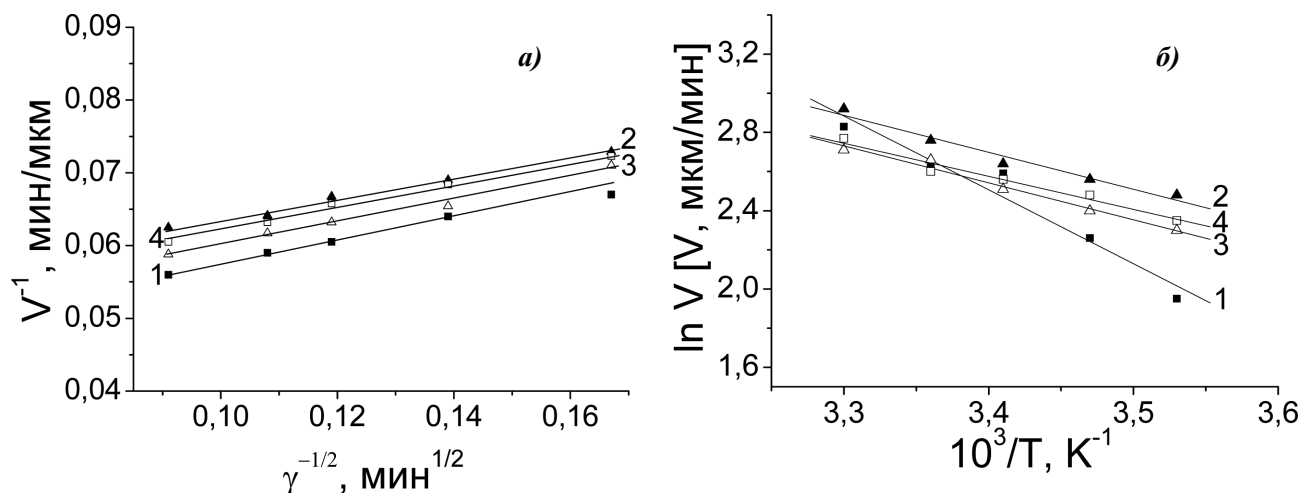


Рис. 2. Зависимость скорости растворения (мкм/мин) CdTe (1), $\text{Zn}_{0.04}\text{Cd}_{0.96}\text{Te}$ (2), $\text{Zn}_{0.1}\text{Cd}_{0.9}\text{Te}$ (3) и $\text{Zn}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{Te}$ (4) от скорости перемешивания травителя при $T = 293 \text{ K}$ (а) и температуры при $\gamma = 86 \text{ мин}^{-1}$ (б) в растворе, содержащем (в об. %) $14,3 \text{ HNO}_3 + 55,7 \text{ HBr} + 30,0 \text{ C}_3\text{H}_6\text{O}_3$.

верхности полупроводников с ростом температуры при их растворении.

При выборе базового полирующего травителя для формирования на его основе полирующих композиций для ХМП монокристаллов $\text{Zn}_{0.1}\text{Cd}_{0.9}\text{Te}$ мы приняли во внимание тот факт, что за счет действия механической составляющей скорость снятия полупроводникового материала этим методом может быть в несколько раз больше по срав-

нению с использованием этого же травителя для ХДП. По результатам экспериментов для монокристаллов $\text{Zn}_{0.1}\text{Cd}_{0.9}\text{Te}$ нами был выбран базовый полирующий травитель Б, состав которого находится в области угла **В** треугольника **АВС** (рис. 1, в). Этот травитель характеризуется скоростью ХДП, равной $8,3 \text{ мкм/мин}$, и обладает хорошими полирующими свойствами. Для уменьшения содержания активного компонента в базовом травителе Б с целью уменьшения скорости ХМП и улучшения качества обрабатываемой поверхности в него непосредственно перед проведением процесса ХМП дополнительно вводили определенное количество водного раствора $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$.

Исследования микроструктуры поверхностей $\text{Zn}_{0.1}\text{Cd}_{0.9}\text{Te}$ показали, что после проведения ХМП качество полированной поверхности улучшается по сравнению с обработанной методом ХДП. Профилографический анализ поверхности проводили по плоскости и по средней линии (рис. 3, а, б). Параметры шероховатости поверхности $\text{Zn}_{0.1}\text{Cd}_{0.9}\text{Te}$ после операции ХМП в травильных композициях разных составов представлены в табл. 2. Установлено, что во всех случаях шероховатость не превышает 50 нм (исключение составляет SR_z после обработки в травителе Б : $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 = 1 : 0$), что полностью удовлетворяет требования по данной характеристике, которые выдвигаются к полированным поверхностям полупроводниковых материалов.

ВЫВОДЫ

В воспроизводимых гидродинамических условиях исследованы процессы химического раство-

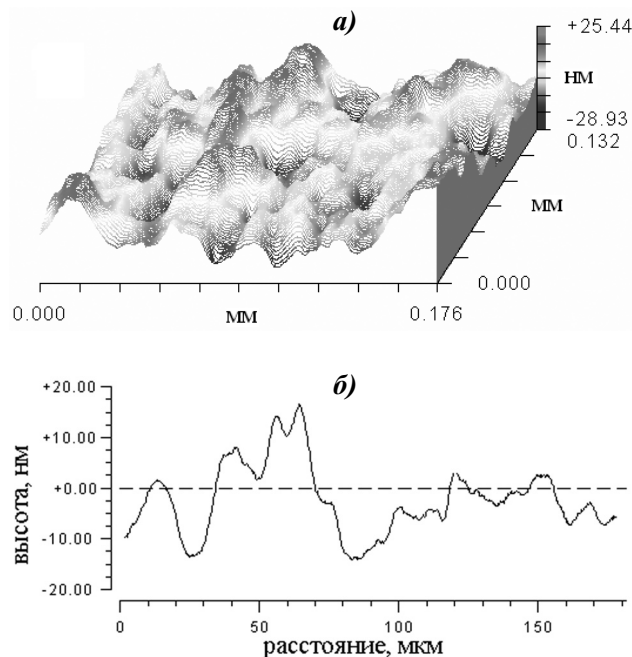


Рис. 3. Шероховатость поверхности $\text{Zn}_{0.1}\text{Cd}_{0.9}\text{Te}$ по плоскости (а) и по средней линии (б) после ХМП в травителе состава: (базовый раствор Б : $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 = 1 : 1$).

Таблица 2

Параметры шероховатости поверхности $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ после ХМП в травильных композициях разных составов

Состав травителя Б : $C_3H_6O_3$	R_a , нм	SRz , нм	rms , нм
1 : 0	19,9	62,6	28,9
1 : 1	5,3	18,7	8,8
1 : 2	11,7	22,0	12,5
1 : 3	6,4	17,2	7,6

Примечание: R_a — среднее арифметическое отклонение профиля; SRz — высота неровностей по плоскости по десяти точкам; rms — усредненное значение шероховатости по плоскости.

рения монокристаллов твердых растворов $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$, $Zn_{0,2}Cd_{0,8}Te$ в бромвыделяющих травителях $HNO_3-HBr-C_3H_6O_3$. Построены соответствующие диаграммы «состав травителя — скорость травления» с определением концентрационных областей полирующих растворов и изучены кинетические закономерности растворения. Установлено незначительное уменьшение

скорости травления $Zn_xCd_{1-x}Te$ при увеличении содержания цинка в составе твердого раствора. Оптимизированы составы полирующих травителей $HNO_3-HBr-C_3H_6O_3$ и режимы проведения операций ХДП и ХМП. Показано, что параметры шероховатости поверхности монокристаллов $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ после обработки методом ХМП всеми изученными травильными композициями не превышает 50 нм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Томашик В.Н., Сава А.А. // Укр. хим. журн. 1992. Т. 58. № 3. С. 233—236.
2. Томашик В.Н., Сава А.А. // Неорг. матер. 1992. Т. 28. № 2. С. 324—328.
3. Томашик З.Ф., Билевич Е.О., Томашик В.Н. // Конденсир. среды и межфазные границы. 2001. Т. 3. №3. С. 237—241.
4. Кусяк Н.В., Томашик В.Н., Томашик З.Ф. // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 5. С.867—869
5. James R., Burger A., Chen K-T., Chang H. United States Patent N 5933706 // Method for Surface Treatment of a Cadmium Zinc Telluride Crystal. — N 08/864133; filed 28.05.1997; published 03.08.1999.
6. Новик Ф.С., Минц Р.С., Малков Ю.С. // Заводская лаборатория. 1967. Т. 29. № 7. С.840—847.
7. Луфт Б.Д., Перевоицков В.А., Возмилова Л.Н. и др. Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников. М.: Радио и связь. 1982. 136 с.