

ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Zn_xCd_{1-x}Te$ ТРАВИТЕЛЯМИ HNO_3-HBr -ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ

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

¹Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева
Национальной академии наук Украины
Проспект Науки 41, 03028 Киев, e-mail: okrepka@isp.kiev.ua

²Институт физики Карлового университета
ул. Ке Карлову 5, 12116 Прага-2, Чехия

Исследован процесс химического травления поверхности монокристаллов твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}Te$ бромвыделяющими травителями HNO_3-HBr -этиленгликоль. Изучены зависимости скоростей растворения кристаллов от состава травителей, скорости перемешивания и температуры, а также состояние поверхности после полирования методами металлографического и профилографического анализов. Определены концентрационные границы растворов для химико-динамического полирования рассмотренных полупроводников.

Введение

Полупроводниковые соединения типа A^2B^6 и твердые растворы на их основе занимают особое место в современной оптоэлектронике, что связано с их уникальными свойствами. Твердые растворы $Zn_xCd_{1-x}Te$ наиболее пригодны для применения при изготовлении детекторов ионизирующих излучений, что обусловлено их способностью работать при комнатных температурах с разрешением по энергии γ -квантов на уровне $\approx 1\%$ при энергии 662 кэВ [1]. Этот материал обладает лучшими характеристиками по сравнению с Si, Ge, GaAs, HgI_2 , PbI_2 и CdTe вследствие сравнительно высокой подвижности носителей заряда, увеличения более чем на порядок электросопротивления и улучшения стабильности спектральных характеристик [2]. Кроме того, монокристаллы $Zn_xCd_{1-x}Te$ используются в качестве подложечного материала при изготовлении эпитаксиальных слоев узкозонных твердых растворов $Cd_xHg_{1-x}Te$, являющихся основным материалом для производства ИК-фотоприемников, работающих в спектральных диапазонах 1,0 ÷ 2,5 мкм, 3 ÷ 5 мкм и 8 ÷ 14 мкм – так называемых «окнах прозрачности» атмосферы [3].

Качество детекторов и подложек под эпитаксию находится в прямой зависимости от качества самого материала (дефектность структуры, чистота материала), а также от технологии их изготовления (резка слитка, шлифование, полирование поверхности кристалла и нанесение на нее металлических контактов). При создании детекторов и подготовке подложек 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 (ХМП) полирование.

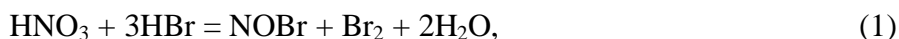
Целью настоящей работы является изучение процесса химико-динамического полирования поверхности монокристаллов твердых растворов $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ и $Zn_{0,2}Cd_{0,8}Te$ бромвыделяющими водными растворами HNO_3-HBr -этиленгликоль (ЭГ),

построение диаграмм «*состав травителя – скорость травления*», установление концентрационных границ полирующих растворов, определение влияния содержания цинка в составе твердого раствора на процессы травления, исследование состояния поверхности после полирования методами металлографического и профилографического анализов, а также оптимизация составов полирующих травителей для формирования высококачественной полированной поверхности.

Методика эксперимента

Исследования проводили на монокристаллических пластинах $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ и $Zn_{0,2}Cd_{0,8}Te$, выращенных методом Бриджмена, а также $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, полученных из газовой фазы. Для сравнения одновременно изучали также монокристаллы $CdTe$, выращенные методом Бриджмена, с целью определения влияния содержания цинка в составе твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}Te$ на их химическое травление водными смесями $HNO_3-HBr-ЭГ$.

Травильные смеси необходимого состава готовили из 70 %-ной HNO_3 (ос.ч), 40 %-ной HBr (ос.ч) и этиленгликоля (хч.), смешивая их в определенном порядке, в количествах, которые соответствуют объемному соотношению компонентов в травильной композиции, т.е. состав травителя выражали в об. %. После этого 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.

Химическое травление пластин проводили на установке для ХДП с использованием методики вращающегося диска. Детально методика эксперимента описана в [4]. Скорость растворения образцов определяли по уменьшению их толщины с использованием многооборотного индикатора 1МИГП с точностью $\pm 0,5$ мкм. Микроструктуру поверхностей $Zn_xCd_{1-x}Te$, полученных после химической обработки, исследовали с помощью универсального контрольного микроскопа Leitz/Laborlux 12HL с цифровой видеокамерой Leica DFC 320 при увеличении от $50\times$ до $1500\times$. Для измерения шероховатости полированной поверхности применяли бесконтактный оптический метод с применением 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

При изучении процесса ХДП монокристаллов $Zn_xCd_{1-x}Te$ в растворах HNO_3-HBr установлено, что наиболее перспективными для создания полирующих композиций со средними скоростями снятия материала (5–15 мкм/мин) являются растворы, содержащие 5 – 12 об. % HNO_3 . Такие травители обладают скоростью полирования 25 – 35 мкм/мин, однако путем введения в растворы HNO_3-HBr растворителя, который способствует уменьшению концентрации активного компонента в травителе, можно достичь меньших значений скоростей полирования и значительного улучшения полирующих свойств. При формировании полирующих травителей HNO_3-HBr -растворитель в качестве раствори-

теля был использован этиленгликоль, который характеризуется довольно большой вязкостью.

Для исследований был выбран концентрационный интервал растворов, ограниченный треугольником **ABC**, где объемное соотношение компонентов $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{ЭГ}$ в вершинах **ABC** составляло соответственно (в об. %): **A** – 5 : 95 : 0, **B** – 20 : 20 : 60, **C** – 12 : 88 : 0. По данным изучения зависимостей скоростей травления от состава травильных композиций с использованием метода симплексных решеток Шеффе [5] построены диаграммы «состав травителя – скорость травления» CdTe и $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ в растворах $\text{HNO}_3\text{--HBr--ЭГ}$ при $T = 292 \text{ K}$ и скорости вращения диска $\gamma = 86 \text{ мин}^{-1}$, а также определены концентрационные границы полирующих (I) и неполирующих (II) растворов (рис. 1). Как и предполагалось, минимальные скорости растворения CdTe и $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ наблюдаются в растворах, обогащенных этиленгликолем (угол **B** треугольника **ABC**), а максимальные – в травителях, примыкающих к углу **C**. Диаграммы для $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ отличаются от диаграммы для CdTe размерами и расположением областей неполирующих растворов, а диаграммы для $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ отличаются между собой только размерами малой области неполирующих растворов, которая примыкает к углу **B**.

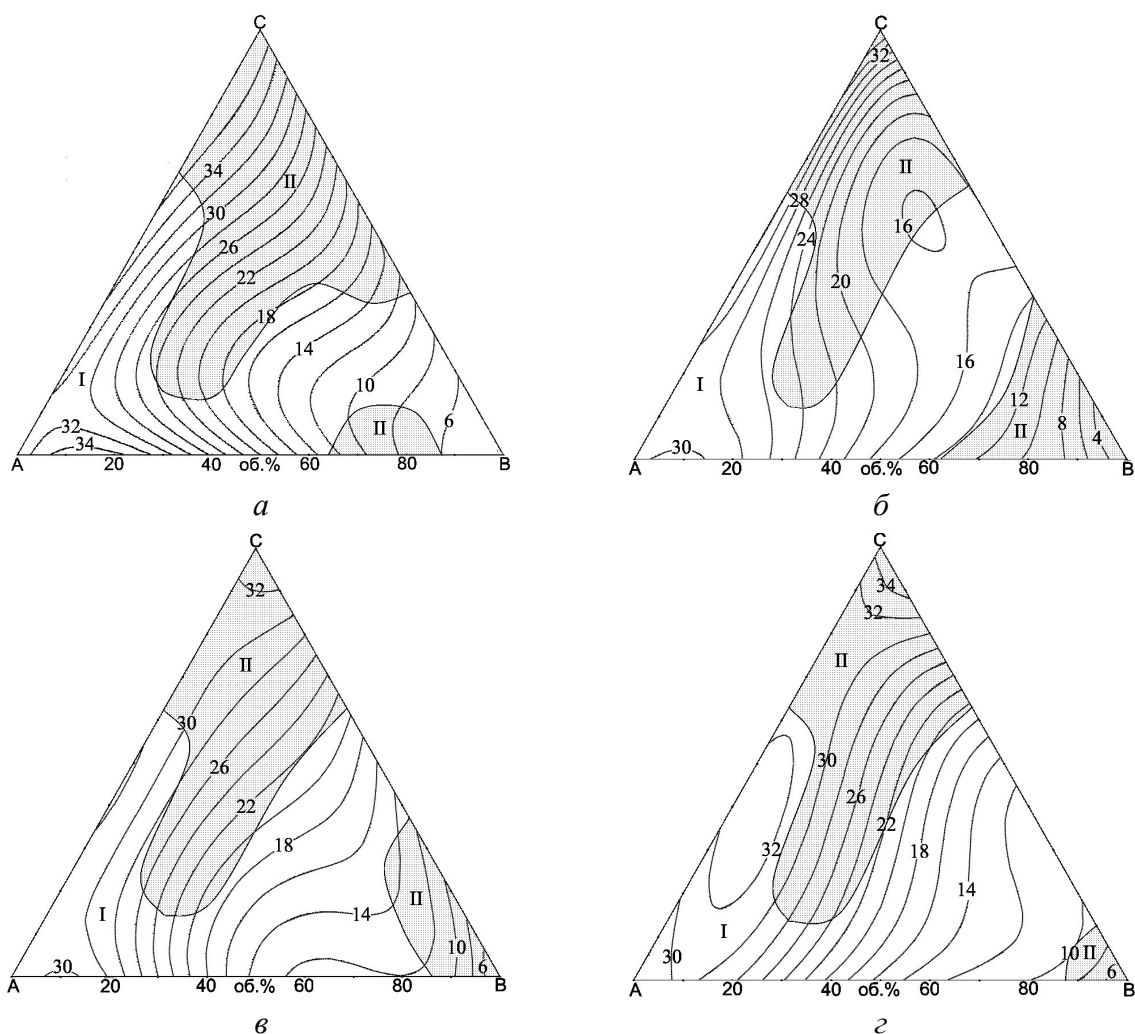
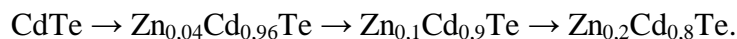


Рис. 1. Концентрационные зависимости ($T = 293 \text{ K}$, $\gamma = 86 \text{ мин}^{-1}$) скорости травления (мкм/мин) CdTe (*a*), $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$ (*б*), $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$ (*в*) и $\text{Zn}_{0,2}\text{Cd}_{0,8}\text{Te}$ (*г*) в растворах при объемном соотношении $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{ЭГ}$ в вершинах **A**, **B**, **C** : **A** – 5 : 95 : 0, **B** – 20 : 20 : 60, **C** – 12 : 88 : 0. (I – области полирующих и II – неполирующих растворов).

При этом выявлено, что с возрастанием содержания цинка в составе твердого раствора $Zn_xCd_{1-x}Te$ наблюдается расширение областей полирующих растворов на соответствующих диаграммах и уменьшение скоростей травления в ряду:



Для монокристаллов CdTe область полирующих травителей ограничена концентрациями (в об. %) (5–20)HNO₃ : (20–95)HBr : (0–60)ЭГ за исключением области неполирующих растворов, содержащей (9–17)HNO₃ : (34–91)HBr : (0–49)ЭГ. Для монокристаллов $Zn_xCd_{1-x}Te$ область полирующих травителей ограничена составами (в об. %): (5–17)HNO₃ : (44–95)HBr : (0–39)ЭГ, за исключением области, которую занимают неполирующие растворы (9–15)HNO₃ : (63–91)HBr : (0–22)ЭГ. Следует отметить, что скорости полирования ($v_{пол}$) в зависимости от природы полупроводникового материала изменяются по-разному: для CdTe в интервале от 4 до 36 мкм/мин, а для твердых растворов $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ и $Zn_{0,2}Cd_{0,8}Te$ – соответственно от 14 до 28, от 12 до 32 и от 10 до 32 мкм/мин.

Установлено, что после ХДП растворами, обогащенными ЭГ (угол В треугольника ABC), 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. 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 [6].

При сравнении приведенных диаграмм (рис. 1) видно, что они похожи между собой, что может свидетельствовать об однотипном механизме взаимодействия вышеуказанных полупроводников с изучаемыми растворами, который, 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 HNO₃ + 55,7 HBr + 30,0 ЭГ. Эти исследования позволяют судить о лимитирующих стадиях процесса растворения [6]. Графические зависимости скоростей растворения от скорости вращения диска, построенные в координатах $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$ при $36 \leq \gamma \leq 120$ мин⁻¹, и от температуры в интервале 288 – 308 К в координатах $\ln v - 1/T$ представлены на рис. 2.

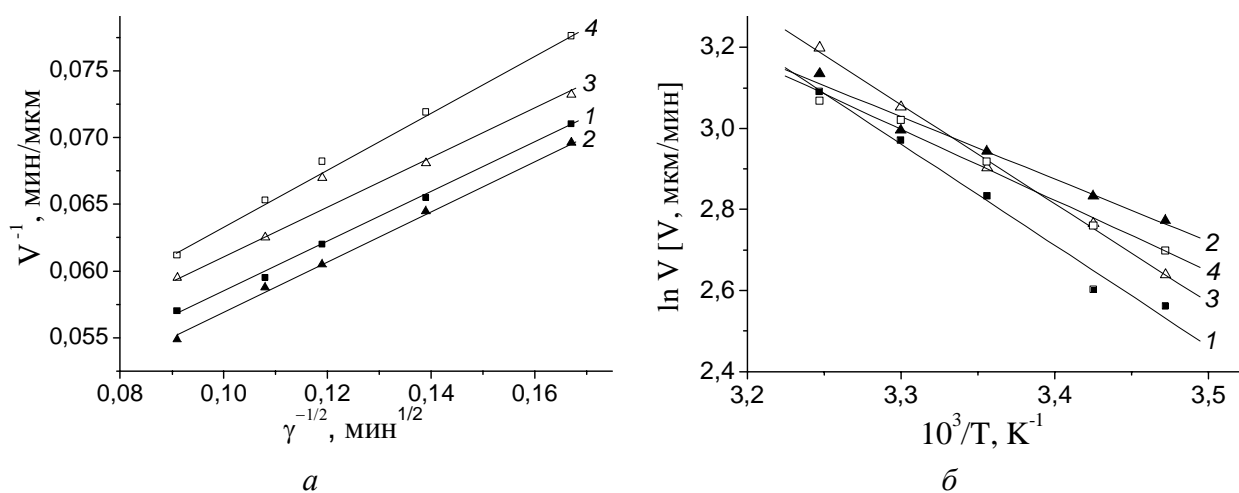


Рис. 2. Зависимость скорости растворения (мкм/мин) CdTe (1), $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ (2), $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ (3) и $Zn_{0,2}Cd_{0,8}Te$ (4) от скорости перемешивания травителя при $T = 293$ К (а) и температуры при $\gamma = 86$ мин⁻¹ (б) в растворе, содержащем (в об. %) 14,3 HNO₃ + 55,7 HBr + 30,0 ЭГ.

Поскольку прямые 1 – 4 (рис. 2, а) отсекают отрезки на оси ординат, то согласно [7], можно утверждать, что процессы растворения монокристаллов CdTe и $Zn_xCd_{1-x}Te$ в растворах $HNO_3-HBr-ЭГ$ лимитируются смешанной кинетикой. Однако значения кажущейся энергии активации (E_a) и логарифма передэкспоненциального множителя ($\ln C_E$), которые определены по результатам исследования зависимости v от температуры (рис. 2, б), указывают на лимитирование процесса растворения диффузионными стадиями, так как для всех изучаемых материалов значения $E_a < 35$ кДж/моль (таблица) [6, 7]. Такое несоответствие результатов можно объяснить преобладанием в смешанной кинетике диффузионных процессов или частичной пассивацией поверхности полупроводников с ростом температуры при их растворении.

Таблица. Кажущаяся энергия активации (E_a) и логарифм предэкспоненциального множителя ($\ln C_E$) процесса растворения CdTe, $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$, $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ и $Cd_{0,8}Zn_{0,2}Te$ в растворах системы $HNO_3-HBr-ЭГ$

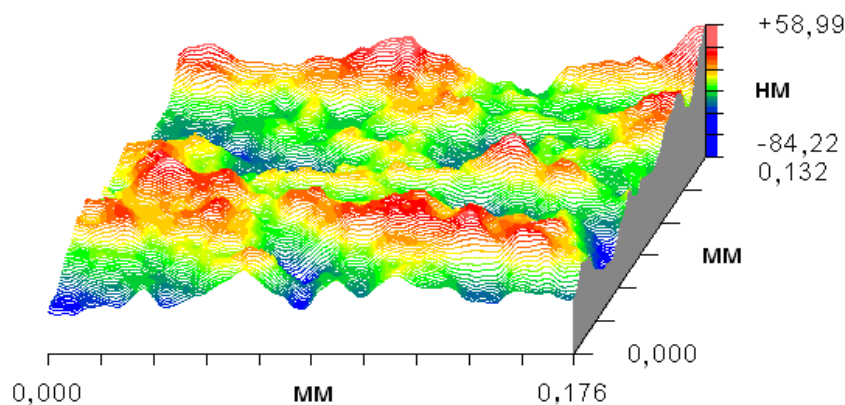
Полупроводник	E_a , кДж/моль	$\ln C_E$
CdTe	$20,8 \pm 1,5$	$11,21 \pm 0,61$
$Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$	$12,8 \pm 1,1$	$8,11 \pm 0,45$
$Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$	$20,3 \pm 0,7$	$11,12 \pm 0,27$
$Zn_{0,2}Cd_{0,8}Te$	$14,5 \pm 1,1$	$8,77 \pm 0,44$

При разработке полирующего травителя для формирования на его основе полирующих композиций для ХМП монокристаллов $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ принято во внимание тот факт, что за счет действия механической составляющей скорость снятия полупроводникового материала этим методом может быть в несколько раз больше по сравнению с использованием этого травителя для ХДП. По результатам исследований был выбран базовый полирующий травитель (Б), обладающий хорошими полирующими свойствами, состав которого находится в полирующей области треугольника ABC на изолинии, соответствующей $v_{пол} = 16$ мкм/мин (рис. 1, в). Для уменьшения скорости ХМП и улучшения качества обрабатываемой поверхности в базовый травитель Б непосредственно перед проведением процесса ХМП дополнительно вводили определенное количество ЭГ. Процесс ХМП осуществляли на стеклянном полировальнике, обтянутом тканью, при $T = 295$ К и непрерывной подаче травителя со скоростью 2 мл/мин.

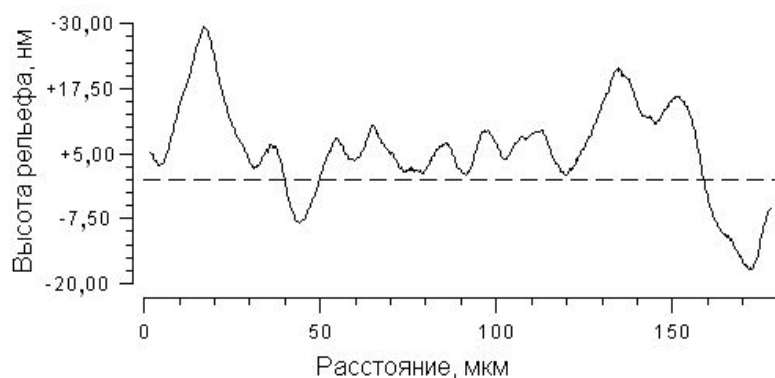
Результаты металлографического и профилографического анализов поверхности $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ после ХМП раствором (травитель Б : ЭГ = 1 : 1) подтверждают высокое качество полирования (рис. 3), поскольку ее шероховатость не превышает критерия шероховатости полированных поверхностей полупроводниковых материалов ($R_a - 6,6$ нм, $SR_z - 30,1$ нм, $rms - 15,5$ нм).

Выводы

Исследованы процессы химического растворения 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 $HNO_3-HBr-ЭГ$. Построены соответствующие диаграммы «состав травителя – скорость травления», определены концентрационные границы полирующих растворов и кинетические ограничения процесса растворения. Установлено незначительное уменьшение скорости травления $Zn_xCd_{1-x}Te$ при увеличении содержания цинка в составе твердого раствора. Оптимизированы составы полирующих травителей $HNO_3-HBr-ЭГ$ и режимы проведения процесса ХДП. Металлографическими и профилографическими исследованиями состояния поверхности монокристаллов $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ после химической обработки методом ХМП разработанными травителями подтверждено высокое качество полученной поверхности.



a



б

Рис. 3. Шероховатость поверхности $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ по плоскости (*a*) и по средней линии (*б*) после ХМП в травителе состава: (базовый раствор Б : ЭГ = 1 : 1).

Литература

1. New compositions for chemical polishing of CdZnTe crystals / O.S. Galkina, N.N. Grebenyuk, M.V. Dobrotvorskaya, V.K. Komar, D.P. Nalivaiko, O.N. Chugai // *Functional Materials*. – 2002. – V. 9, № 3. – P. 463 – 466.
2. Влияние обработки гидростатическим давлением на свойства датчиков ядерного излучения на основе полупроводникового соединения CdZnTe / В.Е. Кутний, Д.В. Кутний, А.В. Рыбка, Д.В. Наконечный, М.А. Тихоновский, А.В.Бабун, Г.Г. Бобылев // *Вопросы атомной науки и техники*. – 2003. – № 13. – С. 111 – 116.
3. Смирнова Н.А. Разработка технологии изготовления подложек CdZnTe для выращивания гетероструктур CdHgTe/CdZnTe методом жидкофазной эпитаксии: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01 / Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности ФГУП «Гиредмет». – Москва, 2007. – 24 с.
4. Характер химического взаимодействия монокристаллов CdTe и твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}Te$ с водными растворами H_2O_2 -HBr-лимонная кислота / З.Ф. Томашик, И.И. Гнатив, В.Н. Томашик, И.Б. Стратийчук // *Журн. неорган. химии*. – 2007. – Т. 52, №7. – С. 1234 – 238.
5. Новик Ф.С., Минц Р.С., Малков Ю.С. Применение метода симплексных решеток для построения диаграмм состав-свойство // *Заводская лаборатория*. – 1967. – Т. 29, № 7. – С. 840 – 847.

6. Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников / Б.Д. Луфт, В.А. Перевощиков, Л.Н. Возмилова, И.А. Свердлин, К.Г. Марин. – М.: Радио и связь, 1982. – 136 с.
7. Перевощиков В.А.. Процессы химико-динамического полирования поверхности полупроводников // Высокочистые вещества. – 1995. – № 2. – С. 5 – 29.

FORMATION OF THE $Zn_xCd_{1-x}Te$ SOLID SOLUTION SINGLE CRYSTAL POLISHED SURFACES WITH THE HNO_3 – HBr –ETHYLENE GLYCOL ETCHANTS

**V.M. Tomashik¹, G.M. Okrepka¹, Z.F. Tomashik¹,
P. Moravec², P. Höschl²**

¹ *Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of National Academy of Science of Ukraine
Nauky Prosp. 41, 03028 Kyiv-28, e-mail: okrepka@isp.kiev.ua*

² *Charles University, Faculty of Mathematics and Physics, Institute of Physics
Ke Karlovu 5, 12116, Prague 2, Czech Republic*

Chemical etching of the $Zn_xCd_{1-x}Te$ solid solution single-crystals surfaces in the bromine emerging etchants based on HNO_3 – HBr – $C_3H_6O_3$ system has been studied. Crystal etching rate dependences has been studied on etchant composition, disc rotation speed and temperature as well as surface status after chemical polishing using metallography and profilography. The etchant optimum compositions have been found for the chemical-dynamic polishing of $Zn_xCd_{1-x}Te$ solid solutions.