

УДК 546.48'24

ХІМІКО-ДИНАМІЧНЕ ПОЛІРУВАННЯ ПОВЕРХНІ CdTe ТРАВІЛЬНИМИ КОМПОЗИЦІЯМИ (NH₄)₂Cr₂O₇–HCl–ЩАВЛЕВА КИСЛОТА

П.С. Чухненко¹, Ю.Б. Халавка², В.Г. Іваніцька², З.Ф. Томашик¹,
В.М. Томашик^{1*}, І.Б. Стратійчук¹

¹ Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова Національної академії наук України
просп. Науки, 41, Київ, 03028, Україна

² Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича
вул. Лесі Українки, 25, Чернівці, 58000, Україна

Досліджено характер хімічного розчинення нелегованого та легованого елементами IV-A підгрупи (Ge, Sn, Pb) кадмій телуриду травільними композиціями (NH₄)₂Cr₂O₇–HCl–щавлева кислота. Побудовано проекції поверхонь однакових швидкостей травлення та визначено концентраційні межі поліруючих розчинів. Показано, що процес розчинення вказаних матеріалів лімітується дифузійними стадіями. Досліджено стан поверхні після травлення методами мікроструктурного аналізу і скануючої електронної мікроскопії, та визначено склад поверхневих шарів методом енергодисперсійного рентгенівського спектрального аналізу.

ВСТУП

Сучасна технологія виробництва елементів радіоелектронної апаратури вимагає знання явищ і процесів, що відбуваються в найтонших поверхневих шарах матеріалів. Ця технологія включає в себе очищення поверхонь від забруднень та їх згладжування до відповідних значень основних параметрів шорсткості, що здійснюється шляхом проведення хіміко-механічного (ХМП) та хіміко-динамічного полірування (ХДП) [1]. Явища, що відбуваються на поверхні напівпровідників внаслідок проходження фізико-хімічних процесів при їх травленні, відіграють значну роль у забезпеченні надійності робочих елементів приладів [2].

Речовини на основі сполук шестивалентного хрому у розчинах кислот можуть проявляти поліруючий, селективний або неселективний характер травлення в залежності від об'ємного співвідношення окисника та відновника в системі [3, 4]. Їх широке застосування [5, 6] визначається сильною окиснювальною дією, яку проявляють хромвімісні сполуки. Автори [7] висловили припущення щодо залежності характеру травлення від концентрації окисника у травільній композиції CrO₃–HCl(HF). Ними відзначено, що травники, до складу яких входить окисник CrO₃ з концентрацією до

1 моль/л, є поліруючими для напівпровідників типу A^{IV}B^{VI} (а саме, CdTe, CdSe), а вже при концентрації 3 моль/л ці травники можуть проявляти селективні властивості.

Прогрес мікро- та оптоелектроніки потребує застосування нових методів дослідження приповерхневих шарів кристалів [8, 9], які дозволяють аналізувати рельєф надгладких поверхонь із середньоарифметичною висотою нерівностей $R_a < 10$ нм. За даними [10] період кристалічної ґратки a двохкомпонентних напівпровідників є характеристикою, надзвичайно чутливою до зміни стехіометрії матеріалу, введення домішок, окиснення тощо. Значну роль при оцінці впливу якісного та кількісного складу травільних композицій відіграють результати досліджень складу поверхневих плівок кристалів. Відповідні відомості можна одержати за результатами енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) протравленого зразка. Якість поверхні кристалів після травлення найчастіше оцінюють за допомогою мікроструктурного аналізу, проте більш точним методом дослідження є скануюча електронна мікроскопія (SEM).

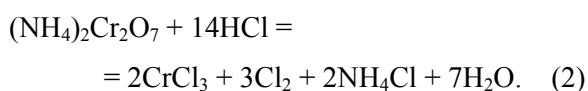
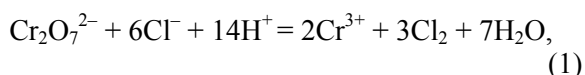
Метою роботи є дослідження характеру розчинення нелегованого та легованого CdTe в травільних композиціях (NH₄)₂Cr₂O₇–HCl–щавлева кислота (C₂H₂O₄), побудова проекцій

* контактний автор tomashyk@isp.kiev.ua

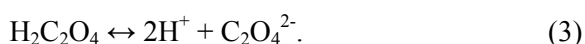
поверхонь однакових швидкостей травлення, визначення концентраційних меж поліруючих та неполіруючих розчинів, встановлення якісного та кількісного складу поверхні кристалів після травлення оптимізованими поліруючими травниками із застосуванням сучасних методів аналізу (СЕМ, ЕДРС).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Експериментальні дослідження проводили на вирощених методом Бріджмена монокристалах нелегованого та легovanого елементами IV-A пігрупи (Ge, Sn, Pb) кадмій телуриду (вміст легуючих домішок складав $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Травильні композиції готували з насиченого 26 %-го водного розчину $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 38 %-ної HCl , 9 %-го водного розчину $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (всі реактиви марки «х.ч.»). Перед проведенням процесу ХДП приготувані травильні суміші витримували впродовж 2 год для проходження взаємодії між компонентами травника:

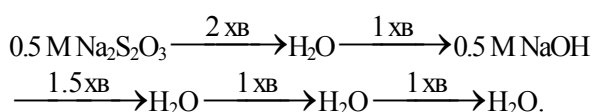


Оскільки у травильних композиціях міститься органічна (щавлева) кислота, то в розчині існують оксалат-аніони:



Процес травлення монокристалів проводили у відтворюваних гідродинамічних умовах на установці для ХДП із застосуванням методики диску, що обертається. Швидкість ХДП зразків визначали за зменшенням їх товщини до і після травлення за допомогою годинникового індикатора 1МИГП з точністю $\pm 0.5 \text{ мкм}$. Одночасно травили 4 зразки і проводили виміри у декількох точках поверхні кристала, що зменшувало похибку експерименту.

По закінченні процесу травлення зразки негайно промивали за розробленою нами схемою:



Мікроструктуру одержаних після травлення поверхонь нелегованого та легovanого CdTe досліджували за допомогою універсального оптичного мікроскопа OrthoPlan з вмонтованою цифровою відеокамерою при збільшенні від $8\times$ до $1600\times$. Скануюча електронна мікроскопія здійснена на приладі NovaNano SEM 630 (FEI), обладнаному EDX-системою EDAX, що має високу роздільну здатність і дозволяє вивчати структуру сканованої поверхні. Для вивчення хімічного складу приповерхневих шарів на тому ж приладі проводили ЕДРС аналіз, який дозволяє одержати інформацію про склад поверхні нанометрової товщини [11]. За цією методикою при збудженні поверхневих атомів зразка пучком високоенергетичних електронів відбувається випускання квантів енергії, які, власне, і визначають рентгенівські спектри. Розшифровка отриманих енергетичних спектрів такого випромінювання встановлювали якісний та кількісний склад поверхні після хімічної обробки напівпровідникового матеріалу.

РЕЗУЛЬТАТИ І ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Концентраційні залежності швидкості травлення легovanого та нелегованого CdTe вивчали із застосуванням методу математичного планування експерименту на симплексі. У випадку трикомпонентної системи використання рівняння четвертого ступеня для оптимізації складу травників дозволяє значно скоротити кількість експериментів і провести їх у точках симплекс-граткового плану [12].

Як видно з рис. 1, максимальні швидкості розчинення ($8\text{--}9 \text{ мкм/хв}$) всіх кристалів спостерігаються у розчинах, збагачених на HCl (біля кута *A*), та поблизу середини сторони *AB* концентраційного трикутника *ABC* ($\sim 7\text{--}9 \text{ мкм/хв}$). При подальшому зростанні вмісту щавлевої кислоти у складі травильної композиції (поблизу кута *B* – травники з максимальним вмістом органічного компонента) швидкість травлення як для легovanого, так і нелегованого CdTe зменшується приблизно в 2 рази і досягає значень 4 мкм/хв , що свідчить про сповільнюючу дію щавлевої кислоти у складі травника. Хід ізольній швидкостей травлення біля сторони *BC* трикутника *ABC* для всіх зразків є подібним, а при поступовому наблизенні до сторони *AC* спостерігаються відмінності у розміщенні ізольній через вплив домішок на хімічне травлення основного матеріалу.

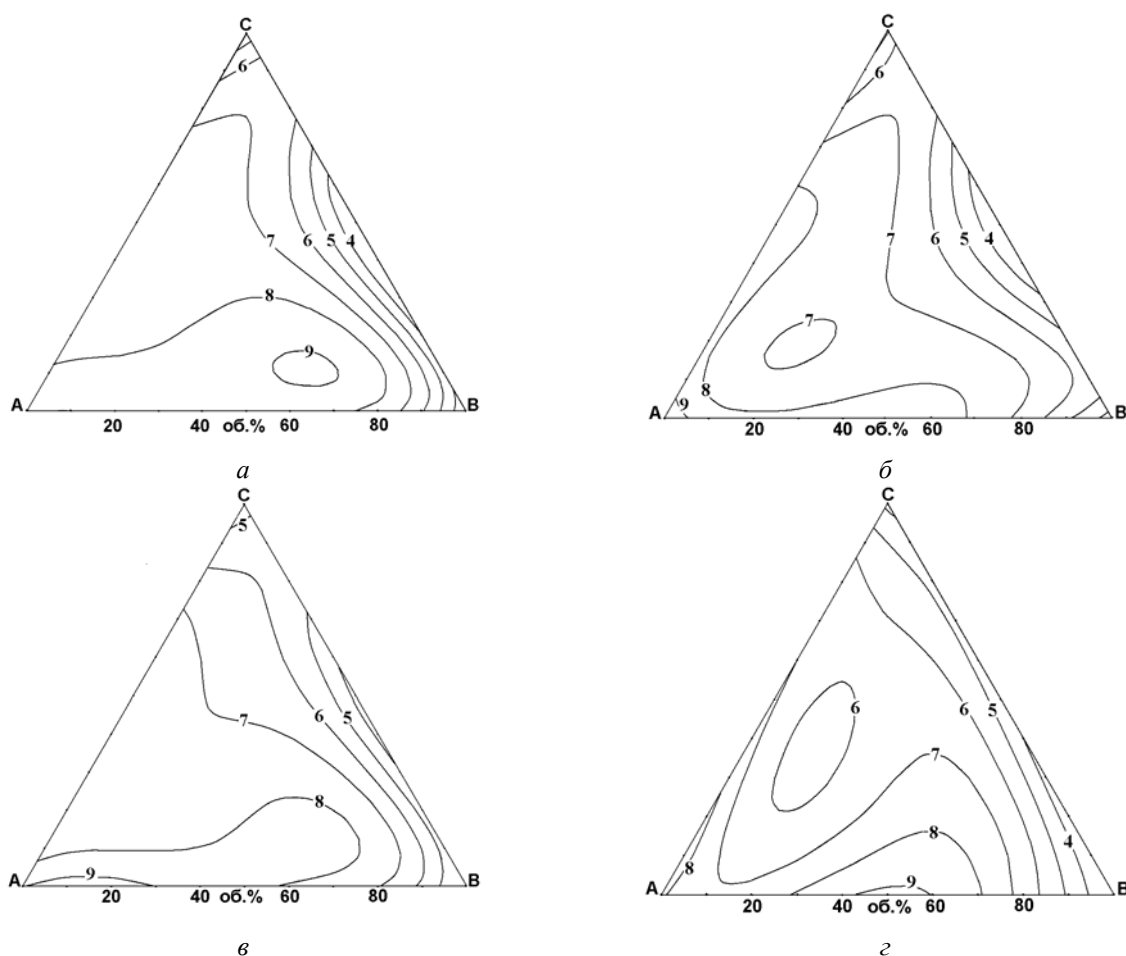


Рис. 1. Концентраційні залежності швидкостей травлення CdTe (а), CdTe(Ge) (б), CdTe(Sn) (в), CdTe(Pb) (г) травильними розчинами при об'ємному співвідношенні $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 : \text{HCl} : \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ у вершинах А, В, С: А – 70 : 30 : 0; В – 70 : 5 : 25; С – 90 : 10 : 0 відповідно ($\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$, $T = 293 \text{ К}$)

Встановлено, що всі розчини досліджуваного концентраційного інтервалу є поліруючими, що підтверджується даними оптичної мікроскопії. З рис. 2, а видно, що поверхня зразка після травлення має характерний для полірованої вигляд. Однак з рис. 2, б можна зробити висновок, що кристал покритий тонкою (до декількох нм) пористою плівкою, присутність якої може бути зумовлена наявністю на поверхні кристала кадмій оксалату CdC_2O_4 . Ця сіль може випадати у вигляді білого осаду при дії шавлевої кислоти на розчини солей кадмію [13], і для неї характерно утворення лускоподібних плоских кристалів. У присутності великої кількості іонів амонію можливе також утворення розчинної солі $(\text{NH}_4)_2[\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \times 2\text{H}_2\text{O}$, яка не перешкоджає процесу травлення. При перенесенні зразка з травильного розчину в розчин для промивання малорозчинний оксалат кадмію кристалізується на поверхні, утворюючи плівку,

яка, ймовірно, є прозорою в оптичному мікроскопі, але виявляється при СЕМ-аналізі поверхні. Це пояснює той факт, що протравлений у розробленій травильній композиції зразок CdTe(Sn) при візуальному сприйнятті та мікроструктурному аналізі виглядає дзеркальним.

Аналіз складу поверхневого шару монокристалу CdTe(Sn), обробленого розчином $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HCl--C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, проводили з використанням ЕДРС. Сканування електронним променем здійснювали в області, показаній на рис. 3, а, при цьому збудження сигналу проводили променем 15 кеВ (рис. 3, б).

Присутність тонкої плівки на протравленій поверхні монокристала, вірогідно, впливає на невисоку швидкість травлення кристала в цілому. Мала товщина поверхневої плівки може бути підтверджена наявністю чітких сигналів Cd та Te. (табл. 1.)

Таблиця 1. Елементний склад поверхні CdTe(Sn) після травлення розчином (об. %): 75 (NH₄)₂Cr₂O₇ – 18.7 HCl – 6.3 C₂H₂O₄

Елемент	Мас. %	Ат. %
C	03.50	24.69
O	01.50	07.95
Cd	46.74	35.28
Te	48.26	32.09

Як видно з результатів аналізу ЕДРС, на поверхні кристала міститься велика кількість карбону, що підтверджує раніше зроблений висновок про присутність на протравленій поверхні оксалату кадмію.

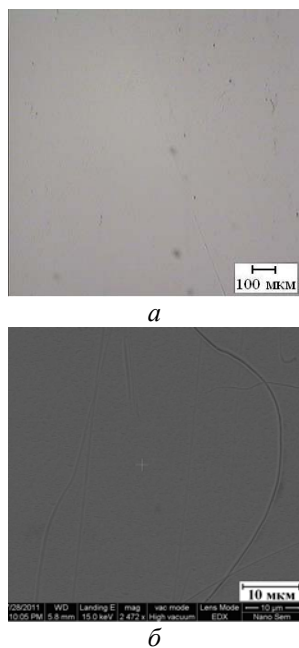


Рис. 2. Мікрофотографія (а) та СЕМ-знімок (б) поверхні CdTe(Sn), протравленої розчином (NH₄)₂Cr₂O₇-HCl-C₂H₂O₄

Вміст кисню є не надто високим, зважаючи на зберігання кристала після травлення в негерметичних умовах до проведення ЕДРС-аналізу. Співвідношення [Cd]/[Te] на поверхні наближається до стехіометричного, що свідчить про рівномірне їх витравлювання розробленим травником. Варто зазначити, що в ході ЕДРС-аналізу присутність атомів Cr та Cl на поверхні протравлених кристалів не спостерігається. Хоча, як зазначається у літературі [14], досить часто на поверхні кристалів, оброблених травниками на основі сполук хрому, реєструють високу концентрацію атомів хрому та впровадження їх у ґратку матриці.

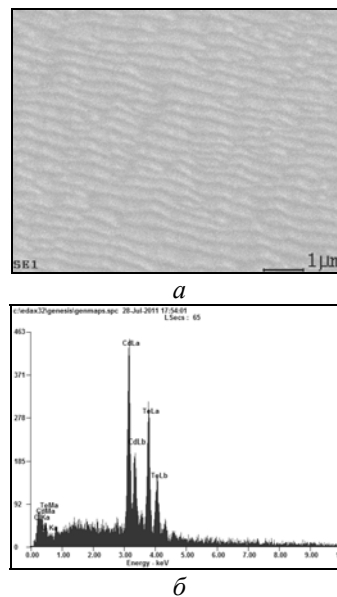


Рис. 3. ЕДРС-аналіз поверхневого шару монокристала CdTe(Sn), обробленого розчином (NH₄)₂Cr₂O₇-HCl-C₂H₂O₄: а – область сканування; б – типовий ЕДРС-спектр

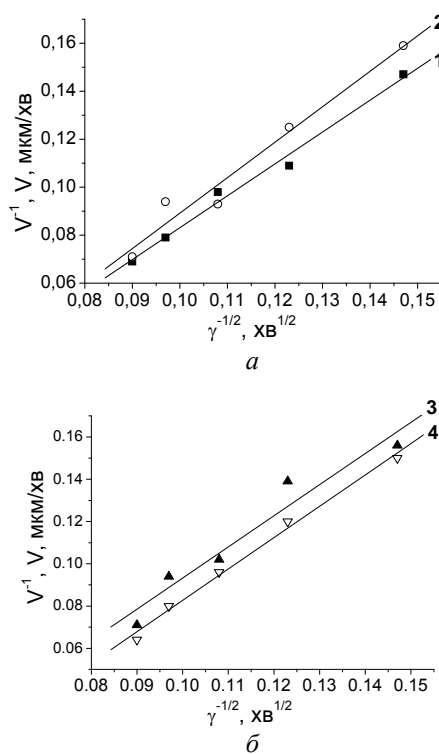
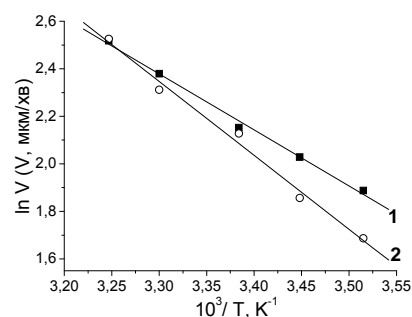


Рис. 4. Залежність швидкості розчинення при 294 К від швидкості обертання диску у розчині складу 75 (NH₄)₂Cr₂O₇-18.7 HCl-6.3 C₂H₂O₄ (об. %): CdTe (1), CdTe(Ge) (2), CdTe(Sn) (3), CdTe(Pb) (4)

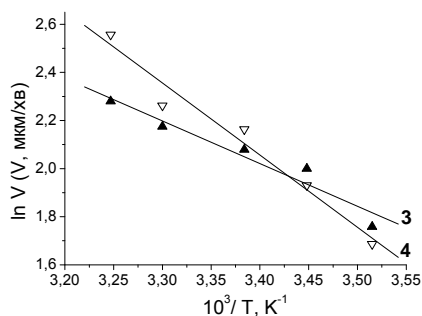
Для встановлення закономірностей процесу травлення вивчали залежності швидкостей

розчинення досліджуваних монокристалів від швидкості перемішування травника (рис. 4).

Екстраполяція кривих 1–4 (рис. 4) приводить у початок координат, що свідчить про проходження процесу травлення з дифузійним обмеженням його швидкості. Підтвердженням цього є температурні залежності швидкостей розчинення (рис. 5) та обчислені з них уявні енергії активації процесу E_a (табл. 2):



а



б

Рис. 5. Залежність швидкості розчинення від температури у розчині $75 (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - 18.7 \text{HCl} - 6.3 \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (об. %) при $\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$: CdTe (1), CdTe(Ge) (2), CdTe(Sn) (3), CdTe(Pb) (4)

Як видно з табл. 2, значення E_a розчинення монокристалів нелегованого та легованого CdTe не перевищують 30 кДж/моль, що прийнято вважати припустимим для дифузійно-контрольованих хімічних процесів [15]. Це є підтвердженням попереднього висновку про те, що процес розчинення досліджуваних кристалів у травниках $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HCl} - \text{щавлева кислота}$ відбувається у дифузійній області і найповільнішою його стадією є дифузія реагентів до поверхні та продуктів реакції від поверхні.

Розроблені нові травильні композиції $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HCl} - \text{щавлева кислота}$ характеризуються невисокими швидкостями травлення (до 10 мкм/хв) поверхні монокристалів нелего-

ваного та легованого CdTe і можуть бути рекомендовані для контрольованого травлення тонких шарів з поверхні цих матеріалів.

Таблиця 2. Уявна енергія активації процесу розчинення нелегованого та легованого CdTe у розчинах системи $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HCl}$ – щавлева кислота

Моно-кристал	CdTe	CdTe(Ge)	CdTe(Sn)	CdTe(Pb)
E_a , кДж/моль	19.6	25.7	14.7	24.8

ВИСНОВКИ

Досліджено хімічну взаємодію поверхні нелегованого та легованого елементами IV-A підгрупи (Ge, Sn, Pb) телуриду кадмію з травильними розчинами $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HCl} - \text{щавлева кислота}$ в концентраційному інтервалі (об. %): $(70-90) (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 : (5-30) \text{HCl} : (0-25) \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Побудовано проєкції поверхонь однакових швидкостей травлення цих напівпровідників, визначено концентраційні межі поліруючих розчинів і показано, що процес їх розчинення лімітується дифузійними стадіями. Методом скануючої електронної мікроскопії встановлено присутність тонкої прозорої плівки на протравленій та промитій поверхні монокристалів CdTe(Sn). Методом ЕДРС аналізу показано, що при обробці кристалів оптимізованими травильними композиціями досягнуто практично стехіометричне співвідношення $[\text{Cd}]/[\text{Te}] = 1.099$ на їх поверхні, при цьому на ній виявлено високий вміст карбону, низький вміст кисню та відсутність її забруднення хромом. Оптимізовано склади поліруючих травників, розроблено умови хіміко-динамічного полірування та процесу ефективного промивання кристалів після полірування.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Перевоицков В.А.* Процессы химико-динамического полирования поверхности полупроводников // Высокочистые вещества. – 1995. – № 2. – С. 5–29.
2. *Фодчук І.М., Баловсяк С.В.* Діагностика поверхні твердого тіла. – Чернівці: Рута, 2007. – 287 с.
3. *Van de Ven J., Lourens A.F., Weyher J.L., Giling L.J.* Defect-selective etching of GaAs in $\text{CrO}_3 - \text{HCl}$ solutions // Chemtronics. – 1986. – V. 1. – P. 19–26.
4. *Weyher J.L., Fornari R., Görög T.* $\text{HBr} - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ etching system for indium phosphide // Mat. Sci. Engi. – 1994. – V. 28. – P. 488–492.
5. *Томашик В.Н., Томашик З.Ф., Любченко А.В., Фомин А.В.* Жидкофазное травление полупро-

- водниковых соединений типа $A^{II}B^{VI}$ и физико-химические процессы на границе раздела (обзор) // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. – 1994. – Вып. 28. – С. 3–15.
6. Томашик В.Н., Томашик З.Ф. Химическое травление полупроводниковых соединений типа $A^{II}B^{VI}$ // Неорган. материалы. – 1993. – Т. 29, № 5. – С. 717–718.
 7. Орлов Ю.Ф., Комисарчик М.Ш. Химическое растворение монокристаллов селенида и теллурида кадмия в растворах оксида хрома (VI) в галогеноводородных кислотах HF и HCl // Журн. прикл. химии. – 1997. – Т. 70, № 1. – С. 32–35.
 8. Черепин В.Г., Васильев М.А. Справочник. Методы и приборы для анализа поверхности материалов. – Киев: Наукова думка, 1982. – 396 с.
 9. Поп С.С., Шароді І.С. Фізична електроніка. – Львів: Євровіт, 2001. – 250 с.
 10. Данильченко С.М., Калініченко Т.Г., Колесник М.М. та ін. Структура та електрофізичні властивості тонких плівок з'єднань ZnTe і ZnS // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т. 9, № 2. – С. 343–349.
 11. Khalavka Y., Sönnichsen C. Growth of gold tips onto hyperbranched CdTe nanostructures // Adv. Materials. – 2008. – V. 20. – P. 588–591.
 12. Новик Ф.С. Планирование эксперимента на симплексе при изучении металлургических систем – Москва: Металлургия, 1985. – 256 с.
 13. Реми Г. Курс неорганической химии. – Москва: Мир, 1974. – Т. II. – 775 с.
 14. Фейчук П.И., Феш Р.Н., Панчук О.Э., Щербак Л.П. Травление монокристаллов CdTe // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1981. – Т. 17, № 6. – С. 1118–1119.

Надійшла 25.01.2012, прийнята 26.03.2012

Химико-динамическое полирование поверхности CdTe травильными композициями $(NH_4)_2Cr_2O_7 - HCl$ – щавелевая кислота

П.С. Чухненко, Ю.Б. Халавка, В.Г. Иваницкая, З.Ф. Томашик,
В.Н. Томашик, И.Б. Стратийчук

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины
пр. Науки, 41, Киев, 03028, Украина, tomashyk@isp.kiev.ua
Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича
ул. Леси Украинки, 25, Черновцы, 58000, Украина

Исследован характер химического растворения нелегированного и легированного элементами IV-A подгруппы (Ge, Sn, Pb) теллурида кадмия травильными композициями $(NH_4)_2Cr_2O_7 - HCl$ – щавелевая кислота. Построены проекции одинаковых скоростей растворения этих полупроводников, определены концентрационные границы полирующих растворов. Показано, что процесс растворения указанных материалов лимитируется диффузионными стадиями. Исследовано состояние поверхности после травления методами микроструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии, а также определен состав поверхностных слоев методом энергодисперсионного рентгеновского спектроскопического анализа.

The chemical-dynamic polishing of CdTe surface by $(NH_4)_2Cr_2O_7 - HCl$ –oxalic acid etching compositions

P.S. Chukhnenko, Yu.B. Khalavka, V.G. Ivanits'ka, Z.F. Tomashik,
V.M. Tomashik, I.B. Stratiychuk

Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of National Academy of Sciences of Ukraine
41 Nauka Avenue, Kyiv, 03028, Ukraine, tomashyk@isp.kiev.ua
Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University
25 Lesya Ukrainka Str., Chernivtsi, 58000, Ukraine

The nature of chemical dissolution of undoped and doped by the IV-A elements (Ge, Sn, Pb) of cadmium telluride in the $(NH_4)_2Cr_2O_7 - HCl$ –oxalic etching composition has been investigated. The projections of the equal etching rates of these semiconductors have been constructed, and the concentration regions of the polishing solutions have been determined. It has been shown that the dissolution of these materials is limited by the diffusion stages. Surface state after the etching has been investigated by the metallography and SEM. The composition of the near surface layers has been determined using energy dispersive X-ray spectroscopy.