ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 4 (2011) С. 1007-1012

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 4 (2011) P. 1007-1012

УДК 621.794.4 : 546.811/815'24

ISSN 1729-4428

З.Ф. Томашик, В.М. Томашик, І.Б. Стратійчук, Г.П. Маланич, І.І. Павлович

Застосування бромвиділяючих травників для хімічного полірування поверхні PbTe та твердих розчинів $Pb_{1-x}Sn_xTe$

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
м. Київ, пр. Науки 41, т. (044 525-57-55) e-mail: tomashyk@isp.kiev.ua

У відтворюваних гідродинамічних умовах вперше вивчено характер фізико-хімічної взаємодії монокристалів PbTe і твердих розчинів $Pb_{1-x}Sn_xTe$ з бромвиділяючими травильними сумішами H_2O_2 – HBr. Встановлено залежності швидкості їх травлення від складу травників, температури, перемішування, часу їх зберігання та вплив складу твердих розчинів на параметри хімічного полірування. Оптимізовано склади травників і режими проведення процесу хіміко-динамічного полірування досліджуваних монокристалів.

Ключові слова: монокристал, плюмбум телурид, тверді розчини, швидкість травлення, хіміко-динамічне полірування.

Стаття поступила до редакції 22.05.2011; прийнята до друку 15.09.2011.

Вступ

Монокристали PbTe та тверді розчини $Pb_{1-x}Sn_xTe$ використовуються для виробництва приладів ІЧ-техніки і термоелектричних генераторів, причому при їх виготовленні велика увага приділяється якості поверхні вказаних матеріалів. Однак існують технологічні проблеми при виборі оптимальних складів поліруючих травильних композицій як для їх хіміко-механічного (**ХМП**), так і для хіміко-динамічного полірування (**ХДП**). До структурної досконалості поверхні PbTe та твердих розчинів $Pb_{1-x}Sn_xTe$ висуваються високі вимоги, що призводить до необхідності створення травників з відповідною швидкістю травлення матеріалу, шорсткістю поверхні та іншими специфічними властивостями [1]. Для обробки поверхні напівпровідників типу $A^{IV}B^{VI}$ часто використовують розчини Br_2 в HBr. Зокрема в роботах [2, 3] хімічне полірування зразків PbTe проводили травником складу 5 об.% Br_2 в HBr. При цьому автори [3] досліджували монокристалічні зразки нелегованого PbTe *n*-типу провідності з концентрацією носіїв $n = 3{,}2.10^{17}$ см$^{-3}$, орієнтованих в площині (100), із середньою густиною дислокацій $3{,}6.10^{-5}$ см$^{-2}$. Перед лазерним опроміненням зразки механічно полірували з використанням пасти АСМ 1/0, а потім для зняття порушеного шару полірували хімічно травником (5 об.% Br_2 в HBr). Цей розчин також застосовували для травлення PbTe та твердих розчинів $Pb_{1-x}Sn_xTe$ в роботі [4]. При використанні травників на основі розчинів брому в бромидній кислоті істотне значення для стану поверхні PbTe і $Pb_xSn_{1-x}Te$ має концентрація брому і швидкість перемішування розчину. При вмісті в травильній суміші менше 1 об.% Br_2, а також при зменшенні інтенсивності перемішування травника зразок покривався шаром продуктів взаємодії чорного кольору. При додаванні води в травник на поверхні зразків відбувалось утворення плівки жовтого кольору, для розчинення яких автори [4] рекомендують додатково обробляти кристали киплячим 50 %-ним розчином NaOH і розведеною HCl.

В роботі [5] для хімічного травлення $Pb_xSn_{1-x}Te$ застосовували травник складу 8 об.% Br_2 в HBr. В роботі вказано, що за результатами раманівської спектроскопії на поверхні зразків після травлення спостерігається наявність TeO_2 і Te. При подальшій обробці зразків в киплячому 50 %-ному розчині NaOH і розведеній HCl на поверхні виявляли тільки Te, а TeO_2 був відсутній. Автори [6] для хімічного травлення PbTe використовували розчин при співвідношенні компонентів Br_2 : HBr : H_2O = 1:40:40. Однак вищевказані травники характеризуються значною токсичністю, до того ж існують значні труднощі при приготуванні та зберіганні таких сумішей внаслідок великої леткості вільного брому.

Для уникнення небхідності роботи з токсичними вихідними компонентами доцільно застосовувати бромвиділяючі травильні композиції на основі HBr, в яких як окисник можна використовувати HNO_3, H_2O_2 або водні розчини калій дихромату. Бромидна кислоти як реагент для формування травників має позитивні якості: вона здатна досить довго зберігати

вихідну концентрацію у водних розчинах; в промисловості розроблені методи її одержання високого ступеня чистоти, що важливо при застосуванні в технології напівпровідникових матеріалів; її зберігання не потребує спецобладнання; травильні суміші на її основі досить легко готувати. Встановлено, що травники на основі H_2O_2 – HBr володіють хорошими поліруючими властивостями для поверхонь CdTe і твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ [7 - 9], а також InAs, InAs(Sn), InSb, GaAs [10].

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

Метою даної роботи є дослідження особливостей хіміко-динамічного полірування поверхні монокристалів PbTe та твердих розчинів $Pb_{1-x}Sn_xTe$ травильними композиціями H_2O_2 – HBr, визначення концентраційних меж розчинів за характером їх дії на поверхню напівпровідників, визначення лімітуючих стадій процесу розчинення, розробка та оптимізація на основі отриманих експериментальних даних поліруючих травників для застосування їх в процесі ХДП для технологічних операцій різного призначення.

I. Методика експерименту

Для експериментальних досліджень використовували вирощені методом Бріджмена монокристали PbTe та тверді розчини $Pb_{0,83}Sn_{0,17}Te$, $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ (II), а також одержані з парової фази $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ (I). Зразки вирізали з монокристалічних зливків за допомогою струнної різки з алмазним напиленням, при цьому розміри пластин становили приблизно 5×7×1,5 мм. Порушений шар, який утворюється на поверхні в процесі різки, частково видаляли механічним шліфуванням з застосуванням водних суспензій абразивних порошків М10, М5 та М1. Для видалення з поверхні пластин забруднень, що з'являються при різці та шліфуванні, проводили промивку пластин в теплій дистильованій воді з додаванням поверхнево-активних речовин. Після цього зразок багаторазово промивали дистильованою водою і висушували на повітрі. Далі підготовлені пластини приклеювали за допомогою піцеїну неробочою стороною на скляні підкладки. Залишки піцеїну з поверхні зразків та підкладок відмивали органічними розчинниками: ацетоном, толуолом та етиловим спиртом. Після цього з поверхні зразків видаляли порушений при різці і шліфуванні шар товщиною 100 - 150 мкм розробленим нами бромвиділяючим травником H_2O_2–HBr–етиленгліколь спочатку методом ХМП (швидкість полірування 80 мкм/хв), потім методом ХДП з швидкістю травлення 15 мкм/хв. Всі дослідження закономірностей розчинення вказаних матеріалів в травильних композиціях H_2O_2 – HBr проводили у відтворюваних гідродинамічних умовах із використанням методики диску, що обертається, на установці для ХДП [11]. Швидкість розчинення визначали по зменшенню товщини пластин за допомогою багатообертового індикатора 1МИГП з точністю ± 0,5 мкм. Одночасно досліджували 4 зразки, при цьому відхилення при вимірюванні товщини не перевищувало 5 %. Оскільки процес травлення проводили протягом 3 - 5 хв, то похибка у визначенні швидкостей розчинення перебуває в межах 0,1 - 0,2 мкм/хв.

Для приготування травників використовували 40 %-ну HBr та 35 %-ний H_2O_2 (всі реактиви марки "х.ч."), при цьому змішування компонентів проводили повільно з обов'язковим охолодженням травильної суміші. Перед процесом травлення розчини витримували протягом двох годин для протікання хімічної взаємодії між компонентами:

$$\mathbf{H_2O_2 + 2HBr = Br_2 + 2H_2O}$$

Протравлені пластини швидко вилучали із травника і одразу ж піддавали промивці для повного видалення з поверхні залишків травильного розчину. Нами встановлено, що якщо промивати зразки тільки деіонізованною водою, то на їх поверхні утворюється плівка бурого кольору. За розробленою нами методикою після завершення процесу травлення зразки необхідно вилучити із травника і негайно промити за схемою (по 30 с в кожному розчині):

$H_2O \rightarrow$ 15 % NaOH $\rightarrow H_2O \rightarrow$ HCl (конц.) $\rightarrow H_2O$

Мікроструктуру поверхні зразків після травлення досліджували в білому світлі за допомогою металографічного мікроскопу МИМ-7 з цифровою відеокамерою eTREK DCM800 (8Mpix).

II. Результати експерименту та їх обговорення

На рис. 1 представлена залежність швидкостей травлення (v) PbTe і твердих розчинів $Pb_{0,83}Sn_{0,17}Te$, $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ (I), $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ (II) від концентрації компонентів травника H_2O_2 – HBr. Дослідження проводили при температурі 298 К і швидкості обертання диску $\gamma = 86$ хв$^{-1}$ в інтервалі концентрацій 1-16 об.% H_2O_2 в HBr.

Як видно з рис. 1, для всіх досліджуваних матеріалів максимальна швидкість розчинення спостерігається в суміші, що містить 8 об.% H_2O_2 в HBr. При збільшенні вмісту H_2O_2 від 2 до 8 об.% в загальному відбувається зростання швидкості розчинення всіх досліджуваних матеріалів в межах: 5,7-14 мкм/хв для PbTe; 6 - 16,5 мкм/хв для $Pb_{0,83}Sn_{0,17}Te$; 3,8-12,2 мкм/хв для $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ (I) та 7,7 - 17,2 мкм/хв для $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ (II). Видно, що швидкість травлення PbTe нижча, ніж твердих розчинів $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Подальше збільшення вмісту H_2O_2 (від 8 до 16 об.%) в травильній композиції призводить до зменшення швидкості травлення зразків, яка складає: для PbTe – 3,7 мкм/хв, для

$Pb_{0,83}Sn_{0,17}Te$ – 2,3 мкм/хв та 1,3 і 1,8 мкм/хв для $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ (I) і $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ (II) відповідно, при цьому якість поверхні значно погіршується. Поверхня зразків PbTe і $Pb_{1-x}Sn_xTe$ характеризується дзеркальним блиском для травників з інтервалу концентрацій 2-8 об.% H_2O_2 в HBr, а при збільшенні в травниках вмісту H_2O_2 від 10 до 16 об.% та при зменшенні до 1 об.% H_2O_2 в HBr пластини покриваються білою плівкою.

Із отриманих даних (рис. 1) можна зробити висновок, що збільшення вмісту олова в складі твердих розчинів $Pb_{1-x}Sn_xTe$ призводить до незначного збільшення швидкості травлення розчинами з вмістом 1-16 об.% H_2O_2 в HBr, а концентраційні межі поліруючих травників при цьому практично не змінюються.

З метою визначення кінетичних закономірностей процесів розчинення PbTe, $Pb_{0,83}Sn_{0,17}Te$, $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ (I) і $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ (II) в сумішах H_2O_2 в HBr досліджено залежності швидкості розчинення від швидкості обертання диску ($v^{-1} - g^{-1/2}$) та температури ($ln\ v - 10^3/T$) для травника складу (в об.%): 6 H_2O_2 + 94HBr (рис. 2, 3). Такі дослідження дозволяють визначити, яка стадія процесу розчинення – дифузійна чи кінетична – є лімітуючою.

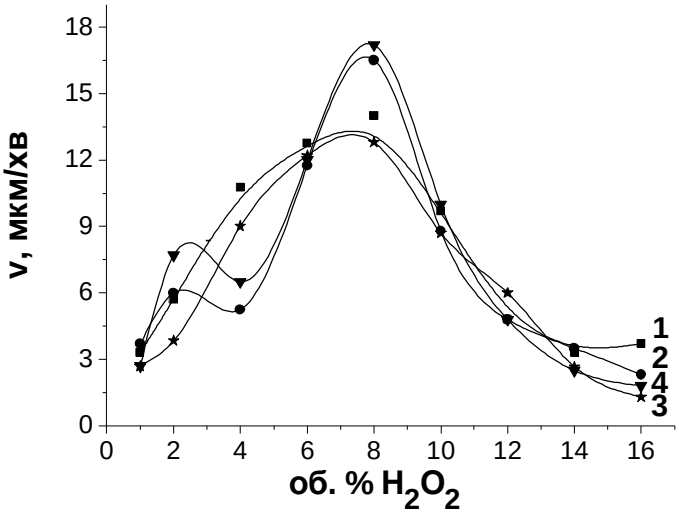


Рис. 1. Концентраційна залежність швидкості розчинення (мкм/хв) монокристалів в розчинах H_2O_2 – HBr: ***1*** – PbTe; ***2*** – $Pb_{0,83}Sn_{0,17}Te$; ***3*** – $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ (I); ***4*** – $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ (II) приТ = 298 К, γ = 86 $хв^{-1}$.

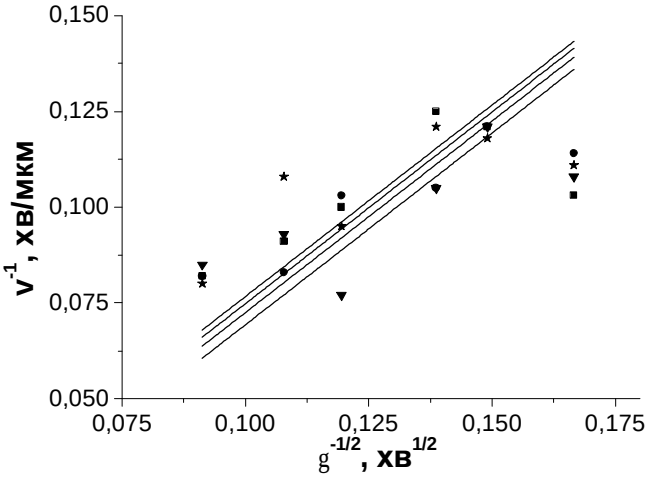


Рис. 2. Залежність швидкості розчинення (мкм/хв) від швидкості обертання диску (γ) при Т = 296 К в розчині складу (в об.%): 6 H_2O_2 + 94 HBr:
1 – PbTe; ***2*** – $Pb_{0,83}Sn_{0,17}Te$; ***3*** – $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ (I); ***4*** – $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ (II).

Аналізуючи дані з рис. 2, можна зробити висновок, що процес розчинення PbTe, $Pb_{0,83}Sn_{0,17}Te$, $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ (I) і $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ (II) протікає за дифузійним механізмом, оскільки відповідні прямі екстраполюються в початок координат. Це підтверджується вивченням температурних залежностей швидкості розчинення в інтервалі Т = 283 - 308 К при g = 86 $хв^{-1}$ (рис. 3), оскільки розрахована із отриманих кривих уявна енергія активації E_a у всіх випадках не перевищує

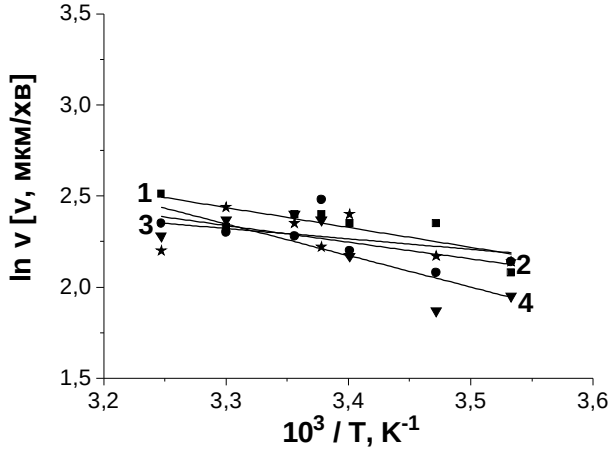


Рис. 3. Залежність швидкості розчинення (мкм/хв) від температури при γ = 86 хв$^{-1}$ в розчині складу (в об.%): 6 H_2O_2 + 94 HBr: ***1*** – PbTe; ***2*** – $Pb_{0,83}Sn_{0,17}Te$; ***3*** – $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ (I); ***4*** – $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ (II).

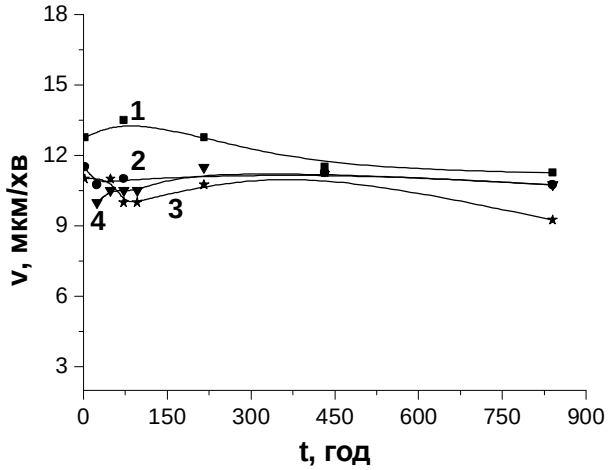


Рис. 4. Залежність швидкості розчинення (мкм/хв) від часу витримки розчину складу (в об.%): 6 H_2O_2 + 94 HBr: ***1*** – PbTe; ***2*** – $Pb_{0,83}Sn_{0,17}Te$; ***3*** – $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ (I); ***4*** – $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ (II). (T = 290 - 295 K, g = 86 хв$^{-1}$)

Таблиця 1

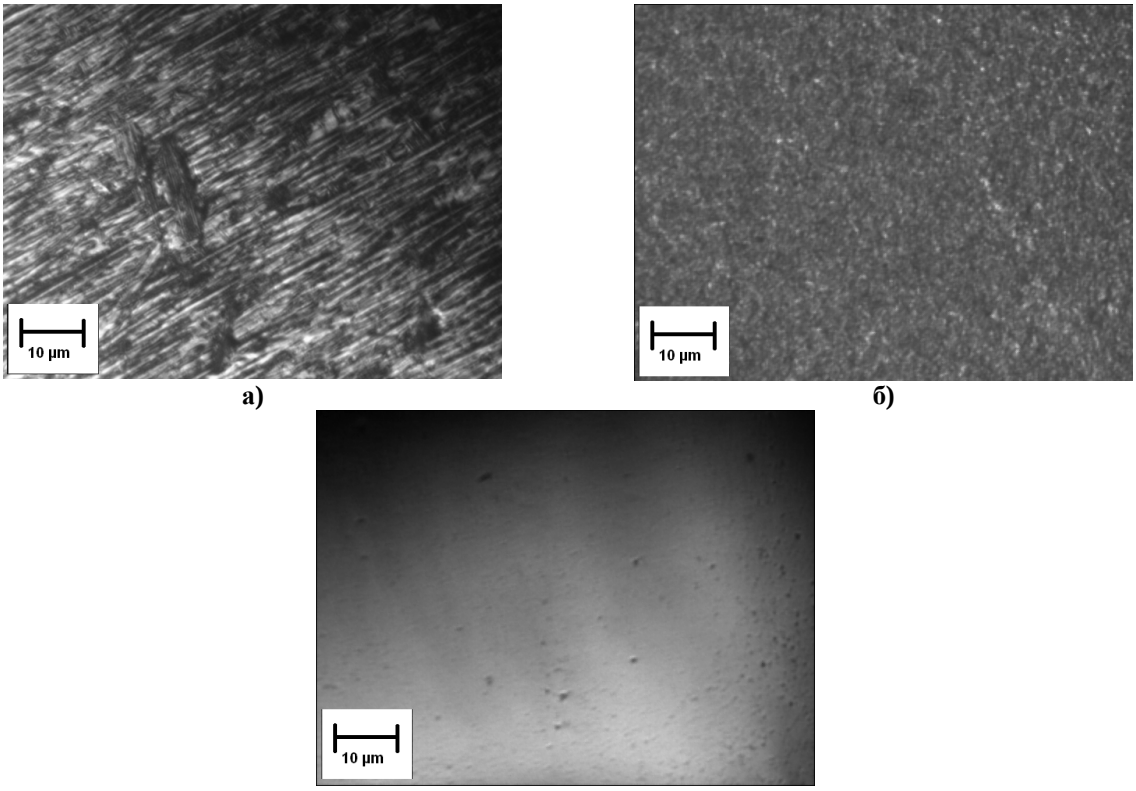
Передекспоненційний множник (ln C_E) і уявна енергія активації (E_a) процесу розчинення (кДж/моль) PbTe і твердих розчинів $Pb_{1-x}Sn_xTe$ в полірувальному розчині

Склад травника, (об.%)	**$6H_2O_2$ + 94HBr**			
Напівпровідник	**PbTe**	**$Pb_{0,83}Sn_{0,17}Te$**	**$Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ (I)**	**$Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ (II)**
ln C_E	6,04	5,37	4,21	8,07
E_a, кДж/моль	9,1	7,6	7,7	14,4

15 кДж/моль (табл. 1).

На рис. 4 представлено залежність швидкості ХДП (v, мкм/хв) монокристалів PbTe, $Pb_{0,83}Sn_{0,17}Te$, $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ (I) і $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ (II) від часу зберігання полірувального розчину складу (в об.%): $6H_2O_2$ + 94HBr. Виявлено, що при зберіганні травника упродовж 840 год. (T = 290 - 295 K, g = 86 хв$^{-1}$) відбувається незначне зменшення швидкості полірування PbTe, $Pb_{0,83}Sn_{0,17}Te$ та $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ (I) (рис. 4, криві 1, 2 і 3) на величину ~ 1 мкм/хв відносно початкового значення, а для $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ (II) швидкість ХДП майже не змінюється (рис. 4, крива 4). При цьому поверхня всіх зразків після травлення залишається блискучою незалежно від часу витримки травильної суміші.

Слід відмітити, що травники з невеликим вмістом окисника – в межах (2 - 8) об.% H_2O_2 в HBr – виявились найбільш перспективними для формування на їх основі поліруючих травильних композицій для ХДП, оскільки після травлення такими розчинами практично на всіх досліджуваних зразках PbTe і $Pb_{1-x}Sn_xTe$ поверхня характеризується дзеркальним блиском. Травники цього інтервалу концентрацій володіють середніми (3,8 - 17,2 мкм/хв) швидкостями травлення, що дозволяє використовувати їх для операцій видалення



а) б) в)

Рис. 5. Мікроструктура поверхні монокристалів $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$: **(а) –** після струнної різки; **(б)** – після шліфування абразивом М5; **(в)** – після ХДП розчином складу (об.%): 6 H_2O_2 + 94 HBr.

порушеного шару з поверхні пластин PbTe і твердих розчинів $Pb_{1-x}Sn_xTe$ після шліфування абразивними порошками, для зменшення товщини пластин до заданих розмірів, а також для фінішного ХДП. На рис. 5 приведена мікроструктура поверхні монокристалів $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ після струнної різки, шліфування абразивом М5, а також після ХДП поліруючим розчином складу (об. %): 6 H_2O_2 + 94 HBr.

Таким чином, бромвиділяючі травники H_2O_2 – HBr можна запропонувати для декількох технологічних операцій, що стосуються хімічної обробки поверхні монокристалічних пластин PbTe і твердих розчинів $Pb_{1-x}Sn_xTe$, а розроблені відповідні режими і послідовність етапів їх проведення дозволяють ефективно здійснювати підготовку поверхні досліджуваних монокристалів (очистку зразка після механічної обробки, процес травлення і полірування, міжопераційну та фінішну відмивку пластин після ХДП) перед наступним нанесенням металічних контактів.

Висновки

У відтворюваних гідродинамічних умовах вивчено особливості ХДП поверхні монокристалів PbTe і твердих розчинів на його основі $Pb_{1-x}Sn_xTe$ в бромвиділяючих травильних композиціях H_2O_2 – HBr. Встановлено склади поліруючих розчинів та виявлено, що процес розчинення в них протікає за дифузійним механізмом. Виявлено, що збільшення вмісту олова в складі твердих розчинів $Pb_{1-x}Sn_xTe$ призводить до незначного збільшення швидкості травлення, а концентраційні межі поліруючих розчинів при цьому практично не змінюються. Показано, що для ХДП зразків PbTe, $Pb_{0,83}Sn_{0,17}Te$ та $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ доцільно використовувати травильні суміші із вмістом 2 – 8 об.% H_2O_2 в HBr і швидкостями травлення 3,8 - 17,2 мкм/хв. Оптимізовано склади поліруючих травників H_2O_2 – HBr для видалення з поверхні пластин PbTe та твердих розчинів $Pb_{1-x}Sn_xTe$ порушеного шару, швидкого контрольованого зменшення їх товщини до заданих розмірів та фінішного ХДП.

Томашик З.Ф. - старший науковий співробітник ІФН ім. В.Є.Лашкарьова НАН України, кандидат хімічних наук;
Томашик В.М. - вчений секретар ІФН ім. В.Є.Лашкарьова НАН України, доктор хімічних наук, професор;
Стратійчук І.Б. - старший науковий співробітник ІФН ім. В.Є.Лашкарьова НАН України, кандидат хімічних наук;
Маланич Г.П. - аспірант ІФН ім. В.Є.Лашкарьова НАН України;
Павлович І.І. - аспірант ІФН ім. В.Є.Лашкарьова НАН України.

[1] Б.Д. Луфт, В.А. Перевощиков, Л.Н. Возмилова и др. Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников. Радио и связь, М. 136 с. (1982).
[2] M.S. AI-Salhi, D. Shaw, FJ. Bryant, JHC. Hogg. A pixe investigation of interdiffusion in Pb1-xSnxTe/PbTe // Sernicond. Sci. Technol., 3, pp. 1063-1066 (1988).
[3] І.М. Будзуляк. Структурні перетворення в бінарних напівпровідниках в полі дії лазерного випромінювання // Фізика і хімія твердого тіла., 9(1), сс. 51-57 (2008).
[4] Л.Ф. Васильева, Г.А. Соколова, Т.В. Шахина. К травлению поверхности подложек PbTe и PbxSn1-xTe. // Заводская лаборатория., 11, сс. 1034-1035 (1980).
[5] Ю.О. Кантер, Т.В. Шахина. Исследование состава поверхности Pb1-xSnxTe. // Поверхность. Физика, химия, механика., 1, сс. 99-102 (1982).
[6] A.S. Barros, E. Abramof, P.H.O. Rappl. Lead Telluride p-n Junctions for Infrared Detection: Electrical and Optical Characteristics // Braz. J. Phys., 36(2A), June, pp. 474-477 (2006).
[7] 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).
[8] І.І. Гнатів, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик, І.Б. Стратійчук. Хімічне травлення монокристалів CdTe та Cd1-xZnxTe травильними розчинами системи H2O2–HBr. // Фізика і хімія твердого тіла., 6(4), сс. 618-621 (2005).
[9] И.И. Гнатив, З.Ф. Томашик, В.Н. Томашик, И.Б. Стратийчук. Химическое травление монокристаллов CdxHg1-xTe в бромвыделяющих водных растворах H2O2–HBr-растворитель. // Журнал прикладной химии., 79(6), сс. 914-919 (2006).
[10] 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).
[11] В.А. Перевощиков. Процессы химико-динамического полирования поверхности полупроводников. // Высокочистые вещества., 2, сс. 5-29 (1995).

Z.F. Tomashik, V.M. Tomashik, I.B. Stratiychuk, G.P. Malanich, I.I. Pavlovich

Using Of The Bromine Emerging Etchants For The Chemical Etching of PbTe AND Pb1-xSnxTe Solid Solutions Surfaces

V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine,
41 Nauki Ave., Kyiv, Ukraine, e-mail tomashyk@isp.kiev.ua

The nature of the physical-chemical interaction of PbTe and $Pb_{1-x}Sn_xTe$ solid solutions single crystals with H_2O_2 – HBr bromine emerging etching mixtures was studied in reproducible hydrodynamic conditions. Dependences of their etching rate on etchants composition, temperature, stirring and storage time have been determined. Influence of the solid solutions composition on the parameters of chemical polishing has been founded. Etchants composition and procedures of chemical-dynamic polishing process of mentioned above single crystals have been optimized.

Keywords: single crystal, lead telluride, solid solutions, etching rate, chemical-mechanical polishing.