

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

Хімічна обробка кристалів Bi_2Te_3 та твердих розчинів на його основі травниками I_2 –ДМФА

*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
03028 м. Київ, пр. Науки 41, т. (044 525-57-55) e-mail tomashyk@isp.kiev.ua*

Досліджено кінетику та механізм хімічного травлення монокристалічних зразків Bi_2Te_3 і твердих розчинів на його основі в травильних сумішах I_2 в диметилформаміді. Визначено залежності швидкості розчинення вказаних напівпровідників від концентрації компонентів, швидкості перемішування, температури та часу витримки травника. Встановлено лімітуючі стадії процесу розчинення цих матеріалів, визначена уявна енергія активації і показано, що процес їх розчинення в розчинах I_2 –ДМФА лімітується дифузійними стадіями.

Ключові слова: хімічне травлення, тверді розчини, вісмут телурид, травник, швидкість травлення, хіміко-динамічне полірування.

Стаття постуила до редакції 15.07.2010; прийнята до друку 15.09.2010.

Вступ

Напівпровідникові сполуки Bi_2Te_3 та тверді розчини на його основі використовуються як матеріали для *n*- та *p*-гілок термоелектричних перетворювачів енергії, зокрема, електронних твердотільних охолоджувачів, що працюють в інтервалі температур 200-350 К [1, 2]. При виготовленні приладів на основі напівпровідникових матеріалів проблема отримання високоякісної поверхні на фінішному етапі хімічної обробки залишається однією з актуальних в сучасному напівпровідниковому матеріалознавстві [3, 4]. Велика кількість і різноманітність травників дозволяє застосовувати їх на різних етапах виготовлення підкладок, однак для одержання поверхонь з необхідними параметрами потрібно створювати травники з відповідною швидкістю травлення матеріалу, шорсткістю поверхні та іншими специфічними властивостями [3]. Особливо цінними є травники з малими швидкостями травлення, що не перевищують, як правило, декількох мікрон за хвилину.

Так, автори [5] для хімічної обробки Bi_2Te_3 використовували розчини I_2 в метанолі, в результаті чого на поверхні отримали трикутні ямки травлення, густина яких складала $10^6/\text{см}^2$. Для приготування травника перемішували іод і HCl та нагрівали до 60°C , після чого охолоджували до кімнатної температури, а потім додавали інші компоненти травника. Після травлення зразки промивали в HCl , воді і висушували на повітрі. Промивка в HCl

дозволяє видалити з поверхні зразків нерозчинні у воді сполуки вісмуту та I_2 , який може осаджуватись на кристалах. Далі зразки промивали етиловим спиртом (при фінішній промивці можна також використовувати метанол, оскільки він є хорошим розчинником залишкового іоду). За даними авторів [6] при травленні Bi_2Te_3 в 30%-ному розчині HNO_3 на поверхні пластин утворюються шестикутні ямки травлення. В роботі [7] для хімічного полірування Bi_2Te_3 використовували гарячий розчин розбавленої “царської водки”.

На відміну від бромвмісних сумішей, які характеризуються значною токсичністю та великою швидкістю зняття матеріалу, травники на основі іоду в диметилформаміді, застосовуються досить часто в тих випадках, коли необхідно застосовувати стабільні травники з відносно невисокою швидкістю полірування та для виявлення дислокацій в тонких дифузійних шарах і епітаксійних плівках напівпровідникових сполук типу $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$, зокрема телуридів підгрупи цинку [8-10].

Метою даної роботи є дослідження фізико-хімічної взаємодії кристалів Bi_2Te_3 та твердих розчинів на його основі *n*- $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,9}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,05}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,05}$ і *p*- $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$ з розчинами іоду в диметилформаміді, вивчення кінетики та механізму розчинення, визначення концентраційних меж поліруючих травників, встановлення впливу процесів старіння травильних сумішей на швидкість травлення та якість полірування, оптимізація травильних композицій та режимів хімічної обробки для

застосування їх в процесі виготовлення робочих елементів приладів.

I. Методика експерименту

Для дослідження кінетики і механізму розчинення напівпровідників, розмежування характеру протікання реакцій, їх стадій і визначення лімітуючих процесів використовували методику диску, що обертається, і відповідний пристрій для практичної її реалізації – установку для хіміко-динамічного полірування (ХДП) [3, 8-10]. Монокристалічні зразки Bi_2Te_3 та тверді розчини на його основі $n\text{-(Bi}_2\text{Te}_3)_{0,9}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,05}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,05}$ і $p\text{-(Bi}_2\text{Te}_3)_{0,25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$ були вирощені методом вертикальної зонної плавки з компонентів, чистота яких становила: Bi (ВИ-000), Te (ТВ-Ч), Sb (СУ-000), Se (ОСЧ 17-4). Для досліджень із злитків вирізали пластини розміром ($\sim 5 \times 7 \times 1,5$) мм, які послідовно шліфували водними суспензіями абразивних порошоків марок М10, М5 та М1. Після кожної стадії обробки пластин – різки, шліфування, механічного та хіміко-механічного полірування (ХМП) проводили міжопераційну очистку для видалення з поверхні різноманітних забруднень. Фізичні або механічні забруднення (порошинки, частинки абразивних і металічних матеріалів та волокон, а також напівпровідника) видаляли теплою водою з додаванням поверхнево-активних речовин. Кінцева стадія очистки включала в себе промивку дистильованою водою, знежирювання етиловим спиртом або ацетоном, після чого зразки висушували на повітрі.

Механічно полірована поверхня монокристалічних зразків стабільна в часі, однак вона не є структурно досконалою, в зв'язку з чим перед дослідженнями з неї видаляли шар товщиною 80-100 мкм травником того ж складу, у якому в подальшому проводили процеси хімічної обробки. Далі зразки приклеювали неробочою стороною на скляні підкладки за допомогою піцеїну і поміщали в держак, що дозволяє проводити процес ХДП. Швидкість розчинення зразків визначали за зменшенням їх товщини до і після травлення за допомогою багатообертового годинникового індикатора 1 МИГП з точністю $\pm 0,5$ мкм. Час травлення вибирався таким чином, щоб за одну обробку знімалося не менше 10-15 мкм матеріалу.

Для приготування травильних сумішей використовували I_2 та ДМФА марки “чда”. Травильні композиції цієї системи готували безпосередньо перед їх застосуванням, після чого їх витримували 80-120 хв. для встановлення хімічної рівноваги в розчині. Після травлення зразки промивали 0,05 М розчином натрій тіосульфату і декілька разів деіонізованою водою, а потім висушували на повітрі.

Мікроструктуру отриманих після травлення поверхонь фотографували за допомогою універсального контрольного мікроскопу ZEISS JENATECH INSPECTION з цифровою відеокамерою при збільшенні від 25х до 1600х.

II. Результати та їх обговорення

Визначальними факторами, що впливають на процеси травлення, є склад розчину, його температура та швидкість перемішування. На рис. 1

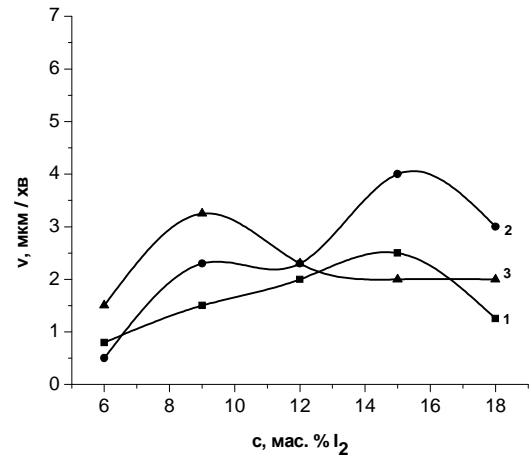


Рис. 1. Концентраційні залежності швидкостей травлення Bi_2Te_3 (1), $n\text{-(Bi}_2\text{Te}_3)_{0,9}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,05}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,05}$ (2), та $p\text{-(Bi}_2\text{Te}_3)_{0,25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$ (3) в розчинах системи $\text{I}_2\text{-ДМФА}$ ($T=300\text{ K}$, $\gamma = 86\text{ хв}^{-1}$).

представлена концентраційна залежність швидкості розчинення Bi_2Te_3 , $n\text{-(Bi}_2\text{Te}_3)_{0,9}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,05}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,05}$ та $p\text{-(Bi}_2\text{Te}_3)_{0,25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$ в розчинах системи $\text{I}_2\text{-ДМФА}$ при 300 K і швидкості обертання диску 86 хв^{-1} , при цьому вміст I_2 в травильній композиції складав 6-18 мас.%. Видно, що із збільшенням концентрації (6-15 мас.%) I_2 в ДМФА швидкість розчинення зростає від 0,8 до 2,5 мкм/хв для Bi_2Te_3 та від 0,5 до 4 мкм/хв для $n\text{-(Bi}_2\text{Te}_3)_{0,9}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,05}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,05}$ типу провідності. Подальше збільшення вмісту I_2 до 18 мас. % в травильній композиції призводить до зменшення швидкості травлення. Для зразків $p\text{-(Bi}_2\text{Te}_3)_{0,25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$ видно, що із збільшенням концентрації від 6 до 9 мас. % I_2 в ДМФА швидкість розчинення зростає від 1,5 до 3,3 мкм/хв. При подальшому збільшенні концентрації I_2 в ДМФА до 18 мас. % спостерігається зменшення швидкості травлення до 2 мкм/хв.

В інтервалі концентрацій (6-18) мас. % I_2 на поверхні Bi_2Te_3 відбувається так зване “грубе полірування”, на ній утворюється червонуватий наліт, який легко видаляється фільтрувальним папером, формуючи блискучу поверхню. Варто відзначити, що дані розчини в цьому інтервалі концентрацій виявилися найбільш перспективними для формування на їх основі поліруючих травильних композицій для ХДП кристалів $n\text{-(Bi}_2\text{Te}_3)_{0,9}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,05}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,05}$ та $p\text{-(Bi}_2\text{Te}_3)_{0,25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$, оскільки на цих зразках після травлення одержували поверхню із дзеркальним блиском.

Для вивчення процесів, які протікають при розчиненні досліджуваних напівпровідникових

матеріалів в іодвмісних травниках I_2 в ДМФА нами було проведено кінетичні дослідження і побудовано залежності швидкості розчинення (v) від швидкості обертання диску (γ) в координатах $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$ (γ змінювалась в межах 36-120 xv^{-1}), та від температури травника ($T = 297$ K) в координатах $\ln v - 1/T$ в поліруючому розчині складу (12 мас. % I_2 в ДМФА).

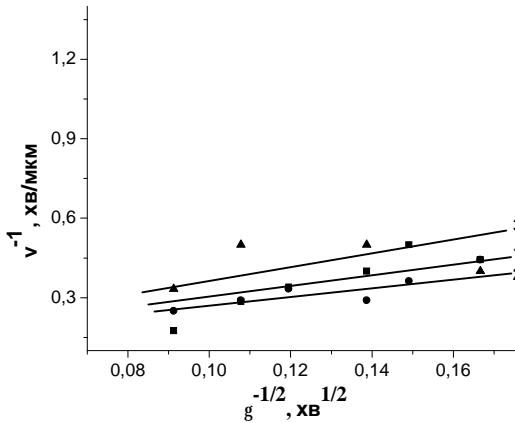


Рис. 2. Залежності швидкостей травлення Bi_2Te_3 (1), $n-(Bi_2Te_3)_{0,9}(Sb_2Te_3)_{0,05}(Sb_2Se_3)_{0,05}$ (2) та $p-(Bi_2Te_3)_{0,25}(Sb_2Te_3)_{0,72}(Sb_2Se_3)_{0,03}$ (3) від швидкості обертання диску ($T = 297$ K) в розчині, що містить 12 мас. % I_2 в ДМФА.

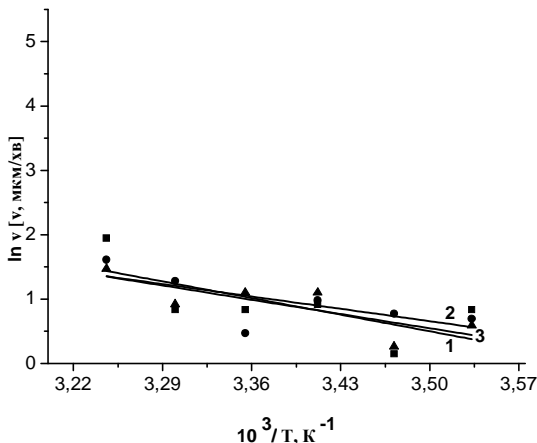


Рис. 3. Залежності швидкостей травлення Bi_2Te_3 (1), $n-(Bi_2Te_3)_{0,9}(Sb_2Te_3)_{0,05}(Sb_2Se_3)_{0,05}$ (2) та $p-(Bi_2Te_3)_{0,25}(Sb_2Te_3)_{0,72}(Sb_2Se_3)_{0,03}$ (3) від температури ($\gamma = 86$ xv^{-1}) в розчині, що містить 12 мас. % I_2 в ДМФА.

Як видно з рис. 2, для всіх досліджуваних матеріалів відповідні прямі можна екстраполювати в початок координат, що свідчить про дифузійний механізм розчинення. При дослідженні температурної залежності швидкості розчинення досліджуваних матеріалів в тому ж травильному розчині (рис. 3) встановлено, що E_a в усіх випадках не перевищує 30 кДж/моль. Це підтверджує висновок, що лімітуючою стадією процесу розчинення є дифузійна.

Таким чином, за результатами проведених експериментів встановлено, що всі травники I_2 -ДМФА із досліджених концентраційних інтервалів володіють хорошими поліруючими властивостями для термоелектричних матеріалів n - та p -типів

провідності, характеризуються невеликими швидкостями травлення і можуть бути застосовані для ХДП цих матеріалів.

Для технологічних цілей важливою є інформація про стабільність іодвмісних травильних розчинів, тобто вплив тривалості їх зберігання на такі основні характеристики, як швидкість травлення, поліруюча здатність та ін.

Для встановлення такого впливу було проведено дослідження зміни швидкості травлення Bi_2Te_3 та твердих розчинів на його основі в травильній суміші 12 мас. % I_2 -ДМФА, яку витримували впродовж 2, 24, 48, 72, 80 і 96 год. при кімнатній температурі. Як видно з рис. 4, із збільшенням тривалості витримки

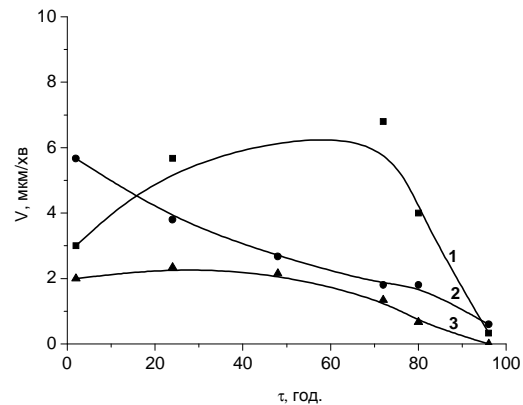


Рис. 4. Залежності швидкостей травлення Bi_2Te_3 (1), $n-(Bi_2Te_3)_{0,9}(Sb_2Te_3)_{0,05}(Sb_2Se_3)_{0,05}$ (2) і $p-(Bi_2Te_3)_{0,25}(Sb_2Te_3)_{0,72}(Sb_2Se_3)_{0,03}$ (3) в розчині, що містить 12 мас. % I_2 в ДМФА ($T=300$ K, $\gamma = 86$ xv^{-1}), від часу витримки травника.

травників швидкості розчинення досліджуваних матеріалів змінюються по-різному. Так, для Bi_2Te_3 при зберіганні травника від 2 до 72 год. спостерігається зростання швидкості травлення від 3 до 6,8 мкм/хв. Подальше збільшення часу витримки даного травника призводить до зменшення швидкості травлення, причому на поверхні монокристалу постійно утворюється червона плівка, яка легко видаляється фільтрувальним папером. Для твердих розчинів $n-(Bi_2Te_3)_{0,9}(Sb_2Te_3)_{0,05}(Sb_2Se_3)_{0,05}$ та $p-(Bi_2Te_3)_{0,25}(Sb_2Te_3)_{0,72}(Sb_2Se_3)_{0,03}$ тривалість зберігання травника від 2 до 96 год. призводить до зменшення швидкості травлення від 5,7 до 0,6 мкм/хв. для n -типу провідності та від 2 до 0,2 мкм/хв. для p -типу провідності, причому в усіх випадках формується блискуча полірована поверхня.

Необхідно відмітити, що витримка розчинів системи I_2 -ДМФА протягом чотирьох діб не впливає на їхні поліруючі властивості, тобто іодвмісні травники можна використовувати для хімічного полірування значно довше після їх приготування, що є ще однією перевагою таких травильних розчинів. Це необхідно враховувати при практичному використанні запропонованих травильних композицій.

Висновки

Досліджено концентраційні і температурні залежності швидкості розчинення Bi_2Te_3 та твердих розчинів на його основі n - $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,9}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,05}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,05}$ і p - $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$, а також їх залежності від швидкості обертання диску в розчинах

йоду в ДМФА. Показано, що для хімічного полірування поверхні всіх досліджуваних напівпровідників можна використовувати розчини із вмістом (6-18 мас. %) I_2 в ДМФА. Виявлено, що вони не втрачають своїх поліруючих властивостей протягом 96 год. з моменту приготування, проте швидкість травлення кристалів зменшується.

- [1] Л.И. Анатичук. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства*. Наук. думка, Киев, 768 с. (1979).
- [2] Л.И. Иванова, М.А. Коржув и др. *Низкотемпературные термоэлектрические микрохолодильники, использующие распределенный эффект Пельтье*. Санкт Петербург, сс. 442-427 (2004).
- [3] Б.Д. Луфт, В.А. Перевошиков, Л. Н. Возмилова и др. *Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников* Радио и связь, М. 136 с. (1982).
- [4] В.Н. Томашик, З.Ф. Томашик. Полирующее травление полупроводниковых соединений типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ // *Неорган. материалы*, **33**(12), сс. 1451-1455 (1997).
- [5] L.C. Lovell, J.H. Wernick. Dislocation Etch Pits in Bismuth // *J. Appl. Phys.*, **30**(2), pp. 234-236, (1958).
- [6] I. Toramoto, S. Takayangi. Dislocation etch pits on bismuth telluride crystals // *J. Appl. Phys.*, **32**(1), p. 118 (1961).
- [7] R. Phillips *Techniques for Electron Microscopy*, Oxford, p. 229 (1961).
- [8] В.А. Перевошиков. Процессы химико-динамического полирования поверхности полупроводников // *Высокочистые вещества*. (2), сс. 5-29 (1995).
- [9] З.Ф. Томашик, О.Р. Гуменюк, В.Н. Томашик. Химическое травление теллурида кадмия и твердых растворов на его основе в йодметанольных травильных композициях // *Конденсир. среды и межфаз. границы*. **4**(2), сс. 159-161 (2002).
- [10] С.М. Гуменюк. *Некоторые проблемы физики и химии поверхности полупроводников*. Наука, Новосибирск, сс. 9-72 (1988).

I.I. Pavlovych, Z.F. Tomashik, I.B. Stratiychuk, V.M. Tomashik, G.P. Malanych

Chemical Treatment of the Bi_2Te_3 Crystals and Based on it Solid Solutions by the I_2 -DMFA Etchants

V.Ye.Lashkaryov Institute for Semiconductor Physics of NAS of Ukraine,
03028 Kyiv, pr. Nauky 41, (044 525-57-55) e-mail tomashyk@isp.kiev.ua

Kinetics and mechanism of the chemical etching of the Bi_2Te_3 single crystals and based on it solid solutions by the etchant composition of I_2 in dimethyl formamide have been investigated. The dependences of the dissolution rates of mentioned above semiconductors versus component concentrations, stirring rate, temperature and etchant ageing time have been determined. The limiting stage of the dissolution process for these materials was determined. The apparent activation energy was estimated and it was shown that their dissolution in the I_2 -DMFA etchants is limited by the diffusion stages.

Key words: chemical etching, solid solutions, bismuth telluride, etchant, etching rate, chemical dynamic polishing.