

С.Г. Дремлюженко, З.І. Захарук, П.М. Фочук, А.Й. Савчук
**Зміна дефектності та складу поверхні CdTe, Cd_{1-x}Mn_xTe,
Cd_{1-x}Zn_xTe в залежності від обробки**

*Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича
58012 Чернівці 12, Коцюбинського 2, sgdrem@mail.ru*

В роботі на основі термодинамічних розрахунків та оже-спектроскопії з'ясовано механізм утворення оксидних плівок та склад поверхні зразків CdTe, Cd_{1-x}Mn_xTe, Cd_{1-x}Zn_xTe. Досліджено склад поверхні після різних обробок: хімічне травлення розчином Br₂ в метанолі; хіміко-механічна поліровка в розчині, що містить K₂Cr₂O₇ і HNO₃; хіміко-механічна поліровка в розчині до складу якого входять колоїдний кремнезем, NaOH H₂O₂. Хіміко-механічна поліровка в лужному розчині колоїдного кремнезему дозволяє одержати найбільш якісну поверхню високої чистоти з мінімальним відхиленням від стехіометрії.

Ключові слова: телурид кадмію, тверді розчини, хімічне травлення, хіміко-механічна поліровка, діаграми Пурбе.

Стаття постуила до редакції 12.06,2007; прийнята до друку 14.09.2007.

Створення якісних напівпровідникових підкладок під епітаксію є достатньо складною проблемою. Крім вимог до фізичних характеристик підкладкового матеріалу існують вимоги до поверхні підкладок: відсутність рельєфу, мінімальна густина поверхневих і приповерхневих дефектів, високий ступінь фізико-хімічної чистоти, відсутність окисних і інших плівок. Особливо важливе збереження стехіометричного співвідношення компонентів на поверхні підкладки.

Останнім часом велика увага приділяється дослідженню впливу обробки на стан поверхні CdTe, Cd_{1-x}Mn_xTe, Cd_{1-x}Zn_xTe [1-4]. Часто при використуванні травників матеріал травиться нерівномірно, а поверхня забруднюється продуктами реакції і компонентами травника. Різні фінішні промивки лише частково вирішують вказану проблему [5,6]. Тому пошук оптимальних методик обробки поверхні є актуальним і в нинішній час.

I. Методика експерименту

Монокристали CdTe, Cd_{1-x}Mn_xTe (0,02 ≤ x ≤ 0,55) Cd_{1-x}Zn_xTe (0,02 ≤ x ≤ 0,2) одержували з шихти, синтезованої з стехіометричних наважок вихідних компонентів високої чистоти (не нижче N9). Кристали вирощували методом Бріджмена (градієнт температури на фронті кристалізації 10 ÷ 15 К/см, швидкість росту – 2 мм/год.).

Монокристали різали на пластини за допомогою

вольфрамового дроту і водної суспензії абразиву; механічну шліфовку здійснювали вільним абразивами; механічну поліровку – алмазними пастами. Фінішна обробка проводилася таким чином: хімічне травлення розчином Br₂ в метанолі (I); хіміко-механічна поліровка (ХМП) в розчині, що містить K₂Cr₂O₇ і HNO₃ (II)[7]; ХМП в розчині, до складу якого входили колоїдний кремнезем, H₂O₂, NaOH, C₃H₈O₃ (III).

Дослідження глибини порушеного шару після механічної обробки проводили методом двокристалного рентгенівського спектрометра при послідовному стравлюванні поверхні пластин. Досліджувані пластини шліфували на склі абразивними поршками M10, M5; потім механічно полірували на замші алмазними пастами АСМ 5/3, АСМ 3/2, АСМ 1/0. Перед кожним з видів обробки проводилось глибоке хімічне травлення поверхні пластин на глибину, що перевищує величину порушеного шару. Вивчення структурної досконалості зразків проводили рентгенопографічним методом Берга-Баррета (роздільна здатність 2 ÷ 4 мкм), що включав як традиційну, так і косонесиметричну топографію [8] з малим (порядка декількох десятків кутових хвилин) кутом падіння випромінювання на поверхню кристала. Це дозволило досліджувати структурну досконалість поверхні зразків в широкому діапазоні товщини - від декількох мікрометрів до 0,01 мкм.

Морфологію поверхні і елементний склад зразків досліджували на растровому електронному мікроскопі-мікроаналізаторі CAMSKAN-4DV. Для визначення

елементного складу застосовували методику мікрорентгеноструктурного аналізу ZAF-4/FLS, засновану на застосуванні еталонів відомого складу. Детектування рентгенівського променя проводили за допомогою спектрометра LZ-5.

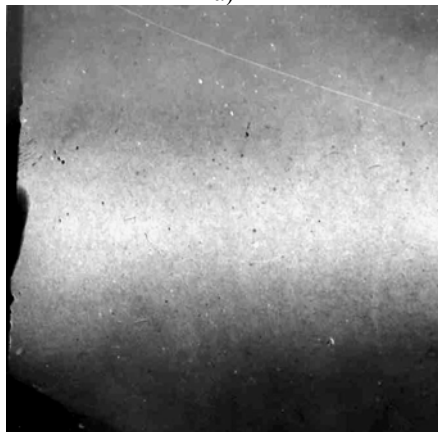
Склад поверхні зразків вивчали також методами Оже-електронної спектроскопії на приладі "Jamp 10CCS". Для аналізу складу по товщині поверхневих шарів оже-спектри знімали в режимі розпилювання поверхні іонним пучком іонів Ag⁺ з енергією 3 KeV.

II. Результати і обговорення

В якості критерію структурних порушень, використовувалась ширина кривої бреггівського відбивання. Травлення проводилось до того часу, поки не були досягнуті постійні значення ширини кривої відбивання. Встановлено, що глибина порушеного шару після різання рівна 90 ± 10 мкм, після шліфовки абразивами M10 – 40 ± 10 мкм, M5 – 22 ± 5 мкм, після механічної поліровки алмазними пастами АСМ3/2 – 8 ± 3 мкм, АСМ1/0 – 3 ± 2 мкм. Мінімальна глибина порушеного шару була отримана після ХМП лужним розчином колоїдного кремнезему при оптимальних режимах поліровки.



а)



б)

Рис. 1 Рентгенівська топограма поверхні CdTe після різних фінішних обробок (відбиття (440) CuK_β випромінювання, кут падіння на поверхню зразка 30°, ×16): а) хімічне травлення в бромметанольному розчині; б) хіміко-механічна поліровка в колоїдному розчині кремнезему.

Для зменшення товщини дефектного шару проводили хімічне травлення в розчинах I і II. При тривалому хімічному травленні спостерігали порушення плоскопаралельності пластин і появу рельєфу поверхні.

При дослідженні поверхні зразків оброблених травниками I і II використовували рентгенівську методику косонесиметричної топографії. По характеру відбитої тіні можна зробити висновок, що частина локальних неоднорідностей є горбиками, виступаючими над поверхнею кристала, а частина – ямками (рис. 1 а). Очевидно, ці локальні неоднорідності є включеннями другої фази або слідами від включень різного елементного складу, які володіють більшою або меншою в порівнянні з матрицею різною швидкістю травлення. Розмір цих включень складав $10 \div 50$ мкм [9].

Щоб чіткіше представити процеси, які відбуваються при травленні CdTe, Cd_{1-x}Mn_xTe, Cd_{1-x}Zn_xTe ми проаналізували можливі реакції на поверхні підкладки на основі термодинамічних розрахунків. Виходячи з цих даних, можна встановити області розчинення і пасивації поверхні. Для визначення цих областей в першому наближенні використовують діаграми Пурбе. Для розрахунку діаграм твердих розчинів Cd_{1-x}Mn_xTe, Cd_{1-x}Zn_xTe був вибраний метод аналогічний використаному в роботі [10]. Аналіз розрахованих діаграм (рис. 2,3) показує, що в кислому середовищі тверді розчини піддаються окислювальній корозії. Механізм корозійних процесів визначається величиною окислювального потенціалу φ і рН розчину. Обробка у сильно кислих розчинах дає можливість одержати поверхні стехіометричного складу (рН < 0, φ = 0,5 В). Основні складі травників працюють при рН > 0 і окисно-відновні потенціали таких реакцій приводять до появи на поверхні аморфних плівок телуру. У водному середовищі, поверхнева телурова плівка, залежно від умов, може окислюватися, як з утворенням розчинних (НТеО₂⁺, ТеО₃²⁻) так і не розчинних (ТеО₂) продуктів. Домінантним чинником, що визначає механізм окислення "поверхневого" телуру є величина рН середовища.

Порівняно з CdTe, поява Zn-компоненти в твердому розчині Cd_{1-x}Zn_xTe не привносить істотних змін в характері окисно-відновних процесів. Проте, дещо звужуються межі рН, при яких поверхня монокристалів може перебувати в активному стані.

У твердих розчинах Cd_{1-x}Mn_xTe межі пасивації будуть обумовлені Cd-компонентом за рахунок утворення нерозчинного Cd(OH)₂. В процесі окислення можуть утворюватися нерозчинні сполуки марганцю Mn(OH)₂, Mn₃O₄, Mn₂O₃ (рис. 2) Поле стійкості Mn(OH)₂ охоплює інтервал значень рН від 10,71 до 13,2 і знаходиться у області негативних потенціалів (нижче лінії потенціалів -0,178 ÷ -0,289 В). Хімічне окислення при таких потенціалах практично неможливе, тому утворення пасивуючого шару Mn(OH)₂ на поверхні Cd_{1-x}Mn_xTe можна чекати тільки при електрохімічному окисленні. Даний висновок відноситься і до утворення Mn₃O₄. Найвірогіднішою важкорозчинною

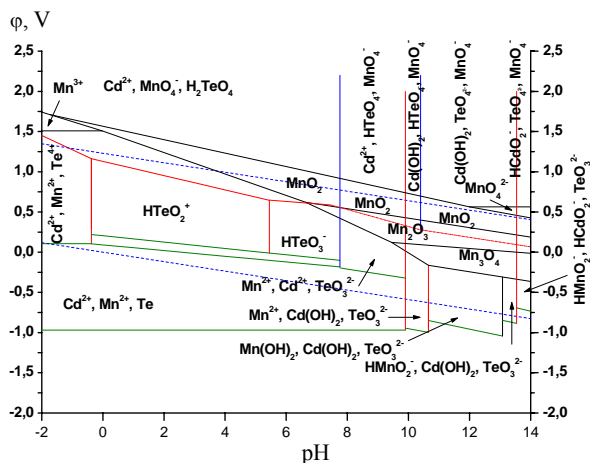


Рис. 2. Діаграма Пурбе системи $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te} - \text{H}_2\text{O}$.

сполукою, яка утворюється в результаті хімічного окислення $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ може бути Mn_2O_3 .

Таким чином з діаграми Пурбе слідує:

потенціали реакцій окислення Te , які відбуваються в системі “напівпровідник-електроліт”, характеризуються вищими значеннями ніж потенціали окислення кадмію, мангану і цинку, що приводить до появи фазової плівки Te на поверхні;

рівномірне розчинення матеріалу відбувається в сильноокислих середовищах; поліруюче травлення можливе в системах, окислювальний потенціал яких не нижчий 0,5 В. Найефективнішими будуть системи, які містять в якості окислювача HNO_3 .

у сильнолужних середовищах функцію окислювача можуть виконувати речовини, стандартний електродний потенціал, яких не перевищує -0,57 В. Враховуючи специфічність середовища ($\text{pH} > 11,45$) в ролі окислювача, в даному випадку, слід використовувати H_2O_2 . Продукти розпаду H_2O_2 відновлюються в лужному середовищі при потенціалах вищих -0,267 В.

Розглянемо процес хімічного полірування в травнику І. Спиртові розчини бромю широко використовують як поліруючі травники. Прийнято вважати, що хімічно активним компонентом таких травників є бром. Спирти можна розглядати як продукти заміщення водневих атомів води. З реакцій спиртв інтерес представляють, з одного боку, такі, які протікають по зв'язку $\text{O}-\text{H}$ без розриву зв'язку $\text{C}-\text{O}$ або органічного радикала, і, з іншого боку, процеси, при яких відбувається розрив зв'язку $\text{C}-\text{O}$ або зміна в органічному радикалі. У багатьох важливих реакціях спиртв бере участь тільки зв'язок $\text{O}-\text{H}$. Спирти, подібно воді, амфотерні і, звичайно, не є ні сильними основами, ні сильними кислотами. При дії сильних кислот вони перетворюються в більш або менш стійкі солі [11]. Проте, вже при кімнатній температурі відбувається взаємодія компонентів травильного розчину. В результаті цього в розчині травника, окрім бромю, присутні HBr , NOBr , HCOOH [12]. Таким чином процес травлення в бромметанольному травнику можна розглядати, як травлення кислотним травником. У спиртовому розчині утворюються комплекси, які містять

молекули спирту, пов'язані з іонами металу [13]. Вірогідність процесу окислення киснем достатньо висока, оскільки в кислих розчинах нормальний окисно-відновний потенціал реакції $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ складає 1,229 В, а нормальний окисно-відновний потенціал реакції $\text{Br}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$ складає тільки 1,087 В. У чистій воді значення окисно-відновного потенціалу кисню істотно нижче (0,815 В), ніж в кислому розчині. Важливим чинником окислення киснем в кислих розчинах сприяє висока розчинність кисню в спирті.

За результатами оже-спектроскопії встановлено, що товщина окисного шару після обробки у бромметанольному травнику знаходиться в межах 13-30 нм і залежить від часу витримки зразків на повітрі. Поява TeO_2 в процесі травлення в першу чергу обумовлена концентрацією бромю в розчині, промивкою після травлення водою, а також довготривалим контактом підкладки з атмосферним повітрям [14].

Після травлення в травнику І стехіометрія поверхневого шару порушується, про що свідчать співвідношення приведених інтенсивностей оже-сигналів Cd і Te ($I_{\text{Cd}}/I_{\text{Te}}$). Для CdTe $I_{\text{Cd}}/I_{\text{Te}} = 0,5 \div 0,7$; для $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ $I_{\text{Cd}}/I_{\text{Te}} = 0,4 \div 0,45$; для $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ $I_{\text{Cd}}/I_{\text{Te}} = 0,3 \div 0,35$. У оже-спектрах окрім переходів основних компонентів, присутні піки інтенсивності оже-сигналу бромю, вуглецю і кисню.

На зразках CdTe , полірованих розчином II, спостерігаються оже-сигнали хрому. Відношення приведених інтенсивностей оже-сигналів Cd і Te в цих зразках $I_{\text{Cd}}/I_{\text{Te}} = 0,3 \div 0,38$. Товщина окисного шару в цьому випадку знаходиться в межах $19 \div 39$ нм.

Збагачення приповерхневого шару бромом, хромом і киснем відбувається на глибину 13-15 нм. У всіх хімічно травлених зразках спостерігаються оже-піки вуглецю. Вміст вуглецю на поверхні достатньо значний, а глибина його проникнення в об'єм досягає до 13 нм.

Поява вуглецю в оже-спектрах приповерхневого шару обробленої поверхні не зовсім зрозуміла. Можливо, частково вуглець входить в порушений шар в результаті механічного вдавлювання алмазних зерен при механічній обробці. Також є ймовірність забруднення вуглецем в процесі травлення (окислення окисниками органічних речовин, які є складовими частинами травника).

Поліруюче травлення даних напівпровідникових матеріалів, як впливає з діаграми Пурбе (рис. 2,3), можливе і в сильнолужному середовищі. Утворення оксидних і гідроксидних плівок на поверхні монокристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ і $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ можливе в широкому діапазоні значень pH . Проте, той факт, що при проведенні атомно-абсорбційного аналізу виявляються певні кількості кадмію, цинку і телуру в тих розчинах, де, з термодинамічної точки зору, існують оптимальні умови для окисдування поверхні напівпровідника, свідчить про розчинення поверхневих сполук, що утворюються [15].

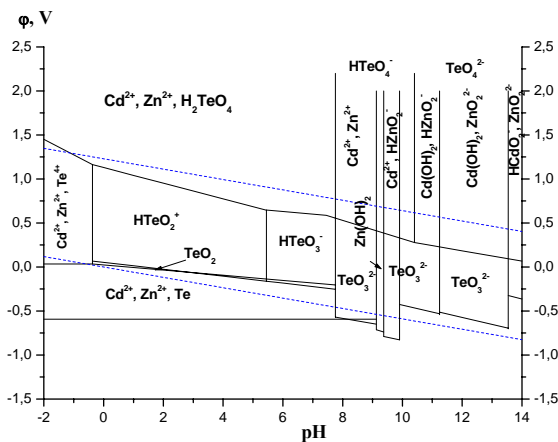


Рис. 3 Діаграма Пурбе системи Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te – H₂O.

В результаті проведених експериментів встановлено, що ХМП в травнику, що містить луг, колоїдний кремнезем і перекис водню дозволяє одержати дзеркальну поверхню з мінімальним порушенням стехіометрії. Динамічний режим ХМП приводить до рівномірного розподілу реагентів і продуктів реакції в об'ємі розчину, створюючи тим самим оптимальні умови для поліруючого ефекту, який виконує функції абразиву і комплексоутворювача. Наявність на поверхні модифікованого аеросилу адсорбційноактивних груп –ОН і –NH₂, сприяє видаленню продуктів розчинення із зони реакції, унаслідок чого зменшується товщина дифузного шару і створюються сприятливі умови для отримання високоякісної поверхні підкладок Cd_{1-x}Mn_xTe і Cd_{1-x}Zn_xTe. Швидкість ХМП залежить від попередньої підготовки поверхні, складу композицій (від концентрації луку і H₂O₂), технологічних режимів. Після ХМП таким розчином в оже-спектрах крім основних елементів були присутні сліди вуглецю і кисню. Відносний розподіл вмісту компонентів в одному із зразків представлений на рис. 4. Співвідношення приведених інтенсивностей Cd і Te в досліджуваних зразках було близьким до стехіометричного $I_{Cd}/I_{Te} = 0,8 \div 1,1$. Товщина приповерхневого окисного шару невелика – 7 нм.

Проведення рентгенотопографічних досліджень показали, що застосування ХМП в розчині III

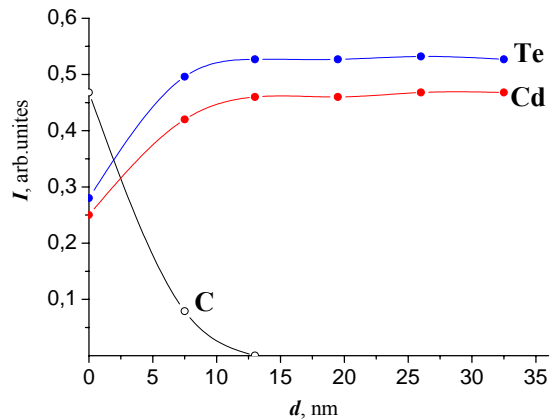


Рис. 4. Відносний розподіл елементів в приповерхневому шарі CdTe після хіміко-механічної поліровки розчином колоїдного кремнезему.

забезпечує найкращу підготовку поверхні CdTe, Cd_{1-x}Mn_xTe, Cd_{1-x}Zn_xTe. Поверхня не має подряпин, алмазного фону, рельєфу і інших дефектів (рис.1б).

Висновки

На основі термодинамічних розрахунків, приведених в діаграмі Пурбе встановлено, що обробка матеріалів в кислих середовищах приводить до вимивання Cd, Mn, Zn в розчин. Відбувається збагачення поверхні елементарним телуrom і його оксидами.

Обробка в лужних розчинах дозволяє мінімізувати порушення стехіометрії поверхні. ХМП в лужному розчині колоїдного кремнезему дозволяє одержати якісну поверхню високої чистоти.

Дремлюженко С.Г. – старший науковий співробітник кафедри фізики напівпровідників і наноструктур;
Захарук З.І. – старший науковий співробітник кафедри фізики напівпровідників і наноструктур;
Фочук П.М. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної хімії, доцент;
Савчук А.Й. – доктор фізико-математичних наук, завідувач кафедри фізики напівпровідників і наноструктур, професор.

- [1] J.P. Ponpon. A Review of Onmik and Rectifying Contacts on Cadmium Telluride // *Solid State Electron.*, (28)7, pp. 689-701 (1985).
- [2] M.I. Kotina, L.M. Tukhkonen, G.V. Patsekina, A.V. Shchukarev, G.M. Gusinskii. Study of CdTe etching process alcoholic solution of bromine // *Semicond. Sci. Technol.*, (13)2, pp. 890-894 (1998).
- [3] H. Yoon, J.M. Van Scyoc, M.S. Goorsky, H. Hermon, M. Schieber, J.C. Lund, R.B. James. Investigation of the Effects of Polishing and Etching on the Quality of Cd_{1-x}Zn_xTe Using Spatial Mapping Techniques // *J. Electron. Mater.*, (26)6, pp. 529-533 (1997).
- [4] R.C. Keller, H. Zimmermann, M. Seelmann-Eggebert, H.J. Richter. Surface cleaning and etching of CdZnTe and CdTe in H₂/Ar, CH₄/H₂/Ar, and CH₄/H₂/N₂/Ar electron cyclotron resonance plasmas // *J. Electron. Mater.*, (26)6, pp. 542-551 (1997).

- [5] А.К. Гутаковский, В.М. Елисеев, Р.И. Любинская, Н.В. Лях, А.С. Мардежев, И.П. Петренко, Л.Д. Покровский, И.В. Сабина, Ю.Г. Сидоров, В.А. Швец. Исследование состояния поверхности CdTe // *Поверхность. Физика, химия, механика*, 9, сс. 80-87 (1988).
- [6] В.Н. Томашик, З.Ф. Томашик, А.В. Любченко, А.В. Фомин. Жидкофазное травление полупроводниковых соединений типа $A^{II}B^{VI}$ и физико-химические процессы на границе раздела // *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*, 28, сс. 3-15 (1994).
- [7] Г.В. Инденбаум, Р.П. Бароненкова, Н.М. Бойнях. Травление дислокации в монокристаллах CdTe // *Физика и химия обраб. материалов*, 2, сс. 91-96 (1971).
- [8] С.А. Кшевецкий, Ю.П. Стецко, И.М. Фодчук, И.В. Мельничук, В.С. Полянко. Косонесеметричная рентгеновская топография приповерхностных слоев монокристаллов // *УФЖ*, 35(3), сс. 444-447 (1990).
- [9] S.G. Dremlyuzhenko, Z.I. Zakharuk, I.M. Rarenko, V.M. Srtebegev, A.G. Voloshchuk, I.M. Yuriychuk State of $Cd_{1-x}Zn_xTe$ and $Cd_{1-x}Mn_xTe$ surface depending on treatment type // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 7(1), pp. 52-55 (2004).
- [10] А.Г. Волощук, Н.И. Ципищук. Зависимость равновесного потенциала от pH для системы CdTe-H₂O // *Неорганические материалы*, 38(11), сс. 1114-1116 (2002).
- [11] J.D. Roberts, M.C. Caserio. *Basic Principles of organic chemistry. Supplement for basic principles of organic chemistry*. California Institute Technology W.A. Benjamin Inc., New York – Amsterdam (1964).
- [12] Т.М. Пинячева, М.Ш. Комисарчик, Ю.В. Орлов. Химически активные компоненты бром-этанольного травителя полупроводниковых материалов // *Журн. прик. химии*, 58(11), сс. 2589-2592 (1985).
- [13] K. Sangwal. *Etching of crystals. Theory, Experiment, and Application*. Nort-Holland, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo (1987).
- [14] Ю.Ю. Барышников, И.Л. Захаров, В.Н. Ливерко. Особенности формирования плёнки собственного оксида на поверхности кристаллов теллурида кадмия // *Неорганические материалы*, 31(2), сс. 188-190 (1995).
- [15] A.G. Voloshchuk, S.G. Dremlyuzhenko, Z.I. Zakharuk, A.I. Savchuk, I.M. Yuriychuk. Thermodynamics of Dissolution on $Cd_{1-x}Mn_xTe$ and $Cd_{1-x}Zn_xTe$ Surface in Polishing Compositions // *12th International conference on II-VI compounds., Warsaw, Poland, September 12-16*, pp. 181(2005).

S.G. Dremlyuzhenko, Z.I. Zakharuk, P.M. Fochuk, A.I. Savchuk

Change of Defect System and Surface Composition of CdTe, $Cd_{1-x}Mn_xTe$, $Cd_{1-x}Zn_xTe$ Crystals at Treatment

Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2 Kotsjubynskiyi Str., Chernivtsi 58012, Ukraine Tel. +380-372-584893, e-mail: sgdrem@mail.ru

The mechanism of oxide films formation and surface composition of CdTe, $Cd_{1-x}Mn_xTe$, $Cd_{1-x}Zn_xTe$ samples are determined on the base of thermodynamic calculations and Auger-electron spectroscopy studies. Samples surface composition was investigated after various treatments: chemical etching with Br₂ solution in methanol; chemical and mechanical polishing in solution comprising K₂Cr₂O₇ and HNO₃; chemical and mechanical polishing in alkaline solution of colloidal silica. Chemical and mechanical polishing in alkaline solution of colloidal silica allows obtaining high-purity surface of good quality with a minimum violation of stoichiometry.