УДК 621.794.4 : 546.811/815'24

© 2013 Маланич Г.П., Томашик З.Ф., Томашик В.М., Стратійчук І.Б., Сафрюк Н.В., Кладько В.П.

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

ХІМІКО-МЕХАНІЧНЕ ПОЛІРУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ РЬТе ТА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ Pb_{1-X}Sn_XTe В ТРАВИЛЬНИХ КОМПОЗИЦІЯХ H₂O₂—HBr—ЕТИЛЕНГЛІКОЛЬ

Уперше вивчено процес хіміко-механічного полірування поверхні монокристалів PbTe і твердих розчинів $Pb_{1,x}Sn_xTe$ бромвиділяючими травниками на основі водних розчинів H_2O_2 –HBr. Досліджено залежності швидкостей хіміко-механічного полірування від розведення базового поліруючого травника етиленгліколем і стан поверхні після полірування. Оптимізовано склади поліруючих травників і режими проведення операцій для формування високоякісної поверхні PbTe і $Pb_{1,x}Sn_xTe$.

Ключові слова: монокристал, плюмбум телурид, тверді розчини, швидкість травлення, хімікомеханічне полірування.

Напівпровідникові монокристали РbTe і тверді розчини на його основі Pb_{1-x}Sn_xTe застосовуються при виробництві випромінювачів та детекторів ІЧ-випромінювання в спектральному діапазоні 3-14 мкм, що працюють В інтервалі температур від кімнатної до 600-650° С [1-4]. До структурної досконалості поверхні монокристалів РbTе та Рb_{1-х}Sn_xTe висуваються високі вимоги, що зумовлює необхідність створення травників з відповідною швидкістю травлення матеріалу, шорсткістю поверхні та іншими специфічними властивостями [5]. При створенні робочих елементів приладів особливо важливий етап хімічної обробки кристалів на основі РbTe, головна задача якого полягає у видаленні порушеного шару, що утворюється в результаті попередніх механічних обробок, а також одержання високоякісних, максимально структурно досконалих і однорідних за хімічним складом поверхонь. Ці проблеми успішно розв'язують за допомогою хімічного травлення напівпровідникових пластин, зокрема хіміко-механічного полірування (ХМП). Процес ХМП здійснюється в результаті сумісної дії хімічних і механічних факторів і приблизно описується рівнянням Престона [6; 7]. На практиці процес ХМП проводять на виготовленому з м'яких натуральних або штучних тканин полірувальнику, на який подають травильний розчин або суспензію, що складається з травника і абразивних частинок. Однак при використанні суспензій виникають деякі труднощі, пов'язані з агломерацією абразивних частинок з в результаті чого погіршуються часом. властивості самої поліруючої суміші і якість полірування, тому в більшості випадків операцію ХМП проводять поліруючим травником. При такому поліруванні реактиви окиснюють або розчиняють поверхневі шари пластин, а полірувальник механічно видаляє продукти взаємодії і мікроскопічні частинки напівпровідника. Видалення матеріалу з поверхні, її якість та геометричні параметри підкладок, як правило, залежать від складу поліруючої суміші, температури обробки, тиску на пластину і матеріалу полірувальника.

Кристали РbTe і Рb_{1-х}Sn_xTe мають низьку мікротвердість. Їх механічна обробка (різка, шліфування, полірування) призводить до утворення порушеного шару значної товщини [8]. Видалення порушеного шару поліруючим травленням впливає на планарність пластини, що має велике значення, коли пластини застосовують як підкладки для епітаксійного росту плівок. Автори [9] підкреслюють, що якість обробленої поверхні значно краща при обробці методом ХМП, зокрема, для обробки кристалів *p*-PbTe і *p*-Pb_{1-x}Sn_xTe запропоновано використовувати розчини K₃[Fe(CN)₆] : NaOH : гліцерин (ЕГ) в об'ємному співвідношенні 4:3:3. Для експериментів використовували розчини 0,8 М К₃[Fe(CN)₆] і 8 об.% гліцерину, а концентрація NaOH змінювалась в інтервалі 0,05-0,5 М. Для зразків *p*-PbTe і *p*-Pb_{1-x}Sn_xTe такі травники є поліруючими, тоді як для п-Рb_{1-х}Sn_xTe тільки деякі склади володіють поліруючими властивостями, а для *n*-PbTe вони виявились селективними. У роботі [10] *n*-Pb_{1-x}Sn_xTe процес ХМП кристалів $(0 \le x \le 0,24)$ з орієнтацією (100) проводили Монокристали травником Br₂ HBr. y

Pb_{1-x}Sn_xTe, вирощені з парової фази, розрізали на пластини за допомогою струнної різки, а порушений шар, що утворювався, видаляли розчином хіміко-механічно травильним складу: 2% Br₂: 98% HBr, після чого зразки промивали чистою водою і сушили в потоці очищеного N2. Однак травильні суміші на основі елементарного брому дуже агресивні, характеризуються великими швидкостями полірування, а їх компоненти високотоксичні, через що виникають труднощі при приготуванні і контролі складу, а також виникає необхідність у застосуванні для цього спеціального обладнання. Більш практичними і перспективними виявляються бромвиділяючі травильні композиції [11, 12], в яких бром утворюється в результаті окисно-відновних хімічних реакцій між компонентами травника: окисниками (HNO₃, H₂O₂ та ін.) і сполуками брому (HBr, KBr та ін.).

Для покращення полірувальних властивостей травильних композицій H_2O_2 –HBr зазвичай додатково використовують модифікатори в'язкості, зокрема етиленгліколь (ЕГ). Введення таких компонентів дозволяє частково регулювати процес взаємодії H_2O_2 і HBr, сприяє розчиненню брому, що виділяється, а також переводу в розчинну форму продуктів взаємодії. Підвищення в'язкості травильного розчину сприяє формуванню гладкої блискучої поверхні при мінімальному контакті поліруючої тканини і зразка, що обробляється.

Метою даної роботи є дослідження процесу хіміко-механічного полірування поверхні кристалів РbTe та твердих розчинів $Pb_{1-x}Sn_xTe$ бромвиділяючими травниками H_2O_2 –HBr– $E\Gamma$, дослідження структурної досконалості монокристалів, вивчення стану поверхні методами полірованої мікроструктурного аналізу, а також оптимізація складів поліруючих композицій і режимів проведення операцій ХМП.

Методика експерименту

Для експериментальних досліджень використовували вирощені методом Бріджмена монокристали РbTе та твердих розчинів $Pb_{0,83}Sn_{0,17}Te$, $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ (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 із 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 поверхневоактивних речовин. Після цього зразки 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 методом ХМП видаляли порушений при різці і шліфуванні шар товщиною 100-150 мкм розробленим нами бромовиділяючим травником H₂O₂-HBr-ЕГ (швидкість полірування 80 мкм/хв). Процес ХМП здійснювали на скляному полірувальнику, обтягнутому тканиною, причому основну увагу звертали на стабільну структуру тканини та її механічну і хімічну стійкість до компонентів поліруючої суміші. Зразки полірували впродовж 2 хв при Т = 295 К і неперервній подачі травника зі швидкістю 2-3 мл/хв, потім пластини швидко вилучали із травника і одразу ж піддавали промивці для повного видалення з поверхні залишків травильного розчину. 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 $\rightarrow H_2O \rightarrow HCl (конц.) \rightarrow H_2O,$

після чого висушити на повітрі. Швидкість розчинення визначали за зменшенням товщини пластин з використанням багатообертового індикатора 1МИГП з точністю ± 0,5 мкм. Одночасно досліджували 4 зразки, при цьому відхилення у вимірюванні товщини не перевищувало 5 %.

Для приготування травників використовували 48 %-ну НВг, 35 %-ний Н₂O₂ та ЕГ (всі реактиви марки "ос.ч." та "х.ч."), при цьому змішування компонентів проводили повільно з обов'язковим охолодженням травильної суміші. Перед початком процесу травлення розчини витримували протягом двох годин для протікання хімічної взаємодії між компонентами:

$$H_2O_2 + 2HBr = Br_2 + 2H_2O.$$

Мікроструктуру поверхні монокристалів після травлення досліджували в білому світлі за допомогою металографічного мікроскопа МИМ-7 з цифровою відеокамерою eTREK DCM800 (8Mpix) і настільного скануючого (растрового) електронного мікроскопа JEOL JCM-5000 NeoScope. Структурну досконалість монокристалів РbTe та твердих розчинів Pb_{0.83}Sn_{0.17}Te, Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te (I) та Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te (II) встановлювали за допомогою високороздільної рентгенівської дифрактометрії. Всі дослідження проводили в схемі Брега-Брентано на дифрактометрі Х'регt PRO MRD (Philips). Джерелом рентгенівського випромінювання з довжиною хвилі Си Ка1 0,154 нм була рентгенівська трубка (напруга 60 кВ, струм 60 мА).

Результати експерименту та їх обговорення

Дослідження концентраційних залежностей швидкостей розчинення монокристалічних зразків PbTe і твердих розчинів Pb_{1-x}Sn_xTe травниками H₂O₂-HBr проводили з використанням методики диска, що обертається, на установці для ХДП [11; 12]. На рис. 1 зображені залежності швидкостей травлення (v) PbTe і твердих розчинів Pb_{0.83}Sn_{0.17}Te, Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te (I), (II) від концентрації компонентів травника Н2О2-НВг при температурі 295 К і швидкості обертання диска $\gamma = 86 \text{ xB}^{-1}$ в інтервалі концентрацій 2-12 об.% H₂O₂ в HBr. Для всіх досліджуваних матеріалів максимальна швидкість розчинення спостерігається в суміші, що містить 10 об.% H₂O₂ в HBr. PbTe Поверхня зразків i $Pb_{1-x}Sn_xTe$ характеризується дзеркальним блиском для травників в інтервалі концентрацій 2-10 об.% H₂O₂ в HBr, а швидкості розчинення всіх досліджуваних матеріалів зростають в межах: 4,0-16,5 мкм/хв для PbTe; 4,0-15,5 мкм/хв для Рb_{0.83}Sn_{0.17}Te; 4,5–17,0 мкм/хв для Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te (I) та 4,5-16,0 мкм/хв для Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te (II). вмісту Подальше збільшення гідроген пероксиду в складі травильних композицій від 10 до 12 об %H₂O₂ в HBr призводить до зменшення швидкості травлення зразків та формування неполіруючих розчинів (пластини покриваються біло-сірою плівкою).



Рис. 1. Концентраційна залежність (T = 295 K; γ = 86 хв⁻¹) швидкості розчинення (мкм/хв) монокристалів PbTe (**a**), Pb_{0,83}Sn_{0,17}Te (**б**), Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te (I) (**в**) та Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te (II) (**г**) в розчинах H₂O₂–HBr (I – поліруючі, II – неполіруючі розчини)

Використовуючи процес ХДП для напівпровідникових кристалів, не завжди можна одержати високоякісну поліровану ідеальною площиною поверхню 3 в макромасштабі, тому для таких цілей краще використовувати метод ХМП. Відомо, що за рахунок механічної складової швидкість видалення шару напівпровідникового матеріалу з поверхні пластин методом ХМП може бути в кілька разів більшою, ніж при застосуванні травника того ж складу для ХДП. Тому в системі розчинів H₂O₂ – HBr обрано поліруючий травник з невеликими швидкостями ХДП і хорошими поліруючими властивостями зі складом (в об. %): 6 H₂O₂ -94 HBr (базовий розчин – БР). Цей травник для РbTe і твердих розчинів Рb_{1-х}Sn_xTe характеризується швидкістю ХДП 10 мкм/хв, а швидкість ХМП у ньому складає майже 100 мкм/хв. Таким чином, видно, що для досліджуваних матеріалів швидкість ХМП в одному і тому ж розчині в 10 разів перевищує швидкість ХДП.

З метою розробки повільних поліруючих травників для ХМП досліджуваних матеріалів та зменшення швидкості ХМП (зменшення вмісту активного компонента) і покращення

безпосередньо якості поверхні перед проведенням процесу ХМП до базового травника БР додатково доливали певну кількість модифікатора в'язкості ЕГ. Було встановлено (рис. 2), що при збільшенні введеної В базовий травник додатково кількості ЕГ швидкість ХМП поступово падає. Так, при збільшенні вмісту ЕГ від 40 % до 60 % в складі травника поверхня зразків РbTe і твердих розчинів Рb_{1-х}Sn_xTe полірується і набуває дзеркального блиску, а швидкість полірування складає 80-26 мкм/хв. При подальшому збільшенні вмісту в'язкого компонента в травильній композиції (до 70 % ЕГ) формується полірована поверхня нижчої якості ("металічний блиск"), а швидкість ХМП падає до ~ 1 мкм/хв.

При аналізі даних, наведених в табл. 1, слід звернути увагу на те, що при збільшенні кількості введеного ЕГ в базовий травник пропорційно зменшується швидкість ХМП РbTe і $Pb_{1-x}Sn_xTe$, що ілюструють також графіки (рис. 2). Отже, користуючись наведеними залежностями, можна обирати необхідну швидкість ХМП в межах 0,5–80 мкм/хв, змінюючи співвідношеннях базового травника та ЕГ.



Рис. 2. Залежність швидкості хіміко-механічного полірування PbTe (**a**), Pb_{0,83}Sn_{0,17}Te (**б**), Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te (I) (**в**) та Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te (II) (**г**) від вмісту етиленгліколю (ЕГ) в базовому травнику (склад БР: 6 H₂O₂ – 94 HBr)

Габлиня	1	
1 uomių/i		

Об'ємні	<i>v</i> , мкм/хв			
співвідношення БР : ЕГ	РЬТе	Pb _{0,83} Sn _{0,17} Te	Pb _{0,8} Sn _{0,2} Te (I)	Pb _{0,8} Sn _{0,2} Te (II)
60 БР : 40 ЕГ	80	58	55	57
50 БР : 50 ЕГ	49	38	40	47
40 БР : 60 ЕГ	38	32	36	26
35 БР : 65 ЕГ	3,8	18	13	5,0
30 БР : 70 ЕГ	0,5	3,0	1,3	1,5

Залежність швидкості XMП поверхні монокристалічних пластин PbTe та $Pb_{1\text{-}x}Sn_xTe$ від вмісту ЕГ у складі базового поліруючого травника

Мікроструктурні дослідження поверхонь монокристалів $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ (I) після різних етапів обробки свідчать, що в порівнянні з ХДП після проведення ХМП якість полірованої поверхні краща (рис. 3).



Vac-High PC-Std. 10 kV x 4400 _____5 μm 000318 0

Рис. 3. Мікроструктура поверхні $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ (I) після XMП поліруючим травником (в об. %) 6 H_2O_2 : 74 HBr : 20 ЕГ (а) та ХДП (в об. %) 4 H_2O_2 : 58,5 HBr : 37,5 ЕГ (б) (електронний мікроскоп JEOL JCM-5000 NeoScope)

Для дослідження структурної досконалості зразків РbTe та $Pb_{1-x}Sn_xTe$ після XMП поліруючим травником складу (в об. %): 6 H_2O_2 : 74 HBr : 20 ЕГ знімали рентгенівські спектри (рис. 4).

За даними рентгеноструктурного аналізу можна зробити висновок, що всі досліджені зразки є монокристалами кубічної сингонії з вмістом аморфної фази, про що свідчить наплив (аморфне гало) в області 25-28°. Для зразків РbTe, Pb_{0.83}Sn_{0.17}Te та Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te (II) найсильніше проявляються відбиття другого порядку від площин: (111) – для РbTe (рис. 4, а), (211) – для Pb_{0.83}Sn_{0.17}Te (рис. 4, б) та (110) – для Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te (II) (рис. 4, в). З аналізу напівширини піку можна зробити висновок, що кристалічна досконалість зразка Pb_{0.83}Sn_{0.17}Te дещо гірша, ніж для решти зразків. Аналіз рентгенівського спектра зразка $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$ (I) (рис. 4, г) показав, що він має хорошу кристалічну якість, про що свідчить наявність меншого вмісту аморфної фази та відбиття 2-го, 4-го та 6-го порядків від площини (100).

Таким чином, на основі отриманих експериментальних даних показано, що при використанні одних і тих же компонентів можна формувати поліруючі травильні композиції з необхідним спектром швидкостей ХМП і застосовувати їх для різних цілей. Так, травники зі швидкістю зняття матеріалу 26-80 мкм/хв придатні для видалення з поверхні РbTe і твердих розчинів Pb_{1-х}Sn_xTe порушеного в результаті механічного шліфування шару. Травильні розчини зі швидкостями ХМП $v_{пол} = 10-15$ мкм/хв можуть бути рекомендовані для контрольованого стоншення пластин до заданої товщини із збереженням планарності. Поліруючі композиції $v_{пол} = 0,5-5$ мкм/хв можна використовувати для контрольованого зняття тонких шарів з поверхні напівпровідникових пластин методом ХМП. Такий підхід дозволяє скоротити тривалість процесів хімічної обробки напів-



Рис. 4. Рентгенівські дифракційні 2θ-скани зразків: PbTe (**a**), Pb_{0,83}Sn_{0,17}Te (**б**) і Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te (II) (**в**) та Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te (I) (г), одержані в схемі Брега–Брентано

провідника і спростити етапи відмивки пластин, оскільки у всіх випадках травильні суміші містять однакові компоненти, взяті в різних співвідношеннях. Результати, одержані в процесі проведення даної роботи, дали можливість розробити і оптимізувати склади поліруючих травильних композицій та технологічні режими для ХМП вказаних матеріалів.

Висновки

Досліджено процес хіміко-механічного полірування поверхні монокристалів РbTе та твердих розчинів Pb_{1-x}Sn_xTe травильними композиціями H_2O_2 –HBr– $E\Gamma$. Ha основі експериментальних даних розроблені бромовиділяючі травники, які характеризуються високою поліруючою здатністю, широким швидкостей травлення спектром (0.5 -80 мкм/хв) і можуть бути використані для ХМП поверхні вказаних матеріалів. Методами мікроструктурного і рентгеноструктурного аналізу та електронної мікроскопії оцінено структурну досконалість і якість полірованої поверхні РbTe і $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Оптимізовано склади поліруючих сумішей та технологічні режими для різних видів обробки методом XMП: видалення з поверхні порушеного шару, контрольованого зменшення товщини пластин до заданих розмірів, зняття тонких шарів напівпровідникового матеріалу, а також розроблено ефективну методику міжопераційної промивки кристалів після XMП.

Список літератури:

- Любченко А.В. Физические основы полупроводниковой инфракрасной фотоэлектроники. Современные тенденции, новые материалы: монография / А.В. Любченко, Е.А. Сальков, Ф.Ф. Сизов. К. : Наукова думка, 1984. 255 с.
- 2. Синтез і термоелектричні властивості легованого плюмбум телуриду PbTe:Ni та твердого розчину PbSnTe / Д.М. Фреїк, I.B. Горічок, Н.І. Дикун та ін. // Фізика і

хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11, № 3. – С. 712–716.

- Шперун В.М. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів / В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запух ляк. – Івано-Франківськ : Плай, 2000. – 250 с.
- Meglei D. Indium impurity effect on growth and structural perfection of lead-tin telluride wire crystals / D. Meglei, M. Dyntu, S. Donu // Mold. J. Phys. Sci. – 2010. – Vol. 9, № 2. – P. 156–158.
- Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников / [Б.Д Луфт, В.А. Перевощиков, Л.Н. Возмилова и др.]; под. ред. Б.Д. Луфт. – М.: Радио и связь, 1982. – 136 с.
- Oliver M.R. Chemical-mechanical planarization of semiconductor materials / M.R. Oliver. – Springer, 2004. – 524 p.
- Томашик В.Н. Механическая и химикомеханическая обработка полупроводниковых соединений типа A₂B₆ / В.Н. Томашик, З.Ф. Томашик // Неорган. матер. – 1994. – Т. 30, № 12. – С.1498– 1503.
- Engel A. Structural characterization of cut and polished PbTe surfaces / A. Engel, H. Berger, H.-J. Roesler // Crystal Res. & Technol. – 1982. –Vol. 17. – P. 857–864.

- Hitova L. Chemical-mechanical polishing of *n*-PbTe and *n*-Pb_{1-x}Sn_xTe crystals / L. Hitova, E.P. Trifonova // Crystal Res. & Technol. – 1984. – Vol. 19. – P. 105–108.
- Sternberg Y. Solvent inclusions in LPE grown PbSnTe layers / Y. Sternberg, N. Yellin // J. Cryst. Growth. – 1981. – Vol. 53, № 3. – P. 535–541.
- Застосування бромвиділяючих травників H₂O₂-HBr для хімічного полірування поверхні РbTe та твердих розчинів Pb_{1-x}Sn_xTe / 3.Ф. Томашик, В.М. Томашик, I.Б. Стратійчук та ін. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т.12, № 4. – С. 1007–10125.
- Оптимізація складу бромвиділяючих травників для хіміко-динамічного полірування монокристалів РbТе та твердих розчинів Pb_{1-x}Sn_xTe / Г.П. Маланич, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик, І.Б. Стратійчук // Металлофизика и новейшие технологии. 2011. Т.33. С. 255–263.

Summary

Malanych G.P., Tomashik Z.F., Tomashik V.M., Stratiychuk I.B., Safryuk N.V., Kladko V.P.

CHEMICAL-MECHANICAL POLISHING OF PbTe AND Pb_{1-x}Sn_xTe SOLID SOLUTIONS SINGLE CRYSTALS IN THE H_2O_2 —HBr—ETHYLENE GLYCOL ETCHING COMPOSITIONS

The process of the chemical-mechanical polishing of the PbTe and $Pb_{1-x}Sn_xTe$ solid solutions single crystals surfaces by the bromine emerging compositions based on the water solutions of H_2O_2 -HBr have been investigated for the first time. The dependences of the chemical mechanical polishing rate at the dilution of basic polishing etchant by ethylene glycol have been studied. The state of the surface after polishing has been determined by the electron microscopy and X-ray analysis. The influence of the tin content in the compositions of the $Pb_{1-x}Sn_xTe$ solid solutions on the polishing rate has been established. The compositions of polishing etchants and modes of operation for the formation of high-quality polished surfaces have been optimized.

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