

В.Г. Іваніцька, П.М. Фочук

Полірування монокристалів CdTe, Cd(Zn)Te, Cd(Mn)Te розчинами йоду у диметилформаміді

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, Чернівці, Україна, v.ivanitska@chnu.edu.ua

Вивчено процес хіміко-механічного полірування поверхні CdTe (110), Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te (110) та Cd_{0.95}Mn_{0.05}Te (110) травниками на основі розчинів системи I₂-диметилформамід. В якості модифікуючих компонентів використано етиленгліколь та лактатну кислоту. Досліджено залежності швидкостей хіміко-механічного полірування від вмісту етиленгліколю та лактатної кислоти у складі базового розчину, а також визначено технологічну стабільність розроблених травників. Якісні характеристики поверхні встановлені методом атомно-силової мікроскопії та безконтактного профілографічного аналізу. На основі одержаних результатів оптимізовано склади травильних розчинів та технологічні режими проведення хіміко-механічної обробки монокристалів CdTe, Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te, Cd_{0.95}Mn_{0.05}Te. Модифіковані органічним компонентом травники є перспективними для використання у технології напівпровідникових матеріалів у тому випадку, коли основною метою є одержання високоякісної, чистої від забруднень і сторонніх домішок, структурно-досконалої поверхні.

Ключові слова: CdTe, тверді розчини, монокристал, швидкість травлення, хіміко-механічне полірування, диметилформамід, йод.

Подано до редакції 4.02.2022; прийнято до друку 27.05.2022.

Вступ

Напівпровідникові сполуки CdTe, Cd(Zn)Te, Cd(Mn)Te характеризуються рядом властивостей, що визначають їх домінуючу роль у сучасній технології електронних пристроїв. Ці напівпровідники широко використовуються при виготовленні сонячних елементів, детекторів іонізуючого випромінювання, елементів інфрачервоної та нелінійної оптики. Електронні властивості напівпровідників є результатом існування поверхневих і інтерфейсних станів [1, 2]. Тому якісна робота таких приладів залежить не тільки від фізико-хімічних характеристик об'єму напівпровідника, але і від хімічного складу, структурної досконалості та геометрії його поверхні, що висуває надзвичайно високі вимоги до її якості.

Основними методами обробки та підготовки поверхні в технології напівпровідникових матеріалів традиційно є її хімічне травлення та хіміко-механічне полірування. Ці методи передбачають використання

певних хімічних речовин, здатних реагувати із поверхнею напівпровідника з утворенням розчинних продуктів взаємодії. Вони застосовуються як на окремих етапах технологічного процесу виготовлення матеріалів та структур, так і для проведення різного роду досліджень, направлених на вивчення властивостей поверхні напівпровідників, які, зрештою, визначають якість роботи виготовлених із них приладів.

До складу травильних розчинів, що використовуються в технології напівпровідникових матеріалів, як окисники, найчастіше входять галогени або їх сполуки. Травники на основі бром, розчиненого в метанолі або інших органічних розчинниках, традиційно використовують для хімічної обробки поверхні напівпровідників A^{III}B^V та A^{IV}B^{VI}. Відомо, що після травлення такими розчинами внаслідок високої окиснючої здатності бром порушується стехіометрія поверхні, на ній утворюються нерозчинні продукти взаємодії, які важко видалити. Травники на основі бром

характеризуються високою швидкістю взаємодії із поверхнею напівпровідника, що унеможливає їх використання при обробці тонких плівок. Крім того, такі травники є нестабільними внаслідок значної леткості бромиду і досить токсичними.

Травники на основі елементарного йоду, або сполук йоду мають деякі переваги перед травниками на основі бромиду і знаходять застосування в технології напівпровідникових матеріалів. Показано, що обробка матеріалу розчинами на основі HI призводить до покращення ефективності перетворення енергії в сонячних елементах на основі CdTe [3]. Розчини йоду у пропанолі [4, 5], метанолі, диметилформаміді [6, 7] та інших органічних розчинниках, завдяки меншій окиснюючій здатності йоду, характеризуються низькою швидкістю розчинення напівпровідникового матеріалу, менш леткі, більш стійкі у часі і не поступаються за поліруючими властивостями розчинам на основі бромиду. Низькі швидкості травлення кристалів напівпровідників дозволяють використовувати травники на основі йоду в процесі хіміко-механічного полірування CdTe та його твердих розчинів.

Для покращення основних технологічних характеристик травильних композицій до їх складу окрім окисника часто вводять в'язкий компонент [8]. Така модифікація дає можливість додаткового зменшення швидкості взаємодії травника із поверхнею напівпровідника як у процесі його хімічного травлення так і у процесі хіміко-механічного полірування (ХМП).

Метою даної роботи є вивчення впливу в'язкого компонента (етиленгліколю (ЕГ) та лактатної кислоти (ЛК)) на технологічні характеристики травильної композиції, сформованої на основі розчину йоду у диметилформаміді (ДМФА). Основним результатом дослідження повинна бути розробка і оптимізація складів поліруючих травників на основі систем I₂-ДМФА-ЕГ, I₂-ДМФА-ЛК, а також удосконалення технологічних режимів хіміко-механічного полірування поверхні CdTe, Cd(Zn)Te та Cd(Mn)Te.

I. Матеріали та методи

Для дослідження використовували монокристалічні зразки CdTe, Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te та Cd_{0,95}Mn_{0,05}Te (розміром (мм) 8×8×2), вирізані зі злитків, вирощених за методом Бріджмена. Всі зразки були орієнтовані у кристалографічному напрямку [110]. Попередня обробка зразків включала етапи шліфування та механічного полірування. З метою видалення порушеного механічною обробкою поверхневого шару здійснювали хімічне травлення зразків 3 %-ним розчином бромиду у метанолі.

При приготуванні травників для дослідження використовували йод кристалічний (I₂), диметилформамід (C₃H₇ON), етиленгліколь (CH₂ОНCH₂ОН), лактатну кислоту (C₃H₆O₃), всі реактиви марки х.ч. Процес хіміко-механічного полірування проводили на скляному полірувальнику із використанням хімічно-стійкого матеріалу "Pillon". Як базовий розчин (БР) у роботі використано 15 %-

ний розчин йоду у ДМФА [3]. Після хімічної обробки зразки промивали 1 М водним розчином натрію тіосульфату, а потім тричі дистильованою водою.

Для вивчення впливу в'язкого компонента на процес хіміко-механічного полірування поверхні зразків до базового розчину поступово додавали ЕГ і ЛК.

Швидкість розчинення напівпровідника визначали по зменшенню товщини пластин за допомогою годинникового індикатора ІЧ-10. Поверхню монокристалів після обробки фотографували за допомогою мікроскопа Leitz/Wetzlar Germany із вбудованою відеокамерою MD-CP 250 зі збільшенням від 8× до 16×. Якість полірування визначали методом оптичного вимірювання шорсткості поверхні на безконтактному 3D поверхневому профілографі "New View 5022S" (Zygo) та методом атомно-силової мікроскопії (АСМ).

II. Результати та їх обговорення

Експериментальні дослідження, пов'язані із травленням зразків CdTe різної кристалографічної орієнтації травильною системою I₂-ДМФА [3] показали, що найбільш якісну поверхню напівпровідника можна отримати при використанні розчину, що містить 15 мас.% йоду у ДМФА. Тому саме цей склад обраний базовим розчином (БР) для вивчення впливу в'язкого компонента на процес хіміко-механічного полірування. Вміст ЕГ та ЛК у складі травника змінювався від 0 до 80 об. %.

Швидкість травлення CdTe у базовому розчині (I₂-ДМФА) становить 8 мкм/хв [3]. При накладанні механічної компоненти у процесі полірування зразків швидкість їх розчинення збільшується у 5 - 10 разів залежно від тиску на пластину. В умовах нашого експерименту швидкість хіміко-механічного полірування досліджуваних зразків у розчині I₂-ДМФА становить 38 - 43 мкм/хв. Додавання органічного компонента до складу травника спричиняє поступове зменшення швидкості хіміко-механічного полірування до 5 - 8 мкм/хв у разі використання етиленгліколю та 3 - 4 мкм/хв - лактатної кислоти. Залежність швидкості хіміко-механічного полірування CdTe, Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te та Cd_{0,95}Mn_{0,05}Te від вмісту ЕГ та ЛК у БР показана на рис. 1.

Як видно із рисунка, концентраційна залежність швидкості хіміко-механічного полірування CdTe, Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te та Cd_{0,95}Mn_{0,05}Te розчинами, що містять ЕГ та ЛК, має аналогічний характер. Додавання ЕГ і ЛК до БР значно уповільнює швидкість розчинення всіх досліджуваних зразків, але при використанні молочної кислоти цей вплив був більш відчутним. Додавання 30 об.% в'язкого компонента до БР в обох випадках уповільнює взаємодію більш ніж у два рази, хоча подальше зменшення швидкості травлення зі збільшенням вмісту ЕГ та ЛК вже не настільки стрімке. В роботі підтверджено позитивний вплив додавання модифікатора в'язкості на зменшення швидкості розчинення напівпровідника на всьому концентраційному інтервалі (від 0 до 80 об.%

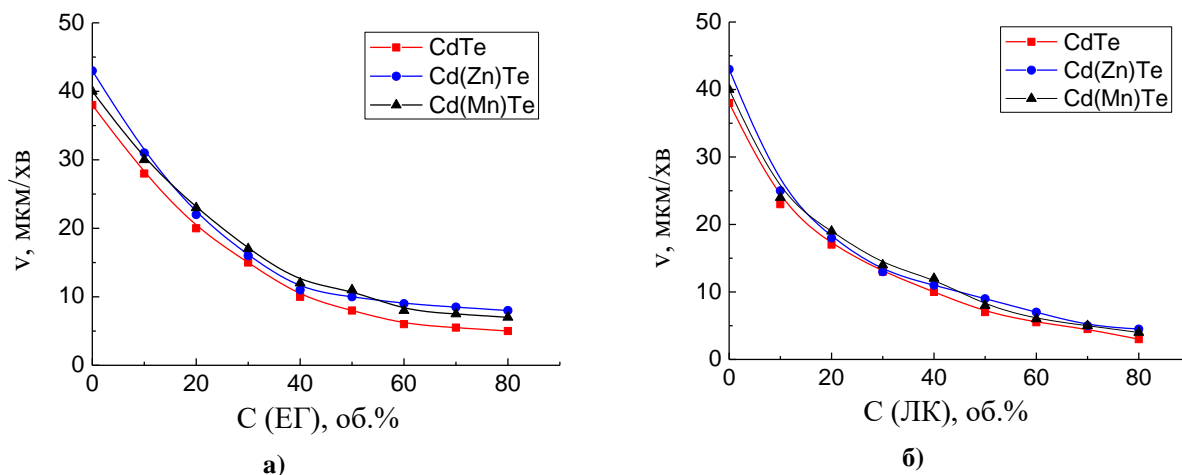


Рис. 1. Концентраційна залежність швидкості хіміко-механічного полірування (мкм/хв) CdTe, Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te та Cd_{0,95}Mn_{0,05}Te у розчинах БР-ЕГ (а) та БР-ЛК (б), (Т = 293 К).

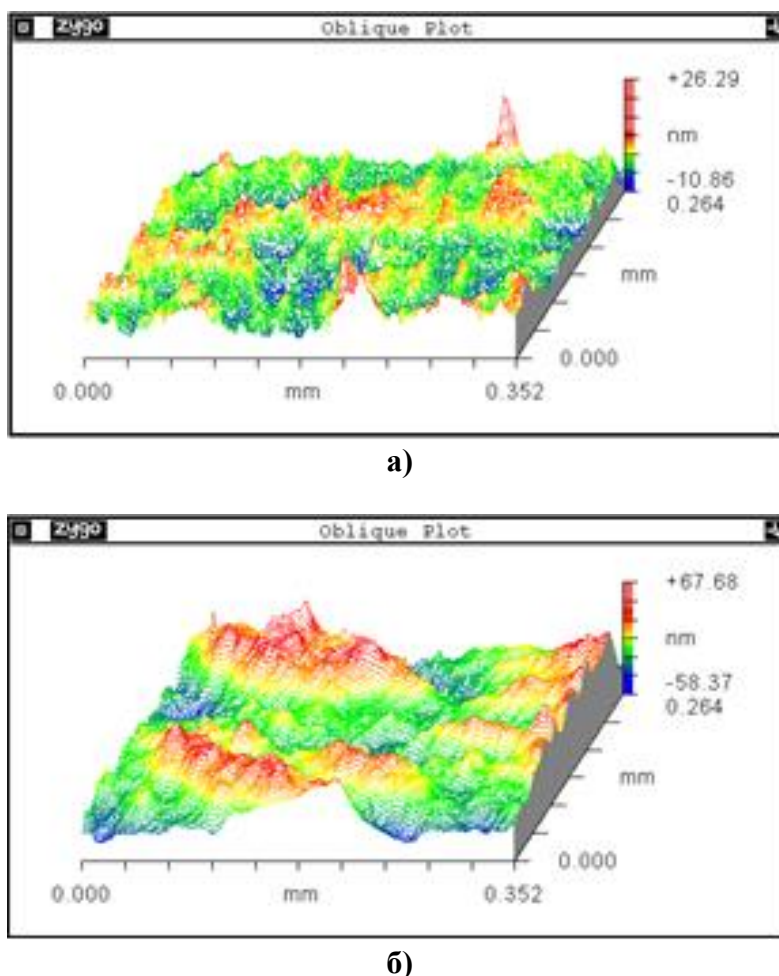


Рис. 2. 3D зображення фрагмента поверхні Cd_{0,95}Mn_{0,05}Te, обробленої розчином БР-ЕГ (30 об.% ЕГ(а), 60 об.% ЕГ(б)).

органічного компонента у базовому розчині). В той же час вплив розведення травника на якість одержаної поверхні не був таким однозначним. Показано, що збільшення вмісту ЕГ і ЛК у складі травників до 40 об.% призводить не тільки до значного зменшення швидкості хіміко-механічного полірування, але також і до поліпшення якісних характеристик поверхні напівпровідника. Поверхня зразків, оброблених

розчинами із вмістом ЕГ і ЛК більше 40 об.% була гіршої якості, що підтверджено профілографічними вимірюваннями (рис. 2).

Шорсткість поверхні зразка Cd_{0,95}Mn_{0,05}Te, поліруваного базовим розчином, та розчинами I₂-ДМФА із додаванням до 40 об.% в'язкого компонента була в межах 10 - 25 нм (рис. 2а). Хіміко-механічне полірування зразків розчинами, у яких вміст ЕГ та ЛК

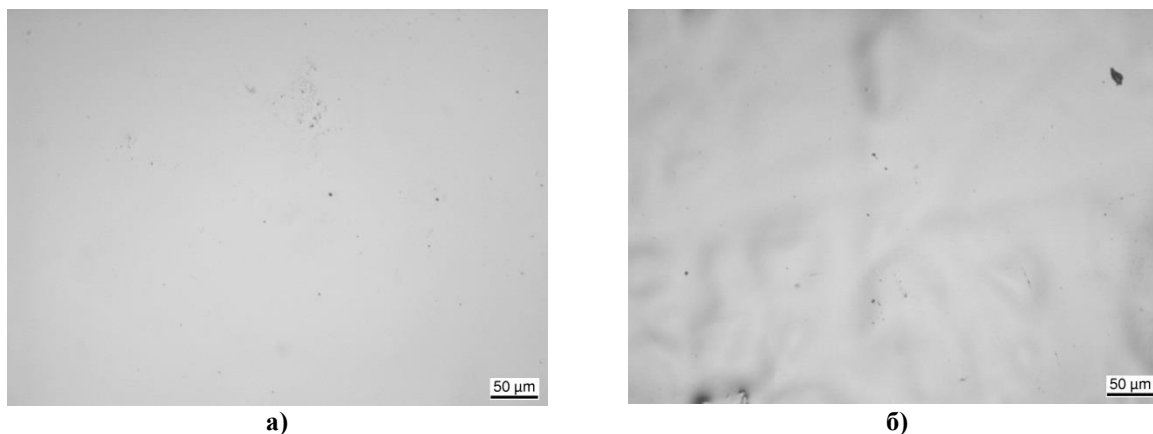


Рис. 3. Поверхня $Cd_{0.95}Mn_{0.05}Te$ полірована розчином БР–ЕГ (30 об.% ЕГ(а), 60 об.% ЕГ(б)).

становив понад 40 об.% призводить до отримання поверхні, значення шорсткості якої зростало до 40-50 нм (рис. 2б). Аналогічні результати були одержані також для зразків CdTe та $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$.

З метою оптимізації складів травників для хіміко-механічного полірування CdTe та його твердих розчинів проведено серію металографічних досліджень поверхні зразків після полірування їх травниками БР–ЕГ(ЛК) (рис. 3).

Одержані результати підтвердили висновки, зроблені із аналізу профілографічних вимірювань. Показано, що хіміко-механічне полірування зразків у базовому розчині (I_2 –ДМФА) із додаванням 30 об.% ЕГ (рис. 3а) призводить до отримання якісної дзеркальної поверхні, чистої від забруднень, плівок та видимих дефектів. Збільшення вмісту ЕГ у складі БР до 60 об.% (рис. 3б) негативно впливає на поліруючі властивості травника, оскільки на поверхні зразків з'являється рельєф, видимий навіть неозброєним оком.

Задовільні якісні характеристики поверхні CdTe, $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$ та $Cd_{0.95}Mn_{0.05}Te$, полірованої модифікованим розчином йоду у диметилформаміді, мінімальні значення швидкостей взаємодії дозволяють рекомендувати такі розчини для хіміко-механічного полірування напівпровідників у тих випадках, коли стоїть завдання видалення матеріалу із невисокими швидкостями (контроль матеріалу), а також для полірування і фінішної обробки поверхонь напівпровідникових матеріалів та тонких плівок.

З технологічної точки зору однією із визначальних характеристик травильних розчинів є їх стабільність. Якщо травник містить леткий компонент, то його склад з часом неконтрольовано змінюється. Особливо критичні зміни відбуваються у тому випадку, коли летким компонентом травильної композиції є окисник. Чим вища леткість інгредієнта, тим зміна складу травника відбувається швидше, що унеможливує проведення експерименту у стабільних відтворюваних умовах і негативно впливає на результат хімічної обробки поверхні напівпровідника.

З метою дослідження стабільності (стійкості у часі) модифікованих етиленгліколем і лактатною кислотою розчинів йоду у диметилформаміді нами одержана і проаналізована залежність швидкості хіміко-механічного полірування CdTe, $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$ та

$Cd_{0.95}Mn_{0.05}Te$ та залежність якісних характеристик обробленої поверхні від часу зберігання травників. Зразки CdTe, $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$ та $Cd_{0.95}Mn_{0.05}Te$ були поліровані хіміко-механічним методом розчинами I_2 –ДМФА із вмістом ЕГ і ЛК 0, 10 і 30 об.%, витриманими протягом 2, 24, 48, 72, 96, 120, 168 та 240 годин після приготування. Залежність швидкості хіміко-механічного полірування поверхні CdTe від концентрації розчинів I_2 –ДМФА–ЕГ із різним терміном зберігання показана на рис. 4. При використанні лактатної кислоти як модифікатора в'язкості і для зразків $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$ та $Cd_{0.95}Mn_{0.05}Te$ вказана залежність була аналогічною.

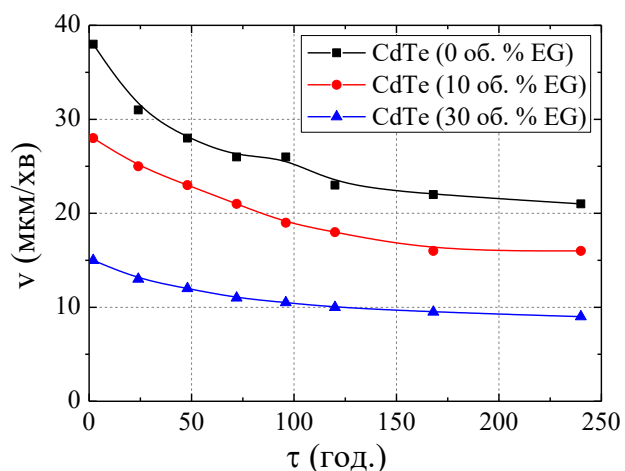


Рис. 4. Залежність швидкості хіміко-механічного полірування CdTe розчинами із різним вмістом органічного компонента від часу витримки травника ($T = 293 K$).

Показано, що зберігання травників I_2 –ДМФА та I_2 –ДМФА–ЕГ при кімнатній температурі не призводить до критичного зменшення швидкості хіміко-механічного полірування зразків. Незначне зниження швидкості полірування спостерігається в початковий період часу, тоді як подальша витримка травників практично не впливає на швидкість процесу. Аналіз залежності дає змогу зробити висновок, що додавання органічного компонента до базового розчину уповільнює швидкість часової деградації травника. Зменшення швидкості хіміко-механічного полірування при витримці травника

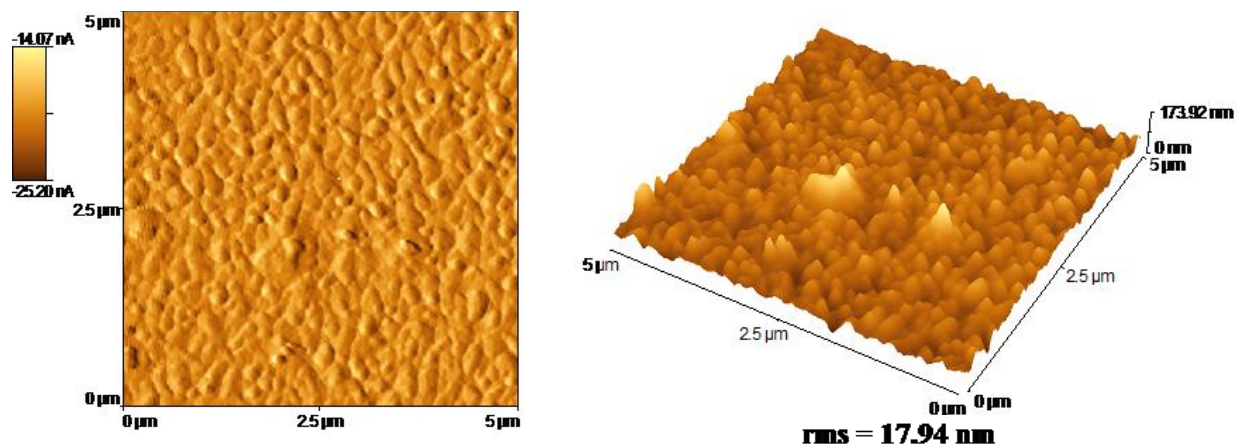


Рис. 5. АСМ зображення поверхні CdTe полірованої у розчині I₂-ДМФА-10 об.% ЕГ.

протягом 48 год. було більш відчутним у розчинах I₂-ДМФА. Введення 10 і 30 об.% ЕГ стабілізує травник і мінімізує відносно зменшення швидкості полірування навіть у початковий момент часу.

Якість поверхні зразків полірованих розчинами I₂-ДМФА без та із додаванням ЕГ і ЛК, витриманими протягом різного часу після приготування, досліджено методом атомно-силової мікроскопії. Показано, що зберігання травників до 48 годин не спричинює втрати їх поліруючих властивостей. Оброблена поверхня залишалась блискучою, без видимих дефектів, шорсткість не перевищувала значення 25 нм. АСМ зображення зразка CdTe, відполірованого розчином I₂-ДМФА-10 об.% ЕГ, витриманого 48 годин показано на рис. 5.

Поверхня зразків, відполірованих розчинами, витриманими більше 48 годин після приготування, також була блискучою і без видимих дефектів. Однак слід зазначити, що її шорсткість дещо збільшується. Це може бути викликано зниженням вмісту окисника в складі травників, що призводить до ослаблення хімічної та посилення механічної складової в процесі полірування. Шорсткість поверхні зразків, полірованих розчинами, витриманими понад 48 год., у деяких випадках досягала 50 нм.

Отже, модифіковані етиленгліколем та лактатною кислотою розчини йоду у диметилформаміді характеризуються низькими швидкостями розчинення напівпровідникового матеріалу і стабільністю у часі. Вони є більш екологічними порівняно із іншими галогеновмісними та галогеновиділяючими розчинами, які традиційно застосовуються для обробки поверхні напівпровідникових сполук типу A^{IV}B^{VI}. Такі травники можна рекомендувати для хіміко-механічного полірування поверхні телуриду кадмію та його твердих розчинів у тому випадку, коли необхідне контрольоване видалення матеріалу і стоїть задача

одержання полірованої поверхні високої якості.

Висновки

Розроблено серію нових поліруючих складів травників для хіміко-механічного полірування CdTe, Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te та Cd_{0,95}Mn_{0,05}Te на основі травильної композиції I₂-DMFA. Розчини, модифіковані етиленгліколем і молочною кислотою, характеризуються низькими швидкостями взаємодії із поверхнею напівпровідників. Показано, що додавання в'язкого компонента (ЕГ та ЛК) до складу поліруючого розчину системи I₂-ДМФА дозволяє значно знизити швидкість розчинення напівпровідника при збереженні високоякісних характеристик обробленої поверхні. Оптимізовані склади травильних розчинів можуть бути рекомендовані для хіміко-механічного полірування CdTe та його твердих розчинів у разі технологічної необхідності контрольованого зняття тонких шарів матеріалу, фінішної обробки пластин і тонких плівок із досягненням нанометрової шорсткості їхньої поверхні.

Подяка

Автори висловлюють подяку Міністерству освіти і науки України за фінансову підтримку дослідження в рамках проекту №0121U112421.

Іваніцька В.Г. – доцент, кандидат хімічних наук, доцент кафедри загальної хімії та хімічного матеріалознавства;

Фочук П.М. – професор, доктор хімічних наук, професор кафедри загальної хімії та хімічного матеріалознавства.

- [1] W. Mönch, *Semiconductor Surfaces and Interfaces* (Springer Series on Surface Sciences, (Springer Berlin, Heidelberg, 2001); <https://doi.org/10.1007/978-3-662-04459-9>).
- [2] A. Vilan and D. Cahen, *Chem. Rev.*, Chemical Modification of Semiconductor Surfaces for Molecular Electronics 117(5), 4624, (2017); <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00746>.

- [3] R.A. Awni, D.-B. Li, C.R. Grice, Z. Song, M.A. Razooqi, A.B. Phillips, S.S. Bista, P. J. Roland, F.K. Alfadhili, R.J. Ellingson, M.J. Heben, J.V. Li and Y. Yan, Solar RRL, The Effects of Hydrogen Iodide Back Surface Treatment on CdTe Solar Cells 3(3), 1800304 (2019); <https://doi.org/10.1002/solr.201800304>.
- [4] J.M. Kurley, M.G. Panthani, R.W. Crisp, S.U. Nanayakkara, G.F. Pach, M.O. Reese, M.H. Hudson, D.S. Dolzhenkov, V. Tanygin, J.M. Luther, and D.V. Talapin, *Transparent Ohmic Contacts for Solution-Processed, Ultrathin CdTe Solar Cells*, ACS Energy Lett. 2(1), 270, (2017); <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00587>.
- [5] E. Bastola, F.K. Alfadhili, A.B. Phillips, M.J. Heben, R.J. Ellingson, Wet chemical etching of cadmium telluride photovoltaics for enhanced open-circuit voltage, fill factor, and power conversion efficiency, J. Mater. Research 34(34), 3988 (2019); <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.363>.
- [6] Z.F. Tomashik, V.G. Ivanitskaya, V.N. Tomashik, P.I. Feichuk, and L.P. Shcherbak, Effect of Surface Orientation on the Chemical Etching of CdTe Single Crystals with Iodine in Dimethylformamide, Russian J. Inorgan. Chem. 50(11), 1651 (2005).
- [7] V.G. Ivanits'ka, P. Moravec, J. Franc, V.M. Tomashik, Z.F. Tomashik, K. Masek, P.S. Chukhnenko, P. Hoschl, J. Ulrich, J. Electron. Mater., Chemical Polishing of CdTe and CdZnTe in Iodine–Methanol Etching Solutions 40(8), 1802, (2011); <https://doi.org/10.1007/s11664-011-1649-2>.
- [8] M. Chayka, Z. Tomashyk, V. Tomashyk, G. Malanych, A. Korchovyi, Appl. Nanosci., Formation of nanosized relief on the CdTe single crystals surface by bromine-emerging etchants 12, 603, (2022); <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01716-8>.

V.G. Ivanitska, P.M. Fochuk

Polishing of CdTe, Cd(Zn)Te, Cd(Mn)Te Single Crystals by Iodine in Dimethylformamide

Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, Chernivtsi, Ukraine, y.ivanitska@chnu.edu.ua

The process of chemical-mechanical polishing of CdTe (110), Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te (110) та Cd_{0.95}Mn_{0.05}Te (110) surface by etchants, based on solutions of the I₂–dimethylformamide system, has been studied. Ethylene glycol and lactic acid were used as modifying components. The dependences of chemical-mechanical polishing rates on the content of ethylene glycol and lactic acid in the composition of the basic solution have been studied. The technological stability of the developed etchants has been determined. Qualitative characteristics of the surface are established by atomic force microscopy and non-contact profilographic analysis. Based on the obtained results, the compositions of etching solutions and technological modes of chemical-mechanical treatment of CdTe, Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te and Cd_{0.95}Mn_{0.05}Te single crystals were optimized. Etchants modified with an organic component are promising for use in the semiconductor materials technology in the case when the main goal is to obtain high-quality, clean from contaminants and impurities, structurally perfect surface.

Key words: CdTe solid solutions, single crystal, etching rate, chemical-mechanical polishing, dimethylformamide, iodine.