

Г.М. Окрепка, В.М. Томашик

Селективне травлення монокристалів $Zn_xCd_{1-x}Te$

*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, м. Київ, пр. Науки 41;
e-mail: tomashyk@isp.kiev.ua*

Селективне травлення – метод експрес-контролю дефектів структури в монокристалах напівпровідників. У статті наведено огляд літературних відомостей про селективне травлення монокристалів $Zn_xCd_{1-x}Te$. Інформацію систематизовано у вигляді таблиці, в якій наведено кількісний і якісний склад селективних травників і інформацію про дефекти, яку можна одержати після обробки ними.

Ключові слова: хімічне травлення, тверді розчини, селективне травлення, травник, ямки травлення.

Стаття постуила до редакції 23.07.2015; прийнята до друку 15.09.2015.

Вступ

Створення високоякісних електронних приладів можливе лише при наявності відповідних матеріалів, що володіють необхідними фізичними властивостями, які залежать від їх хімічного складу, чистоти, структурної досконалості, а також від технології їх вирощування та обробки. Перспективними напівпровідниками для застосування в сучасній науці і техніці є сполуки типу $A^{IV}B^{VI}$ і тверді розчини на їх основі. Зокрема, тверді розчини $Zn_xCd_{1-x}Te$ використовуються для виготовлення детекторів іонізуючого випромінювання, а також як підкладки для епітаксійних плівок $Cd_xHg_{1-x}Te$.

Дефекти кристалічної структури є причиною виникнення струмів втрат, електричних пробоїв та зниження терміну служби приладу. Деякі з них, зокрема, границі зерен, двійники і включення/преципітати, можна ідентифікувати під мікроскопом, або навіть неозброєним оком завдяки оптичному контрасту відбитого світла. Інфрачервоною мікроскопією виявляються включення телуру діаметром понад 2 мкм. Інші відомі дефекти, такі як субграниці, мікродвійники і дислокації, неможливо так легко виявити, проте вони також можуть зумовлювати деградацію приладів. Для їхньої ідентифікації використовують хімічне травлення, рентгенівську дифракційну топографію і трансмісійну електронну мікроскопію. Середня густина дислокацій у твердих розчинах $Zn_xCd_{1-x}Te$ детекторної якості становить 10^4 – 10^5 см⁻², проте можна одержати і більш якісні кристали з густиною

дислокацій $3 \cdot 10^3$ см⁻² [1].

Селективне травлення відіграє важливу роль в експрес-контролі дефектів структури монокристалів на виробництві та в наукових лабораторіях. Воно призводить до формування видимих контрастних ямок травлення і дозволяє виявити не тільки дислокації, їх густину та розподіл, але і дефекти упаковки, двійники, включення другої фази [2]. Багаторазове проведення хімічного травлення і зняття матеріалу шар за шаром дає можливість встановити дефектну структуру в об'ємі кристалу.

Дослідження дислокаційної структури в напівпровідниках типу $A^{IV}B^{VI}$ методом хімічного травлення почали вивчати ще з 60-х років ХХ століття: в 1962 році для виявлення дислокацій на поверхнях кристалів CdTe було запропоновано розчини EAg-1 та EAg-2 [3], які як інгібітор містять іони Ag^+ . В основі таких травників є поліруючий розчин Іну або травник Е, який готується змішуванням 4 г $K_2Cr_2O_7$ + 10 мл HNO_3 + 20 мл H_2O (розчин А). Селективні травники EAg-1 та EAg-2 містять відповідно 10 мл розчину А + 0,5 мг $AgNO_3$ та 10 мл розчину А + 10 мг $AgNO_3$. Обробку попередньо полірованих поверхонь в травниках EAg проводять протягом 10 - 60 сек при кімнатній температурі.

В роботі [4] проведено детальні дослідження з ідентифікації фігур травлення після дії цих травників на поверхні монокристалів CdTe. Зроблено висновок, що регулюючи вміст іонів Ag^+ , можна не лише визначити густину дислокацій на досліджуваній поверхні, а й встановити їх природу.

Застосування травників типу EAg для визначення

дефектів структури кристалів твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ описано в роботах [1, 5, 6-8]. Авторами [8] встановлено, що вже при малому вмісті іонів Ag^+ можна виявити включення телуру в кристалі $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, а при більшому – і виходи гвинтових дислокацій. На стороні (111)A густина дислокацій становить $5,3 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$ і $1,1 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ на стороні (111)B.

Для визначення густини дислокацій в детекторному матеріалі $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ можна використовувати травники складу: 10 мл 87 %-ної HNO_3 + 4 г $K_2Cr_2O_7$ + 25 мл H_2O (розчин № 1) і 10 мл розчину № 1 + 2 мл 87 %-ної HNO_3 + 15 мг $AgNO_3$ [1]. Спочатку проводять поліровку в розчині № 1 протягом 30 - 45 сек при $35^\circ C$ і далі зразки травлять в розчині № 2 впродовж 1 - 2 хв. при $60^\circ C$. Середня густина виявлених дислокацій становила $1,02 \cdot 10^4 - 3,20 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$. Такий же травник застосовували для визначення густини дислокацій на поверхні сколу твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ ($x = 0,2; 0,3; 0,4$), вирощених методом Бріджмена під високим тиском [5]. Показано, що густина ямок травлення збільшується із зростанням вмісту цинку в складі твердого розчину.

Оскільки було встановлено [9, 10], що травники EAg не виявляють новоутворених дислокацій, які формуються при кімнатній температурі в $CdTe$, в 1979 році було розроблено ще один селективний травник для встановлення густини дислокацій в напівпровідниках $A^{IV}B^{VI}$ [11, 12]. Травник Накагави має наступний склад: 30 мл HF + 20 мл H_2O_2 + 20 мл H_2O . Протягом довгого часу цей травник використовувався як стандартний для визначення густини дислокацій в $CdTe$ і $Zn_xCd_{1-x}Te$, проте є

обмеження у його застосуванні, оскільки цей травник виявляє дислокації лише на поверхнях (111)A.

У роботі [13] наведено розподіл дефектів в $Zn_xCd_{1-x}Te$, одержаний в результаті пошарового хімічного селективного травлення травником Накагави. Ідентифіковано ямки травлення, які відповідають включенням телуру і зв'язані з ним границі зерен та лінії дислокацій. Для цього всі зразки детекторного $Zn_xCd_{1-x}Te$ механічно полірували Al_2O_3 з розміром зерна 5 мкм, хімічно полірували в 2 %-ному розчині бром у метанолі протягом 5 хв., а далі проводили обробку (2 - 3 хв.) в розчині Накагави з безпосереднім наступним зануренням в бром-метанольний розчин для зняття чорного шару.

Багаторазове повторення такої обробки дало можливість встановити дислокаційну структуру $Zn_xCd_{1-x}Te$ наведену на рис. 1. Наявність таких стінок дислокацій в кристалі пояснено незадовільні характеристики детектора.

Для виявлення дефектів на поверхні (111)Te було запропоновано використовувати травник Багаї складу $4HF : 0,5H_2O_2 : 2H_2O$ [9] і проводити травлення при кімнатній температурі протягом 4 хв. Слід зазначити, що якісний склад цього травника аналогічний травнику Накагави, але співвідношення компонентів відрізняється. Оскільки процес травлення полягає у окисненні поверхні матеріалу з наступним розчиненням продуктів, що утворюються, то співвідношення окисника і розчинника в травнику відіграє визначальну роль у його властивостях. Травник Накагави виявляє ямки лише на площині (111)A, тоді як на поверхні (111)B ямки не

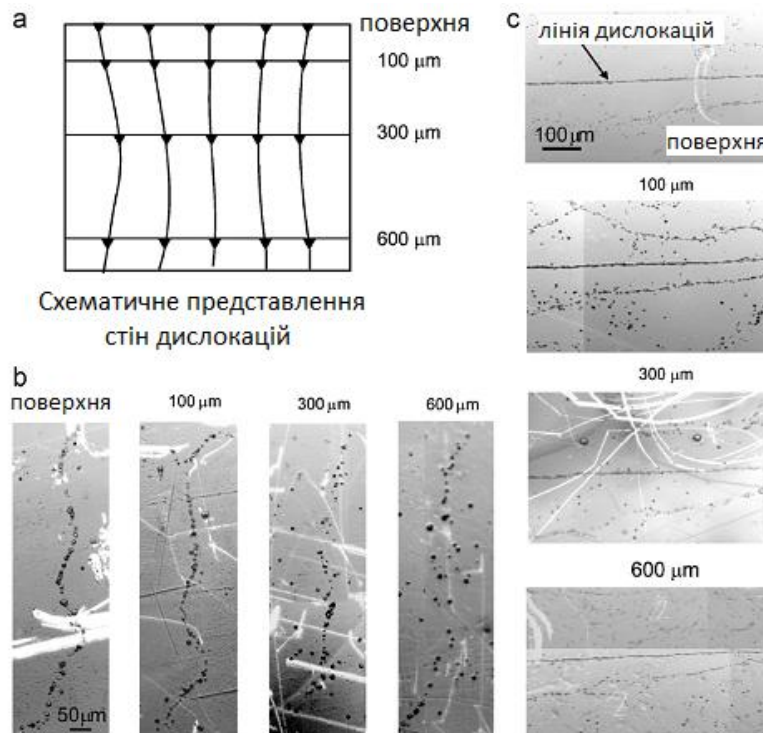


Рис. 1. Схематичне зображення дислокаційних ліній і ямок травлення (а), зображення дислокаційних ліній на двох ділянках кристалу, що появлялися на поверхні на різній глибині від початкової товщини кристалу при пошаровому селективному травленні (б, с) [13].

утворюються, оскільки H_2O_2 більш енергійно взаємодіє з атомами телуру в порівнянні з атомами кадмію на поверхні. Тому при розробці селективного травника для поверхні (111)Te було зменшено вміст H_2O_2 приблизно в 4 рази для досягнення балансу між окисненням і розчиненням. Травник вказаного складу виявляє чіткі ямки двох типів на телуровій поверхні: пірамідальні і трикутні, які відповідають α - та β -дислокаціям відповідно. Необхідно відзначити, що використання травника Накагави для поверхні (111)A та травника Багаї для поверхні (111)B дає повну інформацію про дислокаційну структуру.

Завдяки успішному застосуванню $Zn_xCd_{1-x}Te$ при виготовленні підкладок для епітаксії $Hg_{1-x}Cd_xTe$, виникла необхідність визначення густини дислокацій на телурових поверхнях (111)Te і (211)Te. Для вирішення поставленої проблеми у 1995 році було запропоновано травник, який виявляє дислокації на цих поверхнях. Більше того, цей травник дає такі ж результати з виявлення густини дислокацій на поверхні (111)A, як і травник Накагави. Запропонований селективний травник Еверсона містить 1 мл HF + 4 мл HCl + 20 мл молочної кислоти [14]. При приготуванні розчину слід точно контролювати вміст HF , що необхідно для одержання чітких ямок травлення. Процес травлення рекомендується проводити протягом 2 - 2,5 хв. при температурі 20 - 25°C. Встановлено, що після обробки в травнику Еверсона на поверхнях (111)B і (211)B утворюються два типи ямок травлення (рис.2). На (211)B формуються пірамідальні та стержнеподібні ямки, а на (111)B – пірамідальні з гострими вершинами і пірамідальні ямки з плоскою основою. Встановлено, що густина пірамідальних ямок з плоскою основою на поверхні (111)B приблизно рівна стержнеподібним ямкам на поверхні (211)B.

Форма ямок травлення залежить від орієнтації поверхні. Встановлено, що різні типи ямок відповідають різним дислокаціям P1 та P2 і домінують в $Zn_xCd_{1-x}Te$ є дислокації P1 (рис. 3).

У роботах [12, 15] для селективного травлення монокристалів твердого розчину $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ запропоновано застосовувати насичений розчин $FeCl_3$. Перед травленням зразки спочатку хімічно полірують 2 %-ним розчином Br_2 в етиленгліколі. Готують травник розчиненням 35 г $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ у 10 мл H_2O . Внаслідок гідролізу вихідної солі утворюється коричневий колоїдний дисперсний розчин $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$. Травленням у розчині $FeCl_3$ виявляються дислокації, преципітати, субграніці, граніці двійників на поверхнях (111)A та (111)B. Встановлено, що швидкість травлення обох поверхонь однакова і становить 2 мкм/хв.

Для виявлення дефектної структури на поверхні (111)A твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ можна використовувати також травник складу 1 {1HF: 50 %-ний розчин $CrO_3:1HNO_3$ }:20 H_2O [10]. Нерозбавлений травник 1HF:50 %-ний розчин $CrO_3:1HNO_3$ проявляє поліруючі властивості, тоді як розведені травники з невисоким вмістом H_2O розчиняють поверхню

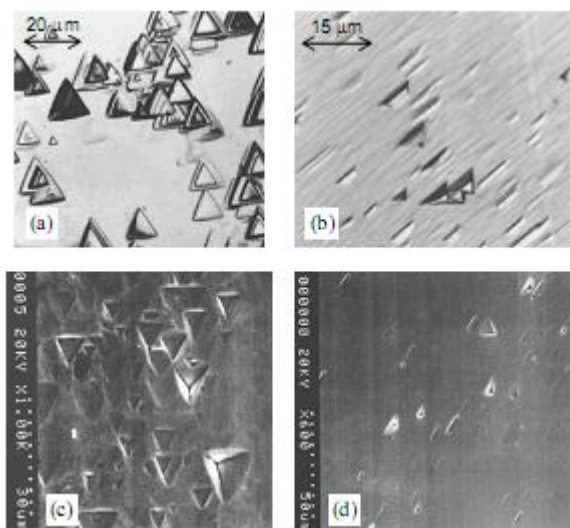


Рис. 2. Морфологія поверхні $Zn_xCd_{1-x}Te$ (111)B – (a), (c) та (211)B – (b), (d) після травлення в розчині Еверсона. (a) та (b) – оптична мікроскопія, (c) і (d) – скануюча електронна мікроскопія [14].

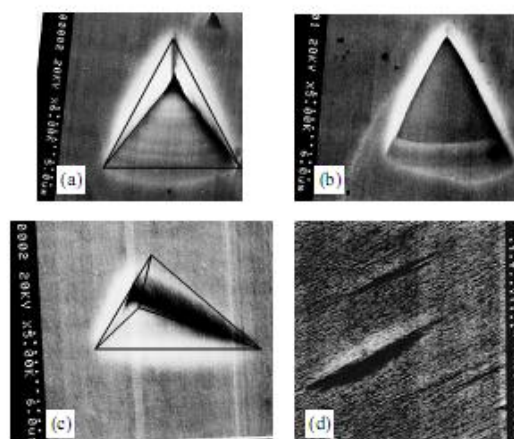


Рис. 3. Типова морфологія поверхонь $Zn_xCd_{1-x}Te$ (111)B і (211)B після травлення в розчині Еверсона. (a) та (c) – ямки травлення типу P2 на (111)B та (211)B. (b) і (d) – ямки травлення P1 на (111)B та (211)B [14].

нерівномірно. Перед травленням проводять хімічне полірування для зняття порушеного шару і очистки поверхні. Травник виявляє дислокації (аж до 10^7 - 10^8 см⁻²), субграніці, двійники, включення другої фази. На поверхні утворюються асиметричні пірамідальні ямки травлення, оскільки дислокації знаходяться під кутом до поверхні, а ямки з розміром понад 15 мкм відповідають включенням другої фази.

Для виявлення міжзеренних границь і двійників, а також ідентифікації полярності поверхні (111) $Zn_xCd_{1-x}Te$ авторами [16-18] запропоновано використовувати розчини складу: 1 HF:3 HNO_3 : 4 (2 %-ого водного розчину $AgNO_3$) (розчин 1); 1 HF: 3 HNO_3 :5 (0,5 %-ого водного розчину $AgNO_3$) (розчин 2). Травлення проводять при кімнатній температурі у розчині 1 впродовж 30 – 60 сек., а в розчині 2 – 10 – 15 сек., причому після обробки

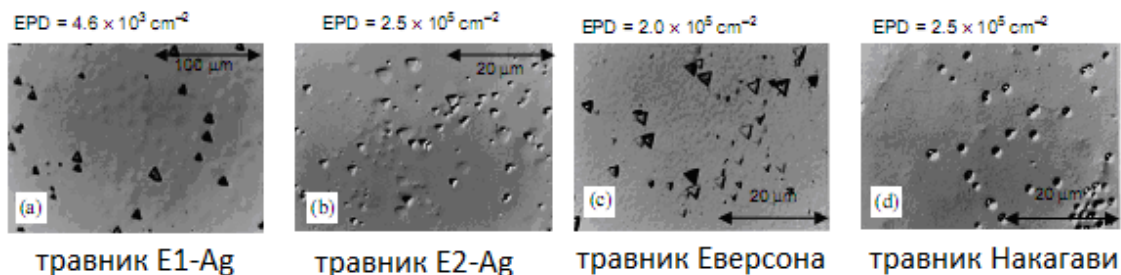


Рис. 4. Форма та густина ямок травлення на поверхні $Zn_xCd_{1-x}Te$ після обробки в різних селективних травниках [14].

Таблиця 1

Селективні травники для твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$

Назва травника	Склад травника	Інформація, яку можна одержати після обробки	Літера-тура
EAg-1	10 мл {4 г $K_2Cr_2O_7$ + 10 мл HNO_3 + 20 мл H_2O } + 0,5 мг $AgNO_3$	Ямки травлення на (111)Cd та (111)Te	[3] [6] [21]
EAg-2	10 мл {4 г $K_2Cr_2O_7$ + 10 мл HNO_3 + 20 мл H_2O } + 10 мг $AgNO_3$	Ямки травлення на (111)Te	[9] [21]
Вермке – 1 (Wermke – 1)	1HF : 3HNO ₃ : 4(2 %-ого р-ну $AgNO_3$)	Ямки травлення на (111)Cd та (111)Te; ідентифікація кристалів <i>p</i> -типу провідності; виявлення границь зерен.	[16] [18] [6] [17]
Вермке – 2 (Wermke – 2)	1HF : 3HNO ₃ : 5(0,5 %-ого р-ну $AgNO_3$)	Ямки травлення на (111)Te	[16] [6]
Накагава (Nakagawa)	3HF : 2H ₂ O ₂ : 2H ₂ O	Ямки травлення на (111)Cd	[11] [12] [6]
Багаї (Bagai)	4HF : 0,5H ₂ O ₂ : 2H ₂ O	Ямки травлення на (111)Te	[9] [6]
Щербаков	1HF : 1H ₂ O ₂ : 1 ацетатна кислота	Ямки травлення на (111)Cd та (111)Te.	[20]
Еверсон (Everson)	1HF : 4HCl : 20 лактатна кислота	Ямки травлення на {111}B, {211}B та {111}A	[14]
Меєрс (Meyers)	1HF : 1HNO ₃ : 1 лактатна кислота	(111)Cd – дзеркальна поверхня з ямками (111)Te – матова чорна плівка	[21]
Дюрос (Durose) “чорно-білий” травник	1HF : 1HNO ₃ : 1 ацетатна кислота	(111)Cd – матова чорна поверхня (111)Te – дзеркальна поверхня	[21] [20] [22]
Хахнерт (Hahnert)	1{1HF : 1CrO ₃ 50% : 1HNO ₃ } : 20H ₂ O	З високою чутливістю виявляє дислокації на (111)Cd.	[10] [6]
Ватсон (Watson)	35г FeCl ₃ ·6H ₂ O + 10мл H ₂ O	На (111)Cd та (111)Te ямки травлення	[15] [12] [6]
PBr	10 мл {1HCl : 1HNO ₃ : 0,5H ₂ O} : 10 мг Br ₂	Ямки травлення, виявлення <i>p-n</i> -переходів	[3]

зразки промивають в дистильованій воді. Запропоновані Ag-вмісні травники можуть використовуватись не лише для одержання загальної інформації про наявність і вміст дефектів певного типу та їх розподіл у кристалах, але і для ідентифікації типу провідності кристалів, оскільки фігури травлення утворюються лише на поверхні кристалів *p*-типу [4]. Проте такі травники мають

суттєвий недолік: адсорбовані поверхнею та на фігурах травлення іони Ag^+ швидко дифундують вглиб зразка вже при кімнатних температурах [19].

Обробку в травнику складу 1HF:1HNO₃:1CH₃COOH протягом 20-60 сек. використовують для визначення полярності {111} поверхонь, а для встановлення дефектної структури (двійників, включень, дислокацій) – 30-ти секундну обробку в

$1HF:1H_2O_2:1CH_3COOH$ [20-22].

Для визначення включень/преципітатів цинку та виявлення границь зерен у кристалах $Zn_xCd_{1-x}Te$ методом електронної мікроскопії зразки після механічного шліфування і полірування хімічно полірують розчинами, що містять 3-5 [11] або 0,5 об. % Br_2 в CH_3OH [12].

На рис. 4 наведено морфологію поверхні кристалів $Zn_xCd_{1-x}Te$ з ямками травлення, які формуються після обробки в різних селективних травниках. У роботі [14] встановлено, що густина дислокацій, визначена травленням в травнику EA_g-1, в 5 - 50 разів менша, ніж після обробки в травниках EA_g-2, Еверсона та Накагави, що очевидно, свідчить про утворення дислокацій, що відрізняються від α - та β -дислокацій.

Систематизовану інформацію про селективні травники для $Zn_xCd_{1-x}Te$ наведено у табл. 1.

Висновки

Проведено систематизацію та узагальнення селективних травильних композицій, що використовуються при дослідженні дефектної структури монокристалів твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ і показано, що для одержання повної інформації про дефектну структуру досліджуваного напівпровідника слід застосовувати метод хімічного травлення з використанням кількох різних селективних травників в поєднанні з іншими фізичними методами дослідження (рентгенівська дифракційна топографія, трансмісійна електронна мікроскопія).

Окrepка Г.М. – кандидат хімічних наук, науковий співробітник;

Томашик В.М. – доктор хімічних наук, професор, вчений секретар.

- [1] V.K. Komar', A.S. Gerasimenko, D.P. Nalivajko, Funkcional'nye materialy dlja nauki i tehnik: Sbornik statej, Har'kov, 167 (2001).
- [2] V.N. Tomashik, Neorgan. mater. 31(3), 313 (1995).
- [3] M. Inoue, I. Teramoto, S. Takayanagi, J. Appl. Phys. 33(8), 2578 (1962).
- [4] Y.-C. Lu, R.K. Route, D. Elwell, R.S. Feigelson, J. Vac. Sci. Technol. A. 3(1), 264 (1985).
- [5] N.N. Kolesnikov, A.A. Kolchin, D.L. Alov, J. Cryst. Growth. 174, 256 (1997).
- [6] U. Gilibert, A.B. Trigubo, N.E. Walsoe de Reza, Materials Science and Engineering 27, 11 (1994).
- [7] J. C. Clark, E. D. Jones, P. Capper, J. B. Mullin, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 9, 397 (1998).
- [8] K. Guergouri, E. Teyar, R. Triboulet, J. Cryst. Growth. 216, 127 (2000).
- [9] R.K. Bagai, Geeta Mohan, G.L. Seth, W.N. Borle, Journal of Crystal Growth 85, 386 (1987).
- [10] I. Hahnert, M. Schenk, Journal of Crystal Growth 101, 251 (1990).
- [11] K. Nakagawa, K. Maeda, S. Takeuchi, Appl. Phys. Lett. 34(9), 574 (1979).
- [12] D. Rose, K. Durose, W. Palosz [and others], J. Phys. D.: appl. Phys. 31, 1009 (1998).
- [13] A. Hossain, A.E. Bolotnikov, G.S. Camarda [and others], Journal of Crystal Growth 310, 4493 (2008).
- [14] Yang Jianrong, Gu Huiming, Chen Xinqiang [and others], Journal of Crystal Growth 234, 337 (2002).
- [15] R. Watson, K. Durose, A. J. Banister, [and others], Materials Science and Engineering 16, 113 (1993).
- [16] B. Wermke, M. Mühlberg, A. Engel, P. Rudolph, Crystal Res. Technol. 24, 365 (1989).
- [17] A. Hossaina, A.E. Bolotnikova, G.S. Camarda, [and others], Journal of Crystal Growth 312, 1795 (2010).
- [18] M. Muhlberg, P. Rudolph, C. Genzel [and others], Journal of Crystal Growth 101, 275 (1990).
- [19] M.A. Kovalec, N.I. Kuchma, E.S. Nikonjuk, Fiz. i him. obrab. materialov 3, 125 (1987).
- [20] A. Szczerbakow, J. Domagala, D. Rose [and others], J. Cryst. Growth 191, 673 (1998).
- [21] P.D. Brown, K. Durose, G.J. Russell, J. Woods, Journal of Crystal Growth 101, 211 (1990).
- [22] A. Iller, G. Karczewski, G. Kolmhofer, [and others], Cryst. Res. Technol. 33, 401 (1998).

G.M. Okrepka, V.M. Tomashik

Selective Etching of $Zn_xCd_{1-x}Te$ Single Crystals

*V.Ye. Laskaryov Institute for Semiconductor Physics of National Academy of Sciences of Ukraine,
Kyiv, Ukraine, Nauki ave., 41; e-mail:tomashyk@isp.kiev.ua*

Selective etching is an express method to identify the defects of crystal structure of semiconductors. It reveals the dislocations density, type of conductivity, crystal's orientation, inclusions/precipitates, twins. This article is the review of selective etching of $Zn_xCd_{1-x}Te$ single crystals. All information has been generalized in the table. Qualitative and quantitative compositions of etchants and information about defect structure of $Zn_xCd_{1-x}Te$ after etchant treatment have been represented in the table.

Key words: chemical etching, solid solutions, selective etching, etchant, etch pits.