

## ХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ ПОЛЯРНЫХ ПЛОСКОСТЕЙ {111} InSb ПРИ ПОДГОТОВКЕ К ЖИДКОСТНОЙ ЭПИТАКСИИ

**Ш.О.ЭМИНОВ**

*Институт Физики им. академика Г.М.Абдуллаева НАН Азербайджана  
AZ 1142, Баку, пр. Г.Джавида, 33*

*Работа выполнена при поддержке гранта  
Украинского Научно-Технологического Центра (проект №4525)*

Maye fazadan epitaksiya üçün hazırlanan InSb altlıqlarının (111)A və (111)B qütb müstəvilərinin müxtəlif məhlullarda kimyəvi aşılandırılmasının nəticələri təqdim edilmişdir. Göstərilmişdir ki, çaxır turşusu əsasında məhlul altlığın (111)B üzünü oksidləşmə izlərini qoymadan hamar cilalandırır. Süd turşusu əsasında məhlulla aşılandırma nəticəsində altlığın (111)A üzündə {111} müstəvisindən meyl etmə bucağına yaxın bucaq altında başlanğıc müstəvidən səpmiş müstəvilər şəbəkəsi formalaşır.

Приведены результаты химического травления в различных травителях полярных сторон (111)A и (111)B подложек InSb, подготавливаемых для жидкостной эпитаксии. Показано, что травитель на основе винной кислоты зеркально гладко полирует (111)B сторону подложки, не оставляя на ней следов окисления. При травлении в молочнокислотном травителе на стороне (111)A формируется сеть плоскостей, наклоненных к исходной поверхности по углом, близком к углу разориентации относительно плоскости {111}.

The results of chemical etching in different etchants of polar (111)A and (111)B faces of InSb substrates, prepared for LPE, were presented. It was shown, that the etchant on basis of tartaric acid mirror polishes the (111)B face without any traces of oxides. In result of etching in the solution on basis of lactic acid on the (111)A face there forming the set of planes sloped to the initial surface under the angle, closely related to the misorientation angle from {111} crystallographic plane.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Большинство современных фокальных матричных фотоприемников для среднего ИК диапазона состоят из двумерных матриц фотодиодов, изготовленных из InSb методами диффузии, пучковой или жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ), и совмещенных с кремниевыми микросхемами считывания [1,2].

InSb обладает полярностью [3-6] вдоль направления [111]. Каждая плоскость {111} состоит из двух геометрических плоскостей атомов сорта А и сорта В.

В InSb внешний атомный слой поверхности (111)A состоит из атомов In. Противоположная ей поверхность (111)B, называемая также (111)B-стороной, состоит из

атомов Sb. При формировании поверхностей (111)B и (111)A, например, при сколе объемного кристалла, происходит трансформация электронных связей по сравнению с их состоянием внутри объема кристалла.

Поверхностные связи на (111)B близки к  $sp^3$ -гибридным, а на (111)A к  $sp^2$ -гибридным связям. Из пяти валентных электронов атома Sb, составляющих поверхность (111)B, только 3 электрона отдаются на формирование связей с электронами трехвалентного In. Пара освобожденных электронов, расположенная на поверхности (111)B, всегда направлена наружу [3]. Поэтому работа выхода электронов из поверхности (111)B значительно меньше, чем из поверхности (111)A. Соответственно, каталитическая активность стороны (111)B значительно выше. Этот эффект проявляется в

экспериментально установленном факте: нелегированные монокристаллы InSb более устойчиво растут в

направлении  $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$  В, чем в  $\langle 111 \rangle$  А [4]. Поэтому при

жидкофазной эпитаксии структур из InSb, в основном, используются подложки, ориентированные в плоскости (111), причем рост осуществляется, как правило, на стороне (111)B. В связи с этим умение идентифицировать разные стороны поверхности имеет важное практическое значение.

В литературе имеются достаточно обширные сведения о составах растворов, используемых для травления InSb с различной кристаллографической ориентацией поверхности [5-16]. В качестве окислителей в них чаще всего используют  $HNO_3$ ,  $H_2O_2$  или же их смесь [5, 12], реже используют бром или иод [11]. В качестве комплексообразователей используются водные растворы HF, HCl,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ , [15], органические кислоты  $CH_3COOH$  и  $\alpha$ -гидроксильные кислоты (винная, молочная, лимонная и пр.) [7, 8]. Здесь мы ограничимся рассмотрением только некоторых работ, посвященных травлению полярных {111} плоскостей InSb. Тщательное исследование в этом плане проведено в [4]. Смесь  $HNO_3 : HF : C_3H_6O_3 = 4 : 1 : 25$  достаточно часто используется при травлении InSb. [2, 9, 10]. В [9] проведено изучение травления в травителях  $H_2O_2 : HF : \text{молочная кислота}$ , взятых в соотношениях, изменяющихся в пределах (30%-60%):(20%-70%):(2%-20%) и отмечено, что травление приводит к поверхности с шероховатостью, меньшей чем 0,02 мкм. Однако, поверхность после травления покрывается окисным

слоем. По-видимому, реакция травления является диффузионно-контролируемой и молочная кислота, имеющая относительно высокую вязкость, ограничивает отвод продуктов реакции от поверхности. В [10] проведено травление стороны (111)В в этой смеси в процессе подготовки подложки для жидкостной эпитаксии. Поверхность подложки после травления покрывалась окисной пленкой толщиной более 40 Å. Для ее устранения для однородного смачивания всей поверхности раствором расплава In-Sb необходимо проведение длительного восстанавливающего отжига при температуре выше 350°C в среде водорода. В [11] проведено травление подложек InSb ориентации (111) в 5% растворе брома в метаноле. Было обнаружено, что травление приводит к формированию на поверхности трудно удаляемых окислов, плотность проявляемых дефектов оказалась очень высока, а поверхность имеет вид “апельсиновой корки” (orange peel). Для идентификации типа полярных сторон использован травитель состава HF : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 2 : 2 : 16, при этом плотность дефектов на стороне (111)А оказалась значительно большей, чем на стороне (111)В. В [12] проведено сравнение результатов травления стороны (111)А в трех различных травителях: CP4 (HNO<sub>3</sub> : HF : CH<sub>3</sub>COOH = 5 : 3 : 3), его модификации CP4А (HNO<sub>3</sub> : HF : CH<sub>3</sub>COOH : H<sub>2</sub>O = 2 : 1 : 1 : 10), а также в иод-метаноловом травителе. Показано, что травитель CP4А со скоростью травления 0,1 μm/sec приводит к достаточно гладкой поверхности, в то время как скорость травления в других травителях достигает 20 μm/sec. Поверхность сильно окисляется во всех случаях. При анализе рассмотренных выше литературных данных нами не удалось обнаружить сведений о составе травителей, способных полировать сторону (111)В InSb без ее сильного окисления.

В настоящей работе для установления состава травителя, отвечающего критериям качества поверхности подложки, пригодной для проведения ЖФЭ, изучено жидкостное химическое травление в различных травильных растворах полярных плоскостей (111) и  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  InSb в подложках, прошедших механическое (МП) и химико-механическое полирование (ХМП). Критериями оценки приемлемости травителей служили возможность контроля скорости травления, отсутствие визуально наблюдаемого окисного слоя после травления, состояние морфологии поверхности, а также четкость проявления полярных плоскостей.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования процессов травления были использованы две разные партии пластин InSb толщиной 500 мкм и диаметром до 50 мм, разных производителей (Гиредмет, Россия и Firebirth, Канада). Пластины были пролегированы теллуром и имели n-тип проводимости и концентрацию электронов  $\sim 10^{15}$  см<sup>-3</sup>. Пластины были ориентированы и нарезаны в кристаллографическом направлении  $\langle 111 \rangle$ . Точность ориентации в первой группе составляла  $\pm 0,5^\circ$ , а во второй группе  $\pm 1^\circ$ . (111)А сторона пластин обеих групп была отполирована поставщиком. МП и ХМП (111)В стороны было проведено нами на установке Multipol-2 с

использованием неопренового полировальника марки Strues (Дания). МП состоял из двух этапов. На первом этапе полирование проводилось в суспензии, составленной из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с размером зерен 1-3 мкм и этиленгликоля (EG) (6г Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 300 мл EG) в течение 2-х часов при скорости вращения полировальника 20÷30 мин<sup>-1</sup>. На 2-м этапе полирование продолжалось в суспензии MgO (зернистость-0,5 мкм) в EG с составом 6 г MgO в 300 мл EG в течении 1 часа при скорости вращения полировальника-20÷30 мин<sup>-1</sup>. ХМП проводилось в суспензии ZrO в кислой среде, состоящей из 20%-ного раствора винной кислоты в 40% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, взятых в соотношении 5 : 1. Были опробованы травители на основе молочной и винной кислоты, а также травитель CP-4 (HNO<sub>3</sub> : CH<sub>3</sub>COOH : HF : H<sub>2</sub>O = 2 : 1 : 1 : 10). Образцы перед травлением тщательно обезжиривались, кипятились в растворе NH<sub>4</sub>OH: H<sub>2</sub>O = 1 : 1 и после длительной мойки в струе деионизованной воде сушились в потоке сухого азота. Растворы на основе органических кислот выдерживались в течении 2-3 часов для лучшей гомогенизации.

Травление проводили при комнатной температуре во фторопластовых чашках объемом 100 мл. При травлении образцы захватывались за торцы посредством пластикового пинцета и вводились в раствор травителя, непрерывно передвигаясь внутри жидкости для обеспечения лучшего перемешивания раствора, однако не допуская контакта образца с воздухом. Травление прекращалось заливкой воды вовнутрь чашки или же путем быстрого переноса образца, покрытого каплей раствора, в сосуд с чистой водой. Толщина стравленного слоя измерялась с помощью профилографа-профилометра марки Alpha-Step-500 и интерференционного микроскопа МИИ-4. Состояние поверхности пластин наблюдалось и фотографировалось с помощью интерференционно-контрастных микроскопов Номарского, сопряженных с видеокамерой и компьютером.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 *В травителе CP-4* реакция травления происходила очень бурно и было невозможно контролировать толщину стравленного слоя. За 2-3 секунды было протравлено более 50 мкм. На стороне (111)А проявились выступающие над поверхностью крупные фигуры травления, напоминающие сросшиеся пирамиды (рис.1). Такая неуправляемость скорости травления делает данный травитель совершенно неприемлемым для его использования в процессе подготовки для ЖФЭ, т.к. точное знание толщины подложки очень важно для настройки слайдерной кассеты, используемой для ЖФЭ.

3.2 *В травителе на основе молочной кислоты* (4HNO<sub>3</sub> : 1HF : 25 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>) поверхность приобретала форму т.н. “апельсиновой корки” (рис.2). Микрофотография поверхности представлена на рис.2. Профиль этой поверхности представлен на рис.3. На поверхности формируется гребенчатая структура с высотой гребней 5000-6000 Å, состоящая из взаимно параллельных плоскостей, расположенных с периодом 80-100 μm и наклоненных под малым углом к нижней поверхности подложки. Подобная морфология поверхности описана в работах по анизотропному травлению и других

материалов группы  $A^3B^5$  [15]. Величина угла наклона плоскостей к нижней поверхности подложки была оценена посредством расчета  $\arctg \frac{l}{h}$ , где  $l$  - полуширина, а  $h$  - высота гребня и составила  $0,75^\circ$ . Эта величина угла близка к паспортным данным о величине разориентации поверхности подложки от кристаллографической плоскости  $\{111\}$ . Это позволяет сделать вывод о возможности оценки степени разориентации по профилю поверхности, которая формируется после химического травления.

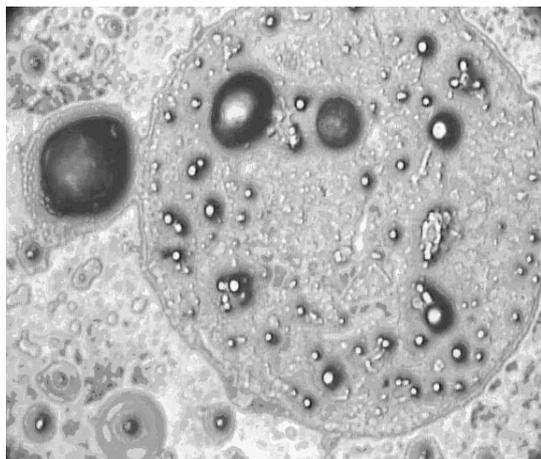


Рис.1. Поверхность (111)A InSb после травления в CP-4 (x250)



Рис.2 Поверхность (111)A InSb после травления в молочнокислотном травителе (x250)

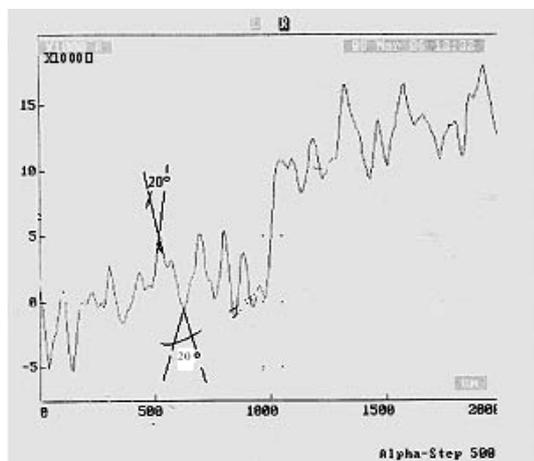


Рис.3. Профиль поверхности (111)A InSb после травления в молочнокислотном травителе

3.3) В травителе на основе винной кислоты  $\text{HF} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  (27%) = 1 : 14 : 20 стороны подложки резко различались (рис.4). На стороне (111)A проявились круглые ямки травления, глубина которых увеличивалась со временем травления. Сторона (111)B полировалась с получением зеркально гладкой поверхности шероховатостью не хуже 13-го класса полирования. Однако, по краям пластин наблюдался небольшой завал, обусловленный краевыми эффектами. При травлении в неподвижном состоянии поверхность пластины покрывалась темным налетом окисла, который быстро удалялся при приведении пластины в движение. Это связано с диффузионным характером процесса травления в виннокислотной среде с относительно высокой вязкостью и недостаточно быстрым отводом продуктов реакции окисления. Поэтому пластина непрерывно передвигалась внутри сосуда с травителем, обеспечивая постоянное перемешивание раствора и удаление продуктов реакции с поверхности подложки. Образование ямок травления на поверхности (111)A и полирование поверхности (111)B объясняется следующим образом. Места пересечения дислокацией поверхности (111)A кристалла наиболее легко поддаются воздействию различных растворителей. Это связано с тем, что вокруг линии дислокации в кристалле атомные связи искажены: в одних местах они растянуты, в других - сжаты или совсем разорваны. Вокруг дислокаций область кристалла имеет избыточную энергию. Это и делает его в местах выхода дислокации на поверхность менее устойчивым к воздействию химических травителей. В то же время, плоскость (111)B, имеющая по два свободных электрона на атом, легче взаимодействует с электроноакцепторными реагентами травящих растворов и влияние дислокаций на травление на этой поверхности не проявляется. В результате этого она растворяется равномерно и полируется.

Форма ямок травления прямо связана с кристаллографической ориентацией области кристалла, в которой расположена дислокация и определяется соотношением скоростей растворения участков вблизи центра дислокационной ямки: перпендикулярно поверхности, вдоль дислокаций, перпендикулярно кристаллографической плоскости, расположенной под углом к поверхности. Если последняя намного меньше всех других, то получаются круглые ямки. Искривление сторон определяется величиной разориентации поверхности относительно кристаллографической плоскости и по ее форме можно судить о степени разориентации поверхности. Обычно при полировании наблюдаются краевые завалы. Соответственно, разориентация поверхности ближе к краю пластины растет. Это проявляется во внешней формы ямок травления, изменяющейся от круглой в центральной части пластины к эллиптической на краях.

#### 3.4. Определение глубины нарушенного слоя.

В связи с его приемлемыми свойствами виннокислотный травитель был использован для определения глубины нарушенного слоя полированных образцов. На рис.5 показана зависимость толщины стравленного слоя от времени травления для нескольких образцов из разных партий, отличающихся степенью разориентации. На начальном этапе травления для всех

образцов можно выделить два линейных участка I и II, на которых скорости травления составляют 3 и 1 мкм/с. Глубина этих участков для разных образцов находится в промежутке 6-15 мкм.

При больших глубинах скорость травления существенно снижается и составляет 0,2 мкм/сек. Для некоторых образцов существует промежуточный участок со скоростью травления 0,3 мкм/сек. Глубина распространения слоя III достигает 40 мкм. По видимому, участки I и II представляют собой соответственно трещиноватый и дислокационный нарушенный слои, а участок III обусловлен зоной упругих остаточных деформаций [16].

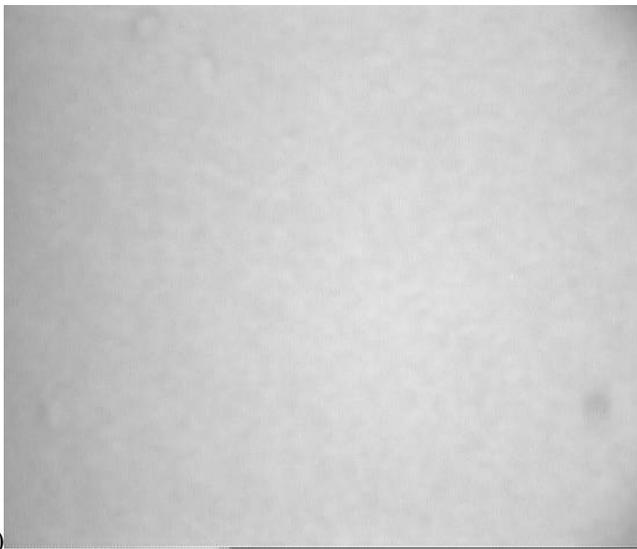
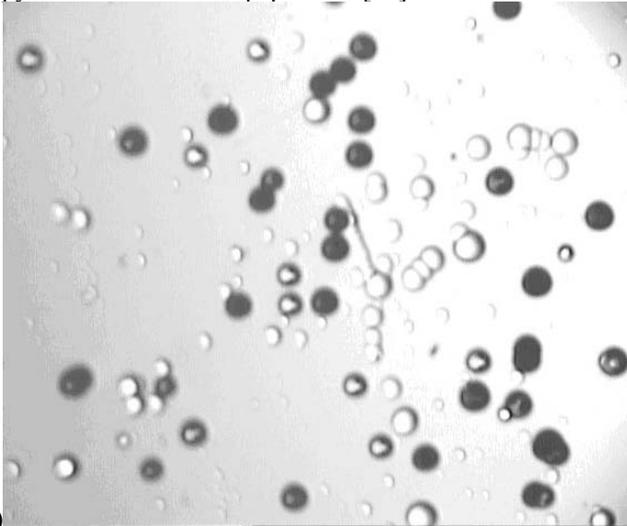


Рис.4. Поверхности {111} InSb, после травления в виннокислотном травителе (x250); (x250); а-(111)А, б-(111)В

Таким образом, для получения поверхности подложки с заведомо без нарушенного слоя необходимо после ХМП проводить травление на глубины 40-50 мкм. Природа глубокого слоя остаточных деформаций, точно не установлена, однако, возможно, что она связана с особенностями выращивания монокристаллов. Зона нарушений III на свойства фотопреобразователей особой роли не играет и поэтому допустимо травление подложек на меньшие глубины 10-15 мкм, на которых краевой завал еще не существует.

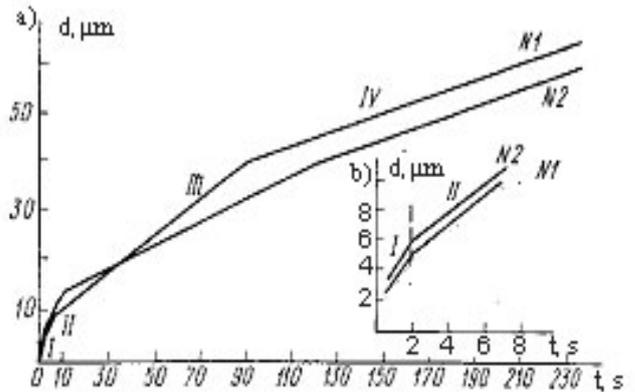


Рис.5. Зависимость толщины стравленного слоя от времени травления. а) для длительного травления; б) для малых времен травления. №1-образцы с разориентацией  $\pm 0,5^\circ$ ; №2-с разориентацией  $\pm 1^\circ$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено травление в различных травителях  $\bar{\bar{\bar{111}}}$ В и  $\bar{\bar{\bar{111}}}$ А сторон подложек из InSb, прошедших цикл механической и химико-механической полировки, на качество поверхности подложки InSb. Установлено что, наиболее приемлемым с точки зрения качества морфологии и окисления поверхности, а также четкости проявления полярных сторон является травитель на основе винной кислоты. Определена скорость травления

стороны  $\bar{\bar{\bar{111}}}$ В, а также глубина и структура нарушенного слоя, остающегося после ХМП. Результаты травления объясняются особенностями строения и химической связи в InSb. При травлении в молочнокислотном травителе на поверхности подложки возникает типичная для анизотропного травления сеть плоскостей, наклоненных к исходной поверхности под углом, близким к углу разориентации от кристаллографической плоскости  $\{111\}$ .

- [1]. A.Rogalsky, Infrared physics and Technology, 43(2002)187
- [2]. I.Bloom, Y.Nemirowsky, IEEE Trans. On Electron Devices, 39(1992) 809
- [3]. H.C.Gatog, P.L.Moody and M.C.Lavine, J.Appl.Phys., 31b(1960)212
- [4]. С.С.Горелик, М.Я.Дашевский Материаловедение полупроводников и металлургия. М., Металлургия (1973).
- [5]. Я.С.Мазуркевич, Н.И.Зозуля, Л.С.Костюк, Ю.И.Зозуля Изв.АН СССР Неорган. Материалы, 11(1975) 4, 611

- [6]. *Sungalae Cho, Young-Ho Um*, Vac.Sci.Technol., [12]. A20(40)(2002)1191
- [7]. *P.Banadaru, E Yablanovitch*, Journ.of Electrochem. Soc., 149 (2002) 599
- [8]. *Kow-Ming Chang, Jiunn-Jye Luo etc.* Jap. Journal of Appl. Phys., 45(2006) 1477
- [9]. *Б.Д.Люфт, Л.Б Хусид. и др.*, Изв.АН СССР, Неорган.мат., 20(1984) 1260
- [10]. *D.E.Holmes, Kamath G.S.*, Journ. Electrochem. Soc., 9(1980) 90
- [11]. *J.Huerta , M.Lopez , O.Zelaya* Superficies yVacio. 8(1999)125
- H.Simchi, Sh.Bahreani, M.H.Saani* Eur. Phys. J. Appl. Phys., 33(2006) 1-4
- J.K Liu, W.T.Yuen, R.A.Strading*, J. Vac. Sci Technol.B 13(1995)1539
- L.P.Chen, J.J.Lou, T.H.Liu, Y.M.Pang* Solid State Electronics, 35(1992)1081
- J-G Banuelos, E.Basiuk, J-M.Blesa* Revista Mexicana de Fisika, 49 (2003)310.
- Я.А.Угай, К.Р.Курбанов, И.В.Кириченко* Изв. АН СССР Неорганические материалы , 8 (1972)209
- Е.Ю.Кокориш, Н.Н.Шефталъ*, УФН, LXXII (1960) 48