

ЗАВИСИМОСТЬ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖЕК $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ ОТ МЕТОДИКИ ПОЛИРОВАНИЯ

Ш.О.ЭМИНОВ, А.А.РАДЖАБЛИ, Т.И.ИБРАГИМОВ, А.А.ДАДАШЕВ,
А.Б.МАГЕРРАМОВ

*Институт Физики НАН Азербайджана
AZ 1143, Баку, пр.Г.Джавида, 33*

Исследована зависимость состояния поверхности подложки $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ от выбранной методики полирования при подготовке к жидкофазной эпитаксии $HgCdTe$. Опробована методика поэтапного полирования, включающая механическую, химико-механическую и химическую полировку с использованием различных абразивов, а также методика полирования без применения абразивов. Показано, что наиболее приемлемой является методика ХМП без применения абразивных материалов. Показано, что при идентификации типа стороны в травителе Накагава на стороне (111)А проявляются треугольные фигуры травления, в то время как на стороне (111)В появляются круги.

ВВЕДЕНИЕ

В течение последних тридцати лет структуры на основе $Cd_xHg_{1-x}Te$ ($0 < x \leq 1$) для ИК фотодетекторов производятся посредством выращивания эпитаксиальных слоев методом жидкостной эпитаксии с использованием подложек из $Cd_zZn_{1-z}Te$ ($z=0,04-0,05$) из-за возможности комбинации больших площадей подложки с высоким качеством материала [1-4]. Несмотря на большой прогресс в технологии выращивания эпитаксиальных слоев $Cd_xHg_{1-x}Te$, имеется значительное число нерешенных проблем, связанных, в том числе, и с методикой подготовки подложки к эпитаксии.

Одним из важнейших факторов, определяющих качество выращиваемого эпитаксиального слоя, является состояние поверхности подложки. Поэтому к состоянию поверхности подложек, используемых для эпитаксиального роста, предъявляются особые требования. В настоящее время известен ряд российских и японских компаний-производителей, т.н. еpi-ready подложек $CdZnTe$ [3-5]. Однако, на этапе разработки технологии, а также же в процессе серийного производства некоторая часть подложек по разным причинам повреждается на этапе их подготовки к эпитаксии, в том числе, при химическом травлении для определения плотности дислокаций, а также в результате неудачного эпитаксиального роста. Высокая рыночная стоимость подложек обуславливает необходимость разработки методики повторной полировки таких подложек и доведения до состояния, позволяющего их повторное использование для эпитаксиального роста [4,5].

Обычно в состав полирующей смеси входят химикаты, которые травят или окисляют полируемую поверхность, а также частицы абразивов, которые одновременно с химическим травлением истирают поверхность путем царапания материала с поверхности. Считается, что глубина нарушенного слоя, формирующегося при полировании, приблизительно составляет трехкратную величину ($\times 3$) размера абразива. Поэтому выбор методики полирования, состава компонент суспензии и размеров частиц абразивов в итоге определяют качество поверхности подложки.

При жидкофазной эпитаксии полупроводниковых соединений со структурой цинковой обманки, таких как $InSb$ и $CdZnTe$, обычно используются подложки с кристаллографической ориентацией (111), причем рост осуществляется, как правило, на стороне $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})V$. Такой выбор "рабочей" стороны подложки обусловлен экспериментально установленным фактом более устойчивого роста монокристаллов на стороне $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})V$, чем на $A(111)$ [6]. Эта разница объясняется тем, что

поверхностные связи в направлении $B\langle\bar{1}\bar{1}\bar{1}\rangle$ близки к sp^3 -гибридным связям, готовым к активизации и присоединению комплексов атомов, подходящих к ростовой поверхности из раствора-расплава. В то же время поверхностные связи на поверхности $A(111)$ близки к sp^2 -гибридным связям и присоединение комплекса к такой поверхности происходит только после осуществления активации связей ($sp^2 \rightarrow sp^3$) и требует преодоления относительно больших энергетических барьеров, чем в случае роста в направлении $B\langle\bar{1}\bar{1}\bar{1}\rangle$. В связи с этим умение распознавать тип поверхности подложки имеет важное практическое значение.

Целью данной работы является разработка методики полирования поверхности пластин из CdZnTe , а также методики идентификации типа сторон $(111)A$ и $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})B$ этих пластин.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Подложками служили пластины монокристаллического $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ с кристаллографической ориентацией (111) , вырезанные из кристаллов, выращенных методом Бриджмена из расплавов близких к стехиометрическому [3]. Пластины были механически отшлифованы поставщиком подложек с использованием шлифовального порошка карбида бора зернистостью M10. Глубина нарушенного слоя, в соответствии с паспортом, составляла $20 \div 25 \mu\text{м}$, а плотность дислокаций не превышала $5 \cdot 10^5 \text{см}^{-2}$. Подложки имели круглую форму диаметром 20 мм с исходной толщиной 1 мм. Были также использованы подложки, на которых было произведено неудачное эпитаксиальное наращивание и которые содержали на поверхности остатки капель раствора-расплава. Полирование пластин проводилось на установке MULTIPOL-2 с использованием полировальника из пористого неопрена (полихлорпрен) марки Struers (Дания). Были опробованы две разные методики полирования.

По первой методике пластины крепились на держателе полировальной установки с помощью парафина, и полирование производилось путем сочетания механического полирования (МП) с химико-механическим (ХМП) и химическим полированием. При этом использовались различные абразивы (Al_2O_3 и MgO), причем полирующий раствор непрерывно подавался на полировальник посредством миниатюрного насоса, входящего в комплект полировальной установки. Полирование производилось в 4 этапа:

- a. МП в растворе Al_2O_3 и MgO с размером зерен $1 \div 3 \mu\text{м}$ в этиленгликоле (EG), взятых в соотношении 6 г Al_2O_3 :300 мл EG; скорость вращения полировальника- $20 \div 30 \text{мин}^{-1}$; полное время полирования-3 часа. Дополнительная нагрузка на подложку- $25 \div 30 \text{г} \cdot \text{см}^{-2}$.
- b. МП в растворе MgO с размером зерен до $0,5 \mu\text{м}$ в EG с составом: 6 г MgO в 30 мл EG. Скорость вращения полировальника - $20 \div 30 \text{мин}^{-1}$, время полирования - 1 час. Дополнительная нагрузка на подложку - $25 \div 30 \text{г} \cdot \text{см}^{-2}$.
- c. ХМП в растворе MgO с размером зерен $0,5 \mu\text{м}$ в EG с добавкой брома (состав 6 г MgO +500 мл EG: 0,5 мл Br). Скорость вращения полировальника- $20 \div 30 \text{мин}^{-1}$; время полирования - $20 \div 30 \text{мин}$. Дополнительная нагрузка на подложку - $10 \text{г} \cdot \text{см}^{-2}$ (вес стандартного груза составлял 50 г). Для предотвращения улетучивания брома суспензия заливалась в стеклянную колбу с резиновой пробкой и полиэтиленовым шлангом, соединенным с капельницей, и подавалась на полировальник из капельницы со скоростью $25 \div 30 \text{мл/мин}$ при непрерывном перемешивании посредством магнитного смесителя.

d. Химическое полирование в растворе с составом 500мл EG+0, мл Br (без использования абразивов) при подаче раствора через капельницу со скоростью 10÷30мл/мин. Скорость вращения - 20мин⁻¹.

После каждого этапа пластины промывались в струе деионизованной воды и осушались сжатым воздухом. По окончании 4-го этапа пластина отклеивалась от держателя путем нагрева и плавления парафина, после чего производилась очистка поверхности от парафина и от остатков абразивов.

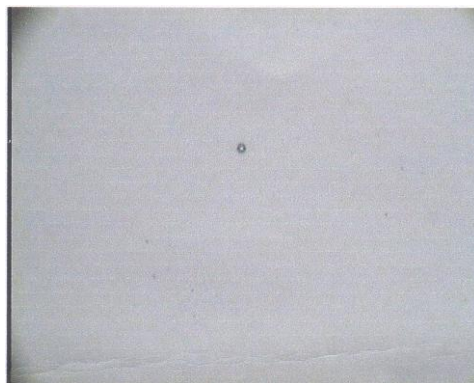
По второй методике полирование производилось в растворе Br-HBr-EG с составом 1:10:(10÷25 для EG) без применения каких-либо абразивов при разных скоростях вращения диска 10÷60мин⁻¹. В этом случае механическое воздействие на пластину осуществлялось лишь посредством материала полировальника. Пластина притиралась к поверхности полировальника посредством металлического диска, расположенного в полости держателя (джига) и скрепленного со стандартным стержнем, подвешенным на пружинной подвеске. Дополнительная нагрузка на подложку составляла 10г·см⁻². Раствор, залитый в стеклянную колбу с резиновой пробкой и полиэтиленовым шлангом, соединенным с капельницей, непрерывно перемешивался посредством магнитного смесителя и подавался на полировальник из капельницы. Силы смачивания прочно удерживали пластину на поверхности полировальника, позволяя ей свободно перемещаться совместно с держателем, задающим ей циклическое движение по поверхности вращающегося полировальника. Это позволило освободиться от необходимости операций наклейки подложки на держатель с использованием парафина.

Состояние поверхности контролировалось посредством оптического микроскопа Номарского. Оценка глубины нарушенного слоя производилось путем измерения зависимости скорости химического травления полированной подложки от времени травления. Глубина стравленного слоя Δh определялась посредством профилометра марки Alfa-Step, а также методом взвешивания подложки до и после травления с использованием формулы $\Delta h = h_0(1 - m_{et} / m_0)$, где h_0 -исходная толщина подложки, а m_0, m_{et} - масса подложки до и после травления.

Для идентификации типа стороны подложек опробовали травители различных составов [9,10] и, в том числе, смесь с составом HF:H₂O₂:H₂O= 3:2:1, известную как травитель Накагава [9] и использующуюся для подсчета плотности дислокаций в пластинах CdZnTe.



а



б

Рис.1.

Поверхность подложки после полирования с использованием абразивов :а) после ХМП; б) после химической полировки (увеличение x 250).

ХМП на этапе 1-3 в течении 30 минут привела к поверхности, показанной на Рис.1(а). На поверхности видны царапины и остатки абразива в виде малых точек.

Последующая химическая полировка на этапе 1-4 привела к удалению царапин и получению зеркально-гладкой поверхности (Рис.1б). Однако при этом оказалось, что некоторое количество частиц абразива остается на поверхности. При наблюдении под микроскопом (x400) было видно (Рис.2), что при покрытии поверхности подложки какой-либо жидкостью частицы абразива приходят в броуновское движение, перегруппировываются и образуют крупные скопления частиц с размерами, достигающими до 50мкм.

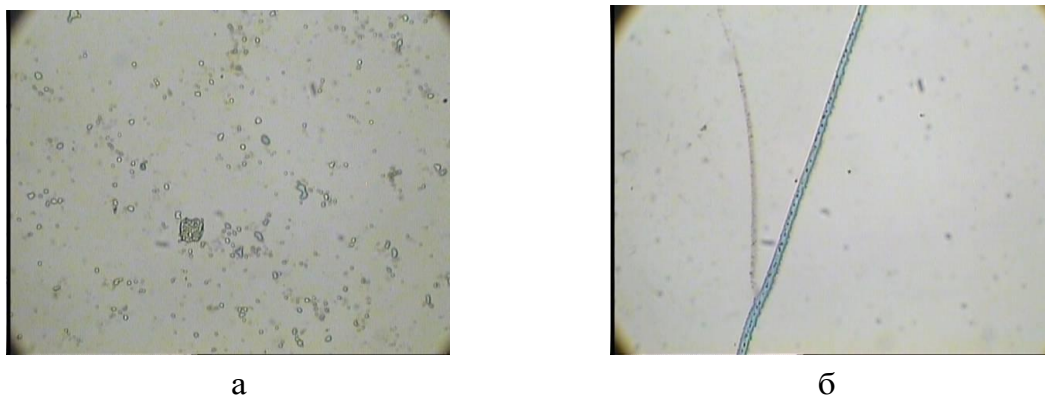


Рис.2.

Частицы абразива на поверхности подложки и внутри царапин после ХМП (увеличение x 400).

Через 10 мин после начала химической полировки (этап 1-4) при скорости вращения 20 мин^{-1} на поверхности подложки стали формироваться белесые пятна, а также микроскопические царапины. С увеличением скорости подачи суспензии до 30мл/мин белесые пятна, свидетельствующие об окислении поверхности, исчезали через 10 минут. Под микроскопом была видна слабая сетка царапин с глубиной менее 0,5мкм и пятнышки остатков брома. Внутри каждого из пятнышек располагались отдельные микроскопические частицы абразива MgO . По-видимому, бром, входящий в состав суспензии, предотвращает частицы абразива от ассоциации (слипания). После снятия подложки с держателя и удаления парафина в бензине и CCl_4 с последующим мытьем в ультразвуковой ванне в течении 15 мин бром полностью был удален, но частицы абразива снова перегруппировывались в скопления с размерами, достигающими до 40÷50мкм. Дополнительная мойка в метаноле привела всего лишь в перегруппировке и перераспределению плотности и размеров скоплений частиц.

Обычно мойка в слабом водном растворе NH_4OH , являющегося поверхностно-активным веществом, эффективно очищает поверхность полупроводниковых материалов [7]. Еще более эффективно воздействует кипячение в т.н. RCA растворе ($1H_2O_2:NH_4OH=1:1$). В этом случае аммоний, наряду с увеличением электростатической отталкивающей силы между частицами и подложкой, совместно с окислителем (перекисью) подтравливает поверхность подложки и уменьшает площадь контакта частицы с подложкой и, тем самы, уменьшает силы адгезии частиц и приводит к эффективной очистке. Наш собственный опыт показывает, что применение этого раствора при очистке поверхности $InSb$ от различных загрязнений оказывается достаточно эффективным. Однако при внесении подложки $CdZnTe$ в этот раствор поверхность подожки сильно окисляется (густо чернеет), и никакого положительного эффекта по очистке поверхности не наблюдается. Попытки травления поверхности подложек с остатками этих частиц в смеси $Br:NBBr:EG = 1:14:16$ привело к формированию ямок глубиной до 50мкм в местах сосредоточения отдельных частиц на поверхности.

Для достижения приемлемого результата в [8] рекомендуется использование особых технологических методов и специального оборудования: мега-ультразвуковой (800MHz) мойки, а также очистительных установок с роликовыми щетками. Однако это значительно усложняет и удорожает технологию очистки.

Таким образом, было установлено, что методика полирования, использующая абразивы, приводит к получению зеркальной поверхности с малой толщиной нарушенного слоя. Однако проблема удаления частиц абразивов, остающихся на поверхности после ХМП делают эту методику полирования технически трудоемкой и при наличии альтернативы экономически нецелесообразной для применения в процессе подготовки подложки.

При проведении ХМП без применения абразивов было установлено, что при скорости вращения $20 \div 30 \text{ мин}^{-1}$ на поверхности пластины возникают белесые пятна и ямки травления, однако с ростом скорости вращения они исчезают. Наилучшие результаты были достигнуты при скоростях вращения диска около 60 мин^{-1} в растворе с наименьшим содержанием этиленгликоля (1:10:14). Полированная пластина имеет зеркально гладкую поверхность, а нарушенный слой практически отсутствует. На Рис.3 представлена фотография поверхности пластины после ХМП без применения абразивов. Зависимость качества поверхности от скорости вращения и содержания этиленгликоля, по-видимому, обусловлена большой скоростью протекания реакции травления и замедлением отвода продуктов реакции с ростом вязкости раствора при увеличении содержания этиленгликоля.

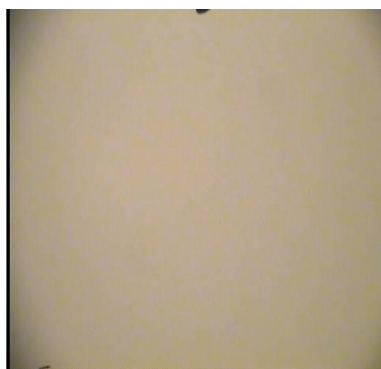
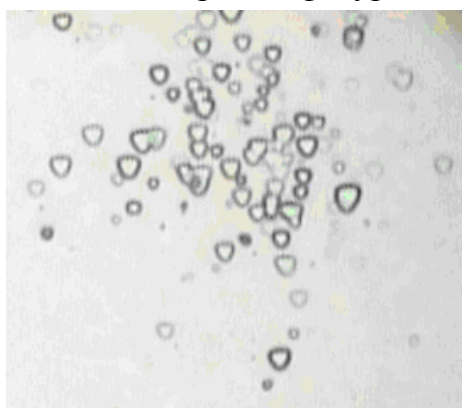


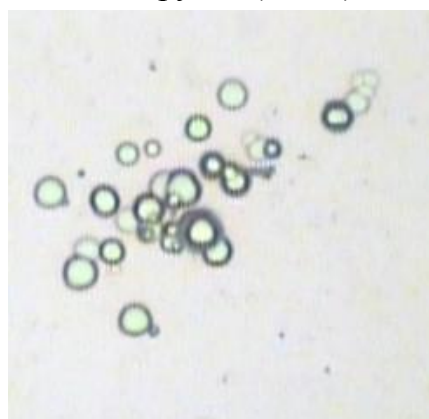
Рис.3.

Поверхность подложки, полированной без применения абразивов (увеличение $\times 400$).

Для идентификации типа стороны подложек с двухсторонней полировкой опробовали травители различных составов [9,10] и, в том числе, травитель Накагава [9] состава $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=3:2:1$. Было установлено, что в результате травления в этой смеси в течении 1 минуты на одной из сторон подложки проявляются фигуры травления в виде равносторонних треугольников, а на противоположной стороне - фигуры в виде правильных кругов (Рис.4).



а



б

Рис.4.

Фигуры травления на поверхности полированной подложки: а-сторона (111)А; б- сторона ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)В

Поверхность пластины покрывается окисным слоем. По аналогии с результатами [10], в которой при использовании того же травителя на поверхности

(111)А проявились фигуры травления в виде правильных треугольников, мы пришли к выводу, что фигуры травления в виде треугольников характеризуют сторону (111)А, а фигуры травления в виде кругов характерны стороне (111)В. Травление в бромистом травителе (Br:HBr: EG=1:10:14) в течении 5-6 минут удаляет фигуры травления и устраняет окисный слой. Указанный травитель оказывает полирующее воздействие на сторону (111)В.

На этапе разработки технологии выращивания слоев подчас нет необходимости проведения тщательной дорогостоящей полировки обеих сторон подложки и достаточно ограничиться полировкой только одной из выбранных сторон. С целью изучения возможности определения полярных сторон без предварительного полирования шлифованная подложка была обработана в травителях разных составов. Было установлено, что несмотря на наличие приповерхностного нарушенного слоя полярность сторон шлифованных пластин также проявляется при травлении в смеси $NF:H_2O_2:H_2O=2:2:1$ в течении 3-х минут с дальнейшей заливкой водой. Фигуры травления на разных сторонах подложки отличалась: на одной стороне проявлялись четкие по форме треугольники, а на обратной стороне - фигуры, близкие по форме правильному кругу. Повторная идентификация сторон подложек, проведенная после тщательной химико-механической полировки, показала полное совпадение результатов, полученных до и после полирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полирование, сочетающее механическое, химико-механическое и химическое полирование с применением абразивов приводит к зеркально гладкой поверхности. Однако удаление остатков абразивного материала с поверхности пластин вызывает большие трудности и требует использования дорогостоящего оборудования. Наиболее оптимальной является методика ХМП в бромистом травителе без применения абразивных материалов.

При идентификации типа стороны в травителе Накагава на стороне (111)А проявляются фигуры травления в форме треугольников, а на стороне (111)В - виде правильных кругов.

1. P.Norton, *Opto-Electronics Review*, **10** (2002) 159.
2. A.Rogalsky, *Report Prog. Physics*, **68** (2005) 2267.
3. Н.А. Смирнова, *Автореферат канд.диссерт. ГИРЕДМЕТ, Москва*, (2006).
4. R.Singh, S.Velicu, J.Crococo, Y.Chang, *Journal of Electronic Materials*, **34** (2005) 885.
5. P.Moravec, P.Höschl etc., *Journal of Electronic Materials*, **35** (2006) 1206.
6. С.С.Горелик, М.Я.Дашевский, *Материаловедение полупроводников и металловедение, М.Металлургия*, (1973) 496.
7. F.Zhang, A.A.Busnaina, G.Ahmadi, *Journ Electrochem. Soc.*, **10** (1999) 1.
8. A.A.Busnaina, N.Moumen, *Fabtech*, **12** (2006) 293.
9. K.Nakagawa et al., *Appl.Phys.Lett.*, **34** (1979) 574.
10. T.S.Jeong, C.J.Youn, *Journal of Korean Physical Society*, **42** (2003) 549.

$Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ ALTLIQLARININ SƏTHİNİN CİLALANMA METODİKASINDAN ASILILIĞI

Ş.O.EMİNOV, Ə.Ə.RƏCƏBLİ, T.İ.İBRAHİMOV, A.A.DADAŞOV, Ə.B.MƏHƏRRƏMOV

HgCdTe eitaksial təbəğələrinin maye fazalı epitaksiyası üçün hazırlanması zamanı CdZnTe altlıqlarının səthinin cilalandırma metodikasından asılılığı tədqiq olunmuşdur. Müxtəlif abrazivlərdən istifadə etməklə mexaniki, mexaniki-kimyəvi və kimyəvi cilalandırmanı özündə cəmləşdirən mərhələli cilalandırma metodikası və abrazivlərdən istifadə etməyən kimyəvi cilalandırma metodikası (KC) sınaqdan keçirilmişdir. Göstərilmişdir ki, daha əlverişli olan abrazivlərdən istifadə etməyən KC

metodikasıdır. Göstərilmişdir ki, altlığın tipinin Nakaqava aşılandırıcısında təyin edilməsi zamanı (111)A tərəfdə üçbucaqlı, (111)B tərəfdə isə dairəvi aşılama fiqurları əmələ gəlir.

**DEPENDENCE OF SURFACE CONDITION OF Cd_{0.96}Zn_{0.04} VAFERS ON
POLISHING METHOD**

Sh.O.EMINOV, A.A.RAJABLI, T.I.IBRAGIMOV, A.A.DADASHEV, A.B.MAGERRAMOV

The dependence of surface condition of CdZnTe wafers prepared for liquid phase epitaxy was studied. The stage-by-stage methodic to combine the mechanical, chemical-mechanical (CMP) and chemical polishing with using the different abrasives and the CMP without of using of abrasives has been tested. It has been shown that the most suitable has been the CMP methodic without using any abrasives. When the type of the surface in the Nakagava etchant has been identified on the (111)A side there has been occurred triangular etch figures and circles on (111)B side.

Редактор: А.Халилова