

И. И. ПАВЛОВИЧ, к. х. н. З. Ф. ТОМАШИК,
д. х. н. В. Н. ТОМАШИК, к. х. н. И. Б. СТРАТИЙЧУК

УДК 621.794.4 : 546.87'24

Украина, г. Киев, Институт физики полупроводников
им. В. Е. Лашкарёва НАНУ
E-mail: pavlovich.inga@mail.ru

Дата поступления в редакцию
01.08 2011 г.

ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ХАЛЬКОГЕНИДОВ Bi и Sb В ТРАВИЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ $K_2Cr_2O_7-HBr$

Разработаны полирующие травители и даны рекомендации по их применению для обработки полупроводниковых материалов, которые используются для изготовления рабочих элементов термоэлектрических приборов.

Полупроводниковые материалы Bi_2Te_3 и твердые растворы на их основе используют как материалы для *n*- и *p*-веток термоэлектрических преобразователей энергии, в том числе и электронных твердотельных охладителей, которые работают в интервале температур 200—350 К [1—5]. В настоящее время таким материалам нет альтернативы как по термоэффективности в указанном диапазоне температур, так и по масштабности их практического использования для производства термоэлектрических преобразователей энергии. При изготовлении приборов на основе полупроводниковых материалов проблема получения высококачественной поверхности на финишном этапе химической обработки остается одной из актуальных в современном полупроводниковом материаловедении. На практике для получения поверхности необходимого качества используют, как правило, химико-динамическое полирование (ХДП) в специально подобранных травильных растворах [6].

В [6] для травления теллурида висмута использовали раствор 1 ч HNO_3 + 1 ч HCl . Такой травитель подходит для выявления дислокаций, которые образуются при скалывании на плоскости (0001). В [7] для химического полирования Bi_2Te_3 используют горячий раствор разбавленной “царской водки”. Авторы [8] для химической обработки теллурида висмута использовали два раствора (2 ч HNO_3 + 1 ч HCl + 6 ч H_2O или 10 мл HNO_3 + 10 мл HCl + 40 мл H_2O + 1 г I_2). В результате травления в обоих случаях на поверхности образовывались гексагональные ямки. Авторы [9] для химической обработки кристаллов теллурида висмута использовали раствор 1 ч HNO_3 + 1 ч HCl + 2 ч $K_2S_2O_8$ (насыщ.). Такой травитель выявляет дислокации на Bi_2Te_3 , а также воздействует на кристаллы $Bi_{2-x}Sb_{2-2x}Te$.

Других публикаций о полирующих травителях для теллурида висмута и твердых растворов на его основе не обнаружено. При этом для указанных полупроводниковых материалов нет сведений об использовании бромвыделяющих полирующих травителей,

которые применяются для получения полированных поверхностей различных халькогенидов металлов, в частности теллуридов цинка, кадмия и ртути и твердых растворов на их основе. Поэтому целью настоящей работы является исследование закономерностей химического травления кристаллов Bi_2Te_3 и твердых растворов на их основе травильными композициями $K_2Cr_2O_7-HBr$, изучение концентрационных границ полирующих растворов, определение влияния процесса старения травильных смесей на скорость травления и качество полирования, оптимизация травильных композиций и режимов химической обработки для использования их в процессе изготовления рабочих элементов приборов.

Методика эксперимента

При исследовании использовали полупроводниковые материалы Bi_2Te_3 , $n-(Bi_2Te_3)_{0,9}(Sb_2Te_3)_{0,05}(Sb_2Se_3)_{0,05}$ и $p-(Bi_2Te_3)_{0,25}(Sb_2Te_3)_{0,72}(Sb_2Se_3)_{0,03}$, которые были выращены методом вертикальной зонной плавки из компонентов следующей степени чистоты Bi — ВИ-000, Te — ТВ-4, Sb — СУ-000, Se — ОСЧ 17-4. Для проведения эксперимента слитки разрезали на пластины размерами около 5×7×1,5 мм, которые последовательно шлифовали водными суспензиями абразивных порошков М10, М5 и М1 в порядке уменьшения размера зерна абразива. После этого образцы промывали теплой водой с добавлением поверхностно-активных веществ, большим количеством дистиллированной воды и просушивали на воздухе.

Механически полированная поверхность кристаллических образцов стабильна во времени, но структурно несовершенна, в связи с чем перед началом исследований с нее удаляли слой толщиной 80—100 мкм травителем того же состава, в котором в последующем проводили процесс химической обработки. Далее образцы приклеивали нерабочей стороной на стеклянные подложки с помощью пичеина и помещали в кассету, которая позволяла проводить процесс ХДП. Скорость травления образцов устанавливали по уменьшению их толщины, которую измеряли до и после травления с помощью многооборотного часового индикатора 1 МИГП с точностью ±0,5 мкм.

Для приготовления травильных смесей необходимого состава использовали 13%-й водный раствор $K_2Cr_2O_7$ (ч.д.а.) и 48%-ю бромистоводородную кислоту HBr (ос.ч.), причем указанные компоненты сме-

шивали в количествах, соответствующих их объемному соотношению в травильной композиции (т. е. состав травителя выражали в процентах от объема). Растворы формировали непосредственно перед использованием и выдерживали два часа для полного прохождения реакции между компонентами. После травления образцы промывали сначала 0,05 М раствором тиосульфата натрия, затем 15%-м раствором NaOH, несколько раз дистиллированной водой и высушивали на воздухе.

Экспериментальные исследования характера физико-химического взаимодействия халькогенидов висмута и сурьмы с целой серией травильных композиций позволили разработать следующую технологическую схему обработки пластин:

1. Резка слитка струной с алмазным напылением (размеры образцов 5×7×1,5 мм).

2. Промывка дистиллированной водой с добавлением ПАВ и финишная промывка дистиллированной и деионизированной водой (очистка поверхности от механических загрязнений, пыли и осколков материала).

3. Высушивание поверхности с помощью фильтровальной бумаги (получение сухой, чистой поверхности).

4. Шлифование водными суспензиями абразивных порошков M10, M5 и M1 в порядке уменьшения размера зерна абразива (уменьшение толщины нарушенного слоя и микронеровностей).

5. Механическое полирование алмазными пастами АСМ-3 и АСМ-1 (получение гладкой, полированной поверхности).

6. Обезжиривание органическими растворителями с постепенным увеличением полярности — чистый ацетон, C_2H_5OH (растворение и удаление остатков абразивных паст).

7. Удаление нарушенного слоя (около 100 мкм) химико-механическим полированием (ХМП) в разработанном травителе (6 об.% H_2O_2 + 7 об.% 4НВr + 20 об.% этиленгликоля).

8. Химико-динамическое полирование или ХДП + ХМП в разработанных и оптимизированных травителях (получение полированной поверхности с необходимой микроструктурой и шероховатостью).

9. Уменьшение толщины окисленного поверхностного слоя за счет поэтапной промывки пластин в растворах $Na_2S_2O_3$, NaOH и трижды в H_2O .

10. Высушивание сухим воздухом (получение поверхности для нанесения контактов).

Микроструктуру поверхности образцов, полученных после травления, фотографировали с помощью контрольного микроскопа Zeiss Jenatech Inspection с цифровой видеокамерой при кратности увеличения от 25 до 1600.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Определяющими факторами, которые влияют на процесс травления, являются состав раствора и скорость перемешивания. На рис. 1 представлена зависимость скорости растворения v исследуемых материалов от соотношения компонентов травителя. Исследования проводили при температуре 293 К и скорости вращения диска $\gamma = 86 \text{ мин}^{-1}$. Из рисунка видно,

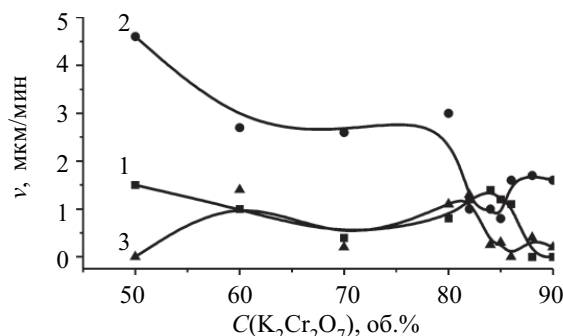


Рис. 1. Концентрационные зависимости скорости травления Bi_2Te_3 (1), $n-(Bi_2Te_3)_{0.9}(Sb_2Te_3)_{0.05}(Sb_2Se_3)_{0.05}$ (2) и $p-(Bi_2Te_3)_{0.25}(Sb_2Te_3)_{0.72}(Sb_2Se_3)_{0.03}$ (3) в растворах системы $K_2Cr_2O_7-HBr$

что при увеличении содержания $K_2Cr_2O_7$ в травильной композиции от 50 до 70 об. % скорость травления для Bi_2Te_3 падает с 1,5 до 0,4 мкм/мин, причем последующее увеличение содержания $K_2Cr_2O_7$ до 84 об. % приводит к тому, что скорость травления увеличивается до 1,4 мкм/мин, а при 90 об. % падает до нуля. Для n -материала при содержании $K_2Cr_2O_7$ в HBr от 50 до 85 об. % скорость травления падает от 4,6 до 0,8 мкм, а увеличение содержания $K_2Cr_2O_7$ до 90 об. % приводит к небольшому росту скорости травления (до 1,6 мкм/мин). Для кристаллов p -материала при увеличении концентрации $K_2Cr_2O_7$ в HBr от 50 до 82 об. % скорость травления увеличивается от 0 до 1,3 мкм/мин, а увеличение содержания $K_2Cr_2O_7$ в травильной композиции до 90 об. % приводит к уменьшению скорости травления до 0,2 мкм/мин.

На основании этих данных, а также учитывая тот факт, что поверхность всех образцов после травления имеет зеркальный блеск, можно выбирать состав полирующего травителя в интервале концентраций 50—90 об. % $K_2Cr_2O_7$ в HBr для ХДП с необходимой для конкретных технологических процессов скоростью стравливания материала с поверхности. Эти же травители могут быть использованы как основа для разработки полирующих составов для химико-механического полирования.

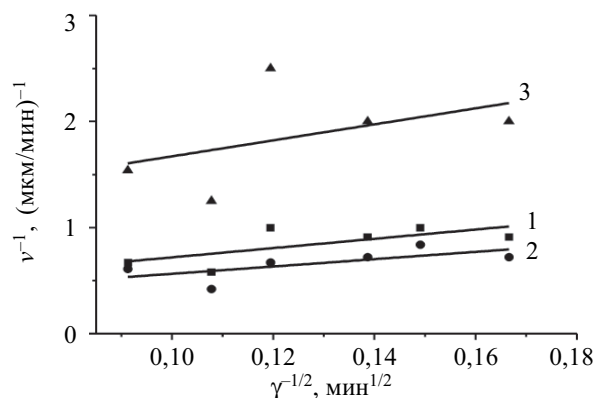


Рис. 2. Зависимость скорости травления Bi_2Te_3 (1), $n-(Bi_2Te_3)_{0.9}(Sb_2Te_3)_{0.05}(Sb_2Se_3)_{0.05}$ (2) и $p-(Bi_2Te_3)_{0.25}(Sb_2Te_3)_{0.72}(Sb_2Se_3)_{0.03}$ (3) от скорости вращения диска в 85%-м растворе $K_2Cr_2O_7$ в HBr

Для изучения процессов, протекающих при растворении исследуемых полупроводниковых материалов в травильных композициях $K_2Cr_2O_7-HBr$, были проведены кинетические исследования, результаты которых приведены на **рис. 2**.

Как видно из рисунка, при $\gamma=36-120$ мин⁻¹ для всех исследуемых материалов соответствующие прямые можно экстраполировать в начало координат, что свидетельствует о диффузионном механизме растворения. Также установлено, что кажущаяся энергия активации E_a во всех случаях не превышает 30 кДж/моль. Это означает, что лимитирующей для процесса растворения этих материалов является диффузионная стадия.

Для установления стабильности разработанных травильных растворов были проведены исследования изменения скорости травления после выдержки травильной смеси при комнатной температуре в течение 2, 24, 48, 72 и 96 часов. Как видно из **рис. 3**, на протяжении всего указанного промежутка времени скорость растворения исследуемых материалов практически не изменяется. Кроме этого, было установлено, что выдержка раствора в течение пяти суток не повлияла на его полирующие свойства.

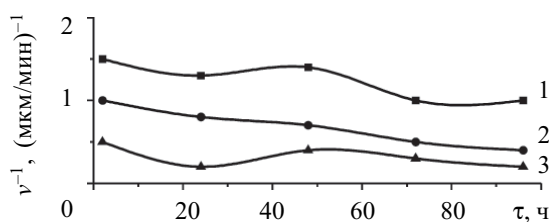


Рис. 3. Зависимость скорости травления Bi_2Te_3 (1), $n-(Bi_2Te_3)_{0,9}(Sb_2Te_3)_{0,05}(Sb_2Se_3)_{0,05}$ (2) и $p-(Bi_2Te_3)_{0,25}(Sb_2Te_3)_{0,72}(Sb_2Se_3)_{0,03}$ (3) от времени выдержки травителя (85 об.% $K_2Cr_2O_7$ в HBr)

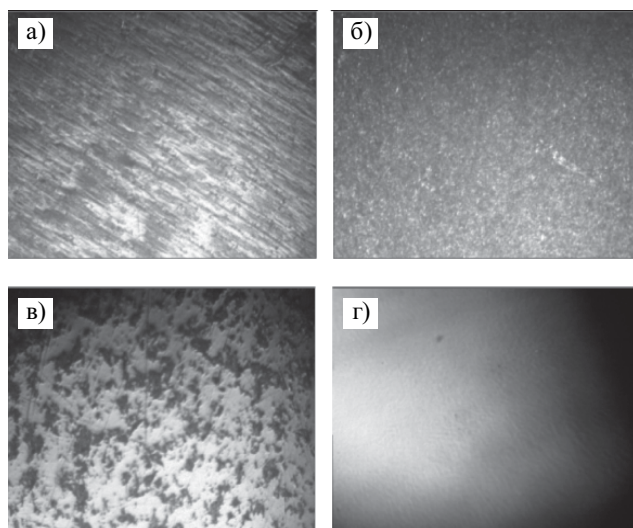


Рис. 4. Микроструктура поверхности кристаллов $p-(Bi_2Te_3)_{0,25}(Sb_2Te_3)_{0,72}(Sb_2Se_3)_{0,03}$ после резки струной с алмазным напылением (а) и после шлифования порошками М10 и М5 (б), полирования алмазной пастой АСМ-1 (в) и ХДП в разработанном травителе (г)

Результаты микроструктурного анализа поверхности одного из материалов после различных видов обработки представлены на **рис. 4**. После резки струной с алмазным напылением на поверхности образца наблюдаются борозды, царапины. После его шлифования абразивными порошками получается зернистая поверхность, а после обработки алмазными пастами на поверхности имеются лишь небольшие полированные области. То есть механическое полирование не позволяет получить идеально полированную поверхность, в отличие от химико-динамического полирования, после которого поверхность становится гладкой с зеркальным блеском.

В результате проведенных экспериментальных исследований установлено, что изученные бромвыделяющие травители с содержанием 50—90 об. % $K_2Cr_2O_7$ в HBr обладают стабильностью, хорошими полирующими свойствами, характеризуются небольшими скоростями травления и могут применяться для контролируемого утонения пластин до заданной толщины и снятия тонких слоев термоэлектрических материалов на основе теллурида висмута.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Soon-Jik Hong, Byong-Sun Chun. Microstructure and thermoelectric of n -type 95% Bi_2Te_3 -5% Bi_2Se_3 alloy produced by rapid solidification and hot extrusion // Materials Research Bulletin.— 2003.— № 38.— P. 599—608.
2. Лукьянова Л. Н., Кутавов В. А., Попов В. В., Константинов В. В. Гальваномагнитные и термоэлектрические свойства многокомпонентных твердых растворов на основе халькогенидов Bi, Sb // Физика твердого тела.— 2006.— Т. 48, № 4.— С. 607—613. [Luk'yanova L. N., Kutavov V. A., Popov V. V., Konstantinov V. V. // Fizika tverdogo tela. 2006. Vol. 48, N 4. P. 607]
3. Кутасов В. А., Лукьянова П. П., Константинов П. П. Высокоэффективные термоэлектрические материалы n -(Bi, Sb) $_2$ Te $_3$ для температуры ниже 200 К // Физика и техника полупроводников.— 2000.— Т. 34, № 4.— С. 389—393. [Kutasov V. A., Luk'yanova P. P., Konstantinov P. P. // Fizika i tekhnika poluprovodnikov. 2000. Vol. 34, N 4. P. 389]
4. Иванова Л. Д., Гранаткина Ю. В. Термоэлектрические свойства монокристаллов твердых растворов системы $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ в области температур 100—700 К // Неорганические материалы.— 2000.— Т. 36, № 7.— С. 810—814. [Ivanova L. D., Granatkina Yu. V. // Neorgan. materialy. 2000. Vol. 36, N 7. P. 810]
5. Кожемякин Г. Н., Олейникова А. Н., Иванов О. Н. и др. Исследование наноструктурированных твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы // Нові технології.— 2010.— Т. 28, № 2.— С. 36—39. [Kozhemyakin G. N., Oleinikova A. N., Ivanov O. N. i dr. // Novi tekhnologiyi. 2010. Vol. 28, N 2. P. 36]
6. Перевошиков В. А., Скупов В. Д. Особенности абразивной и химической обработки поверхности полупроводников.— Н. Новгород: ННГУ, 1992. [Perevoshchikov V. A., Skupov V. D. Osobennosti abrazivnoi i khimicheskoi obrabotki poverkhnosti poluprovodnikov. N. Novgorod: NNGU, 1992]
7. Toramoto I., Takayangi S. Dislocation etch pits on bismuth telluride crystals // J. Appl. Phys.— 1961.— Vol 32, № 1.— P. 118—120.
8. Phillips R. Techniques for Electron Microscopy, Oxford, 1961.
9. Сахаров Б. А. Металлургия и технология полупроводниковых материалов.— М. "Металлургия", 1972. [Sakharov B. A. Metallurgiya i tekhnologiya poluprovodnikovykh materialov. Moscow. "Metallurgiya". 1972]