

УДК 621.794.4:546.47/49'24

М.В. Чайка^{a,b}, *З.Ф. Томашик*^b, *В.М. Томашик*^b, *Г.П. Маланич*^b, *А.А. Корчовий*^b**ОСОБЛИВОСТІ ХІМІЧНОГО РОЗЧИНЕННЯ МОНОКРИСТАЛІВ CdTe, Zn_xCd_{1-x}Te ТА Cd_xHg_{1-x}Te У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ K₂Cr₂O₇-HBr-C₄H₆O₆**^a Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир, Україна^b Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, м. Київ, Україна

У відтворюваних гідродинамічних умовах вперше досліджено хімічне розчинення монокристалів CdTe та твердих розчинів Zn_xCd_{1-x}Te і Cd_xHg_{1-x}Te у водних розчинах K₂Cr₂O₇-HBr-C₄H₆O₆ (тартратна кислота). Побудовано діаграми «склад розчину–швидкість розчинення» і визначено концентраційні межі поліруючих травників. Виявлено вплив органічного компонента та природи напівпровідників на швидкість і характер хімічного розчинення. За даними кінетичних досліджень встановлено, що процес розчинення вказаних матеріалів лімітується дифузійними стадіями. Встановлено, що зі збільшенням швидкості обертання диска та температури травильних композицій швидкість розчинення монокристалів зростає. Вивчено стан поверхні досліджуваних напівпровідників після хімічного розчинення методами металографічного аналізу та атомно-силової мікроскопії. Оптимізовано склади травників та режими здійснення хіміко-динамічного полірування цих монокристалів.

Ключові слова: хімічне розчинення, кадмій телурид, травник, монокристали, швидкість розчинення, хіміко-динамічне полірування.

DOI: 10.32434/0321-4095-2018-121-6-99-106

Вступ

При створенні робочих елементів приладів сучасної електроніки особливо важливим є етап хімічної обробки монокристалів, головною метою якого є видалення порушеного шару, що утворюється в результаті попередніх механічних оброблень, а також одержання полірованої, структурно досконалої та бездефектної поверхні [1,2]. Для успішного вирішення цих проблем застосовуються різні методи хімічного травлення, а одним з найбільш перспективних є хіміко-динамічне полірування (ХДП). У багатьох публікаціях головна увага приділяється дослідженню хімічних методів оброблення поверхні напівпровідників бромвмісними травильними сумішами, серед яких найпоширеніші розчини Br₂ в CH₃OH або в HBr [3,4]. Проте такі травники нестабільні, діють жорстко, неоднорідно та характеризуються великою швидкістю зняття матеріалу, а їх компоненти дуже токсичні. Аналіз літературних даних свідчить, що для ХДП поверхні напівпровідників краще використовувати бромвіділяючі травники.

Травильні розчини, які містять дихромат-

іони та бромідну кислоту, характеризуються невисокими швидкостями розчинення напівпровідників типу A^{III}B^V та A^{II}B^{VI} при високій якості одержаної полірованої поверхні. Основні літературні відомості про травлення такими розчинами стосуються напівпровідників типу A^{III}B^V. Так, автори [5] зазначають, що розроблені ними травильні композиції HBr-K₂Cr₂O₇-H₂O мають універсальний характер і можуть використовуватися як для полірування пошкоджених і пасивованих поверхонь InP, так і для виявлення хімічних і кристалографічних дефектів. В роботі [6] досліджували хімічне розчинення монокристалів InAs та InSb у розчинах K₂Cr₂O₇-HBr-HCl-H₂O. Авторами побудовано концентраційні залежності швидкості розчинення, доведено, що процес ХДП лімітується дифузійними стадіями, а вказані травники можна застосувати для цих матеріалів як полірувальні розчини з невеликою швидкістю хімічного розчинення (0,5–6,0 мкм/хв). Травильні розчини на основі (NH₄)₂Cr₂O₇ та HBr з контрольованою швидкістю розчинення (0,1–9,0 мкм/хв) пропонують використовувати для фінішного полірування кристалів GaAs, GaSb,

InAs та InSb [7]. Дослідженнями морфології поверхонь кристалів після хімічного оброблення доведено, що такі травильні суміші з невеликим вмістом окисника (2–22 об.%) є найбільш перспективними для ХДП напівпровідників $A^{III}B^V$, оскільки в процесі полірування формується надгладка полірована поверхня ($R_a \approx 1$ нм).

Щодо хімічного розчинення монокристалів типу $A^{II}B^{VI}$ розчинами, до складу яких входять дихромат-іони та HBr , в літературі містяться лише окремі дані про їх використання для оброблення поверхні $CdTe$. Так, авторами [8] досліджено кінетику і механізм травлення нелегованого та легovanого елементами IV групи $CdTe$ водними розчинами $(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr$ -цитратна кислота. Встановлено, що додавання цитратної кислоти дозволяє одержувати поліруючі травники зі швидкістю розчинення досліджуваних матеріалів у діапазоні 1–8 мкм/хв та шорсткістю полірованої поверхні $R_a = 10-30$ нм. Систематичних досліджень хімічної обробки напівпровідників типу $A^{II}B^{VI}$ в таких травниках не виявлено, проте попередні наші дослідження показали перспективність їх використання для ХДП $CdTe$ та твердих розчинів на його основі. Встановлено [9], що травильні композиції на основі водних розчинів системи $K_2Cr_2O_7-HBr$ характеризуються невеликими швидкостями хімічного розчинення (5–8 мкм/хв) і формують високоякісну поліровану поверхню монокристалів $CdTe$, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$.

Метою даної роботи є систематичне експериментальне дослідження хімічного розчинення монокристалів $CdTe$, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ в травильних композиціях $K_2Cr_2O_7-HBr-C_4H_6O_6$, побудова діаграм «склад розчину-швидкість розчинення», визначення концентраційних меж травильних розчинів за характером їх дії на поверхню напівпровідників, вивчення кінетики і встановлення лімітувальних стадій процесу розчинення та дослідження стану поверхні вказаних матеріалів після хімічного оброблення оптимізованими поліруючими травниками.

Методика експерименту

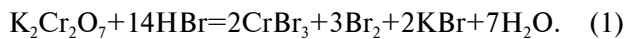
Для експериментів використовували нелеговані монокристали: вирощені методом Бріджмена $CdTe$, $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ і $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ та одержаний із газової фази $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$. Досліджувані зразки, площею $0,5$ см² та товщиною 1,5–2,0 мм, було вирізано з монокристалічних зливків струнною різкою з алмазним напиленням, при цьому струна постійно змочувалась дистильованою водою. Різка супроводжується інтенсивним механічним впливом на поверхню

та завдає їй порушень і високого ступеня шорсткості. Порушений шар, товщиною приблизно 100 мкм, що утворився під час різання, частково видаляли механічним шліфуванням із застосуванням абразивних порошоків марок М10, М5 та М1 у вигляді водних суспензій. Для видалення приповерхневих структурно-дефектних шарів, що утворюються при різанні та шліфуванні, здійснювали механічне полірування зразків. Товщина порушеного шару механічно полірованих поверхонь близька до товщини порушеного шару травлених поверхонь, а його структура подібна до структури порушеного шару при шліфуванні. Для полірування застосовували алмазні пасти марок АСМ 7/5, після чого АСМ 3/2 та АСМ 1/0 із поступовим зменшенням розміру зерна абразиву, що давало можливість значно зменшити деформацію структури поверхні. Міжопераційне очищення виконували для видалення з поверхні забруднень після кожного етапу механічного оброблення: різки, шліфування та механічного полірування. Залишки абразивних порошоків, частинки матеріалу та інші забруднення видаляли за такою технологічною схемою:

промивка (H_2O дист.+ПАР)→
 →промивка (H_2O дист.)→
 →знежирювання (ацетон, C_2H_5OH)→
 →висушування (поток сухого повітря).

Перед здійсненням ХДП з поверхні монокристалів видаляли порушений при різанні й шліфуванні шар товщиною 40–60 мкм травником на основі $HNO_3-HBr-C_4H_6O_6$ ($v_{пол.} = 35$ мкм/хв) та виконували їх хіміко-механічне полірування (ХМП) розробленим нами універсальним травником на основі $K_2Cr_2O_7-HBr$ -етиленгліколь на спеціальному полірувальнику, обтягнутому батистовою тканиною ($v_{пол.} = 7$ мкм/хв). Процес розчинення напівпровідників вивчали у відтворених гідродинамічних умовах із використанням методики диска, що обертається, на установці для ХДП. Швидкість розчинення визначали за зменшенням товщини монокристалу до і після хімічного розчинення за допомогою годинникового індикатора 1-МИГП з точністю $\pm 0,5$ мкм. Одночасно травили 4 зразки, що закріплювалися у фторопластовий тримач та утримувались в ньому зовнішнім широким кільцем. Це сприяло тому, що всі зразки знаходились в одній площині, рівномірно стравлювалися та уникали турбулентних потоків травника. Процес ХДП здійснювали протягом 3–5 хв, тому похибка при визначенні швидкості розчинення становить

0,1–0,3 мкм/хв. Травильні композиції готували з використанням 10,9%-го водного розчину $K_2Cr_2O_7$ («х.ч.»), 40% HBr («ос.ч.») та 27% $C_4H_6O_6$ («х.ч.»). Перед травленням всі розчини витримували протягом двох годин для встановлення рівноваги хімічної реакції:



Після закінчення процесу розчинення зразки промивали спочатку 0,1 М водним розчином $Na_2S_2O_3$, щоб видалити з поверхні залишки активних компонентів травника, а потім великою кількістю дистильованої води та висушували потоком повітря.

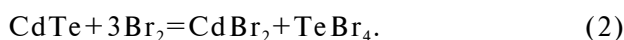
Мікроструктуру поверхні зразків після травлення досліджували в білому світлі за допомогою металографічного мікроскопау МИМ–7 з цифровою відеокамерою eTREK DCM800 (8Mpix). Контроль якості полірованих поверхонь виконували також за допомогою скануючого зондового мікроскопа NanoScope IIIa Dimension 3000TM (Digital Instruments, США) методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) в режимі періодичного контакту.

Теоретична частина

Хімічне розчинення напівпровідників $A^{IV}B^{VI}$ супроводжується окисно-відновними реакціями на поверхні кристалів, в результаті чого з неї видаляються шари матеріалу. Склад компонентів травильних розчинів повинен володіти не лише хорошими поліруючими властивостями, а й здатністю реагентів цих розчинів розривати хімічний зв'язок у відповідних напівпровідниках і утворювати розчинні сполуки продуктів реакції.

Існує низка особливостей хімічної взаємодії між активними компонентами травника та досліджуваними напівпровідниками. Встановлено, що бром, який виділяється внаслідок хімічної взаємодії вихідних компонентів травильних сумішей, зокрема, в нашому випадку згідно з реакцією (1), розчиняється в надлишку HBr та утворює бромвиділяючі травильні композиції, подібні за складом і властивостями до розчинів Br_2-HBr [9].

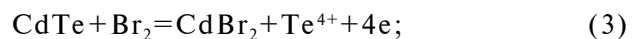
В роботі [10] було досліджено механізм взаємодії $CdTe$ з Br_2 . Він багатостадійний і включає в себе декілька паралельних процесів. Спочатку відбувається розчинення $CdTe$ в бромвиділяючому травнику згідно з окисно-відновлювальною реакцією:



В результаті приповерхнева зона дифузійного шару насичується іонами Te^{4+} .

Занурена навіть у розчин 1 об.% Br_2 в HBr пластина $CdTe$ покривається шаром телуру і на ній формуються ділянки мікрокатодів та мікроанодів. Причинами утворення таких мікроелектродів може бути кристалографічна неоднорідність $CdTe$, забруднення його поверхні, флуктуація концентрації травника тощо. Телур, що виділяється на мікрокатадах, компенсує негативно заряджені ділянки поверхні напівпровідника. При цьому формується гальванічна пара, що складається з Te та $CdTe$, де Te , який кристалізується – катод, а $CdTe$, що розчиняється – анод. Реакції, що відбуваються на мікроелектродах, можна записати у наступному вигляді:

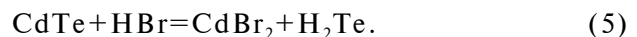
– на анодних ділянках (поверхня $CdTe$)



– на катодних ділянках (поверхня Te , що кристалізується)



Телур в дуже незначних кількостях може утворюватись на поверхні $CdTe$ і в результаті розчинення кадмій телуриду в 40% HBr :



Телуран, що утворюється, дуже нестійкий і легко розкладається з виділенням елементарного телуру. Проте процес розчинення $CdTe$ в HBr проходить дуже повільно.

Таким чином, при розчиненні монокристалів $CdTe$ в розчинах Br_2 в HBr одночасно протікає три реакції:

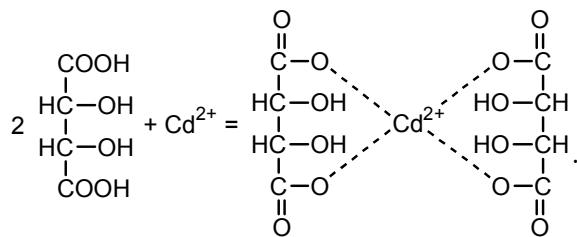
– окисно-відновне розчинення $CdTe$ ($CdTe + 3Br_2 = CdBr_2 + TeBr_4$);

– електрохімічне розчинення $CdTe$ ($CdTe + Br_2 = CdBr_2 + Te^{4+} + 4e$; $Te^{4+} + 4e = Te^0$);

– взаємодія телуру з бромом з утворенням $TeBr_4$.

Важливим етапом процесу розчинення є переведення в розчинні форми продуктів взаємодії травника з поверхнею напівпровідника, адже це забезпечує відсутність ділянок пасивації. Введення до складу травильних композицій тартратної кислоти дозволяє частково регулювати процес взаємодії $K_2Cr_2O_7$ і HBr та сприяє розчиненню токсичного Br_2 , який виділяється, переводячи в розчинну форму продукти взаємодії. Це значно покращує поліруючі властивості трав-

ників внаслідок пригнічення гідролізу продуктів реакції. При взаємодії $C_4H_6O_6$ з іонами Cd^{2+} можливе утворення розчинних комплексних сполук:



Іони кадмію можуть мати координаційне число 4 або 6, то ймовірно, що Cd^{2+} утворює з атомами кисню чотири донорно-акцепторних зв'язки за рахунок вільних електронних пар атомів кисню. У рівнянні надана найпростіша модель комплексної сполуки, яка може бути результатом взаємодії між Cd^{2+} (IV) та $C_4H_6O_6$.

Додавання тартратної кислоти до складу травильних композицій призводить до підвищення в'язкості травників, що сприяє зменшенню загальної швидкості реакції. Досить високе значення констант іонізації $C_4H_6O_6$ ($9,12 \cdot 10^{-4}$ та $4,27 \cdot 10^{-5}$, відповідно [11]) сприяє більшій розчинності продуктів реакції, які утворюються внаслідок хімічного розчинення та перешкоджає їх осадженню на поверхні монокристалів, тому введення органічних кислот до складу травників широко застосовується при обробці поверхні напівпровідникових матеріалів.

Результати експерименту та їх обговорення

Для встановлення значення тартратної кислоти в процесі розчинення та створення на її основі нових поліруючих травників досліджено концентраційну залежність швидкості розчинення, а також основні закономірності процесу розчинення $CdTe$ та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_xHg_{1-x}Te$ в водних розчинах $K_2Cr_2O_7-HBr-C_4H_6O_6$ з використанням методу математичного планування експерименту на симплексі. Для трикомпонентної системи використовували рівняння четвертого порядку, що дозволяє значно скоротити кількість експериментів, виконуючи їх в точках симплекс-решітчастого плану [8].

У зв'язку з необхідністю виключити з досліджень ті склади розчинів ($K_2Cr_2O_7-HBr$), які пасивують поверхню, обрано робочий діапазон: (20–50) об.% $K_2Cr_2O_7$ в HBr для підбору оптимального вмісту третього компонента – $C_4H_6O_6$. Хімічну взаємодію вказаних монокристалів досліджували в інтервалі розчинів, обмеженому

концентраційним трикутником ABC , у вершинах якого об'ємний вміст $K_2Cr_2O_7$, HBr та $C_4H_6O_6$ складає відповідно: $A - 20:80:0$; $B - 20:20:60$; $C - 50:50:0$. На рис. 1 показано концентраційні залежності швидкості розчинення $CdTe$, $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ в розчинах системи $K_2Cr_2O_7-HBr-C_4H_6O_6$. В результаті досліджень виявлено ділянки з поліруючими (ділянка I) та неполіруючими (ділянка II) розчинами за відношенням до досліджуваних напівпровідників. Аналізуючи отримані результати, можна відмітити, що ділянки поліруючих травників для $CdTe$ займають майже половину досліджуваного інтервалу, а для $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ близько 80%.

Видно, що швидкість розчинення (v) всіх монокристалів зменшується при збільшенні вмісту $C_4H_6O_6$ в складі травників. Максимальна швидкість розчинення спостерігається в розчинах, збагачених $K_2Cr_2O_7$ (кут С), а мінімальна – відповідає розчинам, збагаченим тартратною кислотою (кут В). При цьому швидкість хімічного розчинення змінюється в межах 0,6–7,3 мкм/хв для $CdTe$, 0,7–7,5 мкм/хв для $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, 1,0–7,9 мкм/хв для $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ та 0,6–7,0 мкм/хв для $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$. Отже можна зробити висновок, що із підвищенням вмісту Zn у складі твердого розчину швидкість ХДП зростає, а якість полірованої поверхні покращується. Виявлено, що у збагачених на $C_4H_6O_6$ травниках на поверхні $CdTe$ та $Zn_xCd_{1-x}Te$ утворюється тонка біла плівка, яку після висушування зразків можна видалити фільтрувальним папером, при цьому поверхня кристалів залишається матовою з тьмяним блиском. Склади поліруючих травників та режими для формування полірованої поверхні всіх досліджуваних монокристалів в розчинах $K_2Cr_2O_7-HBr-C_4H_6O_6$ надано в табл. 1. В таких сумішах розчинення напівпровідникового матеріалу відбувається з однаковою швидкістю по всіх кристалографічних напрямках, травник рівномірно стравлює тонкі шари та дозволяє одержати високоякісну, рівну і дзеркальну поверхню.

Для вивчення процесів, які відбуваються при розчиненні досліджуваних монокристалів в бромвиділяючих сумішах $K_2Cr_2O_7-HBr-C_4H_6O_6$, здійснено кінетичні дослідження і побудовано залежності швидкості розчинення (v) від швидкості обертання диска (γ) в координатах v^{-1} , $\gamma^{-1/2}$, та від температури травника в координатах $\ln v$, $1/T$ в поліруючому розчині складу (в об.%): $(35K_2Cr_2O_7+50HBr+15C_4H_6O_6)$.

Як видно з рис. 2а, процес розчинення $CdTe$

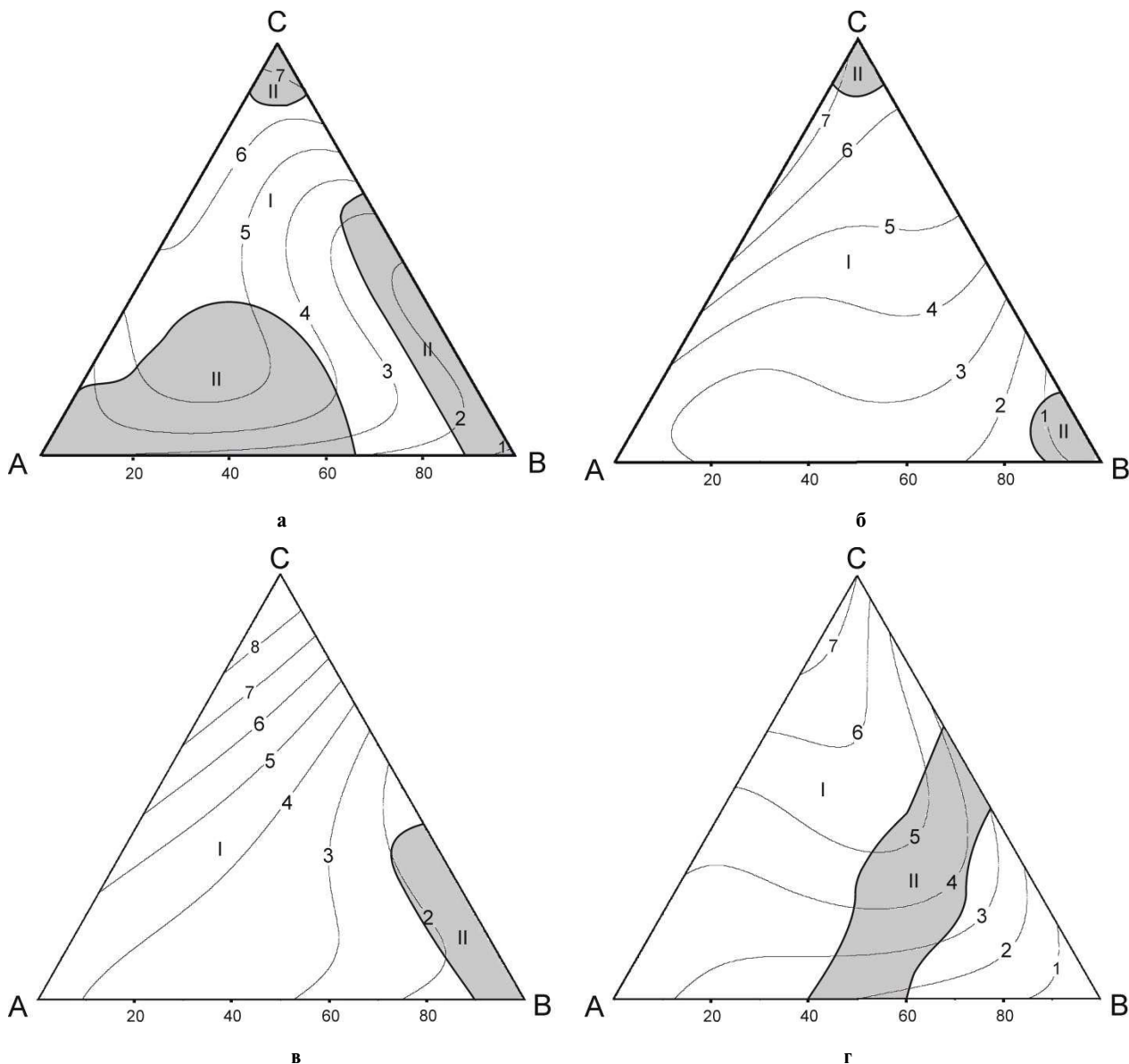


Рис. 1. Концентраційні залежності ($T=294\text{ K}$, $g=82\text{ хв}^{-1}$) швидкості травлення (мкм/хв) CdTe (а) і твердих розчинів $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ (б), $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ (в) та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ (г) при об'ємному співвідношенні компонентів $K_2Cr_2O_7-HBr-C_4H_6O_6$ у вершинах А, В, С відповідно: А – 20:80:0; В – 20:20:60; С – 50:50:0 (ділянка I – поліруючі травники; ділянка II – неполіруючі травники)

Таблиця 1

Склади поліруючих композицій $K_2Cr_2O_7-HBr-C_4H_6O_6$ для досліджуваних монокристалів ($T=293-295\text{ K}$, $\gamma=82\text{ хв}^{-1}$)

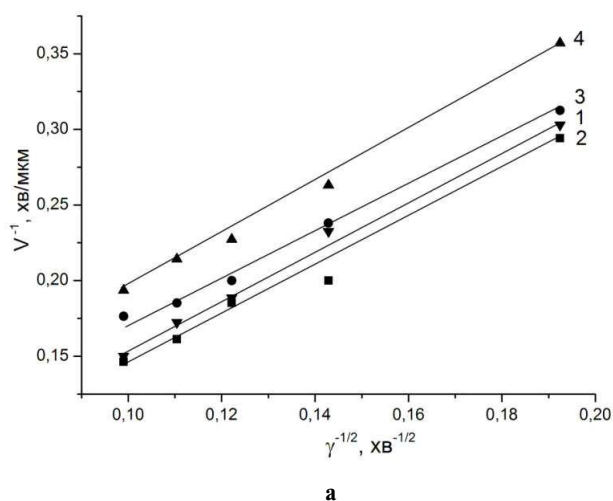
Напівпровідник	Склад травника (об.%)	$V_{пол}$, мкм/хв
CdTe	(24–46) $K_2Cr_2O_7$:(24–76) HBr :(12–52) $C_4H_6O_6$	4,2–6,7
	(20–46) $K_2Cr_2O_7$:(27–42) HBr :(37–52) $C_4H_6O_6$	1,8–5,2
$Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$	(20–46) $K_2Cr_2O_7$:(24–80) HBr :(0–52) $C_4H_6O_6$	1,3–7,5
$Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$	(20–50) $K_2Cr_2O_7$:(32–80) HBr :(0–52) $C_4H_6O_6$	1,5–7,9
$Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$	(20–50) $K_2Cr_2O_7$:(20–80) HBr :(0–26) $C_4H_6O_6$	2,4–7,0
	(20–50) $K_2Cr_2O_7$:(20–80) HBr :(37–60) $C_4H_6O_6$	0,6–3,7

та твердих розчинів на його основі у поліруючій суміші лімітується стадією дифузії, оскільки відповідні прямі залежності швидкості розчинення від інтенсивності перемішування ($\gamma=27-110 \text{ хв}^{-1}$) при $T=295 \text{ К}$ можна екстраполювати в початок координат. Видно, що при збільшенні швидкості обертання диска відповідні прямі зміщуються вгору по осі ординат, причому вони є майже паралельними одна одній, що може свідчити про однотипність механізму розчинення цих напівпровідників при вказаній температурі. Це підтверджується вивченням температурних залежностей швидкості розчинення (рис. 2, б) в інтервалі $T=285-301 \text{ К}$ (при $\gamma=82 \text{ хв}^{-1}$) та розрахунком величини уявної енергії активації (E_a) і логарифму передекспоненційного множника ($\ln C_E$) (табл. 2). Як видно з табл. 2, розраховані значення E_a процесу розчинення CdTe, $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ і $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$ не перевищують 30 кДж/моль . Згідно з прийнятою класифікацією лімітувальних стадій процесу хімічного травлення, розчинення досліджуваних монокристалів в цьому розчині лімітується стадією дифузії [12].

Таблиця 2

Уявна енергія активації (E_a) та передекспоненційний множник ($\ln C_E$) процесу розчинення напівпровідників у поліруючому розчині складу (об.%):
 $35\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7+50\text{HBr}+15\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$

Напівпровідник	E_a , кДж/моль	$\ln C_E$	Механізм розчинення
CdTe	16,5	11,4	дифузійний
$\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$	12,8	11,8	дифузійний
$\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$	11,7	11,6	дифузійний
$\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$	19,3	11,3	дифузійний



Методом АСМ (рис. 3) було отримано дані про стан поверхні досліджуваних зразків після ХДП. Середня арифметична шорсткість поверхні підкладок CdTe після хімічного оброблення складає $R_a=1,1 \text{ нм}$. Згідно з профілографічними дослідженнями кристалів CdTe шорсткість поверхні після ХДП з розчинами $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{HBr}-\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ $rms=2 \text{ нм}$. Вимогами до надгладких полірованих поверхонь напівпровідників встановлено, що значення R_a не повинно перевищувати 10 нм [13].

Для одержання полірованої поверхні CdTe та твердих розчинів $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ і $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ з необхідною мікроструктурою та шорсткістю потрібно виконувати фінішне ХДП розробленими травниками на основі розчинів $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{HBr}-\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ у відтворюваних гідродинамічних умовах з використанням методики диска, що обертається, на установці для ХДП при $T=294 \text{ К}$ та швидкості обертання диска $\gamma=82 \text{ хв}^{-1}$, після чого зразки необхідно негайно промивати у $0,1 \text{ М}$ водному розчині $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ та дистильованій воді.

Висновки

За даними експериментів з використанням методу математичного планування на симплексі побудовано діаграми «склад розчину–швидкість розчинення» монокристалів CdTe та твердих розчинів $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ і $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$ в розчинах $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{HBr}-\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$. Визначено концентраційні межі поліруючих сумішей і показано, що процес розчинення в них лімітується дифузійними стадіями. Встановлено, що додавання до їх складу органічного компонента – тартратної

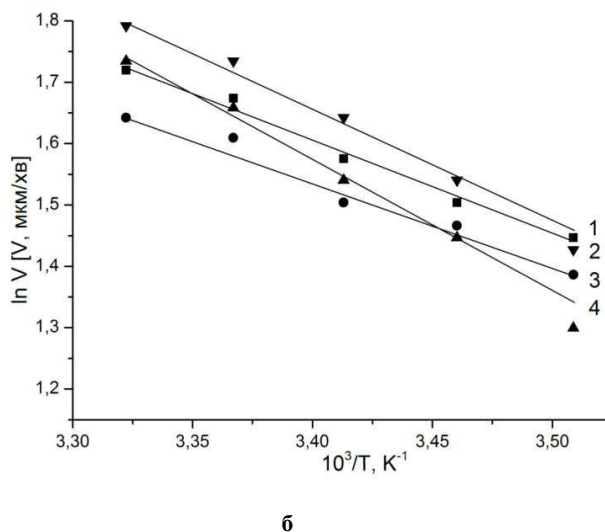


Рис. 2. Залежність швидкості розчинення (мкм/хв) CdTe (1), $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$ (2), $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$ (3), $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ (4) від швидкості обертання диска ($T=294 \text{ К}$) (а) і температури ($\gamma=82 \text{ хв}^{-1}$) (б) у розчині, що містить (в об.%):



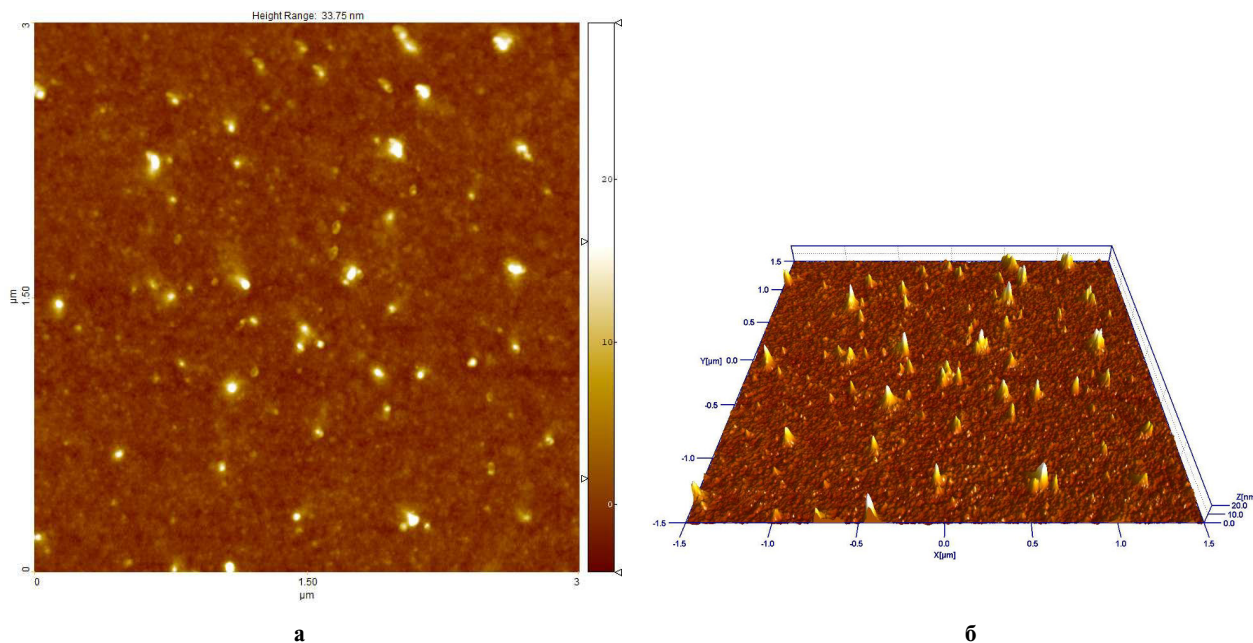


Рис. 3. АСМ-зображення поверхні CdTe, одержані в результаті хіміко-динамічного полірування розчином складу (в об. %): $35\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 50\text{HBr} + 15\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$

кислоти — зменшує загальну швидкість розчинення монокристалів і покращує поліруючі властивості травників. Розроблено методику та режими ХДП поверхні цих напівпровідників, операції ефективного відмивання полірованої поверхні після травлення та тривалого зберігання полірованих пластин. Створено серію нових повільних поліруючих розчинів $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{—HBr—C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ з контрольованою швидкістю розчинення досліджуваних матеріалів (0,6–7,9 мкм/хв), що дозволяє використовувати їх для потоншення пластин до заданих розмірів, зняття тонких шарів матеріалу та фінішного оброблення тонких плівок з досягненням надгладкої полірованої поверхні.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Detector surface preparation of $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ for electrode patterning* / Crocco J., Zheng Q., Bensalah H., Dieguez E. // *Appl. Surf. Sci.* — 2012. — Vol.258. — P.2948-2952.
2. *X-ray photoemission analysis of passivated $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Te}$ surfaces for improved radiation detectors* / Nelson A.J., Conway A.M., Reinhardt C.E., Ferreira J.L., Nikolic R.J., Payne S.A. // *Mater. Lett.* — 2009. — Vol.63. — P.180-181.
3. *Preparation of electric contacts on semi-insulating cadmium telluride* / Nahlovskyy B.V., Moravec P., Grill R., Okrepka G.M. // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* — 2011. — Vol.633. — P.s89-s91.
4. *Contactless resistivity and photoconductivity correlation to surface preparation of CdZnTe* / Zazvorka J., Franc J., Moravec P., Jesenska E., Sedivy L., Ulrych J., Masek K. // *Appl. Surf. Sci.* — 2014. — Vol.315. — P.144-148.
5. *Weyher J.L., Fornari R., Gorog T. HBr— $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ etching system for indium phosphide* // *Mater. Sci. Eng.* — 1994. — Vol.28. — P.488-492.
6. *Растворение арсенида и антимонида индия в системе $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{—HBr—HCl—H}_2\text{O}$* / Кусяк Н.В., Томашик З.Ф., Томашик В.М., Даниленко С.Г. // *Укр. хим. журн.* — 2002. — Т.68. — № 1. — С.11-14.
7. *Химическое взаимодействие кристаллов InAs, InSb, GaAs и GaSb с водными растворами $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{—HBr}$* / Левченко И.В., Стратийчук И.Б., Томашик В.Н., Маланич Г.П., Станецкая А.С. // *Неорган. матер.* — 2017. — Т.53. — № 8. — С.796-800.
8. *Травление монокристаллов CdTe, CdTe(Ge), CdTe(Sn), CdTe(Pb) водными растворами $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{+HBr+}$ лимонная кислота* / Томашик З.Ф., Чухненко П.С., Иванническая В.Г., Томашик В.Н., Окрепка Г.М., Стратийчук И.Б. // *Неорган. матер.* — 2012. — Т.48. — № 2. — С.157-161.
9. *Хімічна взаємодія CdTe, $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ та $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ з водними розчинами $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{—HBr (HCl)}$* / Чайка М.В., Денисюк Р.О., Томашик З.Ф., Томашик В.М. // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2018. — № 1. — С.51-56
10. *Венгель П.Ф., Томашик В.Н., Фомин А.В. Химическое травление теллурида кадмия растворами брома в бромистоводородной кислоте* // *Журн. прикл. химии.* — 1992. — Т.65. — № 4. — С.923-925.
11. *Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии.* — М.: Химия, 1971. — 249 с.

12. Сангвал К. Травление кристаллов: теория, эксперимент, применение. – М.: Мир, 1990. – 492 с.

13. Поп С.С., Шароди І.С. Фізична електроніка. – Львів: Євросвіт, 2001. – 250 с.

Надійшла до редакції 03.09.2018

FEATURES OF THE CHEMICAL DISSOLUTION OF CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ AND $Cd_xHg_{1-x}Te$ SINGLE CRYSTALS IN $K_2Cr_2O_7-HBr-C_4H_6O_6$ AQUEOUS SOLUTIONS

M.V. Chayka^{a,b}, Z.F. Tomashyk^b, V.M. Tomashyk^b, G.P. Malanych^b, A.A. Korchovyi^b

^a Zhytomyr Ivan Franko State University, Zhytomyr, Ukraine

^b V.Ye. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

The chemical dissolution of the CdTe and $Zn_xCd_{1-x}Te$ and $Cd_xHg_{1-x}Te$ solid solutions single crystals in $K_2Cr_2O_7-HBr-C_4H_6O_6$ (tartaric acid) aqueous solutions has been investigated under reproducible hydrodynamics conditions for the first time. The diagrams «solution composition vs. dissolution rate» have been plotted and the concentration limits of polishing etchant have been determined. The effects of organic component and the nature of the semiconductors on the rate and character of the chemical dissolution were determined. According to the results of kinetics study, the dissolution process of these materials is limited by diffusion stages. The rate of single crystals dissolution grows with increasing the speed of the disk rotation and the etchant temperature. The surface state of the studied semiconductors after chemical dissolution was characterized by means of metallography and atomic force microscopy. The etchants compositions and conditions for realization the chemical-dynamic polishing of these semiconductor single crystals were optimized.

Keywords: chemical etching; cadmium telluride; etchant; single crystal; dissolution rate; chemical-dynamic polishing.

REFERENCES

1. Crocco J., Zheng Q., Bensalah H., Dieguez E. Detector surface preparation of $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$ for electrode patterning. *Applied Surface Science*, 2012, vol. 258, pp. 2948-2952.

2. Nelson A.J., Conway A.M., Reinhardt C.E., Ferreira J.L., Nikolic R.J., Payne S.A. X-ray photoemission analysis of passivated $Cd_{(1-x)}Zn_xTe$ surfaces for improved radiation detectors. *Materials Letters*, 2009, vol. 63, pp. 180-181.

3. Nahlovskyy B.V., Moravec P., Grill R., Okrepka G.M. Preparation of electric contacts on semi-insulating cadmium telluride. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2011, vol. 633, pp. s89-s91.

4. Zazvorka J., Franc J., Moravec P., Jesenska E., Sedivy L., Ulrych J., Masek K. Contactless resistivity and photoconductivity correlation to surface preparation of CdZnTe. *Applied Surface Science*, 2014, vol. 315, pp. 144-148.

5. Weyher J.L., Fornari R., Gorog T. HBr- $K_2Cr_2O_7-H_2O$ etching system for indium phosphide. *Materials Science and Engineering: B*, 1994, vol. 28, pp. 488-492.

6. Kusyak N.V., Tomashik Z.F., Tomashik V.N., Danilenko S.G. Rastvorenie arsenida i antimonida indiya v sisteme $K_2Cr_2O_7-HBr-HCl-H_2O$ [Dissolution of indium arsenide and antimonide in the $K_2Cr_2O_7-HBr-HCl-H_2O$ solutions]. *Ukrainskij Khimicheskij Zhurnal*, 2002, vol. 68, pp. 11-14. (in Russian).

7. Levchenko I.V., Stratiychuk I.B., Tomashik V.N., Malanych G.P., Stanetskaya A.S. Chemical interaction of InAs, InSb, GaAs, and GaSb crystals with aqueous $(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr$ solutions. *Inorganic Materials*, 2017, vol. 53, pp. 781-785.

8. Tomashik Z.F., Chukhnenko P.S., Ivanits'ka V.G., Tomashik V.N., Okrepka G.M., Stratiichuk I.B. Etching behavior of CdTe, CdTe 6Gec, CdTe 6Snc, and CdTe 6Pbc single crystals in aqueous $(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr$ -citric acid solutions. *Inorganic Materials*, 2012, vol. 48, pp. 114-118.

9. Chayka M.V., Denysyuk R.O., Tomashyk Z.F., Tomashyk V.M. Khimichna vzaemodiya CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ ta $Cd_xHg_{1-x}Te$ z vodnymy rozchynamy $K_2Cr_2O_7-HBr$ (HCl) [Chemical interaction of CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ and $Cd_xHg_{1-x}Te$ with $K_2Cr_2O_7-HBr$ (HCl) aqueous solutions]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2018, no. 1, pp. 51-56. (in Ukrainian).

10. Vengel' P.F., Tomashik V.N., Fomin A.V. Khimicheskoe travlenie tellurida kadmiya rastvorami broma v bromistovodorodnoi kislyote [Chemical etching of the cadmium telluride by the bromine solutions in hydrobromic acid]. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 1992, vol. 65, pp. 923-925. (in Russian).

11. Lurye Yu.Yu., *Spravochnik po analiticheskoi khimii* [Reference book on analytical chemistry]. Khimiya, Moscow, 1971. 249 p. (in Russian).

12. Sangval K., *Travlenie kristallov: teoriya, eksperiment, primenenie* [Crystals etching: theory, experiment, application]. Mir, Moscow, 1990. 494 p. (in Russian).

13. Pop S.S., Sharodi I.S., *Fizychna elektronika* [Physical electronics]. Yevrosvit Publishers, Lviv, 2001. 250 p. (in Ukrainian).