

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА
ім. І. М. ФРАНЦЕВИЧА

ЧАЙКА МИКОЛА ВОЛОДИМИРОВИЧ

УДК 621.794.4: 546.47/49'24

**ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ МОНОКРИСТАЛІВ CdTe ТА
ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $Zn_xCd_{1-x}Te$ І $Cd_xHg_{1-x}Te$ З ТРАВІЛЬНИМИ
КОМПОЗИЦІЯМИ $K_2Cr_2O_7$ – МІНЕРАЛЬНА КИСЛОТА –
РОЗЧИННИК**

Спеціальність 02.00.04 – фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2019

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України.

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Томашик Василь Миколайович,
Інститут фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
вчений секретар

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Судаєцова Валентина Савеліївна,
Інститут проблем матеріалознавства
ім. І.М. Францевича НАН України,
провідний науковий співробітник

доктор хімічних наук, ст. н. с.
Аксіментьєва Олена Ігорівна,
Львівський національний університет
імені Івана Франка,
професор кафедри фізичної та колоїдної хімії

Захист відбудеться “04” грудня 2019 року о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.02 в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, що знаходиться за адресою: 03142, м. Київ – 142, вул. Кржижановського, 3

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою: 03142, м. Київ – 142, вул. Кржижановського, 3

Автореферат розіслано 29 жовтня 2019 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.207.02
доктор хімічних наук

О.В. Дуднік

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Напівпровідникові матеріали типу $A^{II}B^{VI}$ володіють широким комплексом фізико-хімічних властивостей і застосовуються при виробництві детекторів рентгенівського і γ -випромінювання, фотоприймачів для ІЧ-області спектра, оптоелектронних приладів, сонячних батарей. Важливою передумовою їх використання для виробництва робочих елементів таких приладів є формування високоякісної полірованої і структурно досконалої поверхні, від стану якої залежить якість, довговічність та надійність створених пристроїв. Під час попередньої механічної обробки поверхні пластин, на ній утворюється значний деформований шар, який істотно впливає на властивості напівпровідника. Це викликає необхідність розробляти оригінальні технології механічної, хіміко-механічної та хімічної обробки поверхні напівпровідникових монокристалів.

В процесі хімічного травлення напівпровідників, яке базується на різниці хімічної активності структурних складових кристалів, виділяють два головних етапи: окиснення та наступне розчинення продуктів, що утворюються. Реакція окиснення визначається значеннями термодинамічних констант матеріалу, а її швидкість лімітується процесами переносу. Швидкість травлення монокристалів напівпровідників пов'язана з дефектами на їх поверхні. Крім того, визначальними факторами є температура, при якій проводиться процес, та концентрація компонентів травника, яка визначає характер його дії на поверхню.

Важливість вивчення кінетики та механізму процесу розчинення, вдосконалення технології обробки поверхні напівпровідників обумовлено відсутністю систематичних і комплексних досліджень закономірностей хіміко-динамічного (ХДП) та хіміко-механічного полірування (ХМП) монокристалів $CdTe$, $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_xHg_{1-x}Te$. Наявні в літературі дані носять, в основному, емпіричний характер, не містять відомостей про зв'язок кінетичних закономірностей з механізмом полірування, в них не приділяється належна увага впливу складу травильних композицій та гідродинамічних умов на особливості фізико-хімічної взаємодії монокристалів з травильними розчинами та якість обробленої поверхні.

Попередні експериментальні дослідження показали перспективність застосування для різних обробок поверхні напівпровідників сумішей водних розчинів $K_2Cr_2O_7$ (окисник), мінеральних (неорганічне середовище) та органічних (розчинник) кислот. Саме тому проведення комплексних досліджень фізико-хімічних процесів, які відбуваються на границі розділу поверхні досліджуваних напівпровідників з вказаними травильними композиціями є **актуальною задачею** при розробці нових травильних композицій та оптимізації режимів хімічного полірування напівпровідникових пластин при виготовленні приладів електронної техніки.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами. Дисертація відповідає основним науковим напрямкам робіт Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України та виконана в рамках тем відомчого замовлення НАН України: № 011211002349 "Розробка і оптимізація

нових ефективних травильних композицій і технологічних процесів хімічної обробки поверхні монокристалів і плівок напівпровідників типу $A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B^V$ і $A^{IV}B^{VI}$ та твердих розчинів на їх основі” (2012-2016 рр.), № 0116U002626 “Фізико-хімічні явища в напівпровідниках, вуглецевих нанокompозитах і гетероструктурах, вплив на них технології виготовлення і зовнішніх дій” (2016-2020 рр.), № 0116U002626 “Розробка процесів і способів формування нанорозмірних кристалів та рельєфу на поверхні напівпровідників $A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B^V$ і твердих розчинів на їх основі” (2017-2021 рр.).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є встановлення закономірностей фізико-хімічної взаємодії монокристалів CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ з розчинами систем $K_2Cr_2O_7$ – мінеральна кислота – розчинник, встановлення концентраційних меж травильних композицій за характером їх дії на поверхню напівпровідників, виявлення впливу природи компонентів травника, напівпровідникового матеріалу та складу твердих розчинів на швидкість і характер їх розчинення, дослідження морфології і складу поверхневих шарів після хімічного полірування, розробка і оптимізація травильних розчинів з малими швидкостями розчинення та технологічних режимів ХДП і ХМП для формування високоякісної поверхні напівпровідникових матеріалів.

Досягнення поставленої мети вимагало вирішення таких основних **задач**:

- дослідити кінетичні закономірності (залежність швидкості розчинення від концентрації та температури) і встановити характер фізико-хімічної взаємодії монокристалів CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_xHg_{1-x}Te$ з водними розчинами систем $K_2Cr_2O_7$ – мінеральна кислота – розчинник;
- побудувати діаграми “склад розчину – швидкість розчинення” та встановити концентраційні межі розчинів, які виявляють полірувальну, селективну або неполірувальну дію щодо поверхні досліджуваних напівпровідників;
- встановити вплив природи напівпровідникових матеріалів і компонентів травників, а також гідродинамічних умов на характер взаємодії розроблених травильних композицій з досліджуваними монокристалами та якість полірованої поверхні;
- визначити потенціали саморозчинення електродів CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ у розроблених травильних розчинах і побудувати їх залежності від концентрації та часу;
- дослідити стан поверхні кристалів після різних етапів обробки;
- визначити склад поверхневих шарів монокристалів після травлення розробленими полірувальними розчинами;
- оптимізувати склади травників та розробити методики і режими обробки поверхні монокристалів CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_xHg_{1-x}Te$.

Об’єкт дослідження - закономірності хімічного розчинення поверхні напівпровідникових сполук типу $A^{II}B^{VI}$ у рідкому активному середовищі.

Предмет дослідження – фізико-хімічна взаємодія монокристалів CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ з водними розчинами систем $K_2Cr_2O_7$ – мінеральна кислота – розчинник.

Методи дослідження – метод диску, що обертається, методи хіміко-динамічного (ХДП) та хіміко-механічного полірування (ХМП), математичне планування експерименту (метод симплексних ґраток Шеффе), потенціометричний метод, металографічний і профілометричний аналізи, атомно-силового мікроскопія (АСМ), скануюча електронна мікроскопія (рентгеноспектральний аналіз).

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Вперше за допомогою методу диску, що обертається, встановлено кінетичні закономірності процесу розчинення CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ у водних розчинах систем $K_2Cr_2O_7$ – мінеральна кислота – розчинник, побудовано 24 діаграми “склад розчину – швидкість розчинення” вказаних матеріалів та з’ясовано склади полірувальних, селективних і неполірувальних розчинів.

2. Виявлено вплив природи галогенідної кислоти (HBr і HCl) та органічного розчинника на швидкості хімічного розчинення та розміщення і розмір концентраційних меж полірувальних і селективних травильних розчинів.

3. Встановлено, що вміст цинку в складі твердого розчину $Zn_xCd_{1-x}Te$ впливає на розмір областей полірувальних розчинів та швидкість хімічного розчинення.

4. Виявлено залежність швидкості ХМП від розведення базових полірувальних травників $K_2Cr_2O_7$ – HBr – розчинник, встановлено вплив природи і концентрації органічних розчинників на властивості сформованих травильних композицій, якість полірованої поверхні досліджуваних монокристалів та склад їх поверхневих шарів.

5. Вперше встановлено дифузійний та/або змішаний механізм взаємодії напівпровідників з травильними композиціями систем $K_2Cr_2O_7$ – мінеральна кислота – розчинник і виявлено існування компенсаційного ефекту в кінетиці хімічного травлення поверхні цих монокристалів та показано, що на нього впливає природа розчинів, які використовують для ХДП, а не природа напівпровідникового матеріалу.

6. Вперше встановлено елементний склад поверхневих шарів після полірування розробленими травниками та виявлено відсутність у них домішок хрому.

7. За даними кінетичних досліджень та вимірювань шорсткості поверхні після травлення оптимізовано відповідні склади травильних композицій і режими ХДП та ХМП для формування полірованих поверхонь CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ з шорсткістю $R_a < 10$ нм.

Практичне значення одержаних результатів.

1. Визначено концентраційні межі травильних композицій $K_2Cr_2O_7$ – мінеральна кислота – органічний розчинник, які дають змогу проводити контрольоване за товщиною зняття порушеного шару з поверхні пластин, в тому числі видалення тонких шарів (до 1 мкм), що робить їх перспективними для фінішного ХДП напівпровідників.

2. Оптимізовані склади полірувальних травників з невеликими швидкостями полірування (для ХДП – 0,1-10,3 мкм/хв, а ХМП – 0,8-30,8 мкм/хв) запропоновано застосовувати на різних етапах хімічної обробки

досліджуваних монокристалів та створено технологічну схему операцій формування полірованої поверхні.

3. Розроблені методики хімічної обробки поверхні CdTe , $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ і $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ розчинами $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – мінеральна кислота – розчинник, які володіють гарними полірувальними властивостями та сприяють зменшенню шорсткості (R_a) з 1210 нм (після різки) до 0,5-1 нм після фінішного полірування.

Особистий внесок здобувача. Дисертантом самостійно проведено пошук, аналіз та систематизацію літературних даних з хімічної взаємодії поверхні напівпровідників типу $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ з травильними розчинами на основі сполук хрому (VI) та галогенідних кислот. Основні експериментальні дослідження, які включали приготування травильних розчинів заданого складу, проведення процесів ХДП та ХМП, визначення концентраційних меж розроблених травників, підбір компонентів для промивки зразків після розчинення, встановлення існування компенсаційного ефекту в кінетиці хімічного травлення виконано автором самостійно під керівництвом к.х.н. Томашик З.Ф. згідно з вказівками наукового керівника. Вимірювання електродних потенціалів саморозчинення електродів досліджуваних матеріалів у травильних розчинах проведено в Житомирському державному університеті імені Івана Франка спільно з к.х.н. Денисюком Р.О. Вивчення морфології поверхні монокристалів методом атомно-силової мікроскопії виконано спільно з к.ф.-м.н. Корчовим А.А. в Центрі колективного користування приладами ІФН ім. В.Є. Лашкарьова НАН України. Дослідження складу поверхні із використанням растрової електронної мікроскопії здійснено спільно з д.ф.-м.н. Ткачем В.М. в Інституті надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України. Планування експериментальних досліджень, обговорення та обробка їх результатів, формулювання висновків виконано спільно з науковим керівником д.х.н., проф. Томашиком В.М., а також к.х.н. Томашик З.Ф., к.х.н. Маланич Г.П. та к.х.н. Денисюком Р.О.

Апробація результатів досліджень. Основні результати роботи представлено на наступних конференціях: XVI і XVII наукових конференціях “Львівські хімічні читання” (Львів, 2017, 2019), XVI and XVII International Conferences on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (Ivano-Frankivsk, 2017, 2019), I, II та III Всеукраїнських наукових конференціях “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи” (Житомир, 2017, 2018, 2019), конференціях молодих вчених з фізики напівпровідників з міжнародною участю “Лашкарьовські читання” (Київ, 2017, 2018), 8 Міжнародній науково-технічній конференції “Сенсорна електроніка і мікросистемні технології” (Одеса, 2018), XX Українській конференції з неорганічної хімії (Київ, 2018).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 16 друкованих праць: 5 статей у фахових виданнях та 11 тез наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, огляду літератури за темою дослідження, шести розділів, висновків і списку використаних літературних джерел, що містить 220 найменувань. Матеріали викладено на 190 сторінках, робота містить 45 рисунків та 25 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету та задачі роботи, визначено об'єкт і предмет дослідження, охарактеризовано наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів.

У **першому розділі** дисертації представлено літературні дані про закономірності процесу хімічного травлення напівпровідникових кристалів, який відбувається на границі розділу “напівпровідник – травильний розчин”. Особливу увагу присвячено особливостям формування травильних композицій, підбору методів та режимів обробки поверхонь, впливу гідродинамічних умов на параметри хімічного травлення напівпровідників, встановленню лімітуючих стадій процесу розчинення. Проведено детальний огляд теоретичних і експериментальних робіт з питань фізико-хімічної взаємодії монокристалів CdTe та твердих розчинів $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ і $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ з травильними композиціями на основі сполук хрому(VI) та галогенідних кислот. На основі узагальнених літературних даних зроблено висновок про важливість виявлення кінетичних закономірностей та встановлення механізму процесу розчинення поверхні напівпровідникових матеріалів, а також розробки “повільних” полірувальних травників для зняття тонких шарів матеріалу.

У **другому розділі** описано методики, за якими проводилися експериментальні дослідження. Для виконання дисертаційної роботи використовували нелеговані монокристали: вирощені методом Бріджмена CdTe, $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$ і $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ та $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$, отриманий з газової фази. Встановлення кінетичних закономірностей, механізму розчинення та визначення лімітуючих стадій проводили у відтворюваних гідродинамічних умовах з використанням методики диску, що обертається, на установці для ХДП, яка забезпечує безперервний ламінарний потік травника. Побудова та аналіз залежностей швидкості розчинення від швидкості перемішування та температури розчинів у координатах $V^{-1} \sim \gamma^{-1/2} (V^{-1} = 1/kC_0 + (a/DC_0)\gamma^{-1/2})$ та $\ln V \sim 1/T$ ($V = C_E e^{-E_a/RT}$) дозволили встановити ймовірний механізм проходження взаємодії між поверхнею монокристалів та травильними композиціями. Підбір співвідношення компонентів травників, а також оптимізацію їх складів проводили за результатами експериментальних досліджень, виконаних у точках симплекс-ґраткового плану Шеффе за допомогою математичного планування експерименту. Для перевірки адекватності моделі проводили вимірювання властивостей розчинів в контрольних точках із використанням критерію Стюдента (t -критерій) та оцінювали дисперсію дослідів. Травники готували із насиченого розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, розчинів галогенідних кислот (40% HBr, 35,5% HCl) та водних розчинів органічних кислот і розчинників з дотриманням порядку змішування компонентів. Після цього їх витримували упродовж 2 год для встановлення рівноваги хімічної взаємодії $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ з HNaI. Швидкість розчинення визначали за зменшенням товщини монокристалу до і після травлення за допомогою годинникового індикатора 1-МИГП з точністю $\pm 0,5$ мкм. Стан полірованої поверхні після різних етапів обробки вивчали методами металографічного

аналізу (мікроскоп МИМ-7), атомно-силової мікроскопії (АСМ) (скануючий зондовий мікроскоп NanoScope IIIa Dimension 3000) в режимі періодичного контакту на повітрі. Визначення складу поверхневих шарів монокристалів після травлення проводили за допомогою скануючої електронної мікроскопії (електронний мікроскоп ZEISS EVO 50XVP з роздільною здатністю до 2 нм).

У **третьому розділі** вивчено хімічне розчинення CdTe та твердих розчинів $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ і $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ у водних розчинах $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HCl}$ та $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr}$.

Система $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HCl}$. Побудовано концентраційні залежності швидкості ХДП монокристалів CdTe, $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$, $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ у розчинах $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HCl}$ в інтервалі 20-70 об. % водного розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в HCl і показано, що $V_{\text{ХДП}}$ при цьому зростає в межах 2-9,5 мкм/хв (рис. 1а).

За даними вимірювання електродних потенціалів саморозчинення досліджуваних матеріалів у розчинах системи $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HCl}$ проведено аналіз процесів, які відбуваються на границі розділу “монокристал – травильний розчин” та виявлено, що травильні композиції, придатні для хімічного полірування поверхні напівпровідників, формуються при вмісті 25-45 об. % $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в HCl, при цьому спостерігаються невеликі швидкості хімічного розчинення (2,5-6 мкм/хв).

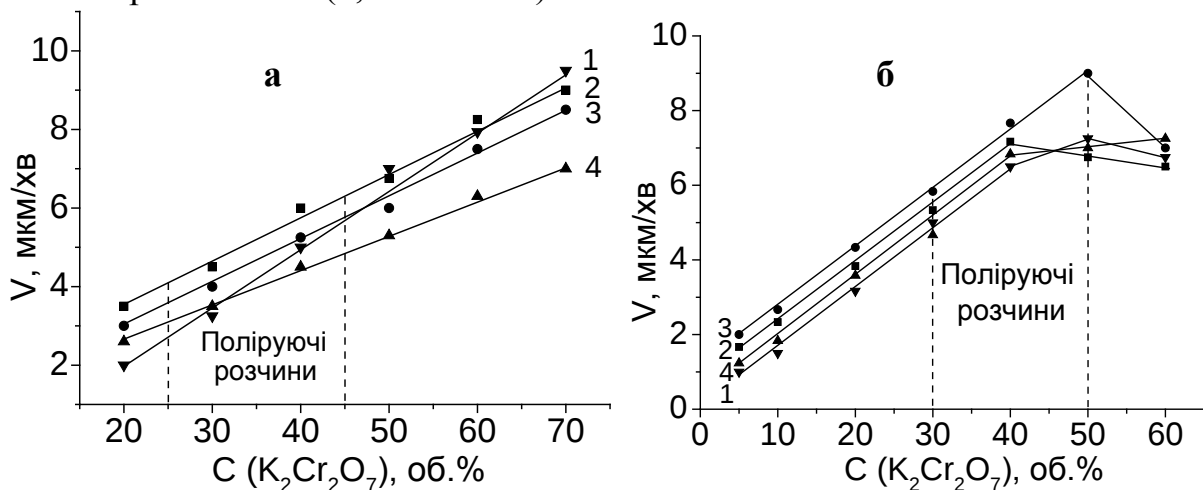


Рис.1. Концентраційні залежності швидкості травлення (мкм/хв) CdTe (1), $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$ (2), $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$ (3) та $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ (4) у водних розчинах систем $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HCl}$ (а), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr}$ (б) ($T = 295 \text{ K}$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$).

Система $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr}$. Між компонентами травника у водному розчині проходить взаємодія з утворенням Br_2 , що розчиняється в надлишку HBr:

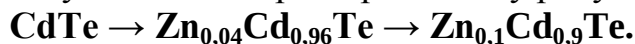


За результатами експериментів побудовано концентраційні залежності швидкості ХДП та показано, що збільшення у травнику вмісту $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ від 30 до 50 об. % (за розрахунками відповідає розчинам із вмістом 7,8-33 об. % Br_2 в HBr), призводить до зростання швидкості їх розчинення в межах 4,5-9 мкм/хв та формування полірованої поверхні з дзеркальним блиском (рис. 1б).

З графічних залежностей швидкості хімічного розчинення від швидкості перемішування травильних розчинів та їх температури розраховано величину уявної енергії активації ($E_a = 22-37 \text{ кДЖ/моль}$) та встановлено, що процес розчинення всіх монокристалів у полірувальних травниках на основі водних

розчинів системи $K_2Cr_2O_7 - HBr$ лімітується стадією дифузії. Показано, що розроблені розчини не втрачають полірувального ефекту протягом тривалого часу (до 30 днів), а швидкість хімічного розчинення зменшується незначно.

Встановлено, що кінетичні закономірності розчинення $CdTe$ та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ в розчинах системи $K_2Cr_2O_7 - HBr$ залежать від їх хімічного складу та природи зв'язків. Виявлено, що спостерігається тенденція збільшення швидкості ХДП та покращення якості полірованої поверхні зі зростанням вмісту цинку в складі твердих розчинів у ряду:



У **четвертому розділі** досліджено процес ХДП поверхні $CdTe$, $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_xHg_{1-x}Te$ розчинами систем $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – органічна кислота.

Використання цитратної ($C_6H_8O_7$), оксалатної ($C_2H_2O_4$), тартратної ($C_4H_6O_6$) та ацетатної (CH_3COOH) кислот як органічного розчинника дозволяє частково регулювати процес взаємодії $K_2Cr_2O_7$ і HBr , сприяє розчиненню токсичного Br_2 , що виділяється, переводячи в розчинну форму продукти взаємодії. З побудованих діаграм (рис. 2-5) визначено концентраційні границі полірувальних, селективних і неполірувальних розчинів $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – органічна кислота.

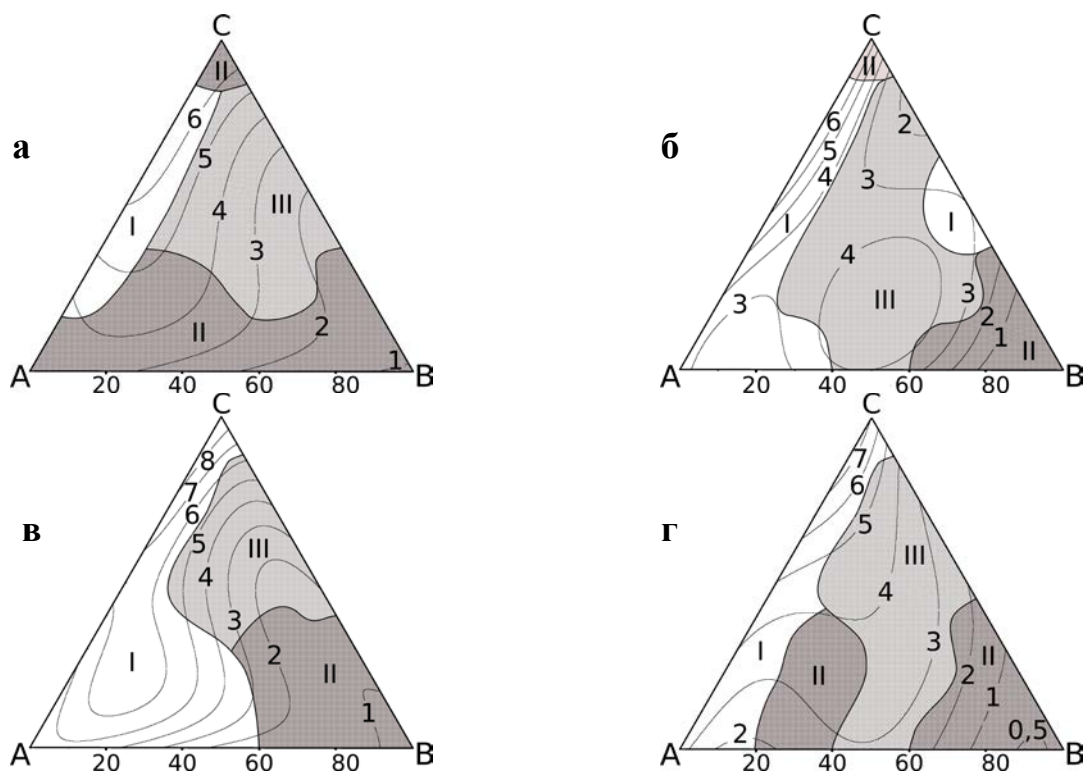


Рис. 2. Концентраційні залежності ($T = 294 K$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) швидкості розчинення (мкм/хв) $CdTe$ (а), $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ (б), $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ (в) та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ (г) при співвідношенні $K_2Cr_2O_7 : HBr : C_6H_8O_7$ у вершинах А, В, С: А – 20:80:0; В – 20:20:60; С – 50:50:0 (область І – полірувальні, ІІ – неполірувальні, ІІІ – селективні розчини).

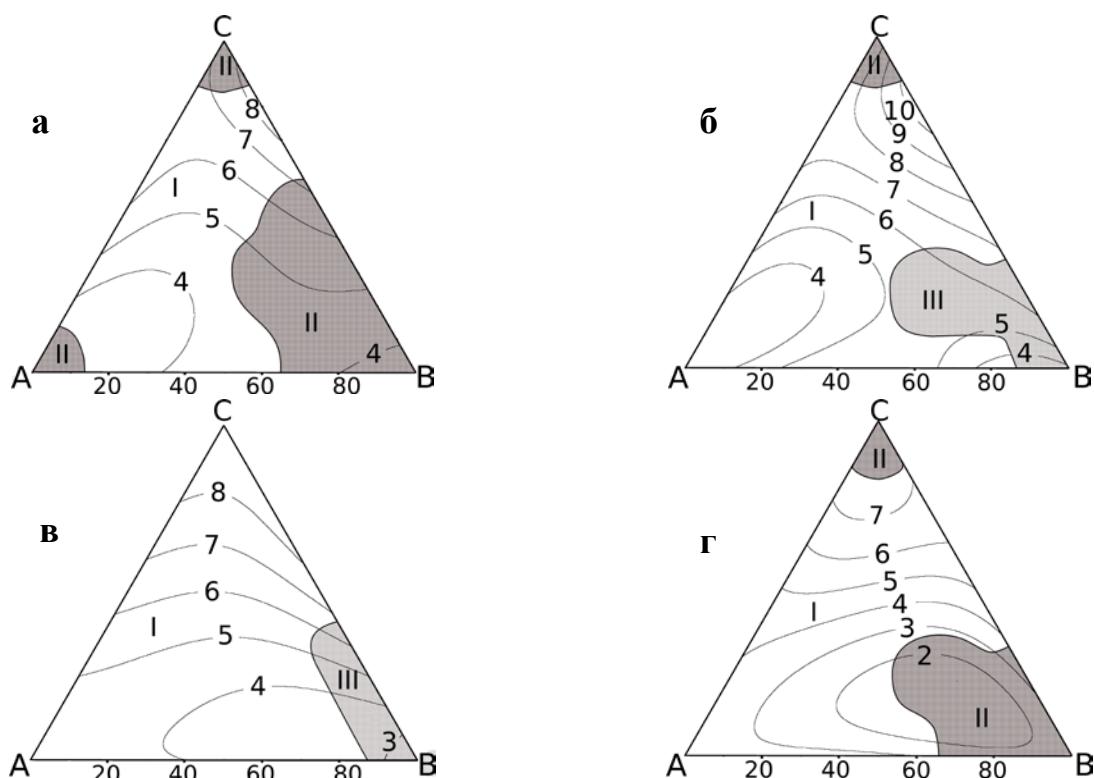


Рис. 3. Концентраційні залежності ($T = 294 \text{ K}$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) швидкості розчинення (мкм/хв) CdTe (а), $\text{Zn}_{0.04}\text{Cd}_{0.96}\text{Te}$ (б), $\text{Zn}_{0.1}\text{Cd}_{0.9}\text{Te}$ (в) та $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ (г) при співвідношенні $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 : \text{HBr} : \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ у вершинах А, В, С: А – 20:80:0; В – 20:20:60; С – 50:50:0 (область I – полірувальні, II – неполірувальні, III – селективні травники).

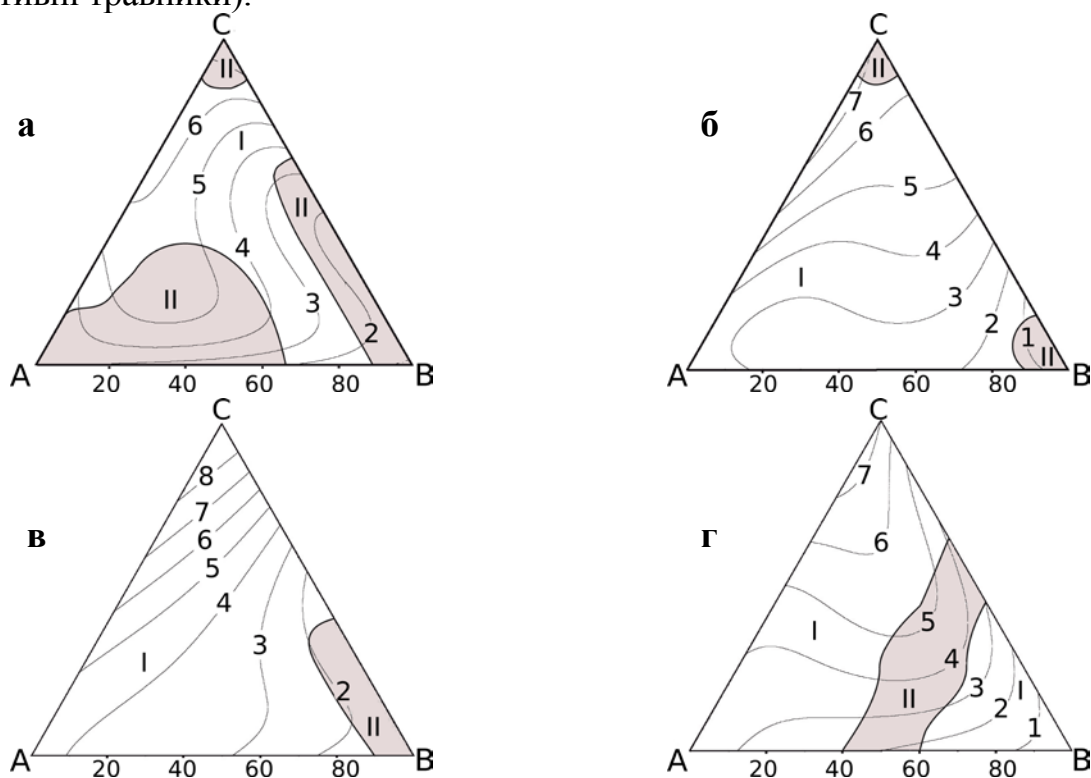


Рис. 4. Концентраційні залежності ($T = 294 \text{ K}$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) швидкості розчинення (мкм/хв) CdTe (а), $\text{Zn}_{0.04}\text{Cd}_{0.96}\text{Te}$ (б), $\text{Zn}_{0.1}\text{Cd}_{0.9}\text{Te}$ (в) та $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ (г) при об'ємному співвідношенні $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 : \text{HBr} : \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ у вершинах А, В, С: А – 20:80:0; В – 20:20:60; С – 50:50:0 (область I – полірувальні і II – неполірувальні травники).

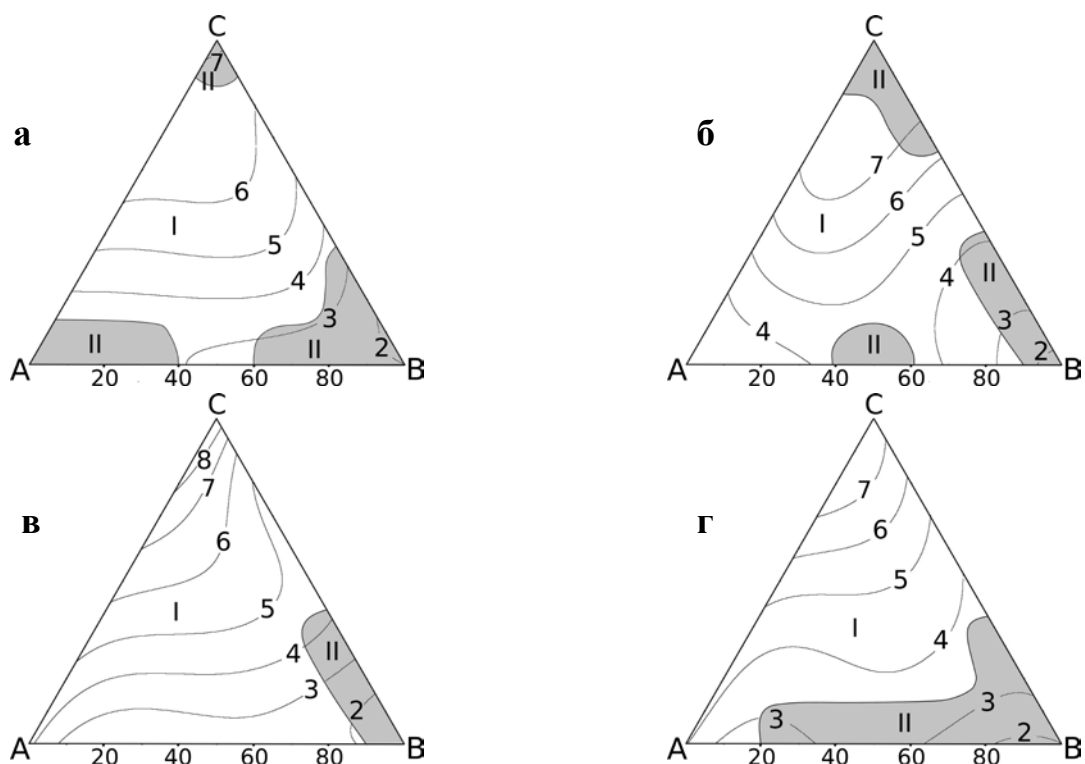


Рис. 5. Концентраційні залежності ($T = 294 \text{ K}$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) швидкості розчинення (мкм/хв) CdTe (а), $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$ (б), $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$ (в) та $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ (г) при об'ємному співвідношенні $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 : \text{HBr} : \text{CH}_3\text{COOH}$ у вершинах А, В, С: А – 20:80:0; В – 20:20:60; С – 50:50:0 (область І – полірувальні і ІІ – неpolирувальні травники).

Видно, що максимальні $V_{\text{розч}}$ (8-9 мкм/хв) всіх монокристалів спостерігаються у розчинах, збагачених на $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (кут С), де, очевидно, виділяється найбільша кількість активного компонента травника (Br_2). Розташування ізоліній швидкостей розчинення монокристалів на всіх трикутниках подібні – це підтверджує однотипний механізм їх взаємодії з компонентами травників, що, ймовірно, визначається розчиненням аніонної підґратки телуру.

Вперше встановлено вплив природи та вмісту органічної кислоти на швидкість розчинення монокристалів CdTe , $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$, $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, полірувальні властивості розчинів та якість обробленої поверхні. Виявлено, що введення органічного компонента до складу травників призводить до зменшення швидкості хімічного розчинення від 9 до 0,5 мкм/хв та спостерігається збільшення концентраційного інтервалу полірувальних травників і покращення їх властивостей при поступовій заміні органічних кислот в ряду (рис. 2-5):

цитратна → оксалатна → ацетатна → тартратна кислота.

Виявлено вплив вмісту цинку в складі твердих розчинів $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ на характер їх хімічного розчинення. Показано, що зі збільшенням вмісту Zn швидкість ХДП зростає, межі областей полірувальних розчинів розширюються, а стан полірованої поверхні покращується. Для переважної більшості травильних композицій систем $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{органічна кислота}$ концентраційний інтервал полірувальних розчинів найбільший для $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$. Встановлено залежності швидкості хімічного розчинення досліджуваних монокристалів від температури та

швидкості обертання диску в полірувальних розчинах. Показано, що збільшення швидкості перемішування травників сприяє зростанню швидкості ХДП, що доводить визначальний вплив гідродинамічних умов на процес розчинення. Розраховано величину уявної енергії активації процесу ($E_a=8,6-19,5$ кДж/моль) та показано, що розчинення всіх кристалів в полірувальних травниках вказаних систем лімітується дифузійними стадіями.

У п'ятому розділі представлено результати дослідження взаємодії поверхні кристалів CdTe , $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ та $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ з водними розчинами систем $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{етиленгліколь}$ (лактатна кислота). Побудовано діаграми “склад розчину – швидкість розчинення”, вивчено кінетичні закономірності процесу розчинення.

Встановлено, що збільшення вмісту лактатної кислоти в складі травників $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ до 60 об. % призводить до суттєвого зменшення швидкості ХДП CdTe , $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$, $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ (від 8,5 до 0,05 мкм/хв) та покращення якості полірованої поверхні (рис. 6). Також у цій системі існують області розчинів, після ХДП в яких на поверхні досліджуваних кристалів утворюється тонка пасивуюча плівка білого кольору. Для $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$ всі розчини досліджуваного інтервалу – полірувальні.

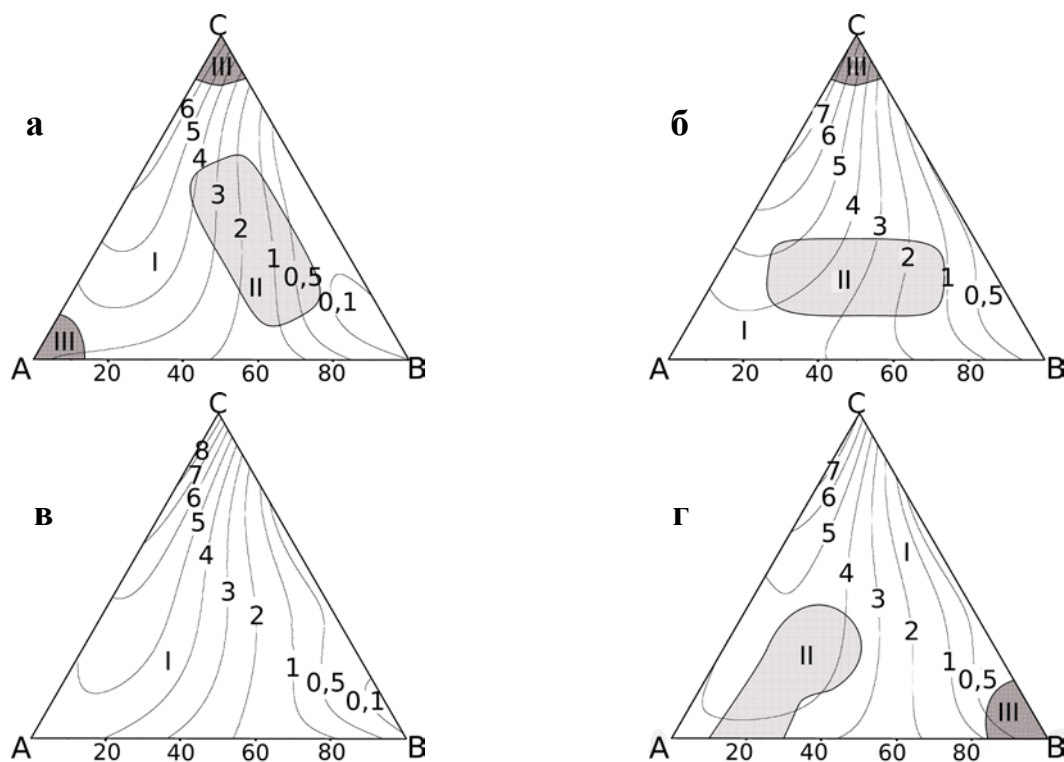


Рис. 6. Концентраційні залежності ($T = 293$ К, $\gamma = 82$ хв $^{-1}$) швидкості розчинення (мкм/хв) CdTe (а), $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$ (б), $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$ (в) та $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ (г) при об'ємному співвідношенні $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 : \text{HBr} : \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ у вершинах А, В, С: А – 20:80:0; В – 20:20:60; С – 50:50:0 (область I – полірувальні, II – полірувальні з одночасним утворенням пасивуючої плівки, III – неpolірувальні травники).

Виявлено, що збільшення в розчинах вмісту в'язкого етиленгліколю (ЕГ) сприяє зменшенню $V_{\text{ХДП}}$ від 9 до 0,4 мкм/хв (рис. 7) і погіршенню якості обробленої поверхні, що, ймовірно, обумовлено сповільненням надходження до

поверхні свіжих порцій активних компонентів травників і видалення продуктів травлення.

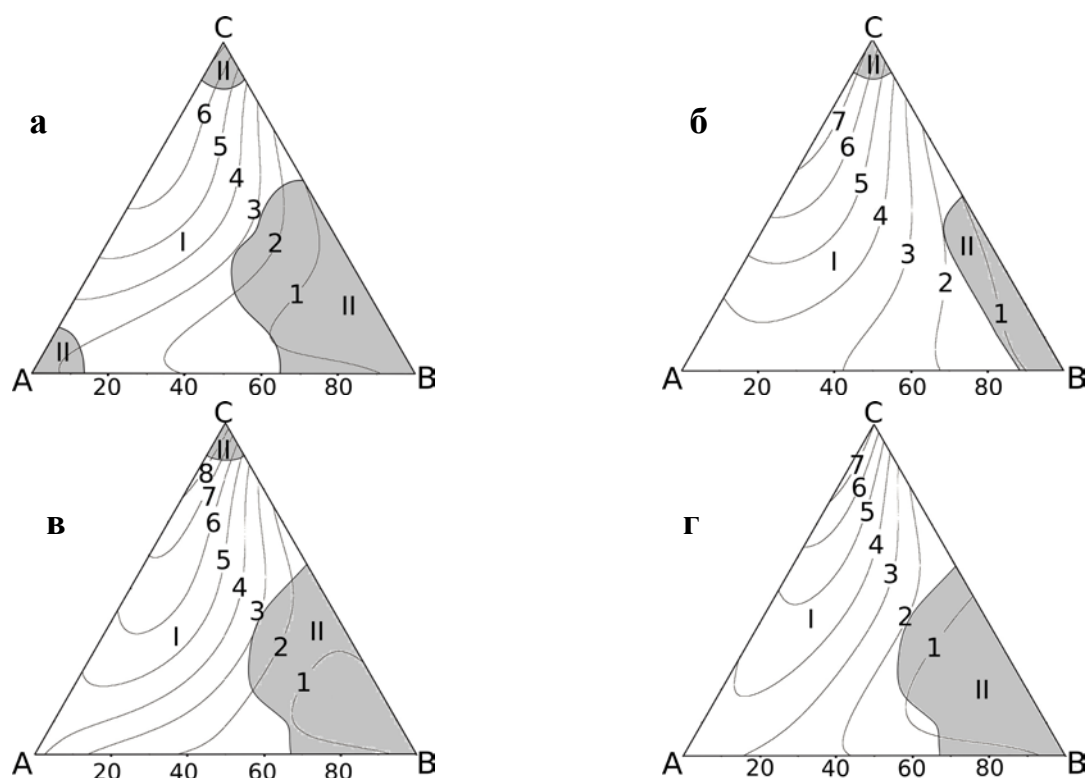


Рис. 7. Концентраційні залежності ($T=294\text{ K}$, $\gamma=82\text{ хв}^{-1}$) швидкості розчинення (мкм/хв) CdTe (а), $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$ (б), $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$ (в) та $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ (г) при об'ємному співвідношенні $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 : \text{HBr} : \text{ЕГ}$ у вершинах А, В, С: А – 20:80:0; В – 20:20:60; С – 50:50:0 (область I – полірувальні і II – не полірувальні травники).

Аналізуючи хід ізоліній швидкостей травлення всіх кристалів встановлено, що вони подібні між собою, що свідчить про однотипність механізму їх розчинення в цих розчинах, обумовленого, вірогідно, розчиненням підґратки телуру. Показано, що швидкість розчинення твердого розчину $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ зменшується зі зростанням вмісту Zn у його складі, а якість полірованої поверхні покращується. Кінетичні дослідження процесу ХДП монокристалів у полірувальних розчинах $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (ЕГ) свідчать, що розчинення в них лімітується стадіями дифузії або має місце змішаний механізм.

Виявлено залежність між складом травильних композицій $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{ЕГ}$, електродними потенціалами саморозчинення, $p\text{H}$ цих розчинів і станом полірованої поверхні монокристалів CdTe , $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ та $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$: аналіз електрохімічних процесів підтвердив, що розчинення їх поверхні в сильноокислому середовищі, ймовірно, відбувається з утворенням іонів Cd^{2+} , Zn^{2+} та Te^{4+} .

Показано, що введення до складу розчинів модифікатора в'язкості ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, ЕГ) призводить до формування повільних полірувальних травників з невеликими (1,7-8 мкм/хв) швидкостями розчинення. При цьому розміри областей полірувальних розчинів для травників системи $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ більші, ніж у системі $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{ЕГ}$.

Шостий розділ присвячено узагальненню, обговоренню та практичному використанню отриманих результатів. Встановлено загальні закономірності хімічної взаємодії монокристалів CdTe , $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$, $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$ і $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ з бромвиділяючими травниками $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr}$ – розчинник. Виявлено, що характер, механізм та швидкість розчинення напівпровідників обумовлюються не тільки природою та характером хімічного зв'язку, але й хімічною активністю монокристалів, властивостями оксидів та гідроксидів, що утворюються при окисненні цих матеріалів, зокрема, їх складових елементів. Встановлено залежність між основністю, константою іонізації карбонових кислот при їх максимальному вмісті у складі травильних композицій $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr}$ – розчинник та швидкістю розчинення в них кристалів, яка спадає у ряду:

оксалатна $\rightarrow$ ацетатна $\rightarrow$ тартратна $\rightarrow$ цитратна $\rightarrow$ ЕГ $\rightarrow$ лактатна кислота.

Із аналізу температурних залежностей швидкостей травлення CdTe і твердих розчинів $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$, $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ в бромвиділяючих травниках $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr}$ – розчинник встановлено існування компенсаційного ефекту – тобто взаємозв'язку між уявною енергією активації та передекспоненційним множником (рис. 8). Загальне апроксимоване рівняння такої залежності має вигляд:

$$\ln C_E = (2,09 \pm 0,27) + (0,22 \pm 0,01) E_a$$

Показано, що на компенсаційну залежність впливає характер розчинів, які використовуються для хімічного травлення, проте вона не залежить від природи напівпровідникового матеріалу.

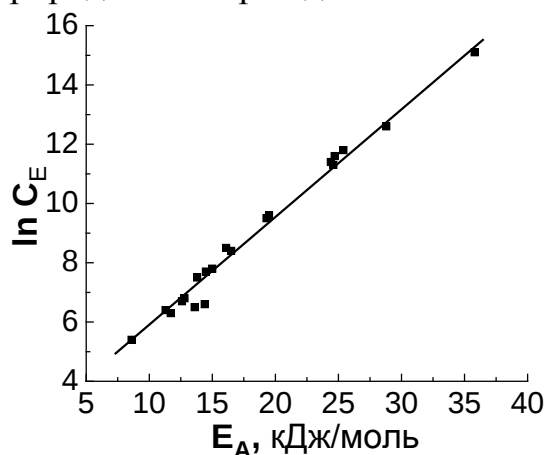


Рис. 8. Залежність величини логарифму передекспоненційного множника ($\ln C_E$) від значення уявної енергії активації (E_a) процесу взаємодії CdTe , $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ та $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ з бромвиділяючими травниками $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr}$ – розчинник.

Розроблено травильні композиції на основі водних розчинів $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr}$ – етиленгліколь та $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ для ХМП досліджуваних монокристалів. Виявлено, що одночасна дія хімічної та механічної складової при ХМП сприяє збільшенню швидкості їх розчинення у порівнянні з ХДП. Встановлено, що введенням до складу базових розчинів різної кількості модифікатора в'язкості можна регулювати швидкість ХМП та отримувати травники з широким спектром швидкостей полірування. Показано (рис 9), що для всіх вказаних напівпровідників $V_{\text{ХМП}}$ зменшується від 32 до 0,8 мкм/хв, а якість полірованої поверхні покращується при розведенні базового розчину [склад БР (об.%): 35 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – 50 HBr – 15 ЕГ] в'язким компонентом в ряду:

тартратна кислота $\rightarrow$ етиленгліколь $\rightarrow$ гліцерин.

Методами металографічного і профілометричного аналізів та атомно-силової мікроскопії доведено, що поверхня досліджуваних монокристалів після

травлення в розроблених полірувальних травниках гладка та однорідна. За допомогою АСМ поверхні CdTe та $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ після ХДП та ХМП встановлено (табл. 1), що якість полірованої поверхні після ХМП вища, ніж після ХДП. Параметри її шорсткості відповідають вимогам, що пред'являються до надгладких полірованих поверхонь напівпровідникових матеріалів у виробництві ($R_a < 10$ нм).

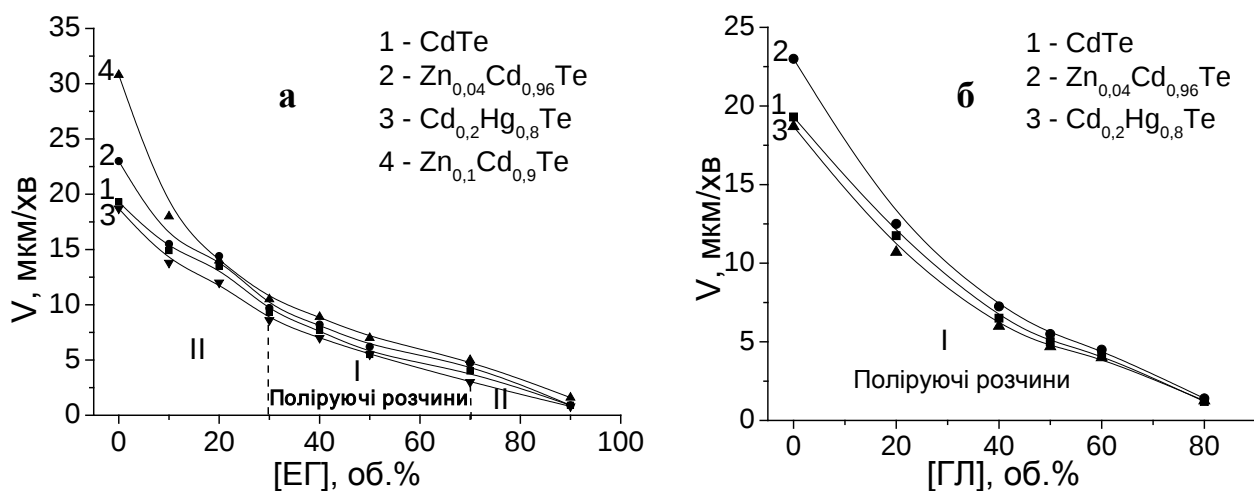


Рис. 9. Залежність швидкості ХМП кристалів від розведення базового розчину етиленгліколем (а), гліцерином (б) (область I – полірувальні, II – неполірувальні розчини)

Таблиця 1

Параметри шорсткості поверхонь CdTe та $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ після ХДП та ХМП в травильних композиціях $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – HBr – розчинник

Зразок	Склад травника, об. %	Тип обробки	Параметри шорсткості	
			R_a , нм	r_{ms} , нм
CdTe	35 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + 50 HBr + 15 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	ХДП	1,1	2
$\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$	35 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + 50 HBr + 15 ЕГ	ХДП	2,5	4,3
CdTe	50% БР : 50% Гліцерин	ХМП	0,5	0,59
$\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$	50% БР : 50% Етиленгліколь	ХМП	1,9	2,3

БР (об.%) : 35 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – 50 HBr – 15 ЕГ

За допомогою растрової електронної мікроскопії досліджено елементний склад поверхні CdTe після розчинення в полірувальному розчині. Наявність незначної кількості атомів О спостерігається тільки на поверхні CdTe після обробки методом ХМП та при подальшій його витримці на повітрі впродовж 9 місяців (табл. 1). Відсутність на поверхні досліджуваних зразків таких елементів як Br, S та K підтверджують ефективність розробленої методики відмивки. Ще однією перевагою розроблених травників і підтвердженням

якості промивки зразків є відсутність домішок хрому на полірованій поверхні монокристалів.

Згідно отриманих нами даних, співвідношення $[Cd]/[Te]$ на полірованій поверхні є стехіометричним, що свідчить про рівномірне розчинення обох елементів травильними композиціями на основі водних розчинів $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – розчинник.

За даними діаграм “*склад розчину – швидкість розчинення*”, результатів металографічного і профілометричного аналізів, АСМ та растрової електронної мікроскопії оптимізовано склади травників для ХДП і ХМП за швидкістю розчинення, складом та шорсткістю полірованої поверхні, а згідно досліджень кінетичних закономірностей оптимізовано режими процесу ХДП. Розроблено також методики і режими попередньої обробки, міжопераційної промивки, фінішного ХДП, ХМП новими травниками $K_2Cr_2O_7 - HNaI$ – розчинник, операції ефективною відмивки полірованої поверхні та тривалого зберігання полірованих пластин, а також створено технологічну схему обробки монокристалів $CdTe$, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ для формування високоякісної полірованої поверхні.

Таблиця 2

Елементний склад поверхні монокристалів $CdTe$ після хімічної обробки
(метод растрової електронної мікроскопії)

Склад травника (об. %)	Тип обробки	Концентрації елементів (ат. %)			
		Cd	Te	C	O
50%БР:50%ЕГ	ХМП, зберігання в ізопропанолі 2 дні	36,71	36,87	26,42	–
50%БР:50%Гл	ХМП, 9 місяців на повітрі	45,42	43,78	8,12	2,68
50%БР:50%Гл	ХМП	50,95	49,05	–	–

БР (об.%) : 35 $K_2Cr_2O_7$ – 50 HBr – 15 $ЕГ$

ВИСНОВКИ

1. Вперше у відтворюваних гідродинамічних умовах з використанням методики диску, що обертається, встановлено закономірності фізико-хімічної взаємодії монокристалів $CdTe$, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ з травильними композиціями систем: $K_2Cr_2O_7 - HCl$, $K_2Cr_2O_7 - HBr$, $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – цитратна, $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – оксалатна, $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – тартратна, $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – ацетатна, $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – лактатна кислоти, $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – етиленгліколь побудовано 24 діаграми “*склад розчину – швидкість розчинення*” з виділенням концентраційних областей полірувальних, селективних та неполірувальних складів розчинів.

2. Встановлено вплив природи галогенідної кислоти (HBr, HCl) на характер і швидкість хімічного розчинення цих матеріалів у водних розчинах $K_2Cr_2O_7 - HNaI$, розміщення і розмір концентраційних областей полірувальних розчинів.

3. Вперше встановлено вплив природи органічних кислот у складі бромвиділяючих розчинів систем $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – розчинник на швидкості хімічного розчинення кристалів, розміри та розташування областей полірувальних розчинів. Визначено, що збільшення концентраційного інтервалу полірувальних травників і покращення їх властивостей відбувається при поступовій заміні органічних кислот в ряду: **цитратна** → **оксалатна** → **ацетатна** → **тарtratна**.

4. Встановлено, що із підвищенням вмісту цинку в складі твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ розширюються концентраційні межі полірувальних травників $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – розчинник, зростає швидкість травлення та покращується стан полірованої поверхні в ряду: **CdTe** → **$Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$** → **$Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$** .

5. Виявлено, що збільшення швидкості перемішування травників сприяє зростанню швидкості ХДП, що доводить визначальний вплив гідродинамічних умов на процес розчинення досліджуваних напівпровідників. Із графічних залежностей швидкості ХДП від швидкості обертання диску та температури розраховано величину уявної енергії активації та встановлено, що процес їх розчинення у полірувальних травниках лімітується дифузійними стадіями.

6. Підтверджено існування компенсаційного ефекту в кінетиці хімічного травлення CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$, $Cd_xHg_{1-x}Te$ водними розчинами систем $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – розчинник і виявлено, що на характер компенсаційної залежності впливає природа цих розчинів, а не природа напівпровідникового матеріалу.

7. Розроблено серію травників на основі розчинів $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – етиленгліколь ($C_4H_6O_6$) для хіміко-механічного полірування поверхні і встановлено, що введенням до складу базових полірувальних розчинів різної кількості модифікатора в'язкості ($C_4H_6O_6$, ЕГ, гліцерину) можна регулювати швидкість ХМП цих матеріалів та отримувати травники з широким спектром швидкостей полірування (0,8-32 мкм/хв).

8. Методами мікроструктурного аналізу, атомно-силової та растрової електронної мікроскопії досліджено стан поверхні CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$, $Cd_xHg_{1-x}Te$ і встановлено, що ХДП і ХМП розробленими полірувальними травниками сприяє формуванню надгладкої ($R_a \leq 10$ нм) поверхні CdTe з близьким до стехіометричного співвідношенням $[Cd]/[Te]$, на якій відсутні домішки хрому.

9. Розроблено методики і режими попередньої обробки, міжопераційної промивки, фінішного ХДП, ХМП новими травниками $K_2Cr_2O_7 - HNaI$ – розчинник та створено технологічну схему обробки вказаних монокристалів для формування високоякісної полірованої поверхні. Оптимізовані склади травників можна рекомендувати для контрольованого зняття тонких шарів, фінішного полірування поверхні монокристалів і тонких плівок.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті

1. Чайка М.В. 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 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} (\text{HCl})$ / **М.В. Чайка**, Р.О. Денисюк, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик // Вопросы химии и химической технологии. – 2018. – № 1. – С. 51-56. *(персональний внесок дисертанта: визначено концентраційний інтервал полірувальних і неpolірувальних розчинів системи $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} (\text{HCl})$).*

2. Чайка М.В. Особливості хімічного розчинення монокристалів CdTe , $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ та $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ у водних розчинах $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ / **М.В. Чайка**, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик, Г.П. Маланич, А.А. Корчовий // Вопросы химии и химической технологии. – 2018. – № 6. – С. 99-106. *(персональний внесок дисертанта: побудовано діаграми “склад розчину – швидкість травлення” для монокристалів CdTe , $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ та $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$).*

3. Чайка М.В. Хімічне травлення монокристалів CdTe , $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ та $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ водними розчинами $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} -$ ацетатна кислота / **М.В. Чайка**, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик, Г.П. Маланич, Р.О. Денисюк // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2018. – Вип. 805: Хімія. – С. 46-52. *(персональний внесок дисертанта: досліджено залежність $V_{\text{пол}}$ від концентрації і температури, та встановлено лімітуючі стадії процесу розчинення).*

4. Chayka M.V. Optimization of bromine-emerging etching compositions $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} -$ ethylene glycol for forming a polished surface of CdTe , $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ and $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ / **M.V. Chayka**, Z.F. Tomashyk, V.M. Tomashyk, G.P. Malanych, A.A. Korchovyi // Functional Materials. – 2019. – Vol. 26, No. 1. – P. 189-196. *(персональний внесок дисертанта: проведено ХДП поверхні CdTe і твердих розчинів та досліджено стан полірованої поверхні).*

5. Chayka M.V. Chemical-mechanical polishing of CdTe , $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ and $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ single crystal surfaces by $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} -$ solvent etchants / **M.V. Chayka**, Z.F. Tomashyk, V.M. Tomashyk, G.P. Malanych, A.A. Korchovyi // Functional Materials. – 2019. – Vol. 26, No. 2. – P. 412-418. *(персональний внесок дисертанта: встановлено вплив розведення травильних композицій $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{EG} (\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)$ на розмір областей полірувальних розчинів та стан полірованої поверхні).*

Тези доповідей

6. Чайка М. Хімічне розчинення монокристалів CdTe , $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ та $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ в травильних сумішах системи $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} (\text{HCl})$ / **М. Чайка**, Р. Денисюк, З.Томашик, В. Томашик // XVI наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2017”, 28-31 травня 2017 р. : зб. наук. праць. – Львів, 2017. – Н13.

7. Chayka M.V. Removing of thin layers from the CdTe and $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ surfaces by the $\text{HBr} - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 -$ ethylene glycol etching compositions / **M.V. Chayka**, Z.F. Tomashyk, V.M. Tomashyk, R.O. Denysyuk // XVI Intern. Conf. “Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (dedicated to memory of Professor

Dmytro Freik)", May 15-20, 2017 :Materials / Ed. by Prof. Prokopiv V.V. – Ivano-Frankivsk, 2017. – P. 182.

8. Чайка М.В. Вплив природи органічного компонента на хімічне розчинення монокристалів CdTe та $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ у водних розчинах $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – HBr – розчинник / **М.В. Чайка**, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик, Д.Ю. Панасюк // Всеукр. наук. конф. "Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи", 17-18 травня 2017 р. : Зб. матер. конф. – Житомир, 2017. – С. 125-128.

9. Чайка М.В. Формування полірованої поверхні монокристалів $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ травниками на основі розчинів $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – HBr (HCl) / **М.В. Чайка** // Конф. молодих вчених з фізики напівпровідників з міжнародною участю "Лашкарівські читання", 5-7 квітня 2017 р. : Збір. матер. конф. – Київ, 2017. – С. 26-27.

10. Чайка М.В. Розробка і оптимізація методики хіміко-механічного полірування поверхні $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ травниками $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – HBr – етиленгліколь / **М.В. Чайка**, Г.П. Маланич, А.А. Корчовий // Конф. молодих вчених з фізики напівпровідників з міжнародною участю "Лашкарівські читання", 4-6 квітня 2018 р. : Збір. матер. конф. – Київ, 2018. – С. 28-29.

11. Чайка М.В. Особливості формування бромвиділяючих травильних композицій для хімічної обробки поверхні CdTe / **М.В. Чайка**, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик // II Всеукр. наук. конф. "Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи", 16 травня 2018 р. : Збір. матер. конф. – Житомир, 2018. – С. 194-197.

12. Чайка М.В. Розробка і оптимізація травників $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – HBr – етиленгліколь для хіміко-механічного полірування поверхні монокристалів CdTe та $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ / **М.В. Чайка**, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик, Г.П. Маланич, А.А. Корчовий // 8^{ма} Міжн. наук.-техніч. конф. "Сенсорна електроніка і мікросистемні технології", 28 травня – 1 червня 2018 р. : Зб. матер. конф. – Одеса, 2018. – С. 172.

13. Чайка М.В. Хімічне розчинення монокристалів CdTe та $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ у водних розчинах $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – HBr – тартратна кислота / **М.В. Чайка**, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик // XX Укр. конф. з неорган. хімії, 17-20 вересня 2018 р. : Зб. матер. конф. – Дніпро, 2018. – С. 91.

14. Чайка М.В. Електрохімічні процеси при розчиненні CdTe та $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ у водних розчинах $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – HBr – етиленгліколь / **М.В. Чайка**, З.Ф. Томашик, Р.О. Денисюк, Д.Ю. Панасюк, В.М. Томашик // III Всеукр. наук. конф. "Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи", 17 квітня 2019 р. : Зб. матер. конф. – Житомир, 2019. – С. 245-247.

15. Chayka M.V. Development of method of layers removing from the CdTe and $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ surfaces by the $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – HBr – lactic acid etchants / **M.V. Chayka**, Z.F. Tomashyk, V.M. Tomashyk, R.O. Denysyuk, G.P. Malanych // XVII Intern. Freik Conf. "Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems", May 20-25, 2019 : Abstract book / Ed. by Prof. V.V. Prokopiv. – Ivano-Frankivsk, 2019. – P. 142.

16. Чайка М. Особливості хімічного розчинення CdTe та $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ у водних розчинах $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – HBr – $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ / **М. Чайка**, З. Томашик, Р. Денисюк, Д. Панасюк, В. Томашик, Г. Маланич // XVII наук. конф. "Львівські хімічні читання – 2019", 2-5 червня 2019 р. : зб. наук. праць. – Львів, 2019. – 318.

АНОТАЦІЯ

Чайка М.В. Фізико-хімічна взаємодія монокристалів CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_xHg_{1-x}Te$ з травильними композиціями $K_2Cr_2O_7$ – мінеральна кислота – розчинник. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, 2019.

Встановлено закономірності фізико-хімічної взаємодії монокристалів CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_xHg_{1-x}Te$ з водними розчинами систем $K_2Cr_2O_7$ – мінеральна кислота – розчинник. Визначено вплив органічного компонента та природи напівпровідників на швидкість і характер розчинення, стан обробленої поверхні цих монокристалів. Виявлено, що їх взаємодія з полірувальними розчинами лімітується стадією дифузії. Із аналізу залежностей швидкості полірування від температури підтверджено існування компенсаційного ефекту в кінетиці хімічного розчинення CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_xHg_{1-x}Te$ у бромвиділяючих розчинах $K_2Cr_2O_7$ – HBr – розчинник. Досліджено процес хіміко-механічного полірування поверхні напівпровідників травильними композиціями $K_2Cr_2O_7$ – HBr – ЕГ ($C_4H_6O_6$) і встановлено вплив природи модифікаторів в'язкості на швидкість розчинення та стан поверхні.

Створено серію нових повільних полірувальних травників з контрольованою швидкістю розчинення досліджуваних матеріалів (0,1-10,3 мкм/хв), що дозволяє використовувати їх для потоншення пластин до заданих розмірів, зняття тонких шарів матеріалу та фінішної обробки поверхні монокристалів і плівок.

Ключові слова: хімічне розчинення, бромвиділяючі розчини, поверхня, тверді розчини, травлення, полірування, травильні композиції.

АННОТАЦИЯ

Чайка Н.В. Физико-химическое взаимодействие монокристаллов CdTe и твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}Te$ и $Cd_xHg_{1-x}Te$ с травильными композициями $K_2Cr_2O_7$ – минеральная кислота – растворитель. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. – Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины, Киев, 2019.

Определены закономерности физико-химического взаимодействия монокристаллов CdTe и твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}Te$ и $Cd_xHg_{1-x}Te$ с водными растворами систем $K_2Cr_2O_7$ – минеральная кислота – растворитель. Установлено влияние органического компонента и природы полупроводников на скорость и характер растворения, состояние обработанной поверхности этих монокристаллов. Выведено, что их взаимодействие с полирующими растворами лимитируется стадией диффузии. Из анализа зависимостей скорости полирования от температуры подтверждено существование компенсационного эффекта в кинетике химического растворения CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ и $Cd_xHg_{1-x}Te$ в бромвыделяющих растворах $K_2Cr_2O_7$ – HBr – растворитель. Исследован процесс химико-механического полирования поверхности полупроводников травильными

композициями $K_2Cr_2O_7 - HBr - ЭГ$ ($C_4H_6O_6$) и установлено влияние природы модификаторов вязкости на скорость растворения и состояние поверхности.

Создана серия новых медленных полирующих травителей с контролируемой скоростью растворения исследуемых материалов (0,1-10,3 мкм/мин), что позволяет использовать их для утонения пластин с заданными размерами, снятия тонких слоев материала и финишной обработки поверхности монокристаллов и пленок.

Ключевые слова: химическое растворение, бромвыделяющие растворы, поверхность, твердые растворы, травление, полирование, травильные композиции.

SUMMARY

Chayka M.V. Physico-chemical interaction of CdTe single crystals and $Zn_xCd_{1-x}Te$ and $Cd_xHg_{1-x}Te$ solid solutions with $K_2Cr_2O_7$ – mineral acid – solvent etching compositions. – Manuscript.

Thesis for a Candidate Degree in Chemical Sciences, specialty 02.00.04 - physical chemistry. – I.M. Frantsevykh Institute of Materials Science of NAS of Ukraine, Kyiv, 2019.

The regularities of the physical-chemical interaction of the CdTe single crystals and $Zn_xCd_{1-x}Te$ and $Cd_xHg_{1-x}Te$ solid solutions with aqueous solutions of the $K_2Cr_2O_7$ – mineral acid – solvent systems have been established. For the first time, under the reproducible hydrodynamic conditions, the kinetic regularities of the dissolution process of a semiconductor single crystal surfaces in a liquid active medium have been determined using a rotating disc method. According to the results of experiments, using the method of mathematical simulation, 24 diagrams “solution composition – dissolution rate” of these materials in aqueous solutions of 6 systems ($K_2Cr_2O_7 - HBr$ – citric acid, $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – oxalic acid, $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – tartaric acid, $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – acetic acid, $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – lactic acid, $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – ethylene glycol) were constructed, and concentration limits of solutions were found that exhibit polishing, selective or non-polishing effect on the surface of the semiconductors under study.

The influence of the organic components and the semiconductors on the rate and nature of the dissolution, as well as the condition of the treated surface CdTe, $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ and $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ were established. It is shown that during the polishing of $Zn_xCd_{1-x}Te$ solid solutions using the developed etching compositions, the dissolution rate increases with increasing of Zn content, the boundaries of the areas of the polishing solutions widen, and the state of the polished surface improves. It has been found that with increasing mixing rate and etching temperature, the dissolution rate of single crystals increases. The value of the apparent activation energy of the dissolution process of these materials was calculated ($E_a = 8.6-35.8$ kJ/mol). According to the kinetic studies, the interaction of the semiconductor single crystals with polishing solutions is found to be limited by the diffusion stage. Constructing the dependence of the polishing rate on temperature helped to establish the existence of a compensating effect in the kinetics of chemical dissolution of CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ and $Cd_xHg_{1-x}Te$ in the bromine-emerging solutions of the $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – solvent systems. It has been found that it is influenced by the nature

of the solutions used for chemical-dynamic polishing rather than semiconductor material.

The process of chemical-mechanical polishing of the surface of single crystals by etching compositions based on $K_2Cr_2O_7$ was investigated. The effect of the modifier viscosity on the dissolution rate and the condition of the polished surface was determined. It was found that by introducing to the basic solutions of different amounts of tartaric acid, ethylene glycol or glycerol, the polishing rate of semiconductors can be adjusted and the etching solutions can be obtained with a wide range of dissolution rates (0.8-32 $\mu\text{m}/\text{min}$).

The morphology and surface composition of the semiconductors studied after dissolution have been investigated by the methods of atomic force microscopy and scanning electron microscopy. It is established that the chemical-dynamic and chemical-mechanical polishing using the developed etching compositions contributes to the formation of a super-smooth ($R_a \leq 10 \text{ nm}$), stoichiometric surface of single crystals.

A series of new slow etching compositions with a controlled dissolution rate (0.1-10.3 $\mu\text{m}/\text{min}$) have been developed, that allows them to be used to reduce the thickness of the plates to the specified sizes, to remove thin layers of material and to finish treatment of the single crystals surfaces.

Keywords: chemical dissolution, bromine emerging solutions, surface, solid solutions, etching, polishing, etching compositions.

Підписано до друку 28.10.19. Формат 60х90/16. Папір офсетний.

Гарнітура Times New Roman. Друк різнографічний.

Ум. друк. арк. 0.9. Обл. вид. арк. 0.9. Наклад 100. Зам. 55.

Видавництво Житомирського державного університету імені Івана Франка

м. Житомир, вул. Велика Бердичівська, 40

Свідоцтво про державну реєстрацію:

серія ЖТ №10 від 07.12.04 р.

електронна пошта (E-mail): zu@zu.edu.ua