

УДК 621.794.4: 546.48/24

В.Г. Іваніцька¹, З.Ф. Томашик², В.М. Томашик²

Взаємодія поверхні CdTe змінної кристалографічної орієнтації з розчинами на основі I₂ та H₂O₂–HI

¹Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського, 2, м. Чернівці, 58012, Україна

²Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
проспект Науки, 41, м. Київ, 03028, Україна

На основі експериментальних досліджень процесів хемічної взаємодії поверхні монокристалів CdTe різних кристалографічних напрямків з йодвмісними (I₂–CH₃OH, I₂–DMFA), та йодвиділяючими розчинами (H₂O₂–HI–розчинник) розроблено склади травильних композицій та методики обробки поверхні CdTe. З використанням математичного планування експерименту побудовано поверхні однакової швидкості травлення вказаних напівпровідників у досліджуваних системах розчинів. Органічним компонентом травильних композицій використано: метанол, етиленгліколь, цитратну, лактатну, тартратну кислоти, а також суміші етиленгліколю та цитратної кислоти. Встановлено вплив органічного розчинника на процес хемічного травлення і поліруючі властивості травників, до складу яких вони входять. Досліджено кінетичні обмеження процесу розчинення, визначено межі існування ділянок поліруючих, неполіруючих та селективних розчинів у кожній з досліджуваних систем. Вперше показано вплив кристалографічної орієнтації поверхні монокристалічного CdTe на швидкість і характер взаємодії із розчинами розроблених травильних композицій. Визначено залежність розмірів ділянок поліруючих розчинів у потрійних йодвиділяючих системах від орієнтації монокристалічної поверхні зразків. Встановлено існування компенсаційної залежності в кінетиці хемічного травлення CdTe водними розчинами досліджуваних систем. На основі аналізу результатів кінетичних вимірювань, металографічного та профілографічного дослідження, а також X-променевої фотоелектронної спектроскопії (ХФЕС) проведено оптимізацію складів травників та технологічних режимів процесу хемічної модифікації поверхні CdTe.

Ключові слова: кристалографічна орієнтація, травлення, поверхня, кадмій телурид, хемічне полірування, травильна композиція.

V.G. Ivanits'ka¹, Z.F. Tomashyk², V.M. Tomashyk²

Interaction of the different orientated CdTe single crystal surfaces with the solutions based on I₂ and H₂O₂–HI

¹Juriy Fedkovych Chernivtsi National University,
2, Kotsyubynsky Str., Chernivtsi, 58012, Ukraine

²V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine,
41, pr. Nauky, Kyiv, 03028, Ukraine

The etching compositions based on iodine containing and iodine emerging solutions and modes of polishing of CdTe (111)A, CdTe (111)B, CdTe (110) and CdTe (100) surfaces were developed by experimental investigations of interaction of the mentioned above surfaces with the I₂–CH₃OH, I₂–DMFA and H₂O₂–HI–organic solvent solutions. The surfaces of equal etching rates of these semiconductor samples in all investigated etching compositions were obtained using the mathematical planning of experiment, when methanol, ethylene glycol, citric, lactic and tartaric acids were used as organic solvent. The influence of organic acid on the etching rate and the dissolution mechanism was established. The kinetic regularities of dissolution process were investigated and the regions of polishing, unpolishing and selective solutions in each studied system were determined. The influence of the surface crystallographic orientation on the rate and mechanism of interaction processes was specified. The compensation dependence in the kinetics of the CdTe chemical etching in the solutions of I₂–CH₃OH, I₂–DMFA and H₂O₂–HI–organic solvent systems was

determined. The structure and quality of surface were investigated by metallographic analysis, profilometry and XPS measurements. The compositions of polishing etchants in the investigated systems were optimized and conditions for the CdTe surfaces polishing treatment were developed.

Key words: crystallographic orientation, etching, surface, cadmium telluride, chemical polishing, etching composition.

Стаття постуила до редакції 28.03.2008; прийнята до друку 28.09.2009.

Вступ

Завдяки унікальному спектру своїх фізико-хімічних характеристик CdTe застосовується як матеріал для виготовлення сонячних елементів, детекторів йонізуючого випромінювання, елементів інфрачервоної та нелінійної оптики, підкладок для епітаксійного нарощування шарів $Cd_xHg_{1-x}Te$ тощо. Робота таких приладів залежить не лише від фізико-хімічних характеристик об'єму монокристалу, але і від хімічного складу, структурної досконалості та геометрії його поверхні, що, у свою чергу, ставить надзвичайно високі вимоги до її якості.

Рідкофазне травлення, зокрема методи хеміко-механічного (ХМП) та хеміко-динамічного (ХДП) полірування кристалів є одними із найбільш розповсюджених методів відповідної підготовки поверхні напівпровідників. Розчинення кристалу базується на різниці хімічної активності його структурних складових по відношенню до хімічних реагентів у складі травника. Визначальними факторами цього процесу є термодинамічні константи матеріалу, природа розчинника, його температура, спосіб подачі травника на поверхню, природа і тип зв'язків між структурними частинами кристалу та кристалографічна орієнтація його поверхні.

Анізотропія напівпровідникового монокристалу зумовлює різницю у швидкостях адсорбції компонентів травника на його поверхні, а також різницю у швидкостях вивільнення заряду, що в значній мірі може впливати на характер та швидкість процесів розчинення. Залежність швидкості травлення від орієнтації не є загальним правилом, але для площин з малими індексами швидкість процесу розчинення корелює з густиною «розірваних» зв'язків на поверхні кристалу. Явище анізотропії в процесі травлення більше вивчено для елементарних напівпровідників і сполук типу $A^{III}B^V$, а для сполук типу $A^{II}B^{VI}$ проведено значно менше таких досліджень, що спонукає вести пошук у даному напрямку, оскільки в багатьох випадках для виготовлення приладів використовуються орієнтовані в тому чи іншому кристалографічному напрямку платівки напівпровідників.

Проведено літературний огляд, що стосується проблем хімічної обробки поверхні телуридів цинку, кадмію та меркурію травниками на основі

сполук йоду, а також впливу орієнтації поверхні монокристалів на швидкість процесів розчинення, формування полірованої поверхні та вияв селективної дії травників. За цими даними значна увага приділена підбору та систематизації даних про склади травильних композицій та технологічні режими обробок. Встановлено, що питання орієнтаційних залежностей взаємодії монокристалів напівпровідників $A^{II}B^{VI}$ з галогеновмісними і галогенвиділяючими травниками вивчені недостатньо, а результатів таких досліджень для CdTe не виявлено.

До даної роботи дослідження процесів хімічного травлення поверхні CdTe різної кристалографічної орієнтації носили переважно емпіричний характер. Дослідників не привертала увага про зв'язок кінетичних закономірностей розчинення з механізмом полірування і вибором поліруючих травників, не досліджувались вплив орієнтації поверхні та гідродинамічні умови проведення процесу розчинення. Попередні експерименти показали перспективність використання для різних етапів хімічних обробок CdTe розчинів, в котрих йод утворюється внаслідок хімічної взаємодії між вихідними компонентами травника (йодвиділяючі суміші на основі H_2O_2-HI). Тому, необхідно було більш детально вивчити процеси хімічної взаємодії монокристалів CdTe з поверхнею, орієнтованою у напрямках $[111]A$, $[111]B$, $[110]$, $[100]$, з розчинами на основі елементарного йоду та йодвиділяючими травильними композиціями.

Метою роботи було вивчення процесів хімічної взаємодії монокристалічної поверхні CdTe, орієнтованої у напрямках $[111]A$, $[111]B$, $[110]$, $[100]$, із йодвмісними (I_2 -розчинник) та йодвиділяючими розчинами H_2O_2-HI -розчинник, дослідження впливу кристалографічної орієнтації поверхні на швидкість і механізм її розчинення, вивчення її морфології та стехіометричного складу після травлення у вказаних травниках, підбір і оптимізація травильних композицій та вибір технологічних режимів для її модифікації з метою формування високоякісної структурно-досконалої бездефектної поверхні, виявити вплив кристалографічної орієнтації поверхні на основні закономірності хімічного травлення напівпровідників типу $A^{II}B^{VI}$ та дослідити взаємодію поверхні CdTe різної кристалографічної орієнтації з розчинами на основі елементарного I_2 та системи H_2O_2-HI .

I. Експериментальна частина

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

1. Дослідити концентраційні і температурні залежності швидкості розчинення, а також її залежності від швидкості перемішування розчину, вивчити особливості хемічної взаємодії монокристалів **CdTe**, орієнтованих у напрямках **[111]A**, **[111]B**, **[110]**, **[100]**, із йодвмісними (**I₂**-розчинник) та йодвиділяючими розчинами **H₂O₂**-**HI**-розчинник з використанням методу диску, що обертається.

2. Встановити вплив гідродинамічних умов на характер взаємодії травника з різноорієнтованими поверхнями **CdTe** та на якість полірування з використанням установки для ХДП, яка забезпечує гідродинамічні умови диску, що обертається.

3. Побудувати проекції поверхонь однакових швидкостей розчинення для **CdTe (111)A**, **CdTe (111)B**, **CdTe (110)**, **CdTe (100)** із застосуванням математичного планування експерименту (метод симплексних ґраток Шеффе-Гіббса), встановити концентраційні межі поліруючих, неполіруючих і селективних розчинів у досліджуваних системах та виявити вплив на них кристалографічної орієнтації поверхні і природи розчинника.

4. Дослідити стан поверхні монокристалів **CdTe** різної орієнтації після обробки йодвмісними та йодвиділяючими травниками методами металографічного і профілографічного аналізів та стехіометричний склад поверхневих шарів методом Х-променевої фотоелектронної спектроскопії (ХФЕС).

5. Оптимізувати склади травильних композицій для ХДП і хемічного травлення поверхні **CdTe** та розробити методики і режими її хемічної обробки.

Для вивчення кінетичних закономірностей розчинення поверхні напівпровідника, дослідження механізму її взаємодії з травильними розчинами, розмежування характеру фізико-хемічних процесів і визначення стадій, що обмежують швидкість розчинення, використовували методику диску, що обертається, і пристрій для практичної її реалізації (установка ХДП). Для цього проводили експериментальне визначення залежності швидкостей травлення від складу травників, на основі якого, за допомогою методу математичного планування експерименту на симплексах, були побудовані ізолінії швидкостей розчинення. Для перевірки адекватності моделі (рівняння регресії четвертої степені) при побудові діаграм стану «склад розчину – швидкість травлення» використовували *t*-критерій Стьюдента, для чого вимірювали швидкості розчинення в деяких контрольних точках та оцінювали дисперсію дослідів.

Механізм взаємодії визначали шляхом експериментального дослідження впливу швидкості обертання диску на швидкість травлення та графічної побудови залежності у координатах v^{-1} , $\gamma^{-1/2}$

$$\text{оскільки } v^{-1} = 1/kC_0 + (a/DC_0)\gamma^{-1/2}, \quad (1)$$

де k – константа швидкості реакції;

C_0 – концентрація активного компонента;

D – коефіцієнт дифузії компонента в розчині;

a – стала.

Для підтвердження механізму протікання реакції вивчали температурні залежності швидкостей розчинення за рівнянням Арреніуса.

Швидкість травлення визначали по зменшенню товщини кристалу в результаті його обробки досліджуваними розчинами за допомогою годинникового індикатора 2 МИГП з точністю $\pm 0,5$ мкм. Мікроструктуру поверхні, одержаної після травлення, досліджували за допомогою мікроскопа Leitz/Laborlux 12HL з цифровою відеокамерою при збільшенні від 25Ч до 1600Ч. Для вимірювань шорсткості поверхні використовували безконтактний профілограф-профілометр «New view 5022S», а хемічний склад поверхні визначали методом Х-променевої фотоелектронної спектроскопії (ХФЕС).

II. Результати та обговорення

1. Результати досліджень хемічного травлення монокристалів **CdTe** з поверхнею, орієнтованою у напрямках **[111]A**, **[111]B**, **[110]**, **[100]**, йодвмісними розчинами в інтервалі концентрацій: 3-14 мас.% **I₂** в **CH₃OH** та 2-25 мас.% **I₂** в диметилформаміді (ДМФА) показали, що із збільшенням концентрації йоду в розчині швидкість розчинення досліджуваних зразків зростає в межах 0,4-3,8 мкм/хв. для сумішей **I₂**-**CH₃OH** (рис. 1) та 0,8-15,3 мкм/хв. для травників **I₂**-ДМФА (рис. 2), а різниця між швидкостями розчинення поверхні **CdTe** різної орієнтації досить незначна.

Для всіх досліджуваних розчинів **I₂**-**CH₃OH** спостерігається однакова закономірність в зростанні швидкості хемічного травлення **CdTe** в мажорантному ряду:

$$v[\text{CdTe}(110)] < v[\text{CdTe}(111)\text{A}] < v[\text{CdTe}(111)\text{B}] < v[\text{CdTe}(100)] \quad (2)$$

У залежності від вмісту йоду в ДМФА спостерігається незначна зміна співвідношення швидкостей травлення поверхні **CdTe** різної орієнтації: в розведених розчинах (2-5 мас.% **I₂** в ДМФА) швидкість травлення різних площин незначно зменшується в мінорантному ряду:

$$(100) > (110) > (111)\text{B}, \quad (3)$$

а при збільшенні концентрації до 20-25 мас.% **I₂** в ДМФА порядок змінюється в мінорантному ряду:

$$(111)\text{B} > (110) > (100) \quad (4)$$

Отже, швидкість розчинення CdTe залежить не лише від орієнтації його площин, але і від концентрації активних компонентів травника. Для поліруючих травників $\text{I}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ та $\text{I}_2\text{-ДМФА}$ проведено визначення залежностей швидкості травлення від швидкості обертання диску та температури, які вказали на дифузійне лімітування взаємодії поверхні CdTe з такими розчинами. Встановлено, що збільшення вмісту I_2 в складі суміші призводить до покращення її поліруючої дії, тоді як обробка зразків травниками із малим вмістом I_2 спричинює появу неполіруючого ефекту.

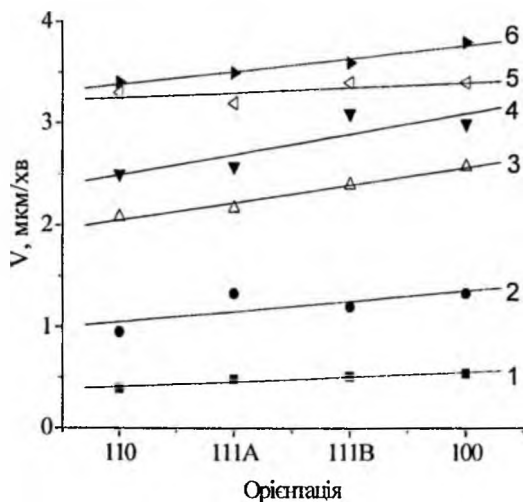


Рис. 1. Залежність швидкості розчинення CdTe від орієнтації поверхні в розчинах, що містять 3 (1), 5 (2), 8 (3), 10 (4), 12 (5) і 14 (6) мас. % I_2 в CH_3OH .

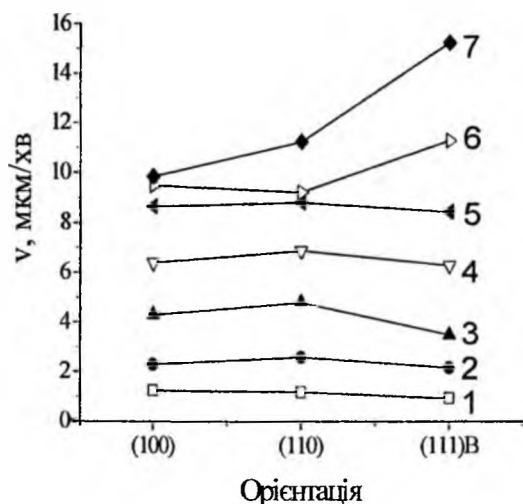


Рис. 2. Залежність швидкості розчинення CdTe від орієнтації поверхні в розчинах, що містять 2 (1), 5 (2), 10 (3), 12 (4), 15 (5), 20 (6) та 25 (7) мас. % I_2 в ДМФА.

2. Вивчення характеру взаємодії різноорієнтованих кристалів CdTe з йодвиділяючими композиціями $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HI}$, $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HI-CH}_3\text{OH}$ та $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HI-EG}$ та дослідження концентраційних і температурних залежностей швидкостей травлення вказаних матеріалів, та її залежності від швидкості перемішування розчинів показало, що між компонентами травника проходить взаємодія:



Йод, що виділяється в результаті цієї реакції, розчиняється в надлишку HI , формуючи травильні композиції, схожі за властивостями до розчинів $\text{I}_2\text{-HI}$, котрі характеризуються невеликими швидкостями травлення. Експериментально визначено, що травильні суміші є гомогенними і розчиняють поверхню CdTe при вмісті 3-15 об. % H_2O_2 в HI . Для зразків CdTe із поверхнею, орієнтованою у напрямках: $[111]\text{A}$, $[111]\text{B}$, $[110]$, $[100]$, швидкість розчинення в таких травниках зростає із збільшенням концентрації H_2O_2 в HI (рис. 3).

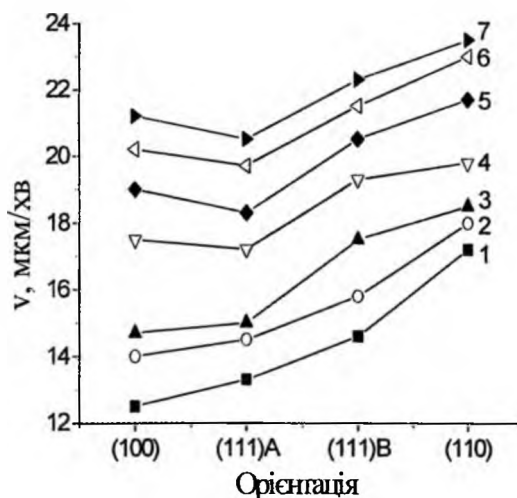


Рис. 3. Залежність швидкості розчинення різноорієнтованого CdTe в розчинах, що містять 3 (1), 4 (2), 5 (3), 7,5 (4), 10 (5), 12,5 (6) і 15 (7) об. % H_2O_2 в HI .

Із використанням методу математичного планування експерименту на симплексах за даними експериментальних вимірювань побудовані концентраційні залежності швидкостей розчинення CdTe вказаних орієнтацій в йодвиділяючих травильних композиціях $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HI-CH}_3\text{OH}$ (рис. 4) та $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HI-EG}$ (рис. 5), проведено розмежування концентраційних областей на поліруючі, неполіруючі і селективні травильні композиції. Аналіз характеру ізоліній швидкостей взаємодії вказаних матеріалів із досліджуваними травниками свідчить про однотипний механізм їх розчинення. Встановлено вплив природи органічного розчинника та модифікатора в'язкості на швидкість травлення

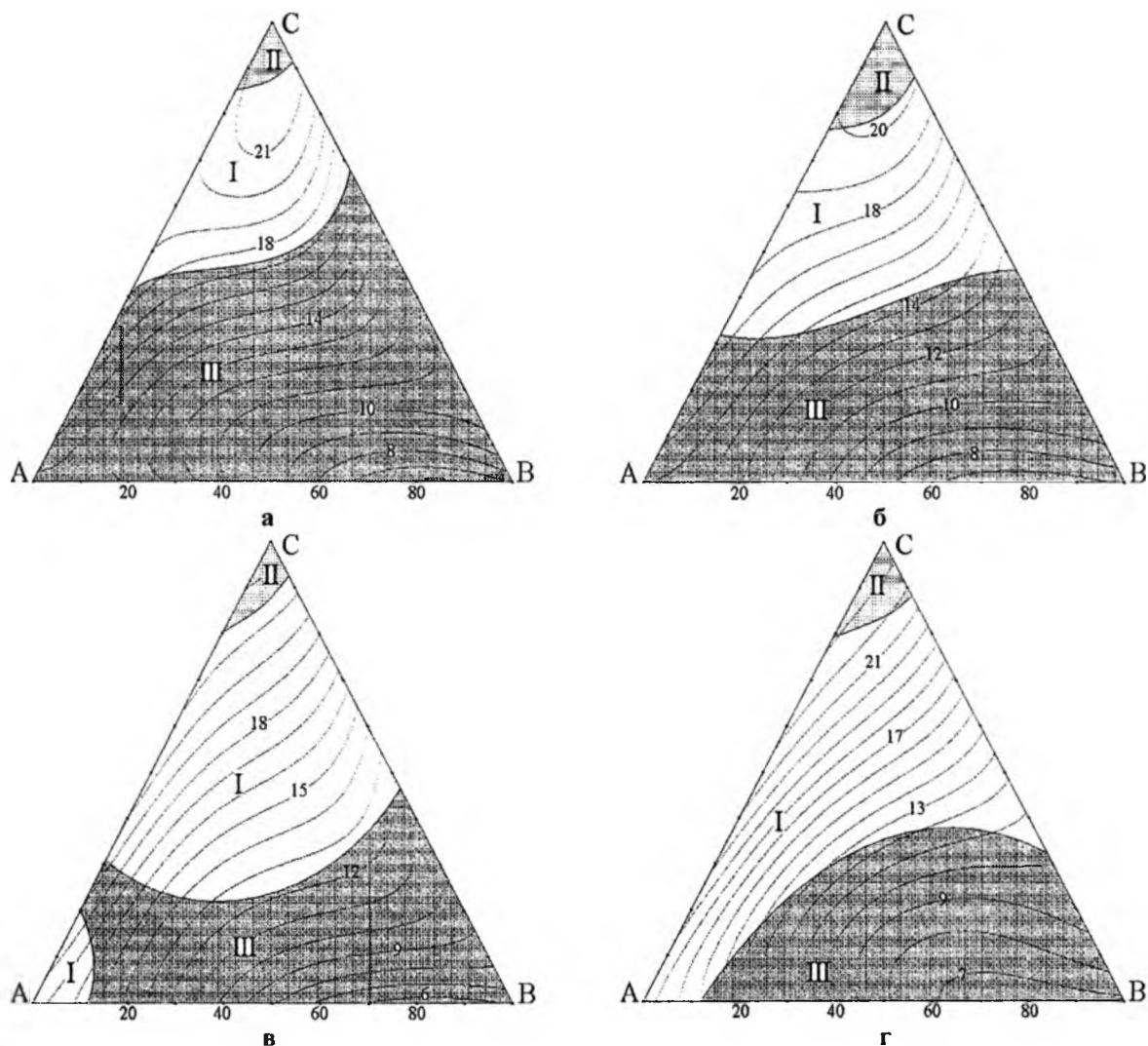
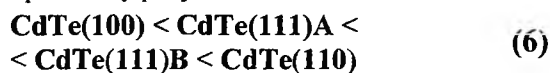


Рис. 4. Поверхні однакових швидкостей травлення (мкм/хв.) CdTe (100) (а), CdTe (111)А (б), CdTe (111)В (в) та CdTe (110) (г) в розчинах H_2O_2 -HI- CH_3OH при об'ємному співвідношенні H_2O_2 : HI : CH_3OH у вершинах А, В, С, відповідно: А – 5:95:0; В – 5:40:55; С – 15:85:0 (ділянки: I – поліруючих, II – селективних і III – неполіруючих розчинів).

монокристалів CdTe різної орієнтації, поліруючі властивості розчинів та якість обробленої поверхні. Показано, що при збільшенні вмісту розчинника у складі травника для зразків всіх орієнтацій швидкість травлення зменшується: мінімальне значення її для сумішей H_2O_2 -HI- CH_3OH складає 5,8 мкм/хв., а для травників H_2O_2 -HI-EG – 4,2 мкм/хв. Виявлено закономірність збільшення розмірів ділянок поліруючих розчинів при заміні CH_3OH на EG (рис. 4, 5). Показано, що для різних орієнтацій розмір ділянок поліруючих розчинів зростає в мажорантному ряду:



Для розчинів H_2O_2 -HI, H_2O_2 -HI- CH_3OH та H_2O_2 -HI-EG, які виявили поліруючу дію, проведено дослідження залежності швидкості травлення від швидкості обертання диску та температури і встановлено, що процес розчинення CdTe в них відбувається за дифузійним

механізмом, а більшу частину травильних сумішей із вивчених концентраційних інтервалів можна використовувати для ХДП поверхонь CdTe вказаних орієнтацій.

3. Результати дослідження хемічної взаємодії поверхні монокристалічного CdTe, орієнтованого в кристалографічних напрямках [111]A, [111]B, [110] та [100], з йодвіділяючими розчинами систем H_2O_2 -HI-органічна кислота при використанні водних розчинів лактатної ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$), тартратної ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$), цитратної ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) кислот та суміші $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ з етиленгліколем у співвідношенні 1:1. Введення органічної кислоти до складу травильних розчинів проводили з метою покращення їх поліруючих властивостей, зменшення швидкості взаємодії напівпровідників з травником та для полегшення розчинності продуктів окиснення, що утворюються на поверхні кристалів. Побудовано поверхні однакових швидкостей травлення досліджуваних матеріалів у вказаних розчинах. За результатами

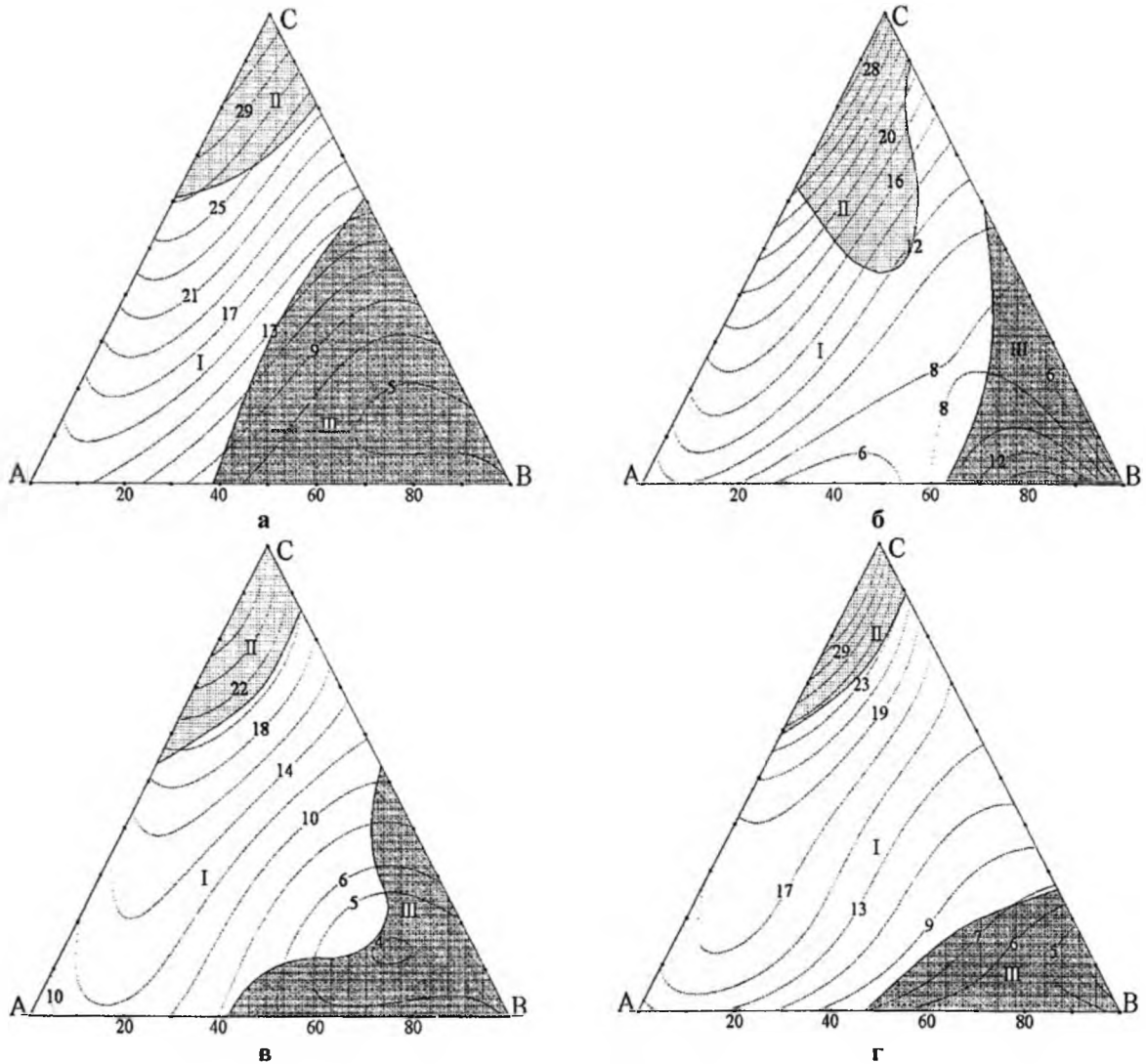
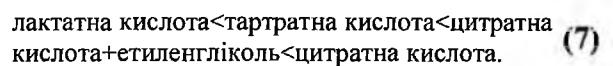


Рис. 5. Поверхні однакових швидкостей травлення (мкм/хв.) CdTe (100) (а), CdTe (111)А (б), CdTe (111)В (в) та CdTe (110) (г) в розчинах H_2O_2 -HI-етиленгліколь при об'ємному співвідношенні $H_2O_2 : HI : EG$ у вершинах А, В, С відповідно: А – 5:95:0; В – 5:40:55; С – 15:85:0 (ділянки: I – поліруючих, II – селективних і III – неполіруючих розчинів), $T = 293\text{ K}$, $\tau = 84\text{ хв.}^{-1}$

металографічного та профілографічного аналізів встановлено ділянки існування поліруючих, неполіруючих та селективних розчинів.

Концентраційні залежності швидкості взаємодії різноорієнтованих поверхонь CdTe з водними розчинами H_2O_2 -HI-органічна кислота показані на рис. 6-8. З цих рисунків видно, що для всіх досліджуваних систем введення в склад травника органічної кислоти призводить до зниження швидкості травлення, тобто мінімальні значення швидкості розчинення спостерігаються в розчинах, збагачених органічною кислотою, а максимальні – в травильних композиціях, збагачених одночасно H_2O_2 та HI. Подібність характеру діаграм для травильних композицій з різними органічними кислотами свідчить про протікання процесу розчинення поверхні CdTe, орієнтованої у напрямках [111]А, [111]В, [110], [100], за однотипним механізмом, який, вірогідно, лімітується процесом розчинення підґратки телуру.

Виявлено вплив природи та концентрації органічної кислоти на швидкість процесу травлення і якість сформованої в результаті обробки різноорієнтованої поверхні CdTe. Показано, що концентраційний інтервал поліруючих розчинів H_2O_2 -HI-органічна кислота збільшується при заміні розчинника в мажорантному ряду:



Визначено, що при збільшенні об'ємної частки органічної кислоти в складі розчину, а також при збільшенні її вихідної концентрації, спостерігається зменшення швидкості взаємодії зразків всіх досліджуваних орієнтацій з розчином травника. Практично у всьому концентраційному інтервалі водних розчинів H_2O_2 -HI-органічна кислота аніонна площина полярної орієнтації CdTe розчиняється швидше, ніж катйонна. Залежність швидкостей розчинення орієнтованих площин

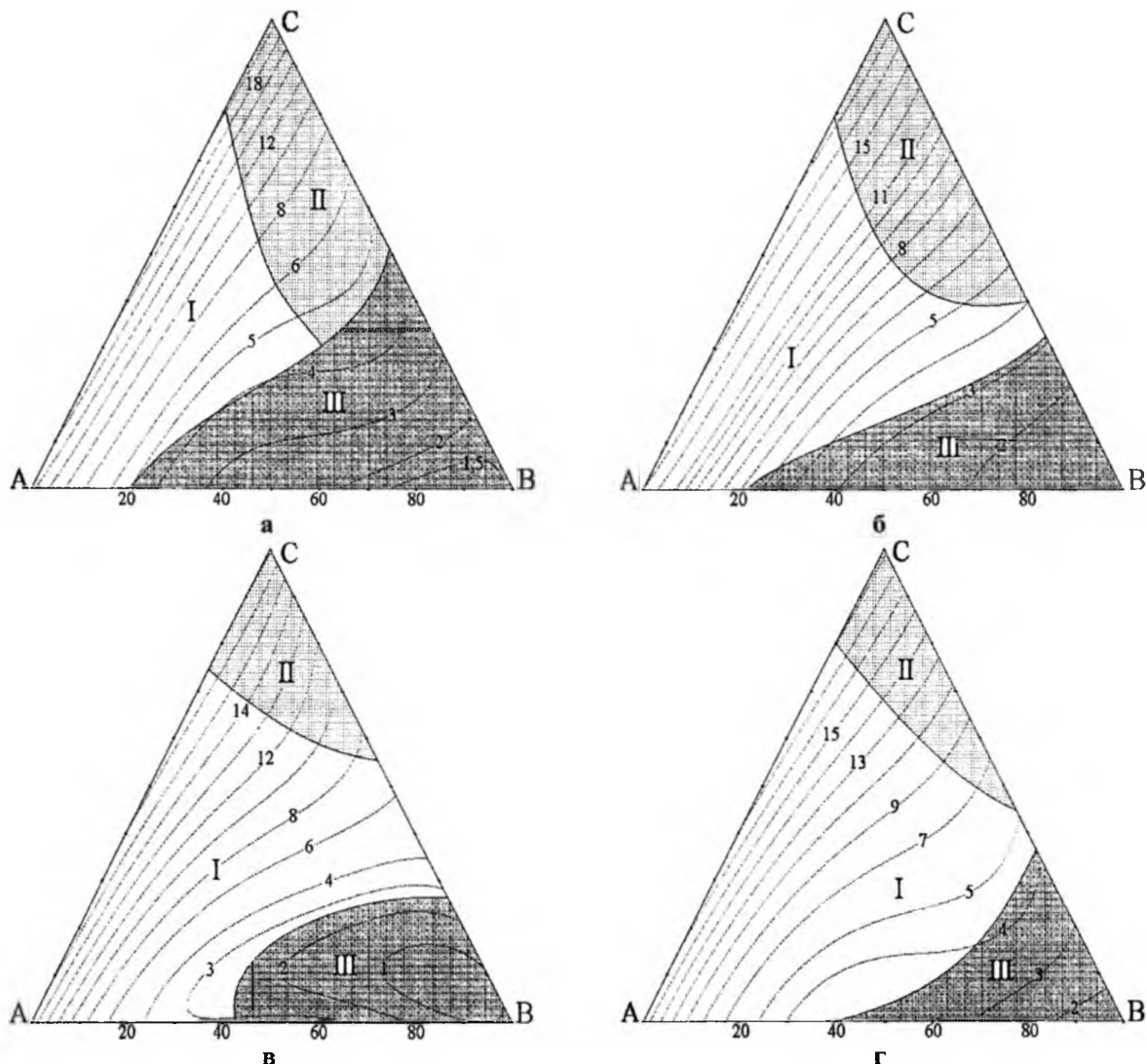


Рис. 6. Концентраційні залежності швидкості травлення (мкм/хв.) CdTe (100) (а), CdTe (111)А (б), CdTe (111)В (в) та CdTe (110) (г) в розчинах H_2O_2 -HI- $C_3H_6O_3$ при об'ємному співвідношенні H_2O_2 : HI : $C_3H_6O_3$ у вершинах А, В, С відповідно: А – 5:95:0; В – 5:30:65; С – 15:85:0 (ділянки: I – поліруючих, II – селективних і III – неполіруючих розчинів), $T = 294 K$, $\tau = 84$ хв.⁻¹

CdTe при використанні цитратної кислоти змінюється ось таким чином у мінорантному ряду:

$$v(111)B > v(110) > v(111)A > v(100) \quad (8)$$

Така послідовність не є строгою і в деяких випадках може змінюватися із зміною складу травника та умов проведення процесу травлення (це ж стосується і інших використаних в роботі органічних кислот).

Для всіх досліджуваних йодвиділяючих розчинів H_2O_2 -HI-органічна кислота встановлено орієнтаційну залежність розмірів поліруючих ділянок на діаграмах (рис. 6-8), при цьому порядок розширення меж поліруючих ділянок для поверхонь різних кристалографічних напрямків має наступний вигляд у мажорантному ряду:

$$CdTe(100) < CdTe(111)A < CdTe(111)B < CdTe(110) \quad (9)$$

Дослідженням залежності швидкості розчинення від швидкості перемішування

розчину та температури встановлено, що процес розчинення CdTe проходить за дифузійним механізмом, оскільки уявна енергія активації в усіх випадках не перевищувала 40 кДж/моль.

4. Показано, що при використанні йодвмісних (I_2 -метанол, I_2 -ДМФА) та йодвиділяючих (H_2O_2 -HI-розчинник) травників процеси розчинення монокристалів CdTe з різною орієнтацією поверхні відбуваються з невисокими швидкостями розчинення, що дає можливість одержання якісної полірованої поверхні.

Механізм хемічного травлення характеризується активаційною природою і, як у випадку інших активаційних процесів, спостерігається існування взаємозв'язку між уявною енергією активації $E_{акт}$ та величиною передекспоненційного множника C_E , що має назву компенсаційного ефекту. На рис. 9 нанесені 60 пар експериментальних значень $E_{акт}$ та $\ln C_E$ для всіх вивчених в роботі різноорієнтованих площин CdTe. У випадку їх розчинення в йодвмісних

розчинах загальне апроксимоване рівняння лінійної залежності має вигляд:

$$\ln C_E = (1,80 \pm 0,16) + (0,38 \pm 0,01) E_{\text{акт}}, \quad (10)$$

(пряма 1)

а для йодвиділяючих розчинів її можна описати загальним рівнянням:

$$\ln C_E = (3,00 \pm 0,16) + (0,36 \pm 0,01) E_{\text{акт}} \quad (11)$$

(пряма 2)

При однаковому значенні перед-експоненційного множника уявна енергія активації процесу розчинення у випадку використання йодвмісних розчинів виявляється вищою, порівняно із йодвиділяючими розчинами, що може бути пояснено необхідністю додаткових енергетичних затрат для розриву зв'язку в молекулі йоду при переведенні його в реакційно-активну форму.

5. Вимірювання шорсткості поверхні монокристалів CdTe показали, що при ХДП в розроблених травильних композиціях

відбувається формування нанорозмірного мікрорельєфу. При дослідженні процесу травлення CdTe (111)В в розчинах H_2O_2 -HI- $C_6H_8O_7$ виявлено, що у випадку використання в складі травильної композиції 40%-го розчину $C_6H_8O_7$ значення середнє арифметичне відхилення профіля поверхні R_a дорівнювало 1,7 нм, а при застосуванні 30%-го розчину цієї кислоти R_a збільшується до 3,7 нм. Підвищення концентрації органічної кислоти у складі травника із 30% до 40% значно зменшує значення абсолютної різниці між величинами максимально позитивного та максимально негативного відхилення від усередненої лінії поверхні (значення «peak to valley»).

6. Методом ХФЕС визначено стехіометричний склад поверхні монокристалів твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ (КТЦ) після полірування йодвиділяючими сумішами H_2O_2 -HI- $C_6H_8O_7$ та H_2O_2 -HI- $C_6H_8O_7$ /ЕГ, а також розчином Br_2 - CH_3OH (для порівняння). Спектри одержано

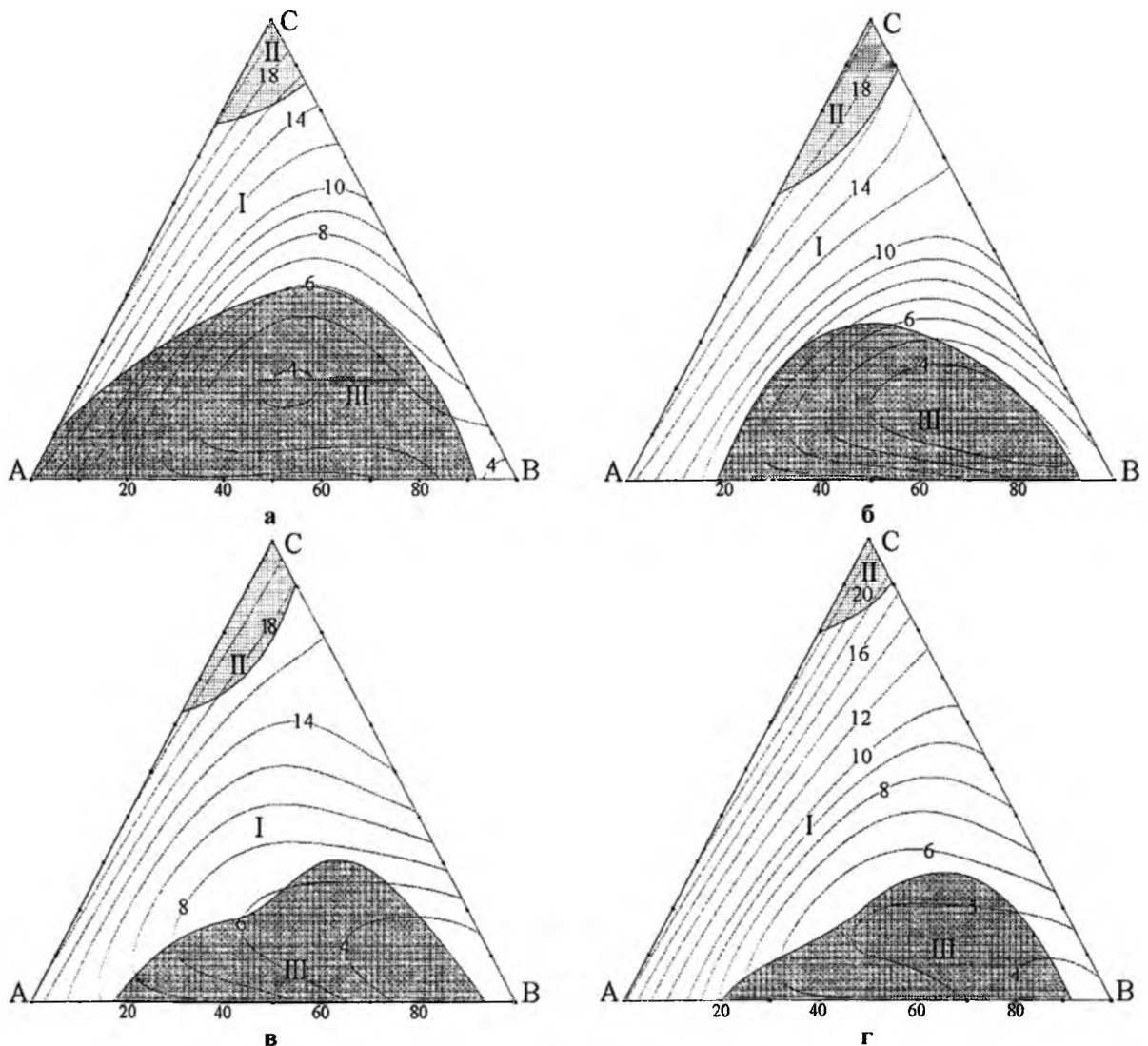


Рис. 7. Концентраційні залежності швидкості травлення (мкм/хв.) CdTe (100) (а), CdTe (111)А (б), CdTe (111)В (в) та CdTe (110) (г) в розчинах H_2O_2 - HI - $C_6H_8O_7$ /ЕГ при об'ємному співвідношенні H_2O_2 : HI : $C_6H_8O_7$ /ЕГ у вершинах А, В, С відповідно: А-5:95:0; В-5:40:55; С-15:85:0 (ділянки: I – поліруючих, II – селективних і III – неполіруючих розчинів), $T = 296$ К, $\tau = 84$ хв.⁻¹

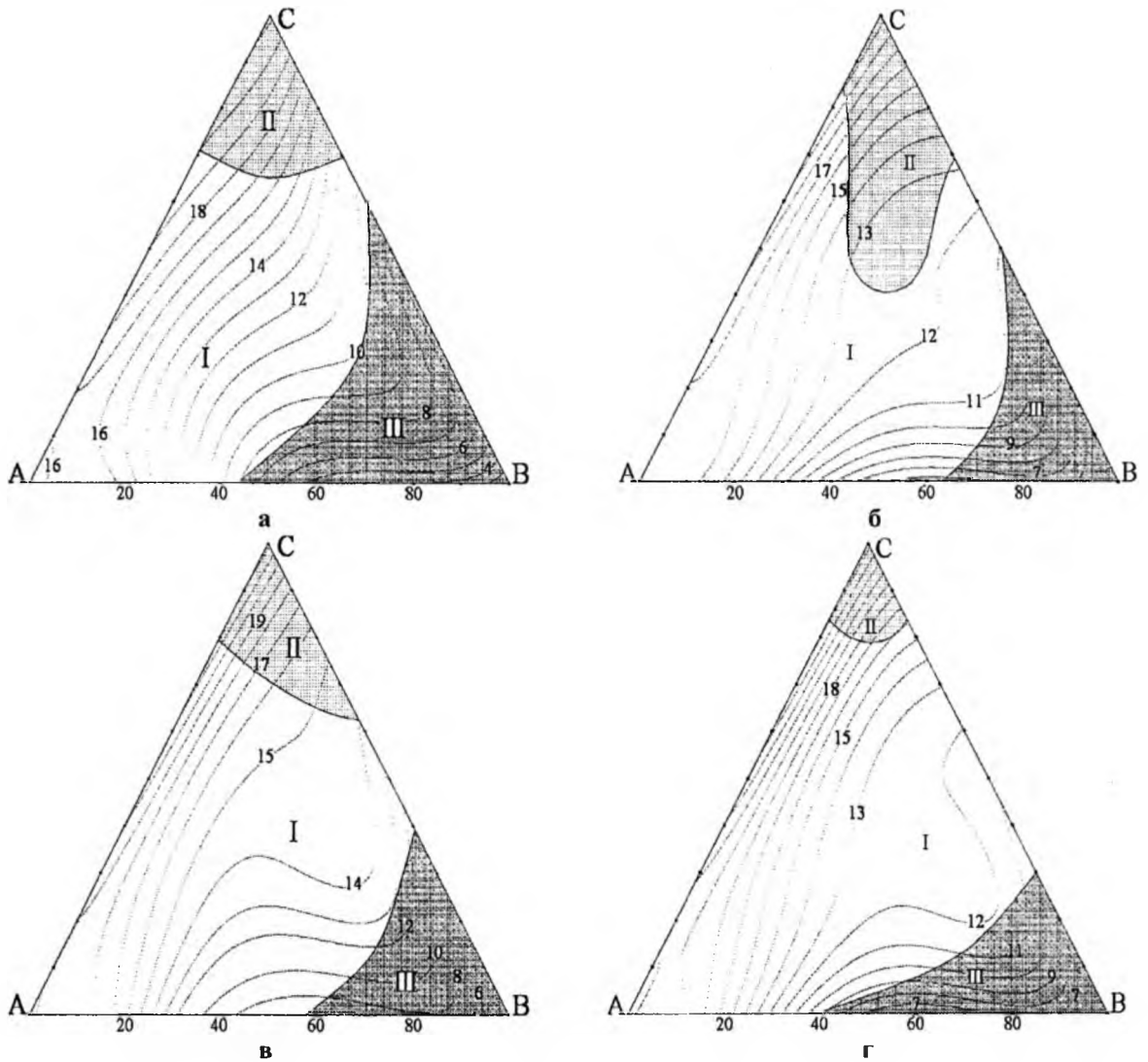


Рис. 8. Поверхні однакових швидкостей травлення (мкм/хв.) CdTe (100) (а), CdTe (111)А (б), CdTe (111)В (в) та CdTe (110) (г) в розчинах H_2O_2 - HI - $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ при об'ємному співвідношенні H_2O_2 : HI : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ у вершинах А, В, С відповідно: А – 5:95:0; В – 5:40:55; С – 15:85:0 (ділянки: I – поліруючих, II – селективних і III – неполіруючих розчинів).

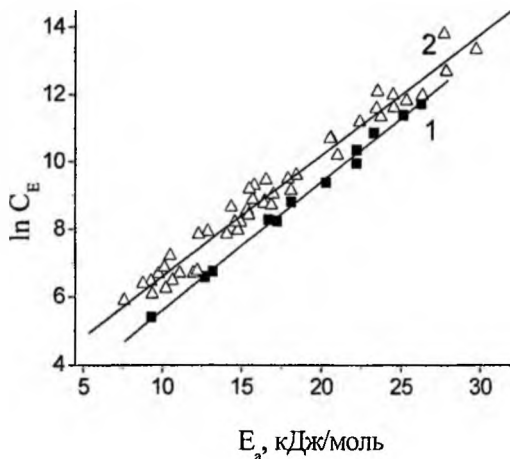


Рис. 9. Залежність передекспоненційного множника C_E від уявної енергії активації $E_{акт}$ процесу розчинення поверхні CdTe в йодвмісних (1) та йодвиділяючих (2) розчинах.

одразу після обробки зразків цими травниками, а також після відпалу травленої поверхні в умовах високого вакууму (табл. 1). Як видно з табл. 1, після хемічної обробки у всіх випадках поверхня збагачена телуром, проте для йодвиділяючих травників значення атомного співвідношення Te/Cd , а також співвідношення TeO_2/Te на поверхні дещо менше, ніж для травника Br_2 - CH_3OH .

Але, разом з тим, значна зміна відбувається після відпалу: якщо значення TeO_2/Te для зразка КТЦ 51 знизилось у три рази, то на зразку КТЦ 57 TeO_2 не виявлено, що вказує на можливість застосування травників на основі H_2O_2 - HI для цілеспрямованого видалення оксидів телуру з поверхні.

На основі експериментальних даних оптимізовано склади травників та режимів обробки поверхні монокристалічного CdTe, орієнтованого по напрямках: $[111]A$, $[111]B$, $[110]$, $[100]$, в розчинах H_2O_2 - HI -органічний розчинник.

Результати вимірювань поверхні зразків $Cd_{1-x}Zn_xTe$ (211)В, одержаної із застосуванням різних методів обробки, за Х-променевої фотоелектронної спектроскопії

| Зразок | Обробка поверхні | Te/Cd | TeO ₂ /Te |
|--------|--|-------|----------------------|
| КТЦ 51 | Br ₂ -CH ₃ OH | 2,3 | 2,6 |
| КТЦ 51 | відпалений | 1,4 | 0,94 |
| КТЦ 57 | H ₂ O ₂ -HI-C ₆ H ₈ O ₇ | 1,4 | 2,2 |
| КТЦ 57 | відпалений | 1,4 | 0,0 |
| КТЦ 85 | H ₂ O ₂ -HI-C ₆ H ₈ O ₇ /EG | 1,9 | 2,1 |
| КТЦ 85 | відпалений | 1,2 | 0,21 |

Таблиця 2

Склади травильних композицій для хеміко-динамічного полірування монокристалічного CdTe в розчинах систем H₂O₂-HI-органічний розчинник

| Система розчинів | Зразок | Склади травників, (об.%) H ₂ O ₂ : HI : розчинник | Швидкість ХДП, мкм/хв. |
|--|-------------|--|------------------------------|
| H ₂ O ₂ -HI-CH ₃ OH | CdTe (111)A | (8-14):(86-92):(0-29) | 14,0-20,0 |
| | CdTe (111)B | (5-7):(93-95):(0-6) | 15,5-19,0 |
| | CdTe (110) | (8-13):(87-92):(0-29) | 12,0-21,5 |
| | CdTe (100) | (5-14):(86-95):(0-32) | 10,0-23,0 |
| H ₂ O ₂ -HI-EG | CdTe (111)A | (9-14):(86-91):(0-18) | 16,0-21,0 |
| | CdTe (111)A | (5-19):(81-95):(0-35) | 5,0-26,0 |
| | CdTe (111)B | (5-14):(86-95):(0-38) | 4,0-20,0 |
| | CdTe (110) | (5-13):(87-95):(0-41) | 7,0-24,0 |
| H ₂ O ₂ -HI-C ₆ H ₈ O ₇ | CdTe (100) | (5-13):(87-95):(0-22) | 8,0-27,0 |
| | CdTe (111)A | (5-13,5):(86,5-95):(0-37) | 6,0-20,0 |
| | CdTe (111)B | (5-13):(87-95):(0-36) | 7,0-21,0 |
| | CdTe (110) | (5-13):(87-95):(0-39) | 8,5-23,0 |
| H ₂ O ₂ -HI-C ₆ H ₈ O ₇ /EG | CdTe (100) | (5-12,5):(87,5-95):(0-31) | 7,5-20,0 |
| | CdTe (111)A | (5-14):(86-95):(0-55) | 4,0-19,0 |
| | CdTe (111)B | (5-14):(86-95):(0-55) | 4,0-20,0 |
| | CdTe (110) | (5-14):(86-95):(0-37) | 5,2-22,0 |
| H ₂ O ₂ -HI-C ₃ H ₆ O ₃ | CdTe (100) | (6-14):(86-94):(0-32) | 6,0-21,0 |
| | CdTe (111)A | (5-13):(87-95):(0-43) | 3,2-20,0 |
| | CdTe (111)B | (5-12,5):(87,5-95):(0-49) | 2,5-21,5 |
| | CdTe (110) | (5-13):(87-95):(0-42) | 3,5-23,5 |
| H ₂ O ₂ -HI-C ₄ H ₆ O ₆ | CdTe (100) | (5-13):(87-95):(0-31) | 4,0-20,0 |
| | CdTe (111)A | (6,5-13,5):(86,5-93,5):(0-43) | 5,8-20,0 |
| | CdTe (111)B | (5-13):(87-95):(0-38) | 5,0-21,5 |
| | CdTe (110) | (5-13,5):(86,5-95):(0-49) | 5,0-23,0 |
| | CdTe (100) | (7-14):(86-93):(0-36) | 6,0-20,5 |

Дослідження зміни швидкості травлення монокристалів в залежності від часу зберігання розроблених йодвиділяючих розчинів (до 400 год.) виявило їх вищу стабільність, у порівнянні із аналогічними бромвмісними та бромвиділяючими сумішами. Запропоновано низку травильних композицій (табл. 2) для одержання якісної полірованої поверхні CdTe в технології створення пристроїв електронної техніки.

Висновки

1. Вперше встановлено характер та кінетичні закономірності хемічного розчинення поверхні CdTe, орієнтованої по кристалографічних напрямках [111]A, [111]B, [110] і [100], в йодвмісних та йодвиділяючих розчинах H₂O₂-HI-органічний розчинник. Побудовано поверхні однакових швидкостей травлення, визначено межі

існування ділянок поліруючих, селективних та неполіруючих розчинів.

2. Вперше показано, що на швидкість і характер хемічного розчинення монокристалів **CdTe** в травниках **H₂O₂-HI**-розчинник впливає орієнтація його поверхні, склад та природа компонентів травника, а розміри ділянок поліруючих розчинів для кристалів досліджуваних орієнтацій зростають в мажорантному ряду:

CdTe(100)<CdTe(111)A<CdTe(111)B<CdTe(110).

3. Вперше встановлено вплив органічних розчинників на хемічне травлення різноорієнтованої поверхні **CdTe** і показано, що концентраційний інтервал поліруючих розчинів **H₂O₂-HI**-розчинник збільшується при заміні розчинників в мажорантному ряду: метанол < етиленгліколь < лактатна кислота < тартратна кислота < цитратна кислота+етиленгліколь < цитратна кислота.

4. Методами мікроструктурного та профілографічного аналізів і X-променевої фотоелектронної спектроскопії досліджено стан поверхні **CdTe** і встановлено її стехіометричний склад після травлення розробленими травильними композиціями.

5. Підтверджено існування компенсаційного ефекту в кінетиці хемічного травлення **CdTe** розчинами на основі сполук йоду і встановлено, що на характер компенсаційної залежності впливає склад і природа цих травників, а впливу орієнтації напівпровідникового кристалу не виявлено.

6. Розроблено методику хемічного полірування напівпровідників типу **A^{IV}B^{VI}** йодвиділяючими розчинами **H₂O₂-HI-C₆H₈O₇**, **H₂O₂-HI-C₄H₆O₆** та **H₂O₂-HI-C₆H₈O₇/EG**, яку доцільно застосувати для формування полірованих поверхонь з нанорозмірним мікрорельєфом. Запропоновано технологічну схему формування очищеної від оксидів телуру поверхні **CdTe** та твердих розчинів **Cd_{1-x}Zn_xTe** з використанням йодвиділяючих водних розчинів **H₂O₂-HI**-розчинник.

7. Запропоновано серію йодвмісних та йодвиділяючих травників для різних технологічних обробок поверхні монокристалів **CdTe** різної орієнтації, оптимізовано їх склади, а також методики і режими хемічної модифікації поверхні.

8. Визначено кінетичні обмеження і механізм взаємодії різноорієнтованих монокристалів **CdTe** із йодвмісними розчинами двох систем **I₂**-розчинник та шести йодвиділяючих систем **H₂O₂-HI**-розчинник методом диску, що обертається. Побудовано 24 проекції поверхонь однакових швидкостей

травлення з виділенням у кожній із них ділянок поліруючих, неполіруючих та селективних розчинів.

9. Вперше виявлена наявність орієнтаційної залежності швидкості взаємодії поверхні **CdTe** з досліджуваними йодвмісними та йодвиділяючими розчинами і вплив на неї зміни складу розчинів та їх концентрації.

10. Вперше виявлений вплив природи розчинника на полірувальні властивості йодвиділяючих розчинів **H₂O₂-HI**-розчинник, швидкість хемічного травлення монокристалів **CdTe** різної орієнтації, їх хемічний склад та якість поверхні.

11. Вперше встановлено існування компенсаційної залежності в кінетиці хемічного травлення різноорієнтованих поверхонь **CdTe** і показано, що для йодвмісних та йодвиділяючих розчинів вона описується двома лінійними рівняннями.

12. Оптимізовано склади травильних композицій йодвмісних **I₂**-розчинник та йодвиділяючих **H₂O₂-HI**-розчинник сумішей, визначено гідродинамічні та кінетичні умови проведення процесів хеміко-механічного та хеміко-динамічного полірувань монокристалічних поверхонь

CdTe (111)A, CdTe (111)B, CdTe (110), CdTe (100).

13. Встановлено концентраційні інтервали йодвмісних сумішей **I₂**-розчинник та йодвиділяючих водних розчинів **H₂O₂-HI**-розчинник, що можна використовувати для поліруючого травлення монокристалічної поверхні **CdTe** різної кристалографічної орієнтації. Вперше показано вплив орієнтації поверхні **CdTe** на закономірності її хемічного травлення такими травильними композиціями та на концентраційні межі поліруючих, неполіруючих та селективних розчинів.

14. Запропоновано полірувальні композиції, що характеризуються невисокими швидкостями взаємодії з поверхнею монокристалів **CdTe** та твердих розчинів **Cd_{1-x}Zn_xTe** різної кристалографічної орієнтації, для застосування в процесі виготовлення робочих елементів напівпровідникових приладів, оптимізовано їх склади та методики і режими хемічної модифікації поверхні.

15. Встановлено, що після обробки напівпровідників **A^{IV}B^{VI}** йодвиділяючими розчинами **H₂O₂-HI-C₆H₈O₇**, **H₂O₂-HI-C₄H₆O₆** та **H₂O₂-HI-C₆H₈O₇/EG** формується нанорозмірний мікрорельєф поверхні. Запропоновано технологічну схему формування очищеної від оксидів телуру поверхні **CdTe** та твердих розчинів **Cd_{1-x}Zn_xTe** з використанням йодвиділяючих водних розчинів **H₂O₂-HI**-розчинник.

Література

1. Томашик З.Ф., Іваницька В.Г., Томашик В.Н., Фейчук П.І., Щербак Л.П. Влияние кристаллографической ориентации монокристаллов CdTe на закономерности их химического травления в растворах йода в диметилформамиде // Журн. неорг. химии. – 2005. – Т. 50, № 11. – С. 1765 – 1768.
2. Іваницька В.Г., Томашик З.Ф., Фейчук П.І., Щербак Л.П., Томашик В.М. Взаємодія монокристалічного CdTe різної кристаллографічної орієнтації з розчинами системи I₂-CH₃OH // Вопросы химии и хим. технологии. – 2006. – № 3. – С.15-18.
3. Томашик З.Ф., Іваницька В.Г., Томашик В.М., Фейчук П.І. Взаємодія кадмій телуриду з йодвиділяючими розчинами потрібної системи H₂O₂-HI-етиленгліколь // Науковий вісник ЧНУ. – Вип. 307 – Хімія. – Чернівці: ЧНУ. – 2006. – С. 136-141.
4. Іваницька В.Г., Томашик З.Ф., Томашик В.Н., Фейчук П.І., Моравец П., Франц Я. Влияние кристаллографической ориентации CdTe на его травление иодвыделяющими смесями H₂O₂ – HI – C₆H₈O₇/этиленгликоль // Конденсир. среды и межфаз. границы. – 2007. – Т.9, №1. – С. 47-52.
5. Ivanits'ka V.G., Moravec P., Franc J., Tomashik Z.F., Feychuk P.I., Tomashik V.M., Shcherbak L.P., Masek K., Huschl P. Chemical etching of CdTe in aqueous solutions of H₂O₂-HI-citric acid // J. Electron. Mater. – 2007. – V. 36, №8. – P. 1021-1024.
6. Іваницька В.Г., Щербак Л.П. Дослідження кінетики розчинення кристалів CdTe в розчинах системи I₂-метанол // Збірник наук. праць: X наук. конф. “Львівські хімічні читання. – 2005”. – Львів (Україна): Видавн. центр Львів. нац. університету ім. Івана Франка. – 2005. – С. Ф106.
7. Томашик В.М., Іваницька В.Г., Томашик З.Ф. Вплив кристаллографічної орієнтації CdTe на хімічне травлення розчинами йоду в диметилформаміді // Фізика і технологія тонких плівок. Матеріали X Міжн. конференції. – Ів.-Франківськ (Україна) – 2005. – Том. 1. – С. 218-219.
8. Ivanits'ka V., Tomashik Z., Feychuk P., Tomashik V., Shcherbak L. Interaction of the different orientation CdTe single crystals with the iodine emerging solutions of the H₂O₂-HI-glycol system // XIIth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. – Lviv. – 2006. – P. 121.
9. Ivanits'ka V.G., Moravec P., Franc J., Tomashik Z.F., Feychuk P.I., Tomashik V.M., Shcherbak L.P. Chemical polishing of CdTe in water solutions of H₂O₂-HI-citric acid // The 2006 U.S. Workshop on the Physics and Chemistry of II-VI Materials. – Newport Beach, California (USA). – 2006. – P. 41-42.
10. Іваницька В.Г., Томашик З.Ф., Фейчук П.І., Моравец П., Томашик В.Н., Франц Я. Травлення монокристаллов CdTe различной ориентации иодвыделяющими растворами H₂O₂-HI-C₆H₈O₇/этиленгликоль // III Всероссийская конференция “Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах (ФАГРАН-2006)”. – Воронеж (Россия). – 2006. – С. 529-532.
11. Томашик В.М., Іваницька В.Г., Томашик З.Ф., Фейчук П.І., Моравец П., Франц Я. Особенности химического травления монокристаллов CdTe разной кристаллографической ориентации растворами на основе I₂ та H₂O₂-HI // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем. Матеріали XI Міжн. конференції. – Ів.-Франківськ (Україна) – 2007. – Том. 1. – С. 49-51.
12. Іваницька В.Г., Томашик З.Ф., Томашик В.М., Фейчук П.І., Моравец П., Франц Я. Взаємодія CdTe різної кристаллографічної орієнтації з травильними композиціями H₂O₂-HI-CH₃OH // Збірник наук. праць: XI наук. конф. “Львівські хімічні читання. – 2007”. – Львів (Україна): Видавн. центр Львів. нац. університету ім. Івана Франка. – 2007. – С. Н 34.

Іваницька В.Г. – аспірант кафедри неорганічної хемії Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича.

Томашик З.Ф. – старший науковий співробітник відділу фізичної хемії напівпровідникових матеріалів.

Томашик В.М. – доктор хімічних наук, професор, вчений секретар Інституту, завідувач відділу фізичної хемії напівпровідникових матеріалів.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.