

Ukrainian Journal of Natural Sciences № 11 Український журнал природничих наук № 11

> ISSN: 2786-6335 print ISSN: 2786-6343 online

УДК 621.794.4:546.47/49'24 DOI https://doi.org/10.32782/naturaljournal.11.2025.39

ОПТИМІЗАЦІЯ ТРАВНИКІВ $K_2 CR_2 O_7 - HBR - \Lambda AKTATHA КИСЛОТА$ $ДЛЯ ВИДАЛЕННЯ ТОНКИХ ШАРІВ З ПОВЕРХНІ СDTE ТА <math>ZN_x CD_{1,x} TE$

М. В. Чайка¹, О. М. Камінський², Р. О. Денисюк³, В. М. Томашик⁴, Ю. Ю. Чайка⁵, Д. Ю. Панасюк⁶

¹ кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімії (Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир) e-mail: laridae92@gmail.com ORCID: 0000-0001-5356-9856 ² кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімії (Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир) e-mail: alexkamin@ukr.net ORCID: 0000-0003-1971-8437 ³ кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімії (Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир) e-mail: denisuknet@ukr.net ORCID: 0000-0003-3077-3795 ⁴ доктор хімічних наук, професор, професор кафедри хімії (Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир); провідний науковий співробітник відділу хімії і технології напівпровідників (Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, м. Київ) e-mail: tomashyk@isp.kiev.ua ORCID: 0000-0002-5698-7903 ⁵ кандидат біологічних наук, старший викладач кафедри медико-біологічних дисциплін (Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир) e-mail: juli7110308@gmail.com ORCID: 0000-0002-3965-6088 ⁶ заступник завідувача відділу досліджень матеріалів, речовин і виробів – завідувач сектору фізико-хімічних досліджень (Житомирський НДЕКЦ МВС України, м. Житомир), асистент кафедри хімії (Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир) e-mail: dima.panasuk261195@gmail.com ORCID: 0009-0005-9490-1823

У роботі досліджено закономірності хіміко-динамічного полірування поверхні монокристалів СdTe та твердих розчинів Zn_xCd_{1-x}Te (x = 0,04 і 0,1) у водних розчинах системи K₂Cr₂O₇ – HBr – лактатна кислота.

Вперше у відтворюваних гідродинамічних умовах за допомогою методу диску, що обертається, досліджено кінетичні закономірності процесу розчинення поверхні напівпровідників у цих розчинах. За результатами досліджень методом математичного планування експерименту на симплексі побудовано діаграми «склад розчину – швидкість полірування» монокристалів у травильних композиціях системи K₂Cr₂O₇ – HBr – лактатна кислота та встановлено концентраційні межі полірувальних та неполірувальних розчинів.

Визначено вплив лактатної кислоти та природи напівпровідників на закономірності хімічного розчинення та стан полірованої поверхні CdTe, Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te i Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te. Встановлено, що під час полірування твердих розчинів Zn_xCd_{1-x}Te із застосуванням розроблених травильних композицій збільшення вмісту Zn у складі напівпровідників призводить до підвищення швидкості розчинення, розширення меж полірувальних ділянок та покращення якості полірованої поверхні.

За результатами кінетичних досліджень доведено, що фізико-хімічна взаємодія напівпровідників із полірувальними травниками лімітується стадією дифузії. З'ясовано, що розроблені травильні композиції не втрачають полірувального ефекту тривалий час (до 10 днів), а швидкість полірування зменшується незначно.

Створено серію нових повільних полірувальних травників, розроблено оптимальні режими проведення процесу хіміко-динамічного полірування та методику ефективної промивки полірованих пластин після різних етапів обробки.

Методами металографічного, профілометричного аналізів та атомно-силової мікроскопії досліджено стан поверхні зразків після обробки та доведено, що полірування розробленими травильними розчинами сприяє формуванню надгладкої (R_a ≤ 10 нм) поверхні монокристалів CdTe та твердих розчинів Zn_xCd_{1,x}Te.

Ключові слова: хімічне розчинення, тверді розчини, кадмію телурид, монокристали, травник, швидкість розчинення, хіміко-динамічне полірування.

OPTIMIZATION OF ETCHANT $K_2CR_2O_7$ – HBR – LACTIC ACID FOR REMOVING THIN LAYERS FROM THE SURFACE OF CDTE AND $ZN_xCD_{1-x}TE$

M. V. Chayka, O. M. Kaminskiy, R. O. Denysiuk, V. M. Tomashyk, Yu. Yu. Chayka, D. U. Panasiuk

In the work, the regularities of chemical-dynamic polishing of the surface of CdTe single crystals and $Zn_xCd_{1,x}$ Te solid solutions (x = 0.04 and 0.1) in aqueous solutions of the system $K_2Cr_2O_7 - HBr$ lactic acid were investigated. For the first time, the kinetic regularities of the dissolution process of semiconductor surfaces in these solutions were revealed under reproducible hydrodynamic conditions using the rotating disk method. The diagrams "solution composition – polishing rate" of single crystals in the etching compositions of the system $K_2Cr_2O_7 - HBr -$ lactic acid were constructed using the method of mathematical planning of the experiment on a simplex based on the research results, and the concentration limits of polishing and non-polishing solutions were established. The influence of lactic acid and the nature of semiconductors on the dissolution regularities and state of polished surface of CdTe, $Zn_{0.04}Cd_{0.96}$ Te, and $Zn_{0.1}Cd_{0.9}$ Te was determined. It was found that during

the polishing of Zn_xCd_{1-x} Te solid solutions using the developed etching compositions, an increase in Zn content in the semiconductor leads to higher dissolution rates, broader polishing area boundaries, and improved polished surface quality.

Kinetic studies confirmed that the physicochemical interaction of semiconductors with polishing etchants is diffusion-limited. It was revealed that the developed etching compositions retain their polishing effect over an extended period (up to 10 days), with only a slight decrease in the polishing rate. A series of new slow polishing etchants was created, optimal parameters of CDP process were developed, and an effective method for washing polished samples after different processing stages was proposed. The surface condition of the samples after treatment was investigated by metallographic, profilometric analyses and atomic force microscopy. It was demonstrated that polishing with the developed etching solutions contributes to the formation of super-smooth ($R_a \le 10$ nm) surface for CdTe single crystals and Zn_xCd_{1x} Te solid solutions.

Key words: chemical dissolution, solid solutions, cadmium telluride, single crystals, etchant, dissolution rate, chemical-dynamic polishing.

Вступ

Напівпровідникові матеріали типу А^{II}В^{VI}, зокрема CdTe та тверді розчини Zn_xCd_{1,x}Te, вирізняються широким спектром фізико-хімічних властивостей, що робить їх надзвичайно важливими для виготовлення ІЧ-фотоприймачів, у тому числі багатоелементних лінійок і матриць, детекторів у-випромінювання та сонячних елементів (Rodríguez-Fernández et al., 2009; Wright et al., 2013). Ефективність роботи цих приладів визначається не лише фізико-хімічними характеристиками напівпровідникових монокристалів, але й хімічним складом, структурною досконалістю та геометрією їх поверхні. Це висуває жорсткі вимоги до якості поверхонь таких матеріалів.

Для формування необхідної якості обробленої поверхні важливим етапом є розробка спеціальних травильних розчинів із заданими властивостями, такими як швидкість хімічного розчинення, параметри шорсткості поверхні та інші характеристики, що відповідають вимогам конкретних приладів. Особливо важливим етапом є хімічна обробка монокристалів, яка вирішує дві ключові задачі - видалення порушеного шару, що утворився після попередніх механічних обробок, та забезпечення формування структурно досконалих, хімічно однорідних поверхонь високої якості.

Ці завдання успішно вирішуються за допомогою методів хімічного травлення, зокрема хіміко-динамічного полірування (далі – ХДП), яке дозволяє забезпечити необхідну якість обробки та відповідність поверхні сучасним технологічним вимогам. Такий підхід забезпечує оптимальні характеристики полірованих поверхонь для подальшого виготовлення високопродуктивних напівпровідникових приладів.

Травильні розчини, що містять дихромат-іони та неорганічні кислоти, широко застосовуються для хімічної обробки та з метою одержання полірованих поверхонь напівпровідникових матеріалів типу А^ШВ^V та А^ШВ^{VI}. Залежно від складу травника на основі сполук шестивалентного хрому такі розчини можуть проявляти різні властивості, а саме: полірувальний ефект, селективне травлення окремих компонентів або неселективне травлення. Правильний вибір оптимального складу травильного розчину дозволяє контролювати швидкість полірування, якість обробки поверхні та забезпечувати необхідні параметри для подаль-

шого використання напівпровідникових монокристалів.

Для формування гладкої, бездефектної поверхні та видалення порушеного в результаті попередніх механічних обробок шару GaAs під час виготовлення оптичних детекторів на його основі виконували (Ye et al., 2013, 2016) полірування поверхні напівпровідника розчинами $K_2Cr_2O_7 - HBr - CH_3COOH$ за об'ємного співвідношення компонентів травника 1:1:4. Хімічне травлення у поліруючому розчині було такого складу: 2 г K₂Cr₂O₇ + 5 мл HNO₃ + 10 мл H₂O, який автори (Machniy & Skrypnyk, 2011; Kosyachenko et al., 2013) виділяють одним із основних етапів у процесі виготовлення омічних контактів до монокристалічних пластин *p*-CdTe.

Завершальним етапом обробки поверхні тонких електролітичних плівок ZnS, Cu_2ZnSnS_4 та CdTe (Jafarov et al., 2018; Ojo et al., 2018), які використовуються для виготовлення сонячних батарей, було травлення протягом 5 с у водному розчині 1,0 г K₂Cr₂O₇ підкисленого 10 мл розведеної H₂SO₄ в 10 мл H₂O. Спочатку поліровані зразки промивають в дистильованій воді, а потім 2 хвилини в теплому розчині складу 0,5 г NaOH + 0,5 г Na₂S₂O₃ + 50 мл H₂O.

Аналіз літератури щодо хімічного розчинення поверхні напівпровідників типу $A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B^{V}$ та тонких плівок на їх основі виявив успішні практики використання травників системи (NH_4)₂ Cr_2O_7 – HBr. Визначено (Чухненко та ін., 2009) вплив органічних компонентів травника на закономірності процесу хімічного травлення CdTe, CdTe(Ge), CdTe(Sn) та CdTe(Pb) і поліруючі властивості розчинів. Встановлено, що легування кристалів CdTe незначно впливає на швидкість їх розчинення, хоча леговані кристали характеризуються дещо вищою швидкістю розчинення.

Показано (Levchenko et al., 2017, 2018), що введення до складу базового травника (NH₄)₂Cr₂O₇ – НВг розчинника (цитратної, тартратної або лактатної кислот) дозволяє збільшити діапазон швидкостей полірування до 5,6-8,4 мкм/хв, а насичення розчину органічним компонентом призводить до зменшення швидкості травлення напівпровідникових матеріалів до 0,1 мкм/хв. З'ясовано (Левченко та ін., 2017), що додавання органічного розчинника збільшує діапазон полірувальних складів, а води – зменшує. За результатами досліджень (Левченко та ін., 2016; Levchenko et al., 2022) кінетичних закономірностей хімічного розчинення визначено, що процес травлення монокристалів InAs, InSb та GaAs, GaSb відбувається за дифузійним та/або змішаним механізмом.

Автори (Чайка та ін., 2018) вивчали процес хімічного полірування напівпровідників CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_xHg_{1-x}Te$ у водних розчинах $K_2Cr_2O_7 - HC1$ та $K_2Cr_2O_7 - HBr$ і встановили, що полірувальні розчини утворюються при об'ємному вмісті $K_2Cr_2O_7 25-45\%$, а для цих травників характерні повільні швидкості полірування (2,5–6 мкм/хв).

Для розчинів K₂Cr₂O₇ – HBr доведено (Chayka et al., 2019), що між компонентами травника у розчині відбувається взаємодія з утворенням брому, який розчиняється у надлишку HBr. Дослідження концентраційної залежності швидкості полірування показали, що збільшення вмісту К₂Сг₂О₇ у травнику від 30 до 50 об. % призводить до зростання швидкості ХДП від 4,5 до 9 мкм/ хв та утворення високоякісної бездефектної поверхні, при цьому виявлено, що процес розчинення поверхні напівпровідників CdTe, Zn_xCd_{1-x}Te i Cd_xHg_{1-x}Te лімітується стадією дифузії. Встановлено, що розроблені травники досить тривалий час (до 30 днів) не втрачають свого полірувального ефекту, а швидкість їх хімічного полірування зменшується незначно.

Процес формування полірованої поверхні CdTe, ZnxCd1-xTe i CdxHg1-xTe водними розчинами системи K2Cr2O7 - HBr можна оптимізувати, а стан полірованої поверхні напівпровідникових матеріалів покращити внаслідок додавання до складу травильних розчинів органічних кислот. Виявлено (Чайка та ін., 2018, 2020), що додавання оксалатної (С2Н2О4), тартратної (С4Н6О6) або ацетатної (СНЗСООН) кислоти дозволяє регулювати хімічну взаємодію K2Cr2O7 із HBr, покращує розчинення брому, який при цьому виділяється, та сприяє переведенню у розчинну форму продуктів їх взаємодії. Експериментально встановлено, що найвищі швидкості травлення (8-9 мкм/хв) були у всіх досліджуваних зразків у розчинах з високим вмістом K2Cr2O7, де, ймовірно, утворюється найбільше активного компоненту травника – брому. З'ясовано, що внаслідок додавання третього (органічного компонента) до складу травильних композицій швидкість розчинення зразків зменшується від 9 до 0,5 мкм/хв, а концентраційний інтервал полірувальних травників збільшується. Авторами (Чайка та ін., 2018, 2020)

встановлено, що послідовна заміна органічних кислот в ряду оксалатна → ацетатна → артратна кислота сприяє покращенню полірувальних властивостей травників складу K2Cr2O7 – HBr – розчинник.

Хімічну обробку плівок, видалення тонких шарів матеріалу та фінішне полірування поверхні напівпровідників рекомендовано проводити з використанням повільних полірувальних травників (V_{пол} < 10 мкм/хв). Такі розчини зазвичай отримують внаслідок додавання модифікаторів в'язкості до їх складу. Зростання в'язкості травника призводить до ефективнішого розчинення продуктів реакції через утворення розчинних комплексних сполук та забезпечує утворення полірованої бездефектної поверхні монокристалів. Виявлено (Chayka et al., 2019, 2022), що використання під час ХДП в якості модифікаторів багатоосновних спиртів, таких як етиленгліколь і гліцерин, висока в'язкість та низька константа іонізації цих речовин ефективно зменшує швидкість хімічного розчинення напівпровідників. Однак з цією метою можливе використання деяких органічних кислот, зокрема лактатної кислоти.

Метою роботи є вивчення закономірхіміко-динамічного полірування ностей поверхні CdTe та Zn_xCd_{1-x}Te бромвиділяючими травниками К₂Cr₂O₇ – HBr – лактатна кислота, встановлення впливу модифікатора в'язкості на швидкість та якість полірування, дослідження стану полірованої поверхні методами металографічного та профілометричного аналізів, атомно-силової мікроскопії, а також розробка й оптимізація складу повільних полірувальних травильних композицій і створення методики видалення тонких шарів з поверхні монокристалів CdTe та твердих розчинів Zn_xCd_{1-x}Te.

Матеріал і методи

У дослідженнях використовували нелеговані монокристали CdTe і $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$, вирощені методом Бріджмена, та $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, який був отриманий з газової фази. Зразки розміром 0,5 см² та товщиною 1,5–2 мм вирізали з монокристалічних злитків шляхом струнної різки з алмазним напиленням. Для запобігання перегріву під час різки струна постійно змочувалася дистильованою водою. Згідно з результатами рентгенівських досліджень (Chayka et al., 2019) глибина порушеного шару після різки становила 90±10 мкм.

Часткове видалення деформованого шару здійснювали механічним шліфуван-

ням абразивними порошками марок М10, М5 та М1, які застосовували у формі водних суспензій з додаванням дистильованої води, гліцерину або етиленгліколю. Глибина деформованого шару після шліфування абразивом M10 зменшувалася до 40±10 мкм, а після використання M5 – до 22±5 мкм (Chayka et al., 2019). Для видалення залишків деформованих шарів виконували механічне полірування поверхні напівпровідників алмазними пастами марок АСМ 7/5, АСМ 3/2 та АСМ 1/0 зі зменшенням розміру зерна абразиву на кожному етапі. Після полірування автори (Chayka et al., 2019) виявили товщину порушеного шару після обробки пастою марки АСМ 3/2 розміром 8±3 мкм, після використання пасти АСМ 1/0 – 3±2 мкм.

Після всіх етапів механічної обробки проводили міжопераційну очистку для видалення залишків абразивів та забруднень. Процедура включала:

1) промивання (дистильована вода + ПАР);

- 2) промивання дистильованою водою;
- 3) знежирення (ацетон та етанол);
- 4) висушування потоком сухого повітря.

Перед фінальним поліруванням проводили видалення порушеного шару товщиною 80–100 мкм за допомогою травильного розчину HNO₃ – HBr – тартратна кислота, а потім здійснювали хіміко-механічне полірування травильними композиціями на основі K₂Cr₂O₇ – HBr – етиленгліколь.

Травильні розчини готували на основі 40% HBr, 10,9% розчину К₂Сг₂О₇, 80% лактатної кислоти та етиленгліколю (реактиви марки х.ч.). Після змішування розчини витримували 2 години для досягнення рівноваги хімічної реакції:

$$K_2Cr_2O_7 + 14HBr = 2CrBr_3 + 3Br_2 + + 2KBr + 7H_2O$$
 (1)

Експериментальні дослідження проводили методом хіміко-динамічного полірування розробленими травильними композиціями К₂Cr₂O₇ - HBr - лактатна кислота, використовуючи методику диску, що обертається у відтворюваних гідродинамічних умовах. Швидкість розчинення зразків визначали за зміною їх товщини до і після полірування годинниковим індикатором типу 1-МІГП (точність ± 0,5 мкм). Одночасно полірували 4 зразки, закріплені у фторопластовому тримачі, що забезпечувало їх розташування в одній площині та рівномірність розчинення. Тривалість полірування становила 3-5 хвилин, тому похибка визначення швидкості розчинення була в межах 0,1–0,2 мкм/хв.

Мікроструктуру поверхні полірованих монокристалів досліджували у білому світлі з використанням металографічного мікроскопа МІМ-7 із відеокамерою eTREK DCM800 (8 Mpix) при кратності збільшення від ×25 до ×1600. Шорсткість поверхні вимірювали профілометром HOMMEL-ETAMIC W5 механічним контактним методом, який визначає висоту мікронерівностей ≥5 нм в межах від –210 до +110 мкм, клас точності за DIN 4772=1 (3%). Морфологію поверхні зразків після фінішного ХДП досліджували методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) на NanoScope IIIa Dimension 3000 в режимі періодичного контакту.

Результати

Додавання водного розчину лактатної кислоти, для якої характерна висока в'язкість (22,2 сП), до бромвиділяючих травильних композицій $K_2Cr_2O_7$ – НВг дозволяє ефективно контролювати процес виділення брому, який взаємодіє з поверхнею напівпровідників під час ХДП. Це сприяє більш рівномірному розподілу брому на оброблюваній поверхні, а також забезпечує можливість регулювання швидкості хімічного розчинення зразків.

У таких травильних розчинах окисником 40% бромідної кислоти був 10,8% розчин $K_2Cr_2O_7$, а 80% лактатна кислота виконувала роль комплексоутворювача та модифікатора в'язкості. Таким чином, введення $C_3H_6O_3$ до розчинів не лише сприяє покращенню керованості процесу травлення, але й дозволяє отримувати гладкі, рівномірно поліровані поверхні зі збереженням їх структурної досконалості, що важливо для застосування у високоточній електроніці та оптоелектроніці.

Дослідження закономірностей процесу хімічного розчинення поверхні монокристалів CdTe та Zn_xCd_{1-x} Te у травильних розчинах $K_2Cr_2O_7 - HBr - C_3H_6O_3$ проводили в концентраційному інтервалі **АBC** (рис. 1) за T = 293 К та при швидкості перемішування розчину $\gamma = 82 \text{ xm}^{-1}$.

За результатами проведених досліджень виявлено ділянки полірувальних (ділянка I) та неполірувальних (ділянка III) розчинів поверхні напівпровідникових монокристалів CdTe та Zn_xCd_{1-x} Te. Крім того, встановлено низку складів травників (ділянка II), після обробки якими через декілька хвилин на поверхні CdTe та $Zn_{0,04}Cd_{0,96}$ Te з'являється тонка пасивуюча плівка білого Ukrainian Journal of Natural Sciences № 11 Український журнал природничих наук № 11



Рис. 1. Концентраційна залежність (T = 293 К, γ = 82 хв⁻¹) швидкості хімічного розчинення (мкм/хв) монокристалів CdTe (**a**), Zn_{0.04}Cd_{0.96}Te (**б**) та Zn_{0.1}Cd_{0.9}Te (**в**) за об'ємного співвідношення K₂Cr₂O₇ – HBr – C₃H₆O₃ у вершинах **A**, **B**, **C** відповідно: **A** – 20:80:0; **B** – 20:20:60; **C** – 50:50:0 (ділянка **I** – полірувальні, **II** – полірувальні при утворенні пасивуючої плівки, **III** – неполірувальні розчини)

кольору. Цю плівку можна легко зняти ХДП монокристалу розчином складу (об. %): 40 K₂Cr₂O₇ + 60 HBr, після обробки утворюється гладка поверхня з дзеркальним блиском.

Встановлено (див. рис. 1), що зростання вмісту К₂Сr₂O₇ в НВг спричиняє збільшвидкості шення розчинення зраздосягає максимальних значень ків та (6,8-8,5 мкм/хв) у травниках із найбільшим вмістом K₂Cr₂O₇ (кут **С** на діаграмі). Значне зниження швидкості травлення (до 0,15 мкм/хв для $Zn_{0,04}Cd_{0,96}$ Te та до 0,1 мкм/хв для CdTe i Zn_{0.1}Cd_{0.9}Te) та суттєве покращення стану полірованої поверхні було зафіксовано в травильних розчинах, збагачених на лактатну кислоту (поблизу точки В, травники з найбільшим вмістом $C_3H_6O_3$).

Насичення травників органічним компонентом супроводжується зменшенням концентрації основних реагентів $K_2Cr_2O_7$ і НВг. Унаслідок цього зниження швидкості ХДП може бути спричинене як підвищенням в'язкості травника, так і зменшенням концентрації активних компонентів травильного розчину. Припускаємо, що в розчинах із вмістом 30–60 об.% $C_3H_6O_3$ може відбуватись хімічна взаємодія лактатної кислотою з НВг за реакцією:

$$H_{3}C-C-COOH + HBr = H_{3}C-C-COOH + H_{2}O$$
(2)
OH Br

Утворена α-бромопропанова кислота здатна легко взаємодіяти з вільним бромом, який утворюється внаслідок взаємодії основних компонентів травника. Таким чином, повільні швидкості хімічного розчинення досліджуваних монокристалів (0,1–1 мкм/хв) поблизу точки В на діаграмах можуть пояснюватися значним зниженням вмісту Br₂ в HBr в цьому діапазоні розчинів.

Полірувальний ефект травника підвищується зі збільшенням в'язкості розчину, що, ймовірно, пов'язано зі зниженням швидкості ХДП через уповільнення видалення продуктів розчинення та обмеженням доставки свіжих порцій активних компонентів травильного розчину до межі поділу «монокристал – травильний розчин».

Виявлено особливості зміни швидкості хімічного полірування твердих розчинів $Zn_{x}Cd_{1-x}$ Те залежно від їх складу: у всіх досліджуваних травильних композиціях швидкість ХДП збільшується, а якість обробленої поверхні зразків покращується зі зростанням вмісту цинку у складі твердого розчину. Це, ймовірно, зумовлено вищими комплексоутворюючими властивостями лактатної кислоти стосовно іонів Zn²⁺. Характер ходу ізоліній ХДП та зміни швидкості хімічного полірування вказують на однакову природу механізму розчинення досліджуваних монокристалів у травильних розчинах K₂Cr₂O₇ – HBr – C₃H₆O₃, що, ймовірно, зумовлено розчиненням аніонної підґратки телуру.

Для встановлення цього механізму та виявлення лімітуючих стадій процесу розчинення досліджено кінетичні закономірності ХДП та побудовано графіки залежності швидкості хімічного розчинення пластин (*v*) від температури полірувального травника

(o6.%): 20 $K_2Cr_2O_7$ + 50 HBr + 30 $C_4H_6O_6$ - y системі координат lnv - 1/Т. З представлених залежностей швидкості розчинення (див. рис. 2) в інтервалі T = 285-301 К (при $\gamma = 82 \text{ xB}^{-1}$) обраховано величину уявної енергії активації (Е) та логарифм передекспоненційного множника (**Іп С**_Е) (табл. 1). З таблиці бачимо, що обраховані значення **Е**, процесу хімічного розчинення твердих розчинів $Zn_{0.04}Cd_{0.96}$ Te та $Zn_{0.1}Cd_{0.9}$ Te перебувають в інтервалі 13,6-14,4 кДж/моль, тобто становлять менше 30 кДж/моль, що доводить лімітування процесу розчинення стадією дифузії. Процес хімічного розчинення монокристалів CdTe в даному розчині відбувається за змішаним дифузійно-кінетичним механізмом, у якому переважають дифузійні стадії, адже значення **Е**_а перебуває в межах від 30 до 40 кДж/моль.

Металографічний, профілометричний аналізи та атомно-силова мікроскопія підтвердили (табл. 2), що поверхня монокристалів CdTe та Zn_xCd_{1-x} Te після травлення в розроблених полірувальних розчинах є гладкою та однорідною, а параметри її шорсткості відповідають стандартам, встановленим для надгладких полірованих поверхонь напівпровідникових матеріалів у виробництві ($R_a < 10$ нм).

Встановлено, що для формування бездефектної полірованої поверхні досліджуваних матеріалів процес полірування рекомендовано виконувати в травниках складу (в об. %): (20-50) $K_2Cr_2O_7 + (20-80)HBr +$ (0-60) $C_3H_6O_3 -$ при температурі 293–296 К



Рис. 2. Залежність швидкості ХДП (мкм/хв) монокристалів CdTe (**1**), Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te (**2**) та Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te (**3**) від температури ($\gamma = 82 \text{ xb}^{-1}$) розчину (в об.%): 20 K₂Cr₂O₇ + 50 HBr + 30 C₃H₆O₃

Уявна енергія активації (E_a) та передекспоненційний множник (lnC_E) процесу хімічного розчинення монокристалів у полірувальному травнику складу (об. %): 20 К Cr O. + 50 HBr + 30 C H O

Напівпровідник	Е _а , кДж/моль	lnC _E	Механізм розчинення	
CdTe	35,8	15,1	змішаний	
Zn _{0,04} Cd _{0,96} Te	13,6	6,4	дифузійний	
Zn _{0,1} Cd _{0,9} Te	14,4	6,6	дифузійний	

Таблиця 2

Параметри шорсткості поверхні СdTe після різних етапів обробки

Етап обробки		
струнна різка		
струнна різка + шліфування абразивною пастою АСМ 10/7		
струнна різка + шліфування абразивними пастами (<i>ACM</i> 10/7 → <i>ACM</i> 5/3)		
струнна різка + шліфування абразивними пастами ($ACM \ 10/7 \rightarrow ACM \ 5/3 \rightarrow ACM \ 1/0$)		
струнна різка + шліфування абразивними пастами ($ACM \ 10/7 \rightarrow ACM \ 5/3 \rightarrow ACM \ 1/0$)		
+ ХДП поверхні полірувальним травником		

зі швидкістю обертання диску γ = 82 хв⁻¹. З'ясовано, що тривале зберігання розроблених полірувальних розчинів після їх приготування (до 10 діб) не змінює їх полірувальних властивостей.

Виявлено, що після завершення процесу полірування зразки необхідно обробляти 0,1 М розчином Na₂S₂O₃, щоб видалити залишки брому:

 $Na_2S_2O_3 + Br_2 + H_2O = 2NaBr + H_2SO_4 + S$ (2)

Потім монокристали промивати дистильованою водою та сушити потоком теплого повітря.

На основі проведених експериментальних досліджень встановлено, що додавання різного об'єму модифікатора в'язкості (лактатної кислоти) до травників дозволяє регулювати швидкість хімічного полірування поверхні монокристалів CdTe і твердих розчинів Zn_xCd_{1-x}Te та отримувати розчини з широким діапазоном швидкостей травлення (0,1-9 мкм/хв). Для зняття тонких шарів матеріалу, хімічної обробки тонких плівок та формування нанорозмірного рельєфу на поверхні досліджуваних монокристалів рекомендовано використовувати травники зі швидкістю полірування 1-5 мкм/хв та високою полірувальною здатністю (**R**_a < 10 нм).

Висновки

Досліджено фізико-хімічну взаємодію монокристалів CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ (x = 0,04 та 0,1) з водними розчинами $K_2Cr_2O_7 - HBr - лактатна кислота. Побудовано графічні залежності «склад роз-$

чину - швидкість полірування» для зазначених матеріалів та встановлено концентраційні межі ділянок полірувальних та неполірувальних розчинів. Аналіз ізоліній швидкостей травлення монокристалів показав їхню подібність, що вказує на однотиповий механізм розчинення у досліджуваних травильних розчинах. Вірогідно, цей механізм пов'язаний із розчиненням підґратки телуру. Виявлено вплив природи напівпровідникових матеріалів та концентрації лактатної кислоти у травнику на швидкість розчинення CdTe i Zn_xCd_{1-x}Te, полірувальні властивості травників та стан обробленої поверхні. Доведено, що додавання лактатної кислоти до складу травильних композицій зменшує швидкість хімічного розчинення напівпровідників, формуючи повільні полірувальні розчини зі швидкістю розчинення в межах 0,1–9 мкм/хв.

За результатами аналізу температурних залежностей швидкості полірування встановлено уявну енергію активації процесу ХДП (E_a = 13,6–35,8 кДж/моль) та виявлено, що процес розчинення твердих розчинів Zn_xCd_{1-x}Te у полірувальних травниках обмежується дифузійними стадіями, а для монокристалів CdTe має місце змішаний механізм. Оптимізовані склади травильних розчинів та розроблені режими проведення ХДП поверхні напівпровідників рекомендовано застосовувати для контрольованого зняття шарів матеріалу, обробки тонких плівок та фінішного хімічного полірування поверхні монокристалів CdTe і твердих розчинів Zn_xCd_{1-x}Te.

Таблиця 1

Список використаної літератури

Левченко І.В., Стратійчук І.Б., Томашик В.М., Маланич Г.П., Кравецький М.Ю., Корчовий А.А. Хімічне травлення поверхні InAs, InSb, GaAs та GaSb. *Науковий вісник* Чернівецького університету. Серія «Хімія». 2016. № 781. С. 60–67.

Левченко І.В., Стратійчук І.Б., Томашик В.М., Маланич Г.П., Корчовий А.А. Хімічне розчинення InAs, InSb, GaAs та GaSb в травильних композиціях (NH₄)₂Cr₂O₇ − HBr − H₂O. *Вісник Одеського національного університету. Серія «Хімія».* 2017. Т. 22. (3). С. 63–72.

Чайка М.В., Денисюк Р.О., Томашик З.Ф., Томашик В.М. Хімічна взаємодія CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ з водними розчинами $K_2Cr_2O_7$ – HBr (HCl). Питання хімії та хімічної технології. 2018. № 1. С. 51–56.

Чайка М.В., Томашик З.Ф., Томашик В.М., Маланич Г.П., Корчовий А.А. Особливості хімічного розчинення монокристалів СdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ у водних розчинах $K_2Cr_2O_7 - HBr - C_4H_6O_6$. Вопросы химии и химической технологии. 2018. № 6. С. 99–106. http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2018-121-6-99-106.

Чайка М.В., Томашик З.Ф., Маланич Г.П., Томашик В.М., Панасюк Д.Ю., Камінський О.М. Фізико-хімічна взаємодія монокристалів СdTe та Zn_xCd_{1-x}Te з водними розчинами K₂Cr₂O₇- HBr – оксалатна кислота. *Питання хімії та хімічної технології.* 2020. № 4. С. 187–193. http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2020-131-4-187-193.

Чухненко П.С., Іваніцька В.Г., Томашик З.Ф., Томашик В.М., Стратійчук І.Б. Хімічне травлення легованих елементами IV групи монокристалів CdTe водними розчинами (NH₄)₂Cr₂O₇– HBr. *Науковий вісник Чернівецького університету. Серія «Хімія».* 2009. № 473. С. 43–46.

Chayka M.V., Tomashyk Z.F., Tomashyk V.M., Malanych G.P., Korchovyi A.A. Optimization of bromine-emerging etching compositions $K_2Cr_2O_7$ -HBr-ethylene glycol for forming a polished surface of CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ and $Cd_xHg_{1-x}Te$. *Functional Materials*. 2019. Vol. 26 (1). P. 189–196. https://doi.org/10.15407/fm26.01.189.

Chayka M., Tomashyk Z., Tomashyk V., Malanych G., Korchovyi A. Formation of nanosized relief on the CdTe single crystals surface by bromine-emerging etchants. *Applied Nanoscience*. 2022. Vol. 12. P. 603–609. https://doi.org/10.1007/s13204-021-01716-8.

Jafarov M.A., Nasirov E.F., Jahangirova S. ZnS/Cu₂ZnSnS₄/CdTe/In Thin Film Structure for Solar Cells. *Journal of Advances in Physics*. 2018. Vol. 14 (2). P.5435–5441. https://doi.org/10.24297/jap.v14i2.7395.

Kosyachenko L.A., Yurtsenyuk N.S., Rarenko I.M., Sklyarchuk V.M., Sklyarchuk O.F., Zakharuk Z.I., Grushko E.V. Charge transport mechanisms in Schottky diodes based on low-resistance CdTe:Mn. *Semiconductors*. 2013. Vol. 47 (7). P. 916–924. https://doi.org/10.1134/S1063782613070129.

Levchenko I.V., Tomashyk V.M., Stratiychuk I.B., Malanych G.P., Stanetska A.S., Korchovyi A.A. Chemical polishing of InAs, InSb, GaAs and GaSb. *Functional materials.* 2017. Vol. 24 (4). P. 654–659. https://doi.org/10.15407/fm24.04.654.

Levchenko I., Tomashyk V., Stratiychuk I., Malanych G., Korchovyi A., Kryvyi S., Kolomys O. Formation of the InAs, InSb, GaAs and GaS-polished surface. *Applied Nanoscience*. 2018. Vol. 8. P. 949–953. https://doi.org/10.1007/s13204-018-0788-7.

Levchenko I., Tomashyk V., Malanych G., Stratiychuk I., Korchovyi A. Improvement the InAs, InSb, GaAs and GaSb surface state by nanoscale wet etching. *Applied Nanoscience*. 2022. Vol. 12. P. 1139–1145. https://doi.org/10.1007/s13204-021-01784-w.

Machniy V.P., Skrypnyk N.J. Mechanisms of current flow in Au-CdTe contacts with a modified surface. *Semiconductors*. 2011. Vol. 45 (3). P. 312–315. https://doi.org/10.1134/S106378261103016X.

Ojo A.A., Salim H.I., Dharmadasa I.M. The influence of ZnS crystallinity on all-electroplated ZnS/ CdS/CdTe graded bandgap device properties. Journal of *Materials Science: Materials in Electronics.* 2018. Vol. 29 (16). P. 13631–13642. https://doi.org/10.1007/s10854-018-9491-4.

Rodríguez-Fernández J., Carcelén V., Hidalgo P., Vijayan N., Piqueras J., Sochinskii N.V., Perez J.M., Diéguez E. Relationship between the cathodoluminescence emission and resistivity in In doped CdZnTe crystals. *Journal of Applied Physics*. 2009. Vol. 106 (4). P. 044901. https://doi.org/10.1063/1.3197031.

Wright J.S., Washington A.L., Duff M.C., Burger A., Groza M., Matei L., Buliga V. The Effect of Subbandgap Illumination on the Bulk Resistivity of CdZnTe. *Journal of Electronic Materials*. 2013. Vol. 42. P. 3119–3124. https://doi.org/10.1007/s11664-013-2676-y.

Ye J., Wang S., Zhu C., Xu G., Luo L. Wafer level packaging for GaAs optical detector using through wafer grooves (TWG) fabricated by mechanical dicing and wet etching. 14th

International Conference on Electronic Packaging Technology, Dalian, China. 2013. P. 1305–1307. https://doi.org/10.1109/ICEPT.2013.6756697.

Ye J., Wang S., Zhu C., Xu G., Luo L. Novel combined through – wafer - groove fabrication approach and its application in wafer level packaging of GaAs CCD. *Microsystem Technologies*. 2016. Vol. 22 (8). P. 1983–1989. https://doi.org/10.1007/s00542-015-2507-6.

References

Levchenko, I.V., Stratiychuk, I.B, Tomashyk, V.M., Malanych, G.P., Kravetskyi, M.Y., & Korchovyi, A.A. (2016). Khimichne travlennia poverkhni InAs, InSb, GaAs Ta GaSb [The chemical etching of InAs, InSb, GaAs and GaSb surface]. *Naukovyi visnyk Chernivetskoho universytetu.: Khimiia* [Scientific Bulletin of Chernivtsi University: Chemistry], 781, 60–67 [in Ukrainian].

Levchenko, I.V., Stratiychuk, I.B., Tomashyk, V.M., Malanych, G.P., & Korchovyi, A.A. (2017). Khimichne rozchynennia InAs, InSb, GaAs ta GaSb v travylnykh kompozytsiakh $(NH_4)_2Cr_2O_7 - HBr - H_2O$ [Chemical dissolution InAs, InSb, GaAs and GaSb in the $((NH_4)_2Cr_2O_7 - HBr - H_2O$ etching compositions]. *Visnyk Odeskoho natsionalnoho universytetu. Khimiia* [Odesa National University Herald. Chemistry], 22 (3), 63–72 [in Ukrainian].

Chayka, M.V., Denysyuk, R.O., Tomashyk, Z.F., & Tomashyk, V.M. (2018). Khimichna vzaiemodiia CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ ta $Cd_xHg_{1-x}Te$ z vodnymy rozchynamy $K_2Cr_2O_7 - HBr$ (HCl) [Chemical interaction of CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ and $Cd_xHg_{1-x}Te$ with $K_2Cr_2O_7 - HBr$ (HCl)aqueous solutions]. *Pytannia khimii ta khimichnoi tekhnolohii [Questions of chemistry and chemical technology]*, (1), 51–56 [in Ukrainian].

Chayka, M.V., Tomashyk, Z.F., Tomashyk, V.M., Malanych, G.P., & Korchovyi, A.A. (2018). Osoblyvosti khimichnoho rozchynennia monokrystaliv CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ ta $Cd_xHg_{1-x}Te$ u vodnykh rozchynakh $K_2Cr_2O_7 - HBr - C_4H_6O_6$ [Features of the chemical dissolution of CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ and $Cd_xHg_{1-x}Te$ single crystals in $K_2Cr_2O_7 - HBr - C_4H_6O_6$ aqueous solutions]. *Pytannia khimii ta khimichnoi tekhnolohii [Questions of chemistry and chemical technology]*, 6, 99–106. http://doi.org/10.32434/0321-4095- 2018-121-6-99-106 [in Ukrainian].

Chayka, M.V., Tomashyk, Z.F., Malanych, G.P., Tomashyk, V.M., Panasyuk, D.Yu., & Kaminskiy, O.M. (2020). Fizyko-khimichna vzaiemodiia monokrystaliv CdTe ta $Zn_xCd_{1-x}Te$ z vodnymy rozchynamy $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – oksalatna kyslota [Physicochemical Interaction of CdTe and $Zn_xCd_{1-x}Te$ Single Crystals With $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – Oxalic Acid Aqueous Solutions]. *Pytannia khimii ta khimichnoi tekhnolohii [Questions of chemistry and chemical technology]*, 4, 187–193. http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2020-131-4-187-193 [in Ukrainian].

Chukhnenko, P.S., Ivanitska, V.G., Tomashik, Z.F., Tomashik, V.M., & Stratiychuk, I.B. (2009). Khimichne travlennia lehovanykh elementamy IV hrupy monokrystaliv CdTe vodnymy rozchynamy $(NH_4)_2Cr_2O_7$ -HBr [Chemical etching of doped by IV group impurities CdTe single crystalsusing $(NH_4)_2Cr_2O_7$ -HBr aqueous solutions]. *Naukovyi visnyk Chernivetskoho universytetu.: Khimiia* [Scientific Bulletin of Chernivtsi University: Chemistry], 473, 43–46 [in Ukrainian].

Chayka, M.V., Tomashyk, Z.F., Tomashyk, V.M., Malanych, G.P., & Korchovyi, A.A. (2019). Optimization of bromine-emerging etching compositions $K_2Cr_2O_7$ -HBr-ethylene glycol for forming a polished surface of CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ and $Cd_xHg_{1-x}Te$. *Functional Materials*, 26 (1), 189–196. https://doi.org/10.15407/fm26.01.189 [in English].

Chayka, M., Tomashyk, Z., Tomashyk, V., Malanych, G., & Korchovyi, A. (2022). Formation of nanosized relief on the CdTe single crystals surface by bromine-emerging etchants. *Applied Nanoscience*, 12, 603–609. https://doi.org/10.1007/s13204-021-01716-8 [in English].

Jafarov, M.A., Nasirov, E.F., & Jahangirova, S.A. (2018). ZnS/Cu₂ZnSnS₄/CdTe/In Thin Film Structure for Solar Cells. *Journal of Advances in Physics*, 14 (2), 5435–5441. https://doi.org/10.24297/jap.v14i2.7395 [in English].

Kosyachenko, L.A., Yurtsenyuk, N.S., Rarenko, I.M., Sklyarchuk, V.M., Sklyarchuk, O.F., Zakharuk, Z.I., & Grushko, E.V. (2013). Charge transport mechanisms in Schottky diodes based on low-resistance CdTe:Mn. *Semiconductors*, 47 (7), 916–924. https://doi.org/10.1134/S1063782613070129 [in English].

Levchenko, I.V., Tomashyk, V.M., Stratiychuk, I.B., Malanych, G.P., Stanetska, A.S., & Korchovyi, A.A. (2017). Chemical polishing of InAs, InSb, GaAs and GaSb. *Functional materials*, 24 (4), 654-659. https://doi.org/10.15407/fm24.04.654 [in English].

Levchenko, I., Tomashyk, V., Stratiychuk, I., Malanych, G., Korchovyi, A., Kryvyi, S., & Kolomys, O. (2018). Formation of the InAs, InSb, GaAs and GaS-polished surface. *Applied Nanoscience*, 8, 949–953. https://doi.org/10.1007/s13204-018-0788-7 [in English].

Levchenko, I., Tomashyk, V., Malanych, G., Stratiychuk, I., & Korchovyi, A. (2022). Improvement the InAs, InSb, GaAs and GaSb surface state by nanoscale wet etching. *Applied Nanoscience*, 12, 1139–1145. https://doi.org/10.1007/s13204-021-01784-w [in English].

Machniy, V.P., & Skrypnyk, N.J. (2011). Mechanisms of current flow in Au-CdTe contacts with a modified surface. *Semiconductors*, 45 (3), 312–315. https://doi.org/10.1134/S106378261103016X [in English].

Ojo, A.A., Salim, H.I., & Dharmadasa, I.M. (2018). The influence of ZnS crystallinity on all-electroplated ZnS/CdS/CdTe graded bandgap device properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29 (16), 13631–13642. https://doi.org/10.1007/s10854-018-9491-4 [in English].

Rodríguez-Fernández, J., Carcelén, V., Hidalgo, P., Vijayan, N., Piqueras, J., Sochinskii, N.V., Perez, J.M., & Diéguez, E. (2009). Relationship between the cathodoluminescence emission and resistivity in In doped CdZnTe crystals. *Journal of Applied Physics*, 106 (4), 044901. https://doi.org/10.1063/1.3197031 [in English].

Wright, J.S., Washington, A.L., Duff, M.C., Burger, A., Groza, M., Matei, L., & Buliga, V. (2013). The Effect of Subbandgap Illumination on the Bulk Resistivity of CdZnTe. *Journal of Electronic Materials*, 42, 3119–3124. https://doi.org/10.1007/s11664-013-2676-y [in English].

Ye, J., Wang, S., Zhu, C., Xu, G., & Luo, L. (2013). Wafer level packaging for GaAs optical detector using through wafer grooves (TWG) fabricated by mechanical dicing and wet etching. *14th International Conference on Electronic Packaging Technology, Dalian, China,* 1305–1307. https://doi.org/10.1109/ICEPT.2013.6756697 [in English].

Ye, J., Wang, S., Zhu, C., Xu, G., & Le, Luo. (2016). Novel combined through-wafer-groove fabrication approach and its application in wafer level packaging of GaAs CCD. *Microsystem Technologies*, 22 (8), 1983–1989. https://doi.org/10.1007/s00542-015-2507-6 [in English].

> Отримано: 24.01.2025 Прийнято: 14.02.2025