

been studied. The thermal decomposition products have been identified by chemical elementary analysis and IR spectroscopy. Schemes of the thermal decomposition of the compounds under investigation are proposed.

1. *Химия гидразонов* / Под ред. Ю. П. Кигаева. -М: Наука, 1978. -С. 72—119.
2. Коган В. А., Зеленцов В. В., Гэрбэлзу Н. В., Луков В. В. // Журн. неорганической химии. -1986. -31, № 11. -С. 2831—2843.
3. Chandra R., Sahni S. K., Karoor R. N. // Acta Chimica Hungarica. -1983. -112, № 4. -Р. 385—400.
4. Чундак С. Ю., Сухарев С.Н. // Журн. аналит. химии. -1997. -55. -С. 609—614.
5. Ористик С. І., Чундак С. Ю., Волков С. В. та інші. // Укр. хім. журн. -2001. -67, № 1. -С. 3—9.
6. Волков С. В., Ористик С. І., Пехньо В. І. та інші. // Там же. -2001. -67, № 3. -С. 3—9.
7. Волков С. В., Ористик С. І., Пехньо В. І. та інші. // Там же. -2001. -67, № 7. -С. 3—9.

8. Орысык С. И., Чундак С. Ю., Волков С. В. та інші. // Сб. тез. XVII Международ. Черняевского совещ. по химии, анализу и технологии платиновых металлов. -М. ГЕОХИ. -2001. -С. 90, 170.
9. Афзалетдинова Н. Г., Муринов Ю. И., Валямова Ф. Г., Васильева Е. В. // Журн. неорганической химии. -1999. -44, № 2. -С. 226—232.
10. Хисамутдинов Р. А., Афзалетдинова Н. Г., Кривоногов В. П. и др. // Там же. -1993. -38, № 11. -С. 1816—1821.
11. Термические превращения координационных соединений в твердой фазе / Под ред. Кукушкина Ю. Н., Буданова В. Ф., Седова Г. -1981. -М.:Л.: ЛГУ.
12. Шамилишвили О. Х., Мачхошвили Р. И., Харитонов Ю. Я., Джибладзе Т. Г. // Журн. неорганической химии. -1976. -21, № 4. -С. 1816—1821.
13. Харитонов Ю. Я., Мачхошвили Р. И., Гоева Л. В. // Коорд. химия. -1975. -2, № 11. -С. 1458—1464.
14. Харитонов Ю. Я., Мачхошвили Р. И., Гоева Л. В. // Там же. -1976. -3, № 11. -С. 1481—1489.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського  
НАН України, Київ  
Ужгородський національний університет

Надійшла 16.07.2001

УДК 620.193 : 546.681'19

Н. В. Кусяк, З. Ф. Томашик, В. Н. Томашик, С. Г. Даниленко

## РАСТВОРЕНИЕ АРСЕНИДА И АНТИМОНИДА ИНДИЯ В СИСТЕМЕ $K_2Cr_2O_7$ — $HBr$ — $HCl$ — $H_2O$

Изучен характер растворения  $InAs$  и  $InSb$  в системе  $K_2Cr_2O_7$ — $HBr$ — $HCl$ — $H_2O$ . Построены концентрационные зависимости скоростей растворения и определены лимитирующие стадии процесса растворения. Исследованы кинетические закономерности растворения указанных полупроводников в зависимости от скорости перемешивания и температуры раствора и показано, что растворение обоих полупроводниковых соединений в растворах указанной системы лимитируется диффузионной стадией.

Получение высококачественной, полированной и бездефектной поверхности полупроводниковых материалов является на современном этапе одной из наиболее актуальных проблем полупроводникового материаловедения. В связи с этим продолжается поиск оптимальных составов травителей как для химического полирования, так и для химической резки монокристаллов. Если для химической резки необходимы травители, обладающие сравнительно большими скоростями растворения полупроводниковых материалов, то для химического полирования в первую очередь нужны растворы, обладающие невысокой скоростью травления. К таким травителям относятся растворы на основе бихромата калия. Обладая хорошей окислительной способностью, этот окислитель в составе травителя взаимодействует с поверхностью кристаллов с небольшой скоростью.

В литературе имеются сведения об использовании растворов бихромата калия в минераль-

ных кислотах для травления полупроводниковых соединений типа  $A^{III}B^V$ . В работе [1] раствор, состоящий из 1 М  $K_2Cr_2O_7$ , 36 N  $H_2SO_4$  и 12 N  $HCl$ , использовали для обработки  $GaAs$  и  $InP$  с ориентацией (001). Если в указанном травителе отсутствует  $HCl$ , то это приводит к снижению скорости травления  $GaAs$  и прекращению процесса травления в случае  $InP$ . Увеличение содержания  $K_2Cr_2O_7$  в растворе улучшает качество поверхности, причем количество дефектов на поверхности значительно меньше при травлении данным раствором (соотношение исходных компонентов 3:1:2), чем при травлении другими растворами. Авторами [2] была изучена кинетика химического растворения  $InP$  и  $GaP$  в системе  $K_2Cr_2O_7$ — $HBr$ — $HCl$ — $H_2O$ , выделены области полирующих и неполирующих составов и установлено, что скорость растворения изменяется в пределах от 0.1 до 3.5 мкм/мин. Растворы данной системы использовались и для травления арсенида

© Н. В. Кусяк, З. Ф. Томашик, В. Н. Томашик, С. Г. Даниленко, 2002

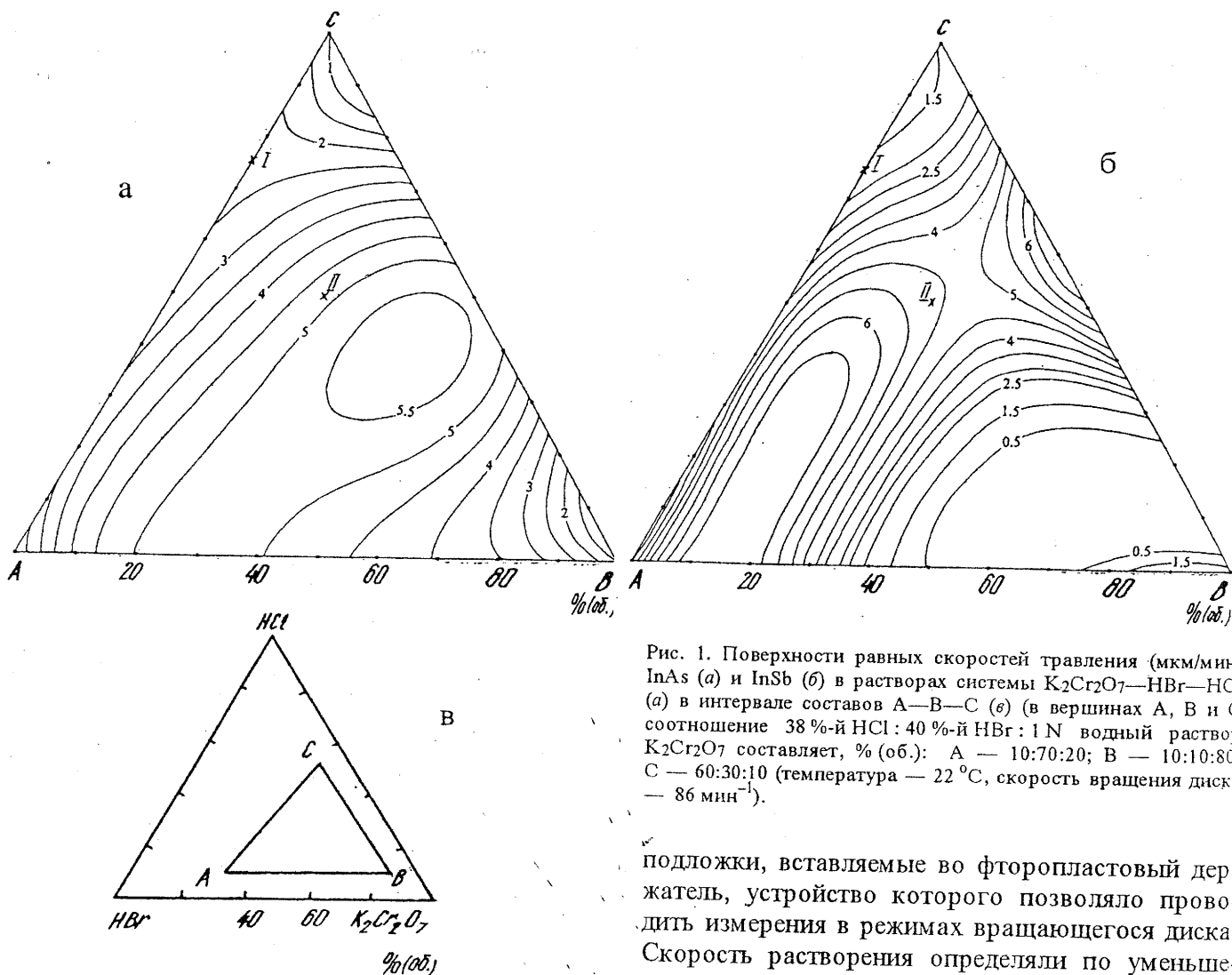


Рис. 1. Поверхности равных скоростей травления (мкм/мин) InAs (а) и InSb (б) в растворах системы  $K_2Cr_2O_7-HBr-HCl$  (а) в интервале составов А—В—С (б) (в вершинах А, В и С соотношение 38 %-й HCl : 40 %-й HBr : 1 N водный раствор  $K_2Cr_2O_7$  составляет, % (об.): А — 10:70:20; В — 10:10:80; С — 60:30:10 (температура — 22 °С, скорость вращения диска — 86 мин<sup>-1</sup>).

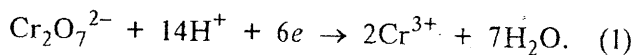
индия, причем скорость растворения материала в исследованном интервале варьировалась от 0.1 до 6 мкм/мин, однако механизм и кинетика растворения на момент постановки настоящей работы не были исследованы.

В настоящей работе в воспроизводимых гидродинамических условиях с помощью вращающегося диска изучена кинетика растворения InAs и InSb в системе  $K_2Cr_2O_7-HBr-HCl-H_2O$ . Для исследований использовали образцы *n*-типа InAs с ориентацией [111], а также InSb *n*-типа с ориентацией [211], имеющих удельное сопротивление 0.03 и 0.06 Ом·см соответственно, площадью приблизительно 0.5 см<sup>2</sup> и толщиной 1.5–2 мм. Перед травлением с поверхности пластин, предварительно шлифованных и механически отполированных, удаляли нарушенный слой толщиной 50–80 мкм в травителе, содержащем 10 об. ч. HF, 6 об. ч. HNO<sub>3</sub> и 4 об. ч. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с последующей промывкой травителем исследуемой системы. Образцы наклеивали на кварцевые

подложки, вставляемые во фторопластовый держатель, устройство которого позволяло проводить измерения в режимах вращающегося диска. Скорость растворения определяли по уменьшению толщины пластины при помощи часового индикатора "ИЧ-1". Одновременно растворяли 2–3 образца, причем расхождение в измеряемой толщине не превышало 5%. После завершения обработки образцы сразу же промывали большим количеством дистиллированной воды, а затем высушивали.

Для приготовления исходных растворов использовали 38 %-ю HCl ("х. ч."), 40 %-ю HBr ("х. ч.") и 12.8 %-й (1 N) водный раствор  $K_2Cr_2O_7$  ("х. ч."). Область растворов, выбранная для исследований с учетом результатов изучения растворимости бихромата калия в соляной кислоте [3], представлена на рис. 1, в.

Бихромат калия в кислой среде окисляет поверхность полупроводника в результате протекания реакции:



При этом бромистоводородная кислота растворяет продукты окисления, а соляная кислота способствует комплексообразованию в раство-

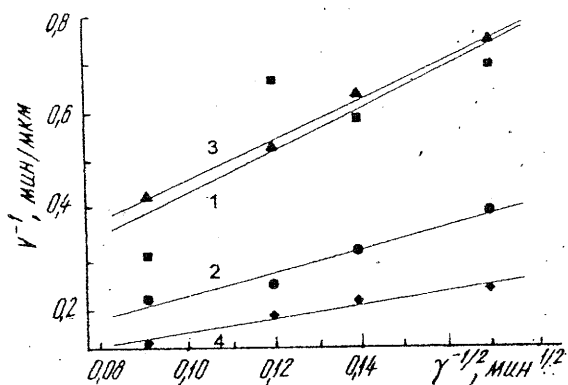
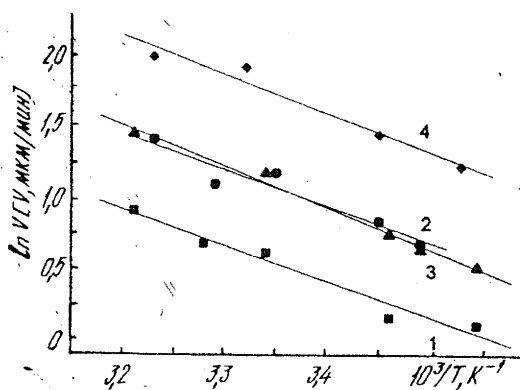
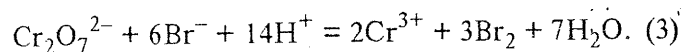
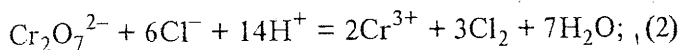


Рис. 2. Зависимость скорости растворения InAs (1, 2) и InSb (3, 4) от скорости перемешивания соответственно в растворах I и II системы  $K_2Cr_2O_7-HBr-HCl$  (состав растворов I и II приведен на рис. 1).

Рис. 3. Температурная зависимость скорости растворения InAs (1, 2) и InSb (3, 4) соответственно в растворах I и II системы  $K_2Cr_2O_7-HBr-HCl$  (состав растворов I и II приведен на рис. 1).



ре. В системе вероятна возможность существования нестабильных растворов, поскольку между компонентами травителя могут протекать следующие химические реакции:



Для исследований растворы применяли только свежеприготовленными, соблюдая порядок смешивания компонентов. Перед травлением все растворы выдерживались на протяжении 60–80 мин для установления равновесия химической реакции, протекающей между компонентами травителя.

Количественной характеристикой процесса травления является скорость растворения полупроводника. Диаграммы состав травителя — скорость травления построены с применением математического планирования эксперимента на симплексах [4]. На рис. 1, а, б приведены концентрационные зависимости скорости растворения InAs и InSb в системе  $K_2Cr_2O_7-HBr-HCl-H_2O$ . Обе поверхности характеризуются сравнительно невысокими скоростями растворения указанных полупроводниковых материалов, что создает благоприятные условия для создания полирующих композиций на основе указанных растворов.

Для некоторых растворов системы  $K_2Cr_2O_7-HBr-HCl-H_2O$  (точки I и II на рис. 1, а, б) построены зависимости скорости растворения ( $v$ ) от скорости вращения диска ( $\gamma$ ) в координатах  $v^{-1}-\gamma^{-1/2}$ . Построение таких зависимостей позволяет точнее судить о характере процессов, протекающих при растворении полупроводниковых материалов [2, 5]. При диффузионном лимитировании процесса такие зависимости проходят

через начало координат. Увеличение роли поверхностной (химической) реакции в общем процессе растворения приводит к уменьшению угла наклона прямой, а при лимитировании процесса скоростью протекания химической реакции прямая становится параллельной оси абсцисс. При смешанном механизме процесса прямая или ее экстраполяция отсекает на оси ординат отрезок, по величине которого при наличии соответствующих дополнительных данных может быть рассчитана константа скорости суммарной химической реакции.

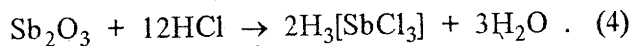
Из рис. 2 видно, что растворение антимионда индия в исследованных растворах протекает по диффузионному механизму, поскольку соответствующие прямые экстраполируются в начало координат. Растворение арсенида индия в растворе II тоже протекает по диффузионному механизму, а в растворе I его растворение имеет смешанный характер, так как соответствующая линия отсекает отрезок на оси ординат.

Для подтверждения полученных результатов была изучена температурная зависимость скорости растворения указанных полупроводниковых соединений в интервале 282–312 К (рис. 3). По наклону полученных прямых  $\ln v = f(1/T)$  определяли кажущуюся энергию активации процесса ( $E_a$ ), которая во всех случаях не превышала 23 кДж/моль. Исходя из принятой классификации гетерогенных процессов по лимитирующим стадиям процессы с  $E_a < 40$  кДж/моль определяются диффузионной кинетикой [6], а их скорость — скоростью протекания диффузионных стадий. Об этом свидетельствует и возрастание скорости растворения как InAs, так и InSb с увеличением скорости перемешивания раство-

ра, поскольку увеличение скорости перемешивания приводит к уменьшению толщины пограничного диффузионного слоя.

Следует отметить, что качество полированной поверхности арсенида индия значительно выше качества обработанной поверхности InSb растворами одного и того же состава, то есть растворы исследуемой системы являются более эффективными при обработке поверхности InAs.

При увеличении содержания в растворе бихромата калия на поверхности кристаллов InSb образуется налет, который впоследствии трудно удаляется. В составе обоих полупроводниковых соединений (InAs и InSb) индий обладает отрицательным электродным потенциалом, тогда как As и Sb — положительными потенциалами, в результате чего в первую очередь с поверхности "вымывается" индий. Одновременно в раствор частично переходят и элементы пятой группы (As и Sb). Под действием бихромата на поверхности могут образовываться оксиды  $As_2O_3$  и  $Sb_2O_3$ . Первый из них растворяется в кислотных растворах значительно хуже, чем второй, растворение которого протекает по следующей схеме:



В отличие от оксидов мышьяка и сурьмы, образующийся на поверхности в результате химического взаимодействия оксид индия хорошо растворим в минеральных кислотах.

Таким образом, изучен характер растворения InAs и InSb в системе  $K_2Cr_2O_7-HBr-HCl-H_2O$ , построены концентрационные зависимости скоростей растворения (диаграммы Гиббса) и определены лимитирующие стадии процесса

Институт физики полупроводников НАН Украины, Киев

растворения. Показано, что растворение обоих полупроводниковых соединений в растворах указанной системы лимитируется диффузионными стадиями. Растворы системы  $K_2Cr_2O_7-HBr-HCl-H_2O$  могут быть использованы как основа полирующих травителей с невысокой скоростью растворения для обработки арсенида и антимонида индия.

**РЕЗЮМЕ.** У відтворюваних гідродинамічних умовах досліджено характер розчинення InAs та InSb в розчинах системи  $K_2Cr_2O_7-HBr-HCl-H_2O$ . З використанням математичного планування експерименту побудовані концентраційні залежності швидкостей розчинення та визначені лімітуючі стадії процесу розчинення. Досліджені кінетичні закономірності розчинення вказаних напівпровідників в залежності від швидкості перемішування та температури розчину і показано, що розчинення обидвох напівпровідникових сполук в поліруючих розчинах вказаної системи лімітується дифузійними стадіями.

**SUMMARY.** Dissolution of InAs and InSb in the  $K_2Cr_2O_7-HBr-HCl-H_2O$  solutions is studied in reproducible hydrodynamics conditions. The surfaces of equal etching rate are constructed using mathematical planning of experiment, and the limiting stages of the dissolution process are determined. The kinetic behaviour of indicated semiconductors depending on the mixing rate and temperature of solution was investigated and it was shown that the dissolution of these semiconductor compounds in the solutions of the investigated system is limited by the diffusion stages.

1. Adachi S., Kawaguchi H., Iwane G. // J. Mater. Sci. -1981. -16. -С. 2449—2456.
2. Перевоицков В.А. // Высокочистые вещества. -1995. -№ 2. -С. 5—29.
3. Томашик В.Н., Панчук О.О., Сава А.А., Томашик З.Ф. // Неорган. материалы. -1995. -31, № 9. -С. 1241—1244.
4. Томашик В.Н., Сава А.А. // Заводск. лаборатория. -1987. -53, № 7. -С. 65.
5. Луфт Б.Д., Перевоицков В.А., Возмилова Л.Н. и др. // Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников. -Москва: Радио и связь, 1982.
6. Сангвал К. // Травление кристаллов: Теория, эксперимент, применение. -Москва: Мир, 1990.

Поступила 02.06.2000

УДК 541.49:546.776:547.23

Г. О. Дзяна, Н. Б. Врещена, Д. І. Семенишин

## ТРИМОЛБДАТИ ОРГАНІЧНИХ АМІНІВ

Синтезовані тримолбдати складу  $(AmH)_2Mo_3O_{10} \cdot nH_2O$ , Am — бутиламін ( $n=2$ ), діетилтриамін ( $n=2$ ), етилендіамін ( $n=6$ ), фенілгідразин ( $n=5$ ), 1,2,3-бензотриазол ( $n=6$ ). Сполуки охарактеризовані рентгенографічним, ІЧ-спектроскопічним, дериватографічним методами. Встановлено хімізм їх термічного розкладу та розраховані кінетичні параметри для окремих його стадій.

Відомо [1, 2], що поліоксометалатні аніони утворюють великий структурний клас різноманітних комплексних сполук. Ізо- та гетерополімо-

лбдати є надійними реагентами в аналітичній хімії [3]; сполуки на їх основі мають каталітичні властивості [4].

© Г. О. Дзяна, Н. Б. Врещена, Д. І. Семенишин, 2002