

**В. М. Томашик, О. С. Чернюк\*,  
В. І. Гриців\***

## **ВЗАЄМОДІЯ GaAs З РОЗЧИНАМИ $\text{HNO}_3\text{—HCl—H}_2\text{O}$**

На основі дослідження потенціалів саморозчинення GaSb, Ga та Sb показано, що взаємодія галійстибїду з розчинами  $\text{HNO}_3\text{—HCl—H}_2\text{O}$  визначається розчиненням Sb, що утворюється на поверхні в результаті хімічних та електрохімічних процесів. Для запобігання виділення Sb на поверхні галійстибїду запропоновано використовувати свіжі травильні композиції, що не містять у собі іонів  $\text{Sb}^{3+}$ , або зв'язувати іони  $\text{Sb}^{3+}$  в комплексні сполуки.

Протравлювачі на основі нітратної та хлоридної кислот широко застосовуються для хімічної обробки GaSb [1], але процеси, що відбуваються під час хімічної взаємодії, не досліджено. У працях [2, 3] зазначається, що згідно з даними оже-електронної спектроскопії при травленні InSb в кислотних протравлювачах його поверхня збагачується стибієм. Механізм виділення стибію описано авторами праці [4]. З'ясування причин утворення елементарного стибію на поверхні GaSb дало б змогу досягти більш якісного полірування поверхні галійстибїду з метою виготовлення на його основі якісних приладів електронної техніки. В літературі відсутні відомості, що пояснюють цей процес, тому мета даної роботи — вивчення причин та характеру виділення стибію в поверхневій плівці GaSb при його обробці в розчинах системи  $\text{HNO}_3\text{—HCl—H}_2\text{O}$ .

Для проведення експериментальних досліджень було використано методика, що описана у працях [4, 5] на зразках GaSb, Ga та Sb напівпровідникової чистоти площею 0,2—0,5 см<sup>2</sup>. Розчинення здійснювали з кристалографічної площини <111>. Протилежну сторону кристалу, а також всі бічні покривали кислотостійким лаком. Травильну суміш отримували при змішуванні хімічно чистих 70 %-ної  $\text{HNO}_3$ , 35 %-ної HCl та дистильованої води.

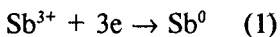
Електродні потенціали вимірювали мілівольтметром Ш-4313, вхідний активний опір якого при вимірюванні напруги постійного струму становив не менше 1 МОм, що давало змогу вимірювати потенціал саморозчинення без суттєвого впливу на стан рівноваги, що досліджувалась. Електродом порівняння був хлорсрібний електрод ЕВЛ-1М3. Різниця між одержаними значеннями електродного потенціалу в трьох послідовних серіях вимірювань не перевищувала  $\pm 5$  мВ.

Різниця фізичних та хімічних властивостей на різних ділянках поверхні матеріалу, що розчиняється, призводить до зміни потенціалу робочого електрода в часі, тому потенціал вимірювали після стабілізації його значення через дві хвилини після занурення зразка в розчин.

Отримана концентраційна залежність потенціалів саморозчинення електродів з Ga, Sb та GaSb наведена на рис. 1. Графічно цю залежність побудовано з використанням математичного планування експерименту на симплексах. Як видно з рисунка, потенціал саморозчинення Ga в досліджуваних розчинах (рис. 1, а) характеризується, в основному, негативним значенням. Тільки в області, збагаченій  $\text{HNO}_3$ , потенціал саморозчинення Ga набуває позитивних значень, тобто відбувається пасивація галію. Потенціал електрода із Sb (рис. 1, б) є позитивним, досягаючи максимальних значень у розчинах, збагачених нітратною кислотою. Аналогічний характер має і розчинення GaSb (рис. 1, в), проте потенціал саморозчинення галійстибїду менший від потенціалу саморозчинення Sb.

© В. М. Томашик, О. С. Чернюк, В. І. Гриців, 2002

Таким чином, результати щодо вимірювання потенціалу саморозчинення GaSb та окремих його компонентів свідчать про те, що розчинення галійстибїду в системі  $\text{HNO}_3\text{—HCl—H}_2\text{O}$  контролюється розчиненням Sb. Ізобарно-ізотермічний потенціал ( $\Delta G$ ) процесу:



можна виразити через потенціал саморозчинення  $\Delta G = -zF\phi$ , де  $z$  — заряд іона,  $F$  — число Фарадея,  $\phi$  — потенціал саморозчинення. Оскільки для процесу (1)  $\phi > 0$ ,  $\Delta G < 0$ , і рівновага такого процесу буде зсунута в бік утворення елементарного стибію, тобто відновлення іонів  $\text{Sb}^{3+}$  при певних умовах може відбуватися самовільно.

Як і розчинення InSb в розчинах системи  $\text{Br}_2\text{—HBr—H}_2\text{O}$  [4], розчинення GaSb в системі  $\text{HNO}_3\text{—HCl—H}_2\text{O}$  характеризується процесом утворення катіонів  $\text{Ga}^{3+}$  та  $\text{Sb}^{3+}$ . Оскільки приповерхнева область буде дедалі насичуватися вказаними катіонами, то можуть створюватися умови для протікання реакції (1), тобто на поверхні GaSb буде виділятися елементарний стибій. В незначних кількостях стибію може утворюватися на поверхні GaSb унаслідок реакції:

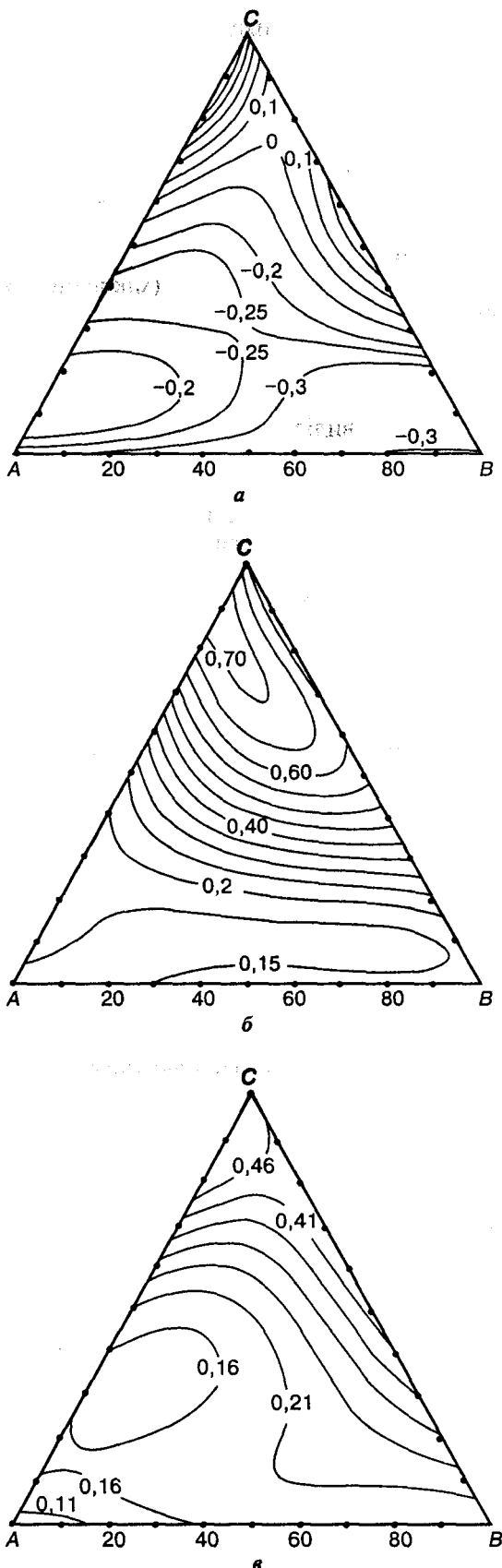
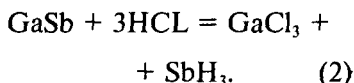


Рис. 1. Лінії однакових значень електродного потенціалу ( $B$ ) при розчиненні Ga (а), Sb (б) та GaSb (г) в розчинах системи  $\text{HNO}_3\text{—HCl—H}_2\text{O}$  при  $18^\circ\text{C}$  та співвідношенні  $\text{HNO}_3\text{:HCl:H}_2\text{O}$  у вершинах А, В і С відповідно 10:90:0, 10:10:80 та 90:10:0

Стибій, що отримується при взаємодії, розкладається з утворенням елементарного стибію.

Унаслідок описаних вище процесів, на опушеній в розчин протравлювача пластині GaSb формуються області мікрокатодів (утворений стибій) і мікроанодів (GaSb, що розчиняється). Причиною виникнення мікроелектродів може бути: шорсткість поверхні, її кристалографічна неоднорідність та забруднення, а також локальні зміни концентрації протравлювача унаслідок хімічної взаємодії. Реакції, які відбуваються на мікроелектродах, призводять до подальшого розчинення GaSb з утворенням катіонів  $Ga^{3+}$  і  $Sb^{3+}$  (мікроаноди) та до виділення нових порцій Sb (мікрокатоли).

Зазначимо, що стибій, який виділяється на поверхні GaSb, не викликає її пасивації, оскільки надходження свіжих порцій протравлювача сприяє розчиненню утвореного стибію. Крім того, при електрохімічному відновленні виділення стибію відбувається більш ефективно на віддалених від поверхні виступах мікрочастинчатих утворень Sb, що пояснюється максимальною напруженістю поля на цих ділянках.

Таким чином, при розчиненні GaSb в розчинах  $HNO_3-HCl-H_2O$  одночасно відбувається окисно-відновне (хімічне) та електрохімічне розчинення, що приводить до утворення на поверхні Sb. Для запобігання виділенню Sb на поверхні необхідно використовувати свіжі травильні композиції або зв'язувати іони  $Sb^{3+}$  в комплексні сполуки.

1. Луфт Б. Д., Перевошиков В. А., Возилова Л. Н. и др. Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников. — М.: Радио и связь, 1982. — 136 с.
2. Смирнова Т. П., Шпурик В. Н., Белый В. И. и др. Исследование химического состава поверхности антимонида индия // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. — 1982. — Вып. 3, № 7. — С. 93—97.
3. Штабнова В. Л., Кировская И. А. Химический состав поверхности соединений  $InV$  // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. — 1989. — 25, № 2. — С. 207—211.
4. Венгель П. Ф., Томашик В. Н., Фомин А. В. Растворение  $InSb$  в растворах системы  $Vg_2-NVg-H_2O$  // Неорган. материалы. — 1996. — 32, № 1. — С. 23—25.
5. Сава А. А., Томашик В. Н., Фомин А. В. и др. Химическое растворение теллурида кадмия в растворах системы  $Vg_2-NVg$  // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. — 1989. — 25, № 12. — С. 1997—2001.

Інститут фізики напівпровідників  
НАН України  
Проспект Науки, 45,  
03028 Київ

\* Житомирський педагогічний університет  
ім. І. Франка  
Вул. В. Бердичівська, 40,  
10001 Житомир

Отримано 05.04.2002