

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ ПРИ РОЗЧИНЕННІ CdTe ТА $Zn_xCd_{1-x}Te$ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ $K_2Cr_2O_7 - HBr -$ ЕТИЛЕНГЛІКОЛЬ

Чайка М.В.¹, Томашик З.Ф.², Денисюк Р.О.¹, Панасюк Д.Ю.³, Томашик В.М.²

¹ Житомирський державний університет імені Івана Франка, laridae92@gmail.com

² Інститут фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України

³ Житомирський науково-дослідний експертно-криміналістичний центр

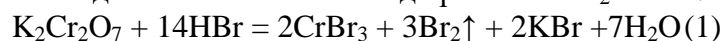
Напівпровідникові матеріали типу $A^{IV}B^{VI}$, зокрема монокристали CdTe та $Zn_xCd_{1-x}Te$ володіють широким комплексом фізико-хімічних властивостей і використовуються для виготовлення ІЧ-фотоприймачів, включаючи багатоеlementні лінійки та матриці, детекторів γ -випромінювання, сонячних елементів. Однак при практичному використанні, існують значні проблеми, пов'язані з нестабільністю, складністю технології вирощування, недосконалістю обробки та складними умовами роботи робочих елементів з цих матеріалів в різних режимах. Формуванню полірованої, структурно досконалої та бездефектної поверхні таких монокристалічних підкладок надається особливе значення, у зв'язку з чим, дослідження закономірностей розчинення вказаних напівпровідників є досить актуальним.

Метою дослідження є вивчення електрохімічних процесів, що відбуваються під час розчинення монокристалів CdTe та $Zn_xCd_{1-x}Te$ у водних розчинах $K_2Cr_2O_7 - HBr -$ етиленгліколь (ЕГ).

Для потенціометричних досліджень використовували вирощені методом Бріджмена монокристали CdTe та $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$, з яких готували точкові електроди. Місце контакту і поверхню електроду, що бере участь в експерименті, ізолювали за допомогою беззольної самотвердіючої пластмаси PATTERN RESIN LS. Для приготування травильних розчинів використовували 10,9 % водний розчин $K_2Cr_2O_7$ (х.ч.), 40 % HBr (ос.ч.) та ЕГ (х.ч.). Перед початком вимірювання електродних потенціалів розчинення поверхню електроду протравлювали поліруючим травником і промивали 0,1 М водним розчином $Na_2S_2O_3$ та дистильованою водою. Експериментальні дослідження проводили на установці, в якій електрод порівняння (насичений хлор-срібний електрод з потенціалом 0,2445 В) разом з досліджуванним електродом опускали у травильний розчин. Велику увагу звертали на те, щоб між ними була стала відстань. Електродні потенціали вимірювали та записували на персональний комп'ютер з інтервалом в 2 сек за допомогою іонометру И-160М при температурі $293 \pm 0,5$ К у статичному режимі.

Встановлено, що електродні потенціали процесу саморозчинення CdTe та $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ перебувають у межах 0,3-0,65 В (рис. 1). Визначено, що збільшення вмісту $K_2Cr_2O_7$ у травнику сприяє зростанню значень електродних потенціалів та формуванню полірованої поверхні напівпровідників. Це можна пояснити збільшенням концентрації окисника в травильних композиціях. Додавання ЕГ до складу розчинів призводить до зменшення потенціалів саморозчинення і швидкості травлення досліджуваних монокристалів. При зменшенні потенціалу нижче 0,54 В для CdTe та 0,42 В для $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ поверхня напівпровідників починає вкриватись білою плівкою (неполіруючі розчини), що, ймовірно, пов'язано зі зменшенням окиснювальної здатності травильних розчинів. Помітно зменшення значення електродних потенціалів біля кута С концентраційного трикутника (травники з максимальним вмістом $K_2Cr_2O_7$), що також супроводжується утворенням на поверхні зразків сірого нальоту. Це може бути пов'язано з утворенням малорозчинних сполук хрому, які пасивують поверхню напівпровідника.

На основі отриманих значень електродних потенціалів можна зробити припущення про проходження процесів, що відбуваються при розчиненні досліджуваних напівпровідників. Так, авторами [1] виявлено, що активними компонентами травильних розчинів є як йони $Cr_2O_7^{2-}$, так і Br^- , і в залежності від їх об'ємного співвідношення може виділятися вільний бром (реакція 1), що розчиняється в надлишку HBr та утворює бромвиділяючі травильні композиції, подібні за складом та властивостями до розчинів Br_2 в HBr.



Наявність у складі бромідної кислоти створює умови для взаємодії монокристалів з H^+ . Оскільки в електрохімічному ряді активності металів Zn та Cd розміщені до водню, вони легко взаємодіють з HBr , яка перебуває у надлишку в більшості травильних розчинів.



Утворені броміди цинку та кадмію добре розчинні у воді [2]. Щодо хімічних властивостей телуру, то він найчастіше проявляє неметалічні властивості, тоді як металічні можна спостерігати лише коли Te утворює солі, взаємодіючи з сильними кислотами. Телур (IV) оксид майже нерозчинний у воді [3], проте вступає у хімічну взаємодію з бромідною кислотою та утворює солі телуру:



Крім бромідної кислоти активним компонентом досліджуваних травників є бром, який сприяє розриву слабких зв'язків на поверхні монокристалів та забезпечує рівномірне розчинення приповерхневих шарів напівпровідникових матеріалів. Тому враховуючи все це можна припустити, що у бромвиділяючих травниках, як зазначають автори [1], монокристали $CdTe$ та $Zn_xCd_{1-x}Te$, ймовірно, розчиняються згідно реакцій:

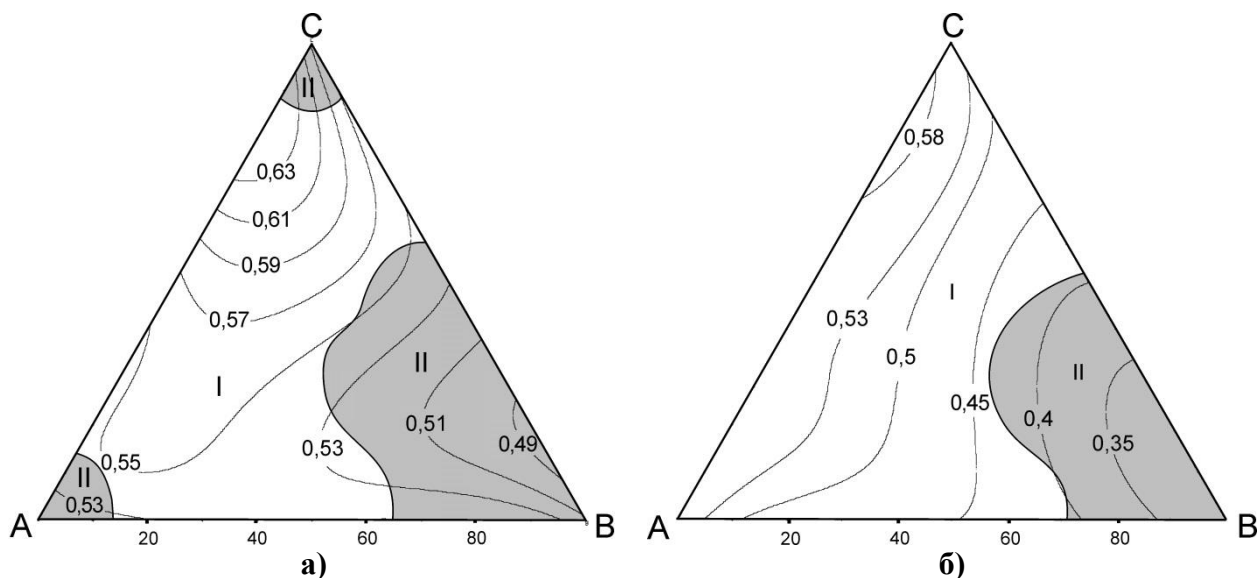
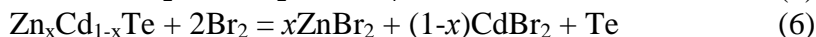
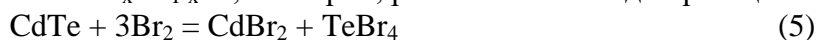


Рис. 1. Концентраційна залежність зміни електродних потенціалів (V) $CdTe$ (а) та $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ (б) при об'ємному співвідношенні компонентів $K_2Cr_2O_7 - HBr - EG$ у вершинах А, В, С відповідно: А – 20:80:0; В – 20:20:60; С – 50:50:0 (область I – поліруючі і II – неполіруючі травники).

Для поліруючого травника складу (об. %): 35 $K_2Cr_2O_7$ + 50 HBr + 15 EG та ряду інших розчинів з області I (поблизу сторони **СВ**) встановлено значення рН травильних композицій за допомогою іонometру И-160М із точністю $\pm 0,01$ ($T = 293 K$). Значення рН у таких розчинах перебувають у межах від $-0,2$ до $0,1$, що свідчить про сильноокисле середовище досліджуваних травників.

Отримані результати досліджень електродних потенціалів саморозчинення монокристалів $CdTe$ та $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ та виміряні значення рН травників порівняли з діаграмою Пурбе системи $Zn_xCd_{1-x}Te - H_2O$ [4]. З діаграми видно, що в сильноокислому середовищі при значенні $\phi = 0,3-0,65$ В утворюються йони Cd^{2+} , Zn^{2+} та Te^{4+} . Як зазначають автори роботи, рівномірне розчинення монокристалів $CdTe$ та $Zn_xCd_{1-x}Te$ відбувається у сильноокислих розчинах ($pH < 0$). Щодо поліруючого травлення, то воно можливе у сумішах, окислювальний

потенціал яких не нижчий 0,5 В. Це підтверджує наші припущення про механізм розчинення досліджуваних напівпровідників та склад поліруючих травильних композицій.

Таким чином, в результаті проведених експериментальних досліджень побудовано залежності «склад розчину – електродний потенціал» для CdTe та $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ і встановлено, що чим більша концентрація окисника ($K_2Cr_2O_7$) у травильних композиціях $K_2Cr_2O_7 - HBr - EG$, тим вищі значення електродних потенціалів, і, відповідно, кращі поліруючі властивості розчинів. Виявлено, що збільшення вмісту Zn у складі твердого розчину сприяє зменшенню потенціалів саморозчинення та покращенню якості полірованої поверхні напівпровідників. На основі отриманих значень електродних потенціалів зроблено припущення про проходження можливих реакцій під час розчинення кадмій телуриду та твердих розчинів на його основі у бромвиділяючих травильних композиціях. Вимірювання електродних потенціалів саморозчинення CdTe та $Zn_xCd_{1-x}Te$ у водних розчинах $K_2Cr_2O_7 - HBr - EG$ дозволило встановити залежність кінетичних закономірностей процесу розчинення напівпровідників від складу травників та передбачити оптимальні умови для формування високоякісної полірованої поверхні цих монокристалів при хіміко-динамічному поліруванні.

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

2. CRC Handbook of chemistry and physics, 89th edition (Internet version 2009). – CRC Press, London: Taylor & Francis, 2009.

3. Назаренко И.И. Аналитическая химия селена и теллура / И.И. Назаренко, А.Н. Ермаков. М.: Наука, 1971. – 251 с.

4. Дремлюженко С.Г. Зміна дефектності та складу поверхні CdTe, $Cd_{1-x}Mn_xTe$, $Cd_{1-x}Zn_xTe$ в залежності від обробки / С.Г. Дремлюженко, З.І. Захарук, П.М. Фочук, А.Й. Савчук // Фізика і хімія твердого тілі. – 2007. – Т.8, №4. – С.748-752