УДК 621.794.4: 546.47/49’24

ФОРМУВАННЯ ПОЛІРОВАНОЇ ПОВЕРХНІ МОНОКРИСТАЛІВ CdTe ТРАВИЛЬНИМИ КОМПОЗИЦІЯМИ НА ОСНОВІ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ $K_2Cr_2O_7$ – HBr – ЕТИЛЕНГЛІКОЛЬ

Чайка Микола Володимирович
асистент кафедри хімії
Житомирський державний університет імені Івана Франка
м. Житомир, Україна
Римар Олена Олександрівна
учениця
Загальноосвітня школа І-ІІІ ступенів №21 м. Житомира
м. Житомир, Україна
Панасюк Дмитро Юрійович
судовий експерт
Житомирський науково – дослідний
експертно – криміналістичний центр
м. Житомир, Україна

Анотація: у відтворюваних гідродинамічних умовах досліджено характер хімічного розчинення монокристалів CdTe у водних розчинах $K_2Cr_2O_7$ – HBr – етиленгліколь. Побудовано діаграми «*склад розчину – швидкість розчинення*» та визначено концентраційні межі полірувальних розчинів. Визначено вплив органічного компонента та природи напівпровідника на швидкість і характер розчинення, стан обробленої поверхні. Оптимізовано склади травників та режими проведення процесу хіміко-динамічного полірування для формування полірованої поверхні монокристалів CdTe.

Ключові слова: хімічне розчинення, монокристал, кадмій телурид, травник, швидкість розчинення, хіміко-динамічне полірування.

Хімічна обробка поверхні напівпровідників типу $A^{II}B^{VI}$ є одним із найважливіших технологічних етапів при виробництві робочих елементів приладів на їх основі. Для цього традиційно і цілком обґрунтовано застосовують метод хімічного травлення, який, на перший погляд, є простим для практичної реалізації хімічним процесом. Однак, як показує практика, отримання полірованої, структурно досконалої та бездефектної поверхні монокристалів із збереженням необхідних параметрів є досить складною технологічною задачею. Для її розв'язання застосовуються різні методи травлення, одним із найбільш перспективних є хіміко-динамічне полірування (ХДП) напівпровідникових пластин у відтворюваних гідродинамічних умовах. При цьому важливо підібрати склади травильних композицій, які володітимуть гарними полірувальними властивостями та необхідними швидкостями зняття поверхневого шару матеріалу. Попередніми нашими експериментальними дослідженнями було встановлено, що травники на основі водних розчинів $K_2Cr_2O_7$ – HBr відзначаються невеликими (1-7,5 мкм/хв) швидкостями розчинення і при цьому проявляють гарні полірувальні властивості. Введення до їх складу третього компоненту (органічний розчинник) призводить до збільшення діапазону швидкостей розчинення, сприяє розширенню області стабільних складів травників та кращому розчиненню продуктів взаємодії поверхні монокристалів з травильними сумішами.

З метою розробки нових ефективних травильних композицій та умов обробки поверхні монокристалів CdTe у відтворюваних гідродинамічних умовах експериментально досліджено характер їх хімічного розчинення у водних розчинах $K_2Cr_2O_7$ – HBr – етиленгліколь (ЕГ).

Експериментальні дослідження хімічної взаємодії нелегованих, вирощених методом Бріджмена монокристалів CdTe проводили у відтворюваних гідродинамічних умовах на установці для ХДП згідно методики, наведеної в [1, с. 100-101]. Травильні композиції готували із 10,9 %-го водного розчину $K_2Cr_2O_7$ (х.ч.), 40 % HBr (ос.ч.) та етиленгліколю (х.ч.). Перед ХДП всі розчини витримували протягом двох годин для встановлення рівноваги хімічної реакції:

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

Після проведення ХДП поліровані монокристали спочатку промивали 0,1 М водним розчином $Na_2S_2O_3$ для видалення з їх поверхні непрореагованого брому (за реакцією 2), а потім великою кількістю дистильованої води та висушували потоком сухого повітря.

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

Мікроструктуру поверхні напівпровідників після розчинення досліджували в білому світлі металографічним мікроскопом МИМ-7 з цифровою відеокамерою eTREK DCM800 (8Mpix). Якість полірованої поверхні вивчали за допомогою скануючого зондового мікроскопа NanoScope IIIa Dimension 3000TM (Digital Instruments, США) методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) в режимі періодичного контакту.

Хімічну взаємодію монокристалів CdTe досліджували в інтервалі розчинів, обмеженому концентраційним трикутником АВС, у вершинах якого об'ємний вміст $K_2Cr_2O_7$ – HBr – етиленгліколь складає відповідно: А – 20:80:0; В – 20:20:60; С – 50:50:0. На рис. 1 показані концентраційні залежності швидкості розчинення CdTe у водних розчинах $K_2Cr_2O_7$ – HBr – ЕГ. Діаграми «*склад розчину – швидкість розчинення*» побудовано з використанням методу математичного планування експерименту на симплексі [2, с. 65] при T = 294 К та швидкості обертання диску $\gamma = 82$ хв$^{-1}$. При цьому виявлено області з полірувальними (область I) та неполірувальними (область II) розчинами по відношенню до досліджуваних напівпровідників.

Вивчено залежності швидкості хімічного розчинення досліджуваних монокристалів від швидкості перемішування розчинів, температури та природи напівпровідникового матеріалу. Як видно з рис. 1, максимальні швидкості розчинення (6-7 мкм/хв) всіх монокристалів спостерігаються у розчинах, збагачених на $K_2Cr_2O_7$ (біля кута С). Встановлено, що насичення розчинів етиленгліколем (поблизу кута В – розчина з максимальним вмістом органічного компонента) призводить до суттєвого зменшення швидкості хімічного розчинення – до 0,5-1 мкм/хв. Виявлено, що полірувальні розчини формуються

у більшій частині досліджуваного інтервалу. Встановлено, що для одержання якісної полірованої поверхні CdTe, процес ХДП необхідно проводити в травниках із вмістом (в об. %): (20-46) $K_2Cr_2O_7$: (46-76) HBr : (0-37) ЕГ в інтервалі температур 293-296 К при швидкості обертання диску γ = 82 хв$^{-1}$.

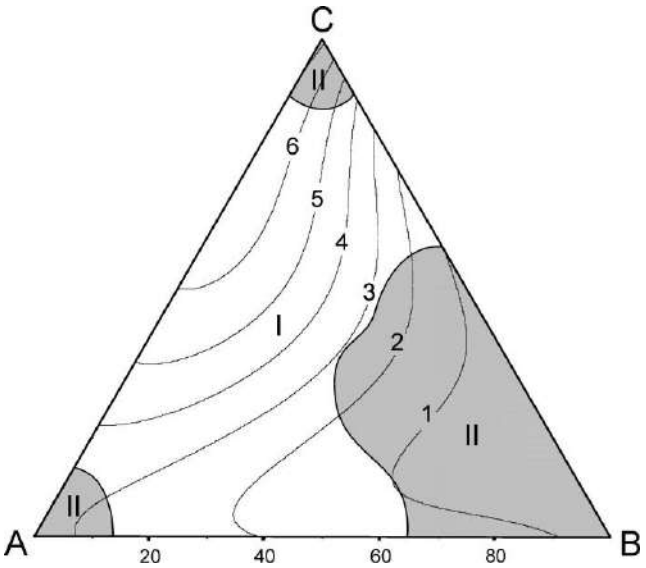

Рис. 1. Концентраційні залежності (T = 294 К, γ = 82 хв$^{-1}$) швидкості хімічного розчинення (мкм/хв) монокристалів CdTe у водних розчинах $K_2Cr_2O_7$ – HBr – етиленгліколь

Розроблені нові повільні полірувальні травники представляють особливий інтерес, оскільки не містять надзвичайно токсичного і нестійкого брому, а є бромвиділяючими. Введення до їх складу в'язкого компоненту (етиленгліколю) дозволяє частково регулювати процес взаємодії HBr та $K_2Cr_2O_7$, сприяє розчиненню токсичного Br_2, який виділяється, та переводить в розчинну форму продукти взаємодії напівпровідникового матеріалу з травником. Це дає можливість варіації швидкості зняття поверхневих шарів монокристалів CdTe, що важливо при розчиненні тонких плівок. Такі травники діють більш м'яко, однорідно і рівномірно як під час зняття порушеного шару, так і під час фінішного ХДП. Витримка полірувальних розчинів навіть протягом досить тривалого часу після приготування (до 180 годин) не впливає на їх полірувальні властивості. Результати металографічного аналізу та атомно-силової

мікроскопії поверхні зразків ($R_a \leq 10$ нм) після розчинення показали перспективність розроблених травильних композицій для ХДП монокристалів CdTe.

Отримані експериментальні результати дозволили визначити склади травильних розчинів для формування полірованих поверхонь досліджуваних монокристалів та значно вдосконалити процеси хімічної обробки їх поверхні при створенні робочих елементів приладів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

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.

Томашик В.Н. Применение математического планирования эксперимента для жидкостного травления полупроводников / В.Н. Томашик, А.А. Сава // Заводская лаборатория. – 1987. – Т. 53, № 7. – С. 65.