

УДК 621.794.4:546.47/49'24

М.В. Чайка ^а, З.Ф. Томашик ^б, Г.П. Маланич ^б, В.М. Томашик ^б, Д.Ю. Панасюк ^в,
О.М. Камінський ^а

ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ МОНОКРИСТАЛІВ CdTe ТА ZnCd_{1-x}Te З ВОДНИМИ РОЗЧИНАМИ K₂Cr₂O₇-HBr-ОКСАЛАТНА КИСЛОТА

^а Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир, Україна

^б Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, м. Київ, Україна

^в Житомирський науково-дослідний експертно-криміналістичний центр МВС України, м. Житомир,
Україна

Вперше у відтворюваних гідродинамічних умовах, використовуючи метод диска, що обертається, встановлено закономірності фізико-хімічної взаємодії монокристалів CdTe та твердих розчинів Zn_xCd_{1-x}Te (x=0,04 та 0,1) з водними розчинами K₂Cr₂O₇-HBr-оксалатна кислота. За результатами експериментів, з використанням методу математичного планування, побудовано діаграми «склад розчину-швидкість розчинення» та встановлено концентраційні межі полірувальних, селективних і неполірувальних розчинів. Визначено кінетичні закономірності процесу розчинення поверхні, вплив органічного компонента і складу твердого розчину на швидкість і характер розчинення та стан обробленої поверхні. Виявлено, що швидкість взаємодії цих монокристалів з полірувальними розчинами лімітується стадією дифузії. Запропоновано серію нових повільних полірувальних травників з контрольованою швидкістю розчинення напівпровідникових матеріалів (3,3–10,3 мкм/хв), оптимізовано їх склади і режими виконання хіміко-динамічного полірування. Методами мікроструктурного аналізу та атомно-силової мікроскопії досліджено стан поверхні напівпровідників після процесу полірування.

Ключові слова: хімічне розчинення, напівпровідник, монокристал, бромвиділяючі розчини, поверхня, травлення, полірування.

DOI: 10.32434/0321-4095-2020-131-4-187-193

Вступ

Виробництво детекторів різного виду випромінювання, фотоприймачів для ІЧ-діапазону, сонячних комірок, сучасних оптоелектронних пристроїв ґрунтується на використанні напівпровідникових монокристалів типу A^{IV}B^{VI} [1,2]. Висока якість, довговічність та надійність створених пристроїв забезпечується формуванням високоякісної полірованої і структурно досконалої поверхні цих монокристалів, а відповідний її стан досягається в процесі хімічної та хіміко-механічного оброблення. Вивчення фізико-хімічних закономірностей взаємодії поверхні монокристалів CdTe і твердих розчинів Zn_xCd_{1-x}Te з компонентами травильних сумішей в процесі їх хімічної обробки є надзвичайно важливим і досить складним завданням. Це диктується потребами досягнення необхідної шорсткості по-

верхні, відповідних складів поверхневих шарів, а також стабільності цих параметрів при тривалому зберіганні оброблених пластин та при подальшій експлуатації створених на їх основі робочих елементів приладів.

Фізико-хімічна взаємодія активних компонентів травника з поверхнею напівпровідникових кристалів має окисно-відновний характер, на який впливають: швидкість хімічного травлення, кристалічна досконалість поверхні та її фізико-хімічна чистота, рН травника, температура, швидкість перемішування розчину, час взаємодії, обладнання тощо [3]. Встановлено, що травники на основі сполук хрому(VI) знаходять своє практичне застосування для багатьох технологічних цілей, однак більшість з них має свої недоліки. Так, недоліком травильних композицій K₂Cr₂O₇-H₂SO₄ є утворення на полірованій по-

верхні, внаслідок хімічної взаємодії CdTe з травником, плівки телуру, розчинення якої є лімітуючою стадією процесу хімічного полірування [4–6]. Виявлено, що перспективними травниками є водні розчини $K_2Cr_2O_7-HNO_3$, проте такі суміші характеризуються великими швидкостями полірування (до 50 мкм/хв) та селективністю своєї дії [7,8]. Використання травильних композицій, що володіють великою швидкістю розчинення, не дає можливості контрольованого пошарового зняття матеріалу з поверхні напівпровідників та сприяє накопиченню на ній продуктів хімічної взаємодії.

Серед галогеновмісних травильних композицій для хімічного оброблення напівпровідників типу $A^{IV}B^{VI}$ найчастіше використовують розчини бромиду в CH_3OH та в HBr , але суттєвим недоліком таких сумішей є висока токсичність їх компонентів, складність приготування та зберігання розчинів через леткість бромиду [9,10]. Саме тому бромидоутворюючі розчини є більш практичними, адже в них бром виділяється в результаті взаємодії вихідних компонентів травника. Аналіз літературних даних свідчить про те, що розчини, до складу яких входять дихромат-іони та $HNaI$ (де $NaI - Cl, Br$), можуть володіти малими швидкостями хіміко-динамічного полірування (ХДП) [11]. Це сприяє контрольованому розчиненню тонких шарів матеріалу та може мати застосування при фінішній обробці поверхні напівпровідників.

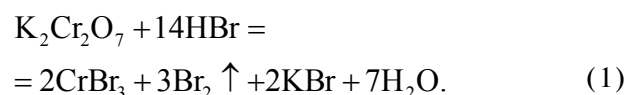
Попередні наші експериментальні дослідження показали перспективність використання травильних композицій на основі водних розчинів $K_2Cr_2O_7-HBr$ —розчинник для різних етапів обробки поверхні напівпровідників [12,13]. У зв'язку з цим виникла необхідність проведення комплексних досліджень фізико-хімічних процесів, які відбуваються на границі розділу «напівпровідник—травильний розчин».

Метою роботи є встановлення закономірностей фізико-хімічної взаємодії монокристалів CdTe і твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ з травильними композиціями $K_2Cr_2O_7-HBr$ —оксалатна кислота ($C_2H_2O_4$), встановлення концентраційних меж травильних композицій за характером їх дії на поверхню напівпровідників, виявлення впливу компонентів травника, напівпровідникового матеріалу та складу твердих розчинів на швидкість і характер їх розчинення, дослідження морфології поверхні після хімічного розчинення, розробка і оптимізація травильних розчинів з малими швидкостями полірування та технологічних режимів ХДП для формування

високоякісної поверхні цих матеріалів.

Методика експерименту

Закономірності розчинення CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ в травильних композиціях $K_2Cr_2O_7-HBr-C_2H_2O_4$ досліджували у відтворюваних гідродинамічних умовах при $T=285-301$ К та швидкості обертання диска $\gamma=27-109$ xv^{-1} згідно з методикою, наведеною в роботі [13]. Для експериментальних досліджень обрали нелеговані монокристали: вирощені методом Бріджмена CdTe і $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$, а також $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, отриманий із газової фази. Травильні розчини готували з використанням 10,9%-го водного розчину $K_2Cr_2O_7$ «х.ч.», 40% HBr «ос.ч» та 9% $C_2H_2O_4$ «х.ч.». Перед травленням всі розчини витримували протягом двох годин для встановлення рівноваги хімічної реакції:



Мікроструктуру поверхні зразків після травлення досліджували в білому світлі за допомогою металографічного мікроскопу МИМ-7 з цифровою відеокамерою eTREK DCM800 (8Mpix).

Мікропрофілі поверхні зразків та визначаючі характеристики шорсткості отримано на базовій довжині 0,25 мм (при довжині трасування 1,5 мм і швидкості трасування 0,15 мм/с) з використанням профілометра марки HOMMEL-ETAMIC W5, який дозволяє визначати висоту мікронерівностей ≥ 5 нм в інтервалі вимірювань $-210/+110$ мкм. Якість полірованих поверхонь оцінювали за допомогою скануючого зондового мікроскопа NanoScope IIIa Dimension 3000TM (Digital Instruments, США), методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) в режимі періодичного контакту на повітрі. Вимірювання проведено в центральній зоні зразків з використанням кремнієвих зондів NaNo WORLD з номінальним радіусом округлення вістря до 10 нм, при резонансній частоті 320 кГц та шорсткості консолі 42 нм.

Результати експерименту та їх обговорення

На характер та швидкість хімічного розчинення напівпровідників впливає не лише хімічна взаємодія активних компонентів травильних композицій з монокристалами, але й розчинення продуктів цієї взаємодії, оскільки це допомагає уникати пасивації полірованої поверхні. Використання 9% водного розчину оксалатної

кислоти обумовлено її більшою константою іонізації в порівнянні з розчинами тартратної, лактатної або цитратної кислот та кращою розчинністю оксалатів Cd і Zn [14].

З метою встановлення ролі оксалатної кислоти в процесі хімічного полірування та створення нових травильних сумішей досліджено концентраційну залежність швидкості ХДП та основні кінетичні закономірності розчинення CdTe та $Zn_xCd_{1-x}Te$ у водних розчинах $K_2Cr_2O_7-HBr-C_2H_2O_4$. На основі отриманих даних за допомогою математичного планування експерименту на симплексі [11] побудовано діаграми «склад розчину—швидкість розчинення» при $T=294\text{ K}$ і швидкості обертання диску $\gamma=82\text{ хв}^{-1}$ та встановлено межі полірувальних (ділянка I), неполірувальних (ділянка II) і селективних (ділянка III) розчинів (рис. 1).

Аналізуючи отримані результати, можна відмітити наступні закономірності впливу вмісту компонентів травника на швидкість розчинення (v). Для всіх монокристалів v зростає при збільшенні вмісту $K_2Cr_2O_7$ в складі травильної композиції (сторона AC). Це, ймовірно, обумовлено виділенням більшої кількості бромиду, який в досліджуваному інтервалі утворює розчини, що за розрахунками згідно з реакцією (1) містять 17,5–33 об. % Br_2 в HBr [12]. Максимальні швидкості розчинення: 8,3 мкм/хв для CdTe, 10,3 мкм/хв для $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ та 9 мкм/хв для $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ спостерігаються в сумішах розведених невеликою кількістю $C_2H_2O_4$ (до 15 об. %). Насичення травильних композицій оксалатною кислотою (травники з вмістом 30–60 об. % $C_2H_2O_4$) та зменшення концентрації $K_2Cr_2O_7$ сприяє зменшенню швидкості взаємодії активних компонентів травника з монокристалами та

погіршенню стану полірованої поверхні. Травильні розчини, максимально насичені $C_2H_2O_4$ та з мінімальним вмістом HBr , характеризуються найменшими швидкостями ХДП (2,8–3,5 мкм/хв). Це, ймовірно, пов'язано з тим, що на закономірності хімічного розчинення напівпровідників впливає не лише хімічна взаємодія активних компонентів травників з монокристалами, але й розчинність продуктів цієї взаємодії. Константи нестійкості утворених оксалатів (K_n) ZnC_2O_4 та CdC_2O_4 дорівнюють $1,3 \cdot 10^{-3}$ та $3 \cdot 10^{-3}$, відповідно, а їх розчинність збільшується зі зростанням кислотності розчину [14]. Виявлено, що у полірувальних травильних композиціях $K_2Cr_2O_7-HBr-C_2H_2O_4$ вміст HBr становить 32–80 об. %, що забезпечує відповідне рН середовища. На поверхні CdTe при ХДП розчинами із вмістом 30–60 об. % $C_2H_2O_4$ утворюється біла плівка, ймовірно, з важкорозчинних оксалатів Cd, що обмежує його взаємодію з активними компонентами травника та суттєво зменшує швидкість розчинення.

З представлених на рис. 1 діаграм видно, що хід ізоліній швидкостей розчинення CdTe та $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ подібний, і це свідчить про однотипний механізм їх хімічної взаємодії з компонентами травників. При цьому видно, що розчинення $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ відбувається повільніше, ніж $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ та CdTe. Автори [15] пов'язують це з тим, що невеликий вміст цинку (до 4%) в складі $Zn_xCd_{1-x}Te$ може викликати розупорядкованість кристалічної ґратки, а це приводить до незначного підвищення швидкості розчинення $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ у порівнянні з CdTe. Збільшення вмісту цинку до 20% спричиняє стабілізацію твердого розчину, через що швидкість його ХДП зменшується.

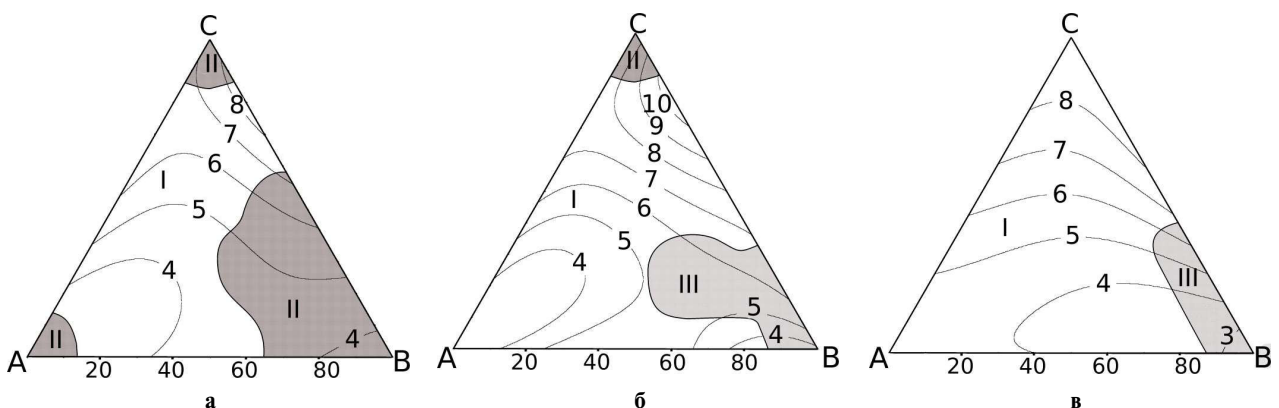


Рис. 1. Концентраційні залежності ($T=294\text{ K}$, $\gamma=82\text{ хв}^{-1}$) швидкості розчинення (мкм/хв) CdTe (а) і твердих розчинів $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ (б) та $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ (в) при об'ємному співвідношенні компонентів $K_2Cr_2O_7-HBr-C_2H_2O_4$ у вершинах А, В, С, відповідно: А – 20:80:0; В – 20:20:60; С – 50:50:0 (ділянка I – полірувальні і II – неполірувальні, III – селективні травники)

Таблиця 1

Склади полірувальних розчинів $K_2Cr_2O_7$ - HBr - $C_2H_2O_4$ для досліджуваних монокристалів
($T=293-295$ К, $\gamma=82$ хв $^{-1}$)

Напівпровідник	Склад травника (об.%)	$V_{пол}$, мкм/хв
CdTe	(20–46) $K_2Cr_2O_7$:(46–76) HBr :(0–37) $C_2H_2O_4$	3,5–8,3
$Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$	(20–46) $K_2Cr_2O_7$:(32–80) HBr :(0–52) $C_2H_2O_4$	3,7–10,3
$Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$	(20–50) $K_2Cr_2O_7$:(32–80) HBr :(0–52) $C_2H_2O_4$	3,3–9

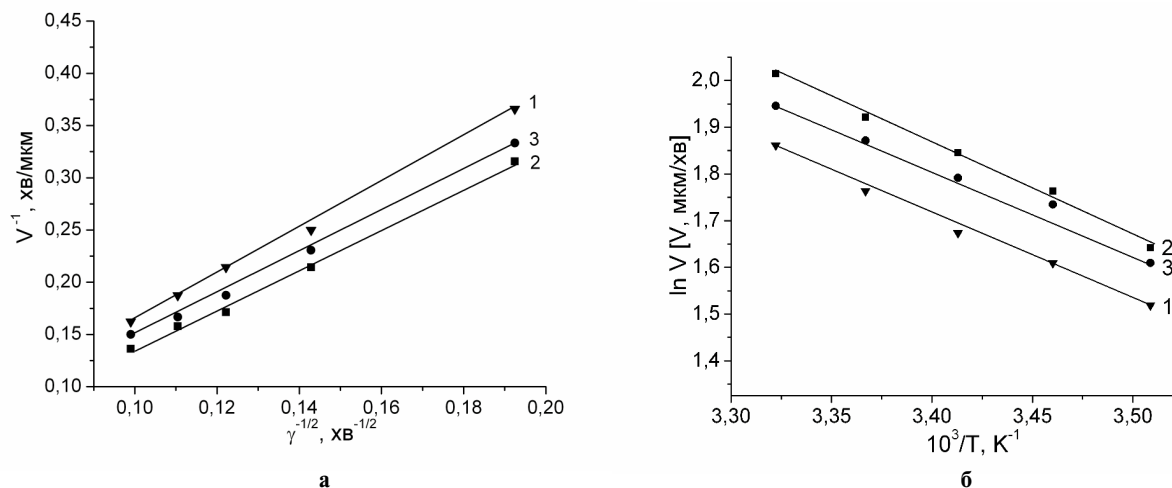


Рис. 2. Залежність швидкості розчинення (мкм/хв) CdTe (1), $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ (2) та $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ (3) від швидкості обертання диску ($T=294$ К) (а) і температури ($\gamma=82$ хв $^{-1}$) (б) у розчині, що містить (об.%) : 35 $K_2Cr_2O_7$ +50 HBr +15 $C_2H_2O_4$

Як видно з рис. 1, більшу частину досліджуваного інтервалу займають полірувальні травники (ділянка I), в яких швидкості ХДП становлять: для CdTe 3,5–8,3 мкм/хв, для $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ 3,7–10,3 мкм/хв та для $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ 3,3–9 мкм/хв (табл. 1).

Для полірувального травника, що містить (об.%) : (35 $K_2Cr_2O_7$ +50 HBr +15 $C_2H_2O_4$), побудовано залежності швидкості розчинення монокристалів CdTe та $Zn_xCd_{1-x}Te$ від швидкості перемішування розчину у координатах v^{-1} , $\gamma^{-1/2}$ (рис. 2,а) та від температури в координатах $\ln v$, $1/T$ (рис. 2,б). Побудова таких кривих дозволяє встановити характер процесів, що відбуваються при розчиненні напівпровідників, і виявити, яка стадія (дифузійна чи кінетична) є лімітуючою та обмежує швидкість перебігу гетерогенного процесу розчинення.

З рис. 2, а видно, що процес розчинення досліджуваних монокристалів протікає за дифузійним механізмом, оскільки відповідні залежності швидкості ХДП від інтенсивності перемішування ($\gamma=27-110$ хв $^{-1}$) при $T=295$ К екстраполюються в початок координат. З результатів досліджень залежності швидкості розчинення напівпровідників від температури розчину (рис. 2,б) в інтервалі $T=285-301$ К (при

$\gamma=82$ хв $^{-1}$) розраховано значення уявної енергії активації монокристалів CdTe і $Zn_xCd_{1-x}Te$ (E_a) та логарифму передекспоненційного множника ($\ln C_E$) (табл. 2).

Таблиця 2

Уявна енергія активації (E_a) та передекспоненційний множник ($\ln C_E$) процесу розчинення напівпровідників у полірувальному розчині складу (об.%) : 35 $K_2Cr_2O_7$ +50 HBr +15 $C_2H_2O_4$

Напівпровідник	E_a , кДж/моль	$\ln C_E$	Механізм розчинення
CdTe	15	7,8	дифузійний
$Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$	16,1	8,5	дифузійний
$Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$	14,5	7,7	дифузійний

Як видно з табл. 2, розраховані значення E_a процесу розчинення всіх монокристалів перебувають в межах 14,5–16,1 кДж/моль, тобто не перевищують 30 кДж/моль, що згідно з прийнятою класифікацією лімітуючих стадій процесу ХДП [3] також свідчить про лімітування процесу розчинення дифузійними стадіями.

Встановлено, що збагачені на оксалатну кислоту розчини (при вмісті $C_2H_2O_4$ 45–60 об.%) формують на полірованій поверхні $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$

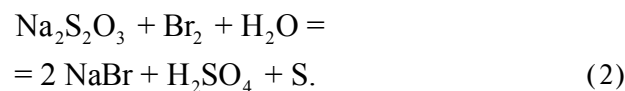
та $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ круглі ямки травлення, що, можливо, обумовлено тим, що іони цинку легше утворюють з нею комплексні сполуки, ніж іони кадмію. Розміри ділянок селективних травників (ділянка III на рис. 1) для $Zn_xCd_{1-x}Te$ в системі $K_2Cr_2O_7-HBr-C_2H_2O_4$ невеликі та займають до $\approx 20\%$ від усього досліджуваного концентраційного інтервалу, причому для $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ така ділянка майже вдвічі більша, ніж для $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$. Відповідні склади травників та режими селективного травлення поверхні $Zn_xCd_{1-x}Te$ наведені в табл. 3.

Параметри шорсткості поверхні R_a пластин CdTe після різки та наступних етапів оброблення – шліфування та ХМП, наведені в табл. 4.

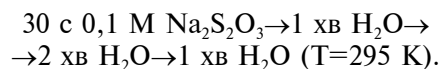
З отриманих результатів видно, що найкращими параметрами шорсткості характеризується поверхня досліджуваних монокристалів після ХМП (середня арифметична шорсткість поверхні підкладок складає $R_a=0.6$ нм). Слід зазначити, що згідно з вимогами, що висуваються до надгладких полірованих поверхонь напівпровідників, значення R_a не повинні перевищувати 10 нм.

Встановлено, що для одержання високоякісної полірованої поверхні з необхідною мікроструктурою та шорсткістю, процес ХДП потрібно проводити в травниках із складом, наведеним в табл. 1, в інтервалі температур 293–296 К при швидкості обертання диску $\gamma=82$ хв⁻¹. Після закінчення травлення поліровані пластини необхідно негайно промивати спочатку 0,1 М водним розчином $Na_2S_2O_3$ для видалення з їх по-

верхні залишків непрореагованого бром:



Нами розроблено технологічну схему ефективного промивання пластин після ХДП:



Після всіх етапів промивання зразки потрібно висушувати в потоці сухого очищеного повітря. За результатами експериментальних досліджень оптимізовано склади полірувальних травників $K_2Cr_2O_7-HBr-C_2H_2O_4$ та розроблено режими ХДП для формування полірованої поверхні монокристалів CdTe та $Zn_xCd_{1-x}Te$ зі швидкостями 3,3–10,3 мкм/хв.

Висновки

Досліджено фізико-хімічну взаємодію монокристалів CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ ($x=0,04$ і $0,1$) з травильними композиціями $K_2Cr_2O_7-HBr$ -оксалатна кислота. Побудовано діаграми «склад розчину–швидкість розчинення» для цих напівпровідників, визначено концентраційні межі полірувальних та селективних розчинів. Виявлено, що збільшення швидкості перемішування травників сприяє зростанню швидкості ХДП, що доводить визначальний вплив гідродинамічних умов на процес розчинення досліджуваних монокристалів. Встанов-

Таблиця 3
Склади селективних травників $K_2Cr_2O_7-HBr-C_2H_2O_4$ для монокристалів $Zn_xCd_{1-x}Te$ (T=293–295 К, $\gamma=82$ хв⁻¹)

Напівпровідник	Склад травника (об.%)	V, мкм/хв
$Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$	(20–32) $K_2Cr_2O_7$; (20–46) HBr ; (22–60) $C_2H_2O_4$	3,8–6,5
$Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$	(20–32) $K_2Cr_2O_7$; (20–32) HBr ; (37–60) $C_2H_2O_4$	2,8–6,2

Таблиця 4
Параметри шорсткості поверхні монокристалічних підкладок CdTe після різних етапів механічної та хімічної обробки

Етапи обробки	R_a , нм	Стан поверхні ^a
Струнна різка	1210 ^b	хвиляста, рельєфна поверхня зі слідами різки (поздовжні смуги, невеликі виступи)
Струнна різка+шліфування вільним абразивом АСМ 10/7 – АСМ 1/0	50 ^b	матова зі структурними дефектами, шорстка
Струнна різка+шліфування вільним абразивом АСМ 10/7 – АСМ 1/0+ХМП	0,6 ^b	рівна, дзеркально-гладка

Примітки: ^a – МИМ-7 з цифровою відеокамерою eTREK DCM800 (8 Мрiх); ^b – профілометр HOMMEL-ETAMIC W5; ^в – метод АСМ.

лено вплив складу твердого розчину та вмісту органічної кислоти на швидкість розчинення монокристалів CdTe та $Zn_xCd_{1-x}Te$, полірувальні властивості розчинів та якість обробленої поверхні. Виявлено, що введення оксалатної кислоти до складу травників приводить до зменшення швидкості хімічного розчинення досліджуваних матеріалів та формування повільних полірувальних травильних композицій з невеликими (3,3–10,3 мкм/хв) швидкостями розчинення. Розраховано величину уявної енергії активації процесу ($E_a=14,5-16,1$ кДж/моль) та встановлено, що розчинення монокристалів в полірувальних травниках лімітується дифузійними стадіями. Оптимізовані склади полірувальних розчинів та розроблені режими проведення процесу ХДП можна рекомендувати для контролюваного зняття тонких шарів, пошарового травлення та фінішного полірування поверхні монокристалів CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *The effect of subbandgap illumination on the bulk resistivity of CdZnTe* / Wright J.S., Washington A.L., Duff M.C., Burger A., Groza M., Matei L., Buliga V. // *J. Electron. Mater.* – 2013. – Vol.42. – P.3119-3124.
2. *Relationship between the cathodoluminescence emission and resistivity in In doped CdZnTe crystals* / Rodriguez-Fernandez J., Carcelen V., Hidalgo P., Vijayan N., Piqueras J., Sochinskii N.V., Perez J.M., Dieguez E. // *J. Appl. Phys.* – 2009. – Vol.106. – Article No. 044901.
3. Сангвал К. Травление кристаллов: теория, эксперимент, применение. – М.: Мир, 1990. – 492 с.
4. Томашик В.Н., Панчук О.О., Томашик З.Ф. Травление CdTe сернокислыми растворами бихромата калия // *Неорг. матер.* – 1995. – Т.31. – № 8. – С.1023-1026.
5. *Effect of thermal and chemical treatment on electrodeposited CdTe thin films for solar cell applications* / Fathy M., Elyamny S., Mahmoud S., Kashyout A.E.-H.B. // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2015. – Vol.10. – No. 8. – P.6030-6043.
6. *Porous II VI vs. porous III V semiconductors* / Langa S., Tiginyanu I.M., Monaico E., Foll H. // *Phys. Status Solidi C.* – 2011. – Vol.8. – No. 6. – P.1792-1796.
7. *Characterization of dislocations in (112)B HgCdTe/CdTe/Si* / Benson J.D., Bubulac L.O., Smith P.J., Jacobs R.N., Markunas J.K., Jaime-Vasquez M., Almeida L.A., Stoltz A.J., Wijewarnasuriya P.S., Brill G., Chen Y., Lee U., Vilela M.F., Peterson J., Johnson S.M., Lofgreen D.D., Rhiger D., Patten E.A., Goetz P.M. // *J. Electron. Mater.* – 2010. – Vol.39. – No. 7. – P.1080-1086.
8. *Etching on polar (111) surfaces of CdTe crystals studied with Auger electron spectroscopy* / Lu Y.C., Stahle C.M., Feigelson R.S., Morimoto J. // *J. Appl. Phys.* – 1987. – Vol.62. – No. 11. – P.4453-4459.
9. *Preparation of electric contacts on semi-insulating cadmium telluride* / Nahlovskyy B.V., Moravec P., Grill R., Okrepka G.M. // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* – 2011. – Vol.633. – P.s89-s91.
10. *Contactless resistivity and photoconductivity correlation to surface preparation of CdZnTe* / Zazvorka J., Franc J., Moravec P., Jesenska E., Sedivy L., Ulrych J., Masek K. // *Appl. Surf. Sci.* – 2014. – Vol.315. – P.144-148.
11. Томашик З.Ф., Чухненко П.С., Иваницкая В.Г. Травление монокристаллов CdTe, CdTe(Ge), CdTe(Sn), CdTe(Pb) водными растворами $(NH_4)_2Cr_2O_7+HBr$ +лимонная кислота // *Неорг. матер.* – 2012. – Т.48. – № 2. – С.157-161.
12. *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 $Cd_xHg_{1-x}Te$* / Чайка М.В., Томашик З.Ф., Томашик В.М., Малanych Г.П., Корчовий А.А. // *Funct. Mater.* – 2019. – Vol.26. – No. 1. – P.189-196.
13. *Особенности хімічного розчинення монокристалів CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$ у водних розчинах $K_2Cr_2O_7-HBr-C_4H_6O_6$* / Чайка М.В., Томашик З.Ф., Томашик В.М., Малanych Г.П., Корчовий А.А. // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2018. – № 6. – С.99-106.
14. Haynes W.M., Lide D.R., Bruno T.J. *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*, 95th edition. – Boca Raton, Florida: CRC Press, 2014. – 2666 p.
15. Гуменюк О.Р., Томашик В.Н., Томашик З.Ф. Химическое травление CdTe и твердых растворов на его основе в растворах системы H_2O_2-HI // *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника.* – 2002. – № 37. – С.147-149.

Надійшла до редакції 08.04.2020

PHYSICOCHEMICAL INTERACTION OF CdTe AND Zn_xCd_{1-x} Te SINGLE CRYSTALS WITH $K_2Cr_2O_7$ -HBr-OXALIC ACID AQUEOUS SOLUTIONS

M.V. Chayka ^{a,*}, Z.F. Tomashyk ^b, G.P. Malanych ^b, V.M. Tomashyk ^b, D.Yu. Panasyuk ^c, O.M. Kaminskiy ^a

^a Zhytomyr Ivan Franko State University, Zhytomyr, Ukraine

^b V.Ye. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

^c Zhytomyr Scientific Research Forensic Center of the MIA of Ukraine, Zhytomyr, Ukraine

* e-mail: laridae92@gmail.com

The features of the physicochemical interaction of the CdTe single crystals and Zn_xCd_{1-x} Te ($x=0.04$ and 0.1) solid solutions with $K_2Cr_2O_7$ -HBr-oxalic acid aqueous solutions were established using a rotating disc method under the reproducible hydrodynamic conditions for the first time. The diagrams «solution composition vs. dissolution rate» were plotted and the concentration limits of the solutions that exhibit polishing, selective or non-polishing effects were determined based on the experimental results and using the method of mathematical simulation. The kinetics of the dissolution process of the surfaces, the influence of the organic components and the semiconductors on the rate, the features of dissolution and the state of the treated surfaces were investigated. It was found that the interaction of these single crystals with polishing solutions is limited by the diffusion stage. A series of new slow etching compositions with a controlled dissolution rate of semiconductor materials (3.3 – $10.3 \mu\text{m min}^{-1}$) was developed. The formulations of the etching solutions and the regimes of the chemical dynamic polishing were optimized. The state of semiconductor surface after chemical dynamic polishing was investigated by using metallographic analysis and atomic force microscopy.

Keywords: chemical dissolution; semiconductor; single crystal; bromine evolving solution; surface; solid solution; etching; polishing.

REFERENCES

1. 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, pp. 3119-3124.
2. Rodriguez-Fernandez J., Carcelen V., Hidalgo P., Vijayan N., Piqueras J., Sochinskii N.V., Perez J.M., Dieguez E. Relationship between the cathodoluminescence emission and resistivity in In doped CdZnTe crystals. *Journal of Applied Physics*, 2009, vol. 106, article no. 044901.
3. Sangval K., *Travlenie kristallov: teoriya, eksperiment, primeneniye* [Crystals etching: theory, experiment, application]. Mir, Moscow, 1990. 494 p. (in Russian).
4. Tomashik V.N., Panchyk O.O., Tomashik Z.F. Travleniye CdTe sernokislymi rastvorami bikhromata kaliya [Etching of CdTe by sulphate solutions of potassium dichromate]. *Neorganicheskie Materialy*, 1995, vol. 31, no. 8, pp. 1023-1026. (in Russian).
5. Fathy M., Elyamny S., Mahmoud S., Kashyout A.E.B. Effect of thermal and chemical treatment on electrodeposited CdTe thin films for solar cell applications. *International Journal of Electrochemical Science*, 2015, vol. 10, pp. 6030-6043.
6. Langa S., Tiginyanu I.M., Monaico E., Foll H. Porous II VI vs. porous III V semiconductors. *Physica Status Solidi (c)*, 2011, vol. 8, pp. 1792-1796.
7. Benson J.D., Bubulac L.O., Smith P.J., Jacobs R.N., Markunas J.K., Jaime-Vasquez M., Almeida L.A., Stoltz A.J., Wijewarnasuriya P.S., Brill G., Chen Y., Lee U., Vilela M.F., Peterson J., Johnson S.M., Lofgreen D.D., Rhiger D., Patten E.A., Goetz P.M. Characterization of dislocations in (112)B HgCdTe/CdTe/Si. *Journal of Electronic Materials*, 2010, vol. 39, pp. 1080-1086.
8. Lu Y.C., Stahle C.M., Feigelson R.S., Morimoto J. Etching on polar (111) surfaces of CdTe crystals studied with Auger electron spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 1987, vol. 62, pp. 4453-4459.
9. Nahlovskyy B.V., Moravec P., Grill R., Okrepka G.M. Preparation of electric contacts on semi-insulating cadmium telluride. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2011, vol. 633, pp. s89-s91.
10. Zazvorka J., Franc J., Moravec P., Jesenska E., Sedivy L., Ulrych J., Masek K. Contactless resistivity and photoconductivity correlation to surface preparation of CdZnTe. *Applied Surface Science*, 2014, vol. 315, pp. 144-148.
11. Tomashik Z.F., Chukhnenko P.S., Ivanits'ka V.G., Tomashik V.N., Okrepka G.M., Stratiichuk I.B. Etching behavior of CdTe, CdTe (Ge), CdTe (Sn), and CdTe (Pb) single crystals in aqueous $(NH_4)_2Cr_2O_7$ -HBr-citric acid solutions. *Inorganic Materials*, 2012, vol. 48, pp. 114-118.
12. 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, pp. 189-196.
13. Chayka M.V., Tomashyk Z.F., Tomashyk V.M., Malanych G.P., Korchovyi A.A. Osoblyvosti khimichnogo rozchynennya monokystaliv 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]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2018, no. 6, pp. 99-106. (in Ukrainian).
14. Haynes W.M., Lide D.R., Bruno T.J., *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data, 95th edition*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 2014. 2666 p.
15. Gumenyuk O.R., Tomashik V.N., Tomashik Z.F. Khimicheskoe travlenie CdTe i tverdykh rastvorov na ego osnove v rastvorakh sistemy H_2O_2 -HI [Chemical etching of CdTe and solid solutions based on it in H_2O_2 -HI system solutions]. *Optoelektronika i Poluprovodnikovaya Tekhnika*, 2002, no. 37, pp. 147-149. (in Russian).