



УДК 621.794.4:546.47/49'24  
DOI <https://doi.org/10.32782/naturaljournal.10.2024.5>

### ХІМІЧНЕ ТРАВЛЕННЯ МОНОКРИСТАЛІВ $Mn_xCd_{1-x}$ ТЕ РОЗЧИНАМИ $HNO_3$ – $KI$ – ДИМЕТИЛФОРМАМІД

**Р. О. Денисюк<sup>1</sup>, В. М. Томашик<sup>2</sup>, М. В. Чайка<sup>3</sup>, О. М. Камінський<sup>4</sup>,  
С. В. Писаренко<sup>5</sup>, М. М. Вовченко<sup>6</sup>**

*В умовах постійного розвитку електроніки та напівпровідникової техніки, які увійшли в кожен галузь промисловості, техніки та побут, виникає потреба у створенні надійних мікросхем, датчиків та робочих елементів. Досить широко використовуються тверді розчини на основі кадмій телуриду, які володіють здатністю проводити електричний струм під впливом коротких хвиль. Для отримання надійних приладів напівпровідникові монокристали проходять ряд механічних, хіміко-механічних та хімічних обробок з метою формування якісної полірованої поверхні майбут-*

<sup>1</sup> кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімії  
(Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир)  
e-mail: denisuknet@ukr.net  
ORCID: 0000-0003-3077-3795

<sup>2</sup> доктор хімічних наук, професор,  
провідний науковий співробітник відділу хімії і технології напівпровідників  
(Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, м. Київ)  
e-mail: tomashyk@isp.kiev.ua  
ORCID: 0000-0002-5698-7903

<sup>3</sup> кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімії  
(Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир)  
e-mail: laridae92@gmail.com  
ORCID: 0000-0001-5356-9856

<sup>4</sup> кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімії  
(Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир)  
e-mail: alexkamin@ukr.net  
ORCID: 0000-0003-1971-8437

<sup>5</sup> доктор філософії з галузі знань «Хімічна та біоінженерія»,  
старший викладач кафедри хімії  
(Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир)  
e-mail: snezhunka1107@gmail.com  
ORCID: 0000-0002-5978-487X

<sup>6</sup> здобувачка освіти другого (магістерського) рівня вищої освіти  
спеціальності 102 Хімія  
(Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир)  
e-mail: vovchenkoallo19@gmail.com  
ORCID: 0009-0005-1974-0660

ної підкладки для осадження наноструктур на майбутні робочі елементи приладів. Тверді розчини  $Mn_xCd_{1-x}Te$  перспективні для використання в якості розведених магнітних напівпровідників. В роботі у відтворених гідродинамічних умовах уперше досліджено хімічне розчинення монокристалів твердих розчинів  $Mn_xCd_{1-x}Te$  ( $x = 0.3, 0.47, 0.5$ ) у розчинах потрібної системи  $HNO_3 - KI -$  диметилформамід. Визначено переваги запропонованих травильні сумішей в порівнянні з вже розробленими травильними композиціями. Встановлено вплив концентрації окисника на кінетику розчинення твердих розчинів. Визначено кінетичні залежності хіміко-динамічного травлення в розроблених травильних сумішах із встановлення складів розчинів, що володіють поліруючими властивостями. Полірування поверхні монокристалів  $CdTe$  та твердих розчинів  $Mn_xCd_{1-x}Te$  в запропонованих травниках може проводитись при вмісті 12–15 об. %  $HNO_3$  з швидкістю 1,0–2,4 мкм/хв. Хіміко-динамічне полірування досліджуваними розчинами цьому швидкості полірування. За даними залежності швидкості розчинення від швидкості обертання диску для розчину складу (в об. %): 12  $HNO_3 + 88 KI$  (ДМФА), встановлено, що процесу полірування відбувається за дифузійними механізмом, а для  $Mn_{0.5}Cd_{0.5}Te$  за змішаним. Показано, що із збільшенням вмісту мангану в складі монокристалів  $Mn_xCd_{1-x}Te$  зростає швидкість розчинення напівпровідників. Встановлено залежність кінетики хіміко-механічного полірування досліджуваних монокристалів від розведення органічним розчинником базового розчину При розведенні поліруючого розчину лактатною кислотою до співвідношення 3 : 2 швидкість хіміко-механічного полірування зменшується від 3,0 до 0,5 мкм/хв. Встановлено значення електрохімічних потенціалів процесу розчинення твердих розчинів  $Mn_xCd_{1-x}Te$  та встановлено, що під час полірування в розчин переходять відповідні катіони. Розроблено технологію хіміко-динамічного полірування монокристалів  $Mn_xCd_{1-x}Te$ , відповідно до якої полірування необхідно проводити в установці для хіміко-динамічного полірування за температури 293 К і швидкістю обертання диску 82 обертів на хвилину.

**Ключові слова:** хімічне розчинення, кадмій манган телурид, монокристали, швидкість розчинення, травник, хіміко-динамічне полірування, хіміко-механічне полірування.

## THE CHEMICAL ETCHING OF $Mn_xCd_{1-x}Te$ SINGLE CRYSTALS WITH $HNO_3 - KI -$ DIMETHYLFORMAMIDE SOLUTIONS

R. O. Denysiuk, V. M. Tomashyk, M. V. Chayka, O. M. Kaminskiy,  
S. V. Pysarenko, M. M. Vovchenko

*In the conditions of constant development of electronics and semiconductor technology, which has entered every branch of industry, technology and everyday life, there is need to create reliable microcircuits, sensors and working elements. Solid solutions based on cadmium telluride are widely used, which have the ability to conduct electric current under the influence of short waves. To obtain reliable devices, semiconductor single crystals undergo a number of mechanical, chemical-mechanical and chemical treatments in order to form a high-quality polished surface of the future substrate for the deposition of nanostructures on future working elements of devices. Solid solutions  $Mn_xCd_{1-x}Te$  are promising for use as diluted magnetic semiconductors.*

*The chemical dissolution of  $CdTe$  single crystals, and  $Mn_xCd_{1-x}Te$  solid solutions ( $x = 0.3, 0.47, 0.5$ ) in  $HNO_3 - KI -$  dimethylformamide (DMF) solutions has been investigated under reproducible hydrodynamic conditions for the first time. It is shown that the proposed etching compositions have a number of advantages compared to already developed etching mixtures. The influence of the oxidant concentration on the kinetics of dissolution of solid solutions has been established. The kinetic dependences of chemical-dynamic etching in the developed etching mixtures has been determined to establish the compositions of solutions that have polishing properties. Polishing the surface of  $CdTe$  single crystals and solid solutions of  $Mn_xCd_{1-x}Te$  in the proposed etchant can be carried out at a content of 12–15 vol. %  $HNO_3$  at a speed of 1.0–2.4  $\mu m/min$ . Chemical-dynamic polishing with the investigated solutions is the polishing speed. Based on the results of the dependence of the dissolution rate on the disk rotation speed for the solution of the composition (in vol. %): 12  $HNO_3 + 88 KI$  (DMF), it has been established that the polishing process occurs by the diffusion mechanism, and for  $Mn_{0.5}Cd_{0.5}Te$  by the mixed mechanism. It is shown that with an increase in the manganese content in the composition of  $Mn_xCd_{1-x}Te$  single crystals, the dissolution rate of semiconductors increases. The dependence of the kinetics of chemical-mechanical polishing of the studied single crystals on the dilution of the base solution with an organic solvent was established. When the polishing solution is diluted with lactic acid to a ratio of 3 : 2, the speed of chemical-mechanical polishing decreases from 3.0 to 0.5  $\mu m/min$ . The values of the electrochemical potentials of the dissolution process  $Mn_xCd_{1-x}Te$  solid solutions were measured and it was established that the corresponding cations pass into the solution during polishing. The technology for chemical-dynamic polishing of  $Mn_xCd_{1-x}Te$  single crystals has been*

developed, according to which polishing must be carried out in a chemical-dynamic polishing installation at a temperature of 293 K and a disk rotation speed of 82<sup>-1</sup>.

**Key words:** chemical dissolution, cadmium telluride, single crystals, dissolution rate, etching, chemical-dynamic polishing, chemical-mechanical polishing.

## Вступ

Сполуки типу A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup> часто володіють напівпровідниковими властивостями. Так кадмій телурид і тверді розчини на його основі використовуються в якості робочих частин fotocутливих приладів, сонячних елементів, що працюють в інфрачервоній (ІЧ), рентгенівській (X) області спектра, чутливі до радіаційних частинок ( $\gamma$ ). Детектори на основі CdTe та твердих розчинів Mn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te мають ряд переваг у порівнянні з типовими кремнієвими *p*- і *n*-діодами (Чайка та ін., 2018; Chaуka et al., 2022).

Технологія підготовки напівпровідникових пластин під час виробництва сучасної електроніки в якості робочих елементів та інтегральних мікросхем передбачає використання хімічних реагентів для фінішної та міжопераційної обробки поверхні монокристалічних пластин. Метою використання хімічного та хіміко-механічного полірування є зняття певної частини поверхні монокристалу, який змінює структуру в ході механічної обробки та надання монокристалу необхідної форми і структури поверхні. Велике значення приділяється формуванню якості полірованої поверхні, оскільки від цього залежить робота напівпровідникових приладів, а також тривалість їх використання (Nelson et al., 2009; Crosso et al., 2012). Хімічне травлення поверхні матеріалів є однією із поширених операцій під час підготовки напівпровідникових матеріалів у промислових масштабах, оскільки забезпечує швидку та відносно просту у виконанні обробку поверхні матеріалу з надійною відтворюваністю при незначних економічних затратах, що робить його універсальним в технології підготовки поверхні матеріалів.

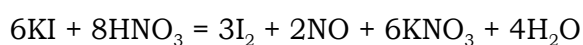
У літературі описано використання хіміко-динамічного (ХДП) (Denysyuk et al., 2009; Гвоздієвський та ін., 2013; Чайка та ін., 2018) та хіміко-механічне полірування (ХМП) (Денисюк, 2014) поверхні напівпровідникових матеріалів на основі CdTe, в тому числі Mn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te. Травильні суміші, які пропонуються для хімічного полірування, виготовляються на основі галогенідних кислот: бромідної (Чайка та ін., 2018; Chaуka et al., 2019; Chaуka et al., 2022)

або йодидної кислоти (Denysyuk, 2014; Hvozdiyevskiy et al., 2018). В якості окисника, з метою отримання вільного галогену в травильній композиції використовується HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Денисюк та ін., 2012; Гвоздієвський та ін., 2016; Chaуka et al., 2022). Бромвиділяючі травильні суміші, які передбачають використання надлишку бромідної кислоти, володіють швидкостями полірування в межах 1–10 мкм/хв щодо поверхні CdTe та твердих розчинів Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te і Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te. (Чайка та ін., 2018; Chaуka et al., 2022). Йодвиділяючі розчини з надлишком йодидної кислоти поліруються поверхні CdTe та твердих розчинів Mn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te із швидкостями 3–15 мкм/хв. (Denysyuk, 2014). Використання нітратної кислоти та гідроген пероксиду в якості окисника Ні дозволяє отримати травильні суміші, що володіють менш агресивні реагенти в порівнянні з бромвиділяючими (Денисюк та ін., 2023).

Відомі травильні композиції, які можуть бути використані для хімічного полірування поверхні монокристалів CdTe та твердих розчинів на його основі, передбачають створення кислого рН середовище, яке створюється або галогенідними кислотам або нітратною кислотою, утворення вільного галогену та використання відповідних гідродинамічних умов, що все разом створює необхідні умови для рівномірного розчинення поверхні.

## Матеріал і методи

Запропоновано використовувати галогенвиділяючі розчини в якості травильних композицій, що володіють поліруючими властивостями з низькими швидкостями розчинення напівпровідникових матеріалів складу Mn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te, які є дешевими, менше забруднюють навколишнє середовище та можна використовувати в промислових масштабах. Використано реакцію отримання вільного йоду в ході окиснення калій йодиду нітратною кислотою:



Розчинником калій йодиду є диметилформамід, тому продукти взаємодії також будуть в ньому розчинятися. Йод, що утворюється в результаті реакції добре розчин-

ний в диметилформаміді (Malanych et al., 2023). Попередні дослідження показали, що запропоновані розчини можуть бути використані для полірування монокристалів на основі кадмій телуриду (Денисюк та ін., 2023).

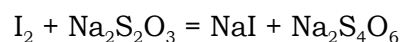
Для дослідження використано нелеговані монокристалічні зразки CdTe,  $Mn_xCd_{1-x}Te$  (де  $x = 0.3; 0.47; 0.5$ ) вирощені методом Бріджмена. Для експерименту виготовляли пластини площею  $0,5 \text{ см}^2$  та товщиною  $1,5\text{--}2,0 \text{ мм}$ , що вирізались із монокристалічних зливків струнною різкою з алмазним напиленням, яка постійно змочувалась дистильованою водою. Дефектні шари, що утворюються при різанні та шліфуванні видалялись шляхом механічного полірування зразків. Механічно поліровані поверхні мають порушений приповерхневий шар товщиною близькою до товщини порушеної поверхні при хімічному травленні та подібною структурою (Чайка та ін., 2018; Chaika et al., 2022). Перед виконанням експерименту поверхню напівпровідникових пластин протравлювали травником на основі  $I_2$  в диметилформаміді з метою розчинення поверхневого шар товщиною  $40\text{--}100 \text{ мкм}$ , що утворюється в ході механічної обробки монокристалу (Денисюк та ін., 2023).

Забезпечення відтворюваних гідродинамічних умов здійснено шляхом використання методу диску, що обертається на установці для ХДП. Кінетику розчинення напівпровідникових матеріалів CdTe та твердих розчинів  $Mn_xCd_{1-x}Te$  у травильних композиціях  $HNO_3 - KI - DMFA$  досліджено при  $T = 283\text{--}300 \text{ К}$  та швидкості обертання диску  $\gamma = 24\text{--}103 \text{ хв}^{-1}$ . Одночасно розчинялись 4 монокристали, які були закріплені у фторопластовий тримач та утримувались у ньому зовнішнім кільцем. Конструкція фторопластового тримача дозволяє розміщувати напівпровідникові пластини в одній площині та уникати можливих турбулентних потоків при одночасній рівномірній подачі травильних сумішей.

Хіміко-механічне полірування здійснено на скляному полірувальнику, який покритий батистом та змочений досліджуваным травильним розчином. Необхідна в'язкість та змочувальність полірувальника підтримувалась подачею травильної суміші із швидкістю  $1\text{--}2 \text{ мл/хвилину}$ . Кінетика розчинення напівпровідників під час ХДП та ХМП розраховувалась за зменшенням тов-

щини пластин до і після взаємодії з травником за допомогою годинникового індикатора 1-МИГП з точністю  $\pm 0,5 \text{ мкм}$  (Чайка та ін., 2020).

ХДП проводили в розчинниках, які формувались змішуванням  $21 \text{ мас. \%}$  розчину KI в ДМФА  $[(CH_3)_2NCOH]$  з  $70 \text{ мас. \%}$   $HNO_3$ . Для ХМП виготовлявся базовий розчин, в об.  $\%:$   $12\% HNO_3 + 88\% KI$  (ДМФА), який розводився  $80\%$  лактатною кислотою ( $C_3H_6O_3$ ). Важливим етапом є очистка поверхні монокристалів після хімічної взаємодії з травильною композицією від вільного йоду, що реалізується промиванням  $0,2 \text{ М}$  розчином  $Na_2S_2O_3$  та великою кількістю дистильованої води (Чайка та ін., 2018) (всі реактиви марки «х.ч.»).



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

Для проведення електрохімічних досліджень виготовлено точкові електроди з монокристалів CdTe та твердих розчинів  $Mn_xCd_{1-x}Te$ , які за допомогою індію припаяно до мідного провідника. Перед дослідженням електроди протравлено поліруючим травником і промито  $0,2 \text{ М}$  розчином натрій тіосульфату ( $Na_2S_2O_3$ ) та великою кількістю води. Електродом порівняння слугував насичений хлор-срібний електрод з потенціалом  $0,2445 \text{ eV}$ . Електродні потенціали виміряно та записано на персональний комп'ютер з інтервалом в  $1 \text{ секунду}$  за допомогою іонометра И-160М. Після вимірювання значення потенціалу перераховувало на значення стандартного водневого електроду.

### Результати

Швидкість хімічної взаємодії з поверхнею монокристалічного напівпровідникового матеріалу є визначальною для використання того чи іншого травника. Концентраційний інтервал досліджуваних розчинів визначено з урахуванням формування двофазних композицій та сумішей, які не володіють травильними властивостями. В роботі (Денисюк та ін., 2023) показано, що ході приготування травильних сумішей шляхом додавання більше  $15 \text{ об. \%}$   $HNO_3$  призводить до випадіння білого кристалічного осаду.

Залежності швидкості розчинення CdTe (1),  $Mn_{0,3}Cd_{0,7}Te$  (2),  $Mn_{0,43}Cd_{0,57}Te$  (3),  $Mn_{0,5}Cd_{0,5}Te$  (4) від вмісту нітратної кислоти

в травильних сумішах на основі КІ в ДМФА (рис. 1) досліджували з використанням установки для ХДП при  $T = 293 \pm 0,5$  К і швидкості обертання диску  $82 \text{ хв}^{-1}$ . Аналіз отриманої залежності показує, що збільшення вмісту нітратної кислоти в КІ – ДМФА призводить до збільшення швидкості розчинення монокристалів від 0,8 до 2,4 мкм/хв. Концентрація  $\text{HNO}_3$  в суміші також впливає на якість поверхні напівпровідника, що обробляється. Розчинення досліджуваних напівпровідників в травильних композиціях, що містять 3–6 об. %  $\text{HNO}_3$  формують поверхню, що вкривається сірим нальотом. Поліруючими властивостями володіють розчини з вмістом  $\text{HNO}_3$  9–15 об. %, а швидкості травлення становлять 1,6–2,4 мкм/хв.

Із рис. 1 видно, що кінетика розчинення для монокристалів CdTe та твердих розчинів  $\text{Mn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$  є однотипова, при чому швидкості травлення мають досить близькі значення. Аналізуючи представлені залежності, помітно, що CdTe має найбільші швидкості розчинення у порівнянні з твердими розчинами на його основі. Також встановлено, що швидкість травлення зростає зі збільшенням вмісту Mn у твердому розчині  $\text{Mn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ . Це може бути пов'язано із розупорядкуванням структури кристалічної ґратки CdTe за рахунок послаблення зв'язків в кристалі.

Розрахунок кількісного співвідношення  $\text{HNO}_3$  та КІ у досліджуваних травильних

композиціях показує, що поверхня монокристалів стає полірованою в розчинах, що містять надлишок нітратної кислоти, яка використовується і на окиснення калій йодиду і для створення кислого рН-середовища травника.

Для поліруючого розчину, що має склад (в об. %) 12%  $\text{HNO}_3$  + 88% 21%-КІ в ДМФА побудована залежність швидкості травлення від швидкості обертання диску (рис. 2). Встановлено, що полірування CdTe відбувається з лімітуванням дифузійними стадіями процесу розчинення, оскільки відповідна пряма екстраполюється в початок координат.

Помітно, що відповідні прямі для напівпровідників  $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$  та  $\text{Cd}_{0,57}\text{Mn}_{0,43}\text{Te}$  прямують в початок координат, що свідчить про проходження процесу полірування з обмеженням швидкості процесами дифузії.

У випадку твердого розчину  $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ , спостерігаємо, що пряма залежності відтискає відрізок осі ординат. Це може свідчити про лімітування процесу полірування як дифузійними так і кінетичними стадіями.

Хіміко-механічне полірування поверхні твердих розчинів  $\text{Mn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$  досліджували з використанням базового розчину складу (в об. %): 12  $\text{HNO}_3$  + 88 КІ (ДМФА). Проведення ХМП передбачає, крім хімічного впливу на поверхню монокристалічних пластин, наявність додаткового механічного впливу, що призводить до зростання швидкості розчинення досліджуваних під-

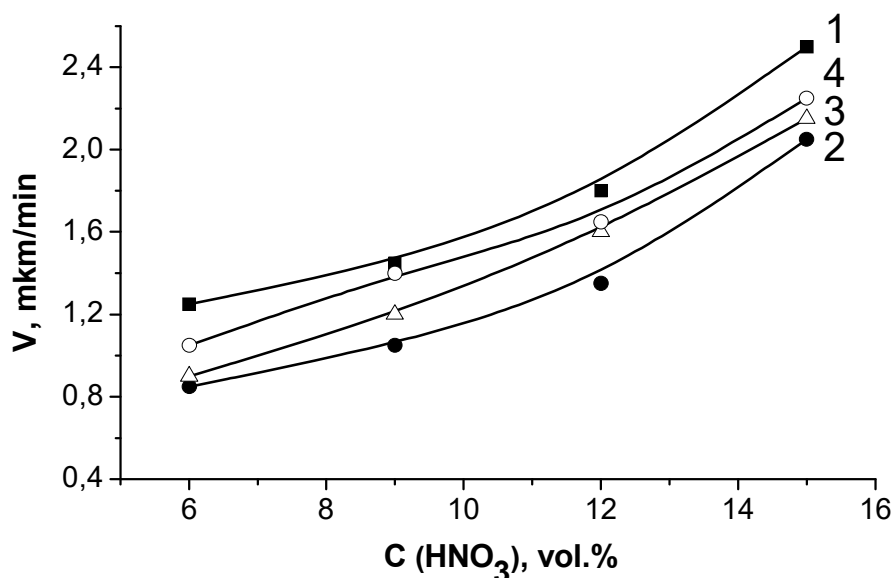


Рис. 1. Концентраційні залежності швидкості травлення (мкм/хв) CdTe (1),  $\text{Mn}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{Te}$  (2),  $\text{Mn}_{0,47}\text{Cd}_{0,53}\text{Te}$  (3), та  $\text{Mn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Te}$  (4) в розчинах  $\text{HNO}_3$  – КІ – DMFA ( $T = 293$  К,  $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$ )

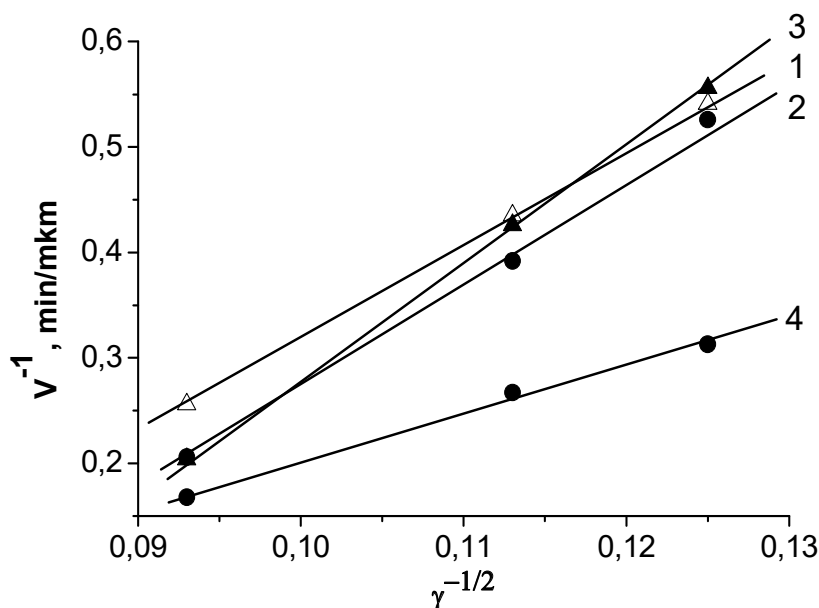


Рис. 2. Залежність швидкості розчинення CdTe (1),  $Mn_{0,3}Cd_{0,7}Te$  (2),  $Mn_{0,43}Cd_{0,57}Te$  (3) та  $Mn_{0,5}Cd_{0,5}Te$  (4) від швидкості перемішування ( $T = 291K$ ) в розчині з об. %: 12%  $HNO_3$  + 88% (21 мас. % KI в ДМФА)

кладок. Додавання органічного розчинника дозволяє змінювати концентрацію виділеного йоду у розчині, збільшує в'язкість травника, що сприяє проходженню дифузійних процесів у ході ХМП, тому обраний базовий розчин розводили 80%-вою лактатною кислотою (Денисюк, 2014).

Додавання лактатної кислоти до базового травника призводить до зменшення кон-

центрації окисників у травильній суміші, що сповільнює кінетику розчинення твердих розчинів  $Mn_xCd_{1-x}Te$  до 0,5 мкм/хв і набуває мінімального значення при розведенні суміші травник – лактатна кислота у співвідношенні 3 : 2 (рис. 3). При цьому поверхня пластин залишається якісною та полірованою. Встановлено, що як і для ХДП швидкості полірування зростають із збіль-

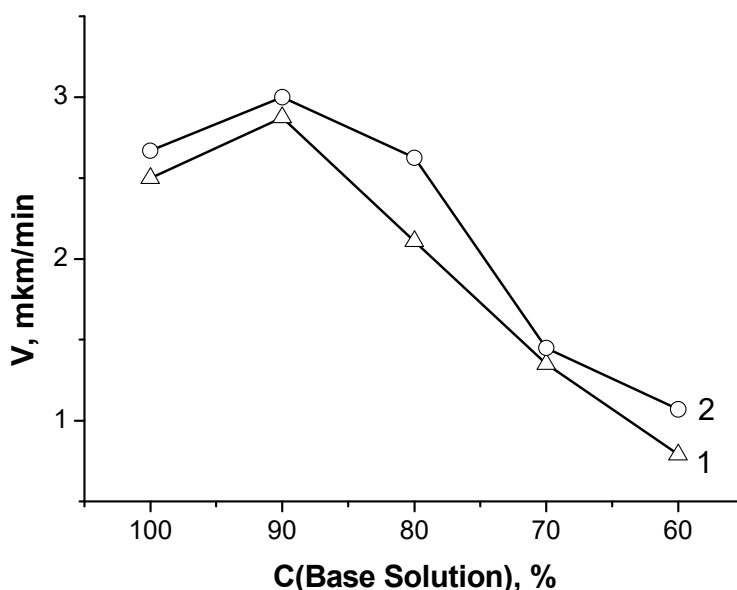


Рис. 3. Залежність швидкості хіміко-механічного полірування  $Mn_{0,3}Cd_{0,7}Te$  (1),  $Mn_{0,5}Cd_{0,5}Te$  (2) від розведення базового розчину [в об. %: 12%  $HNO_3$  + 88% KI (ДМФА)] лактатною кислотою

шенням вмісту мангану в твердому розчині. Спостерігається незначне зростання швидкості розчинення монокристалів при розведенні базового розчину лактатною кислотою, що може бути пов'язано із введенням в травильну суміш не лише в'язкого компоненту, а й компоненту, який сприяє утворенню комплексних сполук з продуктами взаємодії, створює додаткове кисле середовище, що прискорює розчинення напівпровідників.

Розроблені на основі сумішей  $\text{HNO}_3$  –  $\text{KI}$  –  $\text{DMFA}$  травильні розчини можуть бути використані для фінішного ХДП та ХМП твердих розчинів  $\text{Mn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$  з метою отримання заданої шорсткості та мікроструктури поверхні.

Метод диску, що обертається забезпечує відтворювані гідродинамічні умови для ХДП монокристалів  $\text{CdTe}$  та твердих розчинів  $\text{Mn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$  травниками системи  $\text{HNO}_3$  –  $\text{KI}$  –  $\text{DMFA}$ , при чому температура має становити 293 К, а швидкості обертання диску  $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$ . Після хімічного травлення поверхню монокристалу потрібно нейтралізувати від залишків травника у 0,2 М водному розчині  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  та промити дистильованою водою.

ХМП досліджуваних напівпровідникових матеріалів у вигляді тонких плівок можна

проводити з використанням травильної композиції зі співвідношенням компонентів (в об. %): 12  $\text{HNO}_3$  + 88  $\text{KI}$  ( $\text{DMFA}$ ) та швидкістю полірування 3,0–0,5 мкм/хв. При цьому отримуємо поверхню високої якості. Швидкість полірування твердих розчинів  $\text{Mn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$  можна контролювати шляхом розведення 80-вою лактатною кислотою.

Електрохімічні дослідження показали, що електрохімічні потенціали мають додатні значення. Побудовано залежність середніх значень електродних потенціалів розчинення монокристалів  $\text{CdTe}$  та твердих розчинів  $\text{Mn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$  ( $x = 0,3; 0,43; 0,5$ ) від концентрації  $\text{HNO}_3$  в травильному розчині (рис. 4). З графіку видно, що електрохімічні потенціали зростають із збільшенням концентрації окисника в травильній композиції від 0,318 В до 0,520 В.

Визначено, що при збільшенні концентрації мангану у твердому розчині  $\text{Mn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$  ( $x = 0,3; 0,43; 0,5$ ) значення електрохімічного потенціалу зменшується. Це пояснюється більшою активністю мангану в порівнянні з кадмієм.

Для травильних розчинів, що володіють поліруючими властивостями з вмістом 12 об. %–15 об. % нітратної кислоти спостерігаємо зростання значень електрохімічних потенціалів від 0,342 В до 0,520 В.

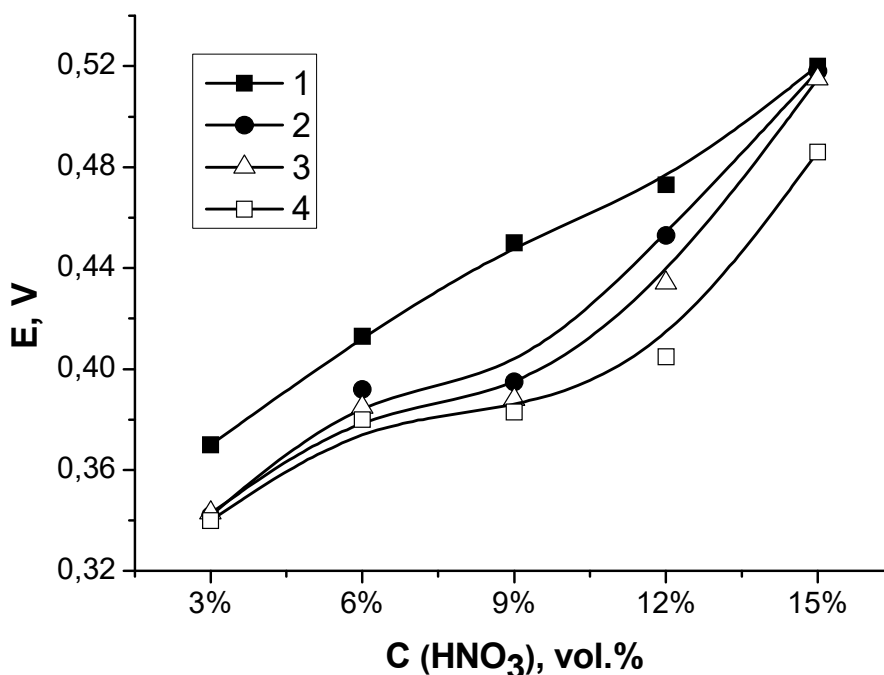
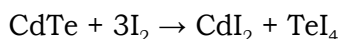


Рис. 4. Залежності значень електрохімічних потенціалів (В)  $\text{CdTe}$  (1),  $\text{Mn}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{Te}$  (2),  $\text{Mn}_{0,47}\text{Cd}_{0,53}\text{Te}$  (3), та  $\text{Mn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Te}$  (4) від концентрації нітратної кислоти в розчинах  $\text{HNO}_3$  –  $\text{KI}$  –  $\text{DMFA}$  ( $T = 293 \text{ K}$ )

Отримані результати порівняно з діаграмою Пурбе (Dremlyuzhenko et al., 2007) (рис. 5). Встановлено, що в кислому середовищі (pH = -2-0) при значеннях E = 0,1-0,6 В утворюються йони Cd<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Te<sup>4+</sup>.

Тому зроблено висновок, що процес хімічного розчинення CdTe та твердих розчинів Mn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te проходить за такими схемами:



### Висновки

Досліджено процес хімічного розчинення монокристалів твердих розчинів Mn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te у травильних композиціях HNO<sub>3</sub> – KI – ДМФА з використанням методу диску, що обертається. Хіміко-динамічне полірування запропонованими травильними композиціями можна проводити при об'ємному вмісті HNO<sub>3</sub> 9–15%, при цьому швидкість полірування поверхні твердих розчинів Mn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te становить 1,0–2,4 мкм/хв. Встановлено збільшення кінетики розчинення досліджуваних напівпровідникових матеріалів під час хіміко-динамічного поліруванні від 0,8 до 2,4 мкм/хв із збільшенням кон-

центрації нітратної кислоти у травильній суміші. Визначено, що збільшення концентрації мангану у твердому розчині Mn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te призводить до зростання швидкості розчинення монокристалу за однакових умов хіміко-динамічного травлення. Встановлено залежність значень електродних потенціалів процесів саморозчинення від складу травильних композицій. Показано, що продуктами розчинення є йони Cd<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Te<sup>4+</sup>, що свідчить про рівномірне розчинення монокристалу і можливість формування якісної полірованої поверхні в ході травлення розчинами системи HNO<sub>3</sub> – KI – ДМФА. Із залежностей кінетики розчинення від швидкості обертання диску в поліруючому розчині складу (в об. %) 12 HNO<sub>3</sub> + 88 KI (ДМФА) встановлено, що лімітування процесу відбувається дифузійними стадіями, а для твердого розчину Cd<sub>0,5</sub>Mn<sub>0,5</sub>Te полірування відбувається за змішаним механізмом. Встановлено залежність кінетики хіміко-механічного полірування досліджуваних монокристалів від розведення органічним розчинником базового розчину. Розведення базового поліруючого розчину лактатною кислотою

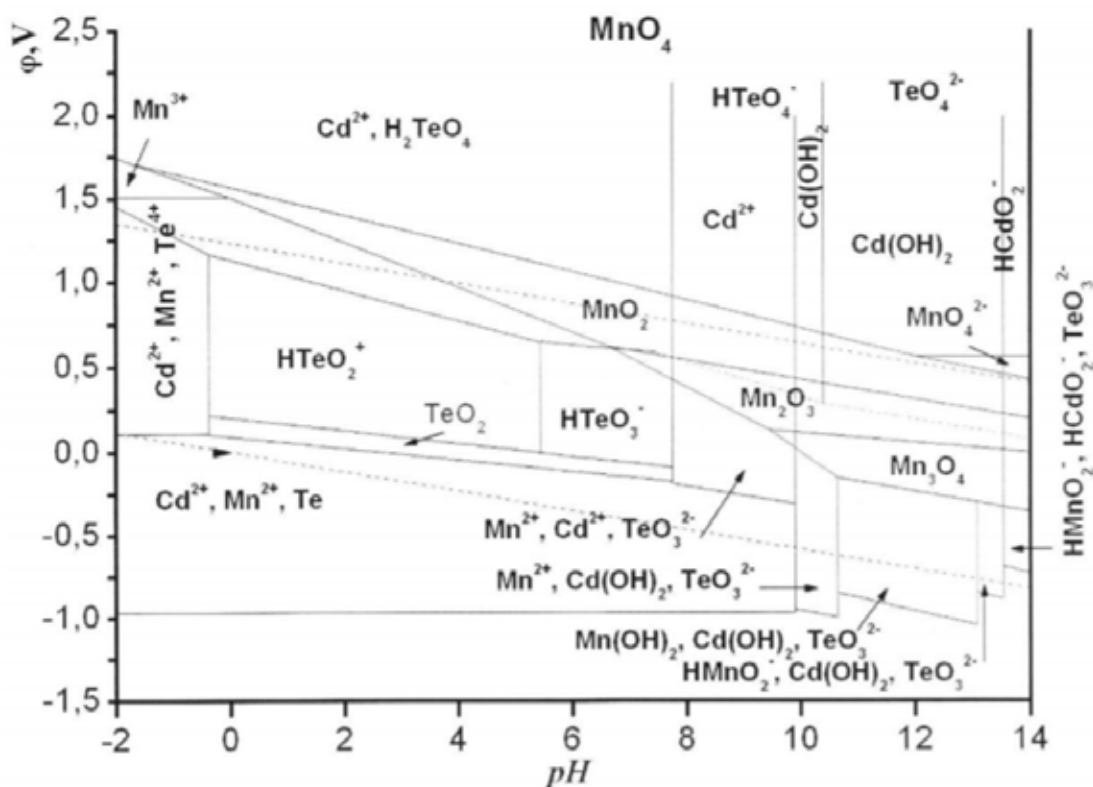


Рис. 5. Діаграма Пурбе системи Cd<sub>0,5</sub>Mn<sub>0,5</sub>Te-H<sub>2</sub>O (Dremlyuzhenko et al., 2007)



формує поліруючі травильні суміші, що якісно обробляють поверхню з швидкістю 0,5–3,0 мкм/хв. Розроблено технологію хіміко-динамічного полірування монокристалів  $Mn_xCd_{1-x}Te$ , відповідно до якої полірування необхідно проводити в установці

для ХДП за температури 293 К і швидкістю обертання диску 82 хв<sup>1</sup>. Під час фінішного травлення рекомендовано хіміко-механічне полірування з додаванням лактатної кислоти до базового розчину, що містить (в об. %) 12 HNO<sub>3</sub> + 88 KI (ДМФА).

### Список використаної літератури

Гвоздієвський Є.Є., Денисюк Р.О., Томашик В.М., Томашик З.Ф., Гриців В.І. Хімічне полірування CdTe та твердих розчинів  $Zn_xCd_{1-x}Te$  і  $Cd_{1-x}Hg_xTe$  водними розчинами HNO<sub>3</sub> – HI – тарtratна кислота. *Науковий вісник Чернівецького університету*. 2013. № 658. С. 136–140.

Гвоздієвський Є.Є., Денисюк Р.О., Томашик В.М., Томашик З.Ф. Хімічна обробка CdTe та твердих розчинів  $Zn_xCd_{1-x}Te$  і  $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$  водними розчинами HNO<sub>3</sub> – HI – лактатна кислота. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2016. Т. 17. № 2. С. 247–250. <https://doi.org/10.15330/pcss.17.2.247-250>.

Гвоздієвський Є.Є., Денисюк Р.О., Томашик В.М., Томашик З.Ф. Травлення монокристалів CdTe,  $Zn_xCd_{1-x}Te$  і  $Cd_xHg_{1-x}Te$  водними розчинами HNO<sub>3</sub> – HI – гліцерин. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2017. Т. 18. № 1. С. 117–121. <https://doi.org/10.15330/pcss.18.1.117-121>.

Денисюк Р.О., Томашик В.М., Томашик З.Ф., Гриців В.І. Хімічна взаємодія  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  з травильними композиціями H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – HI – лактатна кислота. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13. № 2. С. 410–414.

Денисюк Р.О. Хіміко-механічне полірування  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  розчинами на основі H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – HI – цитратна кислота. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15. № 1. С. 214–218.

Денисюк Р., Томашик В., Камінський О., Шелюк І., Писаренко С., Марценюк О. Хімічне травлення монокристалів CdTe,  $Zn_xCd_{1-x}Te$  та  $Cd_xHg_{1-x}Te$  розчинами HNO<sub>3</sub> – KI – диметилформамід. *Український журнал природничих наук*. 2023. № 3. С. 155–166.

Чайка М.В., Томашик З.Ф., Томашик В.М., Маланич Г.П., Денисюк Р.О. Хімічне травлення монокристалів CdTe,  $Zn_xCd_{1-x}Te$  та  $Cd_xHg_{1-x}Te$  водними розчинами K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – HBr – ацетатна кислота. *Науковий вісник Чернівецького університету*. 2018. № 805. С. 46–52.

Chayka M.V., Tomashyk Z.F., Tomashyk V.M., Malanych G.P., Korchovyi A.A. Optimization of bromine-emerging etching compositions K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – 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. № 1. P. 189–196. <https://doi.org/10.15407/fm26.01.189>.

Chayka M.V., Tomashyk Z.F., Tomashyk V.M., Malanych G.P., Korchovyi A.A. Chemical-mechanical polishing of CdTe,  $Zn_xCd_{1-x}Te$  and  $Cd_xHg_{1-x}Te$  single crystal surfaces by K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – HBr – solvent etchants. *Functional Materials*. 2019. Vol. 26. № 2. P. 412–418. <https://doi.org/10.15407/fm26.02.412>.

Chayka M.V., Tomashyk Z.F., Tomashyk V.M., Malanych G.P., Korchovyi A.A. Peculiarities of nanosized relief formation on the  $Cd_xHg_{1-x}Te$  single crystals surface using K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – HBr – solvent etchants. *Functional Materials*. 2022. Vol. 29. № 2. P. 305–313. <https://doi.org/10.15407/fm29.02.305>.

Chayka M., Tomashyk Z., Tomashyk V., Malanych G., Korchovyi A. Formation of nanosized relief on the CdTe single crystals surface by bromine-emerging etchants. *Applied Nanoscience*. 2022. V. 12. № 3. P. 603–609. <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01716-8>.

Crocco J., Zheng Q., Bensalah H., Dieguez E. Detector surface preparation of Cd<sub>0,9</sub>Zn<sub>0,1</sub>Te for electrode patterning. *Applied Surface Science*. 2012. Vol. 258. P. 2948–2952. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.11.014>.

Denysyuk R.O. Chemical treatment of  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  single crystals with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – HI – citric acid aqueous solutions. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2014. Vol. 17. № 1. P. 21–24.

Denysyuk R.O., Tomashik V.M., Tomashik Z.F., Chernyuk O.S., Grytsiv V.I. Chemical treatment of monocrystalline cadmium telluride and  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  solid solutions by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – HI – citric acid etchant compositions. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2009. Vol. 12. № 2. P. 125–128.

Dremlyuzhenko S.G., Zakharuk Z.I., Savchuk A.I., Fochuk P.M. Effect of treatment on the CdTe,  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  and  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  surface stoichiometry. *Physica Status Solidi. B, Basic Research*. 2007. Vol. 244 (5). P. 1650–1654. <https://doi.org/10.1002/pssb.200675124>.

Hvozdiyevskiy Ye.Ye., Denysyuk R.O., Tomashyk V.M., Malanych G.P., Tomashyk Z.F. Interaction of  $HNO_3$  – HI – citric acid aqueous solutions with CdTe,  $Zn_{0.04}Cd_{0.96}Te$ ,  $Zn_{0.1}Cd_{0.9}Te$  and  $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te$  semiconductors. *Functional Materials*. 2018. Vol. 25. № 3. P. 471–476. <https://doi.org/10.15407/fm25.03.471>.

Malanych G., Tomashyk V., Korchovy A., Sabov T. Chemical interaction of the GaAs, GaSb, InAs, and InSb single crystals surface with  $I_2$  + DMF (methanol) etchants. *Applied Nanoscience (Switzerland)*. 2023. № 13 (10). P. 7047–7056. <https://doi.org/10.1007/s13204-023-02870-x>.

Nelson A.J., Conway A.M., Reinhardt C.E., Ferreira J.L., Nikolic R.J., Payne S.A. X-ray photoemission analysis of passivated  $Cd_{(1-x)}Zn_xTe$  surfaces for improved radiation detectors. *Materials Letters*. 2009. Vol. 63. P. 180–181. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.09.051>.

## References

Hvozdiyevskiy, Ye.Ye., Denysyuk, R.O., Tomashyk, V.M., Tomashyk, Z.F., & Grytsiv, V.I. (2013). Khimichne poliruvannya SdTe ta tverdykh rozchyniv  $Zn_xCd_{1-x}Te$  i  $Cd_{1-x}Hg_xTe$  vodnymy rozchynamy  $HNO_3$  – HI – tartratna kyslota [Chemical polishig of CdTe and solid solution  $Zn_xCd_{1-x}Te$  and  $Cd_{1-x}Hg_xTe$  by the  $HNO_3$  – HI – tartaric acid aqueous solutions]. *Naukovyi visnyk Chernivetskoho universytetu.: Khimiia [Scientific Bulletin of Chernivtsi University: Chemistry]*, 658, 136–140 [in Ukrainian].

Hvozdiyevskiy, Ye.Ye., Denysyuk, R.O., Tomashyk, V.M., & Tomashyk, Z.F. (2016). Khimichna obrobka CdTe ta tverdykh rozchyniv  $Zn_xCd_{1-x}Te$  i  $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te$  vodnymy rozchynamy  $HNO_3$  – HI – laktatna kyslota [Chemical treatment of CdTe and solid solution  $Zn_xCd_{1-x}Te$  and  $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te$  by the  $HNO_3$ –HI–lactate acid aqueous solutions]. *Fizyka i khimiia tverdoho tila [Physics and Chemistry of Solid State]*, 17 (2), 247–250. <https://doi.org/10.15330/pcss.17.2.247-250> [in Ukrainian].

Hvozdiyevskiy, Ye.Ye., Denysyuk, R.O., Tomashyk, V.M., & Tomashyk, Z.F. (2017). Travlennia monokystaliv CdTe,  $Zn_xCd_{1-x}Te$  i  $Cd_xHg_{1-x}Te$  vodnymy rozchynamy  $HNO_3$  – HI – hlitseryn [Chemical polishig of CdTe and solid solution  $Zn_xCd_{1-x}Te$  and  $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te$  by the  $HNO_3$  – HI – glycerin acid aqueous solutions]. *Fizyka i khimiia tverdoho tila [Physics and Chemistry of Solid State]*, 18 (1), 117–121. <https://doi.org/10.15330/pcss.18.1.117-121> [in Ukrainian].

Denysyuk, R.O., Tomashik, V.M., Tomashik, Z.F., & Grytsiv V.I. (2012). Khimichna vzaiemodiia  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  z travlynymy kompozytsiiamy  $H_2O_2$  – HI – laktatna kyslota [Chemical interaction of  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  with  $H_2O_2$ –HI–lactic acid ( $C_3H_6O_3$ ) etchant compositions]. *Fizyka i khimiia tverdoho tila [Physics and Chemistry of Solid State]*, 13 (2), 410–414 [in Ukrainian].

Denysyuk, R.O. (2014). Khimiko-mekhanichne poliruvannya  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  rozchynamy na osnovi  $H_2O_2$  – HI – tsytratna kyslota [Chemical and mechanical polishing of  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  by solutions based on  $H_2O_2$ –HI–citric acid]. *Fizyka i khimiia tverdoho tila [Physics and Chemistry of Solid State]*, 15 (1), 214–218 [in Ukrainian].

Denysiuk, R., Tomashyk, V., Kaminskyi, O., Sheliuk, I., Pysarenko, S., & Martseniuk, O. (2024). Khimichne travlennia monokystaliv CdTe,  $Zn_xCd_{1-x}Te$  ta  $Cd_xHg_{1-x}Te$  rozchynamy  $HNO_3$  – KI – dymetylformamid [The chemical etching of CdTe,  $Zn_xCd_{1-x}Te$  and  $Cd_xHg_{1-x}Te$  single crystals with  $HNO_3$  – KI – dimethylformamide solutions]. *Ukrainskyi zhurnal pryrodnychych nauk [Ukrainian Journal of Natural Sciences]*, 3, 155–166. <https://doi.org/10.35433/naturaljournal.3.2023.155-166> [in Ukrainian].

Chayka, M.V., Tomashyk, Z.F., Tomashyk, V.M., Malanych, G.P., & Denysyuk, R. O. (2018). Khimichne travlennia monokystaliv CdTe,  $Zn_xCd_{1-x}Te$  ta  $Cd_xHg_{1-x}Te$  vodnymy rozchynamy  $K_2Cr_2O_7$  – HBr – atsetatna kyslota [The chemical etching of the CdTe,  $Zn_xCd_{1-x}Te$  and  $Cd_xHg_{1-x}Te$  single crystals with the  $K_2Cr_2O_7$  – HBr – acetic acid aqueous solutions]. *Naukovyi visnyk Chernivetskoho universytetu.: Khimiia. [Scientific Bulletin of Chernivtsi University: Chemistry]*, 805, 46–52 [in Ukrainian].

Chayka, M.V., Tomashyk, Z.F., Tomashyk, V.M., Malanych, G.P., & Korchovy, A.A. (2019). 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*, 26 (1), 189–196. <https://doi.org/10.15407/fm26.01.189> [in English].

Chayka, M.V., Tomashyk, Z.F., Tomashyk, V.M., Malanych, G.P. & Korchovy, A.A. (2019). Chemical-mechanical polishing of CdTe,  $Zn_xCd_{1-x}Te$  and  $Cd_xHg_{1-x}Te$  single crystal surfaces by

$K_2Cr_2O_7$  – HBr – solvent etchants. *Functional Materials*, 26 (2), 412–418. <https://doi.org/10.15407/fm26.02.412> [in English].

Chayka, M.V., Tomashyk, Z.F., Tomashyk, V.M., Malanych, G.P. & Korchovi, A.A. (2022). Peculiarities of nanosized relief formation on the  $Cd_xHg_{1-x}Te$  single crystals surface using  $K_2Cr_2O_7$  – HBr – solvent etchants. *Functional Materials*, 29 (2), 305–313. <https://doi.org/10.15407/fm29.02.305> [in English].

Chayka, M., Tomashyk, Z., Tomashyk, V., Malanych, G. & Korchovi, A. (2022). Formation of nanosized relief on the CdTe single crystals surface by bromine-emerging etchants. *Applied Nanoscience*, 12 (3), 603–609. <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01716-8> [in English].

Crocco, J., Zheng, Q., Bensalah, H. & Dieguez, E. (2012). Detector surface preparation of  $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$  for electrode patterning. *Applied Surface Science*, 258, 2948–2952. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.11.014> [in English].

Denysyuk, R.O. (2014). Chemical treatment of  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  single crystals with  $H_2O_2$  – HI – citric acid aqueous solutions. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 17 (1), 21–24 [in English].

Denysyuk, R.O., Tomashik, V.M., Tomashik, Z.F., Chernyuk, O.S. & Grytsiv, V.I. (2009). Chemical treatment of monocrystalline cadmium telluride and  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  solid solutions by  $H_2O_2$  – HI – citric acid etchant compositions. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 12 (2), 125–128 [in English].

Dremlyuzhenko, S.G., Zakharuk, Z.I., Savchuk, A.I., & Fochuk, P.M. (2007). Effect of treatment on the CdTe,  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  and  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  surface stoichiometry. *Physica Status Solidi. B, Basic Research*, 244 (5), 1650–1654. <https://doi.org/10.1002/pssb.200675124> [in English].

Hvozdiyevskiy, Ye.Ye., Denysyuk, R.O., Tomashyk, V.M., Malanych, G.P. & Tomashyk, Z.F. (2018). Interaction of  $HNO_3$  – HI – citric acid aqueous solutions with CdTe,  $Zn_{0.04}Cd_{0.96}Te$ ,  $Zn_{0.1}Cd_{0.9}Te$  and  $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te$  semiconductors. *Functional Materials*, 25 (3), 471–476. <https://doi.org/10.15407/fm25.03.471> [in English].

Malanych, G., Tomashyk, V., Korchovi, A., & Sabov, T. (2023). Chemical interaction of the GaAs, GaSb, InAs, and InSb single crystals surface with  $I_2$  + DMF (methanol) etchants. *Applied Nanoscience (Switzerland)*, 13 (10), 7047–7056. <https://doi.org/10.1007/s13204-023-02870-x> [in English].

Nelson, A.J., Conway, A.M., Reinhardt, C.E., Ferreira, J.L., Nikolic, R.J. & Payne, S.A. (2009). X-ray photoemission analysis of passivated  $Cd_{(1-x)}Zn_xTe$  surfaces for improved radiation detectors. *Materials Letters*, 63, 180–181. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.09.051> [in English].

Отримано: 04.11.2024

Прийнято: 18.11.2024