



УДК 621.794.4:546.47/49'24

DOI 10.35433/naturaljournal.3.2023.155-166

**ХІМІЧНЕ ТРАВЛЕННЯ МОНОКРИСТАЛІВ $CdTe$, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$
РОЗЧИНАМИ $HNO_3 - KI -$ ДИМЕТИЛФОРМАМІД**

**Р. О. Денисюк¹, В. М. Томашик², О. М. Камінський³, І. О. Шелюк⁴,
С. В. Писаренко⁵, О. В. Марценюк⁶**

У відтворюваних гідродинамічних умовах уперше досліджено хімічне розчинення монокристалів $CdTe$ та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_xHg_{1-x}Te$ у розчинах $HNO_3 - KI -$ диметилформахід. Показано, що травильні композиції даної системи дешевші, створюють менш агресивне середовище, стійкіші у часі та є екологічно безпечніші. Побудовано діаграми «склад розчину – швидкість розчинення» та визначено концентраційні межі поліруючих травників. Хіміко-динамічне полірування досліджуваними розчинами може проводитись при об'ємному вмісті

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

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

³ кандидат хімічних наук, доцент,
доцент кафедри хімії
(Житомирський державний університет імені Івана Франка)
e-mail: alexkamin@ukr.net
ORCID: 0000-0003-1971-8437

⁴ кандидат хімічних наук,
голова циклової комісії хімічних дисциплін
(Житомирський базовий фармацевтичний фаховий коледж Житомирської обласної ради)
e-mail: irusik_shel@ukr.net
ORCID: 0000-0002-6808-9676

⁵ асистент кафедри хімії
(Житомирський державний університет імені Івана Франка)
e-mail: snezhunka1107@gmail.com ,
ORCID: 0000-0002-5978-487X

⁶ здобувачка другого (магістерського рівня) вищої освіти
за ОПП «Хімія з основами викладання» спеціальності 102 Хімія
(Житомирський державний університет імені Івана Франка)
e-mail: martsenyuk_aliona@ukr.net
ORCID: 0009-0000-9981-4300

HNO_3 9-15 % при цьому швидкість полірування поверхні монокристалів CdTe та твердих розчинів $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ і $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ знаходиться у межах 1,6-2,5 мкм/хв. Встановлено залежність концентрації йонів, які перейшли у розчин після взаємодії твердих розчинів $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ з досліджуваними травниками, від вмісту окисника у травнику та показано, що вміст йонів у розчині відповідає мольному співвідношенню у напівпровіднику і свідчить про рівномірне розчинення поверхні. За даними кінетичних досліджень розраховано уявну енергію активації процесу полірування для розчину складу (в об. %): 12 HNO_3 + 88 KI (ДМФА), яка не перевищує 15,1 кДж/моль для CdTe і 7,7 кДж/моль для твердих розчинів на його основі, що вказує на лімітування процесу дифузійними стадіями. Визначено вплив лактатної кислоти та природи напівпровідника на кінетику хіміко-механічного полірування досліджуваних монокристалів. При розведенні поліруючого розчину органічною кислотою до 40 об. % швидкість хіміко-механічного полірування зменшується від 3,5 до 0,5 мкм/хв. Розроблено складу травильних сумішей та режими реалізації хіміко-динамічного полірування, яке рекомендується проводити у відповідній установці при температурі 293 К і швидкістю обертання диску 82 хв^{-1} та хіміко-механічного полірування вказаних монокристалів з додаванням лактатної кислоти і швидкостями розчинення 3,5-0,5 мкм/хв.

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

THE CHEMICAL ETCHING OF CdTe, $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ and $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ SINGLE CRYSTALS WITH HNO_3 – KI – DIMETHYLFORMAMIDE SOLUTIONS

R. O. Denysiuk, V. M. Tomashyk, O. M. Kaminskiy, I. O. Shelyuk, S. V. Pysarenko, O. V. Martsenyuk

The chemical dissolution of CdTe single crystals, $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ and $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ solid solutions in HNO_3 – KI – dimethylformamide solutions has been investigated under reproducible hydrodynamic conditions for the first time. It is shown that the etching compositions of this system are cheaper, create a less aggressive environment, are more stable over time and are more ecologically safe. The diagrams «solution composition versus dissolution rate» has been plotted and the concentration limits of polishing etchant have been determined. Chemical-dynamic polishing with the investigated solutions can be carried out with a volume content of HNO_3 9-15 %, while the polishing speed the surface of CdTe single crystals, $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ and $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ solid solutions is within 1.6-2.5 $\mu\text{m}/\text{min}$. The dependence of the ions concentration that passed into the solution after the interaction of solid solutions $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ with the investigated etchants, versus the content of the oxidant in the etchant has been determined, and it was shown that the content of ions in the solution corresponds to the molar ratio in the semiconductor and indicates uniform dissolution of the surface. Based on the results of kinetic study, the apparent activation energy of the polishing was calculated for a solution of the composition (in vol. %): 12 HNO_3 + 88 KI (DMF), which does not exceed 15.1 kJ/mol for CdTe and 7.7 kJ/mol for solid solutions on its basis, which indicates the limitation of the process by diffusion stages. The effect of the lactic acid and the nature of the semiconductors on the kinetics of chemical-mechanical polishing of the studied single crystals were determined. When the polishing solution is diluted with organic acid to 40 vol. %, the speed of chemical and mechanical polishing decreases from 3.5 to 0.5 $\mu\text{m}/\text{min}$. The compositions of etching mixtures and modes of implementation of chemical-dynamic polishing, which is recommended to be carried out in a suitable installation at the temperature 293 K and the disk rotation speed 82 min^{-1} , and chemical-mechanical polishing of the mention above semiconductor single crystals with the addition of lactic acid and polishing rates of 3.5-0.5 $\mu\text{m}/\text{min}$.

Keywords: chemical dissolution, cadmium telluride, single crystals, dissolution rate, etching, chemical-dynamic polishing, chemical-mechanical polishing.

Вступ.

Напівпровідникові матеріали типу $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$, а зокрема кадмій телурид і тверді розчини на його основі широко застосовуються для виготовлення

фотоприймачів, чутливих в інфрачервоній (ІЧ) області спектра, детекторів радіаційного (γ) і рентгенівського (X) випромінювання, сонячних елементів та інших

напівпровідникових приладів і пристроїв. Виготовлені на основі CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ напівпровідникові детектори X- та γ -випромінювання мають ряд переваг у порівнянні з аналогічними приладами, що використовують як активні елементи в кремнієвих p- і n-діодах. Тверді розчини

$Cd_xHg_{1-x}Te$ використовуються у вигляді епітаксійних шарів для отримання фотоприймачів у ІЧ області спектру, включаючи багатоеlementні лінійки та матриці (Чайка та ін., 2018; Chayka et al., 2022). Однак, при широкому практичному використанні вказаних матеріалів, існують значні технологічні проблеми, пов'язані з їх нестабільністю, складністю технології вирощування, недосконалою обробкою та складними умовами роботи в різних режимах.

Сучасні технології виробництва електронних пристроїв, напівпровідникових приладів та інтегральних мікросхем передбачають використання хімічної обробки поверхні матеріалів на фінішних етапах підготовки монокристалічних підкладок, із метою видалення порушеного шару монокристалу, що утворився під час попередніх механічних впливів, а також одержання полірованої, структурно досконалої та бездефектної поверхні. Якість, довговічність та надійність роботи приладів залежить від структури полірованої поверхні, тому формуванню якісної поверхні таких напівпровідникових матеріалів надається особливе значення (Nelson et al., 2009; Crocco et al., 2012). Хімічне травлення напівпровідників є одним із найпоширеніших операцій при хімічній обробці у виробництві, що забезпечує надійність одержаних результатів, швидке проведення, простоту та відтворюваність при незначних економічних затратах та врахуванні екологічної складової процесу, що робить його універсальним для обробки поверхні матеріалів.

Для видалення дефектного шару з поверхні монокристалу пропонуються різні методи травлення, з яких

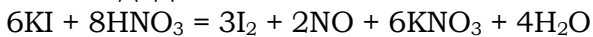
перспективними є хіміко-динамічне (ХДП) (Чайка та ін., 2018; Denysyuk et al., 2009; Гвоздієвський та ін., 2013) та хіміко-механічне полірування (ХМП) (Денисюк, 2014). Як травник рекомендовано використовувати галогенвиділяючі травильні композиції. З метою одержання таких розчинів використовують бромідну (Chayka et al., 2019; Чайка та ін., 2020; Chayka et al., 2022) або йодидну кислоти (Denysyuk, 2014; Денисюк і ін., 2016; Hvozdiyevskiy et al., 2018) та різні окисники (HNO_3 , H_2O_2 , $K_2Cr_2O_7$) (Денисюк та ін., 2012; Гвоздієвський і ін., 2016; Чайка та ін., 2018). При взаємодії окисника з бромідною кислотою виділяється вільний бром, що розчиняється у надлишку бромідної кислоти. Запропоновані бромвиділяючі суміші мають низькі швидкості полірування поверхні CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_xHg_{1-x}Te$ в межах 1-10 мкм/хв. (Чайка та ін., 2018; Чайка та ін., 2020; Chayka et al., 2022), проте реагенти, що утворюються в результаті приготування травильної композиції є досить агресивними щодо матеріалів з яких виготовлено обладнання, мають шкідливий вплив на здоров'я людини та навколишнє середовище, тому процес полірування потребує додаткових заходів безпеки. Безпечніші у цьому плані є йодвиділяючі розчини, які містять розчинений у надлишку йодидної кислоти вільний йод (Denysyuk, 2014; Гвоздієвський та ін., 2017; Hvozdiyevskiy et al., 2018). Різні співвідношення йоду в йодидній кислоті забезпечує формування полірованої поверхні CdTe та твердих розчинів на його основі, включаючи магніторозчинені напівпровідники складу $Mn_xCd_{1-x}Te$ із швидкостями полірування 3-15 мкм/хв. (Денисюк та ін., 2013; Денисюк та ін., 2016). Окисником НІ використано HNO_3 та H_2O_2 (Denysyuk, 2014; Hvozdiyevskiy et al., 2018), в результаті чого в травильній суміші утворюють продукти, які є безпечнішими в порівнянні з бромвиділяючими, але такі травники мають вищі швидкості полірування, а

йодидна кислота є порівняно дорогою та не стійкою при тривалому зберіганні, що знижує економічну привабливість такого способу обробки напівпровідників.

У запропонованих травильних сумішах, що володіють поліруючими властивостями щодо поверхні монокристалів CdTe та твердих розчинів на його основі, використано розчинники утворених у ході реакції вільних галогенів та створено кисле рН середовище, метою якого є розчинення продуктів взаємодії напівпровідника у цьому травнику.

Матеріал і методи.

З метою розробки активного хімічного реагенту, який є відносно недорогим, безпечним для людини та навколишнього середовища, а також володіє поліруючими властивостями з низькими швидкостями розчинення щодо поверхні монокристалів CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_xHg_{1-x}Te$ запропоновано використовувати реакцію взаємодії нітратної кислоти з калій йодидом:



Надлишок нітратної кислоти дозволяє забезпечити виділення йоду та створювати необхідне кисле середовище. Попередні дослідження показали, що використання водних розчинів KI не дозволяє досягнути полірованої поверхні напівпровідників і процес розчинення супроводжується утворенням нальоту на зразку, що може бути пов'язано з гідролізом продуктів взаємодії та їх осадженням на поверхні монокристалу. Використання диметилформаміду (ДМФА) як неводного середовища взаємодії дозволяє уникнути небажаних побічних реакцій, крім того він добре розчиняє в собі виділений у ході приготування травника йод.

Для експерименту використано вирощені методом Бріджмена нелеговані монокристали CdTe, $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ і $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ та вирощений із газової фази $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$. Досліджувані зразки площею $0,5 \text{ см}^2$ та товщиною 1,5-2,0 мм вирізано з

монокристалічних зливків струнною різкою з алмазним напиленням, при цьому струна постійно змочувалась дистильованою водою. Для видалення приповерхневих структурно-дефектних шарів, що утворюються при різанні та шліфуванні, здійснювали механічне полірування зразків. Товщина порушеного шару механічно полірованих поверхонь близька до товщини такого ж шару травлених поверхонь, а його структура подібна до структури порушеного шару при шліфуванні (Чайка та ін., 2018; Chaika et al., 2022). Перед здійсненням ХДП із поверхні монокристалів видаляли порушений при різанні та шліфуванні шар товщиною 40-100 мкм травником на основі I_2 в диметилформаміді.

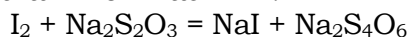
Закономірності розчинення монокристалів CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_xHg_{1-x}Te$ у травильних композиціях $HNO_3 - KI - ДМФА$ досліджували у відтворених гідродинамічних умовах із використанням методу диску, що обертається на установці для ХДП при $T = 283-300 \text{ K}$ та швидкості обертання диску $\gamma = 24-103 \text{ хв}^{-1}$. Одночасно розчиняли 4 зразки, які були закріплені у фторопластовий тримач та утримувались у ньому зовнішнім кільцем. Така конструкція забезпечувала розташування всіх зразків в одній площині, уникнення турбулентних потоків та рівномірний доступ травника до поверхні пластин.

Хіміко-механічне полірування здійснювали на скляному полірувальнику, що був обтягнутий батистом та просочений травильним розчином, який подавали із швидкістю 1-2 мл/хвилину. Швидкість травлення визначали за зменшенням товщини монокристалу до і після розчинення за допомогою годинникового індикатора 1-МИГП з точністю $\pm 0,5 \text{ мкм}$ (Чайка та ін., 2020).

Травильні суміші готували з 21%-вого розчину KI в ДМФА $[(CH_3)_2NCOH]$ та 70%-вої HNO_3 , з метою розведення базового розчину в'язким органічним розчинником використано 80%-ву

лактатну кислоту ($C_3H_6O_3$), а для міжопераційної обробки поверхні монокристалів використано 0,1 М розчин $Na_2S_2O_3$ та дистильовану воду (Чайка та ін., 2018) (всі реактиви марки «х.ч.»).

Після закінчення процесу травлення зразки промивали спочатку 0,1 М водним розчином $Na_2S_2O_3$ з метою усунення активного йоду з поверхні монокристалічної пластини:



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

Концентрацію йонів Cd^{2+} , Zn^{2+} та Te^{4+} у розчині після процесу хімічного розчинення визначали атомно-абсорбційним методом на полум'яному атомно-абсорбційному спектрометрі С-115-ПК у полум'ї суміші ацетилен-повітря.

Результати та обговорення.

Швидкість травлення є однією з основних кількісних характеристик процесу розчинення. Вибір концентраційного інтервалу досліджуваних травильних композицій здійснювався з урахуванням виключення із досліджень складів

розчинів, що пасивують поверхню та супроводжуються утворенням осаду під час їх приготування. Встановлено, що при використанні розчинів, які містять більше 15 об. % HNO_3 , спостерігається випадіння осаду у вигляді білих кристалів, що частково адсорбують на своїй поверхні утворений у ході реакції вільний йод. Це може бути пов'язано з меншою розчинністю калій нітрату в ДМФА в порівнянні з калій йодидом.

Залежності швидкості розчинення $CdTe$ (1), $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ (2), $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ (3), $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ (4) від концентрації HNO_3 в 21%-вому розчині KI в ДМФА (рис. 1) досліджували з використанням установки для ХДП при $T = 293 \pm 0,5$ К і швидкості обертання диску 82 хв $^{-1}$. Із даної залежності видно, що швидкість травлення монокристалів зростає зі збільшенням концентрації HNO_3 в даній системі від 0,4 до 2,5 мкм/хв. Від вмісту HNO_3 в KI – ДМФА залежить також і якість поверхні напівпровідника, що обробляється. Розчини з 3-6 об. % HNO_3 розчиняють напівпровідники, але поверхня при цьому вкривається сірим нальотом. Концентрованіші розчини з вмістом 9-15 об. % HNO_3 мають поліруючі властивості з швидкостями травлення 1,6-2,5 мкм/хв.

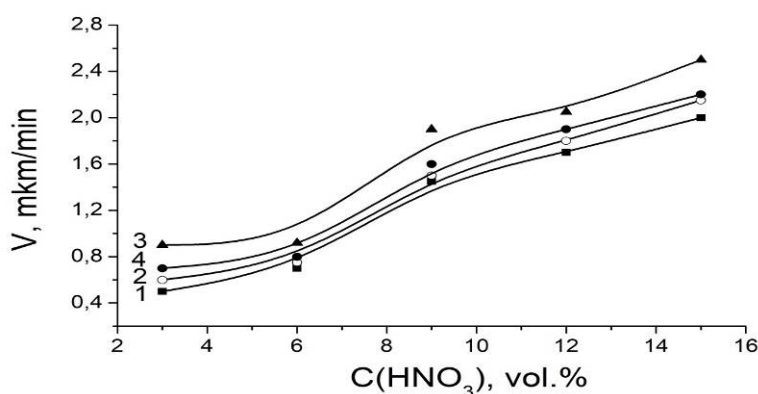
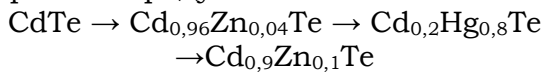


Рис. 1. Концентраційні залежності швидкості травлення (мкм/хв) $CdTe$ (1), $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ (2), $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ (3), $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ (4) від концентрації окисника в розчинах HNO_3 – KI – ДМФА ($T = 293$ К, $\gamma = 82$ хв $^{-1}$).

Із рис. 1 видно, що концентраційні залежності швидкості травлення для всіх

досліджуваних напівпровідникових пластин є однотипні і мають досить близькі значення швидкостей

розчинення. Порівнюючи представлені залежності, можна зробити висновок, що CdTe має менші швидкості розчинення, ніж тверді розчини на його основі, а швидкість травлення зростає зі збільшенням вмісту Zn у твердому розчині $Zn_xCd_{1-x}Te$, що може бути пов'язано із розупорядкуванням структури кристалічної ґратки CdTe за рахунок послаблення зв'язків в кристалі. На основі одержаних експериментальних даних встановлено, що швидкість ХДП зростає в ряду:



Провівши розрахунки кількісного співвідношення HNO_3 та KI у травильних сумішах, можна зробити висновок, що поліруючі властивості розчин набуває у випадку присутності надлишку нітратної кислоти як окисника, який створює кисле рН-середовища травника.

Концентрацію йонів Zn(II), Cd(II) і Te(IV), що перейшли в розчин з поверхонь напівпровідникових матеріалів у процесі розчинення протягом однієї хвилини, визначали атомно-абсорбційним методом залежно від концентрації HNO_3 у травильній композиції (рис. 2).

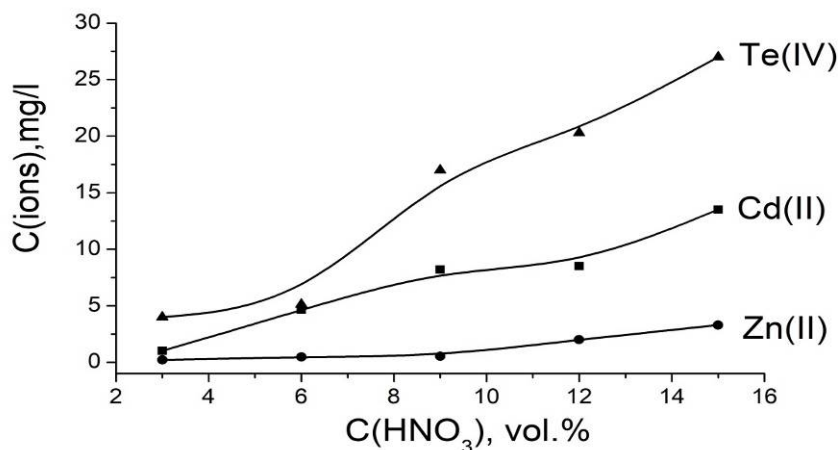


Рис. 2. Залежність концентрації йонів у травильному розчині після хімічної взаємодії ($t = 1$ хв) з досліджуваними монокристалами $Zn_xCd_{1-x}Te$ ($x = 0,04, 0,1$) від концентрації HNO_3 у розчинах системи $HNO_3 - KI - ДМФА$.

Розраховано, що масові та мольні співвідношення між йонами, які перейшли в травильні суміші, зберігаються такими як у вихідних монокристалах, що свідчить про рівномірне розчинення поверхні напівпровідникових матеріалів. Така залежність спостерігається лише для розчинів, що мають поліруючі властивості по відношенню до поверхонь твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$.

Для вивчення процесів, які відбуваються під час полірування зазначених монокристалів у йодвиділяючих сумішах $HNO_3 - KI -$

ДМФА проведено температурні дослідження кінетики розчинення і побудовано залежності швидкості розчинення від температури в інтервалі $T = 283-300$ К при $\gamma = 82$ хв⁻¹ в координатах $\ln v \sim 1/T$ у поліруючому розчині складу (в об. %) 12 $HNO_3 + 88$ KI (ДМФА), які представлені на рис. 3. Методом графічної екстраполяції розраховано уявну енергію активації (E_a) і логарифм передекспоненціального множника ($\ln C_E$) процесу розчинення монокристалів (табл. 1).

Як видно з розрахованих значень, E_a не перевищує 30 кДж/моль, що згідно з прийнятою класифікацією обмежуючих стадій процесу хімічного травлення, вказує на дифузійний механізм розчинення (Чайка та ін., 2018) CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$.

xTe і $Cd_xHg_{1-x}Te$ в травильних композиціях $HNO_3 - KI - ДМФА$. Це означає, що швидкість полірування залежатиме від створюваних гідродинамічних умов проведення процесу.

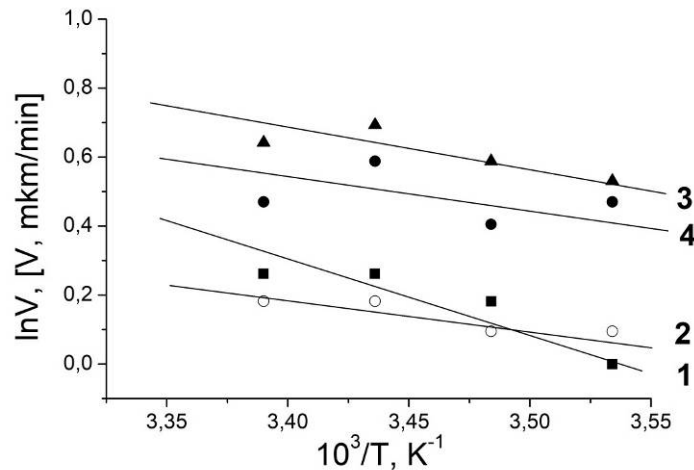


Рис. 3. Залежність швидкості розчинення CdTe (1), $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ (2), $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ (3) та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ (4) від температури ($\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) у поліруючому розчині з об. %: 12 HNO_3 + 88 KI (ДМФА).

Таблиця 1. Розрахована уявна енергія активації (E_a) та передекспоненціальний множник ($\ln C_E$) процесу розчинення у поліруючому розчині складу (в об. %): 12 HNO_3 + 88 KI (ДМФА)

Твердий розчин	CdTe	$Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$	$Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$	$Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$
$E_a, \text{кДж/моль}$	15,1	6,0	7,7	3,2
$\ln C_E$	1,868	0,973	1,336	0,598

Для дослідження процесу хіміко-механічного полірування поверхні CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_xHg_{1-x}Te$ обрано базовий розчин складу (в об. %): 12 HNO_3 + 88 KI (ДМФА). Швидкості розчинення монокристалічних пластин під час ХМП є більшими, ніж при ХДП, оскільки крім хімічної дії на кристал чиниться механічний вплив на поверхню. З метою контролю концентрації виділеного йоду у травильній суміші та покращення умов проходження дифузійних процесів у

ході ХМП базовий травник розводили в'язким органічним розчинником – 80%-вою лактатною кислотою (Денисюк, 2014). Встановлено, що швидкості розчинення досліджуваних монокристалів при розведенні базового травника на 40 % лактатною кислотою сповільнюються внаслідок зменшення концентрації окисника у травильній суміші і досягають 0,5 мкм/хв (рис. 4). При цьому поверхня пластин залишається якісною та полірованою. Найповільніше відбувається полірування $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$.

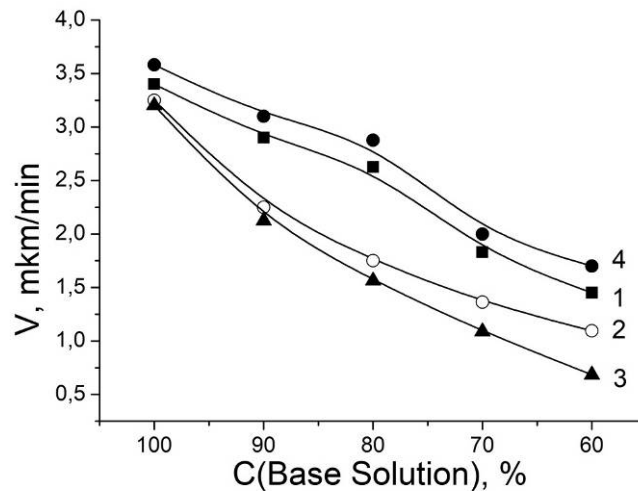


Рис. 4. Залежність швидкості хіміко-механічного полірування CdTe (1), $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ (2), $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ (3) та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ (4) від розведення базового розчину [в об. %: 12 % HNO_3 + 88 % KI (ДМФА)] лактатною кислотою.

Розробленими травильними композиціями на основі сумішей HNO_3 – KI – ДМФА можна проводити фінішне ХДП та ХМП з метою одержання полірованої поверхні монокристалів CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_xHg_{1-x}Te$ з необхідною мікроструктурою, шорсткістю та рельєфом.

ХДП необхідно проводити у відтворюваних гідродинамічних умовах з використанням методики диску, що обертається при $T = 293 K$ і швидкості обертання диску $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$. Після хімічного травлення поверхню монокристалу потрібно нейтралізувати від залишків травника у 0,1 M водному розчині $Na_2S_2O_3$ та промити дистильованою водою.

ХМП тонких плівок зазначених напівпровідникових матеріалів із швидкістю розчинення 3,5-0,5 мкм/хв та високою якістю отриманої поверхні можна проводити з використанням розчину складу (в об. %): 12 HNO_3 + 88 KI (ДМФА), який за необхідності можна розводити лактатною кислотою з метою отримання заданих швидкостей полірування монокристалів CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_xHg_{1-x}Te$.

Висновки.

Досліджено процес хімічного розчинення монокристалів CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_xHg_{1-x}Te$ у травильних композиціях HNO_3 – KI – ДМФА із використанням методу диску, що обертається. Хіміко-динамічне полірування досліджуваними розчинами рекомендовано проводити при об'ємному вмісті HNO_3 9-15 %, при цьому швидкість полірування поверхні монокристалів CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_xHg_{1-x}Te$ знаходиться в межах 1,6-2,5 мкм/хв. Показано збільшення швидкості розчинення досліджуваних напівпровідників від концентрації нітратної кислоти у травильному розчині при хіміко-динамічному поліруванні від 0,5 до 2,5 мкм/хв. Визначено, що при збільшенні вмісту цинку у твердому розчині $Zn_xCd_{1-x}Te$ швидкість розчинення монокристалу зростає за однакових умов хіміко-динамічного травлення. Встановлено залежність концентрації йонів, які перейшли в розчин після взаємодії твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ із досліджуваними травниками, від вмісту окисника в травнику та показано, що вміст йонів у розчині відповідає мольному

співвідношенню у напівпровіднику і свідчить про рівномірне розчинення поверхні. З температурних залежностей розраховано уявну енергію активації процесу полірування для розчину складу (в об. %) $12 \text{ HNO}_3 + 88 \text{ KI}$ (ДМФА), яка не перевищує $15,1 \text{ кДж/моль}$ для CdTe і $7,7 \text{ кДж/моль}$ для твердих розчинів на його основі, що вказує на лімітування процесу дифузійними стадіями. Визначено вплив лактатної кислоти та природи напівпровідника на кінетику хіміко-механічного полірування досліджуваних монокристалів. Показано, що при розведенні базового поліруючого травника лактатною

кислотою утворюються поліруючі травники з швидкостями взаємодії $0,5\text{--}3,5 \text{ мкм/хв}$, які формують поверхню високої якості. Розроблено методику та режими хіміко-динамічного полірування, яке рекомендується проводити у відповідній установці для ХДП за температури 293 K і швидкості обертання диску 82 хв^{-1} , та хіміко-механічного полірування поверхні досліджуваних напівпровідників із додаванням лактатної кислоти, які мають швидкості розчинення $3,5\text{--}0,5 \text{ мкм/хв}$ під час фінішного травлення та міжопераційної обробки монокристалів.

Список використаних джерел

Гвоздієвський Є. Є., Денисюк Р. О., Томашик В. М., Томашик З. Ф., Гриців В. І. Хімічне полірування CdTe та твердих розчинів $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ і $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$ водними розчинами $\text{HNO}_3 - \text{HI}$ – тартратна кислота. *Науковий вісник Чернівецького університету*. 2013. Вип. 658.: Хімія. С. 136–140.

Гвоздієвський Є. Є., Денисюк Р. О., Томашик В. М., Томашик З. Ф. Хімічна обробка CdTe та твердих розчинів $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ і $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ водними розчинами $\text{HNO}_3 - \text{HI}$ – 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 , $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ і $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ водними розчинами $\text{HNO}_3 - \text{HI}$ – 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 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з травильними композиціями $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HI}$ – лактатна кислота. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13. № 2. С. 410–414.

Денисюк Р. О. Хіміко-механічне полірування $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ розчинами на основі $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HI}$ – цитратна кислота. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15. № 1. С. 214–218.

Денисюк Р. О., Томашик В. М., Гвоздієвський Є. Є. Взаємодія монокристалів твердих розчинів $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ з травильними композиціями $\text{I}_2 - \text{HI}$. *Вопросы химии и химической технологии*. 2016. Т. 2. № 106. С. 51–55.

Чайка М. В., Денисюк Р. О., Томашик З. Ф., Томашик В. М. Хімічна взаємодія CdTe , $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ та $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ з водними розчинами $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr}$ (HCl). *Вопросы химии и химической технологии*. 2018. № 1. С. 51–56.

Чайка М. В., Томашик З. Ф., Маланич Г. П., Томашик В. М., Панасюк Д. Ю., Камінський О. М. Фізико-хімічна взаємодія монокристалів CdTe та $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ з водними розчинами $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr}$ – оксалатна кислота. *Вопросы химии и химической технологии*. 2020. № 4. С. 187–193. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2020-131-4-187-193>

Чайка М. В., Томашик З. Ф., Томашик В. М., Маланич Г. П., Денисюк Р. О. Хімічне травлення монокристалів CdTe , $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ та $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ водними розчинами $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr}$ – ацетатна кислота. *Науковий вісник Чернівецького університету*. 2018. Вип. 805: Хімія. С. 46–52.

- Чайка М. В., Томашик З. Ф., Томашик В. М., Маланич Г. П., Корчовий А. А. Особливості хімічного розчинення монокристалів CdTe, Zn_xCd_{1-x}Te та Cd_xHg_{1-x}Te у водних розчинах K₂Cr₂O₇ – HBr – C₄H₆O₆. *Вопросы химии и химической технологии*. 2018. № 6. С. 99–106. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2018-121-6-99-106>
- Chayka M. V., Tomashyk Z. F., Tomashyk V. M., Malanych G. P., Korchovi A. A. Optimization of bromine-emerging etching compositions K₂Cr₂O₇ – HBr – ethylene glycol for forming a polished surface of CdTe, Zn_xCd_{1-x}Te and Cd_xHg_{1-x}Te. *Functional Materials*. 2019. V. 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., Korchovi A. A. Chemical-mechanical polishing of CdTe, Zn_xCd_{1-x}Te and Cd_xHg_{1-x}Te single crystal surfaces by K₂Cr₂O₇ – HBr – solvent etchants. *Functional Materials*. 2019. V. 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., Korchovi A. A. Peculiarities of nanosized relief formation on the Cd_xHg_{1-x}Te single crystals surface using K₂Cr₂O₇ – HBr – solvent etchants. *Functional Materials*. 2022. V. 29. № 2. P. 305–313. <https://doi.org/10.15407/fm29.02.305>
- Chayka M., Tomashyk Z., Tomashyk V., Malanych G., Korchovi 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_{0.9}Zn_{0.1}Te for electrode patterning. *Applied Surface Science*. 2012. V. 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 H₂O₂ – HI – citric acid aqueous solutions. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2014. V. 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 H₂O₂ – HI – citric acid etchant compositions. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2009. V. 12. № 2. P. 125–128.
- Hvozdiyevskiy Ye. Ye. Denysyuk R. O., Tomashyk V. M., Malanych G. P., Tomashyk Z. F. Interaction of HNO₃ – 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. V. 25. № 3. P. 471–476. <https://doi.org/10.15407/fm25.03.471>
- 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. V. 63. P. 180–181. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.09.051>

References (translated & transliterated)

- Chayka, M. V., Tomashyk, Z. F., Tomashyk, V. M., Malanych, G. P. & Korchovi, A. A. (2019). Optimization of bromine-emerging etching compositions K₂Cr₂O₇ – 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. & Korchovi, A. A. (2019). Chemical-mechanical polishing of CdTe, Zn_xCd_{1-x}Te and Cd_xHg_{1-x}Te single crystal surfaces by K₂Cr₂O₇ – 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 K₂Cr₂O₇ – 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. & Korchovyi, 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 H₂O₂ – HI – citric acid aqueous solutions. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 17 (1), 21–24. http://journal-spqeo.org.ua/n1_2014/v17n1-2014-p021-024.pdf [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 H₂O₂ – HI – citric acid etchant compositions. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 12 (2), 125–128. http://journal-spqeo.org.ua/n2_2009/v12n2-2009-p125-128.pdf [in English].

Hvozdiyevskiy, Ye. Ye., Denysyuk, R. O., Tomashyk, V. M., Malanych, G. P. & Tomashyk, Z. F. (2018). Interaction of HNO₃ – 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].

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].

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 vodnymi rozchynamy HNO₃ – HI – tartratna kyslota [Chemical Polishig of CdTe and Solid Solution Zn_xCd_{1-x}Te and Cd_{1-x}Hg_xTe be the HNO₃ – HI – Tartaric Acid Aqueous Solutions]. *Naukovyi visnyk Chernivetskoho universytetu.: Khimiia*. [Scientific Bulletin of Chernivtsi University: Chemistry], (658), 136–140. <http://eprints.zu.edu.ua/14526/1/Gvozdiyevskiy.pdf> [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 vodnymi rozchynamy HNO₃ – 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 HNO₃–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 vodnymi rozchynamy HNO₃ – HI – hlitseryn [Chemical Polishig of CdTe and Solid Solution Zn_xCd_{1-x}Te and Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te by the HNO₃ – 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 travyl'nymy kompozytsiamy H₂O₂ – HI – laktatna kyslota [Chemical Interaction of Cd_{1-x}Mn_xTe with H₂O₂–HI–Lactic Acid (C₃H₆O₃) Etchant Compositions]. *Fizyka i khimiia tverdoho tila* [Physics and Chemistry of Solid State], 13 (2), 410–414. <http://page.if.ua/uploads/pcss/vol13/!1302-19.pdf> [in Ukrainian].

Denysyuk, R. O. (2014). Khimiko-mekhanichne poliruvannya Cd_{1-x}Mn_xTe rozchynamy na osnovi H₂O₂ – HI – tsytratna kyslota [Chemical and Mechanical Polishing of Cd_{1-x}Mn_xTe by Solutions Based on H₂O₂–HI–Citric Acid]. *Fizyka i khimiia tverdoho tila* [Physics and Chemistry of Solid State], 15 (1), 214–218. <http://page.if.ua/uploads/pcss/vol15/!1501-33.pdf> [in Ukrainian].

Denysyuk, R. O., Tomashik, V. M. & Hvozdiyevskiy, Ye. Ye. (2016). Vzaiemodiia monokrystaliv tverdykh rozchyniv $Zn_xCd_{1-x}Te$ ta $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te$ z travylnymy kompozytsiamy $I_2 - HI$ [The Interactions of $Zn_xCd_{1-x}Te$ and $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te$ Solid Solutions Single Crystals With $I_2 - HI$ Etching Compositions]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii* [Questions of chemistry and chemical technology], 2 (106), 51–55. <http://vhht.dp.ua/wp-content/uploads/pdf/2016/2/Denysyuk.pdf> [in Ukrainian].

Chayka, M. V., Denysyuk, R. O., Tomashyk, Z. F. & Tomashyk, V. M. (2018). Khimichna vzaiemodiia $CdTe$, $Zn_xCd_{1-x}Te$ ta $Cd_xHg_{1-x}Te$ z vodnymy rozchynamy $K_2Cr_2O_7 - HBr$ (HCl) [Chemical interaction of $CdTe$, $Zn_xCd_{1-x}Te$ and $Cd_xHg_{1-x}Te$ with $K_2Cr_2O_7 - HBr$ (HCl) aqueous solutions]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii* [Questions of chemistry and chemical technology], (1), 51–56. <http://vhht.dp.ua/wp-content/uploads/pdf/2018/1/Chayka.pdf> [in Ukrainian].

Chayka, M. V., Tomashyk, Z. F., Malanych, G. P., Tomashyk, V. M., Panasyuk, D. Yu. & Kaminskiy, O. M. (2020). Fizyko-khimichna vzaiemodiia monokrystaliv $CdTe$ ta $Zn_xCd_{1-x}Te$ z vodnymy rozchynamy $K_2Cr_2O_7 - HBr - oksalatna$ kyslota [Physicochemical Interaction of $CdTe$ and $Zn_xCd_{1-x}Te$ Single Crystals With $K_2Cr_2O_7 - HBr - Oxalic$ Acid Aqueous Solutions]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii* [Questions of chemistry and chemical technology], (4), 187–193. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2020-131-4-187-193> [in Ukrainian].

Chayka, M. V., Tomashyk, Z. F., Tomashyk, V. M., Malanych, G. P. & Denysyuk, R. O. (2018). Khimichne travlennia monokrystaliv $CdTe$, $Zn_xCd_{1-x}Te$ 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.: Khimii*. [Scientific Bulletin of Chernivtsi University: Chemistry], (805), 46–52. http://eprints.zu.edu.ua/28229/1/NV805_046-052_Chayka.pdf [in Ukrainian].

Chayka, M. V., Tomashyk, Z. F., Tomashyk, V. M., Malanych, G. P. & Korchovi, A. A. (2018). Osoblyvosti khimichnoho rozchynennia monokrystaliv $CdTe$, $Zn_xCd_{1-x}Te$ 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* [Questions of chemistry and chemical technology], (6), 99–106. <http://doi.org/10.32434/0321-4095-2018-121-6-99-106> [in Ukrainian].

Отримано: 2 травня 2023
Прийнято: 22 травня 2023