

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ
ІВАНА ФРАНКА**

ЛЕВЧЕНКО ІРИНА ВАЛЕРІЇВНА

УДК 621.794.4: 546.681/682'19/86

**ВЗАЄМОДІЯ InAs, InSb, GaAs, GaSb З ВОДНИМИ РОЗЧИНАМИ
(NH₄)₂Cr₂O₇–HBr–РОЗЧИННИК**

02.00.01 – неорганічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

ЛЬВІВ – 2019

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова Національної академії наук України.

Науковий керівник доктор хімічних наук, професор,
Томашик Василь Миколайович,
Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова
НАН України (м. Київ), вчений секретар Інституту,
завідувач відділу хімії напівпровідників

Офіційні опоненти доктор хімічних наук, професор,
Фочук Петро Михайлович,
Чернівецький національний університет
ім. Ю. Федьковича (м. Чернівці), проректор з наукової
роботи та міжнародних зв'язків

кандидат хімічних наук, старший науковий
співробітник


Ромака Любов Петрівна,
Львівський національний університет ім. І. Франка
(м. Львів), провідний науковий співробітник кафедри
неорганічної хімії

Захист відбудеться 13 лютого 2019 року о 14⁰⁰ на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10 з хімічних наук у Львівському національному університеті імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України за адресою: м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6, хімічний факультет, ауд. № 2.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка (м. Львів, вул. Драгоманова, 5).

Автореферат розісланий 3 січня 2019.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10

 **З. М. Яремко**

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Зацікавленість дослідників до напівпровідникових кристалів типу $A^{III}B^V$ пов'язана з їх хорошими фізико-хімічними показниками (резистентність фотоелементів до температури, робота на високих рівнях потужності та генерування незначного шуму надвисокочастотних приладів та ін.) та широким спектром застосування у виробництві високоефективних приладів (транзисторів, побутових приладів безпровідного зв'язку, інфрачервоних фотоприймачів, сонячних елементів, систем космічного зв'язку та навігації).

Якість полірування та чистота поверхні підкладок має істотний вплив на працездатність елементів, виготовлених на їх основі. Однак, різноманіття використовуваних матеріалів потребує індивідуальних методик полірування.

Дослідження закономірностей і механізму розчинення напівпровідників у рідких середовищах являється запорукою формування бездефектної та полірованої поверхні підкладок з необхідними структурними та електрофізичними властивостями.

Завдяки екзотермічному ефекту, кислі розчини сприяють ізотропному характеру процесу травлення підкладок та формуванню полірованої поверхні. Більш ефективними вважаються трикомпонентні травильні суміші, які містять у своєму складі органічний реагент. Він сприяє переведенню продуктів хімічної взаємодії кристалів з компонентами травника в розчинні форми та контролю швидкості травлення порушеної поверхні кристалів.

Експериментальних даних з опису хімічної взаємодії кристалів InAs, InSb, GaAs та GaSb з травильними композиціями складу $(NH_4)_2Cr_2O_7$ –HBr–розчинник в науковій літературі нами не виявлено. Наявні дані не містять систематичних відомостей про кінетику та механізм процесу розчинення кристалів у відповідних травильних сумішах, вплив зовнішніх умов на особливості взаємодії підкладок з розчинами та якість отриманої поверхні.

Попередні дослідження показали перспективність застосування бромвиділяючих розчинів на основі $(NH_4)_2Cr_2O_7$ для контрольованого зняття порушеного шару підкладок InAs, InSb, GaAs та GaSb та отримання гладкої, полірованої поверхні.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами. Експериментальні дослідження проводились у наукових лабораторіях Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, відповідно з тематикою та планами науково-дослідних робіт, зокрема, за держбюджетними темами “Розробка і оптимізація нових ефективних травильних композицій і технологічних процесів хімічної обробки поверхні монокристалів і плівок напівпровідників типу $A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B^V$ і $A^{IV}B^{VI}$ та твердих розчинів на їх основі” (2012-2016 рр., № держреєстрації 011211002349), “Фізико-хімічні явища в напівпровідниках, вуглецевих наноконкомпозитах і гетероструктурах, вплив на них технології виготовлення і зовнішніх дій” (2016-2020 рр., № держреєстрації 0116U002626), “Розробка процесів і способів формування нанорозмірних кристалів та рельєфу на

поверхні напівпровідників $A^{IV}B^{VI}$, $A^{III}B^V$ і твердих розчинів на їх основі” (2016-2021 рр., № держреєстрації 0116U002626).

Мета і завдання дослідження. *Метою* роботи є встановлення особливостей хімічного розчинення кристалів InAs, InSb, GaAs та GaSb в травильних сумішах $(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr$ -розчинник на основі методів хіміко-динамічного (ХДП) та хіміко-механічного полірування (ХМП).

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні *завдання*:

- дослідити вплив компонентного складу травильного розчину, його температури та швидкості перемішування на закономірності розчинення напівпровідників у сумішах $(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr$ -розчинник у відтворюваних гідродинамічних умовах;

- на основі методу математичного планування експерименту на симплексі побудувати залежності “склад розчину – швидкість травлення” та встановити концентраційні межі поліруючих і не поліруючих розчинів;

- з’ясувати кінетичні закономірності процесу розчинення кристалів InAs, InSb, GaAs та GaSb;

- виявити вплив в’язкості травильного розчину на швидкість та якість хіміко-механічного полірування напівпровідників;

- дослідити стан поверхні кристалів після процесу хімічного розчинення методами металографічного аналізу, растрової та атомно-силової мікроскопії, високороздільної дифрактометрії та мікро-раманівської спектроскопії.

Об’єкт дослідження – процес розчинення кристалів InAs, InSb, GaAs та GaSb у рідкому активному середовищі за умов хіміко-динамічного та хіміко-механічного полірування.

Предмет дослідження – хімічна взаємодія напівпровідників InAs, InSb та GaAs, GaSb з бромвиділяючими травильними композиціями на основі $(NH_4)_2Cr_2O_7$.

Методи досліджень. В експериментальних дослідженнях застосовували наступні методи: метод симплексних ґраток Шеффе; метод диску, що обертається; металографічний аналіз; растрову електронну мікроскопію та атомно-силову мікроскопію, високороздільну X-променеву дифрактометрію та мікро-раманівську спектроскопію.

Наукова новизна отриманих результатів.

- Вперше досліджено закономірності хімічного розчинення кристалів InAs, InSb та GaAs, GaSb у водних розчинах $(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr$ -розчинник з використанням методів хіміко-динамічного та хіміко-механічного полірування.

- Вперше побудовано 28 проєкцій поверхонь однакових швидкостей розчинення напівпровідників і визначено склади поліруючих та не поліруючих травильних сумішей в концентраційному інтервалі (в об.%): (2-22) $(NH_4)_2Cr_2O_7$: (10-98)HBr : (0-80) розчинник [$C_6H_8O_7$, $C_4H_6O_6$, $C_3H_6O_3$, $CH_2(OH)CH_2(OH)$ (ЕГ) та H_2O].

- Вперше встановлено вплив компонентів досліджуваних композицій на параметри хімічного травлення кристалів: зростання швидкості розчинення підкладок при насиченні розчину окисником та її зменшення при збільшенні концентрації розчинника.

- Виявлено, що в умовах хіміко-динамічного та хіміко-механічного полірування процес розчинення InAs, InSb та GaAs, GaSb має однотипний характер.

- Вперше встановлено дифузійний та/або змішаний характер взаємодії кристалів з сумішами складу (в об.%): (2-22) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: (10-98)HBr : (0-80) розчинник і встановлено наявність компенсаційної залежності між зміною уявної енергії активації та передекспоненційного множника.

- Вперше досліджено елементний склад поверхні кристалів після їх розчинення в поліруючих та неполіруючих сумішах на основі $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -HBr-розчинник.

Практичне значення отриманих результатів.

- Досліджено вплив складу травильних композицій на основі $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -HBr-розчинник ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ та $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, ЕГ, H_2O) в концентраційному діапазоні (в об.%): (2-22) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: (10-98)HBr : (0-80) 3-й компонент на характер травлення кристалів InAs, InSb і GaAs, GaSb (швидкість травлення, лімітуючі стадії взаємодії реагентів та якість отриманої поверхні).

- Показано можливість регулювання швидкості травлення у діапазоні 0,1-10,4 мкм/хв – при ХДП та 0,8-57 мкм/хв – у випадку ХМП і якості отриманої поверхні шляхом зміни компонентів розчину та їх співвідношення.

- Розроблено методики хімічної обробки InAs, InSb та GaAs, GaSb розчинами $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -HBr-ЕГ, які характеризуються поліруючими і згладжуючими властивостями та сприяють зменшенню шорсткості (R_a) від 1200 нм (після різки) до 0,1-0,4 нм, а також успішно використовуються в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова при виконанні оборонної тематики.

Особистий внесок здобувача. Автор роботи самостійно провела аналіз літературних даних. Конкретна участь здобувача у кожній публікації відзначена у списку опублікованих праць за темою дисертаційної роботи. Дисертантка особисто проводила основну частину експериментальних досліджень та обробку результатів. Дослідження морфології поверхні зразків методами атомно-силової мікроскопії виконано спільно з к.ф.-м.н. Корчовим А.А в Центрі колективного користування приладами ІФН ім. В.Є. Лашкарьова НАН України. Дослідження складу поверхні методом рентгено-спектрального аналізу проведено спільно з д.ф.-м.н. Ткачом В.М. в Інституті надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України та методом мікроскопії – спільно з к.ф.-м.н. Коломисом О.Ф. Дослідження високороздільної X-променевої дифрактометрії виконано спільно з к.ф.-м.н. Кривим С.Б. Постановка задачі, планування експериментів, публікації, наукові результати сформульовано і виконано автором спільно з науковим керівником д.х.н. проф. Томашиком В.М., а також к.х.н. Стратійчук І.Б., к.х.н. Маланич Г.П. та к.х.н. Станецькою А.С.

Апробація результатів досліджень. Основні результати роботи представлено на наступних наукових конференціях: Конф. молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання – 2015” (Київ, Україна, 2015); Конф. молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання – 2016” (Київ, Україна, 2016); XIII Intern. Conf. Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (Lviv, Ukraine, 2016); VII Укр. наук. конф. з фізики напівпровідників (Дніпро, Україна, 2016); Конф. молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання –

2017” (Київ, Україна, 2017); Ukr. Conf. with Intern. Particip. “Chemistry, Physics and Technology of Surface” (Kyiv, Ukraine, 2017); Intern. Conf. on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2017); XVI наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2017” (Львів, Україна, 2017); V Intern. Research and Practice Conf. “Nanotechnology and Nanomaterials” (Chernivtsi, Ukraine, 2017).

Публікації. Основні результати дисертації опубліковано в 10 статтях і 9 тезах доповідей.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків і списку використаних літературних джерел (197 найменувань на 22 сторінках). Робота представлена на 169 сторінках і містить 14 таблиць та 52 рисунки. Загальний обсяг дисертаційної роботи складає 176 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми досліджень, її зв'язок з науковими програмами та темами Інституту фізики напівпровідників ім. В.С. Лашкарьова НАН України, сформульовано мету і завдання роботи, відображено наукову новизну, практичне значення отриманих результатів, а також наведено відомості про апробацію роботи та публікації.

У **першому розділі** дана загальна характеристика властивостей та сфери застосування об'єктів дослідження. Описано методи хімічної обробки напівпровідників типу $A^{III}B^V$ та охарактеризовано особливості процесу розчинення кристалів InAs, InSb та GaAs, GaSb в основних класах рідинно-фазних травників і вплив умов розчинення на характер взаємодії реагентів.

На основі аналізу літературних даних зроблено висновки щодо перспективи дослідження характеру взаємодії композицій складу $(NH_4)_2Cr_2O_7$ –HBr–розчинник з кристалами InAs, GaAs, InSb та GaSb, сформульовано мету і визначено завдання дисертаційної роботи.

У **другому розділі** представлено опис методик попередньої підготовки кристалів, методів дослідження процесу розчинення InAs (001), GaAs (111), InSb (112) та GaSb (112) у бромвиділяючих композиціях на основі $(NH_4)_2Cr_2O_7$, а також контролю стану отриманої поверхні. Методом симплексних ґраток Шеффе оптимізовано кількість досліджень трьохкомпонентних систем і показано характер травлення підкладок при зміні складу сумішей. Математичний вигляд залежності швидкості розчинення кристалів від складу травильного розчину описано за допомогою рівняння регресії 4-го ступеня. Адекватність побудованої моделі визначено на основі t -критерію (критерію Стьюдента) шляхом порівняння його табличного та розрахованого значень.

Процес розчинення розглядався відповідно до кінетично-дифузійної теорії. За даними залежностей швидкості травлення від швидкості перемішування травника ($v^{-1} = 1/kC_0 + (a/DC_0)\gamma^{-1/2}$) і його температури ($k = A_x e^{-E_x/RT}$ та $\beta = A_D e^{-vE_D/RT}$) визначено лімітуючі стадії взаємодії реагентів і значення уявної енергії активації ($E_a = R \times tg \phi$). Хіміко-динамічне полірування кристалів проводили з використанням методики диску, що обертається. Застосування безабразивного хіміко-механічного полірування сприяло уникненню впливу абразивних частинок на стан поверхні.

Швидкість травлення обраховували за різницею товщини зразка до та після процесу розчинення (електронний індикатор TESA DIGICO 400). Стан полірованої поверхні вивчали методами металографічного аналізу (мікроскоп MIM-7), атомно-силової мікроскопії (АСМ) (скануючий зондовий мікроскоп NanoScope IIIa Dimension 3000TM) в режимі періодичного контакту на повітрі. Склад поверхні кристалів досліджували методом мікро-раманівської спектроскопії (потрійний раманівський спектрометр Horiba Jobin Yvon T64000). Для досліджень растрової електронної мікроскопії (РЕМ) використовували електронний мікроскоп ZEISS EVO 50XVP. Структуру поверхні після різки та хімічної обробки аналізували за допомогою високороздільного X-променевого дифрактометра X'Pert PRO MRD XL.

У **третьому розділі** описано особливості взаємодії досліджуваних напівпровідників з водними розчинами систем $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr}$ і $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{H}_2\text{O}$ та якість обробленої поверхні.

Травильні розчини $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr}$. Тенденція зміни швидкостей розчинення арсенідів та антимонідів в композиціях складу $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr}$ має різний характер (рис. 1). Загальна швидкість розчинення підкладок змінюється в межах 0,2-10,4 мкм/хв. Збільшення вмісту окисника в суміші до 17 об.% (для InSb та GaSb) та 50 об.% (у випадку InAs та GaAs) супроводжується зростанням швидкості травлення напівпровідників.

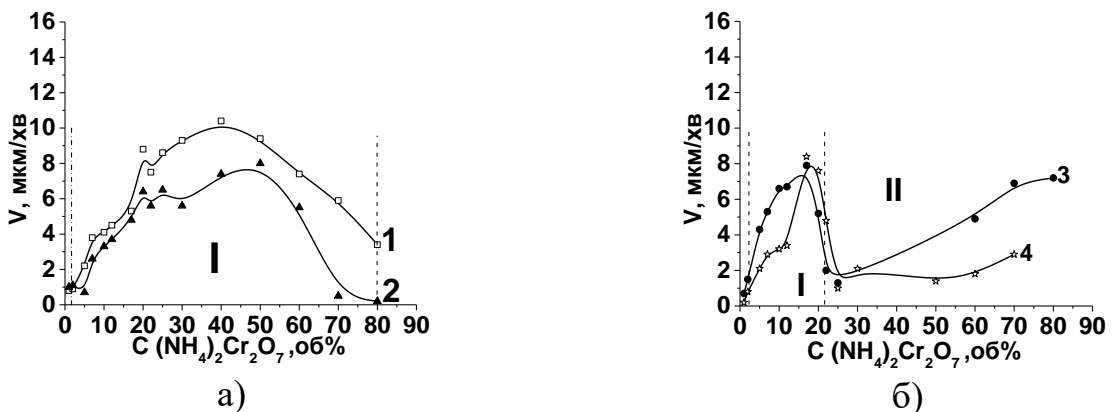


Рис. 1 Концентраційні залежності швидкості розчинення (мкм/хв) InAs – (1), GaAs – (2), InSb – (3) та GaSb – (4) в розчинах системи $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr}$: I – поліруюча та II – неполіруюча області.

Процес розчинення арсенідів у композиціях з 2-80 об.% $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в розчині супроводжується формуванням гладкої та дзеркальної поверхні кристалів. У випадку антимонідів поліруючий ефект мали суміші з вмістом окисника 2-17 об.%. Шорсткість поверхні після ХДП в поліруючому розчині не перевищує 10 нм.

Максимальний вплив гідродинамічних умов на процес розчинення спостерігається для підкладок InSb, а мінімальний – для GaAs. Процес розчинення обмежується стадією дифузії (уявна енергія активації, $E_a = 8,8-16,9$ кДж/моль).

З метою розширення діапазону швидкостей травлення та пошуку поліруючих складів розчинів до попередньо встановленого інтервалу бінарної системи [2-22 об.% $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в HBr] додавали 3-й компонент. Варто відзначити, що травильні композиції на основі $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{розчинник}$ розглядалися нами як

потрійні системи, хоча вихідні реагенти були водними розчинами, то фактично такі травильні композиції містять 4 компоненти. Оскільки вода являється сталою складовою, тому досліджувані системи представлені як трикомпонентні.

Травильні розчини $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$. Властивості розчинів системи досліджували в інтервалі (в об.%): (2-22) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:(10-98) HBr:(0-80) ЕГ (рис. 2).

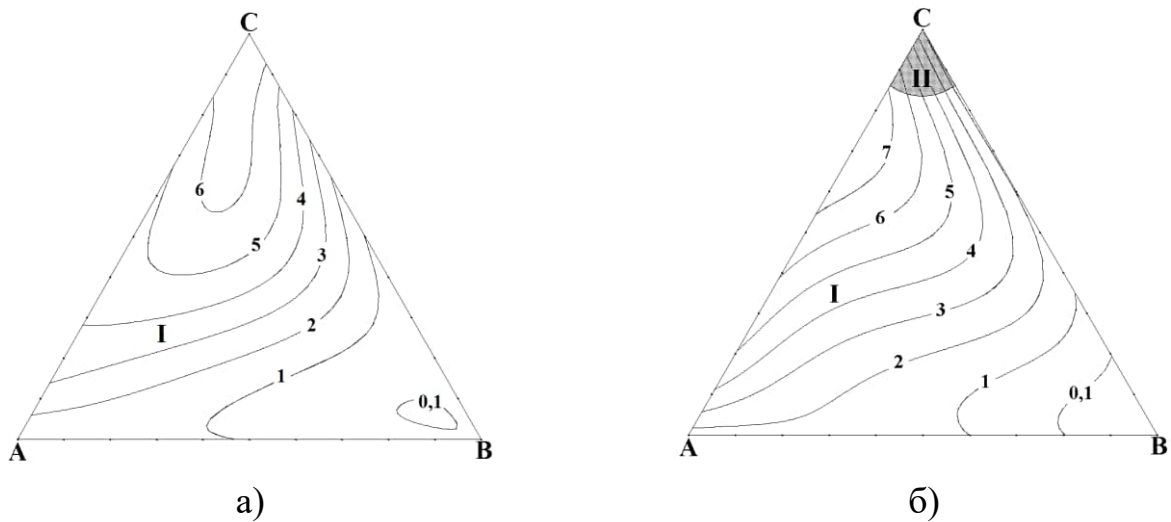


Рис. 2 Концентраційні залежності швидкості розчинення (мкм/хв) кристалів (а) – InAs та (б) – InSb в розчинах складу $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--EG}$, з об'ємним співвідношенням компонентів у вершинах (в об.%): А(HBr) = 2 : 98 : 0, В(EG) = 10 : 10 : 80 та С($(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) = 22 : 78 : 0; I – поліруючі та II – неполіруючі розчини.

Виділено області з високою (за незначного вмісту ЕГ) та низькою швидкостями розчинення (при насичені розчину ЕГ-ем). Процес травлення має дифузійний механізм (уявна енергія активації, $E_a = 8,8\text{--}16,1$ кДж/моль). У випадку InSb та GaSb в досліджуваних травниках поліровану поверхню (область I) формують композиції, які містять (в об. %): (2-19) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, (10-98) HBr та (0-80) ЕГ.

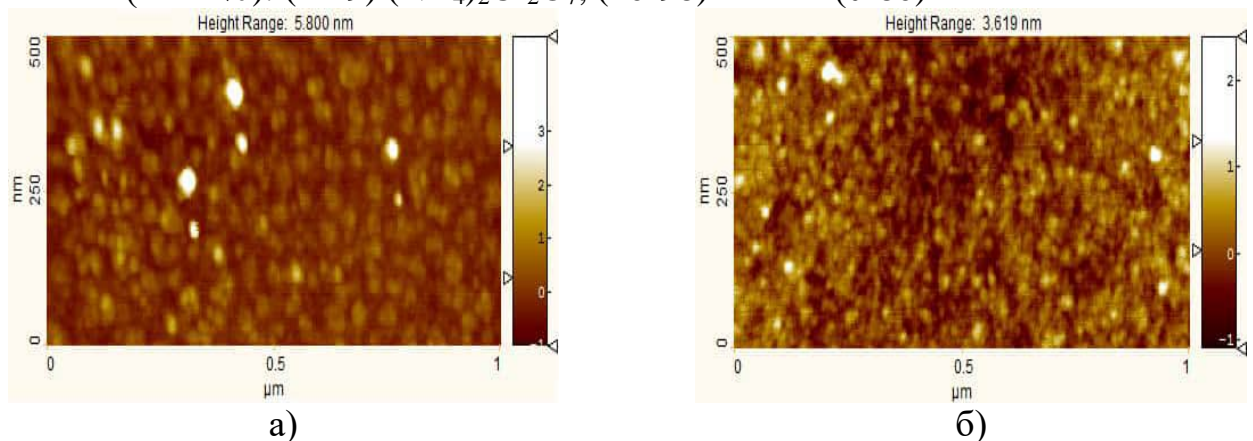


Рис. 3 АСМ зображення поверхні кристалів (а) – InAs та (б) – InSb у поліруючому розчині складу $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$.

Для поверхонь InAs та GaAs дія всіх складів травильних розчинів має поліруючий ефект. Область II обмежується сумішами з вмістом реагентів (в об. %): (19-22) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, (69-81) HBr та (0-11) ЕГ. Згідно з даними АСМ (рис. 3), розчинення напівпровідників у поліруючих сумішах складу $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-ЕГ}$ сприяє зменшенню значення шорсткості поверхні від $R_a = 1200$ нм (після різки) до $R_a = 0,3$ нм та $R_{ms} = 0,3-0,5$ нм.

Травильні розчини $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-H}_2\text{O}$. Систему досліджували з метою виключення води як детермінуючого фактору властивостей травильних композицій як водних розчинів (рис. 4). Швидкість травлення підкладок при насиченні суміші окисником зменшується менш стрімко, ніж у випадку збільшення вмісту води.

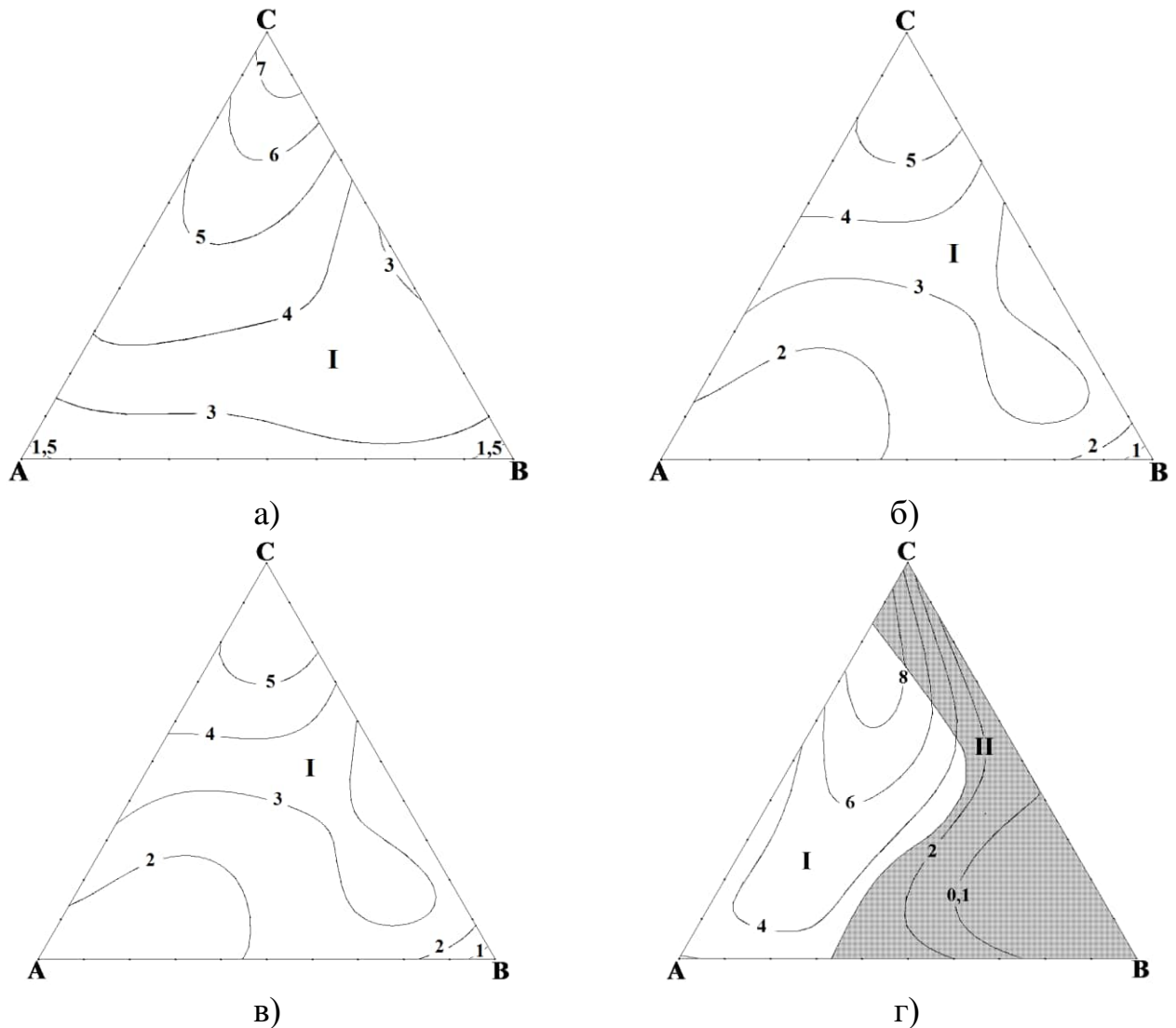


Рис. 4 Залежність швидкості розчинення (мкм/хв): **а)** – InAs, **б)** – InSb, **в)** – GaAs, **г)** – GaSb від складу травильної суміші $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-H}_2\text{O}$ при об'ємному співвідношенні компонентів у вершинах (в об. %): **А** (HBr) = 2 : 98 : 0, **В** (H_2O) = 10 : 10 : 80 та **С** ($(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) = 22 : 78 : 0; області **I** – поліруючих та **II** – неполіруючих розчинів.

Взаємодія реагентів характеризується дифузійним обмеженням для підкладок InAs, GaAs та GaSb, а у випадку InSb – змішаним механізмом з переважанням стадій дифузії. Значення уявної енергії активації (E_a) становить 8,1-9,7 кДж/моль. Для

кристалів InAs і GaAs весь діапазон досліджуваних травильних композицій є поліруючим. У випадку розчинення антимонідів поліруюча область знаходиться в наступних концентраційних межах (об. %): (2-19) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:(44-98) HBr:(0-49) H_2O та (2-19) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:(60-98) HBr:(0-29) H_2O . Відповідно, область II містить (в об. %): (7-22) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:(10-81) HBr:(0-80) H_2O – для InSb та (5-22) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:(10-81) HBr:(0-80) H_2O – у випадку GaSb. Згідно даних АСМ, поліруючі композиції інтенсивніше зменшують шорсткість поверхні арсенідів [R_a (InAs) = 0,2 нм], в порівнянні з антимонідами [R_a (InSb) = 9,3 нм]. Варто відзначити, що якість полірування поверхні InSb та GaSb у сумішах $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –HBr– H_2O була найгіршою з усіх досліджуваних систем.

У четвертому розділі представлено опис взаємодії кристалів з травильними композиціями $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –HBr–органічна кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$).

Травильні розчини $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –HBr– $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Підвищення вихідної концентрації $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (від 20% до 40%) спричинює більш ефективне гальмування швидкості взаємодії реагентів. Проте, в обох системах межі областей I/II мають однаковий концентраційний склад.

Незалежно від вихідної концентрації цитратної кислоти, процес розчинення лімітується стадією дифузії, а значення уявної енергії активації становить $E_a = 9,3$ – $13,2$ кДж/моль (у випадку 20 %-вої $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) та $E_a = 2,1$ – $5,7$ кДж/моль (композиції з 40 %-вою $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$).

Суміші складу $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –HBr– $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (20 %-ва) являються більш ефективними для зменшення структурних порушень поверхні, в порівнянні з розчинами на основі 40 %-вої $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (рис. 5).

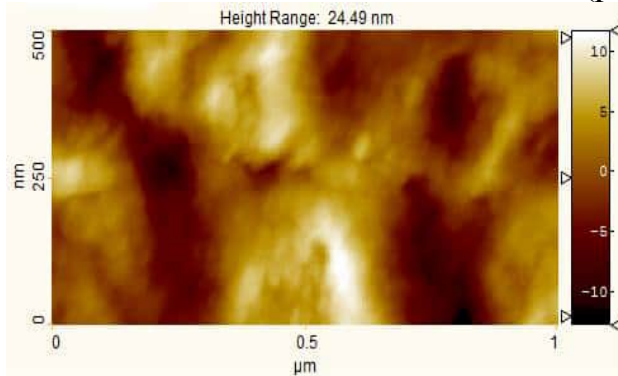


Рис. 5 АСМ-зображення мікроструктури поверхні InAs після ХДП в розчині $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –HBr– $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (20%).

Шорсткість поверхні InAs має наступні параметрами: $R_a = 3,6$ нм та $R_{ms} = 4,5$ нм.

Травильні розчини $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –HBr– $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$. Хімічне травлення InAs, GaAs та InSb, GaSb проводили в розчинах з 27 % та 40 %-вою вихідною концентрацією $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$. Насичення травника 40 %-вою $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ супроводжується стрімкішим зменшення загальної швидкості травлення. Аналогічність ходу ізоліній на діаграмах Гіббса свідчить про однотипність механізму розчинення всіх досліджуваних напівпровідникових матеріалів.

Концентраційні межі поліруючих і неpolіруючих розчинів в обох випадках тотожні. Однак, при застосуванні 27 %-вої $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ в розчинах складу (в об. %): 19 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –61 HBr–20 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ та 14 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –66 HBr–20 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ на поверхні InAs утворюються круглі ямки травлення, що можуть бути пов'язані з

недосконалістю структури кристалу. Відсутність відмінностей у розташуванні поліруючих та неполіруючих областей при застосуванні різної вихідної концентрації 3-го компонента свідчить про те, що $C_4H_6O_6$ не відіграє вирішальної ролі у формуванні поліруючих властивостей травників. Однак, введення $C_4H_6O_6$ до складу травника розширює концентраційний діапазон поліруючих розчинів.

Процес розчинення напівпровідників у сумішах $(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr-C_4H_6O_6$ (27 %-ва) має змішаний механізм з переважанням стадій дифузії ($E_a=1,3-6$ кДж/моль), а у випадку $C_4H_6O_6$ (40 %-вої) – дифузійно-лімітованому природу ($E_a=9,4-23,5$ кДж/моль). Збільшення вихідної концентрованої $C_4H_6O_6$ сприяє ефективнішому згладжуванню поверхні напівпровідників (шорсткість поверхні, $R_a=2,8-3,3$ нм) та її очищенню від продуктів реакції (рис. 6).

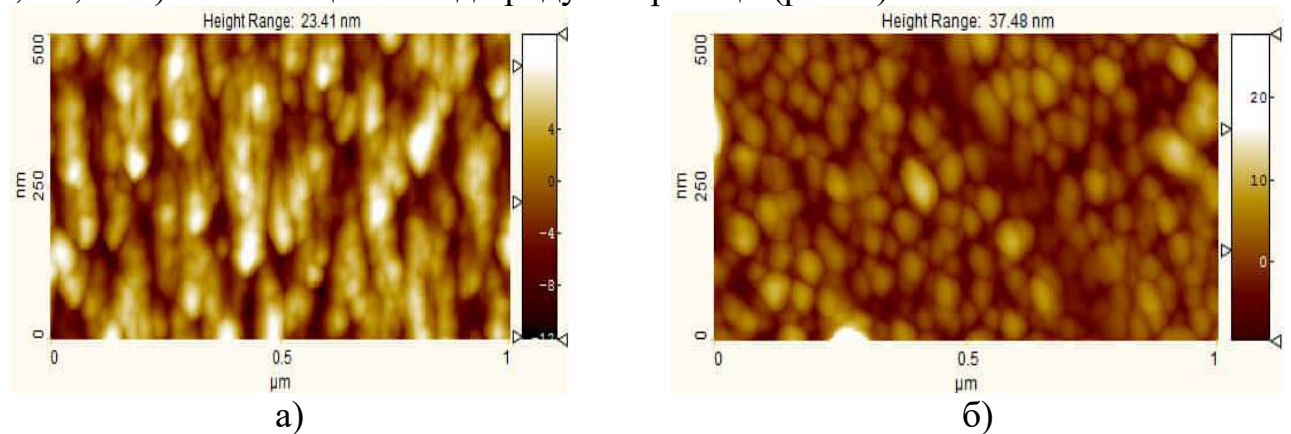


Рис. 6 Мікроструктура поверхні кристалів InAs – (а), InSb – (б) після ХДП в розчині $(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr-C_4H_6O_6$ (40 %).

Травильні розчини $(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr-C_3H_6O_3$. Розведення вихідного розчину $C_3H_6O_3$ (80 %→16 %) спричинює зростання швидкості розчинення приповерхневих шарів від 0,1 мкм/хв до 2,1-3,4 мкм/хв (рис. 7).

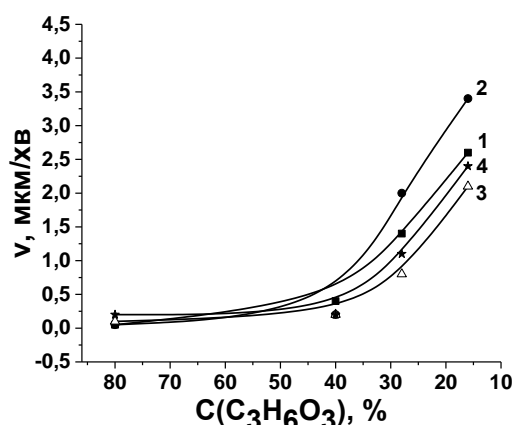


Рис. 7 Залежність швидкості розчинення (мкм/хв) (1) – InAs, (2) – InSb, (3) – GaAs, (4) – GaSb від вихідної концентрації $C_3H_6O_3$ у складі травильної композиції $(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr-C_3H_6O_3$.

Дослідження залежностей “швидкість травлення – склад травника” для системи $(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr-C_3H_6O_3$ проводили, використовуючи 16 %-овий вихідний

розчин лактатної кислоти. Діапазон поліруючих/неполіруючих сумішей має подібні до попередніх систем концентраційні межі. Процес травлення детермінується змішаним механізмом з переважанням стадії дифузії (уявна енергія активації, $E_a = 5,9-11,6$ кДж/моль). Суміші $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ сприяють формуванню більш гладкої поверхні $\text{A}^{\text{III}}\text{As}$, в порівнянні з $\text{A}^{\text{III}}\text{Sb}$, зі значенням шорсткості поверхні (R_a): 0,9 нм та 5,8 нм, відповідно (рис. 8).

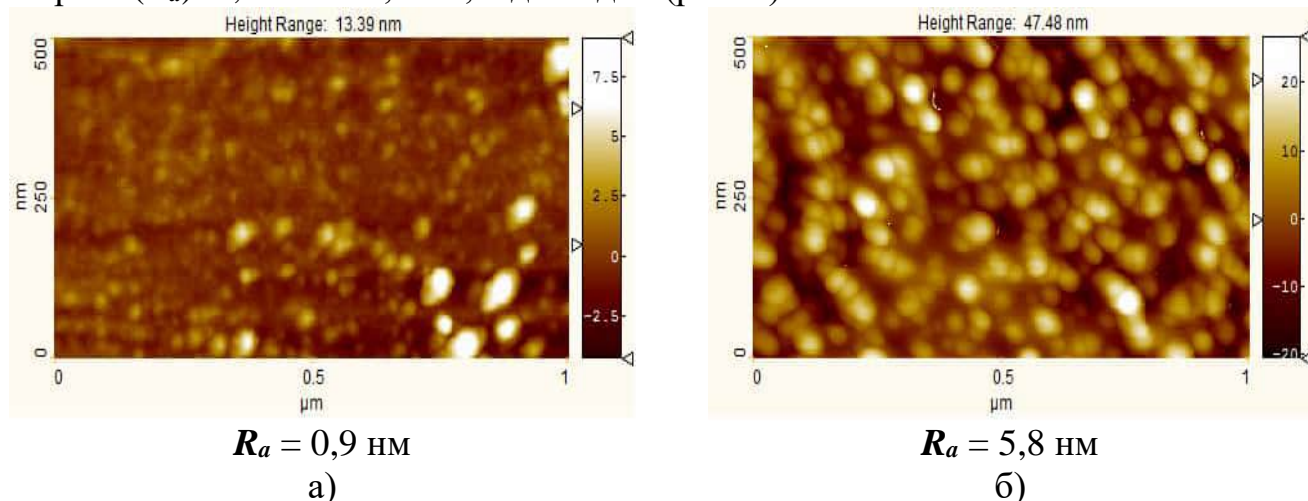


Рис. 8 Мікроструктура та параметри шорсткості поверхні InAs – (а) та InSb – (б) після травлення в поліруючому розчині $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-C}_3\text{H}_6\text{O}_3$.

На основі проведених досліджень виявлено, що незалежно від органічної кислоти травильні суміші мають однакову тенденцію зміни швидкостей розчинення кристалів і діапазон поліруючих та неполіруючих областей.

Показано, що хіміко-динамічне полірування травниками системи $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr}$ -органічна кислота є ефективним методом отриманням полірованої, надгладкої поверхні напівпровідників типу $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ ($R_a < 10$ нм).

У **п'ятому розділі** описано дослідження взаємодії InAs, GaAs та InSb, GaSb з бромвиділяючими сумішами при застосуванні методу хіміко-механічного полірування, а також стану необробленої та полірованої поверхні.

Хіміко-механічне полірування. Для експериментів застосовували базовий розчин (БР) складу (в об. %) 11 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-49 HBr-40 EG}$, змінюючи концентрацію модифікатора в'язкості [EG] (0→95 об. %). Очевидно, що збільшення вмісту EG в складі травника супроводжується підвищенням в'язкості розчину. Це спричинює гальмування швидкості надходження компонентів травника до поверхні та відведення продуктів реакції.

Механічний вплив збільшив швидкість травлення в базовому розчині від 1,5-2,1 мкм/хв до (в мкм/хв): InAs – 47; GaAs – 37; InSb – 57; GaSb – 43. При насичені суміші EG швидкість розчинення зменшується до 0,8-1,3 мкм/хв.

Незалежно від ступеня розведення **БР** якість обробленої поверхні залишається незмінною. Відповідно до результатів АСМ (рис. 9), шорсткість полірованої поверхні (R_a) становить: InAs – 0,2 нм, GaAs – 0,1 нм, InSb – 0,3 нм, GaSb – 0,4 нм. Експериментальні дані свідчать про те, що застосування ХМП розчинами складу $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-EG}$ формує поверхню кристалів з нанорозмірним рельєфом.

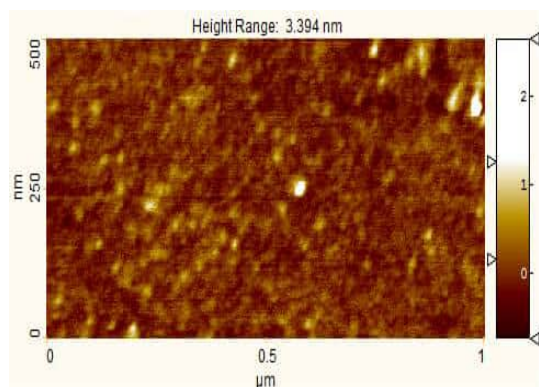


Рис. 9 АСМ-зображення поверхні InAs – (а) після ХМП в БР:ЕГ = 80:20.

Закономірності розчинення кристалів в композиціях $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –HBr–розчинник.

Бромвиділяючі травильні композиції на основі $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ характеризуються невеликими швидкостями розчинення кристалів (0,1-10,4 мкм/хв). У всіх досліджуваних системах швидкість травлення напівпровідникових кристалів змінюється наступним чином: $v(\text{InSb}) > v(\text{GaSb}) > v(\text{InAs}) > v(\text{GaAs})$.

При однакових складах поліруючих травників процес розчинення напівпровідників типу $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ має більші швидкості травлення у випадку застосування $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –HBr– H_2O , ніж сумішей на основі органічного реагенту. При застосуванні води як 3-го компонента збільшується діапазон неполіруючих розчинів. Це свідчить про те, що органічний розчинник збільшує інтервал поліруючих травильних складів. Тому можна говорити про значний вплив природи розчинника на властивості травильних сумішей.

Протікання процесу розчинення у змішаній або дифузійно-лімітованій області та невеликі швидкості взаємодії сприяють рівномірному утворенню центрів травлення, а також розчиненню атомів обох підґраток напівпровідників та формуванню гладкої, полірованої поверхні. Тому травильні розчини на основі $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –HBr–3-й компонент [ЕГ, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (20%) та $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ (40%)] є найбільш ефективними композиціями для ХДП кристалів.

В умовах ХДП композиції складу $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –HBr–ЕГ найефективніші, оскільки мають поліруючий ефект та максимально згладжують нерівності поверхні кристалів (від 1200 нм до 0,3 нм).

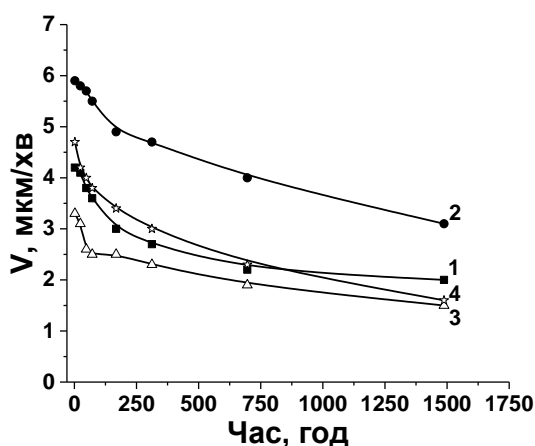


Рис. 10 Залежність швидкості травлення InAs – (1), GaAs – (2), InSb – (3), GaSb – (4) від часу зберігання розчину.

Дані досліджень впливу часу витримки на процес розчинення напівпровідникових кристалів в сумішах $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-EG}$ представлені на рис. 10. Незалежно від часу зберігання, якість полірованої поверхні практично не змінюється, тобто бромвиділяючі травильні композиції на основі $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ придатні для довготривалого використання та отримання полірованої поверхні.

Залежно від зручності обраного методу (ХМП чи ХДП), змінюючи компонентний склад суміші, можна підбирати оптимальну швидкість процесу розчинення для контрольованого зняття приповерхневого шару підкладки та формування відповідних параметрів шорсткості.

Дослідження стану полірованої та необробленої поверхні. Зменшення показника шорсткості (R_a) від 1200 нм до 0,2-9,3 нм свідчить про формування надгладкої полірованої поверхні кристалів.

Результати досліджень стану поверхні методом мікро-раманівської спектроскопії представлені на рис. 11.

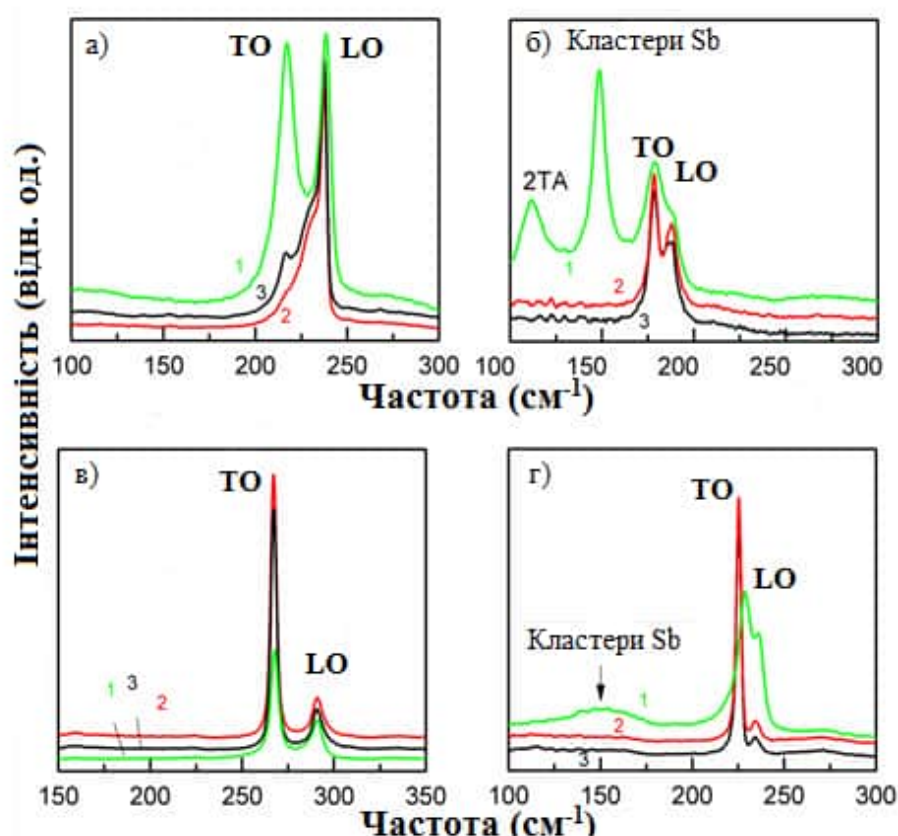


Рис. 11 Раманівські спектри InAs – (а), InSb – (б), GaAs – (в), GaSb – (г) до (1) та після ХМП (2) та ХДП (3) в розчині $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-EG}$.

В спектрах InAs спостерігається інтенсивна **LO** (InAs) фононна смуга при $236,2\text{ cm}^{-1}$ та **TO** (InAs) фононна смуга при 217 cm^{-1} . Остання є забороненою в геометрії розсіювання назад для орієнтації кристалу (001) і може бути обумовлена структурними неоднорідностями або незначним відхиленням кристалу від геометрії експерименту. Збільшення відносної інтенсивності **TO** (InAs) фононної смуги для зразка, дослідженого після ХДП, свідчить про зростання структурної неоднорідності поверхні (ймовірно, збільшується шорсткість). Подібна картина спостерігається і

для кристалів InSb. У спектрах 1 та 2 присутні смуги при 178 см^{-1} та 187 см^{-1} , які відповідають *TO* та *LO* фононам об'ємного InSb. Однак, в раманівських спектрах необробленого кристалу також спостерігається додатковий пік при 150 см^{-1} , що відповідає A_{1g} -моді елементарного Sb. Фононна смуга при 110 см^{-1} характерна для *2TA* раманівського процесу другого порядку. Хімічне полірування (ХДП та ХМП) призводить до зникнення вказаних ліній.

В обох випадках полірування підкладок GaSb спостерігається інтенсивна фононна смуга при $225,4\text{ см}^{-1}$ і слабка широка смуга при $234,5\text{ см}^{-1}$, які відповідають непружному розсіюванню на *TO* (GaSb) та *LO* (GaSb). *TO* смуга являється дозволеною в розсіюванні для орієнтації кристалу GaSb (112), а *LO* – забороненою. Також відзначається невеликий пік, обумовлений режимом *LO* (ймовірно, через незначні розорієнтування або недосконалість зразка). У спектрах необробленого кристалу GaSb спостерігається широка смуга $\sim 150\text{ см}^{-1}$, яка характеризує A_{1g} -моду за рахунок коливань зв'язку Sb-Sb. Незалежно від типу полірування в спектрах GaSb спостерігається більша інтенсивність смуги *TO*, ніж *LO*. Після хімічного травлення відмічено значне збільшення інтенсивності *TO* (GaSb) і зникнення вібрації зв'язку Sb-Sb.

Дані досліджень методом високороздільної X - променевої дифрактометрії показали добре орієнтовану поверхню підкладок InAs, InSb, GaAs, GaSb та відсутність полікристалічної фази.

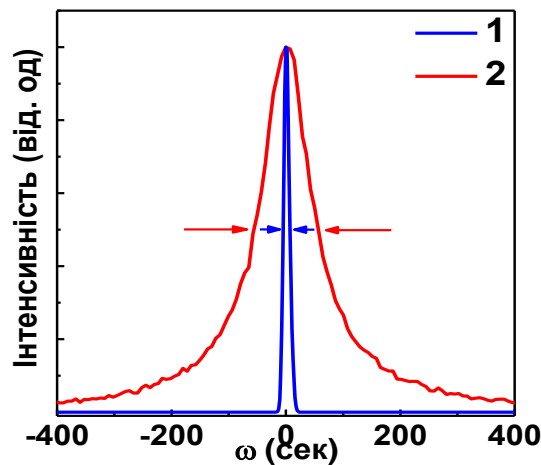


Рис. 12 Криві гойдання (004) дифракційного відбиття InAs після: (1) – ХМП в композиції складу $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--EG}$ та (2) – різки.

Наявність порушеного шару на поверхні напівпровідникових підкладок, викликаного процесом різки злитків на пластини, зумовлює уширення кривої гойдання. Обробка методом хіміко-механічного полірування зменшує напівширину дифракційних відбиттів, що свідчить про суттєве зменшення товщини порушеного шару (рис. 12).

Результати досліджень методом растрової електронної мікроскопії представлені для поверхні підкладок InSb, отриманої після розчинення в поліруючому та неполіруючому розчинах. Згідно отриманих даних, співвідношення $[\text{In}]/[\text{Sb}]$ на поверхні стехіометричне, що свідчить про рівномірне витравлення обох елементів травниками на основі $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--EG}$. Відсутність на полірованій поверхні

досліджуваних зразків таких елементів як Br, Cr, N, S, C та Na свідчить про правильно розроблену методику відмивання. На поверхні InSb, отриманої після ХДП в неpolіруючому розчині, відмічено незначне відхилення від стехіометрії. Також поверхня дещо збагачена In і містить C, незначну кількість O та N (табл. 1).

Таблиця 1 Елементний склад поверхні кристалів InSb після ХДП обробки методом растрової електронної мікроскопії						
Склад травника	Стан поверхні	Концентрація елементів (мас. %)				
		In	Sb	C	N	O
$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--EG}$	Дзеркальний блиск	48,6	51,4	0,0	0,0	0,0
$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr}$	Напівпрозора біла плівка	46,7	48,0	2,4	1,2	1,7

Наявність надлишку атомів індію може вказувати на те, що природа реагуючих елементів впливає на характер процесу травлення антимоїдів в розчинах з максимальним вмістом $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

ВИСНОВКИ

1. Вперше встановлено особливості хімічного розчинення напівпровідників InAs, InSb, GaAs та GaSb у травильних композиціях $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr}$ –розчинник в концентраційному інтервалі (в об.%): (2-22) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: (10-98)HBr: (0-80) 3-й компонент. З отриманих залежностей “склад травника – швидкість травлення” побудовано відповідні діаграми Гіббса, а також визначено межі поліруючих і неpolіруючих розчинів.

2. Виявлено, що в досліджуваному концентраційному діапазоні композиції, збагачені на $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ та Br_2 , характеризуються найбільшими швидкостями травлення кристалів (7,9-10,4 мкм/хв.).

3. Показано, що введення до складу травильної суміші $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr}$ розчинника ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, EG, H_2O) сприяє збільшенню діапазону швидкостей травлення ($v_{\text{max}} = 5,6\text{--}8,4$ мкм/хв). Насичення розчину 3-ім компонентом супроводжується зменшенням загальної швидкості травлення напівпровідників ($v_{\text{min}} = 0,1$ мкм/хв).

4. З'ясовано, що природа розчинника значним чином впливає на поліруючі властивості травильних композицій. Органічний компонент збільшує діапазон поліруючих складів, а вода – зменшує.

5. За результатами досліджень кінетики травлення встановлено пряму залежність швидкості розчинення підкладок від температури та швидкості перемішування сумішей на основі $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr}$ –розчинник. Визначено дифузійний та/або змішаний механізм процесу розчинення напівпровідників InAs, InSb та GaAs, GaSb ($E_a = 35$ кДж/моль).

6. Визначено, що поліруючі травильні композиції на основі $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr}$ та $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr}$ -3-й компонент [ЕГ, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (40%)], які характеризуються дифузійним обмеженням процесу розчинення, сприяють стравлюванню та згладжуванню нерівностей поверхні при ХДП.

7. Виявлено наявність компенсаційного ефекту в кінетиці процесу розчинення кристалів в розчинах $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr}$ -розчинник.

8. Вперше розроблено серію травників, хіміко-динамічне та хіміко-механічне полірування якими супроводжується формуванням полірованої поверхні напівпровідників типу $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ з низьким значенням шорсткості поверхні ($R_a = 0,2\text{-}9,3$ нм).

9. Досліджено якісний та кількісний склад поверхні кристалів після хімічного розчинення в травильних композиціях. Методами мікро-раманівської спектроскопії та растрової електронної мікроскопії підтверджено формування стехіометричної та без домішок поверхні підкладок після обробки в поліруючих травниках.

10. Розроблено серію травильних композицій $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr}$ -розчинник з малою швидкістю травлення для контрольованого зняття порушеного шару із заданою товщиною та отримання полірованої поверхні методами хіміко-динамічного і хіміко-механічного полірування. Розроблені методики обробки кристалів розчинами $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr}$ -ЕГ, які характеризуються поліруючими та згладжуючими властивостями, успішно застосовуються в наукових лабораторіях Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

Наукові праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:

1. **Левченко И.В.** Химическое взаимодействие кристаллов InAs, InSb, GaAs и GaSb с водными растворами $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr}$ / **И.В. Левченко**, И.Б. Стратийчук, В.Н. Томашик, Г.П. Маланич, А.С. Станецкая // Неорган. материалы. – 2017. – Т. 53. – № 8. – С. 796–800 (дисертантом досліджено кінетику розчинення кристалів, підготовлено рукопис статті).

2. **Левченко И.В.** Химическое взаимодействие поверхности кристаллов InAs, InSb, GaAs и GaSb с травильными растворами $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr}$ -лимонная кислота / **И.В. Левченко**, И.Б. Стратийчук, В.Н. Томашик, Г.П. Маланич, А.С. Станецкая, А.А. Корчевой // Неорган. материалы. – 2017. – Т. 53. – № 11. – С. 1137–1142 (дисертантом вивчено процес травлення напівпровідників та підготовлено рукопис статті).

3. **Левченко И.В.** Взаимодействие InAs, InSb, GaAs, GaSb травильными растворами $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr}$ - $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ / **И.В. Левченко**, И.Б. Стратийчук, В.Н. Томашик, Г.П. Маланич // Неорган. материалы. – 2017. – Т. 53. – № 9. – С. 914–919 (дисертантом оптимізовано процес ХДП обробки кристалів, обговорено результати та підготовлено рукопис статті).

4. **Levchenko I.V.** Chemical-dynamic polishing of InAs, InSb, GaAs and GaSb crystals with $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr}$ -citric acid etching composition / **I.V. Levchenko**,

V.M. Tomashyk, I.B. Stratiychuk, G.P. Malanych, A.S. Stanetska, A.A. Korchovyi // *Functional materials*. – 2017. – Vol. 24. – No. 4. – P. 654-659 (дисертантом досліджено процес травлення підкладок та підготовлено рукопис статті).

5. **Левченко І.В.** Особенности химического полирования кристаллов InAs, GaAs, InSb и GaSb в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$ / **И.В. Левченко**, И.Б. Стратийчук, В.Н. Томашик, Г.П. Маланич, А.А. Корчевой // *Вопросы химии и хим. технологии*. – 2017. – Т. 2. – № 111. – С. 29–35 (дисертантом вивчено закономірності розчинення InAs, InSb, GaAs та GaSb, обговорено результати та підготовлено рукопис статті).

6. **Левченко І.В.** Хімічне розчинення InAs, InSb, GaAs та GaSb в травильних композиціях $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-H}_2\text{O}$ / **І.В. Левченко**, І.Б. Стратійчук, В.М. Томашик, Г.П. Маланич, А.А. Корчовий // *Вісник ОНУ. Хімія*. – 2017. – Т. 22. – Вип. 3(63) – С. 63–72 (дисертантом визначено склади поліруючих травників, підготовлено рукопис статті).

7. **Levchenko I.** Formation of the InAs, InSb, GaAs and GaS-polished surface / **I. Levchenko**, V. Tomashyk, I. Stratiychuk, G. Malanych, A. Korchovyi, S. Kryvyi, O. Kolomys // *Applied Nanoscience*. – 2018. – Vol. 25. – No. 1. – pp. 1–5 (дисертантом досліджено процес розчинення кристалів при ХМП, підготовлено рукопис статті).

8. **Левченко І.В.** Хімічне травлення поверхні InAs, InSb, GaAs та GaSb / **І.В. Левченко**, І.Б. Стратійчук, В.М. Томашик, Г.П. Маланич, М.Ю. Кравецький, А.А. Корчовий // *Науковий вісник ЧНУ. Хімія*. – 2016. – Вип. 781 – С. 60–67 (дисертантом визначено вплив умов на особливості травлення підкладок та підготовлено рукопис статті).

9. **Левченко І.В.** Вплив зміни концентрації $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ в складі композицій $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ на параметри хіміко-динамічного полірування напівпровідників типу АШВУ / **І.В. Левченко**, І.Б. Стратійчук, В.М. Томашик, Г.П. Маланич // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2016. – Т. 17, № 4. – С. 604–610 (дисертантом оптимізовано методики ХДП кристалів та підготовлено рукопис статті).

10. **Левченко І.В.** Влияние изменения концентрации $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ на характер химического взаимодействия InAs, InSb, GaAs и GaSb с травильными растворами $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ / **И.В. Левченко**, И.Б. Стратийчук, В.Н. Томашик, Г.П. Маланич, А.С. Станецкая, А.А. Корчевой // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. – 2017. – Т. 15. – № 3. – С. 495–506 506 (дисертантом проведено порівняльний аналіз систем з різною вихідною концентрацією розчинника, підготовлено рукопис статті).

Наукові праці, які засвідчують апробацію результатів дисертації:

1. **Левченко І.В.** Основні проблеми хімічної обробки напівпровідникових матеріалів типу АШВУ травильними композиціями на основі $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ та $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ / **І.В. Левченко**, І.Б. Стратійчук // *Конф. молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарівські читання – 2015”*: Збірник тез. – Київ, Україна. – 1-3 квітня 2015. – С. 89 (заочна участь).

2. **Левченко І.В.** Технологічні особливості хімічної обробки кристалів InAs, InSb, GaAs та GaSb травильними сумішами $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr}$ / **І.В. Левченко**, І.Б. Стратійчук, Г.П. Маланич, А.С. Станецька // Конф. молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання – 2016”: Збірник тез. – Київ, Україна. – 6-8 квітня 2016. – С. 94–95 (*усна доповідь*).

3. **Levchenko I.V.** Chemical interaction of InAs, InSb, GaAs and GaSb with $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr}$ -citric acid etching solutions / **I.V. Levchenko**, I.B. Stratiychuk, G.P. Malanych, A.S. Stanetska // XIII Intern. Conf. Crystal Chem. Internet. Comp.: Collected abstracts. – Lviv, Ukraine. – 25-29 September 2016. – P. 131 (*заочна участь*).

4. **Левченко І.В.** Розробка та оптимізація технології полірування кристалів InAs, InSb, GaAs і GaSb травильними сумішами $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr}$ -цитратна кислота / **І.В. Левченко**, В.М. Томашик, І.Б. Стратійчук, Г.П. Маланич, А.С. Станецька // VII Укр. наук. конф. з фізики напівпровідників (УНКФН-7): Тези доповідей. – Дніпро, Україна. – 26-30 вересня 2016. – С. 376–377 (*заочна участь*).

5. **Левченко І.В.** Особливості обробки поверхні InAs, GaAs, InSb, GaSb розчинами $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ / **І.В. Левченко**, І.Б. Стратійчук, Г.П. Маланич, А.А. Корчовий // Конф. молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання – 2017”: Збірник тез. – Київ, Україна. – 5-7 квітня 2017. – С. 54–55 (*заочна участь*).

6. **Levchenko I.V.** Features of the interaction between InAs, InSb, GaAs and GaSb and $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ mixtures / **I.V. Levchenko**, V.M. Tomashyk, I.B. Stratiychuk, G.P. Malanych, A.A. Korchovyi, S.B. Kryvyi // Ukr. Conf. with Intern. Particip. “Chemistry, physics and technology of surface”: Book of abstracts. – Kyiv, Ukraine. – 24-25 May 2017. – P. 98 (*усна доповідь*).

7. **Левченко І.** Вплив $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ на процес розчинення InAs, InSb, GaAs та GaSb в травниках $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ / **І. Левченко**, І. Стратійчук, В. Томашик, Г. Маланич // XVI наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2017”: Збірник наукових праць. – 28-31 травня 2017. – С. У11 (*усна доповідь*).

8. **Levchenko I.V.** Influence of the $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ concentration change on the InAs, GaAs та InSb, GaSb polishing process / **I.V. Levchenko**, V.M. Tomashyk, I.B. Stratiychuk, G.P. Malanych, A.A. Korchovyi // Intern. Conf. Phys. and Technol. of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XVI): Materials. – 15-20 May 2017. – Ivano-Frankivsk, Ukraine. – P. 49 (*заочна участь*).

9. **Levchenko I.V.** Nanosized relief formation of the InAs, GaAs, InSb, GaSb crystals surface / **I.V. Levchenko**, V.M. Tomashyk, I.B. Stratiychuk, G.P. Malanych, A.A. Korchovyi, S.B. Kryvyi // Intern. Research and Practice Conf. “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2017): Abstract book. – Chernivtsi, Ukraine. – 23-26 August 2017. – P. 426 (*заочна участь*).

АНОТАЦІЯ

Левченко І.В. Взаємодія InAs, InSb, GaAs, GaSb з водними розчинами $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr}$ -розчинник. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 “Неорганічна хімія”. – Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України. – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2018.

Встановлено закономірності хімічного розчинення напівпровідникових кристалів InAs, InSb, GaAs, GaSb в бромвиділяючих травильних композиціях на основі $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Визначено вплив компонентного складу систем $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (20 % та 40 %-на), $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (27 % та 40 %-на), $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--C}_2\text{H}_4(\text{OH})$ та $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--H}_2\text{O}$ на характер процесу розчинення кристалів та побудовано 28 діаграм “*склад розчину – швидкість травлення*”. На основі оцінки якості отриманої поверхні виділено склади поліруючих і неполіруючих розчинів у концентраційному діапазоні (в об.%): (2-22) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:(10-98) HBr:(0-80) розчинник. Показано, що збільшення вмісту окисника супроводжується зростанням швидкості розчинення арсенідів та антимонідів, а збільшення вмісту розчинника – зменшенням загальної швидкості травлення. Визначено вплив гідродинамічних умов та температури на механізм і швидкість травлення зразків. Встановлено дифузійну та/або змішану природу процесу розчинення напівпровідників. Застосування методу диску, що обертається, дозволяє контролювати швидкість взаємодії реагентів і товщину видаленого шару. На основі температурних залежностей розраховано значення уявної енергії активації ($E_a = 1,25\text{--}23,53$ кДж/моль) і встановлено кінетичну компенсаційну залежність між величиною уявної енергії активації та передекспоненційного множника. За результатами досліджень стану поверхні методами рентгеноструктурного аналізу та мікро-раманівської спектроскопії встановлено, що розчинення кристалів у поліруючих травниках супроводжується формуванням чистої поверхні. Стехіометричне співвідношення $[\text{A}^{\text{III}}]/[\text{B}^{\text{V}}]$ на поверхні кристалів свідчить про те, що досліджувані травильні композиції сприяють рівномірному розчиненню елементів напівпровідників незалежно від їх природи. Методом атомно-силової мікроскопії підтверджено формування надгладкої поверхні підкладок (шорсткість поверхні, $R_a = 0,2\text{--}9,3$ нм) після їх розчинення в поліруючих травильних сумішах. Показано, що хіміко-динамічне полірування збільшує шорсткість поверхні, в порівнянні з хіміко-механічним поліруванням. Розроблено серію низько-швидкісних ($v = 0,1\text{--}10,4$ мкм/хв) розчинів, які характеризуються поліруючими властивостями та забезпечують контрольоване зняття порушеного шару.

Ключові слова: хімічне розчинення, травлення, хіміко-динамічне полірування, хіміко-механічне полірування, дифузія.

АННОТАЦІЯ

Левченко И.В. Взаимодействие InAs, InSb, GaAs, GaSb с водными растворами $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr}$ –растворитель. – Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание научной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 “Неорганическая химия”. – Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарьова НАН Украины. – Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Львов, 2018.

Установлены закономерности химического растворения полупроводниковых кристаллов InAs, InSb, GaAs, GaSb в бромвыделяющих травильных композициях на основе $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Определено влияние компонентного состава систем $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (20 % и 40 %-ная), $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (27 % и 40 %-ная), $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--C}_2\text{H}_4(\text{OH})$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--H}_2\text{O}$ на характер процесса растворения кристаллов и построено 28 диаграмм “*состав травителя–скорость травления*”. На основе оценки качества полученной поверхности выделены составы полирующих и неполирующих растворов в концентрационном диапазоне (в об.%): (2-22) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:(10-98) HBr:(0-80) растворитель. Показано, что увеличение содержания окислителя сопровождается возрастанием скорости растворения арсенидов и антимонидов, а увеличение содержания растворителя – уменьшением общей скорости травления. Определено влияние гидродинамических условий и температуры на механизм и скорость травления образцов. Установлена диффузионная и/или смешанная природа процесса растворения полупроводников. Использование метода вращающегося диска позволяет контролировать скорость взаимодействия реагентов и толщину удаленного слоя. На основании температурных зависимостей рассчитано значение кажущейся энергии активации ($E_a = 1,25\text{--}23,53$ кДж/моль) и предэкспоненциального множителя. По результатам исследований состояния поверхности методами рентгеноструктурного анализа и микро-рамановской спектроскопии установлено, что растворение кристаллов в полирующих травителях сопровождается формированием чистой поверхности. Стехиометрическое соотношение $[\text{A}^{\text{III}}]/[\text{B}^{\text{V}}]$ на поверхности кристаллов свидетельствует о том, что исследуемые травильные композиции способствуют равномерному растворению элементов полупроводника, независимо от их природы. Методом атомно-силовой микроскопии подтверждено формирование супергладкой поверхности подложек (шероховатость поверхности, $R_a = 0,2\text{--}9,3$ нм) после их растворения в полирующих травильных смесях. Показано, что химико-динамическое полирование увеличивает шероховатость поверхности в сравнении с химико-механическим полированием. Разработано серию низкоскоростных ($v = 0,1\text{--}10,4$ мкм/мин) растворов, которые характеризуются полирующими свойствами и обеспечивают контролируемое снятие нарушенного шара.

Ключевые слова: химическое растворение, травление, химико-динамическое полирование, химико-механическое полирование, диффузия.

SUMMARY

Levchenko I.V. Interaction between InAs, InSb, GaAs, GaSb and $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr}$ -solvent aqueous solutions. – Qualifying scientific work equated to manuscript.

Thesis for a candidate degree in the specialty 02.00.01 – Inorganic Chemistry. – V.Ye. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine. – Ivan Franko Lviv National University, Lviv, 2018.

The features of the chemical dissolution of InAs, InSb, GaAs and GaSb crystals in the based on $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ bromine emerging etching compositions have been established. The component compositions of the $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -HBr- $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (20 % and 40 %), $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -HBr- $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (27 % and 40 %), $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -HBr- $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -HBr- $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$ and $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -HBr- H_2O etching solutions influence on the nature of mention above crystal dissolution has been defined and 28 diagrams of “*solution composition – etching rate*” have been constructed. Assessing the quality of obtained surface, the compositions of polishing and unpolishing solutions have been selected in the component concentration interval with (in vol.%): (2-22) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:(10-98) HBr:(0-80) solvent. The influence of hydrodynamic conditions and temperature on the mechanism and a rate of substrate etching have been defined. The rotation disk method allows the controlling of the reagent interaction rate and the removing of the layer thickness. According to the results of temperature dependencies of the dissolution, the values of apparent activation energy with $E_a = 1,25$ - $23,53$ kJ/mol have been calculated and the kinetic compensation dependence between the value of apparent activation energy and pre-exponential factor changing has been found. The results of the treated surface investigation by X-ray diffraction analysis and micro-Raman spectroscopy indicate that in the polishing etchants the crystal dissolution produce the clean surface. Stoichiometric ratio of $[\text{A}^{\text{III}}]/[\text{B}^{\text{V}}]$ on the crystal surfaces confirms that investigated etching compositions promote the uniform dissolution of the semiconductor elements which does not depends on their nature. The method of atomic-force microscopy confirmed the formation of the super-smooth surface with surface roughness $R_a = 0,2$ - $9,3$ nm after its dissolution in the polishing etching compositions. It was shown that chemical-dynamic polishing promotes the surface roughness increasing, in comparison with chemical-mechanical polishing. The series of low-rate etching solutions ($v = 0,1$ - $10,4$ $\mu\text{m}/\text{min}$) with polishing features have been developed. They provide the controlling remove of damaged layer.

Keywords: chemical dissolution, etching, chemical-dynamic polishing, chemical-mechanical polishing, diffusion.