

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова
Національна академія наук України

Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ЛЕВЧЕНКО ІРИНА ВАЛЕРІЇВНА

УДК 621.794.4: 546.681/682'19/86

ДИСЕРТАЦІЯ

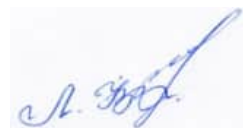
ВЗАЄМОДІЯ InAs, InSb, GaAs, GaSb З ВОДНИМИ РОЗЧИНАМИ (NH₄)₂Cr₂O₇–HBr–РОЗЧИННИК

02.00.01 – неорганічна хімія

Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.



І.В. Левченко

Науковий керівник – доктор хімічних наук, професор Томашик В. М.

АНОТАЦІЯ

Левченко І.В. Взаємодія InAs, InSb, GaAs, GaSb з водними розчинами $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -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 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -HBr- $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (20 % та 40 %-на), $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -HBr- $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (27 % та 40 %-на), $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -HBr- $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -HBr- $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})$ та $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -HBr- H_2O на характер процесу розчинення кристалів та побудовано 28 діаграм “склад розчину – швидкість травлення”. На основі оцінки якості отриманої поверхні виділено склади поліруючих та 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 ($E_a = 1,25$ - $23,53$ кДж/моль) та 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 $[A^{III}]/[B^V]$ 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, $R_a = 0,2-9,3$ 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 ($v = 0,1-10,4$ 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.

SUMMARY

Levchenko I.V. Interaction between InAs, InSb, GaAs, GaSb and $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -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 increase, 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.

Список публікацій здобувача

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові 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.
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.
3. Левченко И.В. Взаимодействие InAs, InSb, GaAs, GaSb травильными растворами $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ / **И.В. Левченко**, И.Б. Стратийчук, В.Н. Томашик, Г.П. Маланич // Неорган. материалы. – 2017. – Т. 53. – № 9. – С. 914–919.
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. Korchovi // Functional materials. – 2017. – Vol. 24. – No. 4. – P. 654-659.

5. Левченко И.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.
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.
7. Levchenko I. Formation of the InAs, InSb, GaAs and GaS-polished surface / **I. Levchenko**, V. Tomashyk, I. Stratiychuk, G. Malanych, A. Korchovyi, S. Kryvui, O. Kolomys // Applied Nanoscience. – 2018. – Vol. 25. – No. 1. – pp. 1–5.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

1. Левченко І.В. Основні проблеми хімічної обробки напівпровідникових матеріалів типу $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ 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 “Лашкарьовські 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 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –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 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –HBr– $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ / **І.В. Левченко**, І.Б. Стратійчук, Г.П. Маланич, А.А. Корчовий // Конф. молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарівські 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 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –HBr– $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ mixtures / **I.V. Levchenko**, V.M. Tomashyk, I.B. Stratiychuk, G.P. Malanych, A.A. Korchovi, 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 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –HBr– $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ / **І. Левченко**, І. Стратійчук, В. Томашик, Г. Маланич // XVI наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2017”: Збірник наукових праць. – 28-31 травня 2017. – С. Y11 (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. Korchovi // 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. Korchovi, 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).

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації

1. 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.
2. Левченко І.В. Вплив зміни концентрації $C_4H_6O_6$ в складі композицій $(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr-C_4H_6O_6$ на параметри хіміко-динамічного полірування напівпровідників типу $A^{III}B^V$ / **І.В. Левченко**, І.Б. Стратійчук, В.М. Томашик, Г.П. Маланич // Фізика і хімія твердого тіла. – 2016. – Т. 17, № 4. – С. 604–610.
3. Левченко И.В. Влияние изменения концентрации $C_6H_8O_7$ на характер химического взаимодействия InAs, InSb, GaAs и GaSb с травильными растворами $(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr-C_6H_8O_7$ / **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.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	i
SUMMARY	iii
ЗМІСТ	2
ВСТУП	5
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	11
1 СТАН ДОСЛІДЖЕНЬ ПРОЦЕСУ ХІМІЧНОГО РОЗЧИНЕННЯ InAs, InSb, GaAs ТА GaSb (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)	12
1.1 Напівпровідники типу А ^{III} В ^V та сфера їх застосування	12
1.2 Хімічне полірування підкладок	14
1.3 Особливості розчинення напівпровідників у гідрогенпероксидних розчинах	20
1.4 Взаємодія бромвмісних сумішей з кристалами InAs, InSb, GaAs, GaSb	34
1.5 Характер процесу розчинення кристалів в сумішах на основі HNO ₃	37
1.6 Основні аспекти полірування хромовмісними розчинами	40
1.7 Хіміко-механічне полірування напівпровідників типу А ^{III} В ^V	43
ВИСНОВКИ ДО ЛІТЕРАТУРНОГО ОГЛЯДУ	44
2 МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	46
2.1 Попередня підготовка поверхні напівпровідників	46
2.2 Оптимізація досліджень властивостей травильних сумішей	48
2.3 Механізм та кінетика розчинення напівпровідників	53
2.4 Травлення InAs, InSb, GaAs, GaSb у відтворюваних гідродинамічних умовах	58
2.5 Хіміко-механічне полірування кристалів	62
2.6 Дослідження морфології та структури поверхні зразків	63
2.7 Вихідні матеріали	68
3 ХІМІЧНЕ РОЗЧИНЕННЯ КРИСТАЛІВ InAs, InSb ТА GaAs, GaSb	

В СУМІШАХ $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr}$ ТА $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--H}_2\text{O}$	69
3.1 Розчинення напівпровідників в композиціях $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr}$	69
3.2 Травлення кристалів в композиціях $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$	75
3.3 Хімічне розчинення InAs, InSb, GaAs та GaSb в травильних композиціях $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--H}_2\text{O}$	82
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3	88
4 РОЗЧИНЕННЯ КРИСТАЛІВ В СУМІШАХ $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--ОРГАНІЧНА КИСЛОТА}$	90
4.1 Розчинення кристалів в сумішах $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	90
4.1.1 Взаємодія кристалів в сумішах $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (20 %)	91
4.1.2 Взаємодія напівпровідників InAs, InSb, GaAs та GaSb з сумішами $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (40 %)	95
4.1.3 Порівняльний аналіз впливу зміни вихідної концентрації $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ на процес розчинення	98
4.2 Взаємодія InAs, InSb, GaAs, GaSb з травильними композиціями $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	100
4.2.1 Хімічне розчинення InAs, InSb, GaAs, GaSb в сумішах $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (27 %)	101
4.2.2 Хіміко-динамічне полірування InAs, InSb, GaAs та GaSb в розчинах $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (40 %)	108
4.2.3 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 процес розчинення напівпровідників	113
4.3 Хімічне травлення поверхні InAs, InSb, GaAs та GaSb розчинами $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	116

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4	122
5 ОСОБЛИВОСТІ ВЗАЄМОДІЇ InAs, InSb ТА GaAs, GaSb з ТРАВІЛЬНИМИ РОЗЧИНАМИ $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -HBr-РОЗЧИННИК	124
5.1 Хіміко-механічне полірування кристалів InAs, InSb, GaAs і GaSb	124
5.2 Закономірності розчинення кристалів в композиціях $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -HBr-розчинник	126
5.3 Вплив часу зберігання травника на його властивості	131
5.4 Компенсаційна залежність при хімічному розчиненні InAs, InSb, GaAs і GaSb	132
5.5 Дослідження стану поверхні після різних типів обробки	135
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5	140
ВИСНОВКИ	142
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	144
ДОДАТОК. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ	166

Вступ

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 безпроводного зв'язку, інфрачервоних-фотоприймачів, сонячних елементів, систем космічного зв'язку та навігації).

Якість полірування та чистота поверхні підкладок має вирішальне значення для працездатності елементів, виготовлених на їх основі. Однак, різноманіття використовуваних матеріалів потребує індивідуальних методик полірування.

Дослідження закономірностей та механізму розчинення напівпровідників у рідких середовищах є важливою 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 розчиненню продуктів хімічної взаємодії кристалів з компонентами травника.

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. Описані 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 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 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 $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ і $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ 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 $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ і твердих розчинів на їх основі” (2016-2021 рр., № держреєстрації 0116U002626).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є встановлення особливостей хімічного розчинення кристалів InAs, InSb, GaAs та GaSb в травильних сумішах $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –HBr–розчинник на основі методів хіміко-динамічного (ХДП) та хіміко-механічного полірування (ХМП).

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні завдання:

- дослідити вплив компонентного складу травильного розчину, його температури та швидкості перемішування на закономірності розчинення напівпровідників у сумішах $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –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 та неполіруючих 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 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Методи досліджень. В експериментальних дослідженнях застосовували наступні методи: метод симплексних ґраток Шеффе; метод диску, що обертається; металографічного аналізу; растрової електронної мікроскопії та атомно-силової мікроскопії, високороздільної X-променевої дифрактометрії та мікро-раманівської спектроскопії.

Наукова новизна отриманих результатів.

- Вперше досліджено закономірності хімічного розчинення кристалів InAs, InSb та GaAs, GaSb у водних розчинах $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –HBr–розчинник з використанням методів хіміко-динамічного та хіміко-механічного полірування.

- Вперше побудовано 28 проєкцій поверхонь швидкостей розчинення напівпровідників і визначено склади поліруючих та неполіруючих травильних сумішей в концентраційному інтервалі (в об.%): (2-22) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: (10-98)HBr : (0-80) розчинник ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$ (EG) 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 однотипним 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) з 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 проводив аналіз літературних даних. Конкретна участь здобувача у кожній публікації відзначена у списку опублікованих праць за темою дисертаційної роботи. Дисертант особисто проводив 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; методом мікро-раманівської – 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 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 international conference of crystal chemistry of intermetallic compounds (Lviv, Ukraine, 2016); VII українська наукова конференція з фізики напівпровідників (Дніпро, Україна, 2016); Конф. молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання – 2017” (Київ, Україна, 2017); Ukrainian conference with international participation “Chemistry, physics and technology of surface” (Kyiv, Ukraine, 2017); International conference on the physics and technology of thin films and nanosystems (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2017); XVI наукова конференція

“Львівські хімічні читання – 2017” (Львів, Україна, 2017); V international research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (Chernivtsi, Ukraine, 2017).

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

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, п’яти розділів, висновків і списку використаних літературних джерел. Роботу, яка представлена на 169 сторінках, включає 14 таблиць та 52 рисунки. Список використаної літератури містить 197 найменувань.

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ХДП – хіміко-динамічне полірування

ХМП – хіміко-механічне полірування

ЕГ – етилен гліколь, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$

БР – базовий розчин

АСМ – атомно-силова мікроскопія

РЕМ – растрова електронна мікроскопія

КРС – спектроскопія комбінаційного розсіювання світла, мікро-раманівська спектроскопія

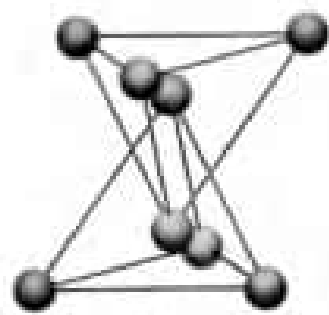
R_a – параметр шорсткості поверхні: середнє арифметичне відхилення профілю

R_{ms} – параметр шорсткості поверхні: усереднена величина відхилення (шорсткості)

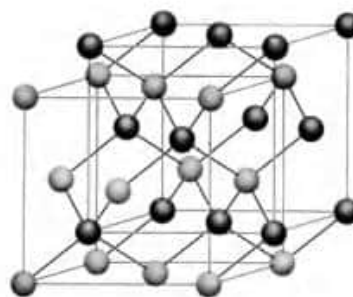
1. СТАН ДОСЛІДЖЕНЬ ПРОЦЕСУ ХІМІЧНОГО РОЗЧИНЕННЯ InAs, InSb, GaAs ТА GaSb (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

1.1. Напівпровідники типу $A^{III}B^V$ та сфера їх застосування

Під терміном “напівпровідник типу $A^{III}B^V$ ” розуміють напівпровідникову сполуку, яка містить у своєму складі елементи III-A (B, Al, Ga, In: ns^2np^1) та V-A (N, P, As, Sb: ns^2np^3) груп періодичної системи [1]. Для цих сполук характерні незначні відхилення від стехіометрії. Вони кристалізуються в решітці кубічного типу (сфалерит, просторова група: $F4-3m$ (T_d^2) в індексації Германа-Могена) з двома взаємно проникними кубічними гранецентрованими решітками, що містять атоми A^{III} та B^V [2]. Кожна площина $\{111\}$ складається з двох геометричних площин, які містять по 4 атоми A та B, відповідно.



а)



б)

Орієнтація ближніх тетраедрів, які оточують атом в тетраедричній фазі: базові трикутники повертаються на 60° один відносно одного **(а)**, та структура типу цинкової обманки **(б)**.

Напівпровідники типу $A^{III}B^V$ мають змішаний ковалентно-іонний тип хімічного зв'язку [3-7]. Наприклад, частка іонності зв'язку в кристалі GaSb становить 0,33. Досліджувані кристали володіють полярністю вздовж напрямку $[111]$. Структура решітки типу цинкової обманки та іонність

хімічного зв'язку зумовлюють полярність кристалу. Деякі характеристики досліджуваних підкладок представлені в табл. 1.1.

Таблиця 1.1 – Фізико-хімічні параметри напівпровідників типу $A^{III}B^V$				
Параметр	InAs	InSb	GaAs	GaSb
$T_{пл}$, К, [4]	1215	798	1510	980
Стала ґратки (при 300 К), Å, [7]	6,04979	6,47940	5,65373	6,09590
Міжатомна відстань, Å, [6]	2,62	2,80	2,44	2,62
Ширина забороненої зони, еВ, [7]	0,36	0,17	1,42	0,72
Густина, г/см ³ [5]	5,67	5,775	5,318	5,614
Рухливість, см ² /(В·с), [4]: електронів дірок	33000	77000	8500	5000
	4600	1000	400	1000
Електронегативність, $\Delta\chi$ [5]	0,40	0,27	0,37	0,24
Вільна енергія Гіббса, кДж/моль [5]	-53,286	-25,389	-70,374	-38,523

Відносно дешева та доступна сировина, а також хороші фізико-хімічні властивості напівпровідників типу $A^{III}B^V$ сприяють їх широкому застосуванню у виробництві напівпровідникової техніки [8, 9]. Наприклад, підкладки InSb мають високу ефективність випромінювальної рекомбінації нерівноважних носіїв заряду, невелику ширину забороненої зони, малу ефективну масу, велику швидкість та рухливість електронів. Завдяки цим властивостям вони застосовуються в оптоелектроніці та нанoeлектроніці.

Можливість прямих міжзонних переходів, стійкість до радіаційного випромінювання, висока рухливість електронів в електричних полях з

низькою напругою сприяє широкому застосуванню InAs, GaAs в радіотехніці, автомобільній промисловості, засобах комунікації .

Завдяки вузькій ширині забороненої зони InAs широко використовується для хімічного зондування, епітаксійного вирощування гетероструктур, в оптичній промисловості.

Велика ширина забороненої зони GaAs збільшує продуктивність роботи приладів при підвищених температурах. GaAs є одним з найкращих матеріалів для виробництва випромінювачів в ІЧ спектрі, фотокатодів, генераторів Ганна, світлодіодів, багатофункціональних сонячних елементів [10, 11]. Матриці нанодротів та системи сонячних елементів, виготовлених на поверхні антимоніду галію, продуктивніше акумулюють сонячну енергію, що збільшує ефективність її фотоелектричного перетворення.

ІЧ-фотоприймачі на основі GaSb активно застосовуються у військовій промисловості, медичній та екологічній сферах [12].

3D-мікро/наноструктури, виготовлені на поверхні напівпровідників типу $A^{III}B^V$, вдосконалюють робочі характеристики приладів [13-17]. На їх основі конструюють біполярні гетероструктурні транзистори, терагерцеві випромінювачі, датчики магнітного поля та ін.

1.2. Хімічне полірування підкладок

Незважаючи на серйозний прогрес в технології вирощування напівпровідників, досі не вдається цілковито позбавитись від дефектів та домішок в кристалах. Крім того, в процесі виробництва підкладки піддаються ряду механічних, фізичних та хімічних впливів.

Одним з етапів технології виробництва робочих елементів для приладів мікроелектроніки є етап підготовки поверхні напівпровідника. Це пов'язано з існуванням порушень приповерхневого шару та наявністю домішок і власних оксидів на поверхні. Стан поверхні напівпровідників суттєво впливає на електрофізичні параметри та ефективність роботи пристроїв на їх основі.

Труднощі в розвитку А^{III}В^V-технологій пов'язані з крихкістю матеріалів, високим поверхневим витоком струму і швидкою деградацією чистої поверхні, її щільністю та пінінгом рівня Фермі. Полірована поверхня легко піддається дії навколишнього середовища, що спричинює утворення оксидів.

До параметрів якості обробленої поверхні кристалів відносять: морфологію рельєфу, ступінь фізичної та хімічної чистоти, глибину порушеного шару, мікронапруженість приповерхневого шару [18]. Метою обробки поверхні підкладок є досягнення однорідності: певного значення шорсткості, глибини порушеного шару та наявності дефектів.

Хімічне травлення (хімічне розчинення атомів з твердої поверхні) відіграє важливу роль у виробництві напівпровідникової техніки. Цей процес застосовується для визначення областей, що потребують пасивації або формування каналів у виготовленому пристрої; для профілювання, очищення та підготовки полірованої, стехіометричної поверхні підкладок; а також для характеристики структурних особливостей матеріалу. Завдяки поступовому видаленню окремих атомів або молекул, хімічне травлення забезпечує високу якість полірованої поверхні.

Залежно від поставленої мети та особливостей матеріалу, процес підготовки поверхні реалізують різними способами (електрохімічне, сухе, вологе та плазмохімічне травлення) [19, 20]. Найширшого застосування зазнали методи сухого та волого травлення. Часто вибір методу обробки поверхні пов'язаний зі зручністю умов проведення та наявністю відповідного обладнання.

Сухе травлення являється ефективним методом для отримання ізотропного профілю [21]. Однак, воно спричинює кристалографічні пошкодження поверхні, потребує дорогого обладнання та застосування небезпечних їдких газів (наприклад, Cl₂).

Традиційно застосовують методи розчинення кристалів в рідких середовищах. На відміну від сухого полірування, вологе травлення не завдає кристалографічних пошкоджень поверхні матеріалу та забезпечує

контрольоване зняття тонких приповерхневих шарів [22]. Даний метод ефективний для досліджень електронних властивостей підкладок. Металічні контакти, нанесені на поверхню після вологого травлення, демонструють кращі характеристики в порівнянні з поверхнею, отриманою після сухого травлення. Вологі травильні композиції забезпечують не тільки чисту та бездефектну поверхню, але й контроль глибини розчинення.

Перевагою вологого хімічного травлення є той факт, що цей метод може мати ізотропний характер (швидкість розчинення однакова в усіх напрямках) [23]. В такому випадку швидкість видалення продуктів окиснення з підкладки не перевищує швидкість процесу їх утворення.

Дослідження морфології обробленої поверхні, аналіз мікроструктури та причин її формування допомагають оптимізувати умови процесу полірування напівпровідників і отримати поверхню відповідної якості [24]. Нестабільна швидкість розчинення кристалів або/чи структура приповерхневих шарів визначають параметр шорсткості протравленої поверхні та сприяють формуванню дефектів.

Варто відмітити, що напівпровідники типу $A^{III}B^V$ мають нецентросиметричну структуру. Тому особливості процесу розчинення підкладок з різною орієнтацією також будуть різними.

Важливим завданням хімічного полірування є досягнення стану поверхні, максимально близького до стехіометрії в об'ємі кристалу.

На основі аналізу літературних даних встановлено, що склади травильних розчинів та основний механізм їх взаємодії з підкладками характеризуються подібними властивостями [25]. Реакції, що відбувається між реагентами сумішей та підкладками мають окисно-відновний характер. Основними етапами процесу розчинення напівпровідників типу $A^{III}B^V$ є окиснення атомів A^{III} та B^V і переведення продуктів реакції в розчинні форми. Тому, зазвичай, травильна суміш містить 2 компоненти: окисник та розчинник. Однак, кількість компонентів травильної композиції може варіювати.

Найчастіше як окисник використовують H_2O_2 , HNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Br_2 (табл. 1.2) [26, 27]. Такі реагенти як $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ та KMnO_4 також є ефективними окисниками. При виборі окиснюючого агенту потрібно враховувати його хімічну активність та здатність утворювати з напівпровідниками розчинні сполуки.

Таблиця 1.2 – Кількісні та якісні показники деяких окисників [26]					
Окисник	Найвищий ступінь окиснення	Продукти відновлення	Стандартний потенціал, E_0 , В	Константа іонізації, K_a (25°)	Динамічна в'язкість, η , сП
H_2O_2	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,77	$2,63 \cdot 10^{-12}$	0,961
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33	$2,3 \cdot 10^{-2}$	0,923
HNO_3	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+$	$\text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96	–	–
	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+$	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94	43,6	1,870
	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$	$\text{NO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,80	–	–
Br_2	Br_2	2Br^-	+1,087	–	1,0

Крім окисника, в складі травильних композицій застосовують розчинник [28]. Саме кислоти або водні розчини на їх основі переводять продукти окиснення в розчинні форми. Найчастіше розчинниками є мінеральні кислоти, такі як галогеноводневі (HF , HCl , HBr , HI) або оксигеновмісні (H_2SO_4 , H_3PO_4). Рідше до складу травника додають органічний реагент ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$). Як і кислоти, органічний компонент сприяє переведенню продуктів травлення в розчинні форми (комплекси). В табл. 1.3 представлені деякі характеристики найбільш широко застосовуваних кислот.

Таблиця 1.3 – Параметри розчинників, що використовуються в складі травильних композицій			
Кислоти	Константа іонізації, K_a , (25°) [29]	Динамічна в'язкість, η , сП [33]	Густина, г/см ³ [33]
HF (40 мас.%)	$6,76 \cdot 10^{-4}$	0,890 [26]	1,130 [31]
HCl (36 мас.%)	$1,3 \cdot 10^6$ [30]	2,002	1,1791
HBr (40 мас.%)	$1,0 \cdot 10^9$ [30]	1,880 [26]	1,3772 [31]
H₂SO₄ (36 мас.%)	$1,15 \cdot 10^{-2}$	2,362	1,2685
H₃PO₄ (36 мас.%)	$K_1: 7,59 \cdot 10^{-3}$ $K_2: 6,17 \cdot 10^{-8}$ $K_3: 4,17 \cdot 10^{-13}$	3,260	1,2236
C₃H₆O₃ (16 мас.%)	$1,38 \cdot 10^{-4}$	1,522	1,0342
C₄H₆O₆ (40 мас.%)	$K_1: 9,12 \cdot 10^{-4}$ $K_2: 4,27 \cdot 10^{-5}$	1,933 [26]	1,2049 [32]
C₂H₂O₄ (8 мас.%)	$K_1: 5,62 \cdot 10^{-2}$ $K_2: 5,37 \cdot 10^{-5}$	1,172	1,0355
C₆H₈O₇ (20 мас.%)	$K_1: 7,41 \cdot 10^{-4}$ $K_2: 1,74 \cdot 10^{-5}$ $K_3: 3,98 \cdot 10^{-7}$	1,740	1,0858

Характер дії травника на поверхню напівпровідників типу А^{III}В^V суттєво залежить від розчинності органічних кислот у воді. Зі збільшенням розчинності зростає швидкість травлення підкладок. Цей ефект супроводжується збільшенням тангенціальної складової швидкості розчинення кристалу над нормальною складовою. В такому випадку травник характеризується поліруючими властивостями. Зі зменшенням розчинності органічної кислоти у воді тангенціальна складова швидкості травлення зменшується, а травник стає селективним.

Нерідко для збільшення в'язкості травильного розчину вводяться додаткові реагенти. Компоненти з великою в'язкістю додають до суміші невеликими порціями зі швидким перемішуванням. Варто уникати інтенсивного підняття температури. Крім того, додаткові реагенти можуть регулювати швидкість та характер процесу розчинення.

Підбір складів травильних композицій може відрізнитись, відповідно до поставленої мети. Розчини, які виявляють дефекти кристалів, не обов'язково мають поліруючі властивості.

Таким чином, урізноманітнення складів травильних композицій сприяє варіації характеристик процесу розчинення та повноті досягнення поставленої мети.

Як відомо, значення швидкості травлення корелює з величиною шорсткості, оскільки змінюється площа реагуючої поверхні [34, 35]. Атоми порушеного шару мають набагато більше ненасичених зв'язків, в порівнянні з атомами, що знаходяться в об'ємі. Ця властивість спричинює високу адсорбційну здатність та хімічну активність поверхні пластин.

Оскільки травильні розчини містять декілька реагентів, взаємодія суміші з підкладками супроводжується низкою реакцій. Розглянемо, які зміни відбуваються в процесі розчинення. Загалом, окисно-відновна реакція супроводжується зменшенням позитивного заряду окисника та збільшенням позитивного заряду відновника.

Tuck В. пропонує узагальнену схему окисно-відновного процесу при зміні зарядів за рахунок електронів [36]. На першому етапі атоми металу на поверхні підкладки перетворюються в позитивні іони:



Внаслідок перетворення у твердій фазі утворюється “додатковий електрон”, який поглинається окисником, що дифундує до поверхні підкладки через рідину:

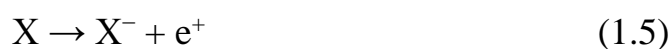


Загальну схему перетворень можна представити наступним чином:



Таку взаємодію автори називають анодно-катодною. Процес розчинення відбувається лише на аноді. Внаслідок реакції можуть утворюватись розчинні продукти, які легко видаляються з поверхні. При утворенні нерозчинних продуктів окиснення, додатково вводять комплексоутворювач. У такому випадку мають місце побічні реакції.

Якщо зміна зарядів відбувається за рахунок дірок напівпровідника, схема анодно-катодної взаємодії виглядатиме наступним чином:



Можливий випадок анодно-катодної взаємодії за прикладом 1.1 та 1.5, оскільки при цьому зберігається нейтральність заряду. Таким чином, у напівпровіднику створюється пара електрон-дірка для кожного розчиненого атома. Ця пара рекомбінує протягом часу рекомбінації, але в процесі травлення збільшується концентрація стаціонарних носіїв.

При реалізації реакцій 1.2 та 1.4 пара “електрон-дірка” руйнується, а концентрація стаціонарних носіїв пригнічується. Таким чином, окиснення металу супроводжується віддачею атомом електронів для решітки та вилученням з неї дірок. При цьому досягається певний позитивний заряд металу. Реакція відновлення відбувається за допомогою дірок.

1.3. Особливості розчинення напівпровідників у гідрогенпероксидних розчинах

Основними факторами, які впливають на якість хімічного розчинення є хімічний склад, електрофізичні властивості та кристалографічна орієнтація напівпровідника, склад травильного розчину і спосіб його приготування, попередня обробка підкладок, глибина та швидкість хімічного полірування, технологічні умови і особливості пристрою для травлення, а також якість поверхні кристалів після обробки.

В літературі описано властивості багатьох травильних композицій. Однак, зазвичай такі дослідження проводяться для конкретного напівпровідника. На практиці можуть виникати проблеми відтворюваності результатів. Однією з причин невідтворюваності результатів може бути невідповідність концентрацій та ступеня чистоти реагентів. Відмінність хімічної природи і властивостей різних напівпровідників спричинює різні поліруючі властивості травильних композицій. В цьому контексті автори [37] зазначають, що жоден з розчинів, який застосовувався для підкладок GaAs та характеризувався хорошими поліруючими властивостями, не забезпечував подібного результату для підкладок GaSb.

Kutty M.N. та співавтори обговорили недоліки застосування сильних окисників, таких як H_2O_2 та HNO_3 [38]. При їх взаємодії з поверхнею напівпровідників типу $\text{A}^{\text{III}}\text{Sb}$, в порівнянні з $\text{A}^{\text{III}}\text{As}$, утворюються нерозчинні оксиди Sb_2O_3 та Sb_2O_5 . Щоб зберегти стибій в розчині, до травильних композицій додають комплексоутворювач (тарtratну, цитратну, молочну кислоти та ін.). До того ж, такий хелатуючий реагент не заважає розчиненню елементів A^{III} та сприяє формуванню гладкої поверхні.

В процесі підбору оптимального складу травильної композиції потрібно враховувати той факт, що висока концентрація сильного окисника спричинює іонізацію органічного компоненту. Це погіршує його комплексоутворюючі властивості. Крім того, при високих швидкостях травлення можливе формування грубої морфології поверхні. Через швидке розчинення приповерхневих шарів на поверхні утворюється велика кількість продуктів взаємодії, що обмежує рівномірне надходження травильного розчину до всієї реагуючої площі.

Як відновник в складі травильних композицій на основі H_2O_2 застосовують неорганічну кислоту (HNaI , H_3PO_4 , H_2SO_4 , HNO_3). Суміші $\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}^+$ відносять до кислотних травильних розчинів. Екзотермічний характер кислотних сумішей спричинює ізотропне травлення та полірування підкладок. Це сприяє формуванню гладкої поверхні [39].

В [40] зазначено, що кислі травильні композиції перешкоджають окисненню поверхні підкладок, переводячи продукти реакції в розчинні форми. Суміші з $\text{pH} < 4$ забезпечували формування полірованої поверхні без оксидної плівки. Даний ефект автори пояснюють розчиненням поверхневих оксидів в H^+ -збагачених розчинах. Однак, сполуки In^{3+} за таких умов термодинамічно стійкі, а розчинення в подібних травильних композиціях супроводжується збільшенням шорсткості поверхні.

Додавання H_2O_2 до кислих сумішей підвищує швидкість реакції окиснення і травлення підкладок. Це свідчить про обмеження процесу травлення реакцією окиснення поверхні.

При розведенні основних розчинів з H_2O_2 швидкість реакції окиснення змінюється незначною мірою. Розчини з високим pH спричинювали м'яке травлення та утворення на поверхні окисненого шару незначної товщини.

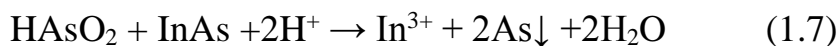
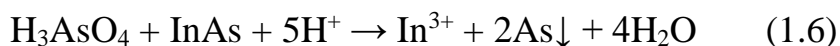
Таким чином, автори визначають незначну роль гідроген пероксиду в основних травниках в порівнянні з кислотними.

Найменші значення шорсткості поверхні спостерігали при $\text{pH} = 5-9$. Однак після обробки в таких розчинах на поверхні утворювався товстий шар оксидної плівки.

Розглянемо особливості розчинення поверхні напівпровідників типу $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ в сумішах на основі H_2O_2 – HF .

За [41] HF виконує функцію розчинника In_2O_3 . При цьому можливе утворення наступних сполук: InF_3 , $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та $\text{InF}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Незважаючи на те, що InF_3 менш розчинний, ніж продукти взаємодії з HCl (наприклад, InCl_3), це сприяло зменшенню швидкості травлення та покращенню морфології поверхні.

У водних розчинах індій оксид (III) залишається стабільним, а арсен оксид (III) розчиняється. Збільшення кислотності розчину спричинює незначне підвищення розчинності індій оксиду (III), а As_2O_3 за таких умов не розчиняється. Автори пропонують наступні можливі реакції в більш кислих розчинах:



Саме завдяки регулюванню рН травильного розчину, вдається гальмувати вище наведені реакції та утворення вільного арсену.

Згідно [42], швидкість бічного травлення на поверхні Sb розчинами на основі H_2O_2 –HF– H_2O в 1,6 рази вища, ніж у випадку травлення сторони А.

Існують також відомості про вплив подібних сумішей на параметри обробленої поверхні GaSb (111). Розчин складу H_2O_2 –HF– $\text{H}_2\text{O} = 4:1:15$ використовували для фінішного полірування [43], при цьому швидкість зняття приповерхневих шарів становила $9 \text{ мкм}\cdot\text{хв}^{-1}$ ($T = 15^\circ\text{C}$, $\gamma = 20 \text{ хв}^{-1}$). В температурному інтервалі $10\text{-}40^\circ\text{C}$ при швидкості обертання зразків $8\text{-}11 \text{ хв}^{-1}$ отримували шорстку поверхню. Збільшення швидкості перемішування травильного розчину до 20 хв^{-1} сприяло утворенню гладкої поверхні ($R_z = 0,05 \text{ мкм}$) з дзеркальним блиском. Процес розчинення підкладки лімітувався стадією дифузії. Таким чином, інтенсифікація швидкості підведення свіжих порцій травника та швидкості відведення продуктів реакції покращує поліруючі властивості травильних композицій.

Найчастіше третім реагентом травильних сумішей на основі H_2O_2 –HF використовують $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ та $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ [44-46]. Відомо, що органічний компонент сприяє покращенню поліруючих властивостей розчину і здатен регулювати швидкість реакції.

Параметри розчинення сторін (111)А та (111)В InSb представлено в [45]. Процес розчинення зразків проводили в композиції складу H_2O_2 –HF– $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 = 14:1:20$. На стороні (111)А під час травлення утворювались круглі ямки. Встановлено, що глибина ямок збільшувалась зі збільшенням часу травлення. На стороні (111)В отримували гладку дзеркальну поверхню, однак спостерігали завальцовування країв. Авторами встановлено, що гідродинамічні умови та відносно висока в'язкість $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ покращують поліруючі властивості травильних розчинів.

Причини утворення Sb на поверхні *n*-InSb обговорені в роботі [47]. Зразки обробляли розчином HF (48 %)-H₂O₂ (30 %)-C₄H₆O₆ (20 %) з об'ємним співвідношенням компонентів 59:39:2. Різниця в швидкості дифузії іонів III та V груп спричинювала накопичення елементарного Sb на поверхні індій антимоніду.

Швидкість полірування GaSb подібними травниками залежить від вмісту H₂O₂ [48]. В інтервалі 15-30 мл гідроген пероксиду глибина травлення кристалу різко зростає, однак подальше збільшення концентрації реагенту в травнику (до 60 мл) не впливає на параметри процесу розчинення. Аналогічна залежність спостерігається при зміні об'єму HF та C₄H₆O₆. Збільшення їх вмісту супроводжується збільшенням глибини травлення.

Berishev I.E. та співавтори досліджували травильні композиції вищезгаданого складу з додаванням H₂O [49]. Було встановлено, що HF регулює швидкість травлення. При різній концентрації H₂O₂ та зростанні концентрації фторидної кислоти до 1,5 моль швидкість розчинення галій антимоніду зростає, а поверхня зберігає дзеркальний вигляд. Подальше збільшення вмісту HF погіршує якість отриманої поверхні: утворюється темний шар Sb₂O₅. Зменшення швидкості розчинення автори пов'язують з тим, що швидкість видалення оксиду менша, ніж швидкість формування областей нерозчинного оксиду.

При трактуванні властивостей багатьох композицій деякі дослідники описують властивості безводних травників. Однак варто враховувати, що більшість вихідних компонентів наявні лише у водному розчині. Тому ступінь розведення розчину значною мірою визначає якість отриманого результату.

Застосування лактатної кислоти в розчинах на основі H₂O₂-HF описано в [50, 51]. Авторами [52] встановлено вплив складу композиції H₂O₂(3%)-HF(2,5%)-C₃H₆O₃(85%) на швидкість розчинення підкладок. При співвідношенні компонентів (6:3:1) швидкість травлення InSb становила

860 $\text{\AA}\cdot\text{c}^{-1}$. У випадку розведення вихідного травильного розчину водою в 20 разів швидкість зменшувалась до 138 $\text{\AA}\cdot\text{c}^{-1}$.

На відміну від слабкого електроліту HF (водні розчини містять багато різних іонів), бромідна кислота має високе значення K_a , тому при взаємодії сумішей на її основі з підкладками утворюються добре розчинні броміди. В [53] досліджено особливості хіміко-динамічного полірування GaAs, GaSb, InAs та InSb сумішами складу $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr}$. Встановлено, що травники з вмістом 2-20 об.% H_2O_2 в HBr характеризуються низькими швидкостями травлення (мкм·хв⁻¹): 1,2-9,8 для GaAs; 1,5-12 – у випадку InAs (111)A та 3,2-11,8 при розчиненні InAs(Sn), 1,5-10 для GaSb, а також 2-12,7 мкм·хв⁻¹ – у випадку підкладки InSb. Досліджувані розчини проявлять різну поліруючу здатність щодо арсенідів та антимонідів. Так, для арсенідів поліруючий ефект мали всі досліджувані композиції, а для InSb та GaSb – тільки травники з вмістом 2-10 об.% H_2O_2 в розчині HBr.

Процес розчинення досліджуваних кристалів має дифузійно-лімітований характер для GaAs, InAs (111)A, InAs (Sn) та GaSb, а також змішаний механізм з переважанням стадії дифузії – у випадку травлення індій антимоніду.

Описані вище розчини відносять до бромвиділяючих [54]. Залежно від співвідношення вихідних реагентів вміст активних компонентів травильної композиції може змінюватися. Внаслідок взаємодії H_2O_2 з HBr утворюється вільний Br_2 . Він може розчинятись у надлишку бромідної кислоти й утворювати композиції, що мають подібні властивості до травників $\text{Br}_2\text{--HBr}$. В іншому випадку вільний бром може існувати в надлишку H_2O_2 . Саме такі розчини називають бромвиділяючими.

Для неселективного травлення кристалів GaAs Song Q. застосовував розчини складу $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr--H}_2\text{O}$ зі співвідношенням реагентів 4:1:25 [55]. Контроль швидкості розчинення приповерхневих шарів здійснювали шляхом охолодження суміші на льодяній бані. Час зняття типової глибини травлення 2,4 мкм зростав від 1 хв (кімнатна температура) до 28 хв (5°C). Розчини

подібного компонентного складу також застосовували для підготовки підкладок InGaAs [56, 57].

Особливості розчинення GaAs, GaSb, InAs, InAs (Sn) в сумішах складу $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr--C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ представлені в [58]. Процес травлення проводили у відтворюваних гідродинамічних умовах з використанням методики диску, що обертається. Аналіз попередніх робіт автора свідчить про те, що додавання органічного компонента розширює концентраційний діапазон травильних композицій, їх швидкостей травлення та якість полірування підкладок.

За допомогою методу математичного планування експерименту на симплексі мінімізовано кількість експериментальних досліджень. На основі діаграм Гіббса були представлені залежності “склад розчину – швидкість травлення”, а також виділені області поліруючих та неполіруючих розчинів. Весь вибраний концентраційний діапазон характеризувався поліруючими властивостями лише для кристалів InAs(Sn).

На основі залежностей швидкості травлення від температури та швидкості перемішування розчину і величини уявної енергії активації визначено найповільнішу стадію процесу розчинення кристалів. Для GaAs, GaSb, InAs, та InSb взаємодія з травильними композиціями має дифузійну природу. У випадку InAs(Sn) процес травлення має змішаний характер з переважанням стадій дифузії.

На відміну від HBr, травильні розчини на основі HCl часто виділяють бульбашки, що погіршує властивості отриманої поверхні. Незважаючи на токсичність бромвиділяючих травників, вони дають більш якісний результат, ніж інші розчини на основі HNaI.

Суміш $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HCl} = 9,7:12$ моль/л пропонується для полірування InAs з контрольованими швидкостями розчинення $0,1\text{--}10$ $\text{мкм}\cdot\text{хв}^{-1}$ [59, 60]. Автори виділяють 2 режими процесу розчинення. При $C_{\text{H}_2\text{O}_2} \leq 0,02$ М швидкість травлення лінійно зростає. Збільшення вмісту окисника понад $0,02$ М супроводжується зменшенням швидкості розчинення підкладок. Причиною

цього являється обмеження швидкості реакції за рахунок десорбції продуктів окиснення елементів III групи.

Розведення травника гідроген хлоридом супроводжується зменшенням швидкості реакції. Автори пропонують схему можливої хімічної взаємодії InAs та $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HCl}$. Продуктами реакції будуть:

- E-OH ;
- $\text{E(OH)}_3 \rightarrow \text{E}_2\text{O}_3$;
- $\text{E-Cl} \rightarrow \text{ECl(OH)}_2 \rightarrow \text{ECl}_n^{(3-n)+}$; $0 \leq n \leq 6$.

На першому етапі відбувається синхронний обмін зв'язками: HO-OH та In-As (реакція окиснення). При високій концентрації HCl в розчині біля поверхні з поляризованими зв'язками відбувається нуклеофільне заміщення OH^- -груп на іони Cl^- . Поверхня набуває гідрофобних властивостей при $C_{\text{HCl}} \geq 1\text{M}$. У випадку середніх значень концентрації кислоти (при $C_{\text{HCl}} < 1\text{M}$), реагуюча поверхня набуває гідрофільних властивостей.

При середніх та високих концентраціях гідроген хлориду швидкість розчинення продуктів більша, ніж швидкість утворення оксидів. Подальше зменшення концентрації HCl спричинює пасивацію поверхні (утворюються оксиди).

Paris E. зазначає, що на підкладках GaSb травильні розчини на основі HCl формують набагато тонші власні оксиди, в порівнянні з сумішами на основі HF [61], а за даними роботи [62] травильні композиції на основі HCl розчиняють природні оксиди з поверхні GaAs. Однак, при цьому очищена поверхня не вступає у взаємодію з кислотою.

В роботах [63-66] описано властивості травильних композицій на основі $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$. Отриманий протравлений профіль може бути ізотропним або сильно залежати від впливу кристалографічної орієнтації зразка. Відповідно до кристалографічної площини зразка травники одного й того ж складу можуть різнитись швидкостями травлення. Однак для певних матеріалів розроблено такі травники, властивості яких незначною мірою

залежать від даного параметру. Це сприяє формуванню майже ідеального ізотропного профілю [67].

Особливості травлення GaAs різної кристалографічної орієнтації розчинами складу $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HCl--H}_2\text{O}$ зі змінним співвідношенням компонентів описано в [68]. Найбільша швидкість травлення ($>5 \text{ мкм}\cdot\text{хв}^{-1}$) спостерігалась при співвідношенні $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HCl--H}_2\text{O} = 4:40:1$. Збільшення вмісту HCl супроводжувалось значним зменшенням швидкості розчинення підкладки (до $1 \text{ мкм}\cdot\text{хв}^{-1}$). Швидкості травлення GaAs з орієнтацією площин $(00\bar{1})$, (011) та (100) мали однакові значення. Однак автори зазначають нестабільність подібних розчинів. Зі старінням травильної композиції швидкість травлення спочатку збільшується, а потім зменшується. Це пов'язано з тим, що HCl піддається окисненню H_2O_2 , з утворенням Cl_2 , який з часом випаровується.

Відсутність зменшення швидкості травлення при низьких концентраціях хлоридної кислоти викликана великим ступенем розведення розчину та недостатньою кількістю недисоційованої кислоти для формування вільного хлору.

Автори [69] також відзначають ефект старіння сумішей $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HCl--CH}_3\text{COOH}$. Розведені розчини $1\text{H}_2\text{O}_2\text{--}1\text{HCl--}y\text{CH}_3\text{COOH}$ ($y \geq 20$) характеризуються малими швидкостями травлення та забезпечують формування дзеркальної, гладкої поверхні підкладок.

Відповідно до тверджень [70] процес травлення поверхні GaSb в травниках складу $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HCl--H}_2\text{O}$ визначається властивостями Ga, а не Sb. Взаємодія компонентів травника з кристалами може супроводжуватись утворенням пасивуючої окисної плівки. В такому випадку до складу розчину потрібно вводити реагент, який переводитиме продукти окиснення в розчинні форми.

Таким компонентом можна використовували тартратну кислоту [71]. Процес розчинення в травильній композиції складу $1\text{M H}_2\text{O}_2\text{--}1,76\text{M HCl--}0,5\text{M C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ призводить до формування шорсткої поверхні (100) GaAs. Тартратна кислота застосовується як хелатуючий

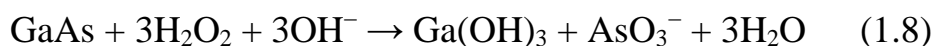
реагент, що утворює розчинні у воді комплекси з Ga. Збагачені на електрони атоми кисню, що містяться в HOOC– та HO– групах тартратної кислоти, хелатують іони Ga^{3+} та переносять протони до кисню, який утворює гідроксиди, такі як As–OH. Оскільки атоми As є електронно-збагаченими, вони видаляються як $As(OH)_3$ або (AsO_4^{3-}) , а не як координаційні комплекси.

Кінетичний механізм процесу розчинення підкладок в подібних сумішах реалізується при низькій концентрації тартрат-іонів або H_2O_2 , коли швидкість реакції пропорційна $C_{H_2O_2}$ [72]. При високій концентрації окисника швидкість травлення кристалів не залежить від його вмісту, а процес розчинення має дифузійний характер. За умов великого вмісту H_2O_2 спостерігається нерівномірне травлення.

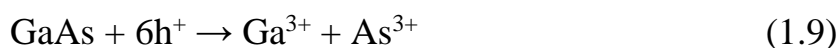
Відтворюваність отриманого результату потребує ретельного контролю надходження свіжих порцій розчину. Збільшення швидкості травлення зі збільшенням швидкості перемішування травильного розчину свідчить про дифузійну природу взаємодії реагентів з поверхнею підкладки.

Ряд робіт присвячено розкриттю особливостей застосування основних травників складу $H_2O_2-NH_4OH$ [73, 74]. Подібні розчини знайшли широке застосування при вирішенні проблеми сумісності з фоторезистом [75]. На відміну від багатьох кислот, NH_4OH стабілізує гідроген пероксид, оскільки не відбувається виділення тепла.

Взаємодію підкладки з компонентами травника автори представили наступним чином:



Під час окиснення підкладок $A^{III}B^V$ відбувається транспорт 6 пар дірка/електрон та розрив усіх зв'язків решітки:

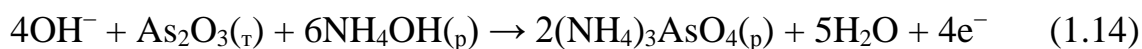


У водному розчині відбуваються наступні реакції:





При гідролізі води утворюються іони OH^- , які необхідні для наступних реакцій. В цьому випадку амоній гідроксид виступає розчинником:



Експериментальні дослідження свідчать про те, що NH_4OH взаємодіє саме з гідратованими формами Ga та As, перетворюючи їх на розчинні сполуки. При застосуванні високих концентрацій NH_4OH на поверхні можливе утворення Ga_2O_3 , As_2O_3 та елементарного As. Вільний арсен утворюється, як побічний продукт взаємодії As_2O_3 та GaAs. Його надлишок свідчить про переважання реакції окиснення атомів Ga над атомами As.

Автори припускають, що процес травлення підкладок в досліджуваних розчинах супроводжується стадією окиснення за допомогою H_2O_2 з наступним розчиненням оксидів при взаємодії з NH_4OH . Підтвердженням цього факту є сталість швидкості травлення в умовах надлишку амоній гідроксиду. Таким чином, говорити про те, що NH_4OH безпосередньо не взаємодіє з кристалами не можна, оскільки він приймає участь в другій стадії загальної реакції травлення, полегшуючи процес окиснення та утворення розчинних продуктів.

Щодо якості отриманої поверхні, то в умовах перемішування травники з $\text{pH} = 10,1-11,2$ сприяють формуванню гладкої поверхні. Швидкість травлення змінюється в межах $1,17-1,54 \text{ мг GaAs} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{хв}^{-1}$. В іншій роботі [76] на основі експериментальних досліджень встановлено, що саме NH_4^+ -іони сприяють збільшенню швидкості переведення продуктів окиснення Ga та As в розчинні форми. Однак перемішування розчину зі швидкістю понад 1500 хв^{-1} не впливає на зміну швидкості реакції.

Травильні композиції складу H_2O_2 (30%)– NH_4OH (29%)– $\text{H}_2\text{O} = 1:2:40$ забезпечують гладку та дзеркальну поверхню кристалів GaAs при контрольованій швидкості розчинення $1 \text{ мкм} \cdot \text{хв}^{-1}$ [77]. Крім того, хімічна обробка поверхні GaAs такими сумішами сприяє подальшому гладкому епітаксійному росту.

В роботах [78, 79] зазначено, що суміші складу $\text{H}_2\text{O}_2\text{--NH}_4\text{OH--H}_2\text{O}$ проявляють селективний характер полірування кристалів GaAs.

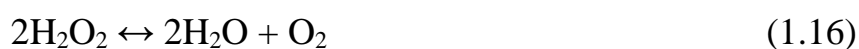
Seo D. порівняв особливості хімічного розчинення GaSb в сумішах на основі $\text{H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$ з різним третім реагентом (NH_4OH , HCl , HF) [80]. У випадку травлення розчинами з HNaI швидкість зняття приповерхневих шарів зменшувалась при збільшенні концентрації H_2O_2 . Однак розчини з NH_4OH проявляли протилежні властивості. Відзначено, що на відміну від Si, швидкість травлення якого зростає при збільшенні OH -груп, кристали GaSb розчиняються швидше при розведенні розчину. Відмінність швидкостей взаємодії в кислотному та основному розчинах автори пов'язують з різною роллю H_2O_2 в даних травниках. В кислому розчині гідроген пероксид сприятиме утворенню H_2O :

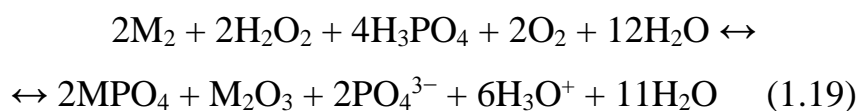
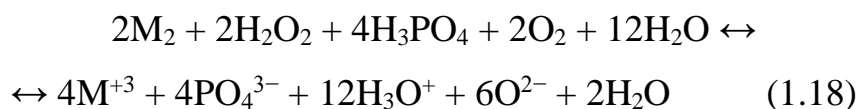


Додавання H_2O до таких сумішей супроводжується зменшенням концентрації реагентів травника та відповідним зменшенням швидкості розчинення кристалів.

NH_4OH може дисоціювати до HO_2^- при взаємодії з гідроген пероксидом. Реакція HO_2^- з водою супроводжується підвищенням рН травника. Однак в результаті досліджень встановлено, що збільшення вмісту H_2O_2 в складі розчину $\text{H}_2\text{O}_2\text{--NH}_4\text{OH--H}_2\text{O}$ супроводжується зменшенням рН від 11,58 до 9,09, тобто кількість HO^- -груп зменшується. В такому випадку додавання гідроген пероксиду до основного розчину не сприятиме збільшенню швидкості травлення GaSb. Крім того, відсутність процесу окиснення поверхні може пригнічувати загальну послідовність травлення. За таких умов додавання води збільшує основність розчину та швидкість розчинення GaSb. Це пов'язано з обмеженням загальної швидкості процесу розчинення підкладок стадією окиснення.

Chaghi R. [81] пропонує наступні можливі реакції взаємодії напівпровідника з компонентами розчину на основі $\text{H}_2\text{O}_2\text{--H}_3\text{PO}_4$:





Серед можливих продуктів реакції на поверхні фотоприймачів виділяють $\text{A}^{\text{III}}\text{PO}_4$, $\text{B}^{\text{V}}\text{PO}_4$ та E_2O_3 . Для досягнення відносно низьких швидкостей травлення ($0,2 \text{ мкм}\cdot\text{хв}^{-1}$), процес розчинення в композиціях складу $\text{H}_2\text{O}_2\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O} = 1:1:3$ рекомендують проводити за кімнатної температури [82].

Автори [83] пропонують розчини $\text{H}_3\text{PO}_4\text{--C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{--H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$ (молярне співвідношення: 1:1:4:16) для отримання оптимальних параметрів мезапрофілю та вимірювання вольт-амперних характеристик. Такі розчини не викликають перетравлення бічних стінок. За умов перемішування, оптимізації температури та розбавлення травильної композиції збільшувалась ефективність процесу розчинення.

В роботі [84] порівняно властивості травників на основі $\text{H}_2\text{O}_2\text{--H}_3\text{PO}_4$ при застосуванні різного органічного компонента – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ та $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$. Швидкість розчинення InAs/GaSb у досліджуваних композиціях становила 35 та $83 \text{ \AA}\cdot\text{с}^{-1}$, відповідно. При розведенні суміші на основі $\text{H}_2\text{O}_2\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ в п'ять разів, швидкість розчинення зменшувалась до $13 \text{ \AA}\cdot\text{с}^{-1}$.

Композиції на основі $\text{H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ знайшли менш широке застосування [85-87]. Reverchon J.L. відмічає великі швидкості травлення кристалів галій антимоніду в подібних розчинах та утворення оксидної плівки на поверхні. Даний ефект може бути наслідком повільного відведення продуктів окиснення від місця реакції. Це призводить до пасивації поверхні кристалів [88].

Селективне травлення кристалів GaAs розчинами $\text{H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ вивчали як підготовчий етап перед вибіркоvim осадженням [89]. Залежності “склад розчину – швидкість травлення” відображали на симплексі. Зміну

швидкостей розчинення спостерігали лише при великих концентраціях H_2SO_4 . Найбільшими значеннями швидкостей травлення характеризувались розчини з вмістом компонентів 65 H_2O_2 –35 H_2SO_4 . У розчинах H_2O_2 – H_2O та H_2SO_4 – H_2O травлення не спостерігалось. Загалом досліджувані композиції охарактеризовані як низько-швидкісні ($2,7 \text{ мкм}\cdot\text{хв}^{-1}$).

У всіх випадках швидкість розчинення експоненційно зростала з підвищенням температури. Значення енергії активації ($25\text{-}46 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) свідчать про змішаний механізм розчинення підкладок. Залежність особливостей травлення від кристалографічної орієнтації відмічали лише для $\{111\}\text{A}$. Вміст H_2SO_4 також впливав на якість отриманої поверхні. Так, при високих концентраціях кислоти утворювались ямки з непланарним дном, а при низьких – плоскодонні ямки. На інших площинах селективне розчинення кристалів супроводжувалось утворенням асиметричних структур дірок.

Вибір травильної суміші складу H_2O_2 – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ автори обґрунтовують їх легкістю у використанні та селективністю [90, 91]. Дослідження проводили за кімнатної температури в стаціонарних умовах. Селективність травлення була визначена як залежність швидкості розчинення матеріалу від складу та виду легуючої домішки. Процес розчинення в таких сумішах обмежується стадією хімічної реакції та має окисно-відновний механізм. Характер травлення може бути модифікований шляхом зміни співвідношення використовуваних реагентів.

Хімічна взаємодія розчинів H_2O_2 – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ з кристалами InSb забезпечує формування мезаструктур з корисними характеристиками мезакраїв, нахилу бокових стінок та рівного дна поверхонь для осадження діелектричного та пасиваційного шару.

В роботі [92] відзначено експоненційну залежність швидкості травлення InSb від температури. Перемішування травильної композиції суттєво не впливає на швидкість травлення підкладок. Процес розчинення визначається швидкістю хімічної реакції на поверхні. Такий механізм взаємодії підкладок

є більш ефективним для контролю рівномірного мезаструктурування матриці.

Травильні розчини на основі $\text{H}_2\text{O}_2\text{--C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ забезпечують відмінну селективність при поліруванні гетероструктур $\text{GaAs/Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ та $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As/InP}$ [93]. Автори пропонують видалення окисного шару з поверхні підкладок за допомогою кислоти або основи, але без H_2O_2 . Розчинення продуктів окиснення можливе в тому випадку, коли H_2O_2 не буде окиснювати нижні шари підкладок. Швидкість розчинення в подібних сумішах лінійно залежить від зміни температури та часу травлення [94].

Швидкість травлення та шорсткість поверхні напівпровідникових підкладок чутливі до співвідношення компонентів травильного розчину [95]. Так, суміші складу $\text{H}_2\text{O}_2\text{--C}_6\text{H}_8\text{O}_7 = 1:1$ мають дуже низькі швидкості травлення GaAs . Однак при застосуванні композицій зі співвідношенням компонентів 1:2 процес розчинення різко пришвидшується, проте спостерігається сильне окиснення поверхні. Збільшення вмісту $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (4:1) забезпечує формування гладкої поверхні та рівномірний профіль травлення, незважаючи на високу швидкість полірування.

З метою уникнення неоднорідностей поверхні GaSb при обробці травниками складу 1 мл H_2O_2 (30 %)–4 мл $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (50 %) автори застосовували магнітну мішалку. Такі травильні композиції характеризуються невеликими швидкостями розчинення підкладок (12 ± 2) нм/с, а процес травлення лімітується швидкістю хімічної реакції.

1.4. Взаємодія бромвмісних сумішей з кристалами InAs, InSb, GaAs, GaSb

Великою популярністю для полірування поверхні напівпровідників типу $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ користуються бромвмісні розчини, що містять вільний Br_2 та органічний або неорганічний розчинник [96-105]. Такі суміші застосовують як для полірування, так і для селективного травлення. Перевагою

бромвмісних розчинів є той факт, що утворені продукти травлення підкладок (броміди) добре розчинні у воді та полярних органічних розчинниках.

Швидкості розчинення в таких композиціях варіюють залежно від концентрації Br_2 в складі травильної композиції. Для зняття пошкоджених шарів підкладок $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ автори [106] застосовували розведений Br_2 в метанолі, причому швидкість травлення становила 70-80 Å/хв.

Композиції на основі Br_2 проявляють відмінні травильні властивості щодо напівпровідників типу $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ різної орієнтації [107]. При низькій концентрації Br_2 в CH_3OH розчин проявляє сильні анізотропні властивості, а швидкості травлення мають наступні значення: для GaAs (110) – 166 нм/с, а для GaAs (111)А – 33 нм/с. Цей факт чітко свідчить про селективність травників на основі вільного броду.

Незважаючи на хороші поліруючі властивості травильних композицій на основі вільного Br_2 , вже на етапі приготування сумішей виникає ряд труднощів [108].

Розглянемо це питання на прикладі $\text{Br}_2\text{--CH}_3\text{OH}$. При розчиненні Br_2 в метанолі відбувається екзотермічна реакція:



Однак, при змішуванні реагентів можливе закипання суміші та виділення токсичного Br_2 . Поєднання розбавлених розчинів може частково усунути цей ефект, але уповільниться швидкість розчинення підкладок.

З часом, під дією світла та повітря концентрація основного компоненту зменшується, що супроводжується зменшенням рН розчину, погіршенням контролю процесу полірування пластин та відтворюваності результатів експерименту.

В [109] вказано, що збільшення часу травлення призводить до руйнування поверхні та/або утворення ямок травлення. В даному випадку взаємодія продуктів травлення мінімальна, а процес гідролізу є несуттєвим. Тому не існує контрольованого механізму видалення продуктів реакції й забезпечення необхідного стану протравленої поверхні підкладок [110].

В літературі знайдено відомості застосування сумішей вільного Br_2 в розчині HBr . В такій системі Br_2 взаємодіє з підкладками як окиснюючий реагент, а HBr – як комплексоутворювач.

Для зразків GaAs з різною кристалографічною орієнтацією поверхні спостерігали наступну закономірність зміни швидкостей травлення: $v(111)\text{B} > v(100) > v(111)\text{A}$ [111]. Відмінність швидкостей травлення А та В сторін на площині (111) пов'язана з відмінністю в характері хімічних зв'язків поверхневих атомів. Крім того, швидкість травлення кристалів n -типу більша, в порівнянні з p - GaAs .

Залежно від методу розчинення, композиції Br_2 – HBr можуть бути поліруючими або селективними. Застосування хіміко-динамічного полірування для підкладок GaAs (111)В спричинює формування ямок травлення, а при хіміко-механічному поліруванні формується гладка поверхня.

В роботі [112] досліджено ряд травильних розчинів на основі HBr . Автори зазначають, що взаємодія напівпровідників з водним розчином HBr практично не відбувається. Незначне розчинення пов'язане з наявністю дуже малої кількості Br_2 , яка утворюється внаслідок природнього окиснення іонів Br^- . Автори визначають вільний бром як ефективніший окиснюючий агент, в порівнянні з H_2O_2 . Травильні розчини на його основі дають більш відтворювані результати.

Незважаючи на селективну дію композицій на основі Br_2 – HBr – H_2O , такі суміші спричинюють перетравлення поверхні. Це призводить до поганого контролю процесу розчинення та відтворюваності результатів експерименту.

На основі аналізу властивостей бромвмісних розчинів можна стверджувати про неефективність та небезпеку застосування травильних композицій на основі Br_2 .

1.5. Характер процесу розчинення кристалів в сумішах на основі HNO_3

Травильні композиції на основі HNO_3 проявляють поліруючі або селективні властивості. Нітратна кислота є водночас окисником і травильним реагентом. Вона окислює поверхню напівпровідника та протравлює III–V оксиди (Ga_2O_3 та In_2O_3), залишаючи оксиди V групи (Sb_2O_3 та As_2O_3) [113].

При дослідженні процесу розчинення матеріалу, важливо враховувати полярний характер напівпровідників типу $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. Швидкість травлення площини A відрізнятиметься від швидкості розчинення площини B.

Взаємодія нітратної кислоти з (111) GaAs супроводжується покриттям однієї сторони темними плямами, а інша матиме блискучий вигляд та ямки травлення [36]. Оскільки GaAs має структуру цинкової обманки, одна сторона складатиметься з атомів Ga, а інша – з атомів арсену. Темне забарвлення спричинене утворенням As_2O_3 , який формується переважно на As-стороні підкладки. Автор зазначає, що у випадку дифузійного обмеження швидкості травлення всі сторони будуть розчинятись з однаковою швидкістю.

Характер хімічних зв'язків на поверхні кристалу також впливає на особливості процесу травлення. Атоми приповерхневого шару мають слабші зв'язки, в порівнянні з атомами всередині кристалу. Наявні “вільні зв'язки беруть участь в хімічній взаємодії. Залежно від орієнтації кількість таких зв'язків може відрізнятися. Даний фактор істотно впливає на швидкість розчинення підкладок. Площини поверхні (111) з'єднуються групами з трьох зв'язків та групами з одиничного зв'язку [114]. При пошаровому розрізанні злитку, одна частина зразка може мати одиничні зв'язки (лише атоми A), а інша – потрійні (атоми B). Поверхня атомів A^{III} містить три зв'язуючих електрони, а поверхня B^{V} – п'ять. Три зв'язки використовуються для утримання в кристалі. Таким чином, атоми A^{III} не мають вільних електронів на поверхні, а в атомів B^{V} наявні ще 2 незадіяні електрони. Ця пара завжди

направлена ззовні, тому легко бере участь в реакціях. Відповідно поверхня $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ характеризується більшою активністю, в порівнянні з поверхнею (111).

Інший тип орієнтації поверхні має іншу структуру. Так, поверхня (100) цинкової обманки може містити атоми *A* та *B*, кожен з яких з'єднується подвійними зв'язками з решіткою. Оскільки жоден вид атомів не має переваги, реальна поверхня (100) складається з суміші атомів *A* та *B*. З цього випливає, що поверхня (100) розчиняється швидше, ніж (111), але повільніше за $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, якщо стадія хімічної реакції є лімітуючою. Це й пояснює відмінність швидкостей травлення різних сторін кристалу.

Швидкість розчинення напівпровідників типу $A^{III}B^V$ значною мірою залежить від ступеня іонності ковалентного зв'язку. Згідно [115], вищий ковалентний потенціал сприяє більшій швидкості реакції.

Взаємодія GaSb з розчинами $HNO_3-C_4H_6O_6$ супроводжується швидшим розчиненням площини Sb, ніж площини галію.

На відміну від антимонідів, які мають тенденцію утворювати нерозчинні оксиди або гідроксиди, при взаємодії з сильними окисниками арсеніди формують розчинний $HAsO_4$.

При наявності сильного окисника взаємодія InAs з травильною композицією супроводжується утворенням розчинних аніонів. У випадку взаємодії GaSb утворюються лише катіони. При введенні до травильної суміші органічного компоненту, утворюються розчинні продукти: $SbCl_3$ або $SbCl_5$ разом з $GaCl_3$.

Ковалентний потенціал атомів в сполучі GaSb значно менший, ніж у InAs (1,295 та 2,154, відповідно). Таким чином, іонність зв'язків в InAs вища, ніж у GaSb, що призводить до більш високої реакційної здатності індій арсеніду, в порівнянні з галій антимонідом. Подібна характеристика в деяких випадках пояснює причину більшої швидкості розчинення кристалів InAs.

В роботі [116] зазначено різницю швидкостей розчинення сторін *A* та *B* (InSb): 25 та 0,36 мкм/с, відповідно. Також спостерігали відмінність якості

протравленої поверхні, отриманої після обробки розчинами $5\text{HNO}_3-3\text{HF}-3\text{CH}_3\text{COOH}$. Сторона А мала окисний шар і неоднорідну поверхню з ямками травлення, тоді як сторона В була гладкою та бездефектною.

В роботі [117] змінювали співвідношення компонентів для досягнення відповідної мети. Так, розчин $2\text{HNO}_3-\text{HF}-2\text{CH}_3\text{COOH}$ використовували для детектування ямок травлення на поверхні GaSb. Процес розчинення проводили протягом 10 хв за кімнатної температури. Хімічне полірування сумішами $9\text{HNO}_3-\text{HF}-20\text{CH}_3\text{COOH}$ здійснювали протягом 1 хв. З метою уникнення хвилястості поверхні обробку рекомендують проводити в стаціонарному середовищі (без перемішування).

Відмінності швидкостей розчинення різних типів травильних композицій на основі HNO_3 представлені в табл. 1.4.

Таблиця 1.4 – Зміна швидкостей розчинення напівпровідників в різних травниках			
Склад розчину	Тип підкладки	Швидкість травлення	Література
$\text{HNO}_3-\text{HBr}-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	InAs	$320 \text{ мкм} \cdot \text{хв}^{-1}$	[118]
$\text{HNO}_3-\text{HBr}-\text{HCl}-\text{CH}_3\text{COOH}$	GaSb	$50 \text{ нм} \cdot \text{хв}^{-1}$	[119]
$\text{HNO}_3-\text{HF}-\text{CH}_3\text{COOH}$	InSb	$20 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$	[120]
$\text{HNO}_3-\text{HF}-\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}$	GaAs	$25 \text{ мкм} \cdot \text{хв}^{-1}$	[121]

Згідно [122] зміна співвідношення компонентів розчину HNO_3-HF спричинює різні властивості травника. Так, при вмісті відповідних реагентів 5,5:13 моль/л композиція проявляє поліруючі властивості. В порівнянні з (111) та (100) площинами, для (110) InSb суміш характеризується селективністю взаємодії. Травник з вмістом 4,6:11 моль/л рекомендують для розчинення площин (110) та (100) InSb.

Лактатна кислота як розчинник у травниках на основі HNO_3 широко застосовується для попередньої підготовки кристалів чи дослідження властивостей поверхні підкладок [123-126]. Перед нарощенням плівки з рутенію підкладки $p\text{-InSb}$ (111) розчиняли в композиціях складу $\text{HNO}_3\text{-HF-C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ [127]. Однак в роботі [128] зазначено, що процес травлення подібними розчинами супроводжується утворенням окисної плівки на поверхні InSb (100). Крім того, суміші складу $\text{HNO}_3\text{-HCl-C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ спричинюють аналогічний ефект. Відносно висока в'язкість $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ може уповільнювати швидкість відведення продуктів окиснення від поверхні. При дифузійно-контрольованому процесі розчинення подібний вплив на формування плівки знаходить логічне підтвердження.

В роботах [129-131] травильні композиції складу $\text{HNO}_3\text{-HBr-H}_2\text{O}$ застосовували з метою підготовки кристалів для проведення наступних досліджень готових напівпровідникових приладів.

Згідно [132], поетапне розчинення в травильних композиціях на основі $5\text{HNO}_3\text{-2HCl-1H}_2\text{O}$ та $1\text{HNO}_3\text{-1HCl}$ сприяло формуванню сітчастої структури паралельних канавок, орієнтованих вздовж [011].

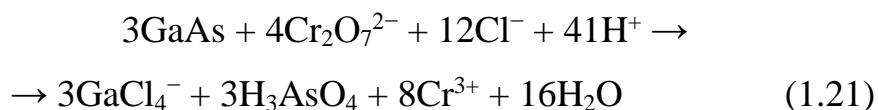
1.6. Основні аспекти полірування хромвмісними розчинами

Дослідженню процесів розчинення напівпровідників типу $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ в хромвмісних сумішах [133-135] присвячена незначна кількість робіт. Найбільш широко досліджені властивості композицій з таким окисником, як $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Розчини на основі $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ характеризуються в [136] як травники з низькою швидкістю розчинення ($0,5\text{-}6 \text{ мкм}\cdot\text{хв}^{-1}$). Максимальні швидкості травлення мали суміші, збагачені $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ та HBr . Збільшення вмісту органічної кислоти спричинює зменшення швидкості реакції. При дослідженні стану поверхні на ній було виявлено елементарний In , In_2O_3 та As_2O_3 .

За допомогою процесу травлення сумішами $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--H}_2\text{O--CH}_3\text{COOH}$ формували мезаструктури на поверхні напівпровідників типу $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ [137-139]. Rastelli A. характеризує такі суміші як селективні та дуже ізотропні з низькими швидкостями розчинення ($1\text{--}2 \text{ мкм}\cdot\text{хв}^{-1}$).

Бромвиділяючі травильні суміші за характером процесу розчинення напівпровідників типу $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ можуть мати кінетичний, дифузійний або змішаний механізми.

Особливості хімічного полірування GaAs композиціями $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--NH}_4\text{Cl--H}_2\text{O}$ представлено в [140]. Можлива взаємодія реагентів представлена наступною реакцією:



Швидкість травлення зростає зі збільшенням концентрації іонів Cl^- та залишається незмінною в широкому діапазоні концентрацій окисника. Підвищення температури спричинює збільшення швидкості розчинення кристалів як в стаціонарних, так і гідродинамічних умовах. Взаємодія реагентів характеризувалась дифузійною кінетикою. Енергія активації становить 60 кДж/моль .

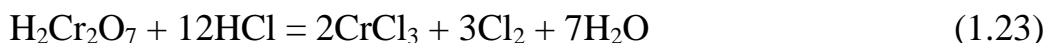
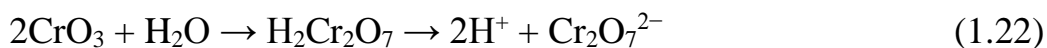
В роботі [141] порівняно особливості полірування в композиції складу $3\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--}1\text{H}_2\text{SO}_4\text{--}2\text{HCl}$ в стаціонарних та динамічних умовах. Швидкість розчинення кристалів GaAs (100) становила $1,2$ та $2,8 \text{ мкм}\cdot\text{хв}^{-1}$, відповідно. Зі зростанням швидкості процесу травлення також збільшувався показник R_a від $3,1$ до $4,1 \text{ нм}$.

Під час хімічної взаємодії розчинів $\text{CrO}_3\text{--HF--H}_2\text{O}$ з поверхнею підкладок GaAs, основну роль дефектно-селективної дії виконує адсорбований (пасиваційний) шар. Товщина пасиваційного шару є основним фактором, який визначає морфологію протравленої поверхні.

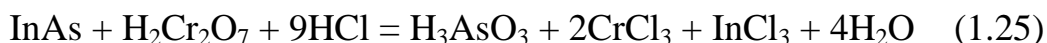
Композиції $\text{CrO}_3\text{--HCl--HF--H}_2\text{O}$ характеризуються середніми значеннями швидкості зняття приповерхневих шарів InAs ($6,9 \text{ мкм}\cdot\text{хв}^{-1}$) [142, 143]. Кінетика процесу розчинення кристалів визначається стадією дифузії.

В досліджуваних системах HCl виконує дві функції. При взаємодії з реагентами травника утворюється окисник (вільний Cl_2) та підтримується відповідне значення рН суміші для швидкого окиснення твердої фази. Під час реакції окиснення формуються погано розчинні продукти окиснення. Тому додаткове застосування HF як комплексоутворювача сприяє розчиненню продуктів реакції.

При взаємодії компонентів розчину можливі наступні реакції:



Таким чином в розчині присутні два сильних окисника $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ та Cl_2 .



В наведених вище реакціях As^{3-} підвищує ступінь окиснення до As^{3+} . Однак подібна взаємодія може супроводжуватись утворенням AsO_4^{3-} .

Якість обробленої поверхні свідчить про перспективність застосування композицій складу $\text{CrO}_3\text{--HCl--HF--H}_2\text{O}$ для отримання гладких стінок та полірованої поверхні круглих порожнин розміром 300 мкм в діаметрі. Варто враховувати, що при виготовленні мезаструктур з діаметром менше 200 мкм відбувається анізотропний тип травлення. За таких умов швидкість розчинення залежить від кристалографічної орієнтації, а мезаструктури набувають еліпсоїдної форми.

Особливості розчинення напівпровідників в сумішах $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--H}_3\text{PO}_4$ досліджено при змінних концентраціях компонентів розчину, його температури та швидкості перемішування. Найкращі результати параметрів мезаструктур отримано при співвідношенні компонентів (1:4:0,5) за кімнатної температури та стаціонарних умов. Встановлено, що перемішування травника погіршує якість отриманої

поверхні. Автори пов'язують цей ефект зі зміною в'язкості шару травника, що контактує з напівпровідником.

Взаємодія компонентів травильного розчину з кристалами подібна до реакцій з розчинами на основі HCl. В даному випадку другим окисником виступає вільний Br₂, який утворюється при взаємодії H₂Cr₂O₇ та HBr. Схема можливих реакцій представлена наступним чином:



При поліруванні розчинами H₂Cr₂O₇–HBr–H₃PO₄ отримано мезаструктури, які сприяли покращенню ефективності роботи WGM-лазерів, виготовлених на їх основі.

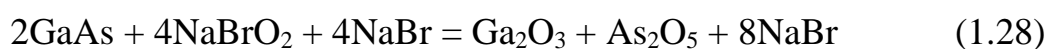
1.7. Хіміко-механічне полірування напівпровідників типу A^{III}B^V

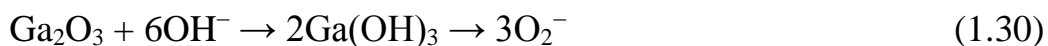
До цього часу метод хіміко-механічного полірування не втратив своєї актуальності. Абразивне ХМП застосовують не тільки для полірування підкладок, але й з метою досягнення необхідної планарності. Тиск, швидкість обертання підкладки, концентрація суспензії, розмір абразивних частинок і об'єм подачі суспензії впливають на якість та швидкість процесу ХМП [144].

Особливості процесу хіміко-механічного полірування напівпровідників типу A^{III}B^V описані в [145-149].

В роботі [150] порівняно типи ХМП із застосуванням травильного розчину та абразивних частинок, а також безабразивного полірування. Обробка поверхні GaAs суспензіями NaBrO₂–NaOH з абразивом SiO₂ характеризувалась наступними показниками. Зі збільшенням розміру зерна абразиву та рН розчину швидкість полірування зростала, при цьому збільшувалась шорсткість поверхні.

Взаємодія підкладок з хімічними реагентами супроводжувалась реакціями:





Галій гідроксид легко розчиняється в пероксиді натрію. Крім того, абразивні частинки ефективно підсилюють процес полірування.

Хіміко-механічне полірування арсеніду галію проводили за наступних умов [151]:

- швидкість обертання підставки – 80-72 об·хв⁻¹;
- швидкість надходження суспензії – 200 мл·хв⁻¹;
- робочий тиск – 24 кПа.

Залежно від рН розчину, автори припускають можливим утворення таких сполук галію: Ga^{3+} та $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$, $\text{Ga}(\text{OH})^{2+}$ (водн.), GaO^+ , GaO_2^- (водн.), HGaO_3^{2-} (водн.), H_2GaO_3^- (водн.) та GaO_3^{3-} (водн.). Серед сполук арсену: HAsO_2 , $\text{As}(\text{OH})_3$, H_2AsO_4^- (водн.), HAsO_4^{2-} (водн.), AsO_4^{3-} (водн.) та H_2AsO_3 .

В роботі зазначено, що при безабразивному ХМП розчинами з рН = 10-12 швидкість зняття порушеного шару вища, ніж при низьких значення рН. Таким чином, автори відмічають незначний вплив наявності абразивних частинок на швидкість полірування.

Безабразивне ХМП GaSb композиціями на основі $\text{Br}_2\text{-C}_2\text{H}_6(\text{OH})_2$ описано в [152]. За умов високої концентрації Br_2 (1:30) швидкість полірування становила 9 мкм·хв⁻¹, а поверхня була мутною. При співвідношенні компонентів (1:100) швидкість зняття приповерхневих шарів становила 2 мкм·хв⁻¹, при цьому формувалась дзеркальна поверхня. Збільшення вмісту етиленгліколю в травнику супроводжувалось збільшенням шорсткості обробленої поверхні в межах 3-8,8 нм.

Висновки до літературного огляду

На основі аналізу літературних даних можна зробити наступні висновки.

Активними компонентами травильних сумішей можуть бути як самі реагенти, так і продукти їх взаємодії. Такі реагенти як HF, H_2SO_4 , H_3PO_4 ,

NH_4OH виконують роль розчинника продуктів реакції окиснення, а HCl та HBr виступають як прекурсори активних компонентів травильних композицій.

Реакція як основних, так і кислотних розчинів з напівпровідниками типу $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ має окисно-відновний характер. Однакові умови процесу розчинення (стаціонарне чи динамічне середовище, рН травника, температура, час взаємодії, обладнання) по-різному впливають на характер взаємодії.

В процесі взаємодії активних компонентів травника в розчин швидше переходять атоми A^{III} , оскільки їх швидкість травлення більша, в порівнянні з атомами B^{V} . Застосування розчинів з великими швидкостями травлення погіршує можливість контрольованого зняття матеріалу та, в деяких випадках, спричинює накопичення продуктів взаємодії, що впливає на якість протравленої поверхні. Крім того, часто виникає проблема відтворюваності результатів.

Застосування концентрованих вихідних компонентів травильних сумішей впливає на зміну швидкості травлення лише до певної межі. При цьому погіршуються показники стану поверхні.

Найчастіше процес розчинення напівпровідників обмежується стадією дифузії або/чи хімічною реакцією.

Незважаючи на наявність широкого спектру травильних розчинів для обробки поверхні кристалів InAs , InSb , GaAs , GaSb , більшість досліджень стосуються тільки окремих напівпровідників. Крім того, незначна увага приділяється механізму хімічної взаємодії, що ускладнює можливість оптимізації процесу травлення.

На основі аналізу літературних даних та актуальності досліджень хімічного розчинення напівпровідників типу $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ перед нами було поставлено завдання детального вивчення взаємодії кристалів InAs , InSb , GaAs та GaSb з водними розчинами $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – HBr –розчинник та умов, що впливають на характер хіміко-динамічного та хіміко-механічного полірування підкладок.

2. Методи експериментальних досліджень

2.1. Попередня підготовка поверхні напівпровідників

Експериментальні дослідження проводили на пластинах InAs (001), GaAs (111), InSb (112) та GaSb (112) розміром 5×5×2 мм. Зразки вирізали з монокристалічних зливків за допомогою струнної різки з алмазним напиленням. В процесі різки струну змочували дистильованою водою. В експериментах застосовували односторонню обробку кристалів. Готові пластини наклеювали неробочою стороною на кварцові підкладки за допомогою хімічно- та відносно термічно-стійкого піцеїну.

Процес формування пластин невід'ємно супроводжується порушення структури приповерхневих шарів кристалу. Механічна дія абразивних частинок ріжучого інструменту на поверхню кристалів спричинює формування щільного шару приповерхневих порушень. Структурні порушення поверхні після різки локалізуються вздовж ріжучого краю інструмента.

З метою мінімізації товщини структурно-дефектної поверхні зрізу, проводили механічне шліфування та хіміко-механічне полірування (ХМП).

Механічне шліфування здійснювали водними суспензіями абразивних порошоків марок (АСМ 10/7→АСМ 5/3→АСМ 1/0). На шорсткість поверхні впливає розмір абразивних частинок, тому порошки застосовували в порядку зменшення діаметра зерна абразиву від 10 до 1 мкм. Кожен етап шліфування поверхні кристалів проводили на скляному полірувальнику, протягом 1 хв. Відповідно до порядку застосування абразиву, швидкість зняття приповерхневих шарів змінювалась в наступній послідовності: 31 мкм/хв → 20 мкм/хв → 11 мкм/хв.

Ефект механічного шліфування детермінується наступними факторами [153]:

- 1) механічні властивості твердих тіл (мікротвердість, міцність, крихкість, пластичність, пружність);
- 2) властивості абразивних частинок (твердість, розмір та форма, концентрація в суспензії);
- 3) технологічні режими (тиск, швидкість обертання зразка, швидкість подачі суспензії, тип полірувальника, тривалість полірування).

Недоліком механічного шліфування є неможливість отримання структурно досконалих тонких поверхневих шарів.

На відміну від процесу різки, при механічному шліфуванні можливе утворення приповерхневих порушень, рівномірно розподілених по всій площі зразка. При зменшенні твердості кристалів глибина порушеного шару змінюється в наступній послідовності:

$$H_{\text{GaAs}} > H_{\text{GaSb}} > H_{\text{InAs}} > H_{\text{InSb}} \quad (2.1)$$

Згідно [154] механічне шліфування зменшує товщину порушеного шару від $\sim 100\text{-}150$ мкм до $10\text{-}22$ мкм для досліджуваних кристалів.

Крім того, в результаті різки і механічного шліфування на поверхні зразків можуть знаходитись органічні та неорганічні забруднення. Адсорбція фізичних забруднень до поверхні напівпровідників відбувається за рахунок міжмолекулярної взаємодії (сили Ван-дер-Ваальса) та електростатичної поляризації (кулонівські сили). Основними джерелами таких забруднень є ПАВ, клеючі речовини (піцеїн), а також тара та прилади.

Неорганічні забруднення видаляли шляхом промивання кристалів у розчині ПАВ та декілька разів у дистильованій воді. Для видалення нерозчинних у воді органічних забруднень проводили фізичне знежирення підкладок в полярному розчиннику (ацетон).

Наступним етапом підготовки поверхні було хіміко-механічне полірування (ХМП). Ця процедура зменшує деформацію кристалів до мінімальних значень. ХМП проводили на скляному полірувальнику, обтягнутому батистовою тканиною, використовуючи як поліруючий розчин

розроблений в нашій лабораторії універсальний бромвиділяючий травник [155].

2.2. Оптимізація досліджень властивостей травильних сумішей

Математичне планування експерименту передбачає процедуру вибору умов та експериментальних досліджень, необхідних для встановлення бажаних закономірностей з відповідною точністю [156]. Застосування даного методу мінімізує кількість експериментів, необхідних для вивчення властивостей багатокomпонентних систем.

Властивості травильних композицій досліджували з використанням методу симплексних ґраток Шеффе. Даний метод є одним з варіантів математичного планування експерименту на симплексі. Симплекс – це геометрична фігура, утворена безліччю q точок в $(q-1)$ -мірному просторі з мінімальною кількістю вершин. У вершинах симплексу розташовуються чисті компоненти. Ребра відображають подвійні склади, а грані – потрійні.

Варто відзначити, що травильні композиції на основі $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – HBr – розчинник розглядались нами як потрійні системи. Хоча вихідні реагенти були водними розчинами, то фактично такі травильні композиції містять 4 складові. Однак, оскільки вода являється сталим компонентом, тому досліджувані системи представлені як трьохкомпонентні. Метою досліджень травильних розчинів була побудова залежностей “склад травника – швидкість травлення” та знаходження оптимального складу травильної суміші з необхідними властивостями.

Зв’язок між вхідними та вихідними параметрами системи описують за допомогою поліному. Для оцінки коефіцієнта поліному, що апроксимує залежність швидкості травлення від складу розчину (в нашому випадку), потрібно оперувати статистичними даними, які характеризують стан системи в процесі функціонування. Цю інформацію можна отримати шляхом проведення експериментальних досліджень в певних точках $x_n = (x_{1n}, x_{2n},$

$x_{3n} \dots x_{kn}$) простору, що визначаються відповідними параметрами. Зміна властивостей системи виражається поліномом певного ступеня від значень незалежних змінних x_1, x_2, \dots, x_n , де x_n – кількість n -ого компоненту в розчині.

Застосування рівняння 4-го ступеня для трьохкомпонентних систем базується на проведенні досліджень лише в точках симплекс-граткового плану. Обраний тип моделі для опису властивостей системи оптимально характеризує взаємодію кристалів з травильним розчином та дозволяє передбачити значення досліджуваної властивості в будь-якій точці симплексу з визначеною точністю. Геометричною інтерпретацією досліджуваних точок для трьохкомпонентної системи є трикутник (рис. 2.1).

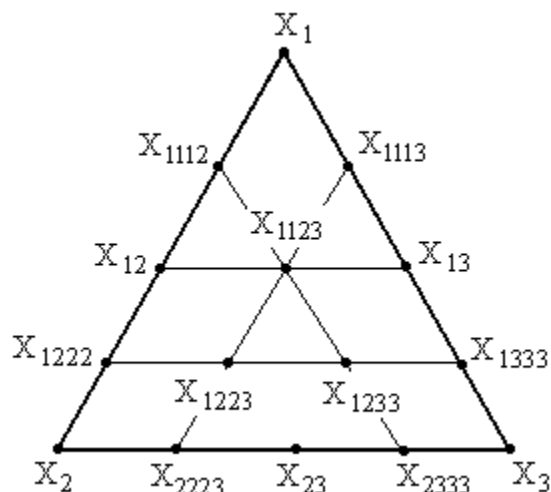


Рисунок 2.1 – Симплекс-симетричний план для побудови четвертого ступеня наближення.

Застосування методу симплексних ґраток Шеффе вказує на тенденцію зміни швидкості травлення при зміні складу травильної композиції. Така залежність описується рівнянням $y = f(x_1, x_2, x_3)$.

Рівняння регресії четвертого ступеня, що характеризує цю залежність для потрійної системи має вигляд [157]:

$$y = k_1x_1 + k_2x_2 + k_3x_3 + k_4x_1x_2 + k_5x_1x_3 + k_6x_2x_3 + k_7x_1x_2(x_1 - x_2) + k_8x_1x_3(x_1 - x_3) - k_9x_2x_3(x_2 - x_3) + k_{10}(x_1 - x_2)^2x_1x_2 + k_{11}(x_1 - x_3)^2x_1x_3 + k_{12}(x_2 - x_3)^2x_2x_3 + k_{13}x_1^2x_2x_3 + k_{14}x_1x_2^2x_3 + k_{15}x_1x_2x_3^2 \quad (2.2)$$

де y – шукана властивість системи (в нашому випадку – швидкість травлення). Число коефіцієнтів зведеного полінома відповідає 15 точкам симплексу.

Залежності “швидкість травлення – склад розчину” будували на основі експериментальних даних, встановлених для всіх точок симплексу (рис. 2.2).

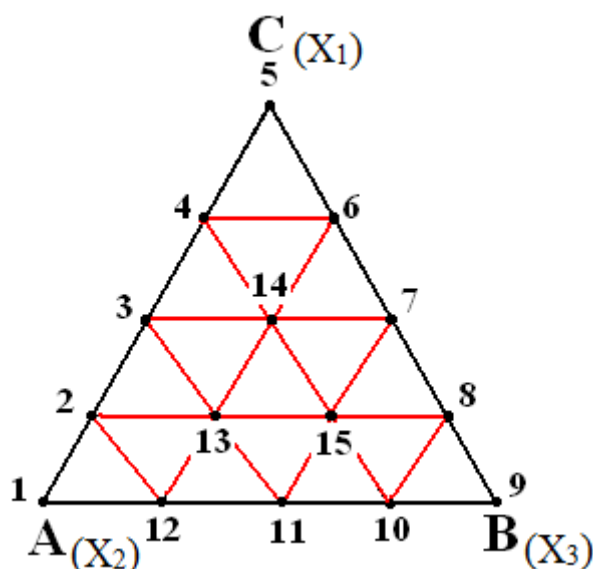


Рисунок 2.2 – Нумерація складів травильних розчинів та розташування реагентів в точках симплекс-ґраткового плану.

Координатам вершин **A**, **B**, **C** у кодованому масштабі відповідають незалежні змінні X_1 , X_2 та X_3 , які являються комбінацією базових змінних $x_1((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$, $x_2(\text{HBr})$ та x_3 (3-й компонент). Зазначимо, що всі компоненти травильних композицій були водними розчинами.

Передумовою застосування методу симплексних ґраток є нормування суми концентрацій всіх компонентів травильної суміші (сума дорівнює 1). Тому вміст кожного компоненту вздовж граней трикутника змінюється від 1

до 0. Так, в точці **A** вміст **HBr** становить 1, а при наближенні до сторони **CB** (вздовж **AC** та **AB**) її концентрація зменшується до нуля. Таким чином, кожній точці симплексу відповідає певний склад травильного розчину. Варто зауважити, що в досліджуваних системах кожна з вершин містить по три компоненти ($x_1+x_2+x_3$). Для полегшення опису складів травильних сумішей вміст компонентів виражали в об'ємних відсотках.

Концентраційний діапазон досліджуваних розчинів визначали наступним чином. Спочатку були встановлені межі сторони **AC**: область поліруючих розчинів в системі $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr}$. Склад потрібних травильних сумішей визначали з врахуванням можливості зафіксувати швидкість травлення, уникнути пасивуючих областей та максимального насичення композицій третім компонентом. На основі експериментальних досліджень визначено концентраційний інтервал складу травників із наступним об'ємним вмістом компонентів (в об.%): (2-22) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, (10-98) **HBr** та (0-80) 3-го компоненту (рис. 3.2 а).

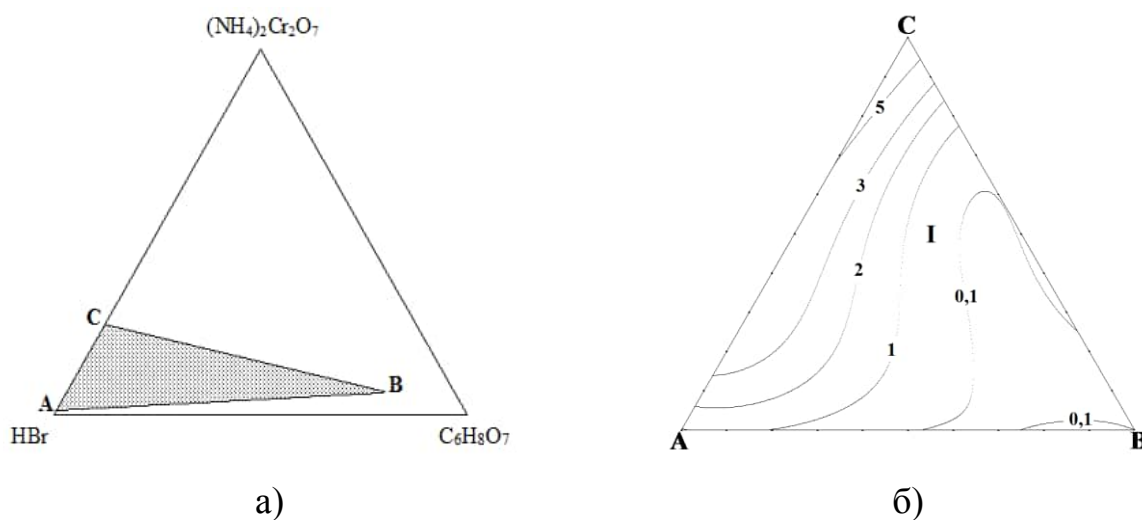


Рисунок 2.3 – Межі досліджуваних складів травників – (а) та концентраційна залежність швидкості розчинення (мкм/хв) – (б) **InAs** в сумішах $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ при об'ємному співвідношенні компонентів у вершинах: **A** – (2:98:0), **B** – (10:10:80), **C** – (22:78:0), **I** – поліруюча область.

Розчини витримували при кімнатній температурі протягом 120 хв для закінчення хімічної реакції та кращої гомогенізації суміші.

На основі результатів експериментальних досліджень були побудовані поверхні однакових швидкостей розчинення InAs, InSb, GaAs, GaSb. На рис. 2.3 б представлено приклад реалізації розрахункових та експериментальних даних. Ізолінії на трикутнику вказують зміну швидкості травлення, залежно від кількісного складу травильної композиції.

Для перевірки адекватності обраної моделі досліджували різницю між експериментальними значеннями швидкості розчинення зразків та передбаченими рівнянням регресії в контрольних точках факторного простору. Експерименти проводили в 4-х точках травильних сумішей, які не являлися точками симплексу. Адекватність побудованої моделі у неапробованих точках визначено на основі t -критерію (критерію Стьюдента) за рівнянням:

$$t_{\alpha/l,f} = \Delta y \sqrt{n} / \sigma_y \sqrt{1 + \xi} \quad (2.3)$$

де $\Delta y = |y_{\text{експ.}} - y_{\text{табл.}}|$; n – число дослідів при визначенні дисперсії; σ_y – середньоквадратична похибка дослідів; ξ – величина, визначена з контурної карти довірчих інтервалів; l – число контрольних точок; f – число ступенів свободи при визначенні дисперсії дослідів; α – довірчий рівень.

Таблиця 2.1 – Перевірка адекватності моделі четвертого ступеня при розчиненні InAs в розчині складу $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{EG}$								
№ з/п	Склад розчину, об.%			y розрах.	y експ.	Δy	ξ	$t_{\text{експ.}}$
	x_1	x_2	x_3					
1	0,75	0,125	0,125	2,33	1,97	0,36	1,4	1,48
2	0,125	0,125	0,75	6,02	5,33	0,69	1,4	0,34
3	0,5	0,375	0,125	1,31	1,5	0,19	0,7	2,71

Адекватність моделі визначали на основі порівняння табличної та розрахованої величин t -критерію. У випадку $t_{експ} < t_{табл}$, вибрана модель є адекватною [158].

Згідно з отриманими експериментальними даними, $t_{експ} < t_{табл}$ ($t_{табл} = 3,18$), тому з вірогідністю 95 % можна стверджувати, що обрана модель є адекватною (табл. 2.1).

Зведене рівняння поліному 4-го ступеня із розрахованим регресійним коефіцієнтом для InAs в системі $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ має вигляд:

$$\begin{aligned} v = & 7,5x_1 + 0,9x_2 + 0,05x_3 + 1,2x_1x_2 - 14,7x_1x_3 - 1,5x_2x_3 - 9,6x_1x_2(x_1 - x_2) - \\ & - 16,4x_1x_3(x_1 - x_3) + 1,7x_2x_3(x_2 - x_3) + 2,7(x_1 - x_2)^2x_1x_2 - 13,7(x_1 - x_3)^2x_1x_3 + \\ & + 4,9(x_2 - x_3)^2x_2x_3 - 24,4x_1^2x_2x_3 + 28,4x_1x_2^2x_3 - 31,7x_1x_2x_3^2 \end{aligned}$$

Побудовані діаграми “склад травника – швидкість травлення” та розраховані з них регресійні коефіцієнти, а також розв’язок емпіричного рівняння виконано на персональному комп’ютері за допомогою програм, розроблених у ІФН ім. В.Є. Лашкарьова.

2.3. Механізм та кінетика розчинення напівпровідників

Після попередньої підготовки поверхня кристалу може містити хімічні забруднення (іонні, атомні), які зв’язані з ним силами хімічної адсорбції. Між поверхнею та адсорбованими речовинами утворюються ковалентні або іонні зв’язки. Тому для остаточного очищення поверхні зразків та досягнення певних параметрів поверхні застосовують хімічне травлення.

Взаємодія поверхні напівпровідників з компонентами травника супроводжується гетерогенними хімічними реакціями [159]. Такий тип реакцій має ряд принципових особливостей, що відрізняють їх від гомогенних. Зокрема, наявність границі фаз (тверде тіло – рідина), що істотно впливає на механізм процесу розчинення.

Основними етапами рідкофазного травлення напівпровідників є реакція окиснення поверхні та стадія переведення утворених продуктів в розчинні форми з наступним їх видаленням.

При взаємодії травильної композиції з кристалом сумарна швидкість реакції залежить від концентрації реагентів розчину та стану реакційної поверхні. Реальна поверхня твердого тіла містить ділянки з різними значеннями теплоти адсорбції та енергії активації. Для проходження подібної взаємодії необхідне постійне надходження свіжих порцій активного реагенту до поверхні розділу фаз та відведення від неї продуктів реакції.

Зазначимо, що процес розчинення кристалів InAs, InSb, GaAs, GaSb ми розглядали відповідно до кінетично-дифузійної теорії [36, 92].

Процес конвективної дифузії (вирівнювання градієнту концентрації при перемішуванні) є необоротним та приводить систему до стану рівноваги. Внаслідок дифузії відбувається перенесення розчиненої речовини від міжфазної границі в об'єм розчину. Якщо ця стадія є найповільнішою, то процес розчинення протікає в дифузійній області.

Швидкість розчинення може детермінувати стадія хімічної реакції на межі розподілу двох фаз. У такому випадку процес протікає в кінетичній області. Також існує змішана кінетична область, де взаємодія реагентів лімітується швидкістю переносу розчиненої речовини в область меншої концентрації та швидкістю самої гетерогенної реакції.

Ми намагались розробити травильні композиції, процес взаємодії яких з кристалами лімітується стадією дифузії. У більшості випадків такі травильні композиції характеризуються поліруючими властивостями. Обробка такими розчинами сприяє рівномірному утворенню центрів розчинення. Подібні травильні суміші характеризуються нечутливістю до неоднорідностей поверхні, вирівнюють мікрорельєф та згладжують шорсткість підкладки.

Швидкість процесу розчинення в таких розчинах залежить від швидкості перемішування розчину, його в'язкості, та незначною мірою від температури [160].

За кінетикою гетерогенного процесу можна слідкувати на основі зміни певних фізичних параметрів процесу розчинення. В нашому випадку визначались залежності швидкості травлення підкладок від швидкості перемішування розчину та температури.

Зміна швидкості перемішування суміші дозволяє контролювати швидкість проходження хімічної реакції.

Якщо найповільнішою стадією є хімічна реакція, перемішування не впливає на швидкість розчинення кристалу. В цьому випадку швидкість взаємодії пов'язана з особливостями реакції на поверхні, а не з проблемою постачання реагентів до підкладки. Коли лімітуючою стадією є процес дифузії, перемішування травника впливатиме на швидкість розчинення напівпровідників. В даному випадку гідродинамічні умови сприятимуть видаленню продуктів взаємодії і, як наслідок, збільшенню швидкості травлення.

На рис. 2.4 представлено графічну інтерпретацію впливу швидкості перемішування травника на швидкість процесу розчинення напівпровідників. Отримана залежність дозволяє визначити вплив гідродинамічних умов на процес травлення, а також найповільнішу стадію взаємодії.

Залежність швидкості травлення від швидкості перемішування травника в координатах $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$ будували на основі рівняння:

$$v^{-1} = 1/kC_0 + (a/DC_0)\gamma^{-1/2} \quad (2.4)$$

де k – константа швидкості хімічної реакції; C_0 – концентрація активного компонента в об'ємі травника; D – коефіцієнт дифузії активного компонента в розчині; a – стала.

Якщо перший член рівняння $(1/kC_0)$ дорівнює нулю, тоді лінія залежності прямує в початок координат. Така тенденція свідчить про дифузійне обмеження процесу розчинення. Збільшення впливу хімічної реакції щодо швидкості взаємодії реагентів спричинює зменшення кута

нахилу прямої. Процес травлення обмежується хімічною реакцією, коли $(a/DC_0)\gamma^{-1/2} = 0$. В такому випадку пряма стає паралельною осі абсцис. Лінія залежності відтинає відрізок на осі ординат (обидва члени рівняння не дорівнюють нулю), коли процес розчинення напівпровідників має змішаний механізм.

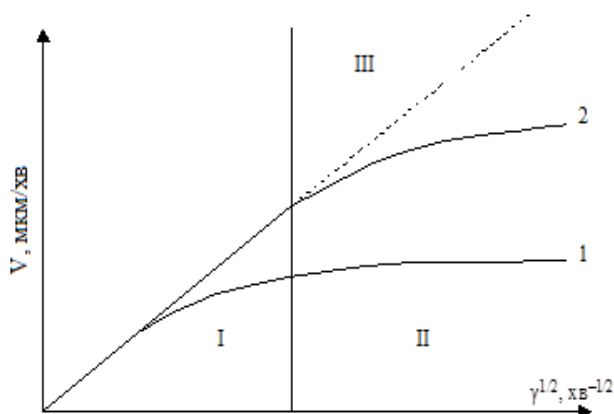


Рисунок 2.4 – Залежність швидкості розчинення (v) підкладок від швидкості перемішування ($\gamma^{1/2}$) розчину та механізми процесу травлення: **I** – змішаний, **II** – кінетичний, **III** – дифузійний.

Дифузійно-контрольований процес травлення характеризується незначним температурним коефіцієнтом та відповідним значенням енергії активації процесу. При підвищенні температури на 10°C швидкість розчинення зростає не більше, ніж в 1,4-1,6 рази. Незначний вплив підвищення температури на зміну швидкості травлення пояснюється наступним чином. Процес дифузії відноситься до активаційних процесів, однак, його енергетичний бар'єр значно менший, ніж у випадку хімічної реакції [161].

Розглянемо особливості процесу гетерогенної хімічної реакції при зміні температури (рис. 2.5). Зі зміною температури можлива зміна обмежуючої стадії розчинення підкладок та механізму гетерогенного процесу. Це пов'язано із залежністю константи швидкості хімічної реакції k (2.4) та

коефіцієнта масопереносу β (2.5) від температури (згідно рівняння Арреніуса):

$$k = A_x e^{-E_x/RT} \quad (2.5)$$

$$\beta = A_D e^{-vE_D/RT} \quad (2.6)$$

E_x – енергія активації гетерогенної реакції, v – показник ступеня, з яким коефіцієнт дифузії входить в рівняння для швидкості процесу дифузії, E_D – енергія активації дифузії.

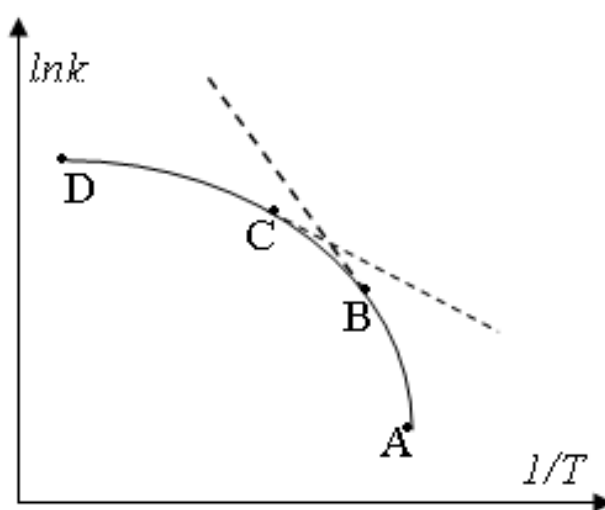


Рисунок 2.5 – Залежність константи швидкості гетерогенної реакції від температури: **AB** – кінетичний механізм, **CD** – дифузійний та **BC** – змішаний механізми.

При низьких значеннях температури найповільнішою стадією процесу розчинення є хімічна реакція. Збільшення температури спричинює підвищення константи швидкості. При певних значеннях температури $k > \beta$, тоді найповільнішим етапом процесу розчинення є стадія дифузії. Перехід гетерогенного процесу з кінетичної області в дифузійну супроводжується зміною кутового коефіцієнту нахилу прямої $[\ln k$ (або $\ln \beta$) – $1/T$] від E_x/R (пряма **AB**) до vE_D/R (пряма **CD**). За величиною кутового коефіцієнту визначають значення уявної енергії активації E_a та механізм гетерогенної реакції:

$$E_a = R \times \lg \varphi \quad (2.7)$$

де E_a – уявна енергія активації, R – універсальна газова стала, $\lg \varphi = -E_a/R$.

Для дифузійного характеру процесу розчинення кристалів значення E_a не перевищує 30 кДж/моль. Якщо $E_a > 30-35$ кДж/моль, гетерогенний процес визначається стадією хімічної реакції [162].

Вплив зміни температури травильних розчинів складу $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr}$ –3-й компонент на швидкість травлення напівпровідників InAs, InSb, GaAs, GaSb досліджували в координатах $\ln v - 1/T$.

2.4. Травлення InAs, InSb, GaAs, GaSb у відтворюваних гідродинамічних умовах

Вибір методу дослідження процесу розчинення напівпровідників InAs, InSb, GaAs та GaSb в травильних композиціях $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr}$ –розчинник пов'язаний з тим, що хімічне полірування характеризується рядом переваг:

- 1) відносна простота та доступність реалізації хімічного травлення, оскільки процедура потребує нескладного та дешевого обладнання;
- 2) швидкість проведення та надійність методу робить його універсальним для травлення широкого спектру матеріалів;
- 3) відсутність структурних спотворень та деформацій;
- 4) можливість обробки матеріалів з різним ступенем складності профілю та конфігурації;
- 5) забезпечення високої згладжуючої здатності та ефективного полірування за короткий термін;
- б) порівняно невисока працездатність процесу.

Ефективним методом хімічного розчинення напівпровідників є хіміко-динамічне полірування (ХДП) у відтворюваних гідродинамічних умовах, з використанням методики диску, що обертається. Принцип його дії полягає в горизонтальному обертанні підкладок напівпровідників в нерухомій ємності

з травильним розчином. За рахунок обертання кристалів в одному напрямку та їх встановленні на одному рівні, свіжі порції травильного розчину рівномірно надходять до кристалів, а продукти реакції відводяться, не перешкоджаючи процесу полірування поверхні. Гідродинамічні умови сприяють швидкому встановленню хімічної рівноваги в системі, стабілізують процес травлення та регулюють швидкість розчинення підкладок. Крім того, забезпечується мінімізація залишкової шорсткості поверхні [36].

Застосування даного методу дозволяє розробити та дослідити широкий спектр травильних композицій з різними швидкостями розчинення підкладок, встановити склади поліруючих та неполіруючих розчинів і дослідити кінетичні закономірності процесу взаємодії реагентів. Крім того, проведення експерименту у відтворюваних гідродинамічних умовах забезпечує відтворюваність отриманих результатів.

В умовах хіміко-динамічного полірування кінетика процесу розчинення кристалів характеризується певними параметрами розчинення приповерхневих шарів. При дифузійно-обмеженому механізмі травлення відбувається згладжування нерівностей поверхні. У випадку змішаного механізму відбувається травлення з одночасним згладжуванням рельєфу. Якщо швидкість розчинення підкладок лімітується стадією хімічної реакції, то процес травлення не супроводжується згладжуванням мікронерівностей. Тому, тільки розчини з дифузійною або змішаною кінетикою є придатними для хіміко-динамічного полірування.

Застосування методики диску, що обертається, забезпечує ламінарний рух травника відносно поверхні підкладок. В цьому випадку лінії руху рідини співпадають з вектором швидкості, що забезпечує пошарове та плоскопаралельне видалення приповерхневих шарів кристалів.

Варто враховувати той факт, що в гідродинамічних умовах при значній шорсткості може виникати турбулентний потік в розчині: при цьому формується хвилеподібний рельєф поверхні. Тому метод ХДП потребує

попередньої підготовки поверхні кристалів зі зменшенням шорсткості поверхні.

Відзначимо, що при хіміко-динамічному поліруванні швидкість розчинення виступів значно більша, ніж швидкість травлення заглиблень. В ямках можуть накопичуватись продукти реакції, що ускладнює процес травлення. Такі особливості розчинення кристалів сприяють згладжуванню нерівностей поверхні.

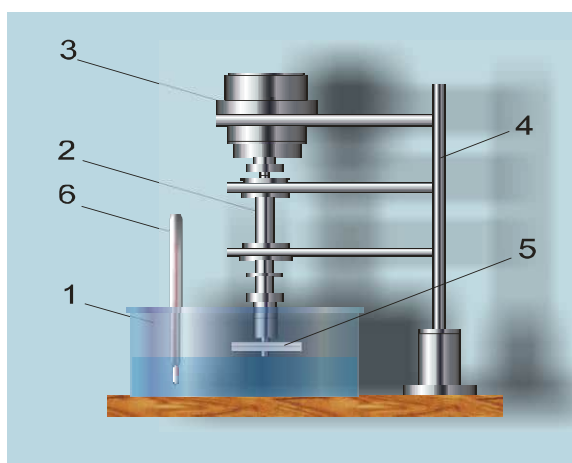


Рисунок 2.6 – Установа для хіміко-динамічного полірування напівпровідників: **1** – ємність з травильним розчином, **2** – вал електродвигуна, **3** – електродвигун, **4** – стійка, **5** – диск з закріпленими зразками, **6** – термометр.

Для хіміко-динамічного полірування напівпровідників InAs, InSb, GaAs та GaSb використовували установку для ХДП, яка представлена на рис. 2.6.

Зафіксовані на кварцових підкладках кристали розміщували на фторопластовому диску установки таким чином, щоб їх висота збігалась з висотою поверхні тримача. Зовнішнє кільце диску фіксувало зразки в його заглибинах (рис. 2.7).

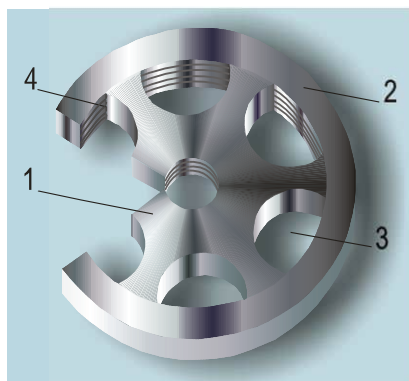
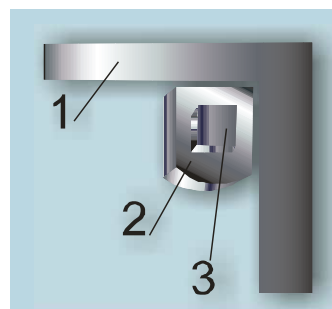


Рисунок 2.7 – Фторопластовий диск для розміщення та фіксації підкладок: **1** – підставка, **2** – зовнішнє кільце, **3** – заглиблення для кристалу, **4** – з'єднання підставки з зовнішнім кільцем.

Швидкість розчинення визначали за різницею товщини зразка до та після ХДП, використовуючи електронний індикатор TESA DIGICO 400 з точністю $\pm 0,02$ мкм (рис. 2.8).



а)



б)

Рисунок 2.8 – Електронний індикатор TESA DIGICO 400 (а) та шаблон для вимірювання товщини зразка (б): **1** – шаблон, **2** – скляна підкладка, **3** – досліджуваний зразок.

Для зменшення похибки експериментальних вимірювань одночасно розчиняли 4 зразки, а зміну товщини визначали в двох центральних точках кристалу. Завдяки суміщенню кутів підкладки та шаблону, вістря індикатора потрапляло в одні й ті ж точки до та після процесу травлення кристалів.

Важливим етапом завершення полірування поверхні є відмивання підкладок від залишків травильного розчину та продуктів реакції. Після

закінчення процесу розчинення кристали піддавали міжопераційному відмиванню за наведеною нижче схемою:



Отримані пластини висушували в потоці сухого повітря.

2.5. Хіміко-механічне полірування кристалів

Перевагою хіміко-механічного полірування є можливість усунення недоліків хімічного та механічного видів полірування. В процесі ХМП виділяють наступні взаємодії між:

- рідкою фазою та матеріалом;
- твердою фазою та напівпровідником;
- твердою та рідкою фазами;
- полірувальником та підкладкою;
- полірувальником та рідкою фазою;
- полірувальником та твердою фазою при дії продуктів реакції та технологічних режимів.

На якість поверхні та швидкість зняття приповерхневих шарів методом ХМП впливають тиск, швидкість обертання зразка, склад та об'єм подачі травильної суміші. Зі збільшенням тиску в процесі полірування зростає швидкість розчинення. При застосуванні певних травильних композицій на поверхні кристалу можливе утворення плівок. Однак, в більшості випадків механічне полірування сприяє їх видаленню.

В наших дослідженнях застосовували безабразивне хіміко-механічне полірування. Це дало можливість уникнути грубого впливу абразивних частинок на стан поверхні.

З метою розширення діапазону швидкостей травлення та визначення впливу в'язкості травильної суміші на процес розчинення кристалів до попередньо-розробленого поліруючого розчину додавали модифікатор

в'язкості – етиленгліколь (ЕГ). Базовий розчин готували з наступних реагентів (в об. %): $11(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7-49\text{HBr}-40\text{EG}$. Суміш витримували протягом 2 год для проходження хімічної реакції між компонентами травника, а потім додатково додавали певну кількість ЕГ.

Дослідження проводили на скляному полірувальнику, обтягнутому батистовою тканиною. Підкладки полірували при $T = 294 \text{ K}$, протягом 2-3 хв, зі швидкістю подачі травника 3 мл/хв. Після процесу травлення зразки відразу піддавали міжопераційному відмиванню та висушували в струмені сухого повітря.

2.6. Дослідження морфології та структури поверхні зразків

Стан поверхні зразків після хімічної обробки вивчали методами металографічного аналізу, атомно-силової мікроскопії (АСМ), спектроскопії комбінованого розсіювання світла (КРС) та растрової електронної мікроскопії (РЕМ) і високороздільної дифрактометрії.

Металографічний аналіз. Метод мікроструктурного аналізу дозволяє встановити зв'язок між видом обробки кристалів та його мікроструктурою. Морфологічні особливості отриманої поверхні після механічної та хімічної обробки досліджували в білому світлі за допомогою мікроскопу МІМ-7 з цифровою відеокамерою eTREK DCM800 та кратністю збільшення $25\times-1600\times$ (рис. 2.9).

Дія металографічного мікроскопу ґрунтується на принципі прямого та відбитого світла. Пучок світла, який проходить через об'єктив та систему лінз, освітлює зразок. З різних точок поверхні в об'єктив потрапляє неоднакова кількість світла. Сторонні частинки або дефекти спричинюють оптичний контраст зображення [163].



Рисунок 2.9 – Зовнішній вигляд мікроскопу MIM-7.

Фотографії мікроструктури поверхні InAs, InSb, GaAs та GaSb отримано після всіх видів попередньої обробки та хімічного полірування.

Атомно-силова мікроскопія. Метод скануючої зондової мікроскопії базується на реєстрації Ван-дер-Ваальсової взаємодії зонда з поверхнею зразка. Принцип дії АСМ мікроскопа ґрунтується на використанні сил атомних зв'язків (відштовхування та притягання). В даному випадку сили діють між поверхнею кристала та вістрям зонда, що рухається над нею (рис. 2.10).

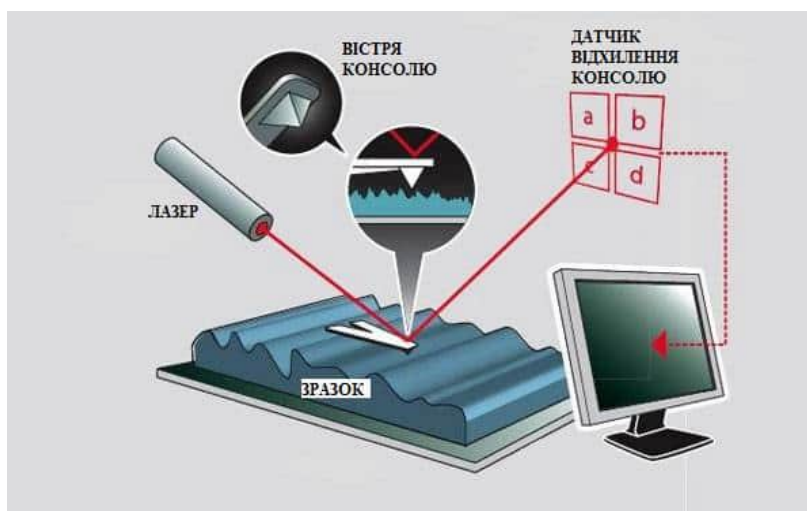


Рисунок 2.10 – Схема реєстрації силової взаємодії між поверхнею та зондом.

Кут відбивання лазерного променя від консолю (над зондом) реєструється фотодетектором, а сила притягання до ближніх атомів – п'єзодатчиком. На основі отриманих даних відображається рельєф поверхні в режимі реального часу.

Якість полірованих поверхонь оцінювали за допомогою скануючого зондового мікроскопа NanoScope IIIa Dimension 3000TM (Digital Instruments, США) в режимі періодичного контакту на повітрі. В напівконтактному режимі голка консолю злегка торкається поверхні в нижній точці своїх коливань. Як вістря консолю застосовували кремнієвий зонд NaNo WORLD, номінальним радіусом не більше 10 нм, марки NCH-50 POINTPROBE Silicon SPM-Sensor, при шорсткості консолі 42 нм і резонансній частоті 320 кГц.

Спектроскопія комбінаційного розсіювання світла. Даний метод є безконтактним, неруйнівним способом аналізу структури речовини. КРС ґрунтується на детектуванні непружного розсіювання світла зразком. Раманівське розсіювання змінює довжину хвилі падаючого монохроматичного світла внаслідок його взаємодії з коливальними квантами молекул. Активними являються коливання зв'язків, які спричинюють зміну їх поляризації. Детектування сигналу здійснюється під кутом 90° до падаючого світла. Отримані спектри розшифровують шляхом порівняння отриманих частот коливань з характерними для конкретного зразка.

Дослідження складу поверхні напівпровідників проводили за допомогою потрійного раманівського спектрометра Horiba Jobin Yvon T64000, оснащеним термоелектрично-охолоджуваним CCD детектором при $T = 293\text{ K}$ (рис. 2.11).

Для збудження спектрів КРС використовували лінію Ar^+/Kr^+ лазера ($\lambda_{\text{збуд.}} = 488,0\text{ нм}$). Дискретні лінії випромінювання застосовували як джерело оптичного збудження. Для фокусування збуджуючого лазерного випромінювання на поверхню досліджуваної структури та збирання розсіяного світла в спектрометр використовували мікроскоп Olympus BX 41 з об'єктивом $100\times$ (числова апертура $\text{NA} = 0,90$).



Рисунок 2.11 – Зовнішній вигляд спектрометра Horiba Jobin Yvon T64000.

З метою запобігання ефекту лазерного розігріву зразка потужність збуджуючого випромінювання не перевищувала 1 мВт. Точності визначення частоти фононних ліній становила $\approx 0,2 \text{ см}^{-1}$.

Скануюча (растрова) електронна мікроскопія. Принцип дії РЕМ ґрунтується на скануванні підкладки пучком високоенергетичних електронів. При зіткненні розігнаних електронів зі зразком відбувається ряд процесів (відображення електронів пучка, емісія вторинних електронів, виникнення Оже-електронів, збудження рентгенівського характерного випромінювання та ін.). До системи збору даних поступає інформація про координати пучка на зразку та величину сигналу з детектора. На основі детектування сигналів взаємодії аналізують топографію поверхні, елементний склад, характер хімічних зв'язків, тощо [164].

Для досліджень використовували електронний мікроскоп ZEISS EVO 50XVP, укомплектований енергодисперсійним аналізатором рентгенівських спектрів INCA450 з детектором INCAPentaFET \times 3 та системою HKL CHANNEL-5 для дифракції відбитих електронів. Зображення поверхні кристалів отримували за умов прискорюючої напруги $U = 7\text{-}30 \text{ кеВ}$ та струмі зонда $I = 40 \text{ пА}$.

Високороздільна дифрактометрія. Структурні дослідження стану необробленої та полірованої поверхні кристалів проводилися на високороздільному X-променевому дифрактометрі X'Pert PRO MRD XL

(PANalytical B.V., Almelo, Нідерланди). Джерелом X -променів була трубка з мідним анодом (довжина $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ випромінювання складає $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), потужністю 1,8 кВт. Мінімальний крок гоніометра $0,0001^\circ$.

Для підтвердження кристалографічної орієнтації зразків вимірювання дифракційного профілю проводили в геометрії Бреґга-Брентано. Крок сканування складав $0,02^\circ$ та час експозиції 0,4 сек.

Визначення параметрів ґратки здійснювали шляхом застосування високороздільної схеми, яка включає в себе чотирихкратний Ge (220) монохроматор та трихкратний Ge (220) аналізатор перед детектором. Така схема дозволяє отримувати промінь із розбіжністю менше, ніж 12 кутових секунд, та монохроматизацію пучка до 10^{-5} . Вимірювання проводили після різки злитків на пластини та ХМП в розчині на основі $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-EG}$.

Параметри ґратки для кожного зразка визначали із симетричного відбиття (кристалографічні площини, які беруть участь у дифракції паралельні до поверхні кристалу) використовуючи формулу міжплощинної відстані для кубічної сингонії:

$$d_{hkl} = a/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2.8)$$

де hkl – індекси Міллера досліджуваного відбиття, a – параметр ґратки, d_{hkl} – міжплощинна відстань для площин з індексами hkl , яка визначається із умови Вульва-Бреґга:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (2.9)$$

де θ – кут, при якому спостерігається максимум відбиття, n – порядок відбиття, λ – довжина хвилі X -променевого випромінювання.

Для оцінки структурної досконалості були проаналізовані криві гойдання симетричних відбиттів, виміряні у високороздільній схемі. Напівширина дифракційного відбиття пов'язана з густиною випадково розподілених дислокацій наступним співвідношенням [165, 166]:

$$D_{dis} = \Delta\omega^2/9 \times |b|^2 \quad (2.10)$$

де D_{dis} – густина дислокацій, b – довжина вектора Бюргерса відповідних дислокацій, $\Delta\omega$ – напівширина дифракційного відбиття.

2.7 Вихідні матеріали

Напівпровідникові підкладки:

InAs (100) та InSb (112);

GaAs (111) та GaSb (112).

Компоненти травильних розчинів:

Амоній дихромат ($(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) – 26 %, ч.д.а.;

Бромідна кислота (HBr) – 42 %, ос.ч.;

Цитратна кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) – 20 %, 40%, х.ч.;

Тартратна кислота ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) – 27 %, 40%, ч.д.а.;

Лактатна кислота ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) – 80 %;

Етиленгліколь ($\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$) – ч.д.а.

Додаткові реактиви:

Натрій тіосульфат ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) – 1,4 М водний розчин, х.ч.;

Натрій гідроксид (NaOH) – 15 % водний розчин, х.ч.;

Ацетон ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) – ос.ч.;

Ізопропіловий спирт ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) – ос.ч.;

Етиловий спирт ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) – 96 %, х.ч.

3. Хімічне розчинення кристалів InAs, InSb та GaAs, GaSb в сумішах (NH₄)₂Cr₂O₇ – HBr та (NH₄)₂Cr₂O₇ – HBr – CH₂(OH)CH₂(OH), (NH₄)₂Cr₂O₇ – HBr – H₂O

В даному розділі представлено результати досліджень особливостей процесу розчинення кристалів InAs, InSb та GaAs, GaSb в травильних сумішах складу (NH₄)₂Cr₂O₇–HBr та (NH₄)₂Cr₂O₇–HBr–CH₂(OH)CH₂(OH), (NH₄)₂Cr₂O₇–HBr–H₂O.

3.1. Розчинення напівпровідників в композиціях (NH₄)₂Cr₂O₇ – HBr

Травники на основі (NH₄)₂Cr₂O₇–HBr відносять до бромвиділяючих. Взаємодія вихідних реагентів супроводжується утворенням основного компоненту травильного розчину – вільного Br₂. Відповідно до теоретичних розрахунків, хімічна взаємодія між окисником та відновником протікає практично повністю в розчинах з 30 об.% (NH₄)₂Cr₂O₇ в HBr:



Бром відіграє головну роль у розриві слабких зв'язків на поверхні кристалів та сприяє поліруючому ефекту. Внаслідок взаємодії Br₂ з іонами металів утворюються розчинні у воді броміди. Можна припустити, що їх утворення пов'язане з гетеролітичним розривом зв'язку в адсорбованій на поверхні напівпровідника молекулі Br₂.

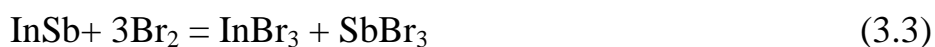
Залежно від співвідношення [(NH₄)₂Cr₂O₇]/[HBr] в конкретному розчині можливе формування наступних типів травильних сумішей. При надлишку HBr в системі активним компонентом виступатиме вільний бром, який також буде розчинятись в кислоті.

Наявність галогену з низьким ступенем окиснення зумовлює сильні відновні властивості HBr в складі травильної суміші. Такі розчини схожі за своїми властивостями до сумішей Br₂–HBr. Варто відмітити, що HBr не

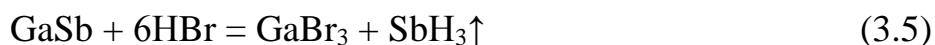
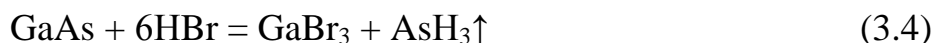
тільки бере участь в утворенні активного компонента травильного розчину, але й забезпечує кисле середовище.

В іншому випадку формуватимуться розчини, що міститимуть Br_2 та надлишок $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

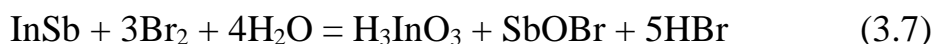
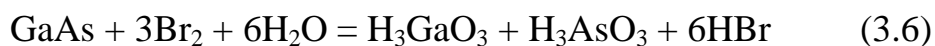
Вільний бром є м'яким окисником. Він легко вступає в хімічну взаємодію з напівпровідниками типу $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ і забезпечує високу швидкість реакції та рівномірне розчинення приповерхневих шарів підкладки. Його взаємодія з кристалами може супроводжуватись наступними реакціями:



Більшість складів травильних композицій були з надлишком HBr , тому можливі наступні типи реакцій:



Оскільки травильні композиції є водними розчинами, хімічні реакції можна представити наступним чином:



Хімічна взаємодія відбувається не тільки між компонентами травника з кристалами, але й між проміжними та кінцевими продуктами. Деякі з можливих реакцій представлено нижче:



Для дослідження концентраційних залежностей швидкості розчинення кристалів було обрано склади з вмістом 1-80 об.% $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в HBr .

Концентраційний діапазон пов'язаний з погіршенням якості полірованої поверхні при виході за встановлені межі та неможливістю зафіксувати швидкість розчинення.

Процес ХДП проводили при $T = 292-294$ К і швидкості обертання диску $\gamma = 78 \text{ хв}^{-1}$ протягом 5 хв.

Тенденція зміни швидкості розчинення арсенідів та антимонідів має різний характер (рис. 3.1).

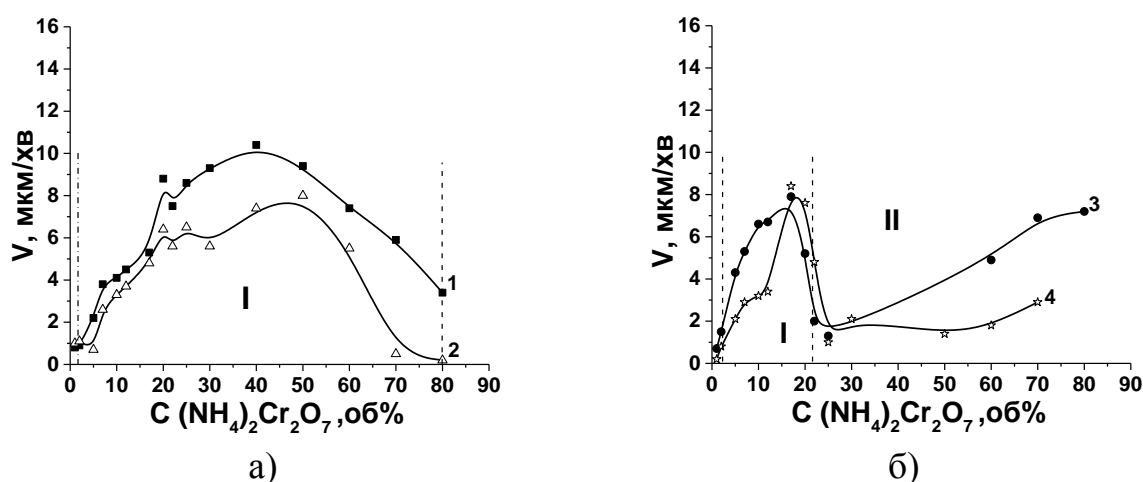


Рисунок 3.1 – Концентраційні залежності швидкості розчинення (мкм/хв) InAs – (1), GaAs – (2), InSb – (3) та GaSb – (4) в розчинах $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr}$: I – поліруюча та II – неpolіруюча області ($T = 292-294$ К, $\gamma = 78 \text{ хв}^{-1}$).

Для кристалів InAs та GaAs при збільшенні вмісту $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ у складі травильної суміші швидкість травлення зростає від 0,8 до 10,4 мкм/хв. Збільшення вмісту дихромату амонію в інтервалі від 50 до 80 об.% в HBr сприяє зменшенню швидкості розчинення кристалів.

На відміну від арсенідів, швидкість розчинення InSb та GaSb зростає від 0,2 до 8,4 мкм/хв при вмісті $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в складі суміші від 1 до 17 об.%. Підвищення концентрації окисника супроводжується зменшенням швидкості розчинення зразків, що може бути пов'язане з утворенням білої плівки на поверхні. Поява окисненого шару погіршує надходження активного

компоненту до місця взаємодії. В інтервалі 17-50 об.% $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в HBr швидкість травлення стрімко падає, однак подальше насичення розчину окисником (до 80 об.%) супроводжується незначним збільшення швидкості розчинення напівпровідників.

Якість отриманої поверхні зразків також відрізняється. В діапазоні концентрацій 2-80 об.% окисника в розчині поверхня зразків InAs та GaAs була полірованою, з характерним металічним блиском (рис. 3.2 а, б). Така ж картина спостерігалась у випадку антимонідів після розчинення в сумішах з вмістом окисника 2-17 об.%. Однак в інтервалі 22-80 об.% якість поверхні InSb та GaSb погіршується: на ній утворюється щільний шар білої плівки (рис. 3.2 в, г).

Як видно з рисунків, мікроструктура поверхні арсенідів має однотипний характер. Щодо антимонідів, то окиснена поверхня InSb характеризується більш вираженим неоднорідним рельєфом в порівнянні з GaSb . Зазначимо, що при висушуванні антимонідів частина плівки видалялась фільтрувальним папером, а на поверхні залишавсь прозорий шар перламутрового кольору. В поліруючих розчинах поверхня антимонідів подібна до поверхні арсенідів.

В результаті проведених досліджень було виділено концентраційні межі поліруючих розчинів (область I) для арсенідів з вмістом $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 2-80 об.% в HBr , та 2-22 об.% – для антимонідів. Інтервал неполіруючих розчинів (область II) характерний лише для InSb і GaSb та становить 22-80 об.% окисника в розчині HBr . Варто відмітити, що суміші з невеликим вмістом $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (2-22 об. %) є найбільш перспективними для проведення ХДП поверхні напівпровідників типу $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$.

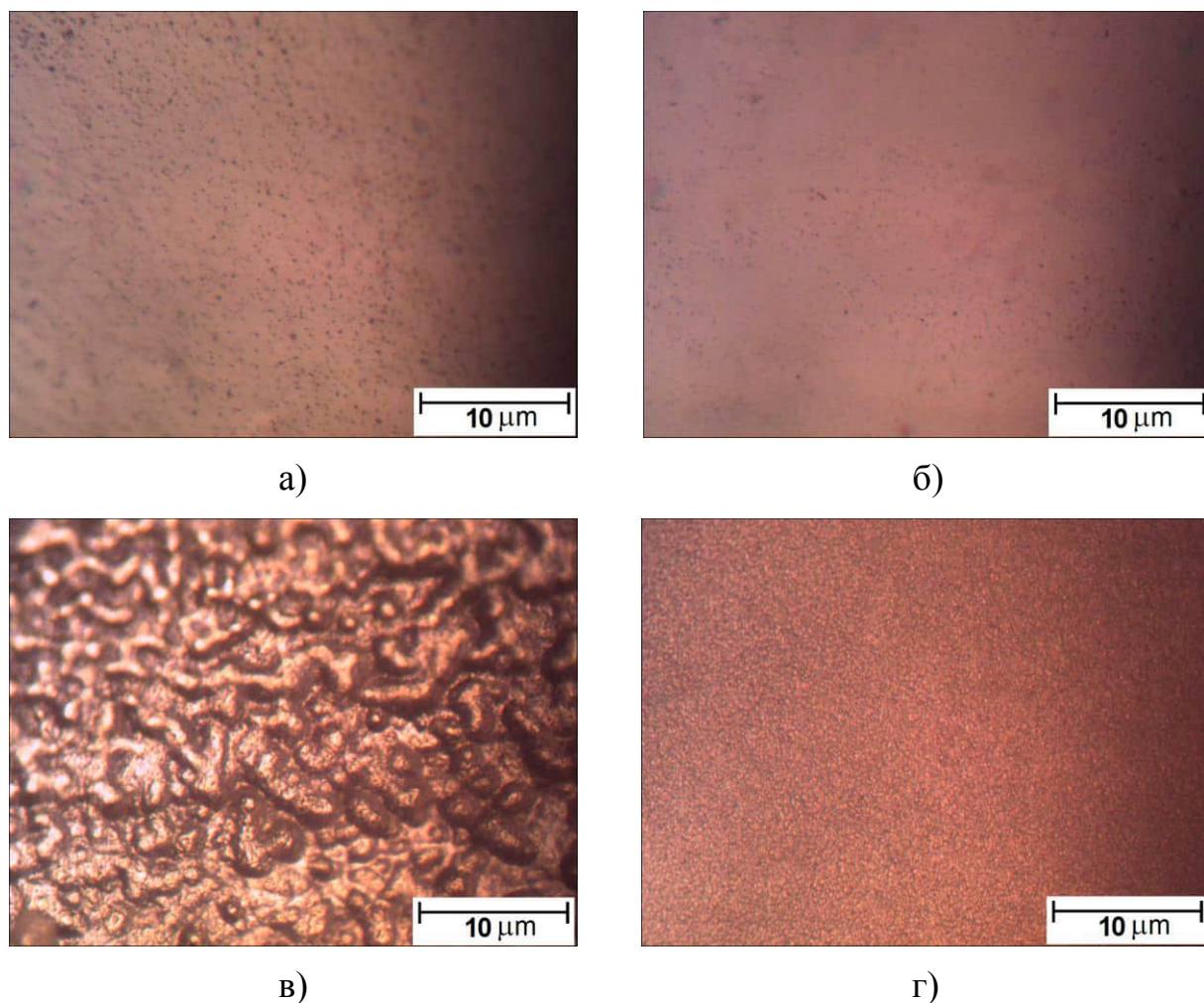


Рисунок 3.2 – Морфологія поверхні InAs – (а), GaAs – (б), InSb – (в) та GaSb – (г) після ХДП в розчині складу (в об. %): $22(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7-78\text{HBr}$.

Кінетику процесу розчинення кристалів у поліруючих травильних композиціях досліджували на основі залежностей швидкості травлення від температури та швидкості перемішування розчину. Залежності швидкості травлення від швидкості обертання диску (γ) досліджували в інтервалі $\gamma = 32-116 \text{ хв}^{-1}$ та інтерпретували в координатах $\nu^{-1} - \gamma^{-1/2}$. Як видно з рис. 3.3 а, підвищення швидкості перемішування травильної суміші сприяє збільшенню швидкості розчинення підкладок.

Максимальний вплив гідродинамічних умов на процес розчинення спостерігається для InSb, а мінімальний – для зразків GaAs. Крім того, отримані прямі можна екстраполювати в початок координат, що свідчить про обмеження процесу травлення стадією дифузії. Підтвердженням цього

припущення є температурні залежності швидкості розчинення арсенідів та антимонідів, побудовані в координатах $\ln v - 1/T$ (рис. 3.3 б). Експерименти проводили в діапазоні $T = 286-306$ К за сталих гідродинамічних умов. В досліджуваному інтервалі швидкість травлення всіх кристалів зростає незначною мірою при підвищенні температури. Розраховані з даної залежності значення уявної енергії активації знаходяться в межах 8,8-16,9 Кдж/моль (табл. 3.1).

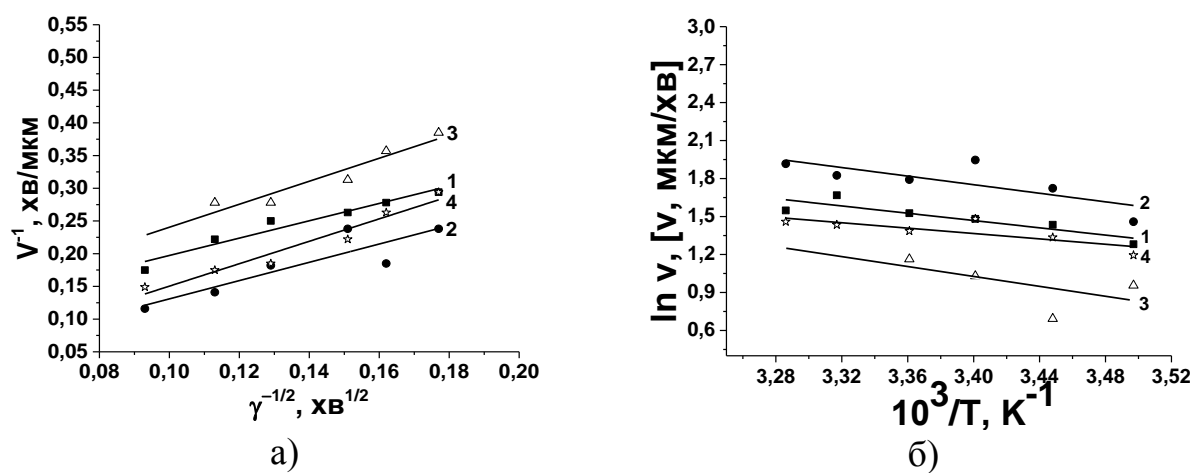


Рисунок 3.3 – Залежності швидкості розчинення (мкм/хв) кристалів InAs – (1), InSb – (2), GaAs – (3), GaSb – (4) від: а) швидкості обертання диску ($T = 294$ К); б) температури розчину ($\gamma = 78$ хв⁻¹) в розчині складу (в об.%): $12(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7-88\text{HBr}$.

Таблиця 3.1 – Уявна енергія активації (E_a) і логарифм передекспоненційного множника ($\ln C_E$) процесу розчинення кристалів InAs, InSb, GaAs, GaSb		
Напівпровідник	Склад суміші (в об.%): $12(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7-88\text{HBr}$	
	E_a , кДж/моль	$\ln C_E$
InAs	12	6,4
InSb	14,1	7,5
GaAs	16,9	7,9
GaSb	8,8	5

Відповідно до отриманих результатів та прийнятої класифікації лімітуючих стадій процесу хімічного травлення, процес розчинення

кристалів InAs, InSb, GaAs, GaSb в сумішах $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr}$ детермінується стадією дифузії.

Структура поверхні кристалів після розчинення в поліруючому розчині була також досліджена методом АСМ (рис. 3.4).

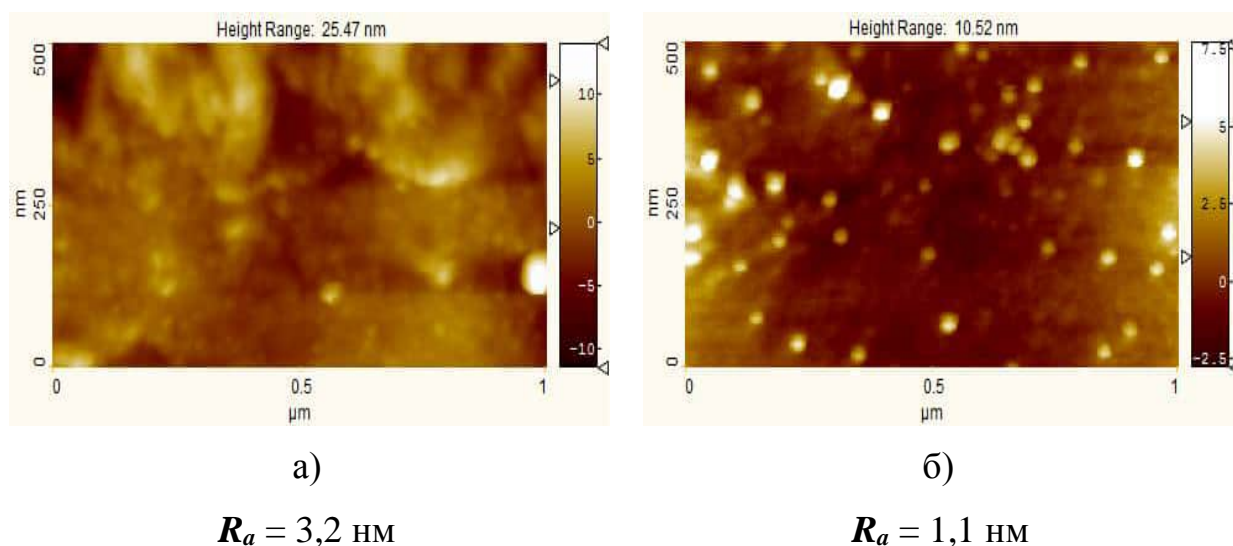


Рисунок 3.4 – Морфологія та значення шорсткості поверхні (а) – InAs та (б) – InSb після ХДП в розчині $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr}$.

Оскільки, шорсткість поверхні кристалів після ХДП в поліруючому розчині не перевищує 10 нм, то згідно класифікації стану поверхні [167], травильні композиції на основі $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr}$ сприяють формуванню надгладкої поверхні досліджуваних напівпровідників.

3.2. Травлення кристалів в композиціях $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$

Органічний компонент сприяє переведенню продуктів взаємодії кристалів з травильною сумішшю в розчинні форми. Завдяки відносно високій в'язкості, ЕГ може впливати на швидкість хімічної реакції. Крім того, введення етиленгліколю до складу травильної композиції частково

регулює процес утворення вільного бром та швидкість його надходження до реагуючої поверхні.

Дослідження особливостей хімічного розчинення кристалів InAs, InSb, GaAs і GaSb в травниках $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$ проводили за гідродинамічних умов при $T = 292\text{--}294\text{ K}$. Вміст компонентів в складі травильної композиції змінювався в інтервалі (в об.%): (2-22) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:(10-98) HBr:(0-80) ЕГ.

Розглянемо особливості процесу розчинення арсенідів в досліджуваних травильних композиціях (рис. 3.5).

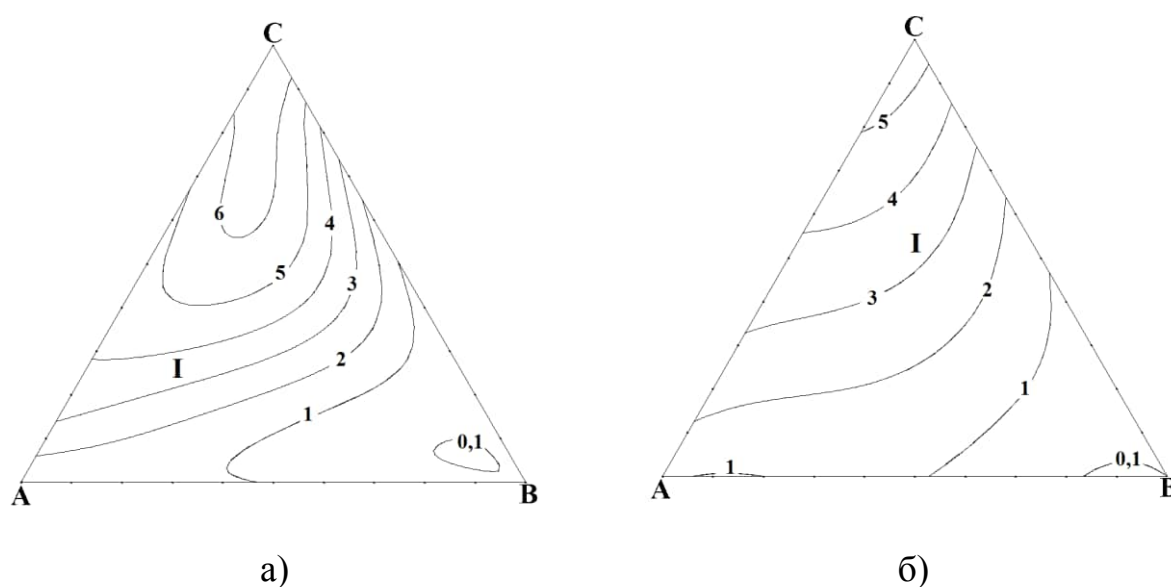


Рисунок 3.5 – Концентраційні залежності швидкості розчинення (мкм/хв) кристалів (а) – InAs та (б) – GaAs складу розчину $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--ЕГ}$; I – поліруючі розчини.

На основі результатів залежностей “склад травника – швидкість травлення”, можна виділити два типи швидкостей розчинення напівпровідників: високу (у випадку незначного вмісту 3-го компоненту) та низьку (при насиченні розчину етиленгліколем). Розташування ізолій швидкостей розчинення підкладок в обох випадках має аналогічний характер. Збільшення концентрації HBr в суміші сприяє збільшенню

швидкості розчинення InAs та GaAs ($\nu = 0,9-7,5$ мкм/хв). Така тенденція зберігається, якщо в розчині міститься невелика кількість етиленгліколю та зростає вміст $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. При збільшенні кількості органічного компонента спостерігається значне зниження швидкості травлення напівпровідників (до 0,1 мкм/хв).

Тенденція зміни швидкості розчинення антимонідів також має подібні між собою властивості (рис. 3.6).

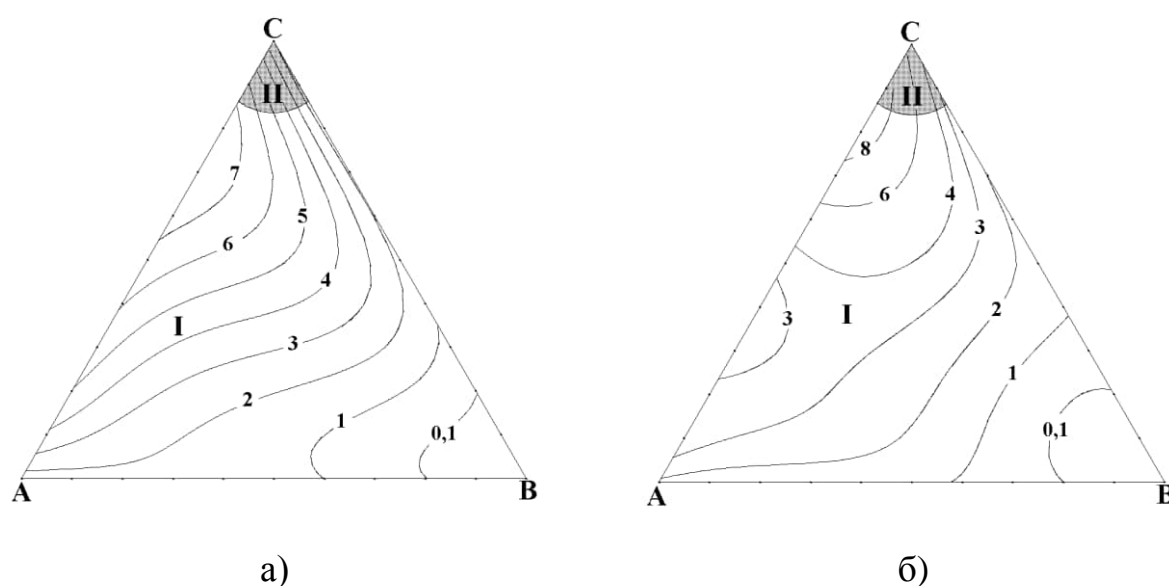
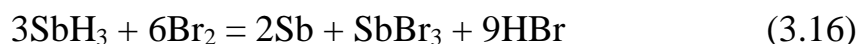


Рисунок 3.6 – Діаграми “склад травника – швидкість травлення” (мкм/хв) (а) – InSb та (б) – GaSb в системі $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –HBr–ЕГ; I – поліруючі та II – неполіруючі розчини.

Як видно з рис.3.6, зі збільшенням вмісту дихромату амонію швидкість розчинення антимонідів зростає від 1,5 до 7,9 мкм/хв у випадку InSb та від 1,8 до 8,4 мкм/хв – для GaSb. При максимальному вмісті окисника швидкість різко спадає до 2,0 та 4,8 мкм/хв, відповідно. Така тенденція може пояснюватись пасивацією поверхні зразків. Ймовірно, при надлишку іонів $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ можуть утворюватись нерозчинні сполуки Sb^{3+} , Sb^{5+} або вільний Sb, які пасивують поверхню:





Аналогічно до ситуації з арсенідами, насичення розчину ЕГ супроводжується зменшенням швидкості травлення InSb і GaSb.

Важливо враховувати той факт, що на швидкість розчинення кристалів впливає склад травильної суміші та стан поверхні. Різниця електронегативностей та більші значення іонності ковалентних зв'язків $A^{\text{III}}\text{As}$, в порівнянні з $A^{\text{III}}\text{Sb}$, можуть сприяти активнішому розчиненню арсенідів [168]. Більший ковалентний потенціал атомів, що входять до складу напівпровідника, сприяє підвищенню його реакційної здатності.

При розчиненні напівпровідників у сумішах складу $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--EG}$ антимоїди характеризуються більшою швидкістю травлення. Тому можна стверджувати, що в даному випадку іонність зв'язків метал–неметал не відіграє основної ролі в процесі розчинення досліджуваних кристалів.

Відносно висока в'язкість травильних композицій, зазвичай, також позитивно впливає на поліруючі властивості розчинів.

Згідно [169], в області з максимальним вмістом комплексоутворювача процес розчинення визначається реакцією окиснення підкладки. В той же час, в насиченій окисником області швидкість травлення детермінується дифузійною комплексоутворюючого агента.

Взаємодія 3-го компоненту з іонами галію та індію може супроводжуватись утворенням комплексів типу:



У випадку антимоїдів індію та галію в досліджуваній системі травників 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. Для поверхонь InAs та GaAs дія всіх складів травильних розчинів має поліруючий ефект. Область II обмежується розчинами з вмістом реагентів (в об. %): (19-22) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, (69-81) HBr та (0-11) ЕГ.

Рівняння регресії 4-го ступеня, що описує швидкість розчинення антимоніду індію в розчинах системи $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr}\text{--EG}$ має наступний вигляд:

$$v = 2x_1 + 1,5x_2 + 0,1x_3 + 19,8x_1x_2 + 2,6x_1x_3 + 2,4x_2x_3 + 12,5x_1x_2(x_1 - x_2) + 2,4x_1x_3(x_1 - x_3) + 4,3x_2x_3(x_2 - x_3) + 24,3(x_1 - x_2)^2x_1x_2 - 9,3(x_1 - x_3)^2x_1x_3 - 4,3(x_2 - x_3)^2x_2x_3 + 73,1x_1^2x_2x_3 - 103,2x_1x_2^2x_3 - 8,8x_1x_2x_3^2 \quad (3.18)$$

Дослідження кінетичних закономірностей процесу розчинення InAs, InSb та GaAs, GaSb характеризували показниками залежностей швидкості травлення зразків від температури та швидкості перемішування, які представлені нижче.

Збільшення швидкості перемішування травильної композиції в досліджуваному інтервалі ($\gamma = 32\text{--}116 \text{ хв}^{-1}$) сприяє збільшенню швидкості хімічного розчинення зразків (рис. 3.7).

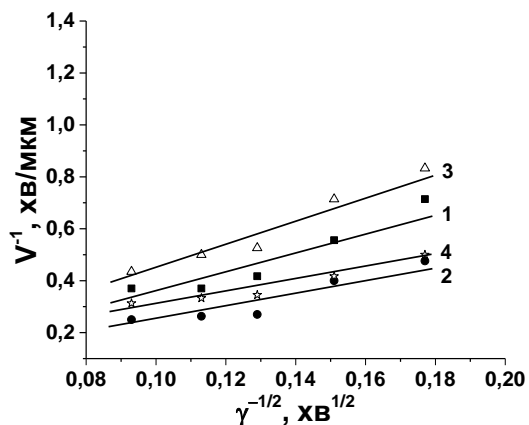


Рисунок 3.7 – Залежності швидкості травлення (мкм/хв) InAs – (1), InSb – (2), GaAs – (3) та GaSb – (4) від швидкості перемішування розчину складу (в об. %): $9(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--}71\text{HBr--}20 \text{ CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$.

Лінії досліджуваних залежностей можна екстраполювати в початок координат. Це свідчить про те, що процес розчинення кристалів протікає в дифузійній області. На основі отриманих даних можна стверджувати, що регулювання гідродинамічних умов чинить прямий вплив на швидкість взаємодії компонентів травильної суміші з поверхнею напівпровідників.

Реакції, в яких швидкість взаємодії лімітується стадією дифузії, можна контролювати, змінюючи концентрацію реагентів чи температуру. Дослідження залежностей швидкості травлення від температури підтверджують наші припущення щодо природи процесу розчинення. В інтервалі $T = 288-304$ К швидкість травлення всіх кристалів незначною мірою зростає зі збільшенням температури розчину (рис. 3.8.).

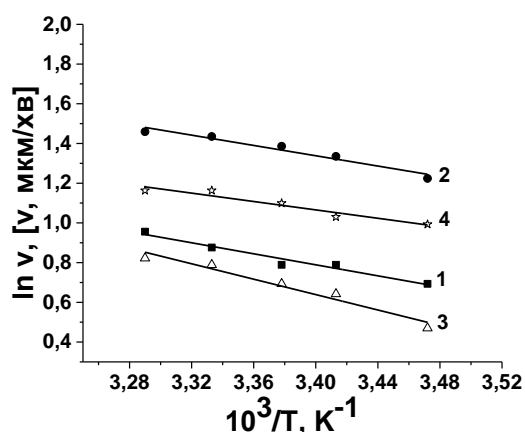


Рисунок 3.8 – Залежності швидкості розчинення (мкм/хв) InAs – (1), InSb – (2), GaAs – (3) та GaSb – (4) від температури травника складу (в об. %): $9(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7-71\text{HBr}-20\text{EG}$.

Швидкість процесу розчинення досліджуваних підкладок змінюється у відповідності з рівнянням Арреніуса. Як видно з вище наведеного рисунка, температурний фактор не має детермінуючого ефекту на зміну швидкості травлення. Це можна пояснити тим, що хоча стадія дифузії належить до активаційних процесів і на неї поширюються основні положення про енергію активації, але енергетичний бар'єр для дифузії зазвичай менший, ніж для стадії хімічної реакції.

За нахилом прямих $\ln v = f(1/T)$ було розраховано значення уявної енергії активації (табл. 3.2).

Низькі значення E_a , в межах 8,8-16,1 кДж/моль, свідчать про дифузійний контроль процесу розчинення напівпровідників InAs, InSb, GaAs та GaSb.

Таблиця 3.2 – Значення уявної енергії активації (E_a) та передекспоненційного множника ($\ln C_E$) процесу розчинення кристалів InAs, InSb, GaAs, GaSb в розчині складу: 9 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –71 HBr–20 $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$

Зразок	E_a , кДж/моль	$\ln C_E$
InAs	11,6	5,5
InSb	10,8	5,8
GaAs	16,1	7,2
GaSb	8,8	4,7

Про якість поверхні можна судити з результатів мікроструктурного аналізу (рис. 3.9).

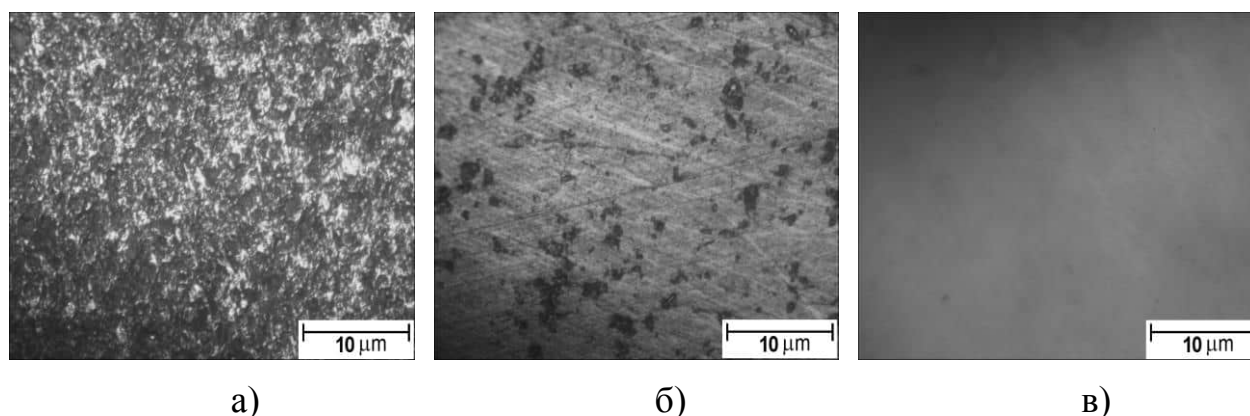


Рисунок 3.9 – Морфологія поверхні InAs після (а) – різки, (б) – шліфування та (в) – ХДП в розчині $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –HBr– $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$.

За даними металографічного аналізу можна стверджувати, що ХДП сприяє зменшенню структурних порушень поверхні підкладок. Підтвердженням цього є результати АСМ, представлені на рис. 3.10.

рис. 3.11. Співвідношення розчинів вихідних компонентів змінювалося в інтервалі (в об. %): (2-22) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: (10-98) HBr : (0-80) H_2O .

Видно, що збільшення вмісту $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в складі травильної композиції супроводжується зміною швидкості розчинення InAs та GaAs в межах 0,2-7,5 мкм/хв та 0,1-5,6 мкм/хв, відповідно. Більшість складів сумішей в досліджуваному концентраційному діапазоні характеризуються швидкостями травлення 2-4 мкм/хв.

Процес розчинення антимонідів в досліджуваних травильних розчинах має дещо інший характер. Мінімальні швидкості травлення поверхні InSb та GaSb (0,1 мкм/хв) досягаються в розчинах, насичених H_2O та збіднених HBr . В порівнянні з арсенідами ці розчини займають значно більший концентраційний діапазон травильних композицій $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - HBr - H_2O . Ймовірно, в цьому інтервалі швидкість відведення продуктів реакції менша, ніж швидкість їх утворення. Максимальні значення швидкості розчинення антимонідів досягаються в розчинах, збагачених $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ та HBr . При збільшенні вмісту окисника в діапазоні 17-22 об.% швидкість взаємодії травника з підкладками InSb та GaSb різко зменшується до 2,0 мкм/хв та 4,8 мкм/хв, відповідно. Такий ефект може бути пов'язаний з утворенням плівки на поверхні кристалів, що перешкоджає подальшій взаємодії травника з поверхнею InSb та GaSb . Швидкість травлення підкладок при максимальній концентрації $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ зменшується менш стрімко, ніж у випадку насичення суміші водою.

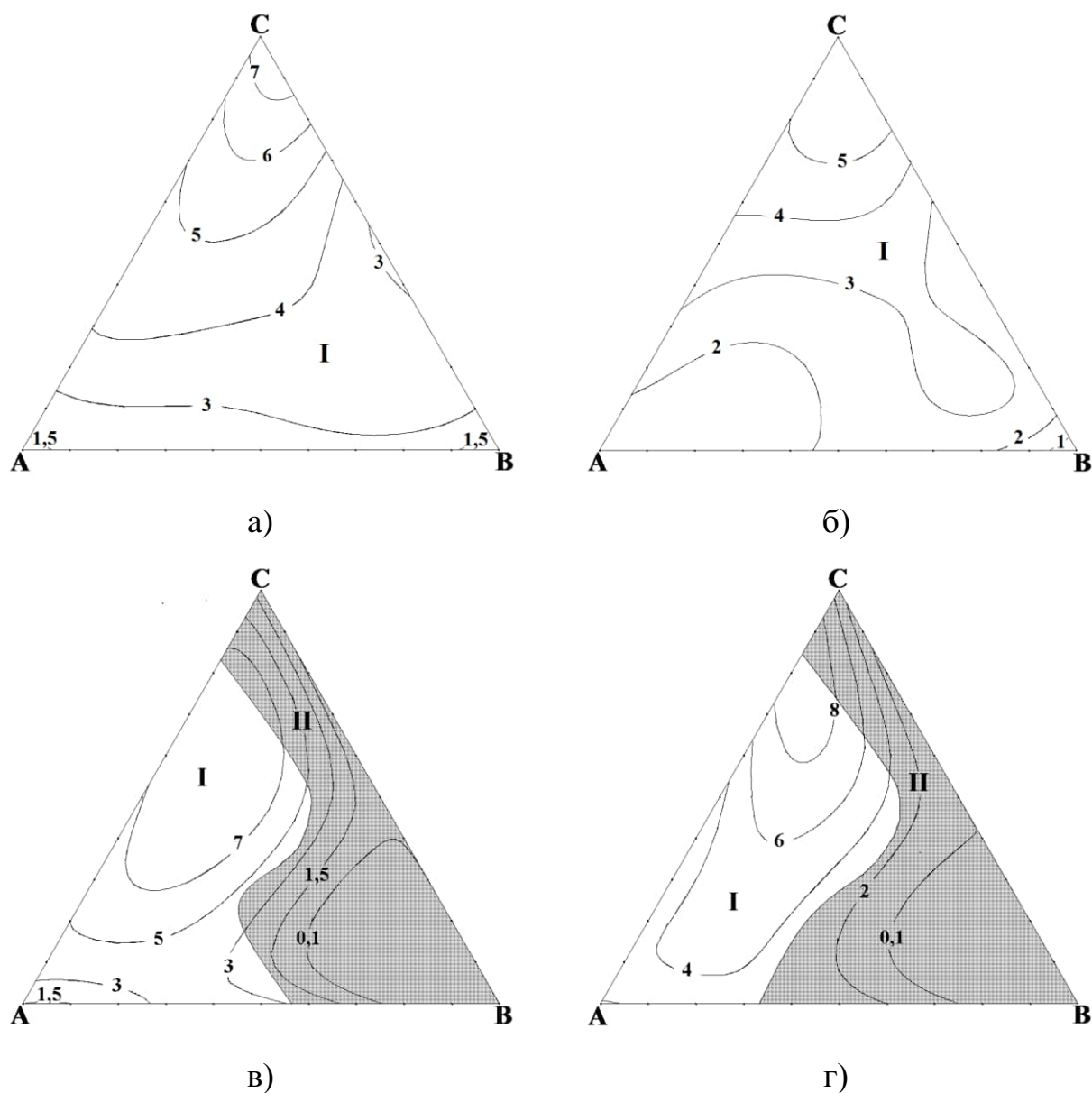


Рисунок 3.11 – Залежність швидкості розчинення (мкм/хв): а) – InAs, б) – GaAs, в) – InSb, г) – GaSb від складу травильної суміші $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--H}_2\text{O}$; області I – поліруючих та II – неpoliруючих розчинів.

Зміна швидкостей травлення InAs, GaAs, InSb та GaSb в розчинах $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--H}_2\text{O}$ свідчить про те, що процес розчинення досліджуваних підкладок залежить від складу травильних сумішей. Однак у випадку антимонідів зміна швидкостей розчинення також значною мірою залежить від хімічної природи підкладок.

Рівняння регресії, що описує швидкість розчинення GaSb в травильних композиціях $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--H}_2\text{O}$ має наступний вигляд:

$$v = 4,8x_1 + 1,8x_2 + 0,1x_3 + 0,4x_1x_2 - 9,4x_1x_3 + 8,2x_2x_3 + 21,3x_1x_2(x_1 - x_2) - 8,8x_1x_3(x_1 - x_3) + 13,1x_2x_3(x_2 - x_3) + 48,5(x_1 - x_2)^2x_1x_2 - 5,1(x_1 - x_3)^2x_1x_3 - 15,7(x_2 - x_3)^2x_2x_3 + 281,9x_1^2x_2x_3 + 113,3x_1x_2^2x_3 - 253,9x_1x_2x_3^2 \quad (3.19)$$

В діапазоні (об. %): (2-22) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:(10-98) HBr:(0-80) H_2O поверхня InAs і GaAs після ХДП візуально виглядає дзеркальною, а всі травильні розчини є поліруючими (область I). Для зразків InSb та GaSb поліруюча область знаходиться в наступних концентраційних діапазонах (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.

На діаграмах “склад травника – швидкість травлення” антимонідів визначено межі неполіруючих розчинів (область II) (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. При застосуванні травильних композицій зазначених концентрацій відбувалось так зване “грубе полірування”. На поверхні антимонідів формувалась біла плівка.

Як відомо, галій броміди є розчинними сполуками, а броміди Sb здатні розчинятись лише за певних умов. Однак, присутність води може викликати утворення оксидів, з яких Ga_2O_3 – нерозчинна сполука, а оксид Sb – повільно розчиняється. Крім того, часто H_2O в складі травника виступає як нейтралізатор, що може зменшувати загальну швидкість взаємодії та спричинювати формування окисненого шару на протравленій поверхні.

Кінетичні закономірності процесу розчинення напівпровідників вивчали у суміші складу 9 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –71 HBr–20 H_2O .

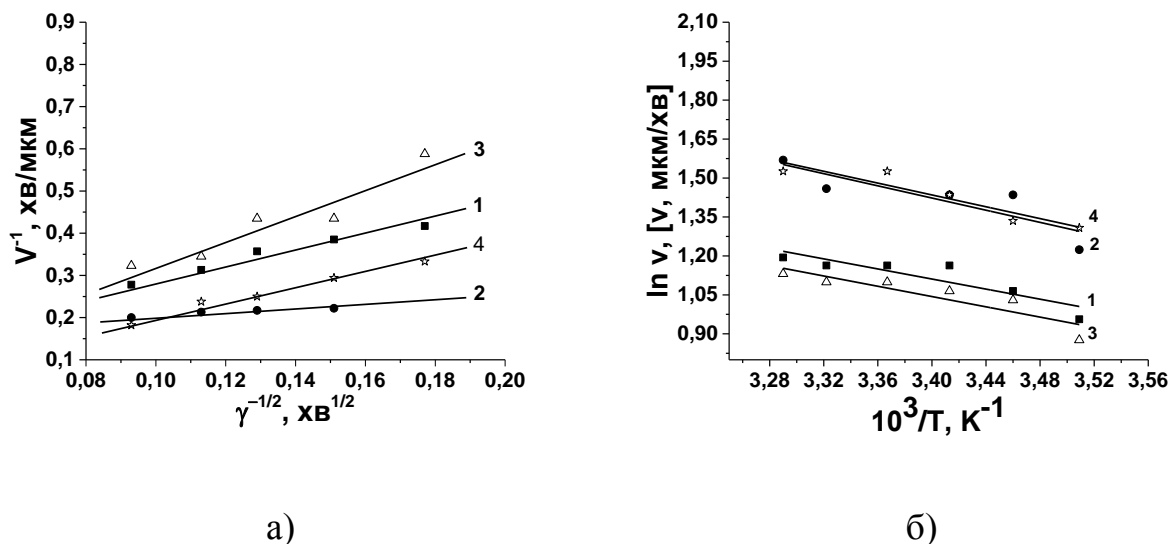


Рисунок 3.12 – Залежність швидкості розчинення **1)** – InAs, **2)** – InSb, **3)** – GaAs, **4)** – GaSb від швидкості перемішування – **(а)** та температури – **(б)** травника складу $9 (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - 71 \text{HBr} - 20 \text{H}_2\text{O}$.

Відповідно до рис. 3.12 а, при збільшенні швидкості перемішування розчину від 32 до 116 xv^{-1} швидкість травлення підкладок зростає в діапазоні (мкм/хв): 2,4-3,6 – у випадку InAs; 3,0-5,0 – для InSb; 1,7-3,1 – у випадку GaAs та 3,0-5,5 – для GaSb. Найбільший вплив зміни швидкості перемішування травника на швидкість травлення спостерігали для галій антимоніду, а найменший – для індій арсеніду. Лінії залежностей швидкості розчинення InAs, GaAs та GaSb від швидкості перемішування травника екстраполюються в початок координат. Аналіз отриманих результатів свідчить про домінуючий вплив стадії дифузії на загальну швидкість розчинення цих кристалів. Оскільки лінія залежності швидкості травлення InSb від швидкості перемішування розчину перетинає вісь ординат, процес розчинення кристалу має змішаний механізм.

Закономірності зміни швидкості травлення від температури травильної суміші досліджували в діапазоні $T = 285-304 \text{ K}$ (рис. 3.12 б). У всіх випадках швидкість травлення підкладок зростає зі збільшенням температури травильної композиції. Варто відмітити подібність температурних

залежностей для InAs та GaAs, а також для InSb та GaSb. З отриманих залежностей були розраховані значення уявної енергії активації (E_a) (табл. 3.3).

Таблиця 3.3 – Значення уявної енергії активації (E_a) та передекспоненційного множника ($\ln C_E$) процесу розчинення кристалів InAs, InSb, GaAs, GaSb в розчині складу $9(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7-71\text{HBr}-20\text{H}_2\text{O}$		
Зразок	E_a , кДж/моль	$\ln C_E$
InAs	8,1	4,4
InSb	9,7	5,4
GaAs	8,2	4,4
GaSb	9,5	5,3

Розраховані значення уявної енергії активації вказують на дифузійно-лімітований характер процесу травлення. Невідповідність результатів залежностей швидкості травлення від швидкості перемішування розчину та температури у випадку InSb можна пояснити переважанням стадії дифузії в змішаному механізмі полірування кристалу.

Згідно результатів АСМ (рис. 3.13), значення R_a не перевищує 10 нм.

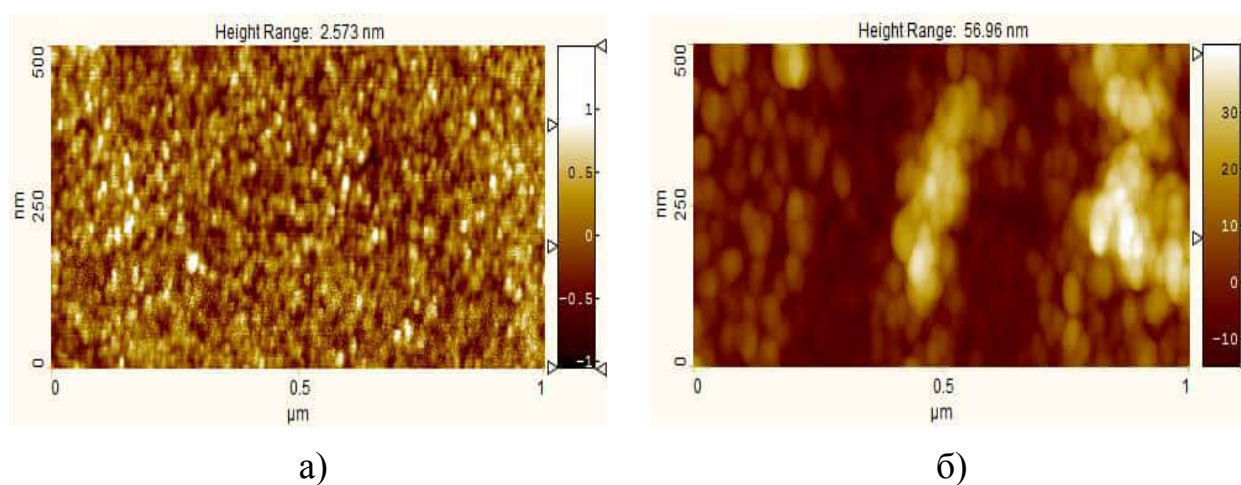


Рисунок 3.13 – Мікроструктура поверхні (1) InAs, (2) InSb після ХДП в поліруючому розчині $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{HBr}-\text{H}_2\text{O}$.

Слід зауважити, що поліруючі травильні композиції значно інтенсивніше зменшують шорсткість поверхні арсенідів в порівнянні з антимонідами. У випадку InAs $R_a = 0,2$ нм, тоді як для InSb шорсткість поверхні становить $R_a = 9,3$ нм. Як видно з одержаних даних, ХДП досліджуваними травильними сумішами згладжує поверхню арсенідів ефективніше в порівнянні з антимонідами.

Висновки до розділу 3

Експериментальні дані, представлені в цьому розділі, опубліковано в [170-174].

На основі результатів ХДП кристалів InAs, InSb, GaAs та GaSb у відтворених гідродинамічних умовах встановлено характер процесу хімічного розчинення зразків в сумішах $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--EG}$ та $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--H}_2\text{O}$. Побудовано залежності “склад розчину – швидкість травлення” та визначено концентраційні межі поліруючих і неполіруючих розчинів.

Зміна вмісту компонентів впливає на швидкість процесу травлення та поліруючі властивості розчинів. Встановлено, що збільшення вмісту $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в HBr сприяє збільшенню загальної швидкості травлення. Додавання до складу травника 3-го компоненту збільшує кількість травильних композицій з варіюванням значень швидкостей травлення. Насичення суміші 3-м компонентом сприяє зменшенню швидкості розчинення кристалів ($v_{min} = 0,1$ мкм/хв). Визначено, що найбільш перспективними для дослідження процесу розчинення всіх кристалів являються травники з вмістом 2-22 об.% $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в розчині. Досліджувані травильні композиції є низько-швидкісними травниками ($v_{max} = 8\text{--}10,4$ мкм/хв).

На основі результатів залежностей швидкості травлення від температури та швидкості перемішування сумішей встановлено, що процес розчинення

кристалів має дифузійний або змішаний (з переважанням стадії дифузії) механізм. Збільшення швидкості перемішування сприяє зростанню швидкостей травлення підкладок, що свідчить про визначальний вплив гідродинамічних умов на особливості процесу травлення кристалів InAs, InSb, GaAs та GaSb в розчинах на основі $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr}$.

Досліджено мікроструктуру поверхні зразків після всіх етапів обробки кристалів. Застосування методу ХДП у відтворюваних гідродинамічних умовах сприяє згладжуванню порушеного шару. Встановлено, що найкращі значення шорсткості поверхні забезпечують поліруючі розчини на основі $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--EG}$ та $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--H}_2\text{O}$. Однак у випадку застосування H_2O як 3-го компонента хороші показники R_a характерні лише для арсенідів. Якість полірування поверхні антимонідів у таких травниках була найгіршою з усіх досліджуваних систем. Встановлено, що введення 3-го компонента збільшує діапазон травильних розчинів і покращує їх поліруючі властивості.

Показано, що досліджувані травильні розчини на основі $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr}$ характеризуються високою поліруючою здатністю та сприяють формуванню надгладкої поверхні напівпровідників InAs, InSb, GaAs і GaSb ($R_a < 10$ нм).

4. Розчинення кристалів InAs, InSb та GaAs, GaSb в сумішах

$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr}$ —органічна кислота

На швидкість хімічного травлення напівпровідників впливає не тільки взаємодія компонентів травника з кристалами, але й розчинення продуктів окиснення, яке забезпечує уникнення пасивації поверхні. Підбір 3-го компоненту пов'язаний з можливістю покращити поліруючі властивості травильної суміші $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr}$, а також зі здатністю компонентів травника формувати розчинні сполуки, завдяки високій кислотності середовища.

3-й компонент в складі травильного розчину сприяє регулюванню процесу хімічної взаємодії $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ з HBr, утримуючи вільний Br_2 впродовж реакції. Як модифікатор в'язкості травильної суміші, він може зменшувати загальну швидкість травлення.

Відомо, що α -гідроксикислоти (лактатна, цитратна, яблучна та тартратна) зв'язують A^{III} атоми напівпровідників, що може сприяти більш гомогенному травленню. Здатність хелатувати іони металів пов'язана з наявністю неподільних пар електронів на атомах кисню в $-\text{COOH}$ та $-\text{OH}$ групах. α -гідроксикислоти виступають не тільки як комплексоутворювачі, але й каталізатори реакцій перетворення продуктів травлення в розчинні форми [175]. Однак, потрібно враховувати силу травильного розчину, оскільки дуже кислі травники погіршують дисоціацію органічної кислоти.

4.1. Розчинення кристалів InAs, InSb та GaAs, GaSb в сумішах

$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--C}_6\text{H}_8\text{O}_7$

В процесі експериментальних досліджень нами було охарактеризовано травильні розчини з різною вихідною концентрацією цитратної кислоти: 20 % та 40 %. Дослідження ХДП пластин InAs, InSb, GaAs і GaSb в розчинах

$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ проводили при $T = 292\text{--}294\text{ K}$ та швидкості обертання диску $\gamma = 78\text{ хв}^{-1}$ впродовж 5-10 хв.

4.1.1. Взаємодія кристалів в сумішах $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (20%)

На основі отриманих експериментальних даних було побудовано концентраційні залежності швидкості розчинення підкладок InAs, InSb, GaAs, GaSb і встановлено межі поліруючих (область I) та неpolіруючих розчинів (область II) (рис. 4.1.). Швидкість розчинення кристалів досягає максимального значення в розчинах, збіднених на 3-ій компонент. В області поблизу сторони AC переважають швидкості 1-5 мкм/хв (у випадку арсенідів) та 1-7 мкм/хв – для кристалів InSb і GaSb. Швидкість розчинення зразків InAs та GaAs зростає до 5,6–7,5 мкм/хв у вершині C, при вмісті 22 об.% $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в травильному розчині. Мінімальні значення (0,1 мкм/хв) досягаються у напрямку вершини B. Для кристалів InSb і GaSb максимальні значення швидкостей травлення дещо зміщені, в порівнянні з арсенідами, і досягаються в точці з 17 об.% окисника в розчині.

Збільшення концентрації цитратної кислоти в меншій мірі сприяє зменшенню швидкості розчинення підкладок InSb та GaSb в порівнянні з кристалами InAs та GaAs. Таким чином, можна стверджувати, що насичення розчину цитратною кислотою спричинює зниження швидкостей процесу розчинення напівпровідників. Варто відмітити аналогічність поведінки антимонідів та арсенідів в травильних композиціях $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--C}_6\text{H}_8\text{O}_7$.

Рівняння регресії 4-го ступеня, що описує швидкість травлення GaAs в розчинах системи $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (20 %) має наступний вигляд:

$$\begin{aligned} v = & 5,6x_1 + 1,1x_2 + 0,05x_3 + 1,4x_1x_2 - 10,9x_1x_3 - 2,1x_2x_3 - 0,27x_1x_2(x_1 - x_2) - \\ & - 3,9x_1x_3(x_1 - x_3) + 1,7x_2x_3(x_2 - x_3) + 1,9(x_1 - x_2)^2x_1x_2 + 6,3(x_1 - x_3)^2x_1x_3 + \\ & + 6,3(x_2 - x_3)^2x_2x_3 - 88,4x_1^2x_2x_3 + 88,7x_1x_2^2x_3 - 14,7x_1x_2x_3^2 \end{aligned} \quad (4.1)$$

Для InSb та GaSb більшу частину досліджуваного концентраційного діапазону формують поліруючі розчини (область I). Суміші з вмістом (2-19) об.% $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, (10-98) об.% HBr, (0-80) об.% $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ спричинюють поліруючий ефект для кристалів InSb і GaSb. Після розчинення кристалів у розчинах області I поверхня зразків була гладкою з дзеркальним блиском.

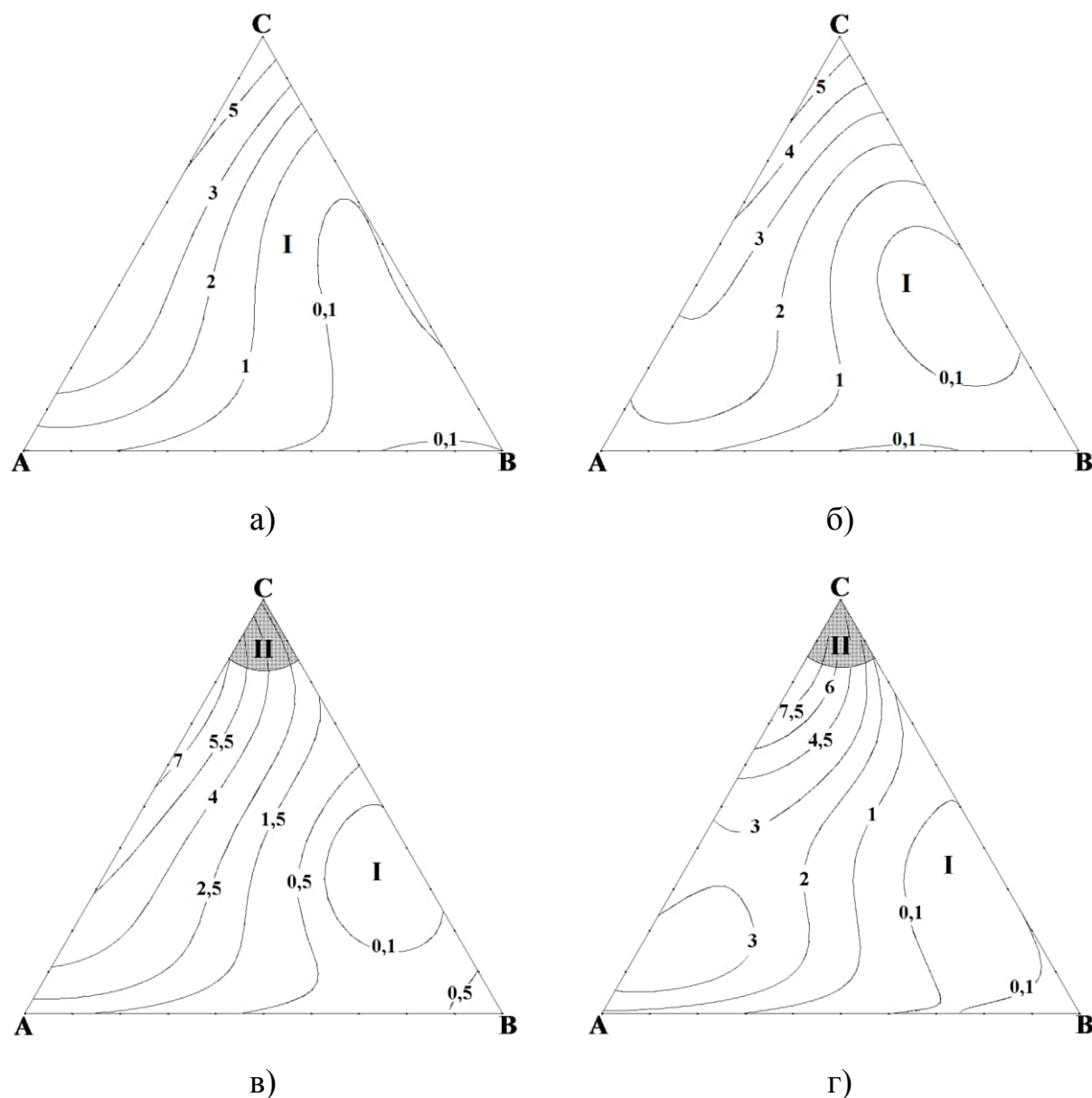


Рисунок 4.1 – Концентраційні залежності швидкості травлення (мкм/хв) кристалів InAs – (а), GaAs – (б), InSb – (в), GaSb – (г) в сумішах $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – HBr – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (20%); I – поліруюча і II – неполіруюча області.

Неполіруючі травники (область II) займають менше 10 % концентраційного трикутника. При вмісті 22 об.% $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в HBr на поверхні зразків InSb і GaSb утворюється біла плівка. Однак при її видаленні фільтрувальним папером, поверхня була матовою з тьмяним блиском. Область II для антимонідів обмежена розчинами складу (в об. %): (19-22) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, (69-81) HBr та (0-11) $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$.

У випадку кристалів InAs і GaAs поліруючими є всі склади травильних композицій: (2-22) об.% $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, (10-98) об. % HBr та (0-80) об. % цитратної кислоти.

Кінетичні закономірності процесу розчинення кристалів InAs, InSb, GaAs та GaSb вивчали в травильній суміші складу (об. %): $9(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - 71\text{HBr} - 20\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$.

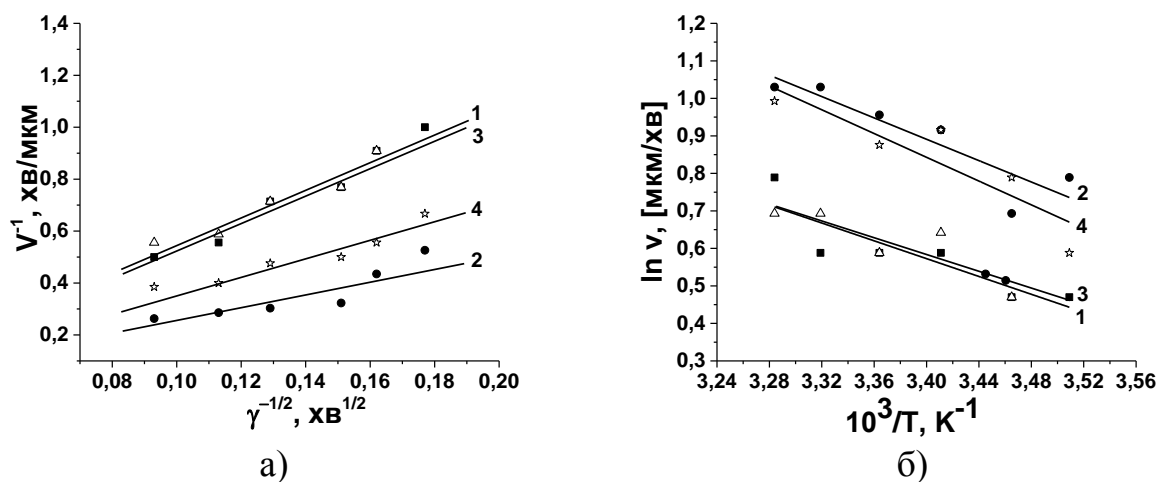


Рисунок 4.2 – Залежність швидкості розчинення від (а) швидкості перемішування розчину ($T = 293 \text{ K}$) та (б) температури ($\gamma = 78 \text{ хв}^{-1}$) у розчині складу (в об. %): $9(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - 71\text{HBr} - 20\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$: InAs – (1), InSb – (2), GaAs – (3), GaSb – (4).

При збільшенні швидкості обертання диску від 32 до 116 хв^{-1} швидкість розчинення зразків InAs та GaAs зростає стрімкіше, ніж для підкладок InSb та GaSb (рис. 4.2 а). Отримані графічні лінії залежностей 1–4, можна

екстраполювати в початок координат. Це свідчить про дифузійно-лімітований характер розчинення досліджуваних напівпровідників у відповідному розчині.

Температурну залежність швидкості травлення проводили в інтервалі $T = 285-305$ К, при швидкості обертання диску $\gamma = 78$ хв⁻¹. Графічна інтерпретація отриманих залежностей представлена на рис. 4.2 б. Зі збільшенням температури швидкість розчинення напівпровідників зростає. Лінія залежності для кристалу InAs майже співпадає з лінією залежності для GaAs, а у випадку InSb та GaSb ці залежності мають аналогічний характер. З отриманих даних розраховано значення уявної енергії активації (E_a) для всіх зразків (табл. 4.1).

Таблиця 4.1 – Уявна енергія активації (E_a) та величина логарифму передекспоненційного множника ($\ln C_E$) процесу розчинення кристалів InAs, InSb, GaAs, GaSb в розчині (в об. %): $9(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7-71\text{HBr}-20\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (20 %)

Напівпровідник	E_a , кДж/моль	$\ln C_E$
InAs	9,9	4,6
InSb	11,8	5,7
GaAs	9,3	4,4
GaSb	13,2	6,2

Значення (E_a) знаходяться в межах 9,3–13,2 кДж/моль, тобто не перевищують 30 кДж/моль, що вважається характерним для дифузійно-лімітованого процесу розчинення. Отримані результати підтверджують попередній висновок про дифузійний характер розчинення кристалів InAs, InSb, GaAs та GaSb в розчинах складу $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{HBr}-\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$.

4.1.2. Взаємодія напівпровідників InAs, InSb, GaAs та GaSb з сумішами $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (40 %)

Залежності швидкостей розчинення кристалів InAs, InSb, GaAs та GaSb від складу травильної суміші $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (40 %) представлено на рис. 4.3.

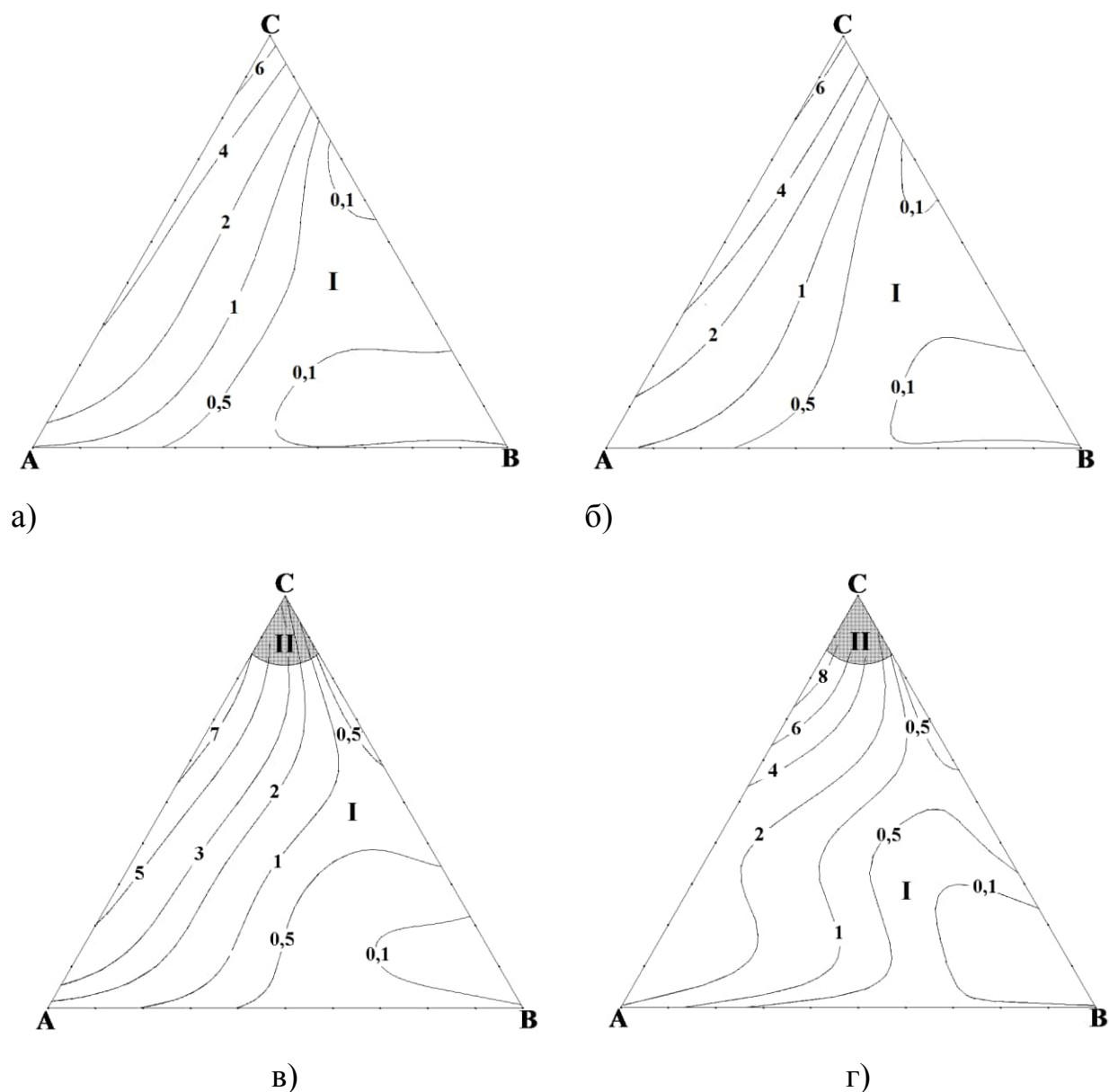


Рисунок 4.3 – Концентраційні залежності швидкості розчинення (мкм/хв) InAs – (а), GaAs – (б), InSb – (в), GaSb – (г) в травниках $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (40%); I – поліруюча та II – неpoliруюча області.

Як видно з рис. 4.3, хід ізоліній швидкостей травлення для арсенідів та антимонідів має однотипний характер. Можна відмітити наступні тенденції впливу компонентів травильних розчинів на зміну швидкостей травлення. Для InAs та GaAs збільшення вмісту окисника від 2 до 22 об.% в складі травильної суміші супроводжується збільшенням швидкостей розчинення зразків в діапазоні 0,9-7,5 мкм/хв. У випадку антимонідів швидкість травлення зростає від 1,5-1,8 мкм/хв до 7,9-8,4 мкм/хв при 2-17 об.% $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в розчині. В межах 17-22 об.% швидкість розчинення напівпровідників різко спадає до 2,0-4,8 мкм/хв. Таким чином, максимальні швидкості розчинення напівпровідників спостерігаються поблизу сторони АС. Насичення розчину цитратною кислотою гальмує швидкість взаємодії компонентів травника з кристалами. Як бачимо з діаграм, у напрямку вершини В значна частина травильних сумішей характеризуються низькими швидкостями травлення (0,1-0,5 мкм/хв). Низькошвидкісними травниками є розчини, збагачені 3-ім компонентом (вершина В) та збіднені на HBr (сторона ВС).

Завдяки невеликим швидкостям розчинення InAs, GaAs, InSb і GaSb в сумішах $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -HBr- $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (40 %), порушені приповерхневі шари рівномірно стравлюються, що сприяє формуванню гладкої поверхні.

Рівняння регресії 4-го ступеня що описує швидкість травлення InAs в розчинах системи $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -HBr- $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (40 %), можна представити наступним чином:

$$v = 7,5x_1 + 0,9x_2 + 0,1x_3 + 1,2x_1x_2 - 14,4x_1x_3 - 1,6x_2x_3 - 9,6x_1x_2(x_1 - x_2) - \\ - 20x_1x_3(x_1 - x_3) - 7,4x_2x_3(x_2 - x_3) + 2,7(x_1 - x_2)^2x_1x_2 - 21,9(x_1 - x_3)^2x_1x_3 + \\ + 2,1(x_2 - x_3)^2x_2x_3 + 6,7x_1^2x_2x_3 - 39,7x_1x_2^2x_3 - 21,6x_1x_2x_3^2 \quad (4.2)$$

На основі аналізу стану поверхні після її обробки методом ХДП в розчинах $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -HBr- $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (40 %) було виділено склади поліруючих та неполіруючих травильних композицій. У випадку антимонідів область І займає понад 90 % концентраційного інтервалу та містить (в об. %): (2-19):(10-98):(0-80) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:HBr: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Для арсенідів поліруючими

властивостями характеризуються композиції складу (в об. %): (2-22):(10-98):(0-80) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7:\text{HBr}:\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Після ХДП в травниках даного складу поверхня кристалів була гладкою та мала полірований вигляд. Діапазон неpolіруючих розчинів (область II) для антимонідів обмежується наступним вмістом реагентів: (19-22):(69-81):(0-11) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7:\text{HBr}:\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Розчинення приповерхневих шарів підкладок в таких сумішах супроводжується утворенням білої плівки.

Результати досліджень кінетики процесу травлення напівпровідників представлено на рис. 4.4. Дослідження проводили в суміші складу (в об. %): 9 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –71 HBr–20 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$.

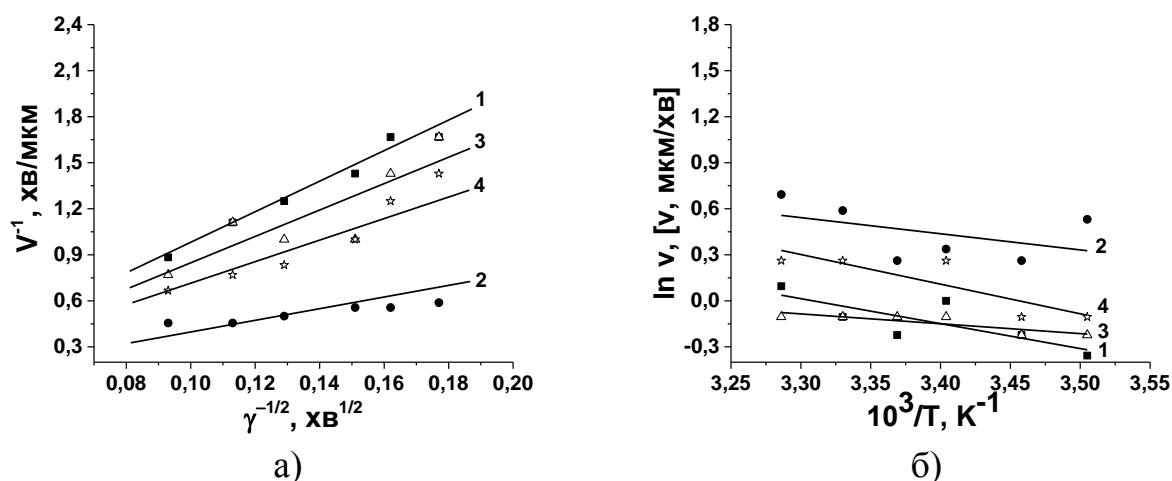


Рисунок 4.4 – Залежності швидкостей розчинення InAs – (1), InSb – (2), GaAs – (3), GaSb – (4) від (а) швидкості перемішування розчину та (б) температури у травнику $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –HBr– $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (40 %).

Як видно з рис.4.4 а, збільшення швидкості обертання диску супроводжується зростанням швидкості розчинення кристалів. Це може пояснюватись додатковою активацією взаємодії реагентів за рахунок збільшення швидкостей надходження свіжих порцій травника до кристалів та відведення продуктів реакції від поверхні. Нахил ліній отриманих

залежностей свідчить про дифузійний характер процесу розчинення підкладок.

Вплив температурного фактору на швидкість процесу травлення кристалів InAs, InSb, GaAs та GaSb досліджували в діапазоні $T = 285-305$ К при $\gamma = 78$ хв⁻¹. Збільшення температури супроводжується незначним підвищенням швидкості розчинення кристалів. Розраховані графічним методом значення уявної енергії активації представлено в табл. 4.2.

Таблиця 4.2 – Уявна енергія активації (E_a) та значення логарифму передекспоненційного множника ($\ln C_E$) процесу розчинення InAs, InSb, GaAs, GaSb в травнику (в об. %): $9(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7-71\text{HBr}-20\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (40 %)

Зразок	E_a , кДж/моль	$\ln C_E$
InAs	13,6	5,4
InSb	8,7	4
GaAs	5,3	2
GaSb	13,8	5,7

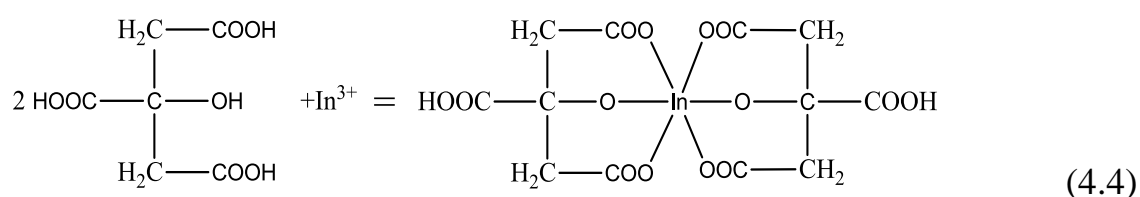
Розраховані значення уявної енергії активації E_a свідчать про дифузійне обмеження процесу розчинення напівпровідників InAs, InSb, GaAs та GaSb в сумішах $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{HBr}-\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$.

4.1.3. Порівняльний аналіз впливу зміни вихідної концентрації $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ на процес розчинення

Встановлено, що застосування різної вихідної концентрації цитратної кислоти (20% або 40%) не впливає на діапазон швидкостей травлення. Зростання вмісту $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ від 0 об. % до 80 об. % в складі травника супроводжується зменшенням швидкості розчинення InAs, InSb, GaAs і GaSb. Склади травильних композицій на основі $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{HBr}-\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (20 %) всередині діаграм (в порівнянні з 40 %-ою)

характеризуються більшими швидкостями травлення. Тобто, підвищення вихідної концентрації цитратної кислоти (з 20% до 40%) спричинює більш ефективне гальмування швидкості взаємодії реагентів, причому даний ефект проявляється більш виражено у випадку розчинення антимонідів, ніж арсенідів.

Взаємодія катіонів Ga^{3+} та In^{3+} з $C_6H_8O_7$ може супроводжуватись утворенням хелатних комплексів типу:



Наявність $C_6H_8O_7$ в суміші здатна пришвидшувати міграцію оксидів A^{III} , сприяючи їх розщепленню.

Завдяки великій розчинності та хелатуючій дії, цитратна кислота переводить сполуки металів в розчинні форми і збільшує діапазон поліруючих розчинів. Варто відмітити, що зміна вихідної концентрації 3-го компоненту не впливає на розташування поліруючої та неполіруючої областей.

На основі проведених досліджень встановлено, що поліруючі розчини складу $(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr-C_6H_8O_7$ (20 %) ефективніше зменшують структурні порушення поверхні напівпровідників в порівнянні з 40 % $C_6H_8O_7$ (рис. 4.5).

Як бачимо, застосування 20 % $C_6H_8O_7$ забезпечує формування дещо кращої полірованої поверхні. АСМ дослідженням стану поверхні після обробки в розчині $(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr-C_6H_8O_7$ (20%) представлено на прикладі InAs (рис. 4.6).

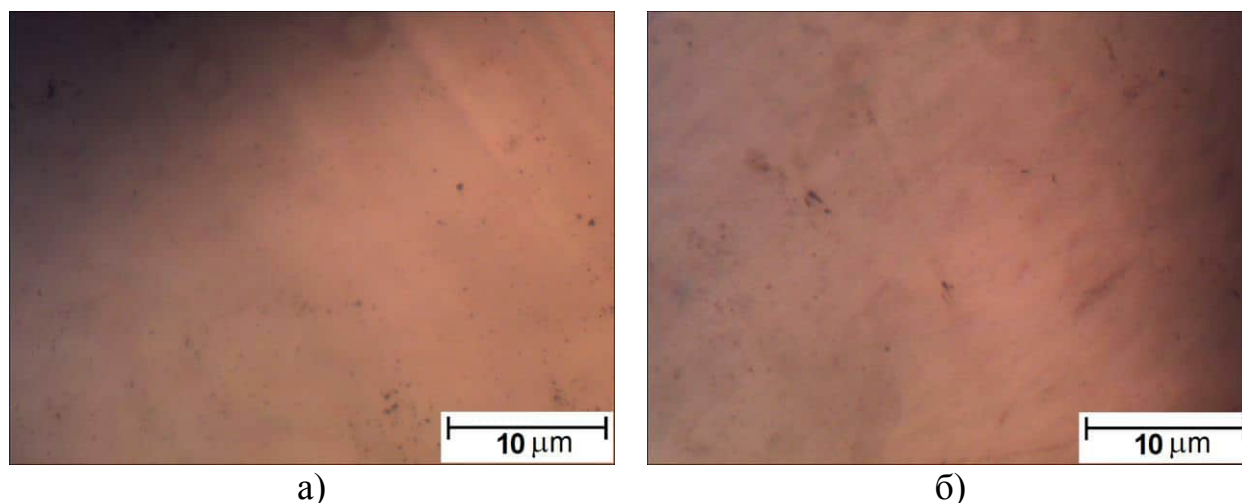


Рисунок 4.5 – Морфологія поверхні кристалів InAs після ХДП в розчині $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ при застосуванні вихідної концентрації $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$:
а) 20%, б) 40%.

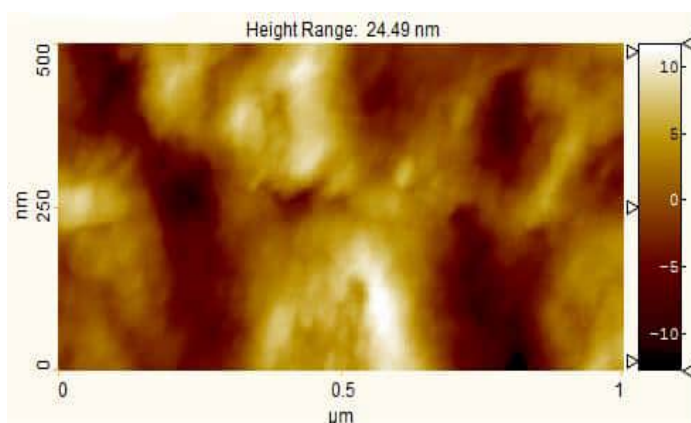


Рисунок 4.6 – АСМ-зображення мікроструктури поверхні InAs після ХДП в розчині $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (20%).

Шорсткість поверхні характеризувалась наступними параметрами:
 $R_a = 3,6 \text{ нм}$ та $R_{\text{ms}} = 4,5 \text{ нм}$.

4.2. Взаємодія InAs, InSb, GaAs, GaSb з травильними композиціями $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$

Тартратна кислота є одним з найбільш широко застосовуваних і ефективних комплексоутворюючих агентів в складі травильних композицій. Введення її до складу травника посилює процес видалення атомів In та Ga завдяки хелатуючому ефекту. Автори [71] відзначають, що $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$

повільніше розриває зв'язок In–O в порівнянні з Ga–O. Взаємодія $C_4H_6O_6$ з елементами III групи супроводжується утворенням розчинних комплексів.

4.2.1 Хімічне розчинення InAs, InSb, GaAs, GaSb в сумішах

$(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr-C_4H_6O_6$ (27 %)

ХДП InAs, InSb, GaAs та GaSb в розчинах $(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr-C_4H_6O_6$ з вихідною концентрацією $C_4H_6O_6$ (27 %) проводили у відтворюваних гідродинамічних умовах при $T = 294-298$ К і швидкості обертання диску $\gamma = 78$ хв⁻¹ протягом 5-10 хв. В результаті експериментальних досліджень побудовано діаграми “склад травника – швидкість травлення” та встановлено концентраційні залежності швидкостей травлення (рис. 4.7).

Взаємодія кристалів з розчинами системи $(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr-C_4H_6O_6$ (27 %) характеризується наступними закономірностями. Швидкості травлення для всіх кристалів зростають від мінімальних значень (0,1 мкм/хв) в розчинах з найвищою концентрацією $C_4H_6O_6$ (вершина **В**) до максимальних (5,6-7,5 мкм/хв для InAs і GaAs; 7,9-8,4 мкм/хв у випадку InSb та GaSb) в напрямку вершини **С**. Хід ізоліній швидкостей травлення InAs та GaAs має аналогічний характер. Така ж ситуація спостерігається і для кристалів InSb та GaSb. У розчині з найбільшим вмістом $(NH_4)_2Cr_2O_7$ (22 об. %) швидкості травлення напівпровідників InSb та GaSb значно менші, ніж в точці з 17 об.% $(NH_4)_2Cr_2O_7$ в суміші. Така тенденція може бути пояснена утворенням плівки на антимонідах, що обмежує взаємодію кристалів з активними компонентами травильного розчину.

Взаємодія компонентів травника з напівпровідниками може виглядати наступним чином: Br_2 розриває ковалентні зв'язки в кристалах InAs, InSb, GaAs і GaSb та утворює броміди, які легко вступають в реакцію гідролізу.

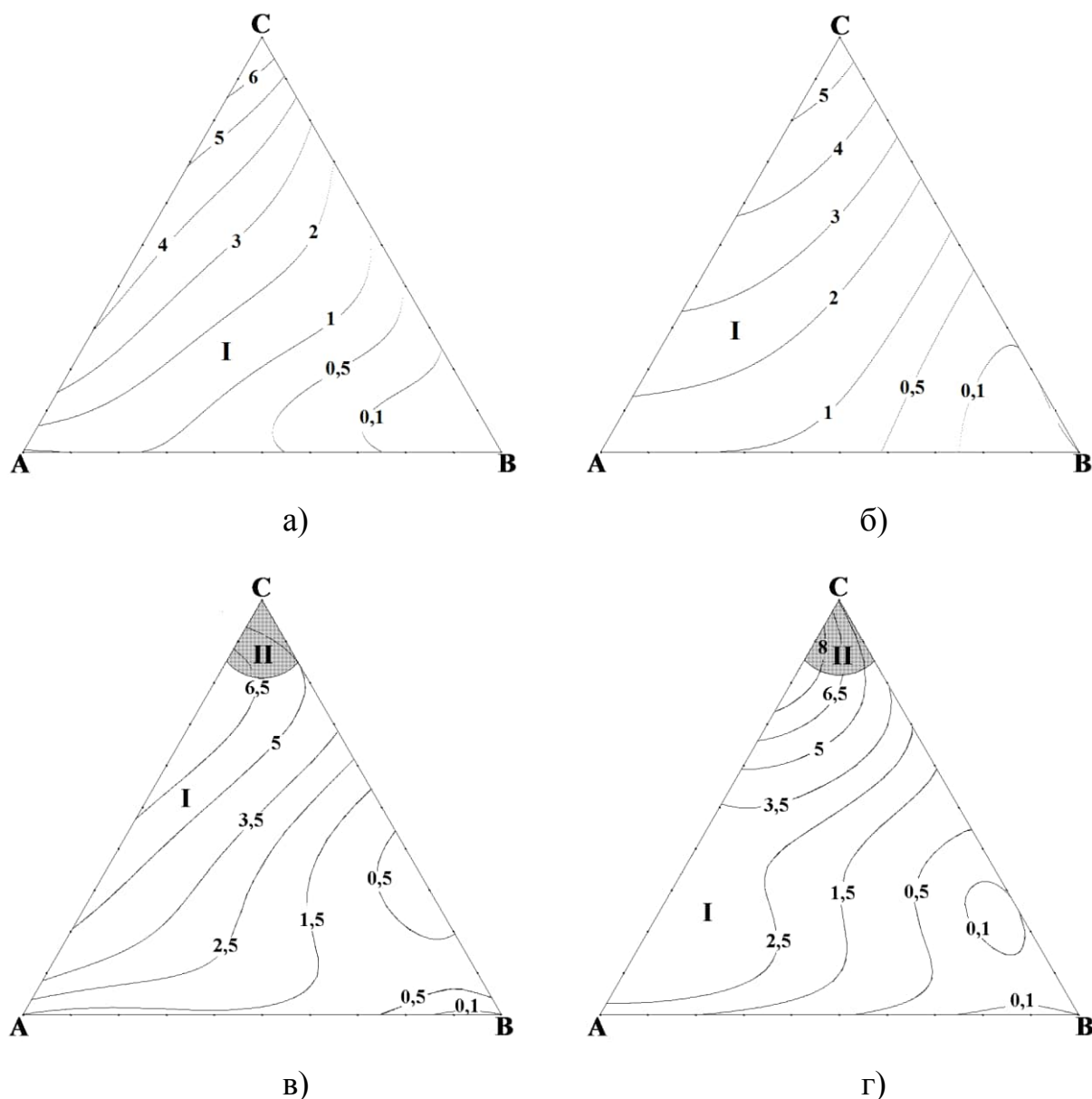
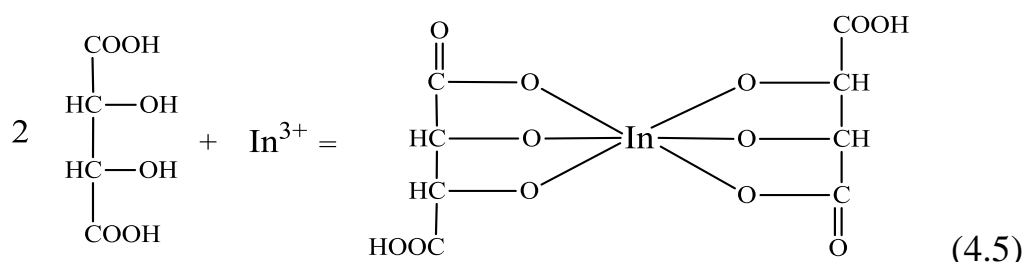


Рисунок 4.7 – Концентраційні залежності швидкості розчинення кристалів InAs – (а), GaAs – (б) та InSb – (в), GaSb – (г) від складу травильної композиції $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (27 %).

В кислому розчині відбувається іонізація $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$. Збагачені на електрони атоми кисню --COOH та --OH груп тартратної кислоти хелатують іони In^{3+} (Ga^{3+}) в координаційні комплекси і передають протони до кисню продуктів окиснення, таких як гідроксили (As--OH). Атом In має більший розмір в порівнянні з Ga, тому утворення комплексів між індієм і $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ відбуватиметься повільніше. Враховуючи значні розміри та просторове

розташування карбоксильних груп та гідроксогруп ми припускаємо, що найбільш енергетично вигідним буде утворення саме таких комплексів:



Крім того, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ сприяє одночасному травленню та видаленню атомів A^{III} та B^{V} , в результаті чого утворюється гладка полірована поверхня. Хелатовані продукти реакції добре розчинні у воді, і також можуть бути видалені разом з компонентами прореагованої суміші в процесі міжопераційного відмивання.

На основі отриманих залежностей можна зробити висновок, що механізм розчинення напівпровідників InAs , InSb , GaAs та GaSb розчинах на основі $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (27 %) має аналогічний характер. Розведення травильної суміші $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr}$ 3-м копонентом сприяє зменшенню загальної швидкості розчинення кристалів в травильних композиціях $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-C}_4\text{H}_6\text{O}_6$. Причиною цьому слугують не тільки хелатуюча здатність тартратної кислоти, а й зміна в'язкості травильного розчину. Адже збільшення в'язкості травника гальмує процес взаємодії реагентів, що в свою чергу проявляється у зменшенні загальної швидкості травлення.

Рівняння регресії 4-го ступеня, що описує швидкість хімічного травлення InSb в композиціях $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (27 %) має наступний вигляд:

$$\begin{aligned}
 v = & 2x_1 + 1,5x_2 + 0,1x_3 + 19,8x_1x_2 - 0,2x_1x_3 + 2x_2x_3 + 12,5x_1x_2(x_1 - x_2) + \\
 & + 16,8x_1x_3(x_1 - x_3) - 2,2x_2x_3(x_2 - x_3) + 24,3(x_1 - x_2)^2x_1x_2 + 28,5(x_1 - x_3)^2x_1x_3 - \\
 & - 6,9(x_2 - x_3)^2x_2x_3 - 120x_1^2x_2x_3 + 17,3x_1x_2^2x_3 + 4,5x_1x_2x_3^2 \quad (4.6)
 \end{aligned}$$

Оцінюючи стан поверхні підкладок, отриманих після ХДП в розчинах $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (27 %), встановлено концентраційні межі поліруючих та неpolіруючих розчинів. У випадку кристалів InAs та GaAs всі травильні композиції формують дзеркальну поліровану поверхню.

Варто відмітити, що в розчинах складу 19 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--}61 \text{ HBr--}20 \text{ C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ та 14 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--}66 \text{ HBr--}20 \text{ C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ на поверхні InAs утворюються круглі ямки травлення, що може бути пов'язано зі збільшенням швидкості травлення в даних точках по відношенню до оточуючої поверхні. Таке підсилення може бути випадковим або ж зумовленим певними властивостями кристалу навколо даних точок. Перше може бути спричинене агресивним середовищем взаємодії реагентів та газовиділенням. Зазвичай таке явище супроводжується видаленням великої кількості матеріалу та утворенням ямок травлення. Ямки травлення другого типу виникають через присутність дислокацій на поверхні зразка. Причини утворення таких дислокацій можуть бути наступними:

- 1) наявність поля пружної деформації навколо дислокацій, що призводить до підвищення хімічної активності;
- 2) підвищена концентрація домішок навколо дислокацій. При рості кристала домішки мають тенденцію мігрувати до дислокацій, оскільки ті володіють низькою енергією. Це полегшує процес вклинення домішок в решітку;

Механічне шліфування також може спричинювати утворення дислокаційних петель. Після хімічної обробки такої поверхні можливе формування ямок травлення.

- 3) у місцях дислокацій порушується міцність зв'язку, що спричинює більшу хімічну активність таких ділянок.

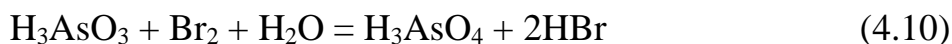
Для даних кристалів область поліруючих розчинів (область I) знаходиться в інтервалі (2-22) об. % $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, (10-98) об. % HBr та (0-80) об. % $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$.

У випадку InSb та GaSb спостерігали два типи морфології поверхні. В концентраційному інтервалі (в об. %) (2-19) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:(10-98) HBr:(0-80) тартратної кислоти отримували гладку поліровану поверхню. При максимальному вмісті $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в травильній композиції на поверхні пластин антимонідів утворюється біла плівка, поява якої може бути пов'язана з формуванням нерозчинних оксидів Sb_2O_3 або Sb_2O_5 . Інтервал неполіруючих розчинів (область II) для антимонідів обмежений розчинами, що містять (в об. %) (19-22) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, (69-81) HBr та (0-11) $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$.

Відсутність неполіруючих областей для InAs та GaAs можна пояснити тим, що As видаляється як H_3AsO_3 або як арсенат $(\text{AsO}_4)^{3-}$. AsBr_3 легко розчиняється у воді:



В кислих розчинах можливі наступні реакції:

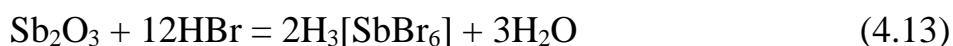


Оскільки атоми As збагачені на електрони, вони видаляються у вигляді вище наведених сполук, а не координаційного комплексу.

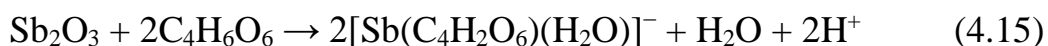
Взаємодія антимонідів з компонентами травника може супроводжуватись утворенням SbOBr , якому також характерна реакція гідролізу:



Крім того, в розчинах, збагачених бромідною кислотою, можливі взаємодії:



Утворення Sb_2O_3 можна уникнути регулярним додаванням свіжих порцій травника. Тартратна кислота також зв'язує оксид у розчинний комплекс:



На прикладі антимоніду галію на рис. 4.8 представлено відмінність морфології поверхні підкладки після полірування в розчинах з максимальним вмістом $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (22 об.%) (рис.4.8 а) та $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (80 об.%) (рис. 4.8 б).

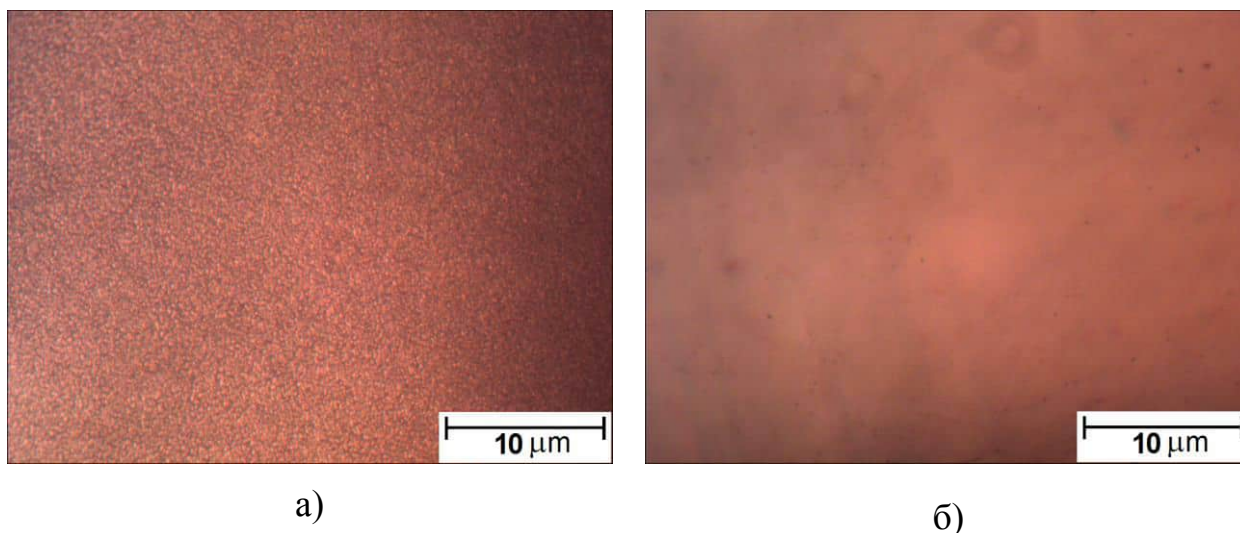


Рисунок 4.8 – Морфологія поверхні GaSb після ХДП в розчині, насиченому (а) – $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ та (б) – $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$.

Окрім дзеркального блиску, поліруючі травильні розчини складу $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (27 %) забезпечують гладку морфологію поверхні, а невисокі швидкості травлення – рівномірне зняття приповерхневих шарів.

Механізм і кінетику хімічного розчинення напівпровідників InAs, InSb, GaAs та GaSb в травильних сумішах $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ досліджено на основі залежностей швидкостей травлення від швидкості перемішування розчину та температури (рис. 4.9).

В діапазоні швидкостей обертання диску від 32 до 116 хв^{-1} швидкість травлення всіх кристалів зростає незначною мірою (рис. 4.9 а). Це свідчить про те, що гідродинамічні умови забезпечують надходження свіжих порцій травника та впливають на характер процесу розчинення підкладок.

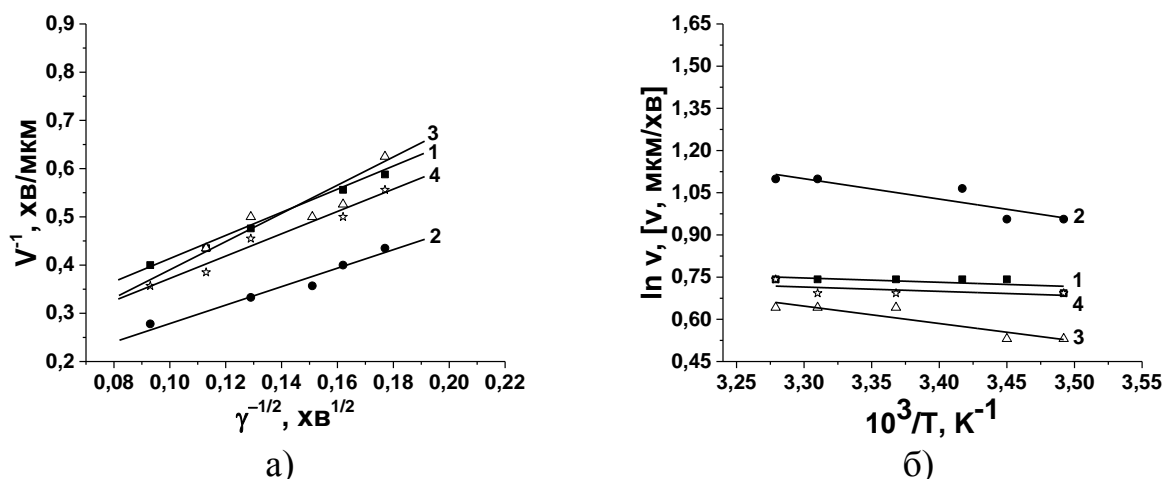


Рисунок 4.9 – Залежності швидкостей травлення (мкм/хв) пластин InAs – (1), InSb – (2), GaAs – (3), GaSb – (4) від (а) швидкості обертання диску ($T = 293 \text{ K}$) та (б) температури розчину ($\gamma = 78 \text{ хв}^{-1}$) в травильній суміші складу (в об. %): 9 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – 71 HBr – 20 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$.

Отримані залежності 1-4 відтинають відрізок на осі ординат, що свідчить про змішаний (дифузійно-кінетичний) характер процесу травлення InAs, InSb, GaAs та GaSb в досліджуваному розчині.

При аналізі впливу температурного фактору на швидкості розчинення встановлено, що збільшення температури травильної суміші чинить незначний вплив на швидкість реакції (рис. 4.9 б). Значення розрахованої уявної енергії активації не перевищують 35 кДж/моль (табл. 4.3).

Результати досліджень впливу температури на кінетику травлення кристалів в розчинах $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – HBr – $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (27 %) свідчать про лімітування процесу розчинення напівпровідників стадією дифузії. Розбіжність у визначенні природи процесу травлення може бути пов'язана з тим, що в змішаному механізмі переважає стадія дифузії.

Таблиця 4.3 – Значення уявної енергії активації (E_a) та величина логарифму передекспоненційного множника ($\ln C_E$) для процесу травлення кристалів InAs, InSb, GaAs, GaSb в розчині (в об.%): $9(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7-71\text{HBr}-20\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (27%)

Кристал	E_a , кДж/моль	$\ln C_E$
InAs	1,3	1,3
InSb	6	3,5
GaAs	5,2	2,7
GaSb	1,3	1,2

4.2.2. Хіміко-динамічне полірування InAs, InSb, GaAs та GaSb в розчинах $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{HBr}-\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (40 %)

Дослідження особливостей хіміко-динамічного полірування кристалів InAs, InSb, GaAs та GaSb в розчинах $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{HBr}-\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ з 40 % вихідною концентрацією тартратної кислоти проводили при $T = 294-296$ К протягом 5-10 хв у відтворюваних гідродинамічних умовах.

Залежності швидкостей розчинення напівпровідників від складу розчинів системи $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{HBr}-\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, побудовані з використанням симплексних ґраток Шеффе, представлені на рис. 4.10. Відзначимо, що значення швидкостей травлення кристалів InAs та GaAs, а також InSb та GaSb у досліджуваному концентраційному діапазоні характеризуються незначною відмінністю. Розчини, насичені 3-м компонентом (в напрямку вершини **B**) характеризуються низькими швидкостями травлення (0,1-0,5 мкм/хв) і займають значну частину концентраційного інтервалу. При наближенні до сторони **AC** швидкість розчинення підкладок становить 1-6,5 мкм/хв, причому насичені окисником суміші характеризуються найбільшими швидкостями взаємодії з кристалами.

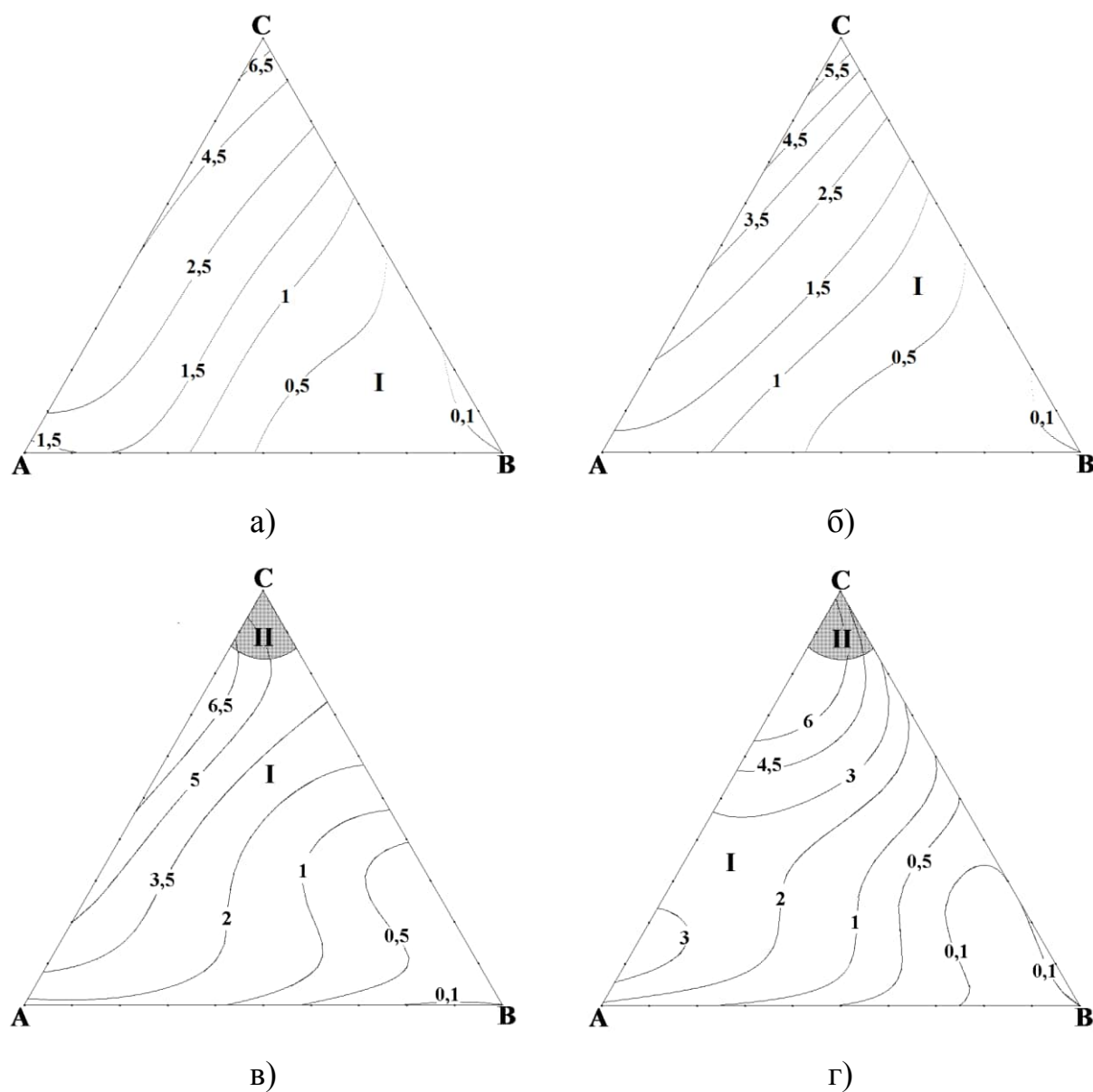


Рисунок 4.10 – Концентраційні залежності швидкостей розчинення (мкм/хв) кристалів (а) – InAs, (б) – GaAs, (в) – InSb, (г) – GaSb від складу травника $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (40%) при об'ємному співвідношенні компонентів у вершинах А, В, С (об.%): А – (2:98:0); В – (10:10:80); С – (22:78:0); I – поліруючі та II – неpoliруючі розчини.

Рівняння регресії 4-го ступеня, що описує швидкість хімічного травлення InAs в розчинах системи $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (40 %) має наступний вигляд:

$$\begin{aligned}
v = & 7,5x_1 + 0,9x_2 + 0,05x_3 + 1,2x_1x_2 - 13,1x_1x_3 - 0,3x_2x_3 - 9,6x_1x_2(x_1 - x_2) - \\
& - 9,5x_1x_3(x_1 - x_3) + 4,1x_2x_3(x_2 - x_3) + 2,7(x_1 - x_2)^2x_1x_2 - 6,3(x_1 - x_3)^2x_1x_3 + \\
& + 6(x_2 - x_3)^2x_2x_3 + 1,5x_1^2x_2x_3 - 46,3x_1x_2^2x_3 + 10,1x_1x_2x_3^2 \quad (4.16)
\end{aligned}$$

В досліджуваному концентраційному інтервалі було виділено поліруючі (область I) та неpolіруючі (область II) склади травильних композицій. У випадку арсенідів область I містить (в об. %) (2-22) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, (10-98) HBr та (0-80) $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$. Поліруючий ефект для антимонідів мають розчини складу (в об. %) (2-19) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, (10-98) HBr та (0-80) тартратної кислоти. Область II містить неpolіруючі розчини складу (в об. %): (19-22) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, (69-81) HBr та (0-11) $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, в яких після травлення на поверхні кристалів утворюється біла плівка.

При дифузійно-лімітованому процесі травлення швидкість розчинення матеріалу залежить від швидкості перенесення активних компонентів травника до реагуючої поверхні за допомогою дифузії або швидкості відведення продуктів реакції від поверхні. Такий механізм характеризується зростанням швидкості травлення при збільшенні швидкості перемішування розчину. При цьому зростає енергія активації (≤ 35 кДж/моль) та спостерігається незначний вплив температурних умов [93].

Підтвердженням даних характеристик є результати залежностей швидкості травлення підкладок в травильних композиціях складу $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (40 %) від швидкості перемішування (обертання диску) та температури розчину.

Вплив гідродинамічних умов на швидкість розчинення напівпровідників InAs , InSb , GaAs , GaSb вивчали при $\gamma = 32\text{--}116$ хв^{-1} та $T = 296$ К (рис. 4.11 а).

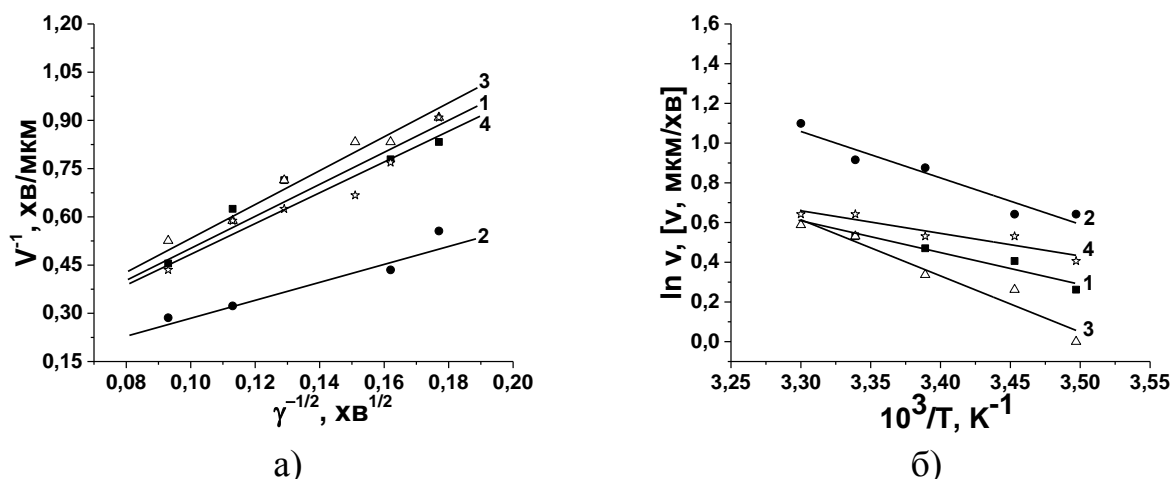


Рисунок 4.11 – Залежності швидкості розчинення (мкм/хв) пластин InAs – (1), InSb – (2), GaAs – (3), GaSb – (4) від швидкості перемішування – (а) та температури – (б) травника складу 9 (NH₄)₂Cr₂O₇ – 71 HBr – 20 C₄H₆O₆.

Як видно з рис. 4.11 а, швидкість травлення усіх кристалів зростає зі збільшенням швидкості надходження свіжих порцій травника. Це можна пояснити збільшенням швидкості взаємодії реагентів. Зменшення швидкості реакції при сповільненні швидкості перемішування розчину свідчить про те, що в результаті взаємодії реагентів кількість активного компоненту зменшується, а також утворюються стабільні проміжні та кінцеві продукти реакції. Максимальний вплив швидкості обертання диску на зміну швидкості розчинення спостерігався для InSb, а мінімальний – для GaAs. Прямі 1-4 можна екстраполювати в початок координат. Це свідчить про дифузійну природу процесу розчинення кристалів InAs, InSb, GaAs та GaSb в розчинах системи (NH₄)₂Cr₂O₇–HBr–C₄H₆O₆ (40 %).

Значення уявної енергії активації визначали графічним методом на основі залежностей швидкості травлення напівпровідників від температури розчину (рис. 4.11 б). В діапазоні температур $T = 286-303$ К швидкість розчинення поступово зростала. За нахилом прямих було отримано наступні величини $tg \varphi$, що відповідають значенням E_a , які представлені в табл. 4.4.

Таблиця 4.4 – Уявна енергія активації (E_a) та логарифм передекспоненційного множника ($\ln C_E$) для процесу розчинення InAs, InSb, GaAs, GaSb в розчині (в об. %): $9(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7-71\text{HBr}-20\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (40 %)		
Кристал	E_a , кДж/моль	$\ln C_E$
InAs	13,2	5,9
InSb	19,5	8,8
GaAs	23,5	10,0
GaSb	9,4	4,4

Розраховані значення уявної енергії активації процесу розчинення досліджуваних напівпровідників співмірні за величинами, характерними для дифузійно-лімітованого процесу розчинення.

Якість морфології поверхні, отриманої після розчинення зразків в поліруючому розчині, представлена на рис. 4.12.

Згідно даних металографічного аналізу, хіміко-динамічне полірування травниками на основі композицій $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{HBr}-\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (40 %) сприяють формуванню гладкої полірованої поверхні всіх досліджуваних напівпровідників.

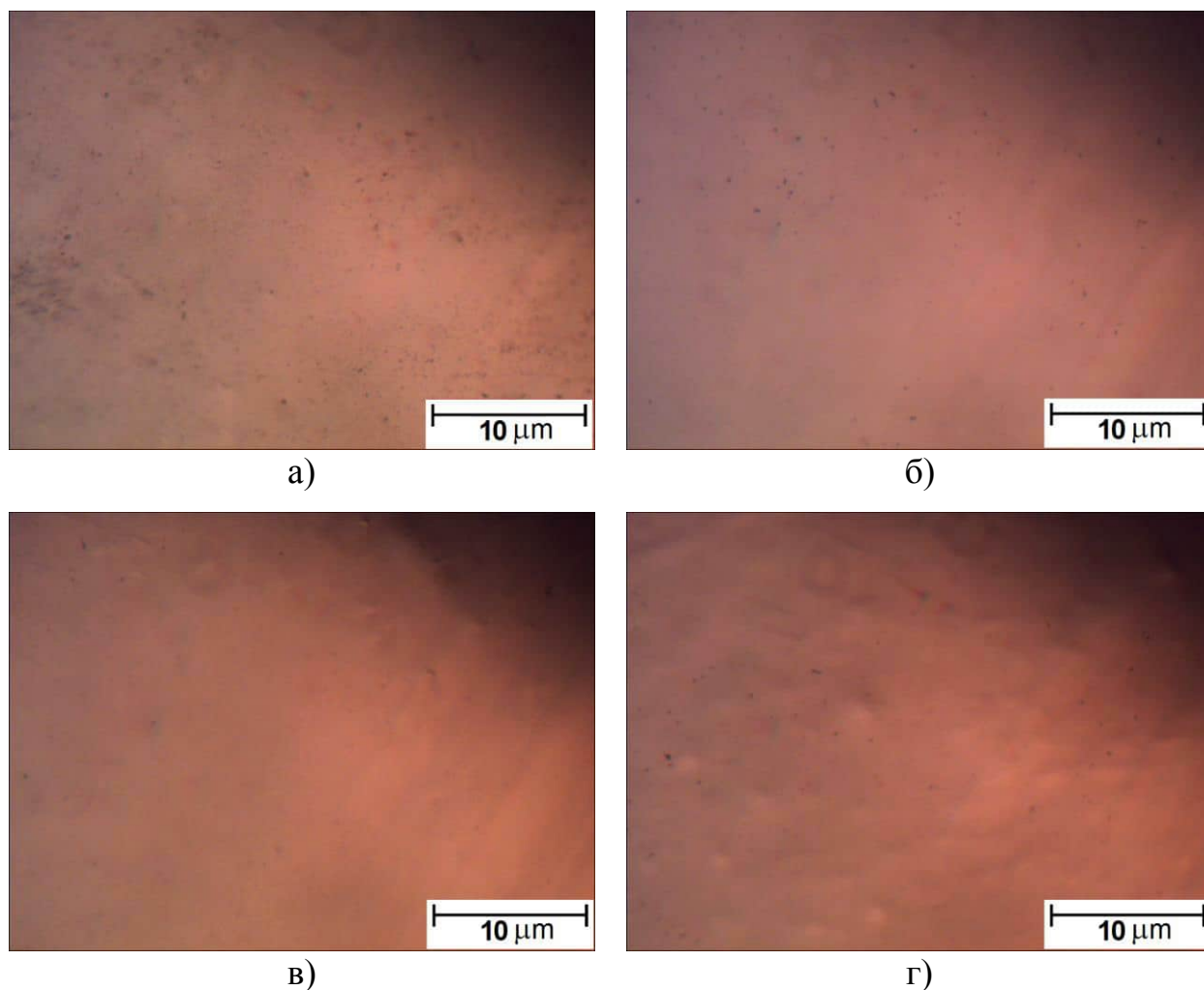


Рисунок 4.12 – Морфологія поверхні кристалів (а) – InAs, (б) – InSb, (в) – GaAs, (г) – GaSb після розчинення в суміші $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (40 %).

4.2.3. 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 процес розчинення напівпровідників

Проведені дослідження показали, що при розведенні травника 3-м компонентом спостерігається зменшення загальної швидкості травлення. Така тенденція має більш виражений характер при застосуванні 40 %-ної $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$. Однак застосування травильних сумішей, максимально збагачених 27 %-ною та 40 %-ною $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, характеризується незначною різницею мінімальних швидкостей розчинення всіх кристалів ($\sim 0,1$ мкм/хв). Причиною подібного ефекту може бути незначна зміна в'язкості травильних сумішей

при застосуванні різної вихідної концентрації органічної кислоти. Збільшення в'язкості травильних композицій гальмує процес взаємодії реагентів, що виявляється у зменшенні загальної швидкості процесу розчинення.

Насичення травильного розчину тартратною кислотою різної вихідної концентрації спричинює стрімкіше зменшення швидкості розчинення кристалів InAs та GaAs в порівнянні з кристалами InSb та GaSb. Аналогічність ходу ізоліній на діаграмах Гіббса свідчить про однотипність механізму розчинення всіх досліджуваних напівпровідникових матеріалів.

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

Ймовірно, взаємодія кристалів InAs та GaAs з травильними розчинами супроводжується утворенням розчинних у воді продуктів реакції: $GaBr_3$, $InBr_3$, тартратів та As_2O_3 .

Ситуація буде дещо іншою у випадку взаємодії антимонідів з травильними розчинами. При зменшенні вмісту $C_4H_6O_6$ збільшується ймовірність утворення нерозчинних форм Sb. Ми припускаємо, що причиною часткової пасивації білою плівкою може бути утворення елементарного Sb або його оксидів на поверхні антимонідів. Варто враховувати той факт, що крім оксидів антимоніди здатні продукувати утворення вільного Sb. Зменшення вмісту органічної кислоти (від 80 до 0 об.%) та збільшення концентрації $(NH_4)_2Cr_2O_7$ до максимального значення (22 об. %) в складі розчинів також може спричинити утворення активного компоненту (Br_2) в недостатній кількості для хелатування іонів Ga^{3+} та In^{3+} , оскільки він витрачатиметься на взаємодію з іонами Cr^{3+} .

Порівняльний аналіз впливу зміни складу травильних композицій $(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr-C_4H_6O_6$ з різною вихідною концентрацією $C_4H_6O_6$ на

параметри хіміко-динамічного полірування свідчить про те, що застосування 40 %-ної $C_4H_6O_6$, в порівнянні з 27 %-ною, забезпечує якісніше полірування поверхні кристалів. Тому можна стверджувати, що збільшення вихідної концентрації $C_4H_6O_6$ сприяє ефективнішому поліруванню поверхні пластин InAs, InSb, GaAs та GaSb та її очищенню від продуктів реакції.

Якість полірованої поверхні після ХДП в травнику з 40 % вихідною концентрацією $C_4H_6O_6$ представлено на прикладі арсеніду індію та InSb (рис. 4.13).

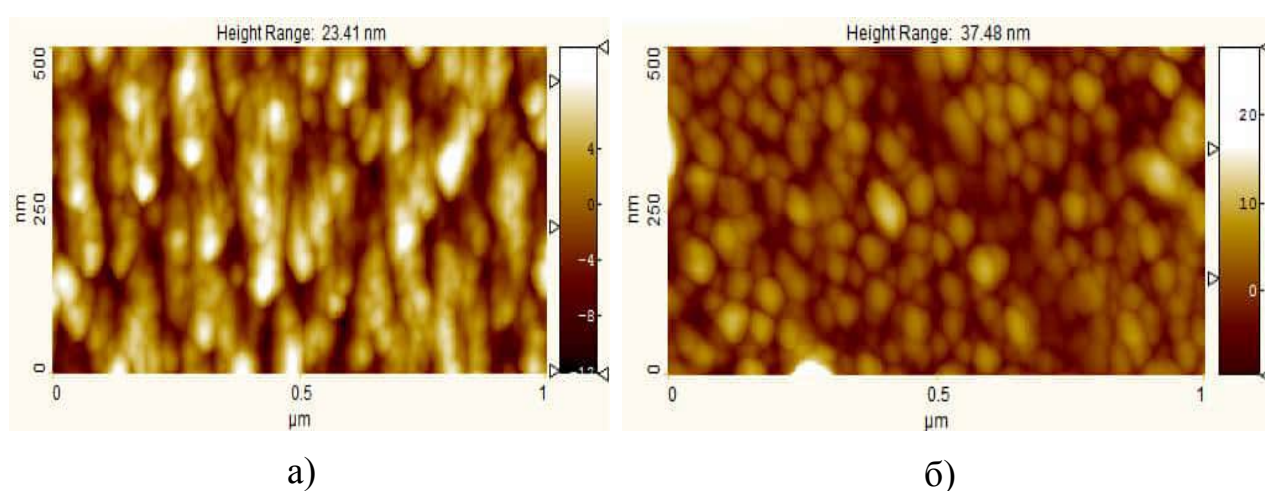


Рисунок 4.13 – Мікроструктура поверхні кристалів InAs – (а), InSb – (б) після ХДП в розчині $(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr-C_4H_6O_6$ (40 %).

Згідно АСМ, шорсткість поверхні InAs і InSb після ХДП в поліруючому розчині становить $R_a = 3,3$ нм (InAs) та $R_a = 2,8$ нм (InSb). Таким чином, травильні композиції складу $(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr-C_4H_6O_6$ (40 %) сприяють більш якісному поліруванню антимонідів в порівнянні з арсенідами. Оскільки R_a не перевищує 10 нм, це свідчить про формування надгладкої поверхні зразків.

4.3. Хімічне травлення поверхні InAs, InSb, GaAs та GaSb розчинами $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-C}_3\text{H}_6\text{O}_3$

Процес хімічного розчинення підкладок InAs, InSb, GaAs та GaSb в сумішах $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ проводили при $T = 294\text{-}298\text{ K}$ та швидкості перемішування розчину $\gamma = 78\text{ хв}^{-1}$.

У процесі підбору оптимального вмісту 3-го компонента в травильній суміші нами встановлено вплив зміни концентрації $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ на швидкість процесу розчинення напівпровідникових кристалів (рис. 4.14).

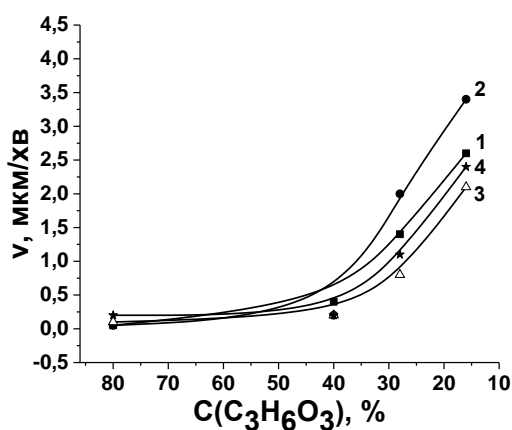


Рисунок 4.14 – Залежність швидкості розчинення (мкм/хв) (1) – InAs, (2) – InSb, (3) – GaAs, (4) – GaSb від вихідної концентрації $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ у складі травильних розчинів $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-C}_3\text{H}_6\text{O}_3$.

За результатами графічних залежностей можна стверджувати про те, що висока концентрація лактатної кислоти в розчині є причиною значного зниження загальної швидкості розчинення кристалів. При вихідній концентрації $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ 80 % швидкість травлення становить 0,1-0,2 мкм/хв. Подальше розведення вихідного розчину лактатної кислоти до 16 % поступово збільшує швидкість травлення кристалів до 2,1-3,4 мкм/хв. З урахуванням отриманих експериментальних даних, дослідження характеру

взаємодії напівпровідників з травильними композиціями $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – HBr – $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ проводили при використанні 16 %-ного вихідного розчину $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$.

Концентраційний інтервал обмежувався вмістом вихідних реагентів (в об. %): (2-22) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: (10-98) HBr : (0-80) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (рис. 4.15).

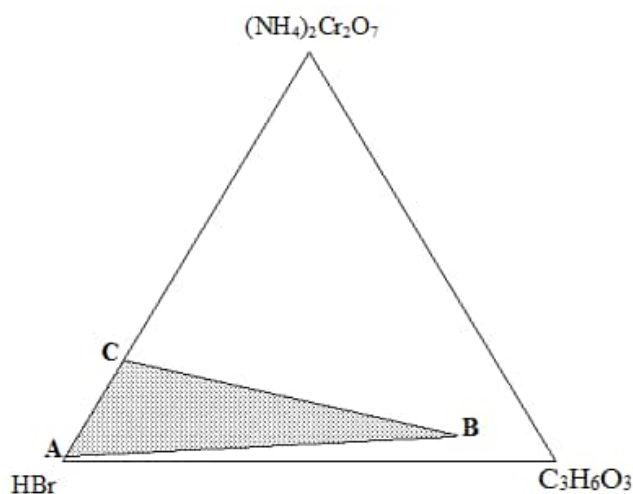


Рисунок 4.15 – Концентраційний інтервал травильних композицій (в об. %) (2-22) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: (10-98) HBr : (0-80) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$.

Хіміко-динамічне полірування кристалів InAs , InSb , GaAs та GaSb проводили при $T = 299$ - 301 К та $\gamma = 78$ хв⁻¹. Тенденція зміни швидкостей розчинення представлена на рис. 4.16.

Насичення складу травильних сумішей розчином лактатної кислоти сприяє формуванню низькошвидкісних травників. При зменшенні вмісту лактатної кислоти в розчині загальна швидкість травлення збільшується в напрямку насичення розчину $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ та HBr (сторона AC). Швидкість травлення InAs та GaAs змінюється в діапазоні – від 0,1 мкм/хв (вершина B) до 5,6 та 7,5 мкм/хв, відповідно (в напрямку вершини C). Для зразків InSb і GaSb в діапазоні 17-22 об.% $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в суміші відбувається різкий спад швидкості травлення від 7,9-8,4 мкм/хв до 2,0-4,8 мкм/хв. Хід ізоліній та зміна швидкостей травлення свідчать про однотипність механізму процесу розчинення досліджуваних напівпровідникових матеріалів у травильних композиціях $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – HBr – $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$.

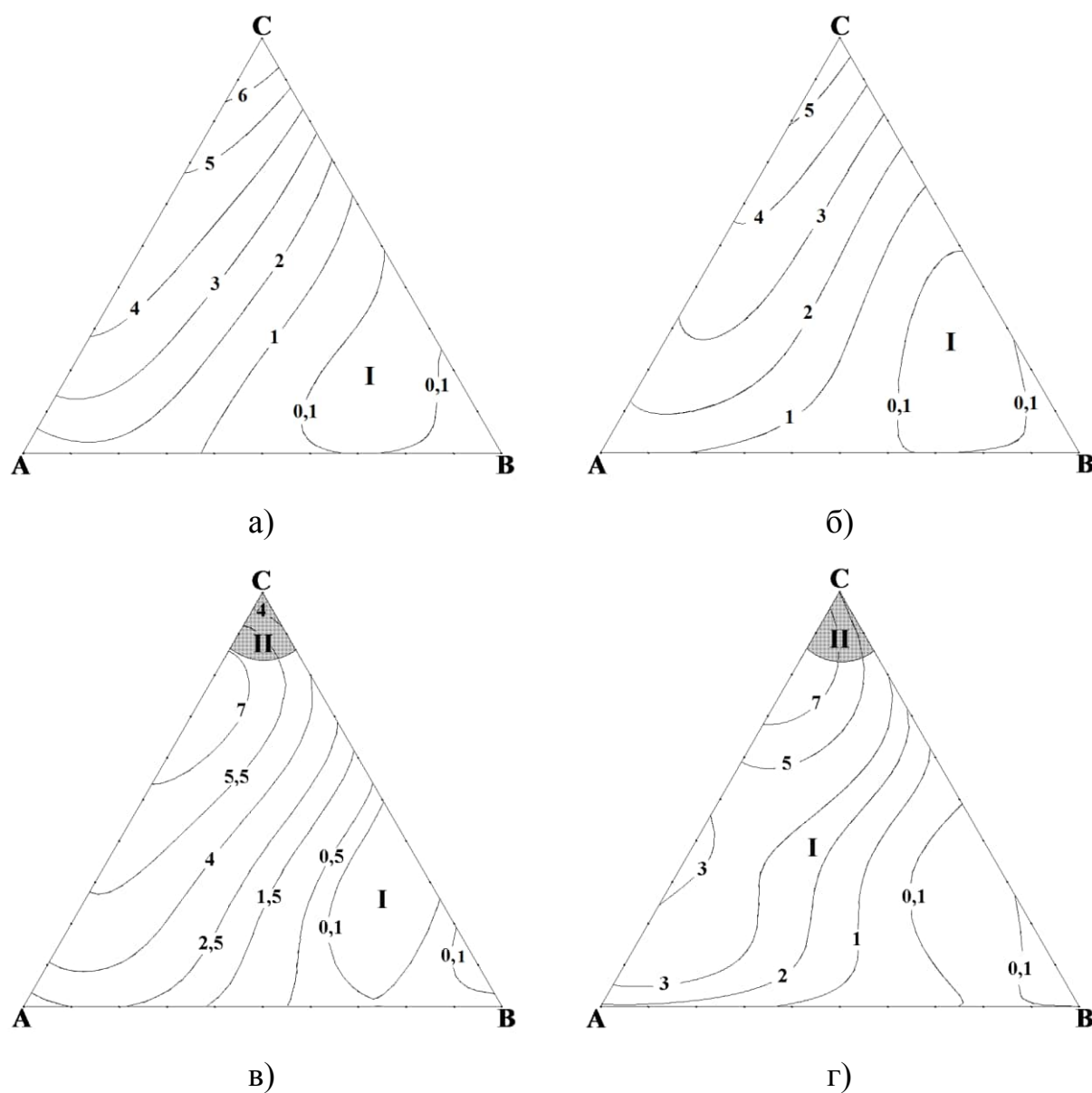


Рисунок 4.16 – Концентраційні залежності швидкості травлення (мкм/хв) (а) – InAs, (б) – GaAs, (в) – InSb, (г) – GaSb у розчинах складу $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – HBr – $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$; області I – поліруючі та II – неполіруючих розчинів.

При високих концентраціях HBr знижуються градієнти концентрації, що спричинює зменшення дифузії продуктів і, як наслідок, зменшення загальної швидкості процесу розчинення. З врахуванням результатів проведених досліджень можна стверджувати, що основна роль у зміні швидкості травлення досліджуваних кристалів належить $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$.

Варто відмітити, що з насиченням травильного розчину 3-м компонентом зменшується вміст основних реагентів $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ та HBr . Тому зменшення швидкості травлення може бути пов'язаним як із збільшенням в'язкості травника, так із зменшенням активного компоненту травильної композиції.

Можливі реакції взаємодії реагентів травника з кристалами були описані раніше, тому ми пропонуємо найбільш ймовірні комплекси, які можуть утворюватись при взаємодії атомів A^{III} з молекулами лактатної кислоти:



Рівняння регресії 4-го ступеня, що описує швидкість хімічного травлення GaAs в розчинах системи $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, має наступний вигляд:

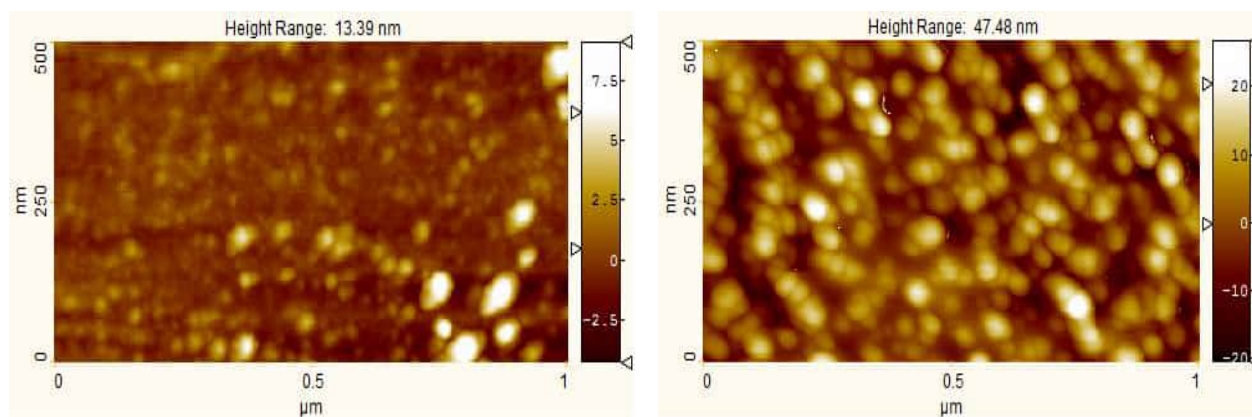
$$\begin{aligned} v = & 5,6x_1 + 1,1x_2 + 0,05x_3 + 1,4x_1x_2 - 10,9x_1x_3 - 1,5x_2x_3 - 0,27x_1x_2(x_1 - x_2) - \\ & - 4,1x_1x_3(x_1 - x_3) + 1,2x_2x_3(x_2 - x_3) + 1,9(x_1 - x_2)^2x_1x_2 + 6,8(x_1 - x_3)^2x_1x_3 + \\ & + 2,8(x_2 - x_3)^2x_2x_3 + 20,7x_1^2x_2x_3 + 70x_1x_2^2x_3 - 64,8x_1x_2x_3^2 \end{aligned} \quad (4.18)$$

Аналізуючи стан поверхні кристалів, отриманої після ХДП, нами були виділені концентраційні межі поліруючих та неpolіруючих розчинів. Для напівпровідників InAs та GaAs всі склади травильних композицій в досліджуваному діапазоні формували область поліруючих розчинів (в об. %): (2-22):(10-98):(0-80) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{:HBr:C}_3\text{H}_6\text{O}_3$. Поверхня зразків після ХДП була дзеркальною з характерним металічним блиском.

У випадку розчинення InSb та GaSb формувались два типи морфології поверхні: полірована та гладка (область I) і неpolірована з білою рихлою плівкою (область II). Область I обмежувалась інтервалом (в об.%): (2-19) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{:}(10\text{-}98 \text{HBr})\text{:}(0\text{-}80) \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$. Відповідно, область II формували травильні композиції, що містили (в об. %): (19-22) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{:}(69\text{-}81) \text{HBr}\text{:}(0\text{-}11) \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$.

Отримані експериментальні дані дають додаткове підтвердження того, що введення $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ до складу травильної суміші не має негативного впливу на поліруючі властивості розчинів.

Про якість застосування розчинів $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ для полірування поверхні напівпровідників свідчать результати АСМ, які представлені на прикладі InAs та InSb (рис. 4.17).



$$R_a = 0,9 \text{ нм}$$

$$R_a = 5,8 \text{ нм}$$

Рисунок 4.17 – Мікроструктура та параметри шорсткості поверхні InAs – (а) та InSb – (б) після травлення в поліруючому розчині $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-C}_3\text{H}_6\text{O}_3$.

Як видно з даних АСМ, травильні композиції $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ сприяють більш гладкому розчиненню приповерхневих шарів арсеніду індію, в порівнянні з антимонідом.

Особливої уваги заслуговує питання кінетичних закономірностей процесу розчинення кристалів InAs, InSb, GaAs та GaSb. Дослідження залежностей швидкості травлення кристалів від температури та швидкості перемішування розчину представлені на рис. 4.18.

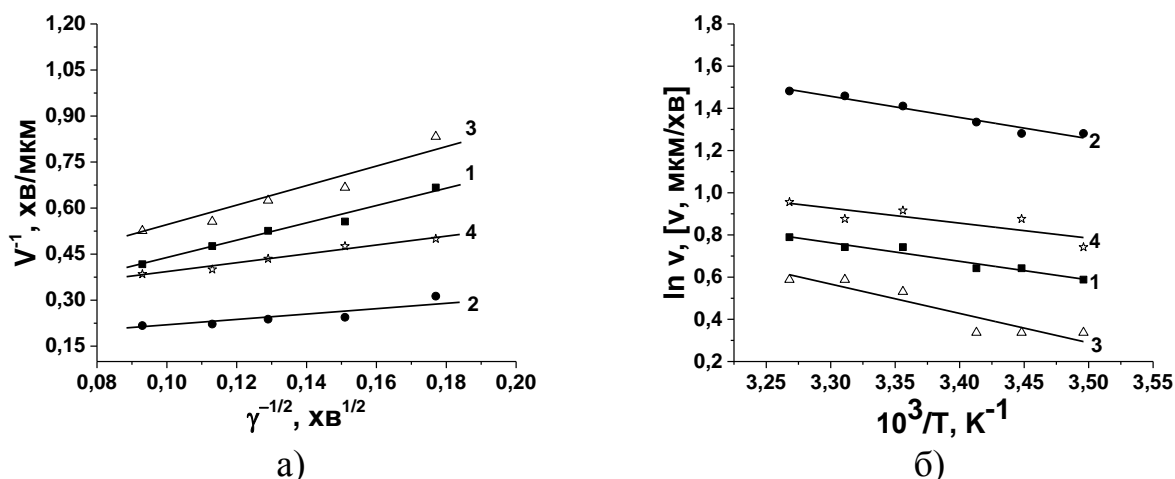
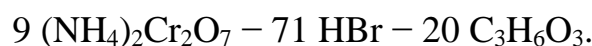


Рисунок 4.18 – Залежність швидкості травлення (мкм/хв) підкладок InAs – (1), InSb – (2), GaAs – (3) та GaSb – (4) від швидкості обертання диску – (а) та температури – (б) травильного розчину складу (в об.%):



В досліджуваному інтервалі ($\gamma = 32-116 \text{ хв}^{-1}$) при збільшенні швидкості перемішування травильної суміші швидкість розчинення всіх кристалів збільшується, а відповідні залежності мають лінійний характер. На основі отриманих даних можна стверджувати, що гідродинамічні умови мають істотний вплив на взаємодію реагентів. Лінії отриманих залежностей перетинають вісь ординат, що характеризує змішаний (дифузійно-кінетичний) механізм процесу розчинення досліджуваних зразків.

Деякі інші результати були отримані з температурної залежності процесу розчинення напівпровідників. Отримані кінетичні криві 1-4 свідчать про незначний вплив температурного фактору на швидкість розчинення кристалів. Розраховані значення уявної енергії активації (E_a) в температурному діапазоні 284-306 К, вказують на дифузійний характер процесу розчинення кристалів InAs, InSb, GaAs та GaSb (табл. 4.5).

Таблиця 4.5 – Уявна енергія активації (E_a) та логарифм передекспоненційного множника ($\ln C_E$) процесу розчинення InAs, InSb, GaAs, GaSb в розчині (в об.%): 9 (NH₄)₂Cr₂O₇–71 HBr–20 C₃H₆O₃

Напівпровідник	E_a , кДж/моль	$\ln C_E$
InAs	7,3	3,7
InSb	8,4	4,8
GaAs	11,6	5,2
GaSb	5,9	3,3

Результати досліджень кінетичних закономірностей процесу травлення напівпровідників свідчать про те, що в змішаному механізмі переважає дифузійна стадія.

Висновки до розділу 4

Експериментальні дані, представлені в цьому розділі, опубліковано в роботах [176-187].

У відтворюваних гідродинамічних умовах досліджено вплив розведення травильного розчину органічною кислотою на механізм та кінетику процесу травлення напівпровідників InAs, InSb та GaAs, GaSb в травильних композиціях на основі (NH₄)₂Cr₂O₇–HBr. Встановлено, що розведення травника 3-м компонентом супроводжується зменшенням загальної швидкості травлення та збільшує діапазон поліруючих розчинів. Найбільший вплив введення 3-го компоненту на зменшення швидкості травлення кристалів спостерігається при застосуванні C₆H₈O₇, а найменший – при застосуванні C₄H₆O₆. Виявлено, що незалежно від органічної кислоти, травильні суміші характеризуються однаковим діапазоном поліруючих та неpolіруючих складів травильних розчинів.

Досліджено кінетику та механізм процесу розчинення кристалів InAs, InSb та GaAs, GaSb. Встановлено, що процес травлення напівпровідників у

розчинах на основі цитратної кислоти (20 та 40 %) та 40 % тартратної детермінується стадією дифузії. У випадку застосування 27 % $C_4H_6O_6$ та $C_3H_6O_3$ кінетика травлення кристалів має змішаний механізм з переважанням стадій дифузії. Розраховані значення уявної енергії активації ($E_a < 35$ кДж/моль) підтверджують припущення щодо кінетики травлення досліджуваних напівпровідників.

Показано, що хіміко-динамічне полірування травниками системи $(NH_4)_2Cr_2O_7$ –HBr–органічна кислота є ефективним методом отримання полірованої надгладкої поверхні напівпровідників типу $A^{III}B^V$ ($R_a < 10$ нм).

5. Особливості взаємодії InAs, InSb та GaAs, GaSb з травильними розчинами $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr}$ –розчинник

5. 1. Хіміко-механічне полірування кристалів InAs, InSb, GaAs і GaSb

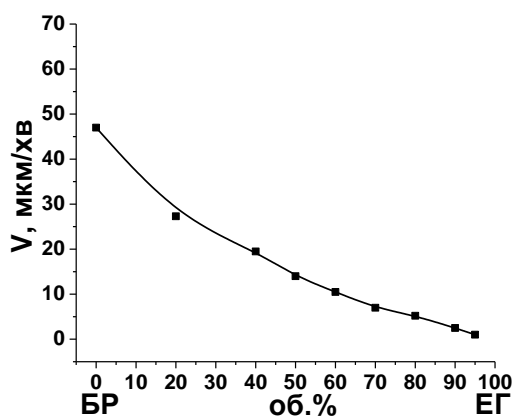
Як відомо, в порівнянні з ХДП хіміко-механічне полірування супроводжується хімічною та механічною дією на поверхню підкладок. Для дослідження особливостей процесу хіміко-механічного полірування підкладок застосовували травники складу $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr}$ –ЕГ з різною концентрацією органічного компоненту.

Базовий розчин готували з наступних реагентів (в об. %): 11 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –49 HBr–40 ЕГ. Розчин витримували впродовж 2 год, а потім розводили певною кількістю (0-95 об. %) модифікатора в'язкості (ЕГ). Дослідження проводили при $T = 293 \text{ K}$ протягом 2-3 хв зі швидкістю подачі травника 3 мл/хв^{-1} .

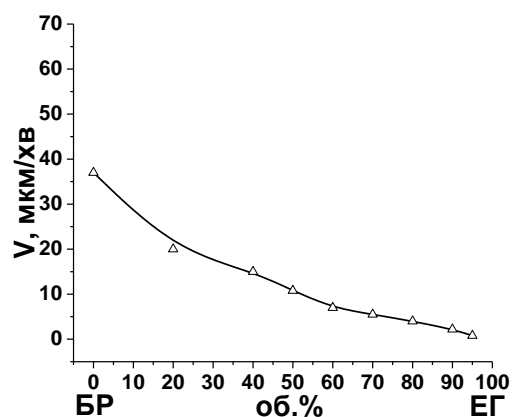
Механічний вплив та хімічна взаємодія травника з поверхнею збільшили швидкість травлення в базовому розчині від 1,5-2,1 мкм/хв до наступних значень (мкм/хв): InAs – 47; GaAs – 37; InSb – 57; GaSb – 43. При збільшенні вмісту ЕГ в БР від 0 до 95 % швидкість зняття приповерхневих шарів зменшується до 0,8-1,3 мкм/хв (рис. 5.1).

Найбільш інтенсивний спад швидкості розчинення спостерігається для InSb, а найменший – для GaAs. Однак при насиченні БР органічним компонентом швидкість травлення вирівнюється і досягає 0,8-1,3 мкм/хв.

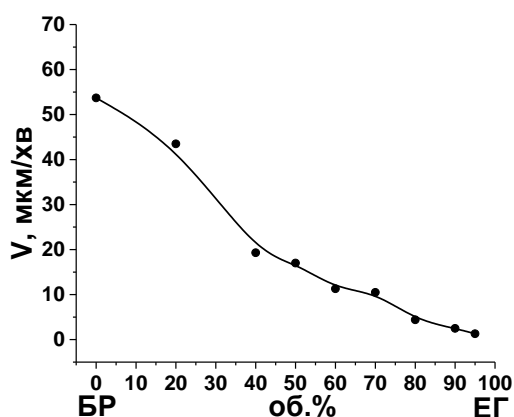
Очевидно, що збільшення вмісту ЕГ в складі травника супроводжується підвищенням в'язкості розчину. Це спричинює гальмування швидкості надходження компонентів травника до поверхні та відведення продуктів реакції.



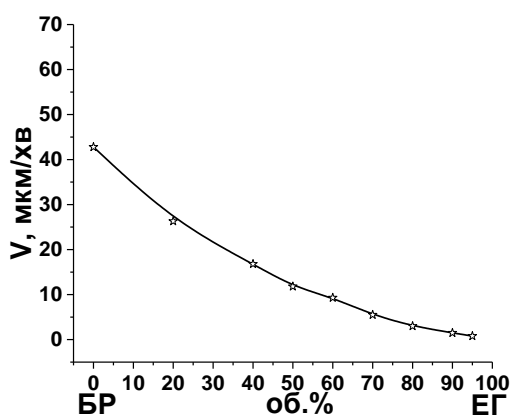
а)



б)



в)



г)

Рисунок 5.1 – Залежність швидкості травлення кристалів InAs – а), GaAs – б), InSb – в), GaSb – г) від розведення БР.

Поверхня досліджуваних напівпровідників після ХМП в БР та БР-розчинник була гладкою та з дзеркальним блиском (рис. 5.2). Варто відмітити, що якість полірованої поверхні не змінюється незалежно від ступеня розведення БР етиленгліколем.

Мікроструктуру та шорсткість поверхні досліджували за допомогою атомно-силової мікроскопії (рис. 5.3).



Рисунок 5.2 – Морфологія поверхні GaSb після ХМП в: а) – БР, б) – БР:ЕГ = 80:20.

Шорсткість поверхні (R_a) становить для InAs – 0,2 нм, GaAs – 0,1 нм, InSb – 0,3 нм, GaSb – 0,4 нм. Експериментальні результати свідчать про те, що застосування ХМП розчинами складу $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –HBr–ЕГ формує поверхню з нанорозмірним рельєфом у досліджуваних напівпровідників. Таким чином, було розроблено серію травильних композицій складу $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –HBr–ЕГ для обробки поверхні кристалів InAs, GaAs, InSb і GaSb, що мають широкий діапазон швидкостей травлення та хороші поліруючі властивості.

5.2. Закономірності розчинення кристалів в композиціях

$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –HBr–розчинник

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) та хорошими поліруючими властивостями. Згідно [188] природа катіона також впливає на окиснюючі властивості дихроматів:



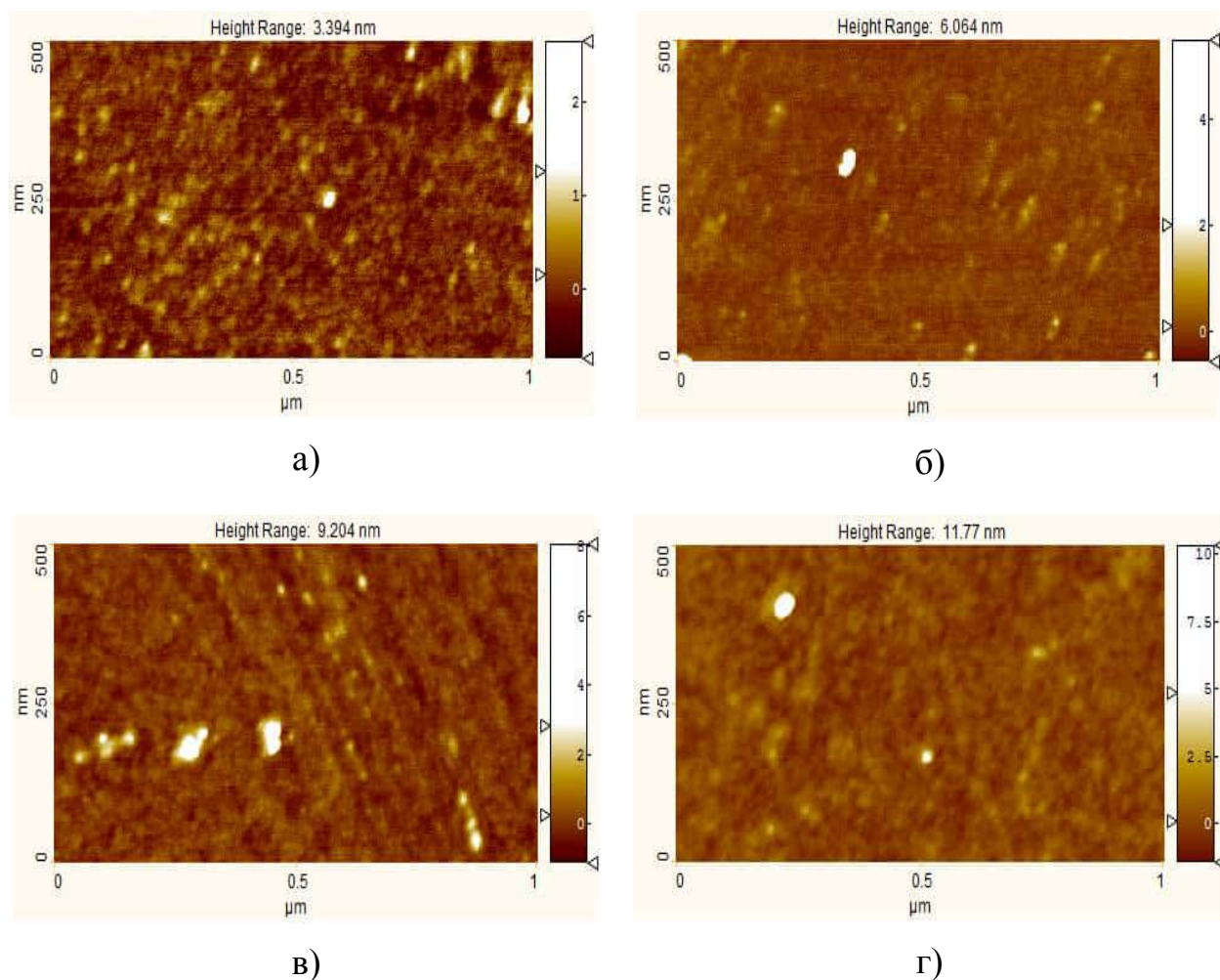


Рисунок 5.3 – АСМ-зображення поверхні InAs – (а), GaAs – (б), InSb – (в), GaSb – (г) після ХМП в БР:ЕГ = 80:20.

Таким чином, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – найсильніший окисник серед дихроматів, однак він є менш агресивним, ніж H_2O_2 . Це сприяє більш сталому проходженню хімічної взаємодії між компонентами травильного розчину та кристалами.

Природнім засобом гідродинамічного ефекту може слугувати утворення бульбашок, що також перемішують розчин. Однак, у випадку енергійного газовиділення, застосування гідродинамічних умов мало впливатиме на швидкість реакції. Крім того, може ускладнюватись надходження активного компоненту травильного розчину до поверхні, і, як наслідок, погіршуватись якість полірування. Саме тому застосування $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ як окиснюючого

агенту сприяє більш контрольованому процесу травлення та відтворюваності результатів.

У всіх досліджуваних системах швидкість травлення напівпровідникових кристалів різна та змінюється наступним чином:

$$\nu(\text{InSb}) > \nu(\text{GaSb}) > \nu(\text{InAs}) > \nu(\text{GaAs}) \quad (5.1)$$

За умов високої швидкості взаємодії реагентів продуктам реакції може не вистачати часу на їх відведення від місця взаємодії. Це призводить до зменшення швидкості травлення кристалів.

Застосування різного 3-го компонента ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$, ЕГ) характеризується однаковим діапазоном швидкостей розчинення кристалів [0,1-8,4 мкм/хв], а також межами поліруючих $[(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7:\text{HBr}:\text{розчинник (в об.\%): (2-22):(10-98):(0-80)}$ – у випадку арсенідів та $(2-19):(10-98):(0-80)$ – для антимонідів] і неполіруючих складів $[(\text{в об.\%): (19-22) (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 : (69-81) \text{HBr} : (0-11) \text{розчинник}]$ травильних композицій. Відмітимо, що при однакових складах поліруючих травників процес розчинення напівпровідників типу $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ характеризується більшими швидкостями травлення у випадку застосування $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--H}_2\text{O}$, 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. Збільшення вмісту H_2O в складі травника спричинює зменшення діапазону поліруючих композицій. Тому можна говорити про значний вплив природи розчинника на властивості травників. Крім того, тенденція зміни швидкості розчинення зразків при зміні компонентного складу збільшує можливість контрольованого зняття приповерхневих шарів підкладки.

При аналізі особливостей хімічної взаємодії напівпровідників типу $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ з компонентами травильних композицій варто враховувати хімічні властивості та характер зв'язків окремих елементів підкладки. При наявності в розчині лише вільного Br_2 розрив зв'язків між атомами підкладки відбуватиметься наступним чином: $\text{Br--A}^{\text{III}}$ та Br--B^{V} . Бромідна кислота є

сильним електролітом, тому утворювані нею броміди добре розчинні сполуки. У випадку надлишку HBr в розчині можливе утворення наступних зв'язків: $\text{Br}-\text{A}^{\text{III}}$ та $\text{H}-\text{B}^{\text{V}}$ [189]. У водних розчинах травників за участю бромідів утворюються гідроксиди та оксиди відповідних елементів.

Як відомо, атоми A^{III} повільніше реагують з компонентами травильних композицій в порівнянні з атомами B^{V} [190]. As та Sb є перехідними елементами (напівметали, металоїди). Внутрішні d -оболонки екрануються зовнішніми електронними оболонками. В ряду $\text{As}-\text{Sb}$ проявляється вторинна періодичність. Таким чином, в складі сполук для As більш характерний ступінь окиснення (+3), а для Sb – (+5).

Сполуки $\text{Sb}^{+3/+5}$ мають більш основний характер в порівнянні зі сполуками $\text{As}^{+3/+5}$. Однак в ряду $\text{Sb}^{+3/+5}-\text{As}^{+3/+5}$ збільшується стабільність відповідних сполук. Оксиди та гідроксиди індію/галію добре розчинні в кислому середовищі, в порівнянні з відповідними сполуками As/Sb . Більшість травильних композицій сприяють швидшому розчиненню антимонідів, ніж арсенідів.

Атом In має більші розміри в порівнянні з Ga , тому утворення комплексів між індієм і розчинником повинно відбуватись повільніше ніж з галієм. Нагадаємо, що органічна кислота є не тільки хелатуючим агентом, але й регулятором pH розчину. Введення до складу травильного розчину α -гідроксикислот (татратна, цитратна, лактатна) сприяє кращій розчинності In/Ga -гідроксидів.

Швидкість травлення сполук індію в досліджуваних системах була вищою в порівнянні з сполуками галію. Тільки у випадку застосування 20 % $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_8$, 27 % $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ та H_2O швидкість розчинення була дещо вищою для InB^{V} або змінювалась співмірно. Оскільки в досліджуваних напівпровідниках переважає ковалентний тип зв'язку над іонним, то радіус іона металу не впливає на швидкість процесу розчинення.

Таким чином можна стверджувати, що природа атомів A^{III} не має значного впливу на швидкість процесу розчинення напівпровідників у досліджуваних травильних сумішах.

Взаємодія досліджуваних кристалів з травильними композиціями на основі $(NH_4)_2Cr_2O_7$ – HBr –розчинник відбувається за окисно-гідратаційним механізмом. Процес розчинення напівпровідників супроводжується стадією окиснення приповерхневих шарів і гідратацією продуктів окиснення. Відповідні реакції супроводжуються дифузійною молекулами розчинника до поверхні твердого тіла та дифузійною гідратованими продуктами реакції окиснення від середовища взаємодії в розчин.

Відповідно до результатів залежності швидкості травлення від температури та швидкості перемішування суміші, процес розчинення напівпровідників має дифузійний або змішаний механізм з переважанням стадії дифузії. Значення уявної енергії активації (E_a) змінюються в межах 1,3–23,5 кДж/моль. Такі дані характерні для дифузійно-обмеженого процесу розчинення. У системах з $C_3H_6O_3$, $C_4H_6O_4$ (27%), та H_2O результати залежності швидкості травлення від швидкості перемішування розчину вказували на змішаний механізм процесу розчинення напівпровідників. Однак, враховуючи отримані значення E_a можна стверджувати про переважання стадії дифузії при змішаному механізмі травлення.

Протікання процесу розчинення у змішаній або дифузійно-лімітованій області та невеликі швидкості розчинення напівпровідників сприяють рівномірному утворенню центрів травлення, а також розчиненню атомів обох підгруп та формуванню гладкої і полірованої поверхні. Тому травильні розчини на основі $(NH_4)_2Cr_2O_7$ – HBr –розчинник [ЕГ, $C_6H_8O_7$ (20%) та $C_4H_6O_4$ (40%)] являються найбільш ефективними композиціями для ХДП кристалів.

При високому вмісті $(NH_4)_2Cr_2O_7$ в складі травника (22 об. %) у всіх досліджуваних системах спостерігали пасивацію поверхні. Утворення плівки може бути пов'язаним з формуванням Sb_2O_3/Sb_2O_5 на поверхні кристалів. Збільшення вмісту HBr сприяє формуванню добре розчинного $SbBr_3$. Тому

можна припустити, що насичення суміші окисником спричинює зменшення кількості активного компонента травильного розчину та утворення бромідів Cr^{3+} . Дані припущення підтверджуються розташуванням неполіруючих областей досліджуваних травильних розчинів.

У випадку розчинення арсенідів у сумішах складу (в об. %) $(2-22)(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7-(10-98)\text{HBr}-(0-80)$ розчинник та $(2-19)(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7-(10-98)\text{HBr}-(0-80)$ розчинник – для антимонідів взаємодія реагентів супроводжується процесом травлення та поліруючим ефектом.

Відповідно до результатів АСМ, шорсткість поверхні кристалів (R_a), після розчинення у поліруючих травниках, становить 0,2-9,3 нм. Це свідчить про те, що обробка бромвиділяючими травильними композиціями на основі $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ сприяє формуванню надгладкої полірованої поверхні кристалів InAs, GaAs та InSb, GaSb.

Розроблені травильні розчини характеризуються широким діапазоном швидкостей травлення. Однак в умовах ХДП травильні композиції $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--EG}$ являються найефективнішими, оскільки мають поліруючий ефект та максимально згладжують нерівності поверхні кристалів (з 1200 нм до 0,3 нм). 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.

5.3. Вплив часу зберігання травника на його властивості

Дослідження впливу старіння травильної суміші на характер хіміко-динамічного полірування напівпровідників InAs, GaAs та InSb, GaSb досліджували в розчині (в об. %) $14(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7-66\text{HBr}-20\text{EG}$ (рис. 5.4).

Як видно з рис. 5.4, при збільшенні часу витримки травильної суміші швидкість травлення для всіх кристалів зменшується, причому інтенсивність спадання швидкості розчинення збільшується в наступній послідовності: 3,3-

1,5 мкм/хв (для GaAs) → 4,2-2,05 мкм/хв (у випадку InAs) → 5,9-3,15 мкм/хв (для InSb) → 4,7-1,65 мкм/хв (у випадку GaSb). Можна припустити, що зменшення швидкості розчинення кристалів пов'язано з втратою вільного Br_2 , який виділяється з травильного розчину. 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.

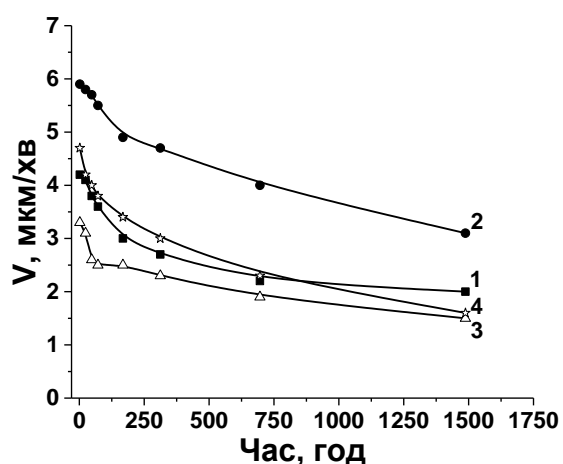


Рисунок 5.4 – Залежність швидкості травлення InAs – (1), GaAs – (2), InSb – (3), GaSb – (4) від часу зберігання розчину.

5.4. Компенсаційна залежність при хімічному розчиненні InAs, InSb, GaAs і GaSb

Одним з факторів, які визначають швидкість хімічної реакції, є температура. Зі збільшенням температури зростає енергія частинок, що стикаються, та збільшується ймовірність проходження між ними хімічної взаємодії. Кількісними характеристиками впливу температурного фактору на швидкість хімічної реакції є правило Вант-Гоффа та рівняння Арреніуса.

Згідно правила Вант-Гоффа, швидкість хімічної реакції збільшується в 2-4 рази при підвищенні температури на 10°C. Більш точним описом даної залежності є рівняння Арреніуса:

$$k = C_E e^{-E_a/RT} \quad (5.2)$$

де k – константа швидкості реакції, C_E – передекспоненційний множник, E_a – уявна енергія активації процесу, R – універсальна газова стала.

Відповідно до тверджень Арреніуса, температурний фактор впливає на зміщення рівноваги процесу перетворення звичайних молекул в активні [191]. Збільшення C_E повністю або частково компенсує зміну E_a/RT .

Крім того, з даного рівняння можна простежити залежність швидкості хімічної реакції від зміни енергії активації. При збільшенні значення останньої швидкість хімічної взаємодії активних компонентів зменшується.

Параметри C_E (визначається типом реакції) та E_a не залежать від температури і характеризують хімічну реакцію. Передекспоненційний множник вказує на кількість молекул, енергія яких більша за E_a при температурі T . Швидкість хімічної реакції змінюється з температурою інтенсивніше в реакціях, які характеризуються більшими значеннями E_a .

Зв'язок між передекспоненційним множником та енергією активації виражається наступним рівнянням:

$$\ln C_E = aE + b \quad (5.3)$$

де a та b – сталі.

Таким чином, зменшення множника в рівнянні 5.2, при зростанні швидкості реакції, може компенсуватися підвищенням передекспоненційного множника.

Наявність компенсаційного ефекту в кінетиці хімічного розчинення напівпровідників InAs, InSb, GaAs і GaSb встановлювали на основі розрахованих (з температурної залежності швидкості травлення) значень уявної енергії активації та передекспоненційного множника (рис. 5.5).

Апроксимована лінія функції $\ln C_E = f(E)$ може бути описана рівнянням:

$$\ln C_E = (0,43 \pm 0,23)E + (0,44 \pm 0,02) \quad (5.4)$$

Отримана залежність $\ln C_E$ від E_a має лінійний вигляд та свідчить про наявність кінетичного компенсаційного ефекту в процесі розчинення напівпровідників у досліджуваних бромвиділяючих травильних композиціях на основі $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Оскільки застосування різного 3-го компонента не має суттєвого впливу на хід залежності $\ln C_E = f(E)$, можна стверджувати про подібність взаємодії різних складів травильних композицій з досліджуваними кристалами.

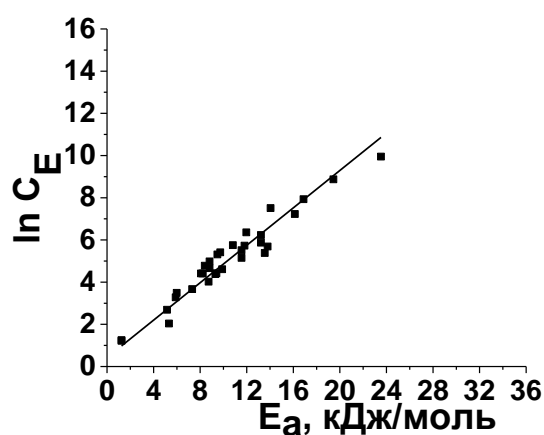


Рисунок 5.5 – Залежність $\ln C_E$ від E_a процесу розчинення InAs, InSb, GaAs, GaSb в травильних композиціях $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –HBr–розчинник.

5.5. Дослідження стану поверхні після різних типів обробки

Мікро-раманівська спектроскопія є ефективним та не руйнівним методом вивчення коливальних та структурних властивостей напівпровідникових структур. Згідно раманівських правил відбору для геометрії розсіювання назад в кристалах типу цинкової обманки для площини (001) є дозволеним розсіювання на **ЛО** фонах, для площини (011) – на **ТО** фонах. У випадку розсіювання від поверхні (111) дозволені і **ЛО**, і **ТО** фононні моди.

На рис. 5.6 представлено результати досліджень об'ємних кристалів GaSb (112), GaAs (111), InAs (001) та InSb (112), отримані при кімнатній

температурі, до обробки (1) та після хіміко-механічного (2) та хіміко-динамічного (3) полірування. Спектри зразків нормалізовані за інтенсивністю LO фононної моди та зсунуті по вертикалі для наочності.

В спектрах InAs спостерігається інтенсивна LO (InAs) фононна смуга при $236,2 \text{ см}^{-1}$ та TO (InAs) фононна смуга при 217 см^{-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 [192]. Фононна смуга при 110 см^{-1} характерна для $2TA$ раманівського процесу другого порядку. Хімічне полірування призводить до зникнення реєстрованих 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 спостерігається невеликий пік, обумовлений режимом LO , ймовірно, через незначні розорієнтування або недосконалість зразка. У спектрах необробленого кристалу GaSb спостерігається широка смуга $\sim 150 \text{ см}^{-1}$ і характеризує A_{1g} моду за рахунок коливань зв'язку Sb-Sb [193]. Незалежно від типу полірування в спектрах GaSb спостерігається більша інтенсивність смуги TO , ніж LO . Після хімічного травлення спостерігається значне збільшення інтенсивності TO (GaSb) і зникнення вібрації зв'язку Sb-Sb.

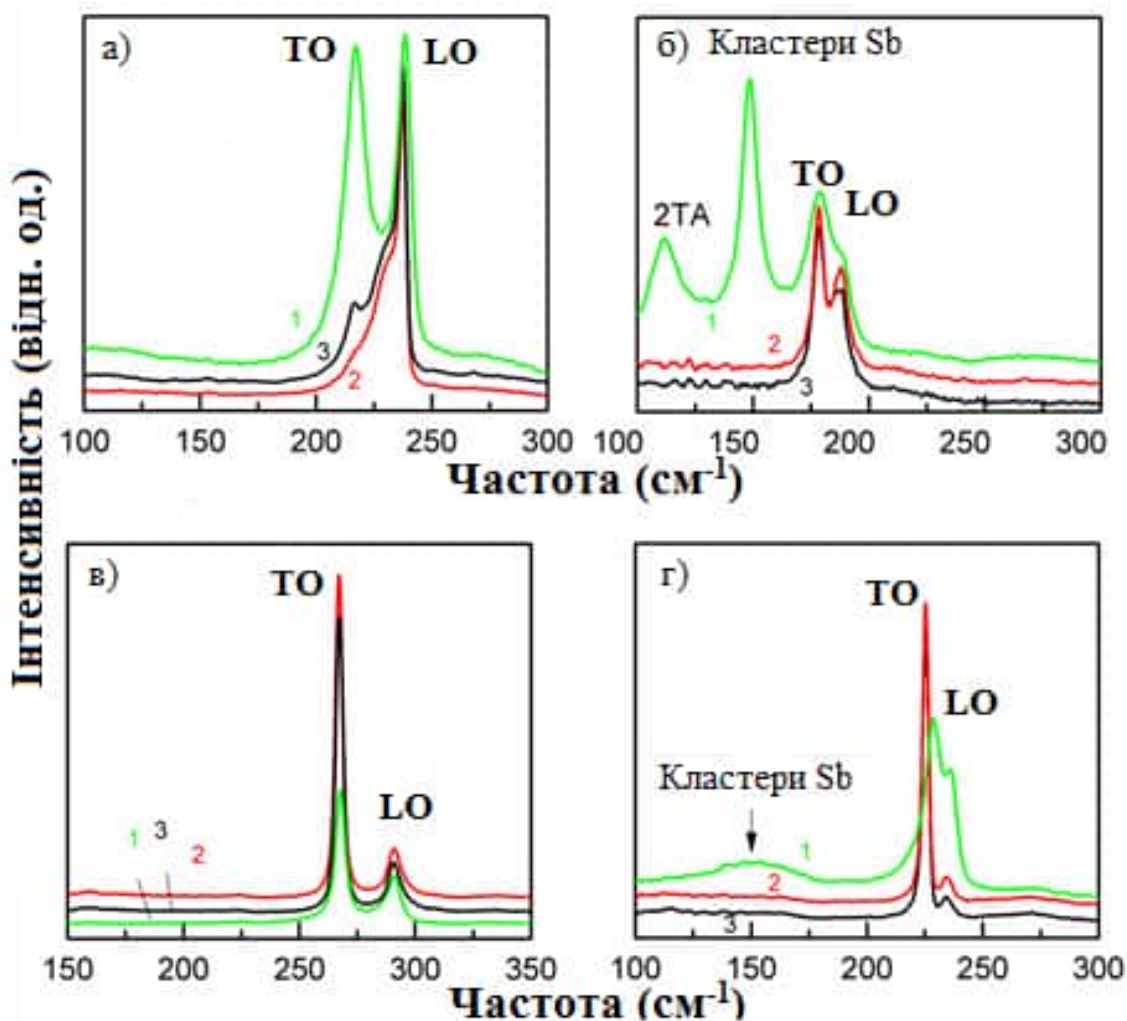


Рисунок 5.6 – КРС спектри InAs – (а), InSb – (б), GaAs – (в), GaSb – (г) після 1) різки, 2) ХМП та 3) ХДП в розчинах $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$.

У випадку GaAs (111) на раманівських спектрах присутні дві смуги при $\sim 267,1 \text{ cm}^{-1}$ та $\sim 290,6 \text{ cm}^{-1}$, які зумовлені непружним розсіюванням на *TO* і *LO* фонах об'ємного GaAs. *TO* смуга є більш інтенсивною, ніж *LO*. Хімічне полірування арсеніду галію призводить до значного збільшення інтенсивності та зменшення напівширини *TO* (GaAs) піків в дозволений геометрії експерименту.

Варто відмітити, що для кристалів GaSb та GaAs, отриманих після ХМП та ХДП, співвідношення інтенсивностей *LO* до *TO* залишається практично незмінним, що свідчить про дуже слабкий вплив механічної дії (при ХМП) на поверхневу структуру кристалів.

Структурні дослідження напівпровідників InAs, InSb та GaAs, GaSb методом високороздільної X-променевої дифрактометрії проводили на полірованих та необроблених підкладках.

Вимірювання параметрів ґратки кристалів проводились після різки злитків на пластини та після хіміко-механічного полірування. Обчислені та теоретичні значення параметрів ґратки подані в табл. 5.1.

Таблиця 5.1 – Порівняння теоретичних та експериментальних даних параметрів ґратки досліджуваних напівпровідників					
Зразки / відбиття	Параметри для необроблених зразків		Параметри після ХМП		$a_{\text{ідеал.}}$, Å
	$a_{\text{екс}} \pm 0,0002$, Å	$\Delta\omega$, сек	$a_{\text{екс}} \pm 0,0001$, Å	$\Delta\omega$, сек	
InAs (004)	6,0593	112,9	6,0589	12	6,05903 [194]
InSb (224)	6,4799	53,6	6,4799	11,8	6,4788 [33]
GaAs (111)	5,6524	159,4	5,6527	29,5	5,65368 [195]
GaSb (224)	6,0964	79,6	6,0968	8,9	6,0954 [33]

Добре співпадіння експериментальних та теоретичних значень параметрів ґратки свідчить про відсутність напружень у досліджуваних зразках.

X-променева дифрактометрія показала добре орієнтовану поверхню зразків та відсутність полікристалічної фази (рис. 5.7).

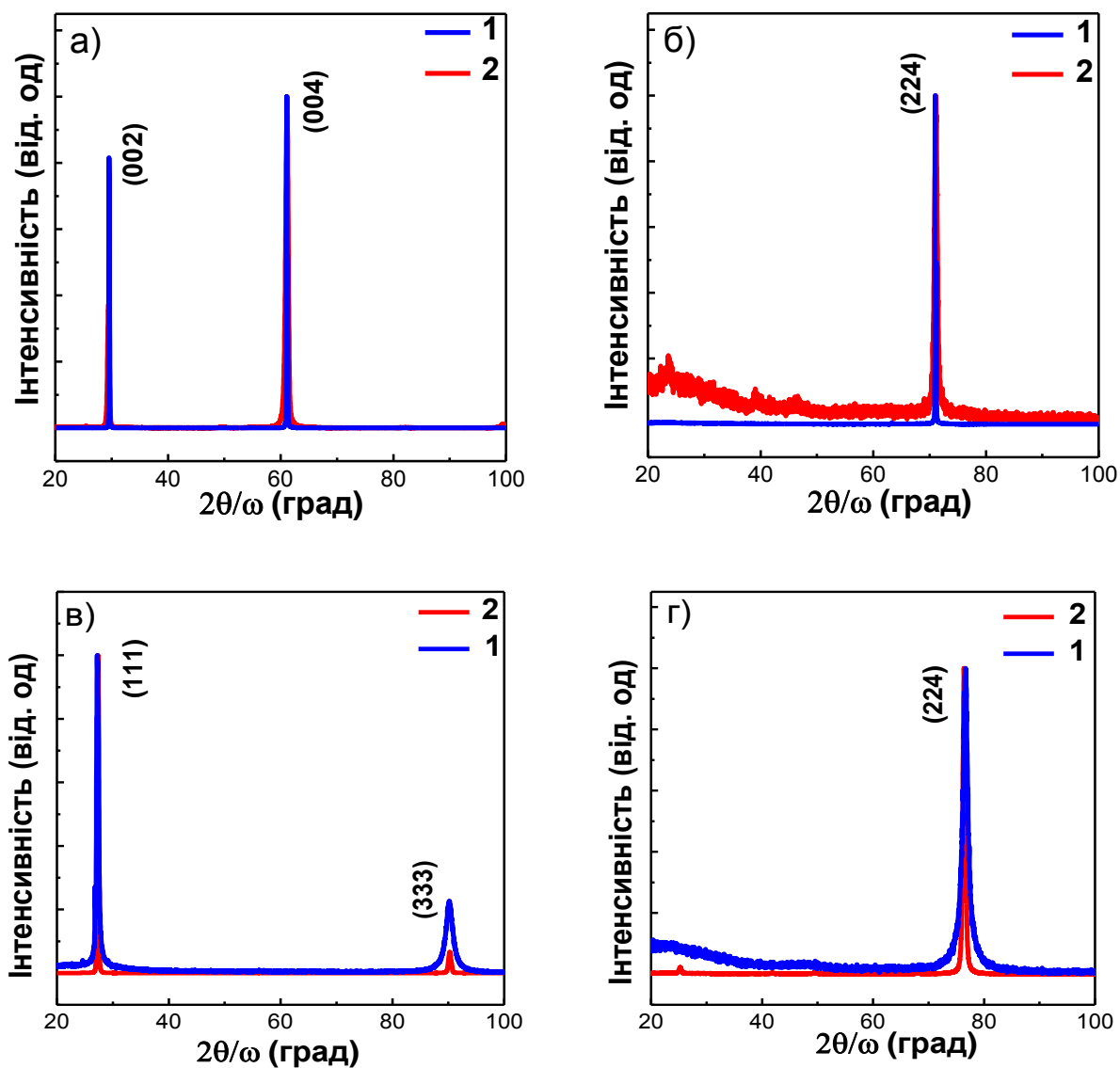


Рисунок 5.7 – Дифракційні профілі (а) – InAs, (б) – InSb, (в) – GaAs, (г) – GaSb після ХМП – (1) та різки – (2).

Дослідження структурної досконалості проводили на основі аналізу кривих гойдання симетричних відбиттів (рис. 5.8).

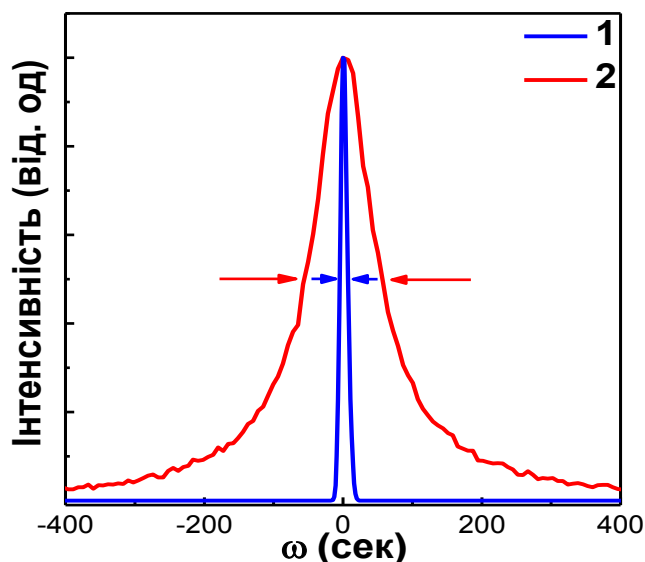


Рисунок 5.8 – Криві гойдання (004) дифракційного відбиття для InAs, виміряні після: (1) – ХМП та (2) – різки.

Наявність порушеного шару, викликаного процесом різки злитків на пластини, викликає уширення кривої гойдання, що не дозволяє з високою точністю дослідити структурну досконалість кристалів. Для адекватного визначення густини дислокацій дифракційні вимірювання проводили також після ХМП. Густина дислокацій складає $\sim 10^6 \text{ см}^{-2}$ для всіх зразків. Як видно з отриманих даних, ХМП значно зменшило напівширини дифракційних відбиттів, що свідчить про суттєве зменшення товщини порушеного шару.

Дослідження елементного складу поверхні проводили на підкладках InSb за допомогою растрової електронної мікроскопії. Даним методом визначали концентрації елементів матриці (In, Sb), наявність кисню та карбону, а також можливих забруднень хімічними сполуками, які входять в склад травників і розчинів для відмивання зразків. Стан поверхні досліджували в поліруючому та неполіруючому розчинах. Співвідношення $[\text{In}]/[\text{Sb}]$ на поверхні стехіометричне, що свідчить про рівномірне витравлення обох елементів травниками на основі $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr--ЕГ}$. 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, отриманих після ХДП в неполіруючому

розчині, відмічено незначне відхилення від стехіометрії. Також поверхня дещо збагачена In і містить С, незначну кількість О та N (табл. 5.2).

Таблиця 5.2 – Елементний склад поверхні кристалів InSb після ХДП обробки методом растрової електронної мікроскопії						
Склад травника	Стан поверхні	Концентрації 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

Як відомо, атоми A^{III} вступають в хімічну взаємодію повільніше, в порівнянні з атомами B^{V} . Наявність надлишку атомів індію свідчить про те, що природа реагуючих елементів впливає на характер процесу травлення антимонідів в розчинах з максимальним вмістом $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Висновки до розділу 5

Експериментальні дані, представлені в цьому розділі, опубліковано у [196, 197].

Проаналізовано особливості хіміко-механічного полірування кристалів InAs, InSb, та GaAs, GaSb в розчинах $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-EG}$. Встановлено, що механічна дія при ХМП сприяє збільшенню швидкості розчинення підкладок в порівнянні з ХДП. Розведення БР модифікатором в'язкості супроводжується зменшенням швидкості травлення, що свідчить про гальмування швидкості надходження активних компонентів травника до реагуючої поверхні. Виявлено, що хіміко-механічне полірування супроводжується процесом травлення і формуванням гладкої та дзеркальної поверхні. Зміна концентрації EG не впливає на поліруючі властивості

розчинів, а зміна співвідношення БР:ЕГ дозволяє регулювати швидкість зняття порушеного шару.

Показано, що бромвиділяючі травильні розчини на основі дихромату амонію придатні для довготривалого використання, оскільки швидкість травлення протягом 2-х місяців зменшується незначною мірою, а розчини зберігають поліруючі властивості.

Результати, отримані на основі температурної залежності швидкості травлення, свідчать про наявність лінійної залежності між значенням уявної енергії активації та передекспоненційного множника, тобто, про існування компенсаційного ефекту в кінетиці розчинення напівпровідників у бромвиділяючих розчинах на основі $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Методами АСМ, РЕМ та мікро-раманівської спектроскопії показано, що розчинення кристалів InAs, InSb та GaAs, GaSb в поліруючих сумішах супроводжується формуванням надгладкої, стехіометричної та чистої поверхні підкладок.

ВИСНОВКИ

1. Вперше проаналізовано особливості хімічного розчинення напівпровідників InAs, InSb, GaAs та GaSb у травильних композиціях $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –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 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –HBr розчинника ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, ЕГ, H_2O) сприяє збільшенню діапазону швидкостей травлення ($v_{\text{max}} = 5,6-8,4$ 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 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –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 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –HBr та $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –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 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –HBr–розчинник.

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

9. Досліджено якісний та кількісний склад поверхні кристалів після хімічного розчинення в травильних композиціях. Методами мікроскопії 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Huang J. Structural and optical properties of II-VI and III-V compound semiconductors: PhD diss. thesis / J. Huang. – USA, 2013. – 148 p.
2. Madelung O. Semiconductors: Data Handbook. – Springer, 2004. – 691 p.
3. Давыдов Л.Н. Радиационная стойкость полупроводниковых детекторов корпускулярного и гамма-излучения / Л.Н. Давыдов, А.А. Захарченко, Д.В. Кутний [и др.] // Вісник Харківського університету: серія фізична “Ядра, частинки, поля”. – 2005. – Вип. 1(26). – № 657. – С. 3–22.
4. Yacobi B.G. Semiconductor Materials. An Introduction to Basic Principles. – Kluwer Academic Publishers, 2004. – 228 p.
5. Kuech T.F. III-V compound semiconductors: Growth and structures / T.F. Kuech // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. – 2016. – Vol. 62. – P. 352–370.
6. http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/77257/14/14_chapter%206.pdf. – від 23.09.2018.
7. Khanin D.V. Electronic properties of III – V semiconductors / D.V. Khanin, S.E. Kul’kova // Russian Physics Journal. – 2005. – Vol. 48. – No. 1. – P. 70–77.
8. Del Alamo J.A. Nanometre-scale electronics with III–V compound semiconductors / J.A. Del Alamo // Nature. – 2011. – Vol. 479. – P. 317–323.
9. Jin Y.J. Bandgap engineering of InSb by N incorporation by metal-organic chemical vapor deposition / Y.J. Jin, X.H. Tang, C. Ke, S.Y. Yu, D.H. Zhang // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Vol. 756. – P. 134–138.
10. Chatterjee J. Modelling of a GaAs based Infrared LED with high efficiency and minimal computation time: Conf. paper / J. Chatterjee // International Conference on Trends in Electronics and Informatics 2017. – Tirunelveli, India. – 11-12 May 2017.
11. Sodabanlu H. Extremely high-speed GaAs growth by MOVPE for low-cost

- PV application / H. Sodabanlu, A. Ubukata, K. Watanabe, T. Sugaya, Y. Nakano // IEEE journal of photovoltaics. – 2018. – Vol. 8. – No. 3. – P. 887–894.
12. Martinez R. A study of doping influences on transmission of large diameter Gallium Antimonide substrates for long wave (LWIR) to very long wave length (VLWIR) infra-red applications / R. Martinez, M. Tybjerg, B. Smith, [et al.] // Proc. of SPIE. – 2015. – Vol. –9451. – P. 94510U-1–94510U-11.
 13. Zhang J. Etching kinetics of III-V semiconductors coupled with surface passivation investigated by scanning electrochemical microscopy / J. Zhang, J. Lai, W. Wang, [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2017. – P. 1–29.
 14. Загирняк М.В. Разработка математической модели и прогнозного регулятора для процесса выращивания монокристаллов полупроводящего арсенида галлия. М.В. Загирняк, А.П. Оксанич, В.Р. Петренко, [и др.] // Автоматизированные системы управления и приборы автоматики. – 2011. – Вып. 155. – С. 33–42.
 15. Оксанич А.П. Застосування, отримання та визначення оптичних характеристик напівізолюючого арсеніду галію / А.П. Оксанич, М.С. Андросюк, В.А. Тербан // Вісник КрНУ ім. М. Остроградського. – 2014. – Вип. 1(84). – С. 23–28.
 16. Capper P. Infrared Detectors and Emitters: Materials and Devices. / P. Capper, C.T. Elliott. – Kluwer Academic Publishers, 2001. – Vol. 8. – 496 p.
 17. Razeghia M. Overview of antimonide based III-V semiconductor epitaxial layers and their applications at the center for quantum devices / M. Razeghia // Eur. Phys. J. AP. – 2003. – Vol. 23. – P. 149–205.
 18. Невлюдов И.Ш. Анализ методов контроля шероховатости подложек для изделий электронной техники / И.Ш. Невлюдов, И.В. Жарикова, И.Д. Перепелица, [и др.] // Вост.-Европ. журн. передовых технологий. – 2014. – Т. 2/5. – № 68. – С. 25–30.

19. Reinhardt K. Handbook of silicon wafer cleaning technology / K. Reinhardt, W. Kern. – Elsevier, 2018. – 760 p.
20. Дунаев А.В. Исследование поверхности GaAs после травления в плазме высокочастотного и тлеющего разрядов методом атомно-силовой микроскопии / А.В. Дунаев, Д.Б. Мурин, С.А. Пивоваренок // Физика и техника полупроводников. – 2016. – Том 50. – Вып. 2. – С. 167–170.
21. Dier O. Selective and non-selective wet-chemical etchants for GaSb-based materials / O. Dier, C. Lin, M. Grau [et al.] // Semicond. Sci. Technol. 2004. – Vol. 19. – P. 1250–1253.
22. Kowalewski A. New wet etching solution molar ratio for processing T2SLs InAs/GaSb nBn MWIR infrared detectors grown on GaSb substrates / A. Kowalewski, P. Martyniuk, O. Markowska, D. Benyahia, W. Gawron // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2016. – Vol. 41. – P. 261–264.
23. Xie Z. Microdisk cavity integration with InAs quantum dots: from as-grown to regrowth: PhD diss. thesis / Z. Xie. – USA, 2005. – 129 p.
24. Qiu H. Study on flawed surface of GaAs epitaxial wafer in the process –of wet chemical etching / H. Qiu, C. Hu, C. Peng, [et al.] // Proc. of SPIE. – 2017. – Vol. 10255. – P. 102554Y-1–102554Y-10.
25. Pearton S.J. Reactive ion etching of III-V semiconductors / S.J. Pearton // Intern. J. Modern Phys. B. – 1994. – Vol. 8. – No. 14. – P. 1781–1876.
26. Процессы жидкостного химического травления. – СПбГЭТУ “ЛЭТИ” им. В.И. Ульянова (Ленина): Санкт-Петербург, 2008. – 142 с.
27. Сукач А.В. InSb фотодіоди (огляд. частина II) / А.В. Сукач, В.В. Тетьоркін, І.М. Матіюк, А.І. Ткачук // Оптоелектроника и полупроводниковая техника. – 2016. – Вып. 51. – С. 69–90.
28. Holloway P.H. Handbook of compound semiconductors. Growth, processing, characterization, and devices / P.H. Holloway, G.E. McGuire. – Noyes Publications, 1995. – 914 p.

29. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. 4-е изд., перераб. и доп. –М.: Химия, 1971. – 456 с.
30. <https://depts.washington.edu/eoopic/links/acidstrength.html> – від 23.09.2018.
31. <http://thermalinfo.ru/svoystva-zhidkостей/voda-i-rastvory/plotnost-vodnyh-rastvorov-kislot-solej-i-osnovanij> – від 23.09.2018.
32. https://www.mt.com/my/en/home/supportive_content/concentration-tables-ana/Tartaric_Acid_de_e.html – від 23.09.2018.
33. CRC Handbook of chemistry and physics, 89th edition (Internet version 2009). – CRC Press, London: Taylor & Francis, 2009.
34. Ganguli S.N. The effect of surface roughness and nonuniform metal thickness on the etching of sputterdeposited copper and chromium / S.N. Ganguli, D. Berk // Journal of Vacuum Science & Technology A. – 1988. – Vol. 6. – No. 6. – P. 3068–3073.
35. Van Santena R.A. Theory of Surface Chemical Reactivity / R.A. van Santena, M. Neurock // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2007. – Vol. 1. – No. 4. – P. 261–291.
36. Tuck B. The chemical polishing of semiconductors / B. Tuck // J. Mater. Sci. – 1975. – Vol. 10. – P. 321–339.
37. Da Silva F.W.O. Study of GaSb(001) substrate chemical etching for molecular-beam epitaxy / F.W.O. Da Silva, M. Silga, C. Raisin, [et al.] // J. Vac. Sci. Technol. B. – 1990. – Vol. 8. – No. 1. – P. 75–78.
38. Kutty M.N. Study of surface treatments on InAs/GaSb superlattice LWIR detectors / M.N. Kutty, E. Plis, A. Khoshakhlagh, [et al.] // J. Electron. Mater. – 2010. – Vol. 39. – No. 10. – P. 2203–2209.
39. Kadhim N.J. Chemical etching of group III–V Semiconductors / N.J. Kadhim and S.H. Lauri // J. Chem. Educ. – 1998. – Vol. 75. – No. 7. – P. 840–843.
40. Na J. Oxidation and etching behaviors of the InAs surface in various acidic and basic chemical solutions / J. Na, S. Lee, S. Lim // Surf. Sci. – 2017. – Vol. 658. – P. 22–30.

41. Losurdo M. InAs (100) surfaces cleaning by an As-free low-temperature 100°C treatment / M. Losurdo, M.M. Giangregorio, F. Lisco, [et al.] // J. Electroch. Soc. – 2009. – Vol. 156. – No. 4. – P. H263–H267.
42. Daraee M. Effects of 3H etchant on InSb A and B sides for array fabrication / M. Daraee, M. Moradi, M. Hajian // Electron. Lett. – 2009. – Vol. 45. – No. 18. – P. 957–958.
43. Андропова Е.В. Предэпитаксиальная обработка подложек GaSb для жидкофазного выращивания гомоэпитаксиальных слоёв / Е.В. Андропова, В.В. Курак // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2008. – № 6. – С. 41–43.
44. Bugge R. Etching of AlGaInAsSb / R. Bugge, B.-O. Fimland // Patent US 20110021032 A1. – Pub. date: 27.01.2011.
45. Eminov S.O. Wet chemical etching of the (111)In and ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)Sb planes of InSb substrates / S.O. Eminov, D. Jalilova, E.A. Mamedova // Inorgan. Mater. – 2011. – Vol. 47. – No. 4. – P. 340–344.
46. Guo J. Study of mesa etching for infrared detector based on InAs/GaSb superlattice / J. Guo, R. Hao, Q. Zhao, [et al.] // Adv. Mater. Res. – 2013. – Vol. 760–762. – P. 137–140.
47. Belyi V.I. On the problem of elemental B^V material in the interface of native oxide/A^{III}B^V structures / V.I. Belyi, T.P. Smirnova, N.F. Zakharchuk // Thin Solid Films. – 1984. – Vol. 113. – P. 157–164.
48. Wassweiler E. Gallium antimonide texturing for enhanced light extraction from infrared optoelectronics devices / E. Wassweiler and F. Toor // AIP Adv. – 2016. – Vol. 6. – P. 065018-1–065018-6.
49. Berishev I.E. H₂O₂:HF:C₄O₆H₆ (tartaric acid):H₂O etching system for chemical polishing of GaSb / I.E. Berishev, F. De Anda, V.A. Mishournyi, [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 1995. – Vol. 142. – No. 10. – P. L189–L191.
50. Mampazhy A.S. Composite quantum well: co-existence of electrons and holes: master thesis. – USA, 2005. – 34 p.

51. Goel N. Ballistic transport in InSb mesoscopic structures / N. Goel, J. Graham, J.C. Keay // *Physica E*. – 2005. – Vol. 26. – P. 455–459.
52. Peters J.A. Ballistic magnetotransport and spin-orbit interaction in InSb and InAs quantum wells: PhD diss. thesis. – USA, 2006. – 151 p.
53. Шелюк І.О. Хімічна взаємодія монокристалів GaAs, GaSb, InAs та InSb з водними розчинами $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr}$ / І.О. Шелюк, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик [та ін.] // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2011. – Т. 12. – № 2. – С. 411–415.
54. Томашик З.Ф. Химическое травление InAs, InSb и GaAs в растворах системы $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr}$ / З.Ф. Томашик, Н.В. Кусяк, В.Н. Томашик // *Неорган. матер.* – 2002. – Т. 38. – № 5. – С. 1–4.
55. Song Q. Near-IR subwavelength microdisk lasers / Q. Song, H. Cao, S.T. Ho, [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – Vol. 94. – P. 061109-1–061109-3.
56. Qian Y.Y.H. Techniques for achieving low leakage current in dry etched InGaAs waveguide PIN detectors / Y.Y.H. Qian, S. An, I. Betty, [et al.] // *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 2004. – Vol. 22. – No. 3. – P. 1062-1066.
57. Katz S. High-performance injectorless quantum cascade lasers emitting below $6\ \mu\text{m}$ / S. Katz, A. Vizbaras, G. Boehm // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – Vol. 94. – P. 151106-1–151106-2.
58. Tomashik Z.F. Etching behavior of GaAs, GaSb, InAs, and InSb in aqueous $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr}$ –ethylene glycol solutions/ Z.F. Tomashik, I.A. Shelyuk, V.N. Tomashik // *Inorg. Mater.* – 2012. – Vol. 48. – No. 9. – P. 867–871.
59. Van Dorp D.H. Wet-Chemical approaches for atomic layer etching of semiconductors: surface chemistry, oxide removal and reoxidation of InAs(100) / D.H. Van Dorp, S. Arnauts, F. Holsteyns, [et al.] // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* – 2015. – Vol. 4. – No. 6. – P. N5061–N5066.
60. Van Dorp D.H. Nanoscale etching: dissolution of III-As and Ge in $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$ solutions / D.H. Van Dorp, D. Weinberger, S. Van Wonterghem, [et al.] // *ECS Trans.* – 2015. – Vol. 69. – No. 8. – P. 235–242.

61. Papis E. Ellipsometric investigations of (100) GaSb surface under chemical etching and sulfide treatment / E. Papis, A. Kudła, T.T. Piotrowski, [et al.] // *Mater. Sci. Semicond. Proc.* – 2001. – Vol. 4. – P. 293–295.
62. Phatak S.B. Material selective chemical etching in the system InGaAsP/InP / Phatak S.B., Kelner G. // *J. Electrochem. Soc.* – 1979. – Vol. 126. – No. 2. – P. 287–292.
63. Kaval M.M. Microfabrication of micro hall sensors on GaAs and InSb for scanning hall probe microscopy: master thesis. – Republic of Turkey, 2001. – 72 p.
64. Ito H. Selective and nonselective chemical etching of InGa(As)P/GaAs heterostructures / H. Ito, T. Ishibashi // *J. Electrochem. Soc.* – 1995. – Vol. 142. – No. 10. – P. 3383–3386.
65. Jung S. Single spatial mode 2–2.2 μm diode lasers fabricated by selective wet etching / S. Jung, R. Liang, G. Kipshidze, [et al.] // *Semicond. Sci. Technol.* – 2012. – Vol. 27. – P. 085004-1–085004-6.
66. <http://www.chtm.unm.edu/incbnigert/nanophotonics/final%20papers/Nelson%20Final%20Paper.docx> від 09.11.2016.
67. Drummond T.J. Semiconductors, Compound Semiconductors / T.J. Drummond, R.M. Biefeld, M.E. Sherwin, [et al.] // John Wiley & Sons, Inc.: New York, 2000. – P. 1–45.
68. Shaw D.W. Localized GaAs etching with acidic hydrogen peroxide solutions / D.W. Shaw // *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Sci. Technol.* – 1981. – Vol. – 128. – No. 4. – P. 874–880.
69. Flemis J.R. Selective wet etching of GaInP, GaAs, and InP in solutions of HCl, CH₃COOH, and H₂O₂ / J.R. Flemish, K.A. Jones // *J. Electrochem. Soc.* – 1993. Vol. 140. – No. 3. – P. 844–847.
70. Seo D. Behavior of a GaSb (100) surface in the presence of H₂O₂ in wet-etching solutions / D. Seo, J. Na, S. Lee // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – Vol. 119. – No. 44. – P. 24774–24780.

71. Mancheno-Posso P. Surface chemistry of GaAs(100) and InAs(100) etching with tartaric acid / P. Mancheno-Posso, A.J. Muscat // *Solid State Phenomena*. – 2015. – Vol. 219. – P. 52–55.
72. Buglass J.G. A controllable etchant for fabrication of GaSb devices / J.G. Buglass, T.D. McLean, and D.G. Parker // *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Sci. Technol.* – 1986. – Vol. 133. – Is. 12. – P. 2565–2567.
73. Kaminska A.M. A new ellipsometric model of wet and dry etched GaAs surfaces / A.M. Kaminska, M. Guziewicz // *Thin Solid Films*. – 1995. – Vol. 254. – P. 194–199.
74. Song J.S. Wet chemical cleaning process of GaAs substrate for ready-to-use / J.S. Song, Y.C. Choi, S.H. Seo, [et al.] // *J. Cryst. Growth*. – 2004. – Vol. 264. – P. 98–103.
75. Bryce C. A kinetic study of gallium arsenide etching in solutions: PhD diss. thesis. – Canada, 1996. – 182 p.
76. Bryce C. Kinetics of GaAs dissolution in $\text{H}_2\text{O}_2\text{--NH}_4\text{OH--H}_2\text{O}$ solutions / C. Bryce and D. Berk // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1996. – Vol. 35. – P. 4464–4470.
77. Allwood D. MOVPE homoepitaxial growth used to study the effect of aging and chemical treatment on GaAs substrates / D. Allwood, N. Mason, A. Mowbray, [et al.] // *J. Cryst. Growth*. – 2003. – Vol. 248. – P. 108–113.
78. Felts J.R. Near-field infrared absorption of plasmonic semiconductor microparticles studied using atomic force microscope infrared spectroscopy / J.R. Felts, S. Law, C.M. Roberts, [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – Vol. 102. – P. 152110-1–152110-5.
79. Logan R.A. Optical waveguides in GaAs–AlGaAs epitaxial layers / R.A. Logan, F.K. Reinhart // *J. Appl. Phys.* – 1973. – Vol. 44. – No. 9. – P. 4172–4176.
80. Seo D. Behavior of GaSb(100) and InSb(100) surfaces in the presence of H_2O_2 in acidic and basic cleaning solutions / D. Seo, J. Na, S. Lee, [et al.] //

- Appl. Surf. Sci. – 2017. – Vol. 399. P. 523–534.
81. Chaghi R. Wet etching and chemical polishing of InAs/GaSb superlattice photodiodes / R. Chaghi, C. Cervera, H. Aït-Kaci, [et al.] // *Semicond. Sci. Technol.* – 2009. – Vol. 24. – P. 065010-1–065010-2.
 82. Ahmed K. Combinatorially variable etching of stacks including two dissimilar materials for etch pit density inspection / K. Ahmed, F. Greer, G. Mirth, [et al.] // *Patent US 8,906,709 B1.* – Pub. date: 09.12.2014.
 83. Kowalewski A. New wet etching solution molar ratio for processing T2SLs InAs/GaSb nBn MWIR infrared detectors grown on GaSb substrates / A. Kowalewski, P. Martyniuk, O. Markowska, [et al.] // *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2016. – Vol. 41. – P. 261–264.
 84. Rhiger D.R. Development of device fabrication process for strained layer superlattice IR detectors / D.R. Rhiger, R.E. Kvaas, M. Liguori, [et al.] // *Proc. of SPIE.* – 2006. – Vol. 6127. – P. 61270Z-1–61270Z-11.
 85. Vasil'ev M.G. LPE Growth of InP/InGaAsP/InP heterostructures and separate preparation of high-temperature solutions / M.G. Vasil'ev, A.M. Vasil'ev, D.M. Vilk, [et al.] // *Inorgan. Mater.* – 2007. – Vol. 43. – No. 7. – P. 683–688.
 86. Vanhollebeke K. MOVPE based Zn diffusion into InP / K. Vanhollebeke, M. D'Hondt, I. Moerman, [et al.] // *J. Crystal Growth.* – 2001. – Vol. 233. – P. 132–140.
 87. Vilar M.R. Characterization of wet-etched GaAs (100) surfaces / M.R. Vilar, J.E. Beghdadi, F. Debontridder, [et al.] // *Surf. Interface Anal.* – 2005. – Vol. 37. – P. 673–682.
 88. Reverchon J.L. Design and fabrication of infrared detectors based on lattice-matched InAs_{0.91}Sb_{0.09} on GaSb / J.L. Reverchon, M. Carras, G. Marre, [et al.] // *Physica E.* – 2004. – Vol. 20. – P. 519–522.
 89. Wang S. Fabrication of deep vias/grooves as interconnection path by wet etching for wafer level packaging of GaAs based image sensor / S. Wang,

- J. Ye, L. Luo // Electron. Comp. & Technol. Conf. – 2013. – P. 2361–2365.
90. Robson A.J. High-accuracy analysis of nanoscale semiconductor layers using beam-exit Ar-ion polishing and scanning probe microscopy / A.J. Robson, I. Grishin, R.J. Young, [et al.] // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2013. – Vol. 5. – No. 8. – P. 3241–3245.
 91. Farmer C. Semiconductor optoelectronic devices and methods for making optoelectronic devices / C. Farmer, C. Stanley // Patent: US 2010/0218819 A1. – Pub. date: 02.09.2010.
 92. Chang K.-M. Mesa etching characterization of InSb for high density image array applications / K.-M. Chang, J.-J. Luo, C.-D. Chiang, [et al.] // J. Chin. Inst. Eng. – 2007. – Vol. 30. No. 1. P. 11–16.
 93. DeSalvo G.C. Etch rates and selectivities of citric acid/hydrogen peroxide on GaAs, $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$, $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$, $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$, $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$, and InP / G.C. DeSalvo, W.F. Tseng, J. Comas // J. Electrochem. Soc. – 1992. – Vol. 139. – No. 3. – P. 831–835.
 94. Sanchez D. Selective lateral etching of InAs/GaSb tunnel junctions for mid-infrared photonics / D. Sanchez, L. Cerutti and E. Tourniè // Semicond. Sci. Technol. – 2012. – Vol. 27. – P. 085011-1–085011-5.
 95. Kim J.M. Wet chemical etching process for wafer scale isolation and interconnection of GaSb based device layers grown on GaAs substrates / J.M. Kim, P.S. Dutta, E. Brown, [et al.] // J. Vac. Sci. Technol. B. – 2013. – Vol. 31. – No. 3. – P. 031204-1–031204-6.
 96. Aureau D. The Electrochemical and chemical behavior of InSb surfaces / D. Aureau, R. Chaghi, A. Etcheberry // ECS Transactions. – 2011. – Vol. 35. – No. 8. – P. 135–140.
 97. Akazaki T. Epitaxial InAs-coupled superconducting junctions / T. Akazaki, T. Kawakami, J. Nitta // J. Appl. Phys. – 1989. – Vol. 66. – No. 12. – P. 6121–6124.
 98. Xiang L. Fabrication of ridge waveguide of 808 nm GaAs-based laser diodes

- by wet chemical etching / L. Xiang, Z. Degan, J. Desheng, [et al.] // *J. Semicond.* – 2015. – Vol. 36. – No. 7. – P. 074009-1–074009-5.
99. Norris G. Mode behavior in InAs midinfrared whispering gallery lasers / G. Norris, A. Krier, V.V. Sherstnev, [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – Vol. 90. – P.011105-1–011105-3.
100. Сукач А.В. Вплив поверхневої провідності на електричні властивості мезаструктурних InAs p-n-переходів / А.В. Сукач, В.В. Тетьоркін, І.О. Мазарчук, [та ін.] // *Оптоэлектроника и полупроводн. техника.* – 2010. – Вып. 45. – С. 109–116.
101. Klem J. Molecular beam epitaxiai growth and lowtemperature optical characterization of GaAs_{0.5}Sb_{0.5} on InP / J. Klem, D. Huang, H. Morkoç, [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 1987. – Vol. 50. – No. 19. P. 1364–1366.
102. Seto M. GaAs/AlGaAs singlemode optical waveguides with low propagation loss and strong optical confinement / M. Seto, A. Shahar, R.J. Deri, [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 1990. – Vol. 56. – No. 11. – P. 990–992.
103. Ting D.Z.-Y. Large peak current densities in novel resonant interband tunneling heterostructures / D.Z.-Y. Ting, D.A. Collins, E.T. Yu, [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 1990. – Vol. 57. – No. 12. – P. 1257–1259.
104. Pawłowska J. Zastosowanie selektywnego trawienia chemicznego do określenia położenia ścież bazowych na monokrystalicznych płytkach o orientacji (100) związków pyłprzewodnikowych typu A^{III}B^V / J. Pawłowska, A. Bańkowska // *Materiały elektroniczne.* – 2008. – T. 36. – № NR 3, P. 63–75.
105. Eassa N. Surface modification of bulk n-InAs (111)A etched in bromine–methanol / N. Eassa, R. Betz, E. Coetsee, [et al.] // *Cur. Appl. Phys.* – 2013. – Vol. 13. – P. 366–370.
106. Qian Y.Y.H. Techniques for achieving low leakage current in dry etched InGaAs waveguide PIN detectors / Y.Y.H. Qian, S. An, I. Betty, [et al.] // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 2004. – Vol. 22. – No. 3. – P. 1062–1066.

107. Kallesøe C. Integration, gap formation, and sharpening of III-V heterostructure nanowires by selective etching / C. Kallesøe, K. Mølhave, K.F. Larsen, [et al.] // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 2010. – Vol. 28. – No. 1. – P. 21–26.
108. Wang C.A. Preparation of GaSb substrates for GaSb and GaInAsSb growth by organometallic vapor phase epitaxy / C.A. Wang, D.A. Shiau, A. Lin // *J. Cryst. Growth.* – 2004. – Vol. 261. – P. 385–392.
109. Eassa N. Surface morphology and electronic structure of halogen etched InAs(111) / N. Eassa, D.M. Murape, R. Betz, [et al.] // *Physica B.* – 2012. – Vol. 407. – P. 1591–1594.
110. McGhee L. Halogen etching of group 13–15(3–5) semiconductors and its relevance to chemical–mechanical polishing. The reactions of dibromine, dichlorine and sodium hypochlorite with gallium arsenide and related materials / L. McGhee, I. Nicol, R.D. Peacock, [et al.] // *J. Mater. Chem.* – 1997. – Vol. 7. – No. 12. – P. 2421–2426.
111. Пащенко Г.А. Особливості полірування пластин GaAs хіміко-динамічним та безконтактним хіміко-механічним методами / Г.А. Пащенко, М.Ю. Кравецький, О.В. Фомін // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2015. – Т. 16. – № 3. – С. 560–564.
112. Shinoda K. Highly reliable InGaAsP/InP lasers with defect-free regrowth interfaces formed by newly composed HBr-based solutions / K. Shinoda, A. Taike, H. Sato, [et al.] // *Intern. Conf. on Indium Phosphide and Related Mater. Conf Proceed., Nara, Japan.* – 2001. – P. 409–412.
113. Papis-Polakowska. E. Surface treatments of GaSb and related materials for the processing of mid-infrared semiconductor devices / E. Papis-Polakowska // *Electron Technology – Internet Journal.* – 2005/2006. – Vol. 37/38. – No. 4. – P. 1–34.
114. Эминов Ш.О. Химическое травление полярных плоскостей {111} InSb при подготовке к жидкостной эпитаксии / Ш.О. Эминов // *Fizika.* – 2009.

- T. 15. – № 2. – C. 96–100.
115. Kutty M.N. Novel etch studies and passivation techniques on InAs/GaSb superlattice based infrared detectors: PhD diss. thesis. – New Mexico, 2013. – 225 p.
 116. Sareminia G. Cleaning method of InSb [111]B of *n*-InSb [111]A/B for the growth of epitaxial layers by liquid phase epitaxy / G. Sareminia, F. Zahedi, S. Eminov, [et al.] // J. Semicond. – 2011. – Vol. 32. – No. 5. – P. 056001-1–056001-3.
 117. Xiaofeng C. Chemical etching of a GaSb crystal incorporated with Mn grown by the Bridgman method under microgravity conditions / C. Xiaofeng, C. Nuofu, W. Jinliang, [et al.] // J. Semicond. – 2009. – Vol. 30. – No. 8. – P. 083006-1–083006-5.
 118. Kusyak N.V. Dissolution behavior of undoped and Sn-doped InAs in HNO₃–HBr–CH₃CH(OH)COOH / N.V. Kusyak, Z.F. Tomashik, V.N. Tomashik // Inorgan. Mater. – 2004. – Vol. 40. – No. 10. – P. 1015–1017.
 119. Agert C. Growth of antimony-based materials in a multiwafer planetary MOVPE-reactor / C. Agert, P. Lanyi, O.V. Sulima, [et al.] // IEE Proc.-Optoelectron. – 2000. – Vol. 147. – No. 3. – P. 188–192.
 120. Simchi H. Cleaning InSb wafers for manufacturing InSb detectors / H. Simchi, S. Bahreani, M.H. Saani // Eur. Phys. J. Appl. Phys. – 2006. – Vol. 33. – P. 1–4.
 121. Bock K. Improved thinning of GaAs substrates by wet chemical etching / K. Bock, A. Grüb, H.L. Hartnagel // J. Electrochem. Soc. – 1990. – Vol. 137. – No. 10. – P. 3301–3302.
 122. Köhler M. Etching in Microsystem Technology / M. Köhler. Transl. by A. Wiegand. – Weinheim; New York; Chichester; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley-VCH, 1999. – 387 p.
 123. Hattori K. Interface states in SiIn_xP_yO_z-InSb interfaces / K. Hattori, Y. Tom // Phys. Stat. Sol. (a). – 1991. – Vol. 125 – P. 245–253.
 124. Nishizawa M. Structure of the InSb (111)A-(2√3×2√3)-R30° surface and its

- dynamical formation processes / M. Nishizawa, T. Eguchi // *Phys. Rev. B.* – 1998. – Vol. 57. – No. 11. – P. 6317–6320.
125. Nagabhooshanam M. Magnetoresistance in plastically deformed InSb crystals at 77 K / M. Nagabhooshanam // *J. Less-Common Metals.* – 1991. – Vol. 168. – P. 211–219.
126. Bloom I. Bulk lifetime determination of etch-thinned InSb wafers for two-dimensional infrared focal plane array / I. Bloom // *IEEE Trans. Electron Devices.* – 1992. – Vol. 39. – No. 4. – P. 809–812.
127. Kim T.W. Surface and interface microstructural properties of Ru thin films grown on InSb (111) substrates at room temperature / T.W. Kim, D.U. Lee, J.H. Lee // *Appl. Surf. Sci.* – 2000. – 161. – P. 452–458.
128. Klem J.F. Thermal desorption of InSb surface oxides / J.F. Klem, J.Y. Tsao, J. L. Reno, [et al.] // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 1991. – Vol. 9. – No. 6, P. 2996–2998.
129. Bouzi P.M. Importance of growth direction in mid-infrared quantum cascade lasers / P.M. Bouzi, Y.T. Chiu, C. Deutsch, [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2014. – Vol. 116. – P. 034504-1–034504-5.
130. Liu Z. Continuous-wave subwavelength microdisk lasers at $\lambda = 1.53 \mu\text{m}$ / Z. Liu, J.M. Shainline, G.E. Fernandes, [et al.] // *Optics Express.* – 2010. – Vol. 18. – No. 18. – P. 19242–19248.
131. Larsson M. A highly tunable lateral quantum dot realized in InGaAs/InP by an etching technique / M. Larsson, D. Wallin, H.Q. Xu // *J. Appl. Phys.* – 2008. – Vol. 103. – P. 086101-1–086101-3.
132. Bañuelos J.-G. Morphology of patterned semiconductor III-V surfaces prepared by spontaneous anisotropic chemical etching / J.-G. Bañuelos, E.V. Basiuk, J.-M. Saniger-Blesa // *Rev. Mexic. Fís.* – 2003. – Vol. 49. – No. 4. – P. 310–316.
133. Павлович И.И. Формирование полированной поверхности халькогенидов Bi и Sb в травильных композициях $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr}$ /

- И.И. Павлович, З.Ф. Томашик, В.Н. Томашик, [и др.] // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2011. – № 6. – С. 27–29.
134. Srnanek R. Chemical bevelling of InP-based structures by $\text{HBr-H}_3\text{PO}_4\text{-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ solution / R. Srnanek, M.E. Gomati, I. Novotny, [et al.] // J. Cryst. Growth. – 1997. – Vol. 179. – P. 320–323.
135. Tietze M.F. Quantized conductance in a split-gate point contact based on a pseudomorphic InGaAs/InP heterostructure / M.F. Tietze, T. Schäpers, J. Appenzeller, [et al.] // J. Appl. Phys. – 1996. – Vol. 79. – No. 2. – P. 871–875.
136. Томашик В.Н. Химическое травление InAs, InSb и GaAs в растворах системы $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HBr-щавлевая кислота}$ / В.Н. Томашик, Н.В. Кусяк, З.Ф. Томашик, [и др.] // Конденс. среды и меж фаз. границы. – 2002. – Т. 3. – № 1. – С.14–17.
137. Rastelli A. Fabrication and characterization of microdisk resonators with In(Ga)As/GaAs quantum dots / A. Rastelli, A. Ulhaq, C. Deneke, [et al.] // Phys. Stat. Sol. (c). – 2006. – Vol. 3. – No. 11. – P. 3641–3645.
138. Freitas R.O. Measuring friedel pairs in nanomembranes of GaAs(001) / R.O. Freitas, C.F. Deneke, Â. Malachias, [et al.] // J. Nanopart. Res. – 2013. – Vol. 15. – P. 1527-1–1527-7.
139. Johannes T.W. Index-coupled DFB lasers with surface grating / T.W. Johannes, J. Rieger, U. von Keutz, [et al.] // Electron. Lett. – 1999. – Vol. 35. – No. 17. – P. 1469–1471.
140. Barycka I. Chemical etching of (100) GaAs in the $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ system / I. Barycka, I. Zubel // J. Mater. Sci. – 1986. – Vol. 21. – P. 2153–2158.
141. Bienaime A. Micro structuration of GaAs surface by wet etching: towards a specific surface behavior / A. Bienaime, C. Elie-Caille, T. Leblois // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2012. – Vol. 12. – P. 6855–6863.
142. Grebenschikova E.A. Creating disk-shaped cavity with a vertical side surface

- for an infrared whispering-gallery-mode laser ($\lambda \sim 3 \mu\text{m}$) / E.A. Grebenschikova, V.V. Sherstnev, S.S. Kizhaev, [et al.] // *Techn. Phys. Lett.* – 2008. – Vol. 34. – No. 11. – P. 953–955.
143. Grebenschikova E.A. Technology of Cavity Fabrication for Whispering Gallery Modes Laser / E.A. Grebenschikova, V.V. Sherstnev, N.D. Il'inskaya, [et al.] // *Terahertz and Mid Infrared Radiation: Chapter 7.* – Springer, Dordrecht, 2011. – P. 49–58.
144. Lin Z.-C. A study of material removal amount of sapphire wafer in application of chemical mechanical polishing with different polishing pads / Z.-C. Lin, W.-S. Huang, J.-S. Tsai // *J. Mech. Sci. Technol.* – 2012. – Vol. 26. – No. 8. – P. 2353–2364.
145. Meng Q. Operation limitation of CMP in back-thinning process / Q. Lin, X. Zhang, Y. Lü, [et al.] // *Opt. Quant. Electron.* – 2017. – Vol. 49. – P. 211-1–211-11.
146. Predan F. Transparent and electrically conductive GaSb/Si direct wafer bonding at low temperatures by argon-beam surface activation / F. Predan, D Reinwand, V. Klinger, [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2015. – Vol. 353. P. 1203–1207.
147. Su J. Electrical and optical property of annealed Te-doped GaSb / J. Su, T. Liu, J. Liu, [et al.] // *J. Semicond.* – 2017. – Vol. 38. – No. 4. – P. 043001-1–043001-5.
148. Vangala S.R. Atomic hydrogen cleaning of epi-ready InSb (100), (111)B, and GCIB processed InSb (111)B surfaces / S.R. Vangala, H. Dauplaise, C. Santeufemio, [et al.] // *CS MANTECH Conf.* – 2007. – P. 113–116.
149. Vangala S.R. HBr-based gas cluster ion beam smoothing as a final polish for the production of MBE-epi-ready GaSb wafers / S.R. Vangala, L.P. Allen, V. DiFilippo, [et al.] // <http://csmantech.pairservers.com/Digests/2005/2005papers/14.24.pdf> від 14.11.2017.
150. Marinescu I.D. Handbook of Lapping and Polishing / I.D. Marinescu,

- E. Uhlmann, T.K. Doi // Taylor&Francis Group, LLC CRC Press, 2006. – 489 p.
151. Matovu J.B. Fundamental investigation of chemical mechanical polishing of GaAs in silica dispersions: material removal and arsenic trihydride formation pathways / J.B. Matovu, P. Ong, L.H.A. Leunissen, [et al.] // ECS J. Solid State Sci. Technol. – 2013. – Vol. 2. – No. 11. – P. P432–P439.
152. Papis E. Chemical processing of GaSb related to surface preparation and patterning / E. Papis, A. Piotrowska, E. Kamińska, [et al.] // Proc. of SPIE. – 2001. – Vol. 4413. – P. 82–88.
153. Pei Z.J. Fine grinding of silicon wafers / Z.J. Pei, A. Strasbaugh // International Journal of Machine Tools & Manufacture. – 2001. – Vol. 41. – P. 659–672.
154. Перевощиков В.А. Процессы химико-динамического полирования поверхности полупроводников/ В.А. Перевощиков // Высокочистые вещества. – 1995. – № 2. – С. 5–29.
155. Томашик З.Ф. Взаимодействие теллурида кадмия с растворами систем $\text{HNO}_3\text{--HCl(HBr)}$ –винная кислота / З.Ф. Томашик, Е.О. Билевич, В.Н. Томашик // Конденс. среды и межфаз. границы. – 2001. Т. 1. – № 3. – С. 327–341.
156. Томашик В.Н. Использование математического планирования эксперимента при жидкостном травлении полупроводников / В.Н. Томашик, А.А. Сава // Заводская лаборатория. – 1987. – Вып. 53. – № 7. – С. 65.
157. Кобзарь А.И. Прикладная математическая статистика. Для инженеров и научных работников / А.И. Кобзарь. – М.: Физматлит, 2006. – 216 с.
158. Зедгинидзе И.Г. Планирование эксперимента при исследовании многокомпонентных систем / И.Г. Зедгинидзе. – М.: Наука, 1976. – 390 с.
159. Франк–Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1987. – 490 с.

160. Никифорова-Денисова С.Н. Технология полупроводниковых приборов и изделий микроэлектроники. Кн. 4. Механическая и химическая обработка / С.Н. Никифорова-Денисова. – М.: Высш. шк., 1989. – 95 с.
161. <http://alfaklass.com.ua/himiya-v-stroitelstve/275-kinetika-geterogennyh-reakciy.html> – від 09.06.17
162. Стромберг А.Г. Физическая химия: учеб. для хим. спец. вузов / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. – М.: Высш. шк., 2001. – 527 с.
163. Сергеев Ю.Г. Материаловедение. Металлографический анализ и диаграммы состояний: Уч. Пособ. / Ю.Г. Сергеев, Н.А. Столярова, В.В. Кисленков. – Санкт-Петербург, Изд.: СПб ГТУ, 2002. – 85 с.
164. Яценко О.Б. Основы физики и химии полупроводников. Часть 1: уч. пособ. для вузов / О.Б. Яценко, И.Г. Чудотворцев, М.К. Шаров. – Изд.-полигр. центр Воронежского гос. ун-та, 2007. – 62 с.
165. Wang W. Nitridation effect of the α - Al_2O_3 substrates on the quality of the GaN films grown by pulsed laser deposition / W. Wang, Z. Liu, W. Yang, [et al.] // RSC Adv. – 2014. – Is. 75. – P. 1–15.
166. Kurtz A.D. Effect of Dislocations on the Minority Carrier Lifetime in Semiconductors / A.D. Kurtz, S.A. Kulin, B.L. Averbach // Phys. Rev. – 1956. – Vol. 101. – No. 4. – P. 1285–1291.
167. Поп С.С. Фізична електроніка // С.С. Поп, І.С. Шароді. – Львів: Євросвіт, 2001. – 250 с.
168. Mönch W. Semiconductor Surfaces and Interfaces / W. Mönch. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001. – 548 p.
169. Сангвал К. Травление кристаллов: теория, эксперимент, применение / К. Сангвал. – М.: Мир, 1990. – 492 с.
170. Левченко И.В. Химическое взаимодействие кристаллов InAs, InSb, GaAs и GaSb с водными растворами $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –HBr / И.В. Левченко, И.Б. Стратийчук, В.Н. Томашик, Г.П. Маланич, А.С. Станецкая // Неорган. матер. – 2017. – Т. 53. – № 8. – С. 796–800.

171. Левченко И.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. технол. – 2017. – Т. 2. – № 111. – С. 29–35.
172. 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.
173. Левченко І.В. Основні проблеми хімічної обробки напівпровідникових матеріалів типу $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ 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 “Лашкарьовські читання – 2015”: Збірник тез. – Київ, Україна. – 1-3 квітня 2015. – С. 89.
174. 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.
175. Bandaru P. Semiconductor surface-molecule interactions wet etching of InP by α -hydroxy acids / P. Bandaru, E. Yablonoitch // J. Electroch. Soc. – 2002. – Vol. 149. – No. 11. – P. G599–G602.
176. 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. матер. – 2017. – Т. 53. – № 11. – С. 1137–1142.
177. Левченко И.В. Взаимодействие InAs, InSb, GaAs, GaSb травильными растворами $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ / И.В. Левченко, И.Б. Стратийчук,

- В.Н. Томашик, Г.П. Маланич // Неорган. матер. – 2017. – Т. 53. – № 9. – С. 914–919.
178. Levchenko I.V. Chemical-dynamic polishing of InAs, InSb, GaAs and GaSb crystals with $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -HBr-citric acid etching composition / I.V. Levchenko, V.M. Tomashyk, I.B. Stratiychuk, G.P. Malanych, A.S. Stanetska, A.A. Korchoviі // Functional materials. – 2017. – Vol. 24. – No. 4. – P. 1–6.
179. Levchenko I.V. Chemical interaction of InAs, InSb, GaAs and GaSb with $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -HBr-citric acid etching solutions / I.V. Levchenko, I.B. Stratiychuk, G.P. Malanych, A.S. Stanetska // XIII Intern. Conf. Cryst. Chem. Internet. Comp: Collected abstracts. – Lviv, Ukraine. – 25-29 September 2016. – P. 131.
180. Левченко І.В. Розробка та оптимізація технології полірування кристалів InAs, InSb, GaAs і GaSb травильними сумішами $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -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.
181. Левченко І.В. Особливості обробки поверхні InAs, GaAs, InSb, GaSb розчинами $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -HBr- $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ / 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.
182. Levchenko I.V. Features of the interaction between InAs, InSb, GaAs and GaSb and $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -HBr- $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ mixtures / I.V. Levchenko, V.M. Tomashyk, I.B. Stratiychuk, G.P. Malanych, A.A. Korchoviі, 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.

183. Левченко І.В. Вплив $C_3H_6O_3$ на процес розчинення InAs, InSb, GaAs та GaSb в травниках $(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr-C_3H_6O_3$ / І. Левченко, І. Стратійчук, В. Томашик, Г. Маланич // XVI наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2017”: Збірник наукових праць. – 28-31 травня 2017. – С. У11.
184. Levchenko I.V. Influence of the $C_4H_6O_6$ 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. Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XVI): Materials. – 15-20 May 2017. – Ivano-Frankivsk, Ukraine. – P. 49.
185. 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.
186. Левченко І.В. Вплив зміни концентрації $C_4H_6O_6$ в складі композицій $(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr-C_4H_6O_6$ на параметри хіміко-динамічного полірування напівпровідників типу $A^{III}B^V$ / І.В. Левченко, І.Б. Стратійчук, В.М. Томашик, Г.П. Маланич // Фізика і хімія твердого тіла. – 2016. – Т. 17. № 4. – С. 604–610.
187. Левченко И.В. Влияние изменения концентрации $C_6H_8O_7$ на характер химического взаимодействия InAs, InSb, GaAs и GaSb с травильными растворами $(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr-C_6H_8O_7$ / 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.
188. Sundaram S. Chromium-VI reagents: synthetic applications / S. Sundaram, P.S. Raghavan // Springer Briefs in Molecular Science, 2011. – 66 p.
189. Notten P.H.L. The electrochemistry of InP in Br_2/HBr solutions and its relevance to etching behaviour / P.H.L. Notten, A.A.J.M. Damen // Appl. Surf. Sci. – 1987. – Vol. 28. – P. 331–344.

190. Gomes W.P. Wet etching of III-V semiconductors. Chapter 6 / W.P. Gomes // Academic Press, USA. – 2001. – Vol. 73. – P. 215–293.
191. Еремин В.В. Основы физической химии. Теория и задачи: Учеб. пособие для вузов / В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская, [и др.]. – М.: Изд. “Экзамен”, 2005. – 480 с.
192. Zhou X. Optical properties of GaSb nanofibers / X. Zhou, W. Guo, A.G Perez-Bergquist, et al. // Nanoscale Res. Lett. – 2011. – Vol. 6. – No. 6. – P. 1–6.
193. Carles R. Raman studies of non-stoichiometric amorphous GaSb films / R. Carles, J.B. Renucci, A. Gheorghii, M.-L. Theye // Philos Mag B. – 1984. – Vol. 49. – No. 1. – P. 63–71.
194. Prevot I. Experimental and theoretical investigation of interband and intersubband transitions in type-II InAs/AlSb superlattices / I. Prevot, B. Vinter, F.H. Julien, et al. // Physical Review B. – 2001. – Vol. 64. – No. 19. – P. 195318-1–19531-6.
195. Sajovec F. Defect analysis on GaAs crystals by precision measurements of density and lattice parameter / F. Sajovec, R. Wolf, A. Fattah, et al. // Physica status solidi (a). – 1990. – Vol. 122. – No. 1. – P. 139–152.
196. 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. Korchovy, S.B. Kryvyi // Intern. Research and Practice Conf. “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2017): Abstract book. – Chernivtsi, Ukraine. – 23-26 August 2017. – P. 426.
197. Levchenko I. Formation of the InAs, InSb, GaAs and GaS-polished surface / I. Levchenko, V. Tomashyk, I. Stratiychuk, G. Malanych, A. Korchovy, S. Kryvyi, O. Kolomys // Applied Nanoscience. – 2018. – Vol. 25. – No. 1. – pp. 1–5.

Додаток

Список публікацій здобувача

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові 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.
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.
3. Левченко И.В. Взаимодействие InAs, InSb, GaAs, GaSb травильными растворами $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ / **И.В. Левченко**, И.Б. Стратийчук, В.Н. Томашик, Г.П. Маланич // Неорган. материалы. – 2017. – Т. 53. – № 9. – С. 914–919.
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. Korchovy // Functional materials. – 2017. – Vol. 24. – No. 4. – P. 654-659.
5. Левченко И.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.
6. Левченко І.В. Хімічне розчинення InAs, InSb, GaAs та GaSb в травільних 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.

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.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

1. Левченко І.В. Основні проблеми хімічної обробки напівпровідникових матеріалів типу $A^{III}B^V$ травильними композиціями на основі $K_2Cr_2O_7$ та $(NH_4)_2Cr_2O_7$ / **І.В. Левченко**, І.Б. Стратійчук // Конф. молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарьовські 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 $(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr$ / **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 $(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr$ -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 $(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr$ -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 $(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr-C_4H_6O_6$ / **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).

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації

1. 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.
2. 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 $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ / **І.В. Левченко**, І.Б. Стратійчук, В.М. Томашик, Г.П. Маланич // Фізика і хімія твердого тіла. – 2016. – Т. 17, № 4. – С. 604–610.
3. 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 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ / **І.В. Левченко**, И.Б. Стратийчук, В.Н. Томашик, Г.П. Маланич, А.С. Станецкая, А.А. Корчевой // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології. – 2017. – Т. 15. – № 3. – С. 495–506.