

Р.О. Денисюк

Компенсаційний ефект в кінетиці хімічного травлення твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$

*Житомирський державний університет імені Івана Франка, 10008,
м. Житомир, вул. В. Бердичівська 40, e-mail: denisuk@zu.edu.ua*

Досліджено кінетику хіміко-динамічного полірування монокристалів CdTe та $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($0,3 < x < 0,5$) травниками систем I_2 -розчинник та $HI - H_2O_2$ – органічна кислота. З отриманих температурних залежностей визначено уявні енергії активації взаємодії досліджуваних напівпровідників із вказаними розчинами. Встановлено існування компенсаційної залежності в процесі хімічного полірування та визначено вплив складу розчинника на цю залежність.

Ключові слова: кадмій телурид, тверді розчини, травник, енергія активації, рівняння Арреніуса, компенсаційний ефект.

Стаття постуила до редакції 23.01.2014; прийнята до друку 15.03.2014.

Вступ

Напівпровідникові матеріали широко використовуються для виготовлення робочих елементів різноманітних електронних приладів. Для їх надійного і якісного функціонування необхідно використовувати матеріали із заданими властивостями та параметрами. Важливим чинником при цьому є якість обробленої поверхні монокристалічних зразків та епітаксійних плівок. Найчастіше для формування якісної полірованої поверхні на фінішних етапах обробки використовують рідкофазне хіміко-динамічне травлення.

Напівпровідникові матеріали на основі CdTe дуже поширені для виготовлення робочих елементів приладів [1]. Полірування кадмій телуриду та твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ можна проводити як іодвмісними [2-4], так і іодвиділяючими травильними композиціями [5, 6]. При цьому швидкості хіміко-динамічного полірування (ХДП) є порівняно низькими (4 – 16 мкм/хв), а якість отриманої поверхні досить високою. Крім того, такі розчини є менш шкідливими у порівнянні з іншими галогенвиділяючими композиціями. Встановлено, що процес полірування лімітується дифузійними стадіями, що дозволяє змінювати режими ХДП для контролювання швидкості полірування вказаних напівпровідників.

Процес ХДП та хіміко-механічного полірування (ХМП) поверхні напівпровідникових матеріалів відноситься до гетерогенних активаційних процесів.

Одним з факторів, що впливає на швидкість хімічної реакції, є температура, за якої відбувається взаємодія речовин. Температурна залежність швидкості хімічної реакції дає можливість встановити константу швидкості реакцій та уявну енергію активації. Для цього використовується рівняння Арреніуса:

$$k = C_E e^{-E_a/RT}$$

де k – константа швидкості реакції, C_E – передекспоненційний множник – частота зіткнень частинок, E_a – енергія активації процесу.

Швидкість реакції повинна зменшуватись при збільшенні уявної енергії активації. Але збільшення енергії активації не завжди призводить до очікуваного зменшення швидкості хімічної реакції. Взаємодія між речовинами визначається не тільки ентальпійним, але й ентропійним фактором:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Уявна енергія активації (E_a) характеризує лише ентальпійний фактор хімічної взаємодії. Ентропійний фактор характеризує вплив форми і розмірів частинок, їх орієнтації в момент зіткнення на швидкість взаємодії, тощо. Зміна ентропії пов'язана з передекспоненційним множником рівнянням:

$$C_E = e^{\Delta S/R}$$

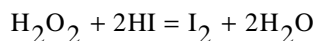
Таким чином, підвищення ентропії активації, а відповідно, і передекспоненційного множника в рівнянні Арреніуса, буде протидіяти (компенсувати) підвищення уявної енергії активації.

I. Методика експерименту

Для дослідження використовували монокристалічні зразки CdTe (орієнтація 110) та неорієнтовані $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($0,04 < x < 0,5$) площею не менше 25 мм^2 та товщиною 1-2 мм. Перед початком проведення вимірювань поверхню напівпровідників обробляли універсальним травником і ретельно промивали 0,5 М розчином натрій тіосульфату та великою кількістю води.

Швидкість травлення визначали за зменшенням товщини кристалу [7] з використанням годинникового індикатора 2-МИГП з точністю $\pm 0,5$ мкм. Різницю товщини визначали як середнє арифметичне трьох-чотирьох вимірювань в одних і тих же точках пластини до і після травлення (розбіжність в зміні товщини не перевищувала 5 %). Після травлення зразки промивали 0,5 М розчином натрій тіосульфату ($Na_2S_2O_3$) та великою кількістю дистильованої води, після чого їх висушували на повітрі. Для приготування травильних композицій використовували 43 %-ну іодидну кислоту, 30%-ний гідроген пероксид, іод кристалічний, метанол, диметилформамід (ч.д.а.), водні розчини тартратної, цитратної та лактатної кислот (всі реактиви марки "х.ч."). Перед травленням приготовані травильні композиції витримували протягом 60 – 90 хв. у термостаті до встановлення хімічної рівноваги між компонентами травильної суміші.

При взаємодії гідроген пероксиду з іодидною кислотою виділяється вільний іод, який окислює напівпровідниковий матеріал, а органічний компонент сприяє утворенню розчинних у воді комплексних сполук.



Будуючи залежності швидкості розчинення напівпровідника від температури розчину в координатах $\ln v \sim 1/T$, за кутом нахилу прямої визначали уявну енергію активації процесу (E_a).

Припускають [8], що E_a для процесів, що лімітуються стадією дифузії, не перевищує 25-30 кДж·моль⁻¹, тоді як E_a процесів розчинення, що обмежуються швидкістю хімічної реакції, може значно перевищувати 30 – 35 кДж/моль.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Значення передекспоненційного множника для реакцій на межі поділу різних фаз змінюється в широкому діапазоні. Для активаційних процесів повинен існувати взаємозв'язок між уявною енергією активації та передекспоненційним множником, що відмічалось для багатьох класів активаційних процесів, таких як гетерогенний каталіз, десорбція газів з поверхні твердих тіл та каталітичне розщеплення вторинних спиртів [9]. Хімічне травлення теж є активаційним процесом, тому повинна спостерігатись лінійна залежність між

$\ln C_E$ та E , яка описується рівнянням:

$$\ln C_E = aE + b,$$

де a і b – постійні [9, 10].

Відповідна залежність в літературі описується для гетерогенних каталітичних процесів і названа компенсаційною залежністю [11, 12], тому що збільшення ентропійного фактору C_E в рівнянні Арреніуса повністю або частково компенсує зменшення степеневого множника ($-E/RT$).

Полірування CdTe та твердих розчинів на його основі в іодвмісних та іодвиділяючих травниках на основі H_2O_2 -HI відноситься до активаційних процесів, під час яких також спостерігається компенсаційний ефект [13]. З температурних залежностей швидкості розчинення CdTe, $Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te$, $Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te$, $Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te$, $Cd_{0,57}Mn_{0,43}Te$ та $Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te$ з використанням

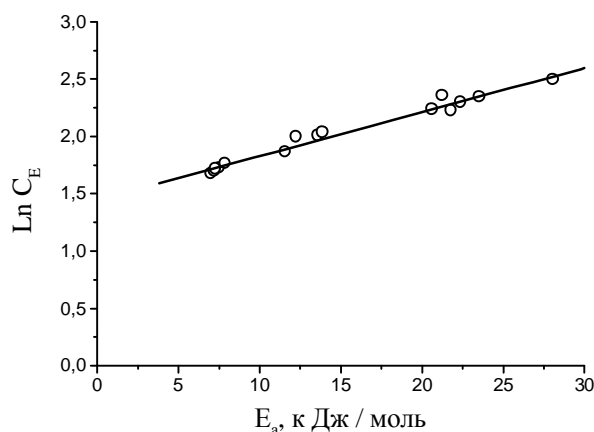


Рис. 1. Залежність передекспоненційного множника (C_E) від уявної енергії активації (E_a) процесу розчинення CdTe, $Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te$, $Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te$, $Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te$ та $Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te$ в іодвмісних розчинах.

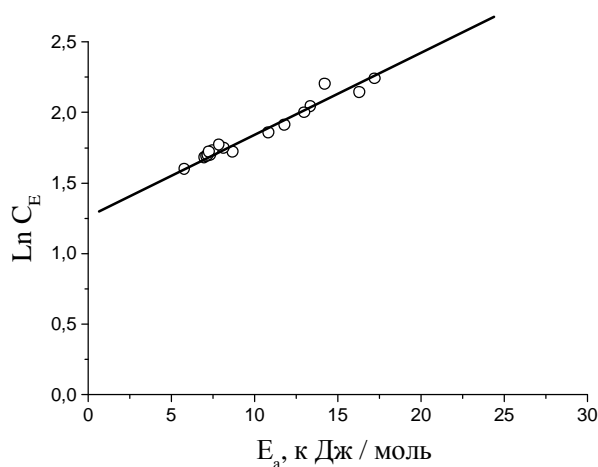


Рис. 2. Залежність передекспоненційного множника (C_E) від уявної енергії активації (E_a) процесу розчинення CdTe, $Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te$, $Cd_{0,57}Mn_{0,43}Te$ та $Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te$ в іодвиділяючих розчинах.

Таблиця 1

Уявна енергія активації (E_a) та логарифм передекспоненційного множника ($\ln C_E$) процесу розчинення CdTe та $Cd_{1-x}Mn_xTe$ в розчинах I_2 -розчинник

Розчин	8 мас. % I_2 в CH_3OH		12 мас. % I_2 в ДМФА		8 мас. % I_2 в HI	
Матеріал	E_a , кДж/моль	$\ln C_E$	E_a , кДж/моль	$\ln C_E$	E_a , кДж/моль	$\ln C_E$
CdTe	28,05	2,50	12,23	2,00	6,98	1,68
$Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te$	21,76	2,23	13,56	2,01	7,5	1,73
$Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te$	22,35	2,30	11,56	1,87	7,19	1,70
$Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te$	23,51	2,35	13,85	2,04	7,85	1,77
$Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te$	20,59	2,24	21,23	2,36	7,25	1,72

Таблиця 2

Уявна енергія активації (E_a) та логарифм передекспоненційного множника ($\ln C_E$) процесу розчинення CdTe, $Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te$, $Cd_{0,57}Mn_{0,43}Te$ і $Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te$ в травильних сумішах H_2O_2 -HI-органічна кислота

Розчин	H_2O_2 – HI – $C_4H_6O_6$		H_2O_2 – HI – $C_3H_6O_3$		H_2O_2 – HI – $C_6H_8O_7$	
Склад об. %	4 : 81 : 15		4 : 81 : 15		4 : 81 : 15	
Матеріал	E_a , кДж/моль	$\ln C_E$	E_a , кДж/моль	$\ln C_E$	E_a , кДж/моль	$\ln C_E$
CdTe	7,33	1,70	8,69	1,72	13,36	2,04
$Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te$	8,16	1,75	11,80	1,91	12,99	2,00
$Cd_{0,57}Mn_{0,43}Te$	7,10	1,69	10,83	1,86	14,24	2,20
$Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te$	5,78	1,60	16,32	2,15	17,22	2,24

графічної залежності $\ln v = f(1/T)$ отримано значення уявної енергії активації (E_a) та передекспоненційних множників (C_E) процесу полірування кадмій телуриду і твердих розчинів на його основі в іодвиділяючих та іодвмісних травильних композиціях. Їх значення змінюються в досить широких межах: E_a від 5,8 до 28,1 кДж/моль, а $\ln C_E$ від 1,6 до 2,5 (табл. 1, 2).

Для досліджуваних напівпровідникових матеріалів визначено 27 пар значень уявної енергії активації та передекспоненційного множника (табл. 1, 2). Отримані значення вказують на лімітування процесу полірування дифузійними процесами, оскільки розрахована уявна енергія активації не перевищує 30 кДж/моль. Побудовано графічні залежності $\ln C_E$ від E_a для процесу розчинення досліджуваних напівпровідникових матеріалів в іодвмісних та іодвиділяючих розчинах. У випадку розчинення в іодвмісних розчинах дана залежність описується рівнянням:

$$\ln C_E = (1,444 \pm 0,066) + (0,038 \pm 0,004)E_a \quad (1)$$

У випадку використання іодвиділяючих розчинів залежність передекспоненційного множника та розрахованої уявної енергії активації може бути виражена наступним рівнянням:

$$\ln C_E = (1,260 \pm 0,064) + (0,058 \pm 0,007)E_a \quad (2)$$

Видно, що у випадку іодвиділяючих розчинів компенсаційна залежність характеризується більшим кутом нахилу прямої через наявність в травильній суміші великої кількості компонентів, які автоматично збільшують ентропію активаційного процесу та ускладнюють взаємодію між поверхнею напівпровідника і травильною композицією.

Водночас помітно зменшення енергії активації процесу полірування (максимальна E_a становить 17 кДж/моль) у порівнянні з іодвмісними травниками (максимальне значення E_a – 28 кДж/моль). Причиною такого явища є відсутність інших активаційних процесів, які відбуваються в розчині і передують взаємодії активних компонентів травника з поверхнею напівпровідникового матеріалу, наприклад, дисоціація молекули іоду на атомарний іод, утворення комплексу між молекулами розчинника та утворених катіонів [13].

Полірування в травильній композиції системи I_2 -HI можна віднести як до однієї, так і до іншої залежності, тобто залежність $\ln C_E$ від E_a для процесу полірування досліджуваних напівпровідникових матеріалів має проміжне значення, через присутність в розчині як молекулярного іоду, так і іодид-іонів, які вже частково активовані. На компенсаційну залежність не впливає склад твердих розчинів, що, ймовірно, пов'язано з подібною будовою кристалів та більшим значенням ентропії рідкої фази у порівнянні з твердою фазою.

Висновки

Досліджено кінетику хіміко-динамічного полірування CdTe та $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($0,04 < x < 0,5$) в іодвмісних (I_2 -HI) та іодвиділяючих розчинах на основі H_2O_2 -HI і їх температурні залежності. Визначено уявні енергії активації та передекспоненційні множники процесу полірування досліджуваних напівпровідників. На основі отриманих даних встановлено існування компенсаційної залежності в хімічному травленні

кадмій телуриду та твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$, яка описується рівнянням прямої лінії. Встановлено, що на компенсаційну залежність впливає розчинник, але відсутній вплив складу напівпровідникового

матеріалу, що розчиняється.

Денисюк Р.О. - кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії.

- [1] В.А. Перевошиков. Высокочистые вещества, (2), 5 (1995).
- [2] З.Ф. Томашик, Р.А. Денисюк, В.Н. Томашик., А.С. Чернюк, И.М. Раренко, Журн. неорг. химии 54(6), 945 (2009).
- [3] З.Ф. Томашик, Р.О. Денисюк, В.М. Томашик, О.С. Чернюк, И.И. Гнатів, И.М. Раренко, Вопросы химии и хим. технологии (5), 104 (2008).
- [4] Р.О. Денисюк, З.Ф. Томашик, О.С. Чернюк, В.М. Томашик., И.И. Гнатів, Фізика і хімія твердого тіла 10(1), 134 (2009).
- [5] Р.О. Денисюк, В.М. Томашик, З.Ф. Томашик, В.І. Гриців, Фізика і хімія твердого тіла 13(2), 410 (2012).
- [6] З.Ф. Томашик, Р.А. Денисюк, В.Н. Томашик, А.С. Чернюк, В.И. Грыцив, Л.И. Трищук, Химия, физика и технология поверхности (15), 43 (2009).
- [7] Г.М. Орлова, Т.П. Ермолаева, Журн. прикл. химии 54(9), 1960 (1981).
- [8] К. Сангвал, Травление кристаллов. Теория, эксперимент, применение (Мир, Москва, 1990).
- [9] T. Ema, K. Yamaguchi, Y. Wakasa, N. Tanaka, M. Utaka, T.S Sakai, Chem. Lett. (7), 782 (2000).
- [10] G.Armand, J.Lapujoulade, Surf. Sci., 6(3), 345 (1967).
- [11] A.K. Galwey, Thermochim. Acta (294), 205 (1997).
- [12] G.-M. Schwab, J. Catalysis (84), 1 (1983).
- [13] О.Р. Гуменюк, З.Ф. Томашик, В.Н. Томашик, П.И. Фейчук, Конденсированные среды и межфазные границы 4(3), 242 (2002).

R.O. Denysyuk

Compensation Effect in the Kinetics of the $Cd_{1-x}Mn_xTe$ Solid Solution Chemical Etching

Ivan Franko Zhytomyr State University 10008, Zhitomir, 40 V. Berdichevsky, e-mail: denisuk@zu.edu.ua

The kinetics of the chemical dynamic polishing of CdTe and $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($0,04 < x < 0,5$) using iodine containing (I_2-HI) and iodine emerging etchants based on H_2O_2-HI and the temperature dependence of the chemical dissolution have been investigated. Apparent activation energy and preexponential factor of the chemical polishing of the mention above semiconductor materials have been determined. The existence of the compensation effect at the chemical etching of CdTe and $Cd_{1-x}Mn_xTe$ solid solutions has been established using obtained experimental data. It was shown that the etchant solution influences on the compensation effect and the semiconductor materials does not influence on this effect.