

УДК 621.794.4:546.681/682'19/86

**І. В. Левченко, І. Б. Стратійчук, В. М. Томашик, Г. П. Маланич,
А. А. Корчовий**Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 41,
Київ, 03028, Україна, e-mail: tomashyk@isp.kiev.ua**ХІМІЧНЕ РОЗЧИНЕННЯ InAs, InSb, GaAs ТА GaSb В
ТРАВІЛЬНИХ КОМПОЗИЦІЯХ $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-H}_2\text{O}$**

Проведено дослідження особливостей взаємодії InAs, InSb, GaAs та GaSb з травильними розчинами $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-H}_2\text{O}$. Визначено вплив складу травника, його швидкості перемішування та температури на швидкість розчинення підкладок. Установлений дифузійний механізм процесу розчинення кристалів ($E_a=8,1\text{-}9,7\text{ кДж/моль}$). Показано, що хіміко-динамічне полірування травниками складу $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-H}_2\text{O}$ зменшує структурні порушення напівпровідників ($R_a=0,2\text{-}9,3\text{ нм}$).

Ключові слова: травильні композиції, хіміко-динамічне полірування, швидкість травлення, уявна енергія активації.

ВСТУП

Напівпровідники типу $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ ефективно використовуються для виготовлення ПЧ лазерів, світлодіодів, детекторів оптичного зв'язку, термофотоелектричних генераторів та ін. Підкладки GaAs, InGaAs та InAs, які демонструють хороші властивості переносу електронів, широко застосовуються у виробництві високошвидкісних та високочастотних електронних систем [1].

Технологія обробки поверхні кристалів впливає на структуру та фізико-хімічні властивості підкладок, а також на відтворюваність результатів та характеристики отриманих на їх основі приладів. Оскільки напівпровідникам типу $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ властива крихкість, хімічне полірування являється одним з найефективніших методів обробки їх поверхні.

В порівнянні з іншими методами обробки поверхні підкладок, 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;
- 6) порівняно невисока трудоемність процесу.

Ефективним методом травлення напівпровідників є хіміко-динамічне полірування (ХДП) у відтворюваних гідродинамічних умовах з використанням методики диску, що обертається. Його принцип полягає в перемішуванні травника безпосередньо над поверхнею підкладок. За рахунок цього свіжі порції травильного роз-

чину рівномірно надходять до кристалів, а продукти реакції відводяться, не перешкоджаючи процесу полірування поверхні. [2]. Гідродинамічні умови сприяють швидкому встановленню хімічної рівноваги в системі, стабілізують процес травлення та регулюють швидкість розчинення підкладок. Крім того, забезпечується мінімізація залишкової шорсткості поверхні [3].

Аналіз літературних даних свідчить про широке та ефективне застосування травильних композицій на основі вільного Br_2 чи HBr . Зокрема, в [4] представлені особливості розчинення кристалів $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ в травильних композиціях складу $\text{HBr}-\text{Br}_2-\text{H}_2\text{O}$. Встановлено, що характеристики процесу травлення підкладок залежать від складу травильної суміші. Найкращі результати протравленої поверхні отримували в наступному концентраційному діапазоні: від 0,3 М $\text{HBr}/0,022$ М Br_2 до 0,5 М $\text{HBr}/0,02$ М Br_2 .

Автори [5] трактують розчини на основі $\text{Br}_2:\text{HBr}:\text{H}_2\text{O}$ як розчини з великою швидкістю травлення, яким властивий ефект “перетравлення”. Недоліком застосування подібних композицій є неможливість контролювати процес розчинення та погана відтворюваність отриманих результатів.

Травильні суміші складу $\text{HBr}:\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7:\text{H}_2\text{O}$ пропонуються для дифузійно-контрольованого (сприяє поліруванню) та кінетично-контрольованого травлення (виявляє кристалографічні дефекти) кристалів InP [6]. При цьому спостерігається залежність швидкості травлення від вмісту $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ у складі розчину. Зниження вмісту окисника зменшує швидкості розчинення підкладок.

Як відомо, броміди Ga є розчинними сполуками, а броміди Sb здатні розчинятись за певних умов. Однак, присутність води викликає утворення оксидів, з яких Ga_2O_3 – нерозчинна сполука, а оксид Sb – повільно розчиняється [6]. Автори стверджують, що заміна H_2O в складі травильної суміші $\text{HBr}-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ на CH_3COOH призводить до покращення стехіометрії матеріалу та зменшення процесу окиснення поверхні.

В роботі [7] відзначається, що H_2O в складі травника виступає як нейтралізатор, що зменшує загальну швидкість взаємодії та спричинює формування оксидного шару на протравленій поверхні. Крім того, у [8] зазначено, що застосування H_2O в складі травильної суміші, в порівнянні з органічними кислотами, погіршує стехіометрію підкладок та збільшує товщину окисненої поверхні.

У процесі підбору оптимальних складів травильних композицій для полірування кристалів InAs , InSb , GaAs та GaSb нами були досліджені суміші з вмістом від 1 до 80 об.% розчину $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в 43 мас.% HBr . Ми обрали бромвиділяючі травники, оскільки здебільшого процес розчинення напівпровідників типу $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ в таких композиціях є дифузійно-лімітованим. Якщо реакція між розчином та поверхнею підкладки контролюється дифузійною реакцією реагентів травника, то подібний механізм сприяє формуванню гладкої полірованої поверхні.

При взаємодії компонентів суміші $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ виступає як окисник та сприяє утворенню основного реагенту поліруючого розчину – Br_2 . Він відіграє головну роль у розриві слабких зв'язків на поверхні та спричинює поліруючий ефект. Варто враховувати, що залежно від співвідношення вихідних компонентів травильного розчину, реагувати з кристалами також можуть надлишкові $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ або HBr .

Поліруючими властивостями для всіх досліджуваних кристалів характеризувались травильні розчини з вузьким діапазоном вмісту окисника – 2-22 об.% в HBr . Компоненти травильних сумішей були водними розчинами.

Керуючись цим фактором, вважаємо доцільним дослідити вплив H_2O на властивості травильної суміші $(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr$. Такі дослідження допоможуть виключити воду як детермінуючий фактор властивостей травильних композицій.

Мета експерименту – встановлення закономірностей процесу травлення InAs, InSb, GaAs та GaSb у розчинах $(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr-H_2O$, аналіз властивостей бром-виділяючих травильних розчинів та вплив води на характеристики ХДП підкладок, дослідження якості отриманої протравленої поверхні кристалів та встановлення перспективності застосування вказаних розчинів для фінішної обробки підкладок.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Експериментальні дослідження проводили на підкладках InAs (001), GaAs (111), InSb (112) та GaSb (112) розміром $5 \times 5 \times 2$ мм. Для приготування травильних композицій використовували водні розчини 26 мас.% $(NH_4)_2Cr_2O_7$ і 43 мас.% HBr та H_2O (дист).

Для дослідження особливостей взаємодії кристалів InAs, GaAs, InSb та GaSb з травниками складу $(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr-H_2O$ застосовували метод ХДП у відтворюваних гідродинамічних умовах ламінарного руху травника.

Варто відмітити, що процес ХДП може супроводжуватись так званим “завальцюванням” країв. Підвищення швидкості перемішування розчину зменшує подібний ефект. Однак, з підвищенням швидкості перемішування травника можливе погіршення якості полірованої поверхні. Сильна турбулентність при великих швидкостях руху травильного розчину спричинює утворення мікронерівностей на поверхні кристалів.

На основі вище викладеного, експериментальні дослідження проводили при швидкості перемішування розчину $\gamma = 78$ об/хв та $T = 293-294$ К. Залежно від швидкості зняття порушеного шару та з метою мінімізації процесу збіднення травника на активні компоненти, полірування підкладок проводили протягом 5-10 хв.

Найбільш ефективно згладжування нерівностей поверхні відбувається при ламінарному русі струменя травильного розчину. Однак ламінарний рух розчину по поверхні з великим показником шорсткості супроводжується турбулентним потоком рідини. Це спричинює збільшення нерівностей рельєфу підкладки за рахунок їх витравлювання. Саме тому перед фінішним поліруванням підкладки піддавали попередній обробці.

Процес попередньої підготовки підкладок для ХДП досліджень складався з наступних етапів. Порізані кристали піддавали механічному шліфуванню та хіміко-механічному поліруванню. Після кожного етапу обробки проводили міжопераційне відмивання кристалів. Детальний опис методики попередньої обробки викладений в [9].

Для оптимізації дослідження властивостей травильних композицій $(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr-H_2O$ застосовували метод математичного планування на симплексі [10]. Цей метод дозволяє мінімізувати кількість досліджень, які необхідні для вивчення властивостей багатокомпонентних систем. Таким чином були побудовані залежності “швидкість травлення – склад розчину”. Подібна залежність в трикомпонентній системі $(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr-H_2O$ виражається функцією $y=f(x_1, x_2, x_3)$. Умовою застосування методу симплексних решіток є нормування суми концентрацій компонен-

тів травника ($\sum x_i=1$). Отримані ізолінії на діаграмах відображають зміни швидкостей травлення у всіх травильних композиціях досліджуваного інтервалу.

Швидкість зняття порушеного шару визначали за різницею товщини зразка до та після ХДП, використовуючи електронний індикатор TESA DIGICO 400 з точністю $\pm 0,02$ мкм. Для оцінки мікроструктури поверхні після обробки застосовували методи металографічного аналізу (мікроскоп MIM-7 з цифровою відеокамерою eTREK DCM800 та кратністю збільшення від $25\times$ до $1600\times$), а також атомно-силову мікроскопію (АСМ) (скануючий зондовий мікроскоп NanoScope IIIa Dimension 3000TM (Digital Instruments, США)).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Залежності швидкостей розчинення InAs, InSb, GaAs та GaSb від кількісного вмісту компонентів травильних композицій представлені на рис. 1. Співвідношення розчинів вихідних компонентів змінювалося в інтервалі (об. %): $(2-22) (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 : (10-98) \text{HBr} : (0-80) \text{H}_2\text{O}$.

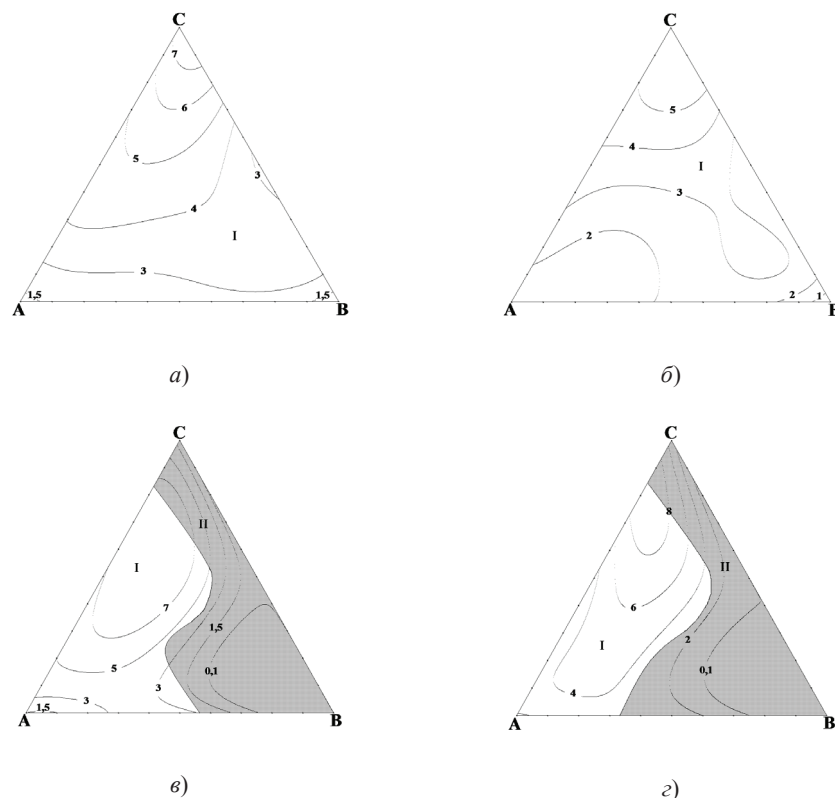


Рис. 1. Залежність швидкості розчинення (мкм/х.в.): 1) InAs; 2) GaAs; 3) InSb; 4) GaSb від складу травильної суміші $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-H}_2\text{O}$; області I – поліруючих та II – неpoliруючих розчинів.

Як видно з рис. 1, 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.

Зауважимо, що 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 бромідною кислотою. В порівнянні з арсенідами ці розчини займають значно більший концентраційний діапазон травильних композицій $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-H}_2\text{O}$. Ймовірно, в цьому інтервалі швидкість відведення продуктів реакції менша, ніж швидкість їх утворення. Максимальні швидкості розчинення антимонідів характеризуються дещо більшими значеннями: 7,9 мкм/хв – для підкладок InSb та 8,4 мкм/хв – для кристалів GaSb. Подібні значення 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 від максимальних значень 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. Відзначимо, що швидкість травлення підкладок при максимальній концентрації $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ зменшується менш стрімко, ніж у випадку насичення травника водою.

Наведений вище порядок змін швидкостей травлення InAs, GaAs, InSb та GaSb 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.

На основі отриманих результатів нами були виділені концентраційні межі поліруючих та неполіруючих розчинів. В діапазоні (в об.%): (2-22) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:(10-98)HBr:(0-80) H_2O поверхня арсеніду галію та індію після ХДП візуально виглядає дзеркальною і всі розчини є поліруючими (область I). Для InSb та GaSb поліруюча область знаходиться в наступному концентраційному діапазоні (в 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.%): для антимоніду індію – (7-22) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:(10-81) HBr:(0-80) H_2O та (5-22) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:(10-81) HBr:(0-80) H_2O – у випадку антимоніду галію. При застосуванні травильних композицій зазначених концентрацій на поверхні антимонідів формувалась біла плівка.

Окрім складу розчину, швидкість травлення напівпровідникових кристалів визначають температурний фактор та гідродинамічні умови. Кінетичні закономірності процесу розчинення напівпровідників у суміші складу $9(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-71HBr-20H}_2\text{O}$ вивчали на основі залежностей швидкості травлення підкладок від швидкості перемішування розчину та його температури.

Відповідно до рис. 2, при збільшенні швидкості перемішування розчину від 32 до 116 хв^{-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.

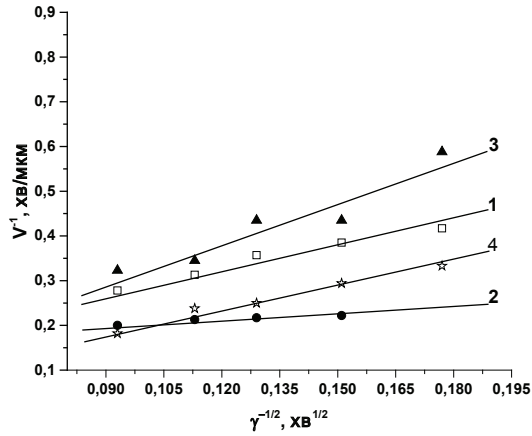


Рис. 2. Залежність швидкості розчинення 1) InAs; 2) InSb; 3) GaAs; 4) GaSb від швидкості перемішування травника складу $9(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7-71\text{HBr}-20\text{H}_2\text{O}$.

Найбільший вплив зміни швидкості перемішування травника спостерігали для антимоніду галію, а найменший – для арсеніду індію. Лінії залежностей швидкості розчинення InAs, GaAs та GaSb від швидкості перемішування травника можна екстраполювати в початок координат. Аналіз отриманих результатів свідчить про домінуючий вплив стадії дифузії на загальну швидкість розчинення кристалів. Оскільки лінія залежності швидкості травлення InSb від швидкості перемішування розчину перетинає вісь ординат, це свідчить про змішаний механізм процесу розчинення [11]. Для підтвердження даних припущень були проведені додаткові дослідження впливу температурного фактору на швидкість взаємодії реагентів та визначено значення уявної енергії активації процесу (рис. 3).

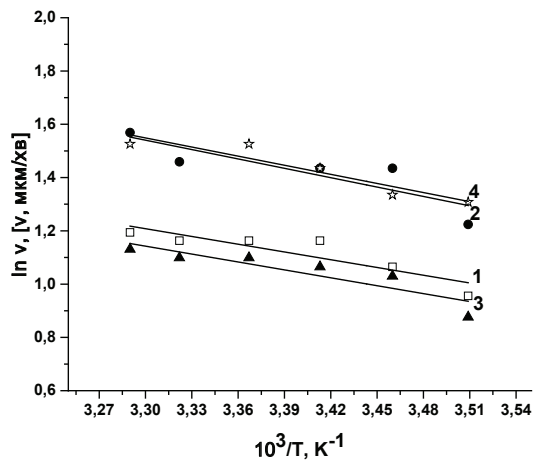


Рис. 3. Зміна швидкості розчинення 1) InAs; 2) InSb; 3) GaAs; 4) GaSb від температури травильної композиції $9(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7-71\text{HBr}-20\text{H}_2\text{O}$.

Закономірності зміни швидкості травлення від температури розчину досліджували в діапазоні $T = 285-304$ К. У всіх випадках швидкість процесу травлення підкладок зростає при збільшенні температури травильної суміші. 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):

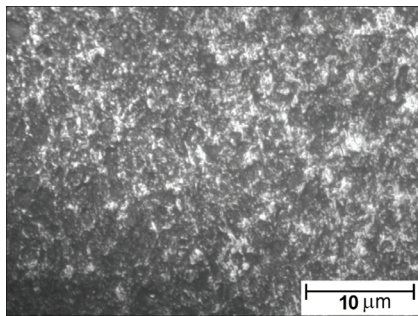
Таблиця

Значення уявної енергії активації (E_a) та передекспоненційного множника ($\ln C_E$) процесу розчинення кристалів InAs, InSb, GaAs, GaSb в розчині складу $9(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7-7\text{HBr}-20\text{H}_2\text{O}$

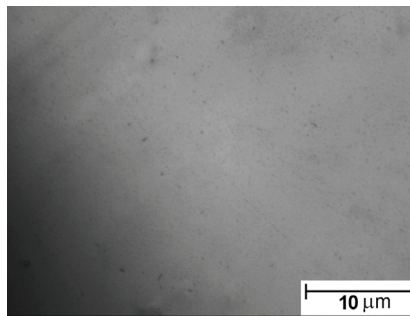
Підкладка	E_a , кДж/моль	$\ln C_E$
InAs	8,1	4,4
InSb	9,7	5,4
GaAs	8,2	4,4
GaSb	9,5	5,3

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

На основі вище наведених даних можна стверджувати, що гідродинамічні умови руху травника відносно поверхні підкладок відіграють важливу роль в процесі полірування напівпровідників та якості отриманої поверхні.



а)



б)

Рис. 4. Морфологія поверхні кристалу InAs після:
а) струнної різки, б) хіміко-динамічного полірування.

Якість поверхні, отриманої після ХДП в досліджуваному поліруючому розчині, представлена на рис. 4б. Результати металографічного аналізу свідчать про те, що травильні композиції на основі $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{HBr}-\text{H}_2\text{O}$ з встановленого поліруючого інтервалу при взаємодії з кристалами InAs, InSb, GaAs, GaSb дають змогу отримати гладку та дзеркальну поверхню напівпровідників типу А^{III}В^V. Згідно АСМ,

значення R_a не перевищує 10 нм. 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 результатів, ХДП досліджуваними травильними сумішами згладжує поверхню арсенідів ефективніше, в порівнянні з антимонідами.

На основі [12] можна стверджувати про перспективність застосування ХДП травильними композиціями $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-H}_2\text{O}$ для формування надгладкої поверхні кристалів InAs, InSb, GaAs, GaSb.

ВИСНОВКИ

Методом хіміко-динамічного полірування у відтворюваних гідродинамічних умовах досліджено особливості процесу розчинення InAs, InSb, GaAs та GaSb в травильних сумішах $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-H}_2\text{O}$. Встановлено, що збільшення концентрації $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ збільшує швидкість розчинення кристалів. Виявлено, що розведення травильного розчину H_2O збільшує область поліруючих розчинів, але зменшує швидкість взаємодії реагентів та погіршує якість отриманої поверхні. З'ясовано, що всі травильні композиції характеризуються поліруючими властивостями для підкладок InAs та GaAs. Суміші з вмістом компонентів (об.%): $(7-22)(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7:(10-81)\text{HBr}:(0-80)\text{H}_2\text{O}$ та $(5-22)(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7:(10-81)\text{HBr}:(0-80)\text{H}_2\text{O}$ є неполіруючими для InSb та GaSb, відповідно. Показано, що процес розчинення кристалів у досліджуваних травниках має дифузійно-лімітований характер. Методом металографічного аналізу та АСМ підтверджено перспективність застосування $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-H}_2\text{O}$ для формування полірованої та надгладкої поверхні напівпровідників InAs, InSb, GaAs та GaSb.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Del Alamo J.A.* Nanometre-scale electronics with III-V compound semiconductors // *Nature*. – 2011. – Vol. 479. – P. 317-323. <http://dx.doi.org/10.1116/1.58483>.
2. Процессы жидкостного химического травления. Учебное пособие. – Санкт-Петербург, 2008. – 142 с.
3. *Перевоицков В.А.* Процессы химико-динамического полирования поверхности полупроводников // *Высокоочищенные вещества*. – 1995. – № 2. – С. 5-29.
4. *Shinoda K.* Highly reliable InGaAsP/InP lasers with defect-free regrowth interfaces formed by newly composed HBr-based solutions. International Conference on Indium Phosphide and Related Materials. Conference Proceedings, Nara, Japan. – 2001. – P. 409-412. <http://dx.doi.org/10.1109/ICIPRM.2001.929145>.
5. *Reverchon J.L., Carras M., Marre G., Renard C., Berger V., Vinter B., Marcadet X.* Design and fabrication of infrared detectors based on lattice-matched $\text{InAs}_{0,91}\text{Sb}_{0,09}$ on GaSb // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. – 2004. – Vol. 20. – N 3-4. – P. 519-522. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2003.09.001>.
6. *Vanhollebeke K., D'Hondt M., Moerman I., Van Daele P., Demeester P.* MOVPE based Zn diffusion into InP // *J. Crystal. Growth*. – 2001. – Vol. 233. – P. 132-140. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)01534-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01534-2).
7. *Da Silva F.W.O.* Study of GaSb (001) substrate chemical etching for molecular-beam epitaxy // *J. Vac. Sci. Technol. B*. – 1990. – Vol. 8. – N 1. – P. 75-78. <http://dx.doi.org/10.1116/1.58483>
8. *Kutty M.N., Plis E., Khoshakhlagh A., Myers S., Gautam N., Smolev S., Sharma Y.D., Dawson R., Krishna S., Lee S.J. and Noh S.K.* Study of surface treatments on InAs/GaSb superlattice LWIR Detectors // *J. Electron. Materials*. – 2010. – Vol. 39. – N 10. – P. 2203-2209. <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-010-1242-0>.
9. *Левченко І.В., Стратійчук І.Б., Томашик В.М., Маланич Г.П.* 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 $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2016. – Т. 17. – № 4. – С. 604-610. <http://dx.doi.org/10.15330/pcss.17.4.604-610>.

10. Новик Ф.С. Планирование эксперимента на симплексе при изучении металлургических систем. – М.: Металлургия, 1985. – 256 с.
11. De Salvo G.C., Tseng W.F., Comas J. Etch rate 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 // J. Electrochem. Soc. 1992. – Vol. 139. – N 3. – P. 831-835. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2069311>.
12. Пон С.С., Шароді І.С. Фізична електроніка. – Львів: Євросвіт, 2001. – 250 с.

Стаття надійшла до редакції 19.06.2017

**И. В. Левченко, И. Б. Стратийчук, В. Н. Томашик, Г. П. Маланич,
А. А. Корчевой**

Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарёва НАН Украины, пр. Науки,
41, Киев, 03028, Украина, e-mail: tomashyk@isp.kiev.ua

ХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ InAs, InSb, GaAs И GaSb В ТРАВильНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-H}_2\text{O}$

Проведены исследования особенностей взаимодействия InAs, InSb, GaAs и GaSb с травильными растворами $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-H}_2\text{O}$. Определено влияние состава травителя, его скорости перемешивания и температуры на скорость растворения подложек. Установлен диффузионный механизм процесса растворения кристаллов ($E_a=8,1\text{-}9,7\text{кДж/моль}$). Показано, что химико-динамическое полирование травителями состава $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-H}_2\text{O}$ уменьшает структурные нарушения полупроводников ($R_a=0,2\text{-}9,3\text{ нм}$).

Ключевые слова: травильные композиции, химико-динамическое полирование, скорость травления, кажущееся энергия активации.

**I. V. Levchenko, V. M. Tomashyk, I. B. Stratiychuk, G. P. Malanych,
A. A. Korchovi**

V. Ye. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of
Ukraine, 41 Nauki Ave., Kyiv, 03028, e-mail: tomashyk@isp.kiev.ua

CHEMICAL DISSOLUTION InAs, InSb, GaAs AND GaSb IN THE $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-H}_2\text{O}$ ETCHING COMPOSITIONS

The features of InAs, InSb, GaAs, and GaSb dissolution in the $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-H}_2\text{O}$ etching compositions have been investigated. The chemical-dynamic polishing in the reproducible hydrodynamic conditions has been used. It was established that the arsenides etching rate changed similarly and achieved the maximum values in the oxidant saturated mixture (22 vol.%). It was found that the antimonides dissolution rate increases when the $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ concentration is increasing also. It was established that all etching compositions are polishing for InAs and GaAs, and in the case of InSb and GaSb the polishing solutions occupy about 50 % of the investigated concentrated regions. It was shown that the dissolution rate of all crystals decreases to 0,1 $\mu\text{m/min}$ and the quality of the antimonides surface degrades when the H_2O concentration is increasing. The substrates dissolution has the diffusion nature. Using metallographic analysis and atomic force microscopy it was confirmed a good quality of InAs, InSb, GaAs and GaSb surface obtained after chemical treatment in the $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-H}_2\text{O}$ polishing solutions.

Key words: etching compositions, chemical-dynamic polishing, etching rate, apparent activation energy.

REFERENCES

1. Del Alamo J.A. *Nanometre-scale electronics with III-V compound semiconductors*. Nature, 2011, vol. 479, pp. 317-323. <http://dx.doi.org/10.1116/1.58483>.
2. Protsesy zhydkostnoho khimicheskoho travlenia. Uchebnoe posobie, Sankt-Peterburh, 2008, 142 p.
3. Perevoshnikov V.A. *Processy himiko-dinamicheskogo polirotovaniya poverhnosti poluprovodnikov*. Vysokochistye veshhestva, 1995, vol. 2, pp. 5-29. (in Russian)
4. Shinoda K. *Highly reliable InGaAsP/InP lasers with defect-free regrowth interfaces formed by newly composed HBr-based solutions*. International Conference on Indium Phosphide and Related Materials. Conference Proceedings, Nara, Japan, 2001, pp. 409-412. <http://dx.doi.org/10.1109/ICIPRM.2001.929145>.
5. Reverchon J.L., Carras M., Marre G., Renard C., Berger V., Vinter B., Marcadet X. *Design and fabrication of infrared detectors based on lattice-matched InAs_{0.91}Sb_{0.09} on GaSb*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2004, vol. 20, no 3-4, pp. 519-522. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2003.09.001>.
6. Vanhollenbeke K., D'Hondt M., Moerman I., Van Daele P., Demeester P. *MOVPE based Zn diffusion into InP*. J. Crystal, Growth, 2001, vol. 233, pp. 132-140. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)01534-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01534-2).
7. Da Silva F.W.O. *Study of GaSb (001) substrate chemical etching for molecular-beam epitaxy*. J. Vac. Sci. Technol. B, 1990, vol. 8, no 1, pp. 75-78. <http://dx.doi.org/10.1116/1.58483>
8. Kutty M.N., Plis E., Khoshakhlagh A., Myers S., Gautam N., Smolev S., Sharma Y.D., Dawson R., Krishna S., Lee S.J. and Noh S.K. *Study of surface treatments on InAs/GaSb superlattice LWIR Detectors*. J. Electron. Materials, 2010, vol. 39, no 10, pp. 2203-2209. <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-010-1242-0>.
9. Levchenko I.V., Stratiychuk I.B., Tomashyk V.M., Malanych G.P. *Influence of the C₄H₆O₆ concentration in the (NH₄)₂Cr₂O₇-HBr-C₄H₆O₆ composition on the chemical-dynamic polishing of the III-V semiconductors*. Physics and chemistry of solidstate, 2016, vol. 17, no 4, pp. 604-610. <http://dx.doi.org/10.15330/pcss.17.4.604-610>.
10. Novik F. S. *Planirovanie eksperimenta na simplekse pri izuchenii metallurgicheskikh sistem*. M.: Metallurgiya, 1985, 256 p. (in Russian)
11. De Salvo G.C., Tseng W.F., Comas J. *Etch rate and selectivities of citric acid/hydrogen peroxide on GaAs, Al_{0.3}Ga_{0.7}As, In_{0.2}Ga_{0.8}As, In_{0.53}Ga_{0.47}As, In_{0.52}Al_{0.48}As and InP*. J. Electrochem. Soc, 1992, vol. 139, no 3, pp. 831-835. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2069311>.
12. Pop S.S., Sharodi I.S. *Fizychna elektronika*. Lviv: Yevrosvit, 2001, 250 p. (in Ukrainian)