

## В І Д Г У К

офіційного опонента на дисертаційну роботу  
 ЧАЙКИ М.В. “Фізико-хімічна взаємодія монокристалів CdTe та твердих розчинів  $Zn_xCd_{1-x}Te$  і  $Cd_xHg_{1-x}Te$  з травильними композиціями  $K_2Cr_2O_7$  – мінеральна кислота – розчинник”, подану на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 02.00.04 «Фізична хімія»  
 (102 – Хімія)

### Актуальність теми дисертації

Напівпровідники широко використовуються для конструювання сучасних приладів різного функціонального призначення, сонячних батарей, сенсорів, тощо. Так як при розрізанні напівпровідникових монокристалів якість поверхні пластин погіршується (руйнується поверхневий шар, збільшується шорсткість поверхні, підвищується її дефектність), то для зняття порушеного поверхневого шару та одержання високоякісної поверхні напівпровідникових пластин необхідно застосовувати технології обробки їх поверхні з використанням різних травильно-полірувальних сумішей. Існуючі технології не задовольняють зростаючі вимоги сучасної техніки. На вирішення проблем розробки бромвиділяючих сумішей подвійних і потрійних систем  $K_2Cr_2O_7 - HCl (HBr)$ ,  $K_2Cr_2O_7 - HBr$  – розчинник для полірування пластин, виготовлених із монокристалів CdTe,  $Zn_xCd_{1-x}Te$  і  $Cd_xHg_{1-x}Te$ , направлені дослідження даної дисертаційної роботи. Оцінюючи актуальність даного дисертаційного дослідження, слід особливо наголосити на його пріоритетності для розвитку хімії і фізичної хімії, зокрема, та напівпровідникового матеріалознавства.

Дисертація відповідає основним науковим напрямкам робіт Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України та виконана в рамках тем відомчого замовлення НАН України: № 011211002349 “Розробка і оптимізація нових ефективних травильних композицій і технологічних процесів хімічної обробки поверхні монокристалів і плівок напівпровідників типу  $A^{II}B^{VI}$ ,  $A^{III}B^V$  і  $A^{IV}B^{VI}$  та твердих розчинів на їх основі” (2012-2016 рр.), № 0116U002626 “Фізико-хімічні явища в напівпровідниках, вуглецевих наноконструктурах і гетероструктурах, вплив на них технології виготовлення і зовнішніх дій” (2016-2020 рр.), № 0116U002626 “Розробка процесів і способів формування нанорозмірних кристалів та рельєфу на поверхні напівпровідників  $A^{II}B^{VI}$ ,  $A^{III}B^V$  і твердих розчинів на їх основі” (2017-2021 рр.).

Для підбору травників, які б ефективно і якісно знімали поверхневі і приповерхневі шари вказаних вище пластин, вирізаних із масивних монокристалів, автору довелось зібрати і критично проаналізувати літературу з цієї і суміжних проблем. Все це дозволило ефективно вирішити йому ряд складних наукових і прикладних завдань, які стали метою його дисертаційної роботи.

Автор застосував для розчинення верхніх шарів пластин CdTe,  $Zn_xCd_{1-x}Te$  і  $Cd_xHg_{1-x}Te$  бромвиділяючі системи, тому що вони є менш токсичними, ніж

бромвмісні, а добавки до них органічних кислот, етиленгліколю або гліцерину дозволяють регулювати і управляти швидкістю взаємодії на межі їх розділу. Результати цих експериментів дозволили проникнути у сутність процесів, які при цьому перебігають, і пояснити явища, які їх супроводжують. Вивчивши температурно-концентраційні залежності швидкості травлення (полірування) і побудувавши на їх основі діаграми “швидкість розчинення – склад розчину”, встановлено області концентрацій, в яких вони проявляють полірувальні, селективні і неполірувальні властивості а також виявлено вплив природи компонентів розчинів на інтервал складів. Крім цього, було досліджено стан поверхні пластин на різних стадіях обробки методами ХДП і ХМП.

Оригінальними і важливими є потенціометричні дослідження, в яких визначені електродні потенціали стержнів, виготовлених із монокристалів CdTe,  $Zn_xCd_{1-x}Te$  і  $Cd_xHg_{1-x}Te$ . Із цих даних вдалось прослідкувати вплив рН полірувальних розчинів на якість поверхні напівпровідників і оптимізувати їх склади, а також залучити до аналізу визначених даних діаграму Пурбе.

Все це дозволило здобувачу кваліфіковано вирішити поставлені перед ним задачі, поглибивши при цьому уявлення про кінетику гетерогенних процесів за участю CdTe,  $Zn_xCd_{1-x}Te$  і  $Cd_xHg_{1-x}Te$  та бромвиділяючих систем, інтерпретувати одержані практичні і теоретичні дані з позицій законів і досягнень сучасної хімії і, особливо, фізичної хімії, хімічної технології, фізико-хімічного матеріалознавства.

Все вище перераховане дозволило автору одержати і узагальнити отримані результати, які можуть бути використані в напівпровідникових виробництвах, а також як база для покращення відомих технологій, при навчанні студентів, аспірантів.

### **Наукова новизна**

На основі проведених теоретичних розрахунків та результатів комплексних експериментальних досліджень, виконаних різними сучасними методами, вдалось отримати наступні нові наукові результати:

1. Пошукач вперше дослідив можливість ефективного застосування бромвиділяючих сумішей для травлення і полірування поверхонь напівпровідникових монокристалів CdTe і твердих розчинів  $Zn_xCd_{1-x}Te$  і  $Cd_xHg_{1-x}Te$ . Одержані автором результати мають важливе значення для подальшого поглиблення фізико-хімічних основ як напівпровідникового матеріалознавства в цілому, так і окремих розділів хімії і фізичної хімії, зокрема.

2. Вперше досліджено кінетику і механізм процесів розчинення монокристалів CdTe,  $Zn_xCd_{1-x}Te$  і  $Cd_xHg_{1-x}Te$ , методом диску, що обертається із швидкістю  $82 \text{ хв.}^{-1}$ , у водних композиціях систем  $K_2Cr_2O_7 - HCl (HBr)$ ,  $K_2Cr_2O_7 - HBr$  – розчинник в широкому концентраційному інтервалі. На основі одержаних даних вперше побудовано 24 діаграми “швидкість травлення – склад розчину” та визначено області концентрацій, в яких травники виявляють полірувальні, неполірувальні або селективні властивості.

3. Показано вплив вихідної концентрації  $K_2Cr_2O_7$ , бромідної кислоти та використаних розчинників на полірувальні властивості розчинів, швидкість травлення та якість полірованої поверхні  $CdTe$  і твердих розчинів  $Zn_xCd_{1-x}Te$  і  $Cd_xHg_{1-x}Te$ .

4. Встановлено, що із збільшенням вмісту  $Zn$  в складі твердих розчинів  $Zn_xCd_{1-x}Te$  при розчиненні в досліджених травильних сумішах  $K_2Cr_2O_7 - HBr$  – розчинник відбувається збільшення областей складів полірувальних травників на відповідних діаграмах, а швидкість травлення зростає.

5. Експериментально підтверджено існування компенсаційної залежності при хімічному травленні  $CdTe$  і твердих розчинів  $Zn_xCd_{1-x}Te$  і  $Cd_xHg_{1-x}Te$  розчинами систем  $K_2Cr_2O_7 - HBr$  – розчинник і показано, що на неї основний вплив має природа травників, а не напівпровідникового матеріалу.

6. В результаті оптимізовано склади травильних композицій систем  $K_2Cr_2O_7 - HBr$  – розчинник, розроблено методики хіміко-механічного полірування (ХМП) і ХДП для одержання полірованих поверхонь монокристалів  $CdTe$  і твердих розчинів  $Zn_xCd_{1-x}Te$  і  $Cd_xHg_{1-x}Te$  з шорсткістю  $R_z < 10$  нм.

### **Достовірність основних результатів та обґрунтованість висновків**

У дисертаційній роботі розглянуте широке коло питань, які пов'язані між собою єдиною методологією. Наукові та практичні результати, а також основні висновки роботи достатньо обґрунтовані, що забезпечується логічним та кваліфікованим використанням літературних даних та власних достовірних експериментальних результатів.

Достовірність основних положень, отриманих наукових, практичних результатів, висновків та рекомендацій забезпечуються також узгодженістю між собою даних експериментальних і теоретичних досліджень, які пояснюються на основі сучасних уявлень фізичної хімії, хімії твердого тіла і хімії напівпровідників, зокрема, а також результатами інших авторів.

Достовірність отриманих автором дисертаційної роботи наукових і практичних результатів не викликає сумнівів, тому що для їх встановлення використано великий комплекс сучасних експериментальних методів (метод диска, що обертається, методи хіміко-динамічного та хіміко-механічного полірування, математичне планування експерименту (метод симплексних ґраток Шеффе), потенціометричний метод, металографічний і профілометричний аналізи, атомно-силова мікроскопія, скануюча електронна мікроскопія із рентгеноспектральним аналізом).

### **Практичне значення роботи**

Практичне значення отриманих автором дисертації результатів визначається тим, що на основі встановлених концентраційних меж бромвиділяючих розчинів систем  $K_2Cr_2O_7 - HBr$  – розчинник, використаних для полірування напівпровідникових монокристалів  $CdTe$  і твердих розчинів  $Zn_xCd_{1-x}Te$  і  $Cd_xHg_{1-x}Te$ , виявлено вплив складу травильних розчинів на швидкість полірування та розміри областей поліруючих розчинів.

Також оптимізовано склади “повільних” травильних сумішей для збільшення швидкості полірування: для ХДП із 0,1 до 10,3 мкм/хв, а ХМП – із 0,8 до 30,8 мкм/хв, які запропоновано застосовувати на різних етапах хімічної обробки досліджуваних монокристалів та розроблено технологічну схему одержання полірованих поверхонь.

Дослідження стану і елементного складу полірованої поверхні напівпровідників різними сучасними методами показало, що вони мають невелику шорсткість, а на поверхні CdTe співвідношення [Cd]/[Te] стехіометричне, що вказує на рівномірність розчинення Cd і Te. Сполук хрому не знайдено, що обумовлено якісною обробкою поверхонь. Лише після тривалого зберігання полірованих пластин на їх поверхні фіксується невелика кількість кисню.

Розроблені методики хімічної обробки поверхні CdTe,  $Zn_xCd_{1-x}Te$  і  $Cd_xHg_{1-x}Te$  розчинами систем  $K_2Cr_2O_7 - HBr$  – розчинник, які проявляють високі полірувальні властивості та сприяють зменшенню шорсткості поверхні ( $R_a$ ) з 1210 нм (після порізки) до 0,5-1 нм (після фінішного полірування).

Отримані наукові результати і технологічні розробки можуть бути використанні як наукова основа для одержання високоякісних поверхонь інших напівпровідників, а також при розробці матеріалів для електронних пристроїв різного функціонального призначення.

Результати та висновки дисертаційної роботи можна рекомендувати для використання в установах, які займаються виготовленням напівпровідникових кристалів: НВО “Арсенал” (м. Київ), НВО “Кварц”, Інститут термоелектрики НАН України та МОН України, ЦКБ “Ритм” (м. Чернівці), НВО “Карпати” (м. Івано-Франківськ) та в наукових колективах Інституту фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова, Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Чернівецького національного університету ім. Ю. Федьковича (м. Чернівці), Житомирського державного університету ім. І. Франка (м. Житомир), Національного університету “Львівська політехніка”.

### **Аналіз змісту дисертаційної роботи**

Дисертаційна робота складається із вступу, огляду літератури за темою дослідження, шести розділів, висновків і списку використаних літературних джерел, що містить 220 найменувань. Матеріали викладено на 190 сторінках, робота містить 45 рисунків та 25 таблиць.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету та задачі роботи, визначено об’єкт і предмет дослідження, охарактеризовано наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів.

У **першому розділі** дисертації представлено літературні дані про закономірності процесів хімічного травлення напівпровідникових кристалів, які відбуваються на межі розділу “напівпровідник – травильний розчин”. Проведено критичний аналіз теоретичних і експериментальних робіт з питань

фізико-хімічної взаємодії монокристалів CdTe та твердих розчинів  $Zn_xCd_{1-x}Te$  і  $Cd_xHg_{1-x}Te$  з травильними композиціями на основі сполук хрому(VI) та галогенідних кислот. На основі узагальнених літературних даних зроблено висновок про важливість виявлення кінетичних закономірностей та встановлення механізмів процесів розчинення поверхні напівпровідникових матеріалів, а також розробки “повільних” полірувальних травників для зняття тонких шарів з пластин і плівок.

У **другому розділі** описано методики, за якими проводилися експериментальні дослідження і наведена чистота використаних матеріалів.

У **третьому розділі** Чайка М.В. дослідив полірування розчинами подвійних систем  $K_2Cr_2O_7-HCl(HBr)$  і довів, що більш ефективними є суміші з бромідною кислотою, при наявності якої в травнику відбувається виділення бромиду, який розчинюється в бромідній кислоті і тому є менше токсичним, ніж в чистому стані.

Дослідивши основні властивості розчинів систем  $K_2Cr_2O_7-HBr$  в якості полірувальних сумішей, дисертант дійшов висновку, що для покращення їх властивостей доцільно додавати до вказаних сумішей почергово органічні кислоти.

У **четвертому розділі** досліджено процес ХДП поверхні CdTe,  $Zn_xCd_{1-x}Te$  і  $Cd_xHg_{1-x}Te$  розчинами систем  $K_2Cr_2O_7 - HBr$  – органічна кислота.

Введення органічних кислот (цитратної, оксалатної, тартратної та ацетатної кислот як органічного розчинника) в розчин системи  $K_2Cr_2O_7-HBr$  регулює швидкість взаємодії дихромату калію з бромідною кислотою, підвищує розчинність бромиду, що утворюється та сприяє переведенню продуктів реакції в розчинну форму. Дисертантом вперше встановлено області концентрацій, в яких травники проявляють полірувальну, не полірувальну і селективну дію.

Доведено, що швидкість розчинення CdTe і твердих розчинів на його основі залежить як від їх складу, так і природи. Так збільшення концентрації цинку в твердих розчинах призводить до збільшення швидкості ХДП та покращення якості полірованих поверхонь.

Встановлено, що найбільшу швидкість полірування проявляють розчини збагачені дихроматом калію. Автор припускає, що в цих сумішах утворюється найбільша кількість бромиду, який є активним компонентом розроблених травильних сумішей.

Відомо, що збільшення температури призводить до зростання швидкості реакцій. Це проявилось і в системах напівпровідник  $A^{IV}B^{VI}$  – полірувальні суміші, які використовуються в даній дисертаційній роботі. Так застосувавши рівняння Арреніуса і дані про швидкості полірування при різних температурах в досліджених сумішах, автор визначив уявну енергію активації, яка виявилась в межах 20-37 кДж/моль, що свідчить про те, що лімітуючою стадією більшості вивчених процесів є дифузія частинок на межі розділу фаз.

Відомо, що в'язкість розчину впливає на швидкість дифузії частинок, тому автором у **п'ятому розділі** представлено результати дослідження взаємодії між CdTe і твердими розчинами на їх основі з водними розчинами, що містять

$K_2Cr_2O_7$ ,  $HBr$ , етиленгліколь або лактатну кислоту. Показано, що збільшення концентрації лактатної кислоти до 60 об.% обумовлює суттєве зменшення швидкості ХДП з 8,5 до 0,05 мкм/хв, а також покращення якості полірованої поверхні досліджуваних напівпровідників, крім деяких областей, в яких утворюються плівки білого кольору. Винятком є тверді розчини складу  $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ , де цього не спостерігається.

Зменшення швидкості полірування з 9 до 0,4 мкм/хв встановлено у випадках, коли в полірувальну суміш  $K_2Cr_2O_7-HBr$  було введено етиленгліколь. На жаль, якість полірованої поверхні досліджуваних напівпровідників погіршується. Автор пов'язує це із меншим надходженням активних комплексів полірувальних сумішей і гіршим видаленням із межі розділу фаз продуктів реакцій, що є логічним.

Встановлено, що ізолінії швидкостей полірування всіх вивчених напівпровідників схожі між собою. Це обумовлено, як вважає дисертант, подібним механізмом їх розчинення – ймовірно за все, розчиненням підґратки телуру. На основі одержаних результатів по кінетиці розчинення вказаних монокристалів у розчинах потрійних систем  $K_2Cr_2O_7-HBr-C_3H_6O_3$  (ЕГ) дисертантом зроблено висновок, що взаємодія їх лімітується або дифузійним, або дифузійно-кінетичним механізмом.

Щоб поглибити знання про механізм взаємодії вивчених напівпровідників з розробленими травильними розчинами, автором визначені значення їх електродних потенціалів в них і рН останніх.

**Шостий розділ** присвячено узагальненню, обговоренню та практичному використанню отриманих результатів. Встановлено загальні закономірності взаємодії монокристалів  $CdTe$ ,  $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ ,  $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$  і  $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$  з бромвиділяючими травниками систем  $K_2Cr_2O_7 - HBr -$  розчинник. Виявлено, що характер, механізм та швидкість розчинення напівпровідників обумовлюються не тільки природою хімічного зв'язку, але й хімічною активністю монокристалів і властивостями сполук, що утворюються при окисненні компонентів цих матеріалів. Встановлено залежність між основністю, константами дисоціації карбонових кислот при їх максимальному вмісті у складі травильних композицій  $K_2Cr_2O_7 - HBr -$  розчинник та швидкістю розчинення в них кристалів, яка спадає у ряду:

оксалатна  $\rightarrow$  ацетатна  $\rightarrow$  тартратна  $\rightarrow$  цитратна  $\rightarrow$  ЕГ  $\rightarrow$  лактатна кислота.

Із аналізу температурних залежностей швидкостей травлення  $CdTe$  і твердих розчинів  $Zn_xCd_{1-x}Te$ ,  $Cd_xHg_{1-x}Te$  в бромвиділяючих травниках  $K_2Cr_2O_7 - HBr -$  розчинник встановлено існування компенсаційного ефекту і виведено рівняння залежності  $\ln C_E = (E_a)$ . Показано, що на компенсаційний ефект впливає тільки природа розчинів, які використовуються для хімічного травлення.

За змістом та оформленням дисертаційної роботи можна зробити такі зауваження і побажання:

1. На даний час відомі фазові рівноваги в сплавах систем, компоненти яких утворюють напівпровідники типу  $A^{II}B^{VI}$ . Тому доцільно було б навести діаграми стану цих систем в дисертаційній роботі, щоб прослідкувати зв'язок способів кристалізації напівпровідників типу  $A^{II}B^{VI}$  та взаємодію в цих матеріалах з отриманими в роботі результатами.

2. Важливими для розуміння процесів взаємодії на межі розділу вивчених фаз є вимірювання значень ЕРС гальванічних елементів, які складені із досліджуваних напівпровідників, занурених у полірувальні розчини, і електроду порівняння. Відомо, що електрохімічні вимірювання є високоточними і дозволяють прослідкувати зміну ЕРС гальванічних елементів в часі.

Тому доцільно було б в дисертаційній роботі навести ЕРС гальванічних елементів (хоча б із одного досліду) і формулу, по якій обчислені значення електродних потенціалів, що виникають при саморозчиненні досліджених напівпровідників в травильних сумішах. Автору слід би було встановити, як вони узгоджуються з електродними потенціалами досліджених монокристалів, обчисленими за рівнянням Нернста, і зробити висновки, іони яких металів є потенціал визначальними (Cd, Zn, Te або Hg) і знаходяться в подвійному електричному шарі, що утворюється на межі розділу монокристал – досліджуваний розчин. Крім того, стрибок потенціалу на межі розділу фаз потрібно записувати не просто  $\phi$ , а  $\phi_{[\text{окисн.}]/[\text{відновн.}]}$  (стор. 79, 80).

3. В досліджених системах монокристал-полірувальний розчин встановлено існування компенсаційного ефекту. Такий ефект відомий в літературі і для інших подібних систем. Тому бажано було б навести і співставити літературні та власні дані автора. Це дозволило б розробити основи прогнозування подібних ефектів у ще не досліджених системах.

4. Відомо, що склад розчину є незалежною змінною в хімічних дослідженнях. Тому вирази залежність “склад розчину-електродний потенціал” і діаграми “склад розчину – швидкість травлення” треба писати навпаки.

5. По зрозумілим причинам, температурний інтервал досліджень кінетики взаємодії на межі розділу розглянутих фаз є невеликим (приблизно 20 К). Тому ясно, що значення уявної енергії активації вивчених реакцій є не дуже точними. В зв'язку з цим, ймовірніше за все, лімітуючою стадією для всіх вивчених в роботі реакцій є дифузія іонів та молекул.

6. Назви органічних розчинників бажано було б привести згідно міжнародної номенклатури IUPAC і записати їх структурні формули.

7. В дисертаційній роботі є деякі неточні терміни і описки: на рис. 1.2 (стор. 32) та рис. 1.4 (стор. 35) залишились підписи російською мовою; замість “протікання реакції” треба “перебігання реакції”, замість “окислення” – “окиснення” (стор. 26, 27 та ін.), замість “границя поділу” – “межа розділу” (стор. 28), замість “скачок потенціалу” – “стрибок



потенціалу” – “стрибок потенціалу” (стор. 79), замість “хлор-срібний електрод” – “хлорид-срібний електрод” (стор. 73), замість “гладка ділянка (поверхня)” – “гладенька ділянка (поверхня)”, замість “адсорбований комплекс” – “адсорбційний комплекс” (стор. 27), замість “катод/анод” потрібно “+”, “-”.

Висловлені вище зауваження ніяким чином не ставлять під сумнів основні наукові і практичні результати, висновки дисертаційної роботи і не знижують її загальну високу оцінку, а можуть виступати тільки рекомендаціями в подальших наукових дослідженнях автора.

Автореферат і 5 статей повністю відображають зміст представленої дисертаційної роботи.

Дисертація є завершеним науковим дослідженням, присвяченому вивченню взаємодії CdTe та твердих розчинів  $Zn_xCd_{1-x}Te$  і  $Cd_xHg_{1-x}Te$  з травильними композиціями подвійних і потрійних систем  $K_2Cr_2O_7 - HCl (HBr)$  і  $K_2Cr_2O_7 - HBr$  – розчинник.

Дисертаційна робота Чайки Миколи Володимировича характеризується логічним та змістовним викладенням одержаних даних. За обсягом експериментальних даних та теоретичних узагальнень, науковою новизною та практичною цінністю дисертаційна робота повністю відповідає вимогам п. 9, 11, 12 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника» затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567 щодо кандидатських дисертацій, а її автор безумовно заслуговує присвоєння наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – “Фізична хімія”

Професор, доктор хімічних наук,

пров. наук. співробітник

Інституту проблем матеріалознавства

ім. І. М. Францевича НАН України

 В. С. Судавцова

Підпис д.х.н., проф. Судавцової В. С. засвідчую:

Учений секретар ІІМ НАНУ

канд. фіз.-мат. наук





В. В. Картузов