

© Маланич Г.П., 2016

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова Національної академії наук України,  
пр. Науки, 41, м. Київ, 03028, Україна, т. (044 525-57-55), e-mail: [galya\\_malanich@mail.ru](mailto:galya_malanich@mail.ru)

## НАПІВПРОВІДНИКОВІ МОНОКРИСТАЛИ PbTe ТА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te: ПРИРОДА, ТЕХНОЛОГІЯ ОБРОБКИ ТА ЗАСТОСУВАННЯ

*Проведено огляд робіт, присвячених технології обробки та застосуванню напівпровідникових монокристалів PbTe і твердих розчинів Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te.*

**Ключові слова:** монокристал, плумбум телурид, тверді розчини Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te, селективне травлення, хіміко-механічне полірування.

### Вступ

Монокристали PbTe і тверді розчини на його основі знаходять широке застосування при виробництві випромінювачів та детекторів ІЧ-випромінювання в спектральному діапазоні 3-14 мкм, що працюють в інтервалі температур від кімнатної до 873-923 К, а також в термоелектриці і тензометрії [1-4]. Плумбум телурид використовується для багат шарових розсіювачів променів далекої ІЧ-області і діелектричних покриттів для ближньої і середньої ІЧ-області спектру (4-20 мкм) [5]. Він володіє низькою механічною і хімічною стабільністю та низьким поглинанням і розсіюванням світла, характеризується високою термоелектричною добротністю ( $Z$ ), має відносно високу температуру плавлення, хорошу хімічну стійкість та низький тиск пари. На його основі виготовляють термоелектричні генератори проміжної потужності [6] з максимальною робочою температурою 900 К, які знаходять достатньо широке використання.

На основі монокристалів формуються структури всіх виробів напівпровідникової електроніки – напівпровідникових приладів, інтегральних мікросхем різного ступеня інтеграції. Тому висуваються високі вимоги до якості вихідних матеріалів і вдосконалення технологічних процесів обробки монокристалів, які в значній мірі впливають на робочі характеристики практично всіх елементів, що формуються на поверхні підкладок.

До обов'язкових операцій для всіх варіантів технології виготовлення пластин відносяться різка, шліфування вільним абразивом, механічне та хіміко-механічне полірування (ХМП).

При використанні напівпровідникових матеріалів для лабораторних досліджень і виготовлення робочих елементів приладів

пластини після механічної обробки піддають ряду операцій, основною з яких є хімічне травлення. Залежно від технологічних задач (видалення порушеного шару, контрольоване потоншення пластин до заданої товщини, зняття тонких шарів, одержання необхідного рельєфу, очистка від оксидної плівки та інших забруднень, селективне травлення тощо) застосовують різні методи хімічного травлення та підбирають склади травильних композицій з необхідними властивостями.

У даній роботі представлено літературні дані про технологію обробки та застосування напівпровідникових монокристалів PbTe і Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te. Проведено детальний огляд робіт з таких методів обробки поверхонь кристалів PbTe і Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te, як механічне, хіміко-механічне та селективне травлення, наведено класифікацію травників для реалізації відповідних технологічних операцій.

### 1. Фізико-хімічні властивості монокристалічних напівпровідників PbTe та Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te

Плумбум телурид є вузькозонним прямозонним напівпровідником групи A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup>, який кристалізується в структурі типу NaCl і має ширину забороненої зони 0,32 eV при 300 К. Завдяки цьому він використовується для створення фоторезисторів, які працюють в інфрачервоній області спектру. В табл. 1 наведені основні фізичні властивості PbTe.

Кристалічний PbTe характеризується високою для напівпровідників діелектричною проникністю ( $\epsilon_0 = 410$  при 300 К), що збільшується до 3000 при охолодженні до 4,2 К, тому його відносять до віртуальних сегнетоелектриків. Він володіє надзвичайно високою рухливістю носіїв за низьких температур. Значення для електронів  $\mu_n$  і дірок  $\mu_p$  при 4,2 К складають  $8 \times 10^5$  см<sup>2</sup>/(В·с) і

$2,56 \times 10^5 \text{ см}^2/(\text{В} \times \text{с})$ , відповідно, а за кімнатної температури досягають значень  $1900 \text{ см}^2/(\text{В} \times \text{с})$  і  $900 \text{ см}^2/(\text{В} \times \text{с})$  [13, 14].

Тверді розчини Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te, є матеріалами, що застосовуються при виробництві детекторів ІЧ-випромінювання та p-гілок термоелектричних перетворювачів, що працюють у діапазоні температур 323-873 К [8]. За певних x та відповідних температурах Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te характеризується переходом до безщільного

стану [15], при якому ширина забороненої зони проходить через нуль. Цей перехід супроводжується різким зменшенням ефективних мас і зростанням рухливості носіїв заряду.

Станом телурид (SnTe) необмежено розчинний в PbTe, тобто можна отримати твердий розчин Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te з будь-яким значенням x і відповідно властивостями, що змінюються неперервно, наприклад, неперервно

Таблиця 1

Основні фізичні параметри PbTe

№ п/п	Параметр та одиниця його вимірювання	Значення	T, К	Джерело
1	Ширина забороненої зони E <sub>g</sub> , eВ	0,19	0	[8, 11]
		0,22	4,2	[7]
		0,32	77	[1, 7, 8, 11]
2	Температурний коефіцієнт зміни ширини забороненої зони (dE <sub>g</sub> /dT), eВ/К	$4 \times 10^{-4}$	300	[1, 7, 8, 10-12]
		$4,4 \times 10^{-4}$	77-300	[7]
		$4,85 \times 10^{-4}$	0-350	[1, 8]
3	Власна концентрація носіїв заряду n <sub>i</sub> , см <sup>-3</sup>	$1,5 \times 10^{16}$	300	[11]
		$4 \times 10^{10}$	77	[7, 12]
4	Ефективна маса електронів на дні зони провідності в одиницях m <sub>e</sub> <sup>*</sup> /m <sub>0</sub> , де m <sub>0</sub> – маса вільного електрона:			
4.1	поперечна компонента m <sub>t</sub> <sup>*</sup> /m <sub>0</sub>	0,024±0,003	4,2	[7, 8]
	повздожня компонента m <sub>c</sub> <sup>*</sup> /m <sub>0</sub>	0,24±0,05	4,2	[7, 8]
4.2	Ефективна маса дірок у максимальному значенні (стелі) валентної зони в одиницях m <sub>p</sub> <sup>*</sup> /m <sub>0</sub> :			
4.2.1	поперечна компонента m <sub>t</sub> <sup>*</sup> /m <sub>0</sub>	0,022±0,003	4,2	[7, 8]
	повздожня компонента m <sub>c</sub> <sup>*</sup> /m <sub>0</sub>	0,31±0,05	4,2	[7, 8]
4.3	Коефіцієнти анізотропії ефективних мас m <sub>e</sub> <sup>*</sup> /m <sub>0</sub> :			
4.3.1	для електронів	10	4,2	[8]
4.3.2	для дірок	14	4,2	[8]
5	Електронна спорідненість θ, eВ	4,6		[9]
6	Коефіцієнт теплового розширення α, град <sup>-1</sup>	$19,8 \times 10^{-6}$	240-350	[1, 8, 11]
		$15,9 \times 10^{-6}$	77	[11]
7	Статична діелектрична проникність ε <sub>s</sub>	400	300	[1, 7, 8, 11]
		430	77	[1, 8]
8	Висока діелектрична стала ε <sub>∞</sub>	33	300	[1, 7, 8, 11]
		37	77	[1]
		39	4,2	[1]
9	Температура Дебая T <sub>D</sub> , К	125		[7, 8, 10]
10	Стала кристалічної ґратки a, Å	6,460	300	[1, 11]
11	Густина ρ, г/см <sup>3</sup>	8,16-8,24	300	[1, 7, 8, 10-12]
12	Температура плавлення, К	1197		[1, 11]
		1190		[7, 10]
13	Рухливість носіїв, см <sup>2</sup> /В·сек			
13.1	електронів μ <sub>n</sub>	$8 \times 10^5$	4,2	[7]
		$4 \times 10^4$	77	[11]
		$3,16 \times 10^4$	77	[7]
		1400	298	[10]
		1730	300	[7]
13.2	дірок μ <sub>p</sub>	$2,5 \times 10^5$	4,2	[7]
		$3 \times 10^4$	77	[11]
		$2,16 \times 10^4$	77	[7]
		1100	298	[10]
		840	300	[7]

змінюється ширина забороненої зони твердого розчину Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te. Оскільки лінії ліквідус і солідус в системі знаходяться досить близько, це сприяє росту досить однорідних монокристалів Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te як з розплаву методами Бріджмена і Чохральського, так і з газової фази. [16, 17].

Фотодіоди на основі твердих розчинів Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te володіють рядом властивостей, що роблять їх перспективними для розробки низькофононих фотоприймачів: вони мають велике значення статичної діелектричної проникності, що забезпечує стабільність поверхневих властивостей і суттєво понижують тунельні об'ємні і поверхневі струми, які є домінуючими при низьких температурах [18]. Велика концентрація власних електричних активних дефектів (~10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup>) підвищує їх стійкість до дії іонізуючого випромінювання; крім того, фотоприймачі з власним фото-ефектом мають більш високу робочу температуру.

Якщо порівняти технологічні затрати на одержання однорідних твердих розчинів A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup> і A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>, а саме, Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te, то перевагу має перший матеріал, в зв'язку з низькими температурами його синтезу. Крім цього існує також якісна відміна. Ефект стабілізації рівня Фермі призводить до високої просторової однорідності твердих розчинів A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup>, чого не спостерігається в твердому розчині Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te. З цього слідує, що тверді розчини на основі A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup> більш однорідні за електро-

фізичними параметрами і менш чутливі до фонових домішок і радіаційного опромінювання [19]. Деякі фізичні властивості кристалів PbTe, SnTe та твердих розчинів Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te наведені в табл. 2 [10, 11, 20-22].

В табл. 3 наведені деякі механічні та електричні властивості монокристалічних зразків PbTe та твердих розчинів Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te, виміряні авторами [23]: концентрація носіїв струму (*n* або *p*, в залежності від типу провідності), коефіцієнт Зеебека ( $\alpha$ ), електричний опір ( $\rho$ ), мікротвердість (HV), максимальна напруга стиснення ( $\sigma_c$ ) та міцність на вигин ( $\sigma_b$ ).

## 2. Механічне та хіміко-механічне полірування кристалів PbTe і Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te

Виготовлення пристроїв електронної техніки з використанням робочих елементів на основі напівпровідникових сполук типу A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup> вимагає створення дуже делікатних методів механічної обробки їх поверхні, оскільки в результаті обробки дуже легко утворюються дефекти, які є небажаними для формування *p-n*-переходів при створенні інфрачервоних датчиків. Матеріал настільки м'який, що навіть при протягуванні фільтрувального папером по всій поверхні зразка залишаються сліди порушень [24], а в процесі різки порушений шар зразка може досягати декількох сотень мікрон. Технологічний процес виготовлення напівпровідникових приладів включає в себе багатоетапну підготовку

Таблиця 2

Основні фізичні властивості PbTe, SnTe та твердих розчинів на їх основі

Фізичні властивості	Сполука A <sup>IV</sup> B <sup>VI</sup>		
	PbTe	SnTe	Pb <sub>1-x</sub> Sn <sub>x</sub> Te*
Колір	срібно-сірий	сірий	
Тип ґратки	NaCl	NaCl	NaCl
Параметри елементарної ґратки <i>a</i> , нм	0,6460	6,3272–6,3017	$a = a_{\text{SnTe}}x + a_{\text{PbTe}}(1-x)$
Густина, г/см <sup>3</sup>	8,16	6,45	7,91
T <sub>пл</sub> , К	1197	1079	
Мікротвердість, кг/мм <sup>2</sup>	60	–	
Теплота утворення при 298 К, кДж/моль	69,5	59,4	
Питома теплопровідність, Дж/моль·град	50,2 (260 К)	44,4 (80 К)	
Температура Дебая, К	125	140	
Енергія атомізації, кДж/моль	438,5	555,6	
Діелектрична стала	28,5	64	
Рухливість носіїв при 298 К, см <sup>2</sup> /в·сек	електронів	1400	500
	дірок	1100	400
Ширина забороненої зони, еВ	$\Delta E_g(300 \text{ K})$	0,320	0,26
	$\Delta E_g(77 \text{ K})$	0,220	
	$\Delta E_g(4,2 \text{ K})$	0,190	

\* фізичні властивості змінюються в залежності від складу твердого розчину

Механічні та електричні властивості деяких монокристалічних зразків PbTe та твердих розчинів на його основі [23]

Зразок	n/p (см <sup>-3</sup> )	$\alpha$ (мкВ/К)	$\rho$ (МОм×см)	HV	$\sigma_c$ (МПа)	$\sigma_b$ (МПа)
PbTe (Te)	$1 \times 10^{17}$ (p)	–	–	30	122	–
Pb <sub>0,9</sub> Sn <sub>0,1</sub> Te	$5 \times 10^{18}$ (p)	162	2,87	38	120	–
Pb <sub>0,8</sub> Sn <sub>0,2</sub> Te	$9 \times 10^{18}$ (p)	100	1	43	–	–
Pb <sub>0,7</sub> Sn <sub>0,3</sub> Te	$5 \times 10^{19}$ (p)	74	0,75	50	118	–
Pb <sub>0,6</sub> Sn <sub>0,4</sub> Te	$7 \times 10^{19}$ (p)	50	0,5	48	108	–
Pb <sub>0,5</sub> Sn <sub>0,5</sub> Te	$1 \times 10^2$ (p)	35	0,34	49	80	–
Pb <sub>0,4</sub> Sn <sub>0,6</sub> Te	$1,2 \times 10^2$ (p)	30	0,25	50	–	–
PbTe<Na>	$1 \times 10^2$ (p)	49	0,28	71	120	12
	$2 \times 10^{20}$ (p)	40	0,17	87	–	–
PbTe<In>	$3 \times 10^{18}$ (n)	–	–	36	–	–
	$5 \times 10^{18}$ (n)	–	–	34	130	28,5
PbTe<Te>	$1 \times 10^{17}$ (p)	–	–	29	–	–
PbTe<PbI <sub>2</sub> >	$6,5 \times 10^{18}$ (n)	150	0,6	33	150	32
	$2,2 \times 10^{19}$ (n)	80	0,3	34	–	40
	$4,2 \times 10^{19}$ (n)	65	0,25	32	–	41
	$6 \times 10^{19}$ (n)	45	0,19	33	–	31
	$5 \times 10^{19}$ (n)	75	0,27	26	–	–

поверхні їх робочих елементів. Попередня обробка пластин перед фінішним хіміко-динамічним поліруванням (ХДП) полягає у шліфуванні, механічному та хіміко-механічному поліруванні.

Механічне полірування [25] застосовується для вирівнювання поверхні відрізаних пластин, зменшення їх розкиду за товщиною, формування однорідної поверхні та надання певної геометричної форми після різки. Процес ХМП відбувається в результаті сукупної дії хімічних і механічних факторів. Проте активна механічна дія абразивних зерен на оброблювану поверхню є причиною утворення значного порушеного шару, що обмежує область застосування цього методу і вимагає додаткової наступної обробки поверхні. Якість полірування залежить від умов проведення ХМП, оскільки в даному процесі залежно від складу суспензії, температури і тиску на пластину може переважати хімічна або механічна складова.

Згідно з емпіричним правилом, товщина порушеного при механічній обробці приповерхневого шару в 4 рази перевищує середній діаметр зерна абразивного порошку [26]. За хімічним складом такий шар представляє собою практично чистий напівпровідник, але його структура сильно порушена.

На практиці процес ХМП проводять на виготовленому з м'яких натуральних або штучних тканин полірувальнику, на який подають травильний розчин або суспензію, що складається з травника і абразивних частинок. Однак при використанні суспензій виникають деякі труднощі, пов'язані з агломерацією абразивних частинок з часом, в результаті чого погіршуються властивості самої поліруючої суміші і якість полірування, тому в більшості випадків операцію ХМП проводять поліруючим травником. При такому поліруванні реактиви окислюють або розчиняють поверхневі шари пластин, а полірувальник механічно видаляє продукти взаємодії і мікроскопічні частинки напівпровідника. Видалення матеріалу з поверхні, її якість та геометричні параметри підкладок, як правило, залежать від складу поліруючої суміші, температури обробки, тиску на пластину і матеріалу полірувальника.

Кристали PbTe і Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te мають низьку мікротвердість. Їх механічна обробка (різка, шліфування, полірування) призводить до утворення порушеного шару значної товщини. Видалення порушеного шару поліруючим травленням впливає на планарність пластини, що має велике значення, коли пластини застосовують як підкладки для епітаксійного росту плівок.

В роботі [24] досліджували кристали, вирощені методом Бріджмена-Стокбаргера із збагачених телуром розплавів. Всі дослідження проводилися при кімнатній температурі на площині свіжого сколу (100) монокристалічних зразків (3 мм×3 мм×3 мм). Сколи хімічно полірували декілька хвилин при кімнатній температурі в розчині з об'ємним співвідношенням компонентів 6 Br<sub>2</sub> – 100 HBr. Для виявлення дислокацій використовували травник при співвідношенні компонентів: КОН (насич. розчин) : гліцерин : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 20:2:1, при цьому утворюються квадратні пірамідальні ямки травлення. Полірування і травлення проводили при безперервному перемішуванні зразків з подальшим негайним промиванням. За 1 хв хімічного полірування видаляли шар товщиною приблизно 20 мкм. Особливу увагу приділяли тому, щоб для кріплення зразків була використана мінімальна кількість парафіну та щоб зовнішній бік кристалів був цілком чистий і відполірований.

Автори [27] підкреслюють, що якість обробленої поверхні значно краща при обробці методом ХМП, зокрема для обробки кристалів *p*-PbTe і *p*-Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te запропоновано використовувати розчини K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] : NaOH : гліцерин (ЕГ) при об'ємному співвідношенні 4:3:3. Для експериментів використовували розчини 0,8 М K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] і 8 об.% гліцерину, а концентрація NaOH змінювалась в інтервалі 0,05-0,5 М. Для зразків *p*-PbTe і *p*-Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te такі травники є поліруючими, тоді як для *n*-Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te тільки деякі склади володіють поліруючими властивостями, а для *n*-PbTe вони виявились селективними.

В роботі [28] процес ХМП кристалів *n*-Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te (0 ≤ x ≤ 0,24) з орієнтацією (100) здійснювали розчином Br<sub>2</sub> в HBr. Монокристали Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te, вирощені з парової фази, розрізали на пластини за допомогою струнної різки, а порушений шар, що утворювався, видаляли хіміко-механічно травильним розчином складу: 2 % Br<sub>2</sub> : 98 % HBr, після чого зразки промивали чистою водою і сушили струменем очищеного N<sub>2</sub>. Травильні суміші на основі елементарного броду дуже агресивні, характеризуються великими швидкостями полірування, а їх компоненти високотоксичні, через що виникають труднощі при приготуванні і контролі складу, а також виникає необхідність у застосуванні для цього спеціального обладнання.

### 3. Суміші для селективного травлення поверхні монокристалів PbTe та Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te

Селективне травлення відіграє важливу роль в експрес-контролі дефектів структури монокристалів на виробництвах та в наукових лабораторіях. Воно призводить до формування видимих контрастних ямок травлення і дозволяє виявити не тільки дислокації, їх густину та розподіл, але і дефекти упаковки, двійники, включення другої фази [25]. Багаторазове проведення хімічного травлення і зняття матеріалу шар за шаром дає можливість встановити дефектну структуру в об'ємі кристалу. В селективних травниках процес розчинення поверхні кристалів контролюється хімічною реакцією (найповільнішою стадією), при цьому швидкість травлення залежить від температури, структури поверхні та її орієнтації, але не залежить від перемішування та в'язкості травника [10].

Хімічне травлення напівпровідників ґрунтується на окисненні поверхні травником і наступним видаленням продуктів, що утворилися. Неокислюючі травники на більшість напівпровідникових матеріалів не діють. В склад травників зазвичай включають [10]: 1) розчинник (середовище для утворення гомогенної системи); 2) окисники, які утворюють оксиди або інші продукти окислення на поверхні напівпровідника; 3) комплексоутворювачі, які розчиняють продукт окислення і видаляють його з поверхні; 4) прискорювачі або сповільнювачі перших двох реакцій, якщо вони протікають з такою швидкістю, що ними важко керувати; 5) спеціальні добавки, що надають травнику селективні властивості. Як окисник найчастіше використовують HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaOCl, Br<sub>2</sub>, K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Роль комплексоутворювача найчастіше відіграють іони фтору та гідроксиду (плавикова кислота і луги) або аніони різних органічних кислот (цитратної, оксалатної, саліцилової та ін.), при цьому утворюються розчинні аніонні комплекси.

Розчинниками використовують воду і такі органічні речовини, як спирти (гліцерин, етиленгліколь, етиловий і метиловий спирти), безводну оцтову кислоту, метилформамід та ін. Розчинник впливає на силу розчинних електролітів і їх окислювальну здатність, а також часто виступає як сповільнювач або прискорювач процесу. В склад деяких травників додають нітрати таких малоактивних металів як ртуть, срібло, мідь. Зазвичай ці добавки обумовлюють селективність.

Склади травників, що використовуються, в більшості випадків підібрано емпірично [10]. В залежності від задач травлення та вимог до стану поверхні вибирають ті чи інші комбінації компонентів. Варіюючи не тільки склад, але й тривалість процесу, температурні умови і використовуючи перемішування, можна підібрати для кожного випадку оптимальні умови.

Найчастіше в складі травильного розчину для селективного травлення поверхні кристалів PbTe і твердих розчинів Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te використовують розчини лугів КОН та NaOH, а як окисник вибирають KIO<sub>3</sub>, NaIO<sub>3</sub>, I<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Як органічний розчинник в складі травильних розчинів використовують гліцерин та етиленгліколь. Слід відмітити [29], що плумбум халькогеніди не розчиняються в розчинах КОН і NaOH у відсутності окисника, що, ймовірно, зумовлено ковалентним характером хімічного зв'язку в цих сполуках.

В роботі [30] на полірованій поверхні пластин Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te (100), вирощених методом Бріджмена, формували ямки травлення розчином складу 25 мл насиченого розчину КОН + 25 мл ЕГ + 1 мл H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Для виявлення дислокаційних ямок травлення автори [31] використовували розчин наступного складу: 10 г КОН + 10 мл H<sub>2</sub>O + 1 мл C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> (гліцерин) + 0,5 мл 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> впродовж 0,5-1 хв. Встановлено, що розміри цих дислокаційних ямок залежать від тривалості травлення і вони мають строго прямокутну форму як в поздовжньому, так і в поперечному перерізі.

Дислокації в монокристалах PbS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> виявляли травильним розчином, який містить 5 г NaOH і 10 мл 0,5 %-ного KIO<sub>3</sub> [32]. Після 5-хвилинного травлення при 368 К утворюються ямки травлення, причому цей розчин може бути використаним і для обробки поверхні Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te [33]. Чіткі ямки травлення розміром 7 мкм формуються на поверхні PbTe з використанням розчину, що містить 10 мл 0,5 %-ного NaIO<sub>3</sub> і 5 г NaOH (травлення впродовж 5 хв при 367-371 К) [34].

Для визначення концентрації дислокацій на поверхні PbTe авторами роботи [34] запропоновано використовувати травник, що містить 10 мл дистильованої води, 5 г NaOH і 0,2 г I<sub>2</sub>, та показано, що він виявляє всі наявні дислокації. З метою приготування травильної композиції NaOH розчиняли у воді і до гарячого розчину додавали I<sub>2</sub>, при цьому утворювалась безбарвна суміш. Свіжоприготов-

лену поверхню PbTe *p*-типу обробляли цим розчином при 367-371 К протягом 5 хв. Після цього зразки промивали дистильованою водою і висушували фільтрувальним папером. В результаті травлення на площині сколу (100) формувалися дислокаційні ямки травлення розміром 5 мкм. Активними компонентами, при взаємодії яких з поверхнею утворюються ямки травлення, вважаються іони IO<sub>3</sub><sup>-</sup> і OH<sup>-</sup>.

Описані розчини для селективного травлення, що найчастіше використовуються для обробки поверхні напівпровідникових монокристалів PbTe і твердих розчинів Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te, узагальнено і приведено у таблиці 4.

### Висновки

Систематизовано і узагальнено літературні дані про фізико-хімічні властивості напівпровідникових матеріалів PbTe і твердих розчинів Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te, технологію обробки та застосування. Показано, що тверді розчини на основі A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup> більш однорідні за електрофізичними параметрами та менш чутливі до фонових домішок і радіаційного опромінення в порівнянні з твердим розчином Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te. Проведено детальний огляд робіт з таких методів обробки поверхонь кристалів PbTe і Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te, як механічне, хіміко-механічне та селективне травлення, класифіковано травильні композиції для реалізації відповідних технологічних операцій. В складі травильних розчинів для селективного травлення поверхні кристалів PbTe та Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te найчастіше використовують розчини лугів (KOH, NaOH), як окисник вибирають KIO<sub>3</sub>, NaIO<sub>3</sub>, I<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, а як органічний розчинник використовують, як правило гліцерин та етиленгліколь

### Література

1. Любченко А.В. Физические основы полупроводниковой инфракрасной фотозлектроники / А.В. Любченко, Е.А. Сальков, Ф.Ф. Сизов. – К.: Наук. думка, 1984. – 256 с.
2. Синтез і термоелектричні властивості легованого плумбум телуриду PbTe:Ni та твердого розчину PbSnTe / Д.М. Фреїк, І.В. Горічок, Н.І. Дикун [та ін.] // Фіз. і хім. тв. тіла. – 2012. – Т. 11, № 3. – С. 712-716.

Таблиця 4

Селективні травники, для виявлення дислокацій на поверхні напівпровідників PbTe та Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te

№, п/п	Напівпровідник	Склад травника	Умови травлення	Примітки	Література
1	PbTe	I <sub>2</sub> – NaOH – H <sub>2</sub> O 0,2 г + 5 г + 10 мл	367-371 К, 5 хв. Промивка: дистильована вода, висушування на повітрі	Утворення дислокаційних ямок травлення на площині сколу (100) PbTe p-типу	[34]
2	PbTe	NaIO <sub>3</sub> (0,5%) – NaOH 10 мл + 5 г	5 хв при 368 К	Утворення дислокаційних ямок травлення на площині сколу (100) PbTe p-типу	[34]
3	PbTe	NaOH – Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 2 ч 15% + 1 ч (н.р.)	10 хв	Виявлення дислокацій	[34, 35]
4	PbTe	КОН (н.р.) + етиленгліколь–30 %-ний H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 10 ч + 10 ч + 1 ч (по об'єму)	Травлення свіжо полірованих зразків	Утворення ямок травлення на довільно орієнтованих площинах. Полірування і травлення доцільно проводити в інертній атмосфері.	[34]
5	PbTe	КОН–гліцерин–C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ОН–H <sub>2</sub> O 20 г+35 мл+20мл+45мл	1В, 15 сек., електроліт того ж складу	Травник для виявлення дислокацій	[34]
6	PbTe	КОН (н.р.) – гліцерин – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 20 ч. + 2 ч. + 1 ч.	Свіжо сколоті зразки, орієнтація (100), t <sub>кім</sub>	Травник для виявлення дислокацій. Утворюються пірамідальні ямки травлення.	[24]
7	Pb <sub>1-x</sub> Sn <sub>x</sub> Te	NaOH– 0,5 %-ний KIO <sub>3</sub> 5 г + 10 мл	5 хв.	Утворення ямок травлення	[33]
8	Pb <sub>x</sub> Sn <sub>1-x</sub> (Se, Te)	I <sub>2</sub> – NaOH 0,015 (0,03 і 0,06) М + 12,5 М		Для Pb <sub>x</sub> Sn <sub>1-x</sub> (Se, Te) протравлюються границі зерен.	[29]
9	Pb <sub>1-x</sub> Sn <sub>x</sub> Te x ≤ 0,03	КОН (н.р.)–гліцерин–H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 20 ч. + 2 ч. + 1 ч.	Кімнатна температура	Травник для виявлення дислокацій	[24]

Примітка: н.р. – насичений розчин.

- Шперун В.М. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів / В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запукляк. – Івано-Франківськ: Плай, 2000. – 205 с.
- Dyntu M.P. Piezoresistance effect in PbTe semiconductor microwires deformed by bending / M.P. Dyntu, V.G. Kantser, D.F. Meglei // International Semiconductor Conference, CAS'98, Romania. – 1998. – P. 123-127.
- Kotlikov E. N. Film's Forming Materials for THz Spectral Range Purposes / E.N. Kotlikov, V.A. Ivanov, and A.N. Tropin // PIERS Online. – 2010. –V. 6, №. 8. – P. 769-772.
- Dughaish Z.H. Lead telluride as a thermoelectric material for thermoelectric power generation / Z.H. Dughaish // Physica. – 2002. – V. 322. – P. 205-223.
- Равич Ю.И. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS / Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. – М.: Наука, 1968. – 383 с.
- Абрикосов Н.Х. Полупроводниковые материалы на основе соединений A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup> / Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. – М.: Наука, 1975. – 195 с.
- Шарма Б.Л. Полупроводниковые гетеропереходы / Б.Л. Шарма, Р.К. Пурохит. – М.: Сов. радио, 1979. – 227 с.
- Угай Я.А. Введение в химию полупроводников. Учеб. пособие для вузов. Изд. 2-е, перераб. и доп / Я.А. Угай. – М., Высш. школа, 1975. – 302 с.
- Гавалешко Н.П. Узкозонные полупроводники. Получение и физические свойства / Н.П. Гавалешко, П.Н. Горлей, В.А. Шендеровский. – К.: Наук. думка, 1984. – 288 с.
- Шелимова Л.Е. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении (системы на основе халькогенидов Si, Ge, Sn, Pb). Справочник / Л.Е. Шелимова, В.Н. Томашик, В.И. Грыцив. – М.: Наука, 1991. – 368 с.
- Wagner M. Simulation of thermoelectric

- devices: dis. ... dok. tech. wis. / MartinWagner. – Wien, 2007..
14. Thermoelectric properties of segmented Pb-Te systems with graded carrier concentrations / Y. Shinohara, Y. Imai, Y. Isoda [and others] // Thermoelectrics, 1997. Proceedings ICT '97. XVI International Conference. – 1997. – P. 386-389.
  15. CRC Handbook of Thermoelectrics. Edited by D.M. Rowe, – Boca Raton, Florida, 1995. – 701 p.
  16. Ардашникова Е.И. Физико-химический анализ – основа направленного неорганического синтеза / Е.И. Ардашникова // Соросовский образовательный журнал. – 2004. – Т. 8, № 2. – С. 30-36.
  17. Блецкан Д.И. Кристаллические и стеклообразные халькогениды Si, Ge, Sn и сплавы на их основе. Т. 1 / Д.И. Блецкан. – Ужгород: Закарпатье, 2004. – 292 с.
  18. Исследование пороговых характеристик фотоприемников и ФПУ на основе твердых растворов A<sup>4</sup>B<sup>6</sup> в условиях низких фоновых потоков / В.Ф. Чишко / XIX Международная научно-техническая конференция по фотоэлектронике и приборам ночного видения. – Москва. – 2006. – С. 67.
  19. Розробка високоефективних мікро-, нанотехнологій оптоелектроніки і комунікаційних систем на їх основі: В.Г.Вербицький, І.М.Вікулін, П.П.Воробієнко, та ін., – Київ.: ЛОГОС. – 2009. – 302 с.
  20. Александрова О.А. Физика и химия материалов оптоэлектроники и нанoeлектроники: Практикум / О.А. Александрова, В.А. Мошников. – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ “ЛЭТИ”, 2007. – 68 с.
  21. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3 т: Т. 3. Кн. I / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2001. – 872 с.
  22. Crystal Growth Technology: From Fundamentals and Simulation to Large-scale Production. Hans J. Scheel and Peter Capper. – Weinheim Germany.: Wiley-VCH, 2008. – 483 p.
  23. Mechanical properties of PbTe-based thermoelectric semiconductors / Y. Gelbstein, G. Gotesman, Y. Lishzinker [and others] // Scripta Materialia. – 2008. – V. 58, № 4. – P. 251-254.
  24. Crocker A.J. Microhardness in PbTe and related alloys / A.J. Crocker, M. Wilson // J. Mater. Sci. – 1978. – V. 13, № 4. – P. 833-842.
  25. Oliver M.R. Chemical-mechanical planarization of semiconductor materials / M.R. Oliver. – Springer, 2004. – 524 p.
  26. Карбань В.И. Обработка монокристаллов в микроэлектронике / В.И. Карбань, Ю.И. Борзаков. – М.: Радио и связь, 1988. – 104 с.
  27. Hitova L. Chemical-mechanical polishing of n-PbTe and n-Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te crystals / L. Hitova, E.P. Trifonova // Crystal Res. & Technol. – 1984. – V. 19, № 11. – P. 105-108.
  28. Sternberg Y. Solvent inclusions in LPE grown PbSnTe layers / Y. Sternberg, N. Yellin // J. Cryst. Growth. – 1981. – V. 53, № 3. – P. 535-541.
  29. Кинетика химического травления халькогенидов свинца / Орлова Г.М., Блинов Л.Н., Белякова М.В., Кожарина Т.П. // Журн. прикл. химии. – 1975. – Т. 48, № 9. – С. 1945-1949.
  30. P. Walker, W.H. Tarn, Handbook of metal etchants. – CRC Press LLC, 1991. – 1415 p.
  31. Stimulated emission from PbTe–Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te–PbTe double heterostructures / L.N. Kurbatov, A.D. Britov, S.M. Karavaev [and others] // Sov. J. Quantum Electron. – 1977. – V. 7, № 2. – P. 236-237.
  32. H Preier H. Growth of PbS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> single crystals by sublimation / H. Preier, R. Herkert, H. Pfeiffer // J. Cryst. Growth. – 1974. – V. 22, № 2. – P. 153-158.
  33. Mateika D. Ein Isothermes Schmelztropeen-Verfahren zur Herstellung von Grossen, sehr reinen und homogenen Blei-Zinn-Tellurid-Einkristallen aus der Dampfphase / D. Mateika // J. Cryst. Growth. – 1971. – V. 9. – P. 249-254.
  34. Выявление тонкой структуры кристаллов. Справочник / Ю.П. Пшеничнов. – М.: Металлургия, 1974. – 528 с.
  35. Runyan W.R. Semiconductor measurements and instrumentation / W.R. Runyan, T.J. Shaffner. – New York: McGraw-Hill, 1998. – 454 p.



### Summary

**G.P. Malanych**

V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine,  
41 Nauki Ave., Kyiv, Ukraine, e-mail: [galya\\_malanich@mail.ru](mailto:galya_malanich@mail.ru)

### **SEMICONDUCTING PbTe AND Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te SOLID SOLUTIONS SINGLE CRYSTALS: NATURE, TREATMENT AND APPLICATION (REVIEW)**

A review of the literature devoted to treatment and application of semiconducting PbTe and Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te solid solutions single crystals.

**Keywords:** single crystal, lead telluride, Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te solid solutions, selective etching, chemical-mechanical polishing.