

Розвиток хімії напівпровідників в Інституті фізики напівпровідників ім. В.С.Лашкарьова НАН України



Докт. хім. наук, проф. Мізецька Ірина Борисівна (26.06.1911–04.03.1994)

Лабораторія хімії напівпровідників існувала з 1954 р в складі відділу напівпровідників в Інституті фізики АН УРСР. При організації Інституту напівпровідників АН УРСР в 1960 р. ця лабораторія перейшла в новостворений Інститут, а в 1961 р. була реорганізована у відділ аналізу і синтезу нових напівпровідникових матеріалів (відділ № 11). Керівником лабораторії і відділу з 1960 р., до виходу на пенсію, в 1983 році була професор, докт. хім. наук І.Б.Мізецька.

В 1983 р. виконуючим обов'язки завідувача цього відділу було призначено канд. хім. наук Г.С.Олійника, а наступного року відділ було реорганізовано в лабораторію хімії напівпровідників у складі відділу напівпровідникової електроніки. В 1991 р. ця лабораторія змінила назву на «Лабораторію хімії розчинення і травлення напівпровідників»

і ввійшла в склад Відділу фізико-хімічних проблем надійності матеріалів і структур. В 1996 р. вказана лабораторія була ліквідована, а в 2005 р. відділ фізико-хімічних технологій створення і обробки напівпровідникових матеріалів і структур, куди ввійшли співробітники ліквідованої лабораторії, було реорганізовано у відділ фізичної хімії напівпровідникових матеріалів і завідувачем відділу призначено професора, докт. хім. наук В.М.Томашика.

На початковому етапі основним науковим напрямом відділу був розвиток технології вирощування напівпровідникових монокристалів з газової фази, кристалізацією з власних розплавів та розчинів в розплавах. Ще в 30-ті роки ХХ ст. І.Б.Мізецька, працюючи у відділі фізики напівпровідників Інституту фізики АН УРСР, почала дослідження з пошуку та синтезу сполук з напівпровідниковими властивостями, зокрема, оксидів різних металів, які в той час використовувались для створення вентильних структур

(В.І.Ляшенко, 1935-36 рр.). В цей час були проведені пошукові роботи із синтезу окремих халькогенідів металів підгрупи цинку у вигляді полікристалів. Ці дослідження лягли в основу наступних розробок при отриманні монокристалічних зразків напівпровідникових сполук типу $A^{II}B^{VI}$.

В післявоєнні роки дослідження в цьому напрямі продовжувались. Особливого значення для наступного розвитку і формування хімії напівпровідників як наукового напрямку мали розпочаті в 1954 р. І.Б. Мізецькою багаторічні систематичні дослідження з хімії напівпровідникових сполук типу $A^{II}B^{VI}$. В 1954-60 рр. були проведені комплексні дослідження з технології виготовлення монокристалічних зразків CdS і CdSe, їх легування та хімічного аналізу. Були розроблені оригінальні хіміко-технологічні методи синтезу та вирощування монокристалів вказаних напівпровідників з газової фази, що забезпечували отримання зразків з контрольованими фотоелектричними і оптичними властивостями (М.І. Витрихівський, І.Б. Мізецька, А.П. Трофименко, В.Д. Фурсенко, 1955-60 рр.). Було запропоновано легувати монокристали CdS і CdSe в процесі їх росту цілим рядом домішок (Ag, Au, Ge, Cl_2 та ін.) і досліджено їх вплив на фотоелектричні та інші властивості кристалів (Б.М. Булах, І.Б. Мізецька, 1959-60 рр.).

У відділі були розроблені нові методи хімічного аналізу легованих монокристалів CdS і CdSe на вміст в них мікрокількостей домішок з використанням колориметричного, нефелометричного і полярографічного методів (І.Б. Мізецька). Результати всіх цих досліджень стали основою розвитку діяльності відділу синтезу і аналізу нових напівпровідників.

Комплексний підхід до вирішення наукових і прикладних задач напівпровідникового матеріалознавства, розвинутий І.Б. Мізецькою, багато в чому сприяв успіхам відділу вже в перші роки його існування, коли були запропоновані безсірководневі та безселеноводневі методики отримання монокристалів сульфідів та селенідів кадмію і сконструйовані перші в СРСР лабораторні установки, що дали можливість здійснити серійний випуск фотоопорів на основі CdS і CdSe.

В наступні роки основним об'єктом досліджень відділу стають тверді розчини на основі халькогенідів цинку і кадмію, які дозволяли плавно змінювати фізичні властивості напівпровідникових матеріалів в широкому діапазоні. Проведені в цьому напрямку систематичні дослідження в області фізико-хімічного аналізу складних напівпровідникових систем дозволили встановити основні закономірності фізико-хімічної взаємодії напівпровідникових фаз на основі сполук типу $A^{II}B^{VI}$ в залежності від характеру їх хімічного зв'язку



Канд. хім. наук Олійник Григорій Сергійович (20.04.1939–24.05.2007)

і типу кристалічної структури, визначити концентраційні і температурні границі областей твердих розчинів, що, в свою чергу, дало можливість розробити ефективні методики вирощування монокристалів. Були отримані монокристали всіх твердих розчинів халькогенідівцинкуікадміюякнелеговані, так і леговані, з різним співвідношенням компонентів (Л.Д. Бутьонна, Г.С. Олійник, В.М. Томашик). Аналітична група відділу розробила і впровадила в промисловість цілий ряд високочутливих хіміко-аналітичних методик визначення основного складу монокристалів та плівок і вмісту в них мікро- та ультрамікрокількостей домішок (Л.М. Матат, Н.Д. Олійник).

З метою розширення властивостей напів-провідникових матеріалів у відділі було досліджено також фізико-хімічну взаємодію напівпровідникових сполук типу $A^{II}B^{VI}$ з іншими напівпровідниковими речовинами (сполуки $A^{VI}B^{VI}$, $A^{VI}B_2^{VI}$ та $A_2^{VI}B^{VI}$) для розробки технологічних методик вирощування нових твердих розчинів, що можуть знайти практичне використання при виготовленні приладів електронної техніки (Г.С. Олійник, Л.Д. Бутьонна, І.В. Дубровін, В.М. Томашик, З.Ф. Томашик, Л.І. Тріщук). Для з'ясування характеру взаємодії монокристалічних зразків твердого розчину $Cd_xHg_{1-x}Te$ з металічними контактами при виготовленні та експлуатації приладів було досліджено фізико-хімічну взаємодію телуриду ртуті з різними металами (В.М. Томашик, Венгель П.Ф.).

За результатами цих наукових досліджень були захищені дві докторські (І.Б. Мізецька, 1971 р. та В.М. Томашик, 1992 р.) та 8 кандидатських дисертацій (М.І. Витрихівський, 1968 р.; Г.С. Олійник, 1974 р.; В.М. Томашик, 1979 р.; Л.Д. Бутьонна, 1980 р.; З.Ф. Томашик та П.Ф. Венгель, 1987 р.; І.В. Дубровін, 1995 р. і Л.І. Тріщук, 2006 р.).

В середині 80-х років ХХ століття у відділі розпочалися наукові дослідження хімічної взаємодії напівпровідникових сполук типу $A^{II}B^{VI}$ та $A^{III}B^V$ з рідким активним середовищем з метою оптимізації нових хімічних травників і розробки методик хімічної різки, хіміко-динамічного і хіміко-



Під час проведення наукової конференції в Карпатах: зліва направо докт. хім. наук, проф. Мізецька І.Б., академік НАН України Лисиця М.П., академік НАН України Свечніков С.В., докт. фіз.-мат. наук, проф. Міселюк О.Г.

механічного полірування та селективного травлення поверхні монокристалів і плівок вказаних матеріалів при виготовленні на їх основі робочих елементів різноманітних приладів (В.М. Томашик, З.Ф. Томашик, О.В. Фомін та ін.). В результаті проведених експериментальних досліджень було запропоновано новий клас хімічних розчинів для полірування поверхні напівпровідникових матеріалів – галогенвиділяючі розчини, в яких активний компонент – галоген – виділяється в результаті хімічної взаємодії вихідних компонентів травильної композиції. Було встановлено вплив легування та кристалографічної орієнтації поверхні на основні закономірності хімічного травлення, відмінності в хімічному травленні в результаті формування твердих розчинів і показано, що при хімічному поліруванні монокристалічних зразків $CdTe$ та $Zn_xCd_{1-x}Te$ бромвиділяючими розчинами на основі H_2O_2 на їх поверхні формуються неперіодичні наноголчасті формування.

Проведені експериментальні дослідження дали можливість розробити майже сотню нових травильних композицій та запропонувати методики для хімічної обробки поверхні монокристалів і плівок напівпровідникових матеріалів типу $A^{III}B^V$ та $A^{II}B^VI$. За цими результатами було захищено 13 дисертацій на здобуття наукового ступеня кандидатів хімічних (О.О. Сава, 1989 р., О.О. Панчук, 1990 р., Н.В. Кусяк та О.Р. Гуменюк, 2003 р., І.Б. Стратійчук, 2005 р., О.С. Чернюк, 2006 р., Р.О. Денисюк 2010, р., І.І. Гнатів та Е.М. Лукіяничук, 2007 р., В.Г. Іваніцька, 2008 р., Г.М. Окрепка, 2009 р.) і технічних (С.Г. Даниленко, 2000 р. та Є.О. Білевич, 2002 р.) наук.

За роботи з хімії і технології напівпровідникових сполук типу $A^{II}B^VI$



Співробітники відділу біля установки для вирощування кристалів "Пальма-2М": зліва направо канд. хім. наук Окрепка Г.М., канд. хім. наук Тріщук Л.І., докт. хім. наук, проф. Томашик В.М., канд. хім. наук Стратійчук І.Б., канд. хім. наук Томашик З.Ф., канд. хім. наук Гнатів І.І.

співробітники відділу тричі були удостоєні Державних премій УРСР та України в галузі науки і техніки (М.І. Витрихівський, 1974 р.; І.Б. Мізецька, 1981 р.; В.М. Томашик, 2007 р.). За роки існування відділу співробітниками опубліковано 5 монографій (І.Б.Мизецкая, Л.Д.Буденная, Н.Д.Олейник.

Физико-химические основы синтеза полупроводниковых монокристаллов. – Киев: Наукова думка, 1976; В.Н. Томашик, В.И. Грыцив. *Диаграммы состояния систем*

на основе полупроводниковых соединений A^IVB^VI . – Киев: Наукова думка, 1982; И.Б. Мизецкая, Г.С. Олейник, Л.Д. Буденная, В.Н.Томашик, Н.Д.Олейник. *Физико-химические основы синтеза монокристаллов полупроводниковых твердых растворов соединений A^IVB^VI .* - Киев: Наукова думка, 1986; Л.Е.Шелимова, В.Н.Томашик, В.И.Грыцив. *Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении (системы на основе халькогенидов Si, Ge, Sn, Pb).*- Москва: Наука, 1991, V.Tomashik, P.Feychuk, L.Sherbak. Ternary alloys based on II-VI semiconductor compounds - Chernivtsi; 2010).

Відділ фізичної хімії напівпровідникових матеріалів тісно співробітничав з іншими Інститутами НАН України та вищими навчальними закладами України, а також міжнародними науковими установами. Завідувач відділу В.М. Томашик є членом MSIT (Material Science International Team), приймав участь в підготовці 17-томного видання довідника Landoldt-Bernshtein'a, присвяченого потрійним системам на основі металів. Він також є членом Колегії експертів-матеріалознавців при Науковій раді «Фізико-хімічні основи напівпровідникового матеріалознавства» РАН, вченим секретарем секції з проблем функціональних матеріалів електронної техніки Наукової ради з нових матеріалів при МААН, членом редколегій журналів «Фізика і хімія твердого тіла», «Технология и конструирование в электронной аппаратуре», «Науковий вісник Чернівецького університету. Сер. Хімія», членом спеціалізованих вчених рад із захисту докторських та кандидатських дисертацій, неодноразово входив в склад організаційних комітетів Міжнародних науково-практичних конференцій.