

УДК 539.217; 544.723

В.В. Кідалов<sup>1</sup>, д-р фіз.-мат. наук, О.В. Мараховський<sup>2</sup>, Я.О. Сичікова<sup>2</sup>, Г.О. Сукач<sup>3</sup>, д-р фіз.-мат. наук

## Особливості пороутворення напівпровідників на прикладі селеніду цинку та фосфіду індію

Представлена методика получения пористых слоев ZnSe и InP путём электрохимического травления в кислых растворах. Морфология поверхности исследовалась на сканирующем электронном микроскопе. Методом энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDAX) определен химический состав поверхности полученных пористых слоев.

The paper represent a methodology and mechanism of obtaining porous layers in ZnSe and InP substrates by photoelectrochemical etching in acid solutions. Morphology of the surface was investigated by using scanning electron microscopy. By using energy dispersion X-ray analysis method (EDAX) was determined chemical composition of the obtained film's surface.

**Ключевые слова:** пористый InP, пористый ZnSe, сканирующая электронная микроскопия, метод энерго-дисперсионного анализа рентгеновских лучей (EDAX).

### Вступ

Селенід цинку (ZnSe) – широко вживаний матеріал сучасної оптоелектроніки. Він використовується для створення різних оптичних елементів: лінз, дзеркал, призм, світловідокремлювачів. В наслідок більш великої ширини забороненої зони, ніж у германію, селенід цинку може використовуватися до більш високих температур (до 200 °C проти 50 °C) [1–3]. Селенід цинку негігроскопічний, тому придатний до роботи в багатьох середовищах, окрім розчинів кислот. Завдяки цьому ZnSe стає об'єктом дослідження багатьох вчених.

Окрім селеніду цинку, вченими досліджується фосфід індію (InP), оскільки енергетичні параметри його монокристалів дуже близькі до параметрів монокристалічного кремнію і на основі його легко виготовляти прилади інтегральної оптоелектроніки сумісні з кремнієм, зокрема, резистивні оптопарі.

Проте вимоги сучасного виробництва спонукають дослідників шукати шляхи збільшення ефективної площі напівпровідників при зменшенні розмірів структур. Виходом з цієї суперечності постає створення на монокристалах поруватого шару, завдяки чому площа

поверхні збільшується у сотні разів. Найбільш дослідженим з цієї позиції є кремній. Поруватий Si отримують вже не одно десятиліття [4, 5]. В останні роки досягнуто значного прогресу у виготовленні поруватих зразків на основі напівпровідників групи A<sup>3</sup>B<sup>5</sup> (GaP, GaAs) [6–11]. Більш складна ситуація спостерігається при електрохімічному анодуванні кристалів групи A<sup>2</sup>B<sup>6</sup>. У цьому випадку під час травлення можуть протікати альтернативні хімічні процеси: травлення з частковим або повним розчиненням продуктів, утворення суцільних нерозчинених плівок, окислення хімічно не зв'язаними сольватованими аніонами та ін. Серед перспектив застосування поруватих селеніду цинку та фосфіду індію особливе місце займає використання їх як матеріал для створення сонячних елементів та світлодіодів.

Тому постає актуальним пошук умов, за яких можливе формування поруватого шару на поверхні селеніду цинку. Це, в свою чергу, дозволить значно розширити область застосування цього бінарного напівпровідника та приверне увагу багатьох наукових груп завдяки новизні та перспективності цього напрямку. Цікавим також є порівняння умов анодування напівпровідників другої та третьої груп, за яких можливе формування поруватого шару. Це питання розглянуто в даній роботі на прикладі фосфіду індію та селеніду цинку.

В роботі представлено методику отримання поруватих шарів ZnSe та InP шляхом фотоелектрохімічного травлення в кислих розчинах.

### 1. Методика експерименту

Для експерименту використовували зразки n-ZnSe з кристалографічною орієнтацією (111), леговані азотом до концентрації носіїв заряду  $1,8 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$  та n-InP з кристалографічною орієнтацією (111) та (100), леговані сіркою до концентрації носіїв заряду  $2,3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Перед травленням зразки піддавалися попередній обробці з метою отримання очищеної від забруднень поверхні. Зразки промивали в толуолі, метанолі та ізопропанолі.

Для отримання поруватих шарів обрано метод електрохімічного травлення в електролітах на основі HCl, HBr та HF з різною концент-

рацією. Також було обрано режим фіксованої густини струму, яка складала 80...150 мА/см<sup>2</sup>. Час травлення складав від 5 до 15 хв. Катодом слугувала пластина платини. Робоча поверхня зразків дорівнювала 0,12 см<sup>2</sup>.

Морфологія поверхні досліджувалася на растровому електронному мікроскопі JSM-6490. Також проведено аналіз хімічного складу поруватої поверхні зразків методом енергодисперсійного аналізу рентгенівських променів (EDAX).

## 2. Результати експериментальних досліджень

### 2.1. Фосфід індію

В попередній роботі [12] автори показали, що для формування поруватих шарів InP р-типу необхідно освітлювати зразки під час травлення. У випадку використання n-InP освітлення лампою може приводити до полірування поверхні. Тому, раціональнішим вважається просте електрохімічне травлення у темряві. На рис. 1. зображена порувата поверхня n-InP, отримана в розчині на основі HCl, що представляє собою плівку щільно упакованих пор розміром 30...40 нм, поруватість складає близько 60 %.

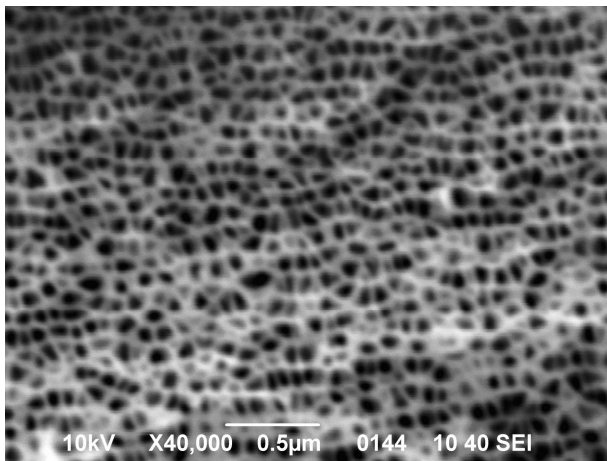


Рис. 1. СЕМ-зображення пор-InP n-типу, розчин електроліту 5 % HCl,  $j = 80 \text{ мА/см}^2$ ,  $t = 15 \text{ хв}$

Порувата структура є доволі якісною, в тому сенсі, що пори мають невеликий розмір (що є бажаним), високу ступінь поруватості та рівномірність розподілу по поверхні.

На рис. 2 наведено поруватий шар фосфіду індію, сформований електрохімічним травленням в розчині плавикової кислоти.

Така поверхня є «перетравленою», руйнування якої можна пояснити з точки зору впливу типу аніону. Відомо, що травники на основі HF є найбільш хімічно активні по пороутворенню в монокристалах інтерметалевих сполук  $A^3B^5$  (елект-

ронегативність іонів F<sup>-</sup> в ряду F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> є найвищою). Більш детально вплив аніону на формування поруватої структури викладено в роботі [13].

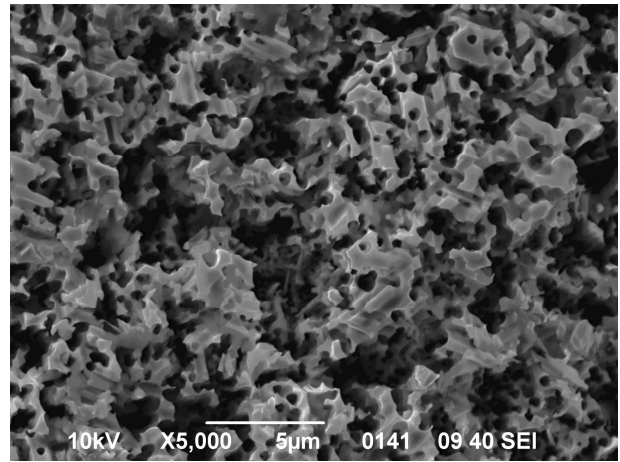


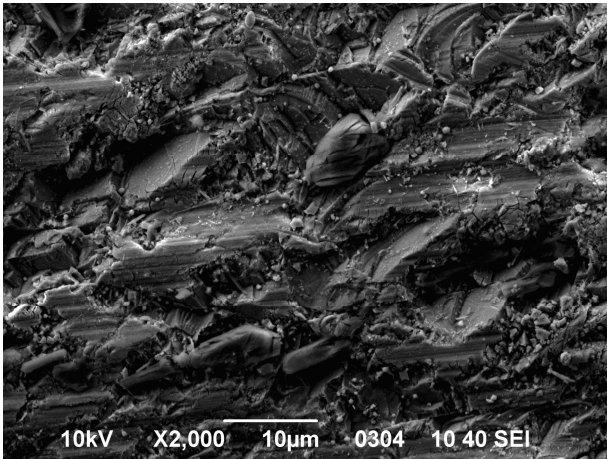
Рис. 2. СЕМ-зображення пор-InP n-типу, розчин електроліту 25 % HF,  $j = 80 \text{ мА/см}^2$ ,  $t = 15 \text{ хв}$

В результаті проведення ряду експериментів встановлено деякі закономірності формування поруватого шару фосфіду індію:

- існує мінімальна концентрація електроліту за якої можливе формування поруватого шару;
- тип аніону, що присутній в розчині для травлення, обумовлює структуру поруватого шару (розмір пор, густина, рівномірність і т. д.);
- величина щільності струму має безпосередній вплив на розмір пор та їх напрямки (можливе формування двох типів пор – направлених за струмом та кристаллографічно орієнтованих);
- поруватість зразків корелює з часом травлення, крім того, впливає «термін» анодування також на діаметр пор;
- значний вплив на формування поруватої поверхні фосфіду індію мають дефекти, зокрема на початковому етапі пороутворення механізм цього процесу можна описати з точки зору селективного розтравлювання дефектів кристалічної ґратки;
- хімічний склад продуктів пороутворення показує зрушення стехіометрії у бік надлишку атомів індію, що свідчить про вирішальну роль атомів фосфору в процесі формування пор (підґратка фосфору витравлюється швидше).

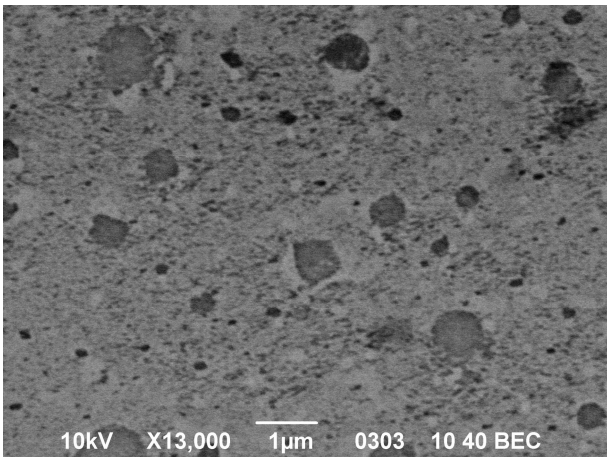
### 2.2. Селенід цинку

При електрохімічному анодуванні селеніду цинку важко отримати порувату структуру, хоча поверхня протравленого кристалу характеризується при цьому розвиненою морфологією (рис. 3). Цей різновид трансформації поверхні можна класифікувати як «текстурування».



**Рис. 3.** Текстурована поверхня ZnSe, отримана методом електрохімічного травлення, розчин електроліту 25 % HF,  $j = 80 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t = 15 \text{ хв}$

Освітлення зразків під час травлення змінює цю ситуацію – формується поруватий шар з розміром пор 40...60 нм (рис. 4). Цей процес аналогічний процесу фотоелектрохімічного травлення InP р-типу – див. роботу [12].



**Рис. 4.** СЕМ-зображення поверхні поруватого ZnSe, отриманого у водному розчині HBr (концентрація кислоти 40 %), час травлення 15 хв,  $j = 80 \text{ mA/cm}^2$

Так як енергія кванту світла (ультра-фіолетове випромінювання) більша за ширину забороненої зони напівпровідника ZnSe ( $E_g \sim 2,6 \text{ eV}$ ), то у приповерхневій зоні відбувається генерація неосновних носіїв, це призводить до зміни потенціалу напівпровідника. При поглинанні світла напівпровідником ZnSe у приповерхній зоні утворюються електрони та дірки. Завдяки скривленню зонної діаграми на межі поділу напівпровідник-електроліт дірки просуваються вглиб напівпровідника, а електрони накопичуються на поверхні. Ці електрони взаємодіють з монокристалом селеніду цинку. На поверхні утворюються вільні атоми цинку. Вільні атоми цинку та селену уходять в розчин, при цьому відбувається процес утворення пор.

В результаті експерименту встановлено, що для формування поруватого шару на поверхні селеніду цинку необхідно застосовувати максимально можливу щільність струму ( $\sim 150 \text{ mA/cm}^2$ ) та час не менш ніж 5...7 хв. До того ж, електроліт не повинен бути сильно розбавленим – концентрація кислоти не менш 20 % (за винятком травників на основі соляної кислоти, для якої достатньою концентрацією можна вважати 5...7 %).

На рис. 4. зображена морфологія поруватого шару селеніду цинку, отриманого в розчині бромоводневої кислоти (концентрація 40 %). Травники на основі HBr мають меншу швидкість травлення, ніж травники на основі соляної та плавикової кислот, однак дозволяють отримувати більш регулярну порувату структуру.

Розмір пор складає від 20 до 60 нм, поруватість – близько 45 %. Також на зображенні можна виділити неглибокі масивні розтрави (до 1 мкм). Можливо, їх природа теж пов'язана з дефектами кристалічної ґратки, проте дані структури мають менший діаметр та глибину проростання, ніж у попередньому випадку.

Соляна кислота теж не має такої селективності, як плавикова, але вимагає більш жорстких умов травлення – час не менш 20 хв, щільність струму –  $150 \text{ mA/cm}^2$ .

Методом EDAX встановлено хімічний склад поверхневого шару отриманих зразків. За результатами цих даних можна зробити висновок, що на поверхні поруватого ZnSe не утворилося оксидної плівки, також не спостерігається наявності елементів, що входять до складу травника. Крім того, стехіометрія зразків несуттєво зрушилася в сторону надлишку атомів цинку (51 %). Таким чином, важко говорити про вирішальну роль будь-якого елемента в процесі розчинення кристалу селеніду цинку.

На рис. 5. зображено розкіл поруватого селеніду цинку, отриманого методом фотоелектрохімічного травлення в 40 % розчині бромоводневої кислоти. На рисунку добре видно, що пори проростають взаємо паралельними каналами, які строго перпендикулярні поверхні кристала. Глибина поруватого шару варіюється від 15 до 30 мкм. Всередині кристалу майже не спостерігається розтравлених ділянок. Морфологія демонструє високу якість отриманих поруватих структур.

Напрямок росту пор – перпендикулярно поверхні кристалу, свідчить про те, що пори ростуть вздовж ліній струму (так як зразки розташовували перпендикулярно напрямку струму). Цей факт є достатньо цікавим, якщо враховувати, що для бінарних напівпровідників групи  $A^3B^5$

характерним є зростання пір вздовж кристалографічних напрямків. У зв'язку з цим можна припустити, що анізотропія електрохімічного травлення напівпровідникових матеріалів зменшується з підвищенням іонної складової в хімічних зв'язках.

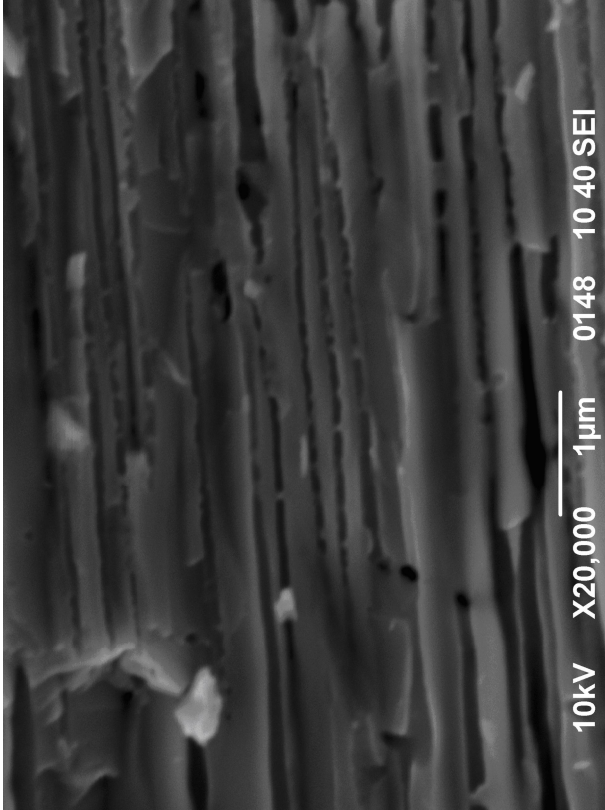


Рис. 5. Розкіль поруватого шару ZnSe отриманого у водному розчині HBr (концентрація кислоти 40 %), час травлення 15 хв

## Висновки

В результаті проведених експериментальних досліджень встановлено, що для формування регулярного поруватого шару селеніду цинку необхідно під час травлення освітлювати зразки ультрафіолетовим лазером, тоді як для формування пор на поверхні InP n-типу відбувається при звичайному анодуванні в різних кислих розчинах.

Крім того, під час травлення в розчині плавикової кислоти утворюються масивні розтрави (як для ZnSe, так і для InP, які пов'язані з дефектною структурою кристалів). Найбільш «вдалим» травником для фотоелектрохімічного травлення ZnSe є бромоводнева кислота, завдяки використанню цього травника можливе отримання пор з мінімальним розміром (від 20 до 60 нм). Під час травлення фосфіду індія спостерігається анізотропія напрямку росту пір (кристаллографічно орієнтовані пори). У випадку травлення кристалу ZnSe, пори проростають

довгими каналами, що мають напрям вздовж ліній струму.

Хімічний аналіз отриманих структур свідчить про відсутність оксидної плівки на поверхні поруватих кристалів, що є важливим технологічним результатом.

Результати роботи мають практичну цінність, тому що дозволяють розглядати рог – InP та рог – ZnSe як сировини для виготовлення діодів різних приладів електроніки.

## Література

1. Козицький С.В., Полищук Д.Д., Писарський В.П., Компаниченко Н.М., Чаус І.С., Андрейченко В.Г. Получение методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза селенида цинка и его свойства // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1991. – Т. 27, № 12. – С. 2516–2519.
2. Зубрицький С.В., Козицький С.В. Фотолюмінесценція полікристалів ZnSe, отриманих методом самопоширюваного високотемпературного синтезу // Укр. фіз. Журнал. – Т.37, № 11. – С. 52–58.
3. Ваксман Ю.Ф., Козицький С.В. Люмінесценція селенида цинка, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Журнал прикладной спектроскопии. – Т.64, № 3. – С. 454–459.
4. Canham L.T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers // Appl. Phys. Lett. – 1990. – Vol.57, № 10. – P. 1046–1048.
5. Демидович В.М., Демидович Г.Б., Козлов С.Н. Абсорбционно-чувствительный диод на пористом кремнии // Письма в ЖТФ. – 1992. – Т.18, № 14. – С. 57–59.
6. Liu A.M. Microstructure and photoluminescence spectra of porous InP // Nanotechnology. – 2001. – Vol.12. – N3– L1–L3.
7. Langa S., Carstensen J., Christophersen M., Foll H., Tiginyanu I.M. Observation of crossing pores in anodically etched n-GaAs // Appl. Phys. Lett. – 2001. – Vol.78, № 8. – P. 1074–1076.
8. Langa S., Carstensen J., Christophersen M., Steen K., Frey S., Tiginyanu I.M., Foll H. Uniform and Nonuniform Nucleation of Pores during the Anodization of Si, Ge, and III-V Semiconductors // J. Electrochem. Soc. – 2005. – Vol.152, № 8. – P. C525–C531.
9. Schmuki P., Lockwood D.J., Labbe H.J., Fraser J.W. Visible photoluminescence from porous GaAs // Appl. Phys. Lett. – 1996. – Vol.69, № 11. – P.1620–1622.
10. Zeng A.S., Zheng M.J., Ma L., Shen W.Z. Etching temperature dependence of optical proper-

- ties of the electrochemically etched n-GaAs // Appl. Phys. A. – 2006. – Vol.84. – P. 317–321.
11. Simkiene I., Sabataityte J., Kinduryas A., Treideris M. Formation of Porous n-A<sup>3</sup>B<sup>5</sup> Compounds // Acta Physica Polonica A. – 2008. – Vol.113, № 3. – P. 1085–1090.
12. Сичикова Я.О., Кідалов В.В., Сукач Г.О., Кирилаш О.І. Методика отримання та дослідження морфології поруватих шарів р-InP та р-GaAs // Електроніка і зв'язь. Тематический випуск «Електроніка і нанотехнології». – 2010. – № 4 (57). – С. 34–36.
13. Сычикова Я.А., Кидалов В.В., Сукач Г.А. Влияние типа аниона электролита на морфологию пористого InP, полученного методом электролитического травления // Ж. нано- і електрон. фіз. – 2009. – Т.1, № 4. – С. 69–77.

<sup>1</sup> НИИ «Нанотехнологии» при Бердянском государственном педагогическом университете

<sup>2</sup> Бердянский государственный педагогический университет

<sup>3</sup> Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарьова НАН Украины, г. Киев

Поступила в редакцию 18 мая 2010 г.