

## ДОСЛІДЖЕННЯ ДЕФЕКТНОЇ СТРУКТУРИ ФОСФІДУ ІНДІЮ ЗА ЯМКАМИ ТРАВЛЕННЯ

Я.О. Сичікова

*Бердянський державний педагогічний університет  
Україна*

Надійшла до редакції 13.02.2012

В роботі встановлено вплив дефектів на пороутворення фосфіду індію, основні спостереження зроблено на основі аналізу ямок травлення, які утворюються під час електрохімічної обробки кристалу. Основний метод спостереження – растрова електронна мікроскопія, дозволив простежити дефектну структуру кристалу за формою та розміром ямок травлення.

**Ключові слова:** ямки травлення, електрохімічна обробка, растрова мікроскопія, фосфід індію.

В работе установлено влияние дефектов на порообразование фосфида индия, основные наблюдения сделаны на основе анализа ямок травления, которые образуются во время электрохимической обработки кристалла. Основной метод наблюдения – растровая электронная микроскопия, разрешил проследить дефектную структуру кристалла по форме и размером ямок травления.

**Ключевые слова:** ямки травления, электрохимическая обработка, растровая микроскопия, фосфид индия.

Influence of defects is in process set on порообразование of phosphide of indium, basic supervisions are done on the basis of analysis of fossils etch that appear during electrochemical treatment of crystal. Basic method of supervision – raster electronic microscopy, let to trace the imperfect structure of crystal in due form and measuring fossils of etch.

**Keywords:** fossils of etch, electrochemical treatment, raster microscopy, phosphide of indium.

### ВСТУП

Низькорозмірні напівпровідники є предметом активних досліджень завдяки модифікованим оптичним й електричним властивостям, обумовленими квантово-розмірними ефектами, що мають місце в нанорозмірних структурах. Одержання одномірних наноструктур відкриває можливості створення нового класу електронних, оптичних і механічних наноприладів. Область застосування поруватих матеріалів росте з кожним днем: мікроелектроніка, оптоелектроніка, сонячні елементи, оптика, сенсори, медична діагностика й лікування.

Для отримання поруватих InP структур використовують HCl, HBr, HF і KOH електроліти [1 – 3]. Встановлено, що структури, сформовані в розчинах HF, демонструють видиму фотолюмінісценцію в спектральному діапазоні від жовтого до червоних кольорів, тоді як у зразках, оброблених в HCl й HBr електролітах, істотної ФЛ у видимому діапазоні не спостерігалось. Поряд з типом електроліту на морфологію пор впливає освітленість [4, 5]. При високому рівні освітленості замість формування

пор має місце електролітичне полірування. Найбільш якісні структури отримані в темряві.

Незважаючи на те, що результати дослідження морфології поверхні й оптичних властивостей рого-InP, отриманих електрохімічним травленням у різних електролітах, приводяться рядом наукових груп, існує обмежена кількість робіт присвячених аналізу залежності структури поруватого InP від режимів травлення. Тим більше зовсім недостатньо розглянуто вплив дефектів на процеси пороутворення фосфіду індію. Дана робота присвячена дослідженню дефектної структури фосфіду індію по ямкам травлення, що виникають під час електрохімічного травлення кристалу і можуть слугувати джерелом корисної інформації про стан напівпровідника.

### ЗРАЗКИ ТА ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для експерименту нами були використані монокристалічні зразки блочного *n*-InP, вирощеного за методом Чохральського з кристалографічною орієнтацією (111) та концентрацією носіїв заряду  $2,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , що мали дзеркально гладку поверхню темно-сірого кольору.

Вибір зразків для експериментів обумовлений тим фактом, що в площині (111) спостерігається висока густина дислокацій розмірами сотні нанометрів в твердих розчинах  $A^3B^5$ , зокрема у InP. При цьому максимальні механічні навантаження склали (1,5) ГПа, що співпадає з оцінками, зробленими у наших роботах для поруватих структур.

Зразки очищалися в етиловому спирті. Порувата поверхня формувалася шляхом анодного електролітичного травлення. Цей метод є найбільш простим, ефективним та дешевим для одержання поруватої поверхні напівпровідників групи  $A^3B^5$  (та інших напівпровідників). Плазмове травлення теж ефективне для утворення пор на монокристалічній поверхні, але така методика є більш складною та дорогою. У якості основи електроліту нами була обрана плавикова кислота (HF), травники на основі якої є найбільш хімічно активні по пороутворенню в монокристалах інтерметалевих сполук  $A^3B^5$ . Використовувався розчин плавикової кислоти (48%), етилового спирту ( $C_2H_5OH$ ) та води у відношенні 1:2:1. Також було обрано режим фіксованої густини струму, яка регулювалася у діапазоні 30 – 110 мА/см<sup>2</sup>. Напруга змінювалася у діапазоні 2 – 10 В, що достатньо для виникнення і розповсюдження пор в кристалах з порушенням кристалографічної структури, зокрема за рахунок дислокацій. Час травлення складав (5 – 15) хвилин. Катодом служила пластина платини. Робоча поверхня зразків складала 0,12 см<sup>2</sup>. Діаметр зворотної поверхні зразка, що контактувала з позитивним полюсом джерела електричної енергії, був значно більшим, ніж діаметр вікна травлення. Експерименти проводилися при кімнатній температурі. Після травлення зразки попередньо промивалися в етиловому спирті, а потім просушувалися на повітрі. Для стабілізації властивостей зразки витримувалися при нормальних атмосферних умовах на протязі декількох днів.

Морфологія поверхні досліджувалася на растровому електронному мікроскопі JSM-6490.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Рис. 1 демонструє фрагмент поверхні поруватого зразка *n*-InP, з якого чітко видно місцеположення утворення ядер пор. Краї пор трохи

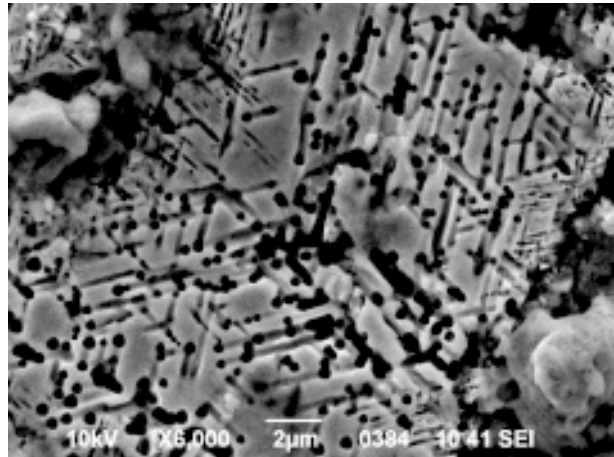


Рис. 1. Поверхня поруватого фосфіду індію, отриманого методом електрохімічного травлення в розчині плавикової кислоти.

розтягнуті в площині (111). Аніони (іони F<sup>-</sup>) відіграють вирішальну роль в формуванні пор (їх форми, діаметру, глибини, положення тощо). Розподіл щільності пор і місцеположення ядер утворення пор дуже нерівномірний; спостерігається суттєва негомогенність. Діаметр пор складає від 100 нм до 0,6 мкм. Можна помітити, що як в площині поверхні (111), так і вглиб зразка (вздовж кристалографічної осі (111)) пори практично не мають виділеного напрямку росту (кола на поверхні та сферичні сегменти, що створюють тупики в порах в напрямку росту), що в більшій мірі проявляється при травленні поверхні, на яку виходять елементи третьої групи – (111)В поверхні.

При вивченні мікроструктур поруватих шарів дуже часто виявляється загальна для всіх напівпровідникових сполук  $A^3B^5$  особливість пороутворення, що виразно виявляється у визначеному для кожного з матеріалів діапазоні складів електролітів і електричних напруг зсуву та струмів, часів травлення і стану поверхні [6]. Цією особливістю є негомогенне в площині з кристалографічною орієнтацією (111) розповсюдження пор. Пори, що розвиваються у кристалографічних напрямках (111), мають практично симетричний (близький до колового) поперечний перетин.

Поруваті шари з вираженою вглиб зразка анізотропною структурою формуються порами, що розповсюджуються від поверхні і гілкуються в об'ємі переважно вздовж кристалографічної осі (111) по напрямках А або В.

Глибина пор залежить від дефектності матеріалу в місцях формування пор. Затравками

пор слугують дислокації, що є джерелами пружних механічних напружень, породжуючи навколо себе пружні деформації. Пружні взаємодії вихідних дислокацій з точковими дефектами кристалічної структури приводять до підвищення концентрації остаточних дефектів поблизу осі дислокації і створення хмарки Котрелла. Відомо, що дислокації суттєво впливають на механічні властивості кристалів завдяки порушенню регулярності кристалічної ґратки в ядрі дислокації. Така ситуація призводить до зменшення внутрішньої енергії кристалу, а отож, і до ослаблення хімічної стійкості речовини в ядрі дислокації та поблизу нього, при цьому, деякі реагенти створюють ямки травлення.

При використуванні електролітів, що містять аніони одного сорту, виділеними напрямками розповсюдження (мультиплікації) пор завжди виявляються поверхні (111)В, формування пор в площині якої є енергетично більш вигідним.

На рис. 2 представлено зображення розколу поруватого зразка *n*-InP, на якому можна спостерігати вихід дислокації під поверхню кристалу. Такі великі дислокації зустрічаються в кристалах не дуже часто, але вони можуть суттєво впливати на властивості як вихідних кристалів, так і поруватих сполук, отриманих методом електрохімічного травлення. У даному випадку селективне травлення зразка дало змогу спостерігати цей обширний структурний дефект. Слід зауважити, що методи спостереження дислокацій показують не саму дислокацію, а спотворення кристалічних ґраток поблизу неї.

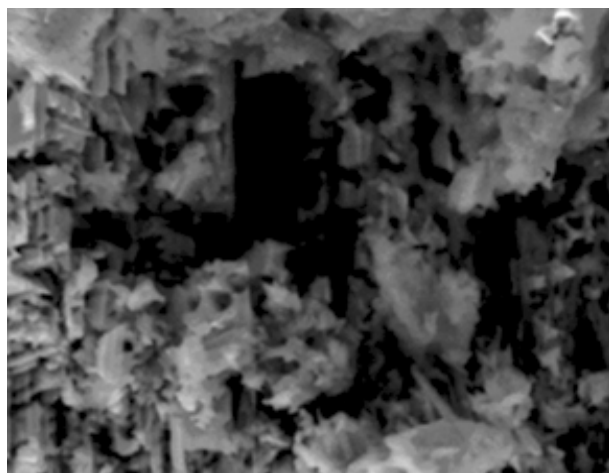


Рис. 2. Спотворення кристалічної ґратки навколо дислокації, виявлене методом селективного електрохімічного травлення.

У ряді випадків має місце електрохімічна дія домішкових атомів кристала на процеси розчинення у області виходу дислокацій на поверхню, оскільки локалізація домішки часто здійснюється у області ліній дислокацій [7]. Симетрія та періодичність ансамблю пор повторює симетрію та періодичність дефектної структури InP, що виникає у приповерхневому шарі напівпровідника.

У InP пори в площині поверхні (111)В виникають у всьому діапазоні електричних потенціалів формування пор, відповідних умовам пороутворення, у всіх фторидних електролітах.

Вельми істотне значення для утворення добре сформованих крупних ямок має склад травника (селективного розчинника). Часто до складу травника вводять речовини, що адсорбуються на поверхні кристала і забезпечують велику контрастність виявлення виходів дислокацій.

При використанні фторидного водного розчину (без додавання етилового спирту) утворюється порувата поверхня з сильно розвинутою морфологією. Рис. 3 демонструє порувату структуру, утворену на поверхні *n*-InP (111) шляхом електрохімічного травлення в електроліті на основі плавикової кислоти ( $\text{HF}:\text{H}_2\text{O} = 1:1$ ).

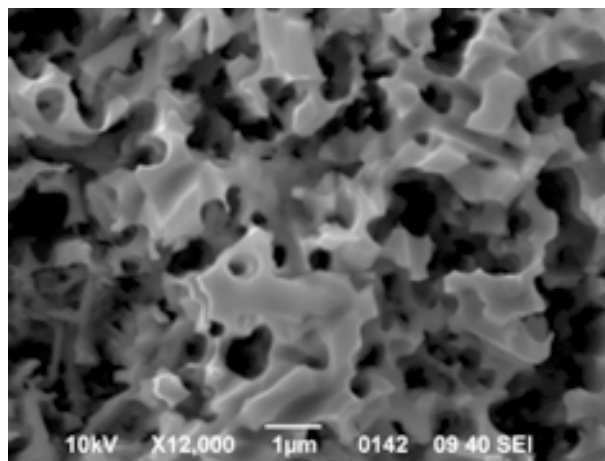


Рис. 3. Порувата структура, утворена на поверхні *n*-InP (111) шляхом електрохімічного травлення ( $\text{HF}:\text{H}_2\text{O} = 1:1$ ).

Такі структури характеризуються високою поруватістю (до 90%), значним розтравлюванням поверхні та глибокими масивними ямками травлення. Цікавим являється той факт, що пори не проростають рівномірними взаємопаралельними каналами, а утворюють

складну дендроїдну структуру в об'ємі кристалу. Під розтравленими ділянками можна спостерігати відносно невеликі пори, які зароджуються вже на деформованій травником поверхні. З цього можна зробити висновок, що процес травлення є функцією часу – пори утворюються нерівномірно, а по мірі дії електроліту на кожну точку поверхні кристалу. Крім того, в об'ємі кристалу при цьому теж спостерігається активний процес – канал пори розгалужується, утворюючи гілки, що можуть рухатися по різним напрямкам. Однак напрямки росту вторинних пор підпорядковуються деяким закономірностям. Переважними шляхами росту є: кристалографічні напрямки  $\langle 111 \rangle_A$  та  $\langle 111 \rangle_B$ , лінії дислокацій та об'ємних дефектів, скупчення легуючої домішки та ін.

При травленні кристалу фосфіду індію вдалося спостерігати ще один феномен – дефекти кристалічної ґратки впливають не лише на поверхневу морфологію (розмір пор, поруватість), а й на глибину поруватого шару. Так, в області, що була щільно населена дефектами (сегрегація домішки, скупчення дислокацій), пори проросли на значно більшу глибину, ніж на ділянках з меншою концентрацією дефектів. При цьому це явище спостерігалось в об'ємі одного зразку, який рівномірно піддавали дії струму (рис. 4).

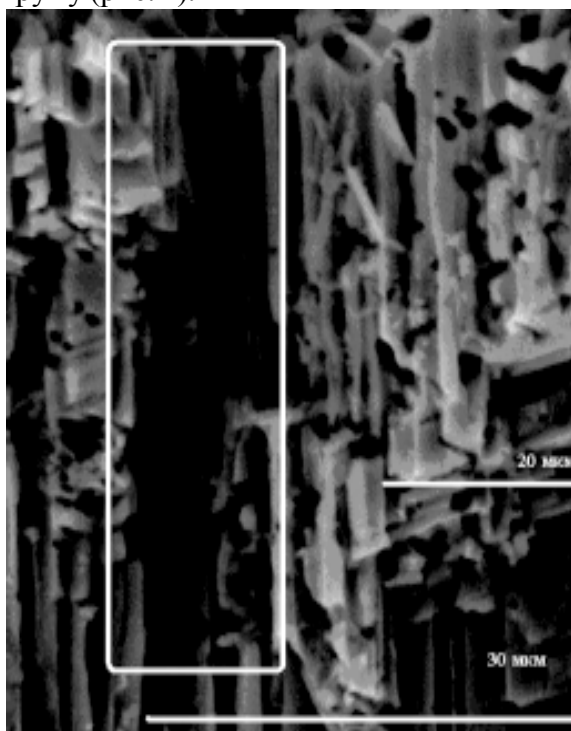


Рис. 4. Формування глибоких ямок травлення в місцях локалізації дефектів.

В місцях локалізації дефектів глибина отворів пор перевищувала 30 мкм (на деяких ділянках до 50 мкм), тоді як середня глибина пор на цих же зразках складала 20 мкм. В принципі, така поведінка кристалу при травлення є логічною, але вона дозволяє більш предметно розглядати вплив дефектів на процеси пороутворення. З одного боку, нерівномірність поруватого шару є небажаною для подальшого застосування нанокристалів. З іншого, такі дослідження дозволяють спостерігати різні види дефектів кристалічної ґратки. До того ж, перетравленні ділянки з високим відсотком поруватості мають дуже велику ефективну площу, так як пори розповсюджуються не тільки по поверхні кристалу, але й в його об'ємі, створюючи складну систему нанокристалів.

## ВИСНОВКИ

Таким чином, дослідження ямок травлення – важливий метод спостереження дефектної структури кристалу. Він дозволяє якісно і кількісно оцінити структуру реальних кристалів, яка не являється ідеальною навіть при використанні новітніх методів росту. В роботі встановлено вплив дефектів на пороутворення фосфіду індію, основні спостереження зроблено на основі аналізу ямок травлення, які утворюються під час електрохімічної обробки кристалу.

Слід зауважити, що електрохімічний процес розглядається не тільки як метод спостереження дефектів, але й як спосіб отримання принципово нового класу матеріалів, що мають унікальні властивості, які дозволяють розглядати вже відомі і добре досліджені напівпровідники в нових галузях техніки, електроніки, оптики.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Сычикова Я.А., Кидалов В.В., Сукач Г.А.. Формирование пористой структуры фосфида индия с заданными свойствами. Монография. – Донецк: Юго-Восток, 2010. – 230 с.
2. Спосіб отримання макропоруватого поверхні фосфіду індію методом електролітичного травлення у розчині плавикової кислоти/Пат. 51830 .Україна, МПК(2006): G01N 27/00./ Сичікова Я.О., Кідалов В.В., Сукач Г.О. – Опубл. 10. 08. 2010. Бюл. № 15/2010.



3. Сычикова Я.А., Кидалов В.В., Сукач Г.А. Влияние типа аниона электролита на морфологию пористого InP, полученного методом электролитического травления//Ж. нано- и электрон. физ. – 2009. – Т. 1, № 4.– С. 69-77.
4. Suchikova Y., Kidalov V., Sukach G. Blue Shift of Photoluminescence Spectrum of Porous InP //ECS Trans. – 2010. – Vol. 25 (24), No. 59. – P. 59-64.
5. Foll H., Langa S., Carstensen J., Christopher- sen M., Tiginyanu I.M. Pores in III-V semicon- ductors//Advanced Materials. – 2003. – Vol. 15, № 3. – P. 183-198.
6. Сычикова Я.А., Кидалов В.В., Сукач Г.А. Ис- следование полос роста фосфида индия мето- дом селективного электрохимического трав- ления//Sensor Electronics and Microsystem Technologies. – 2010. – № 1. – С. 52-57.
7. Спосіб дослідження композиційної неоднорід- ності структури кристалів фосфіду індію. – Пат. 93456 Україна, МПК(2006): G01N 27/00. Пат. 50341 Україна, МПК(2006): G01N 27/00./ Сичікова Я.О., Кідалов В.В., Сукач Г.О.– Оpubl. 10.02.2011. – бюл. № 3/2011.
2. Sposib otrimannya makroporuvatoї poverhni fos- fidu indiyu metodom elektrolitichnogo travlennya u rozchini plavikovoї kisloti. – Pat. 51830 Ukraїna, MPK(2006): G01N 27/00./ Sichikova Ya.O., Kidalov V.V., Sukach G.O. – Opubl. 10. 08. 2010. – Byul. № 15/2010.
3. Sychikova Ya.A., Kidalov V.V., Sukach G.A. Vli- yanie tipa aniona elektrolita na morfologiyu po- ristogo InP, poluchenogo metodom elektro- liticheskogo travleniya//Zh. nano- i elektron. fiz. – 2009. – Т. 1, № 4.– С. 69-77.
4. Suchikova Y., Kidalov V., Sukach G. Blue Shift of Photoluminescence Spectrum of Porous InP //ECS Trans. – 2010. – Vol. 25 (24), No. 59. – P. 59-64.
5. Foll H., Langa S., Carstensen J., Christopher- sen M., Tiginyanu I.M. Pores in III-V semicon- ductors//Advanced Materials. – 2003. – Vol. 15, № 3. – P. 183-198.
6. Sychikova Ya.A., Kidalov V.V., Sukach G.A. Is- sledovanie polos rosta fosfida indiya metodom selektivnogo elektrohimicheskogo travleniya// Sensor Electronics and Microsystem Technolo- gies. – 2010. – № 1. – С. 52-57.
7. Sposib doslidzhennya kompozicijnoї neodnorid- nosti strukturi kristaliv fosfidu indiyu. – Pat. 93456 Ukraїna, MPK(2006): G01N 27/00. Pat. 50341 Ukraїna, MPK(2006): G01N 27/00./Sichikova Ya.O., Kidalov V.V., Sukach G.O. – Opubl. 0.02.2011. - byul. № 3/2011.

#### LITERATURA

1. Sychikova Ya.A., Kidalov V.V., Sukach G.A.. Formirovanie poristoj struktury fosfida indiya s zadannymi svojstvami. Monografiya. – Doneck: Yugo-Vostok, 2010. – 230 s.