

Отримання блокових наноструктур на поверхні фосфіду індію

Я.О. Сичікова*

Бердянський державний педагогічний університет, вул. Шмідта, 4, 71100 Бердянськ, Україна

(Одержано 14.02.2017; опубліковано online 30.06.2017)

У роботі описується методика створення блочних наноструктур на поверхні *p*-InP методом фотоелектрохімічного травлення. Використано різні режими травлення та склади електроліту. Показано, що мікроморфологія наноструктурованих шарів залежить від концентрації HCl у розчині електроліту. Блокові наноструктури досліджено за допомогою скануючої мікроскопії, методу EDAX та дифрактометричного рентгенівського аналізу. Утворення блоків пояснено за допомогою кінетичного механізму розчинення кристалів.

Ключові слова: Фосфід індію, Наноструктури, Блоки, Електрохімічне травлення, Морфологія.

DOI: 10.21272/jnep.9(3).03005

PACS numbers: 61.43Gt, 78.30Fs, 78.55m

1. ВСТУП

В даний час спостерігається підвищений інтерес до напівпровідників, що містять нанорозмірні структурні елементи. Наявність останніх істотно змінює традиційні властивості звичайних матеріалів та розширює сфери їх застосування [1-4]. Наноструктури отримують традиційно на поверхні кремнію [5-7], германію [8, 9], арсеніду галію [10, 11], фосфіду галію [12, 13], фосфіду індію тощо [14, 15]. Особливе місце в цьому ряду займає напівпровідник фосфід індію, 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 оптопари [16, 17].

Традиційно наноструктуровані шари фосфіду індію отримують методом електрохімічного травлення [18, 19], методом модифікованого хімічного осадження з парової фази (MCVD) [20] тощо. У роботі [21] продемонстровано метод отримання квазідвувимірних структур на поверхні фосфіду індію, що ґрунтується на відкріпленні з верхньої частини нанопроводів і індукованої міграції вздовж нанопроволоки бічної стінки. Автори роботи [22] повідомляють про можливість отримання квантових цяток InAs на поверхні пірамідальних кластерів фосфіду індію.

Чисельна кількість досліджень присвячена дослідженню поглинаючих властивостей наноструктур на основі InP [25, 26]. Все це дозволяє розглядати nano-InP як перспективний матеріал для виготовлення сонячних батарей.

Однак у більшості з цих робіт наноструктури отримують на поверхні InP *n*-типу, тоді як *p*-InP майже зовсім не досліджений.

В основу дослідження покладено задачу отримання наноструктур на поверхні фосфіду індію *p*-типу провідності, зокрема блокових структур.

2. ОПИС ОБ'ЄКТА І МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Зразки для експерименту

Для експерименту було обрано монокристалічні

зразки *p*-InP, що було вирошено за методом Чохральського. Монокристалічний фосфід індію кристалізується у гратці типу сфалерит (рис. 1). Загальні властивості InP наведено у табл. 1.

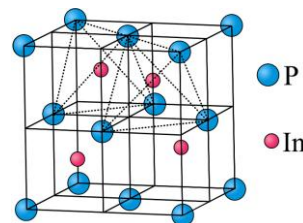


Рис. 1 – Кристалічна гратка фосфіду індію

Таблиця 1 – Властивості фосфіду індію *p*-типу

Постійна гратки	5,8687 Å при 300 К
Відносна молекулярна маса	144,63
Кількість атомів в см ³	$3,96 \times 10^{22}$
Щільність	4,81 г/см ³
Температура плавлення під тиском парів фосфору	1060 °C
Діелектрична проникність фосфіду індію	Статична – 2,5; високочастотна – 9,61
Ширина забороненої зони	1,35 eV
Легуючі домішки	Zn, Cd
Розчинність у воді	не розчиняється
Розчинники	суміші кислот

У якості вихідного матеріалу використовували набори пластин фосфіду індію *p*-типу з орієнтацією поверхні (111). Перед початком експерименту зразки проходили попередню обробку з метою очистки від хімічних та фізичних забруднень (рис. 2).

2.2 Проведення експерименту

Блокові наноструктури було сформовано методом електрохімічного травлення (рис. 3). Структури були сформовані у водному розчині соляної і бромистої кислот. Час травлення обирався у діапазоні від 5 до 15 хв, щільність струму $j = 00 \text{ mA/m}^2$. Також для деяких зразків було застосовано додаткові умови –

*yanasuchikova@mail.ru

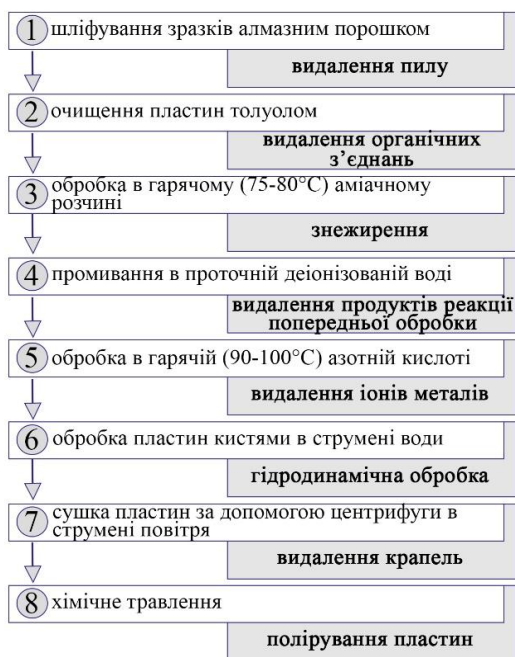


Рис. 2 – Схема очистки напівпровідникових пластин

Таблиця 2 – Умови експерименту

Номер зразка	Електроліт	Час травлення, хв	Температура електроліту	Додаткові умови
Зразок 1	12H ₂ O + 1HCl + 1HBr	5	20°C	освітлення лампою
Зразок 2	12H ₂ O + 1HCl + 1HBr	10	20°C	освітлення лампою
Зразок 3	12H ₂ O + 1HCl + 1HBr	15	20°C	-
Зразок 4	12H ₂ O + 2HCl + 1HBr	5	20°C	освітлення лампою
Зразок 5	12H ₂ O + 2HCl + 1HBr	10	20°C	освітлення лампою
Зразок 6	12H ₂ O + 2HCl + 1HBr	15	20°C	-
Зразок 7	12H ₂ O + 3HCl + 1HBr	5	20°C	освітлення лампою
Зразок 8	12H ₂ O + 3HCl + 1HBr	10	20°C	освітлення лампою
Зразок 9	12H ₂ O + 3HCl + 1HBr	15	20°C	-
Зразок 10	12H ₂ O + 1HCl + 1HBr	5	50°C	освітлення лампою, підігрів електроліту
Зразок 11	12H ₂ O + 1HCl + 1HBr	10	50°C	освітлення лампою, підігрів електроліту
Зразок 12	12H ₂ O + 1HCl + 1HBr	15	50°C	підігрів електроліту
Зразок 13	12H ₂ O + 2HCl + 1HBr	5	50°C	підігрів електроліту
Зразок 14	12H ₂ O + 2HCl + 1HBr	10	50°C	освітлення лампою, підігрів електроліту
Зразок 15	12H ₂ O + 2HCl + 1HBr	15	50°C	освітлення лампою, підігрів електроліту
Зразок 16	12H ₂ O + 3HCl + 1HBr	5	50°C	освітлення лампою, підігрів електроліту
Зразок 17	12H ₂ O + 3HCl + 1HBr	10	50°C	освітлення лампою, підігрів електроліту
Зразок 19	12H ₂ O + 3HCl + 1HBr	15	50°C	підігрів електроліту

3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Кінетика електрохімічного розчинення шарів фосфіду індію

Короткочасне травлення кристала викликає утворення фігур травлення і шарів розчинення на його поверхнях без втрати макроскопічних особливостей

освітлення зразків вольфрамовою лампою та підігрів електроліту. Після експерименту для стабілізації властивостей зразки проходили сульфидування у розчині Na₂S. Детально умови експерименту наведено у табл. 2. Морфологію зразків досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопу, хімічний склад – за допомогою метода EDAX.

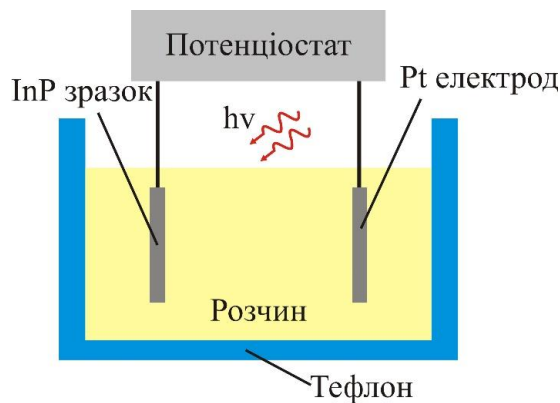


Рис. 3 – Пристрій для отримання наноструктурованих шарів фосфіду індію

(макроморфології), у той час як тривале травлення сприяє виникненню макроскопічної форми у кристала, відмінної від початкової. Як мікро-, так і макроморфологія кристалів залежать від параметрів травлення і складають предмет теоретичного та експериментального дослідження [25].

Поверхню кристала можна розглядати як різкий обрив періодичності ґратки кристалу. Така ідеальна поверхня складатиметься з шару атомів або іонів,

паралельного кристалографічній площині, з ненасиченими зв'язками, спрямованими від даної поверхні.

Так як поверхня з ненасиченими зв'язками між іонами і атомами буде відповідати стану з більш високою енергією, атоми поверхні в реальному кристалі будуть перебудовуватися таким чином, щоб забезпечити більш низьку поверхневу енергію. Тоді реальні поверхні можна вважати деформованими в результаті можливої перебудови поверхневих атомів і зміщення оточуючих їх зарядів. У разі структур типу цинкової обманки перебудова поверхні йде в сторону мінімізації числа ненасичених зв'язків. Адсорбція сторонніх речовин на поверхні напівпровідників може також знижувати поверхневу енергію [25, 27].

Коли кристал поміщають в розчин травника, розчинення починається не миттєво. За невеликий час на межі розділу розвивається так званий подвійний шар (шар Гельмгольца) як наслідок різниці хімічних потенціалів іонів в кристалі і в розчині.

Розчинення кристала йде за рахунок дифузії реакуючих частинок в шарі поверхні розділу до місць активного розчинення. Внаслідок обмежень, що накладаються кристалічною ґраткою, передбачається, що дифузія в цьому роздільному шарі йде повільніше, ніж в об'ємному середовищі.

При деяких величинах різниці хімічного потенціалу, коли швидкість поверхневих реакцій мала, розчинені іони можуть скупчуватися на першому шарі мономолекулярної висоти. Однак при зростанні різниці потенціалу концентрація розчинених іонів зростає, а разом з нею зростає і товщина шару. Завдяки взаємодії у вигляді взаємного тяжіння і відштовхування між іонами різних типів розділовий шар може досягати товщини порядку декількох тисяч мономолекулярних шарів.

Проте завдяки наявності середовища розчинника такі взаємодії не настільки сильні, щоб утримати іони на малій відстані. Тому на відстані в кілька мономолекулярних шарів від поверхні кристала шар розсіюється. Цей шар складається з іонів, вибірково адсорбованих поверхнею. Оскільки структура різних поверхонь кристала різна, характер адсорбції рідини помітно змінюється від поверхні до поверхні. Отже, природа і товщина такого міжфазного шару, що утворюється на різних гранях, різні.

Адсорбція іонів або молекул реагенту призводить до утворення на поверхні кристала адсорбованих комплексів. Ці комплекси згодом диссоціюють на продукти реакції. У результаті після утворення міжфазного шару подальші реакції між кристалом і травником залежать від стійкості і розчинності продуктів реакції, що утворюються на поверхні кристалу. Якщо їх розчинність низька, товщина шару продуктів реакції зростає і процес розчинення зрештою припиняється. Така ситуація звичайно зустрічається при високій концентрації кислот або у в'язких розчинах. Якщо продукти реакції добре розчинні, товщина шару може тимчасово зменшуватися, а процес розчинення йти швидше. Однак у таких ситуаціях важливу роль відіграють дифузії вступаючих у реакцію і прореагувавших частинок до поверхні і від неї, а також реакції, які йдуть на поверхні.

3.2 Дослідження морфології та хімічного складу нанокристалічних блокових структур на поверхні InP

При травленні *p*-InP (111) кристалів з невеликою переорієнтацією у нагрітому хлоро-бромистому електrolіті на поверхні утворилися тривимірні кубічні блоки (рис. 4).

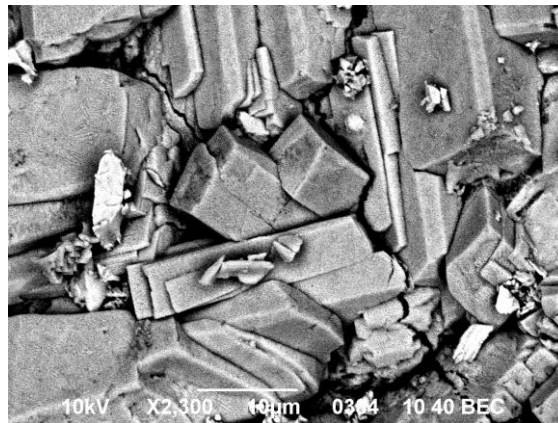


Рис. 4 – Блокові наноструктури на поверхні фосфіду індію (електrolіт $12\text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl} + 1\text{HBr}$, температура електrolіту – 50°C , час травлення – 10 хв, під час травлення зразки освітлювали вольфрамовою лампою)

Результуюча мікроморфологія поверхні (111) сильно залежить від температури і концентрації HCl. У режимі високої концентрації HCl і низької температури утворюються ямки травлення, а також пучки. При достатньо високих температурах травлення (від 50°C) можна спостерігати утворення блоків наноструктур з різним нахилом граней. Освітлення зразків під час анодування прискорює швидкість реакції розчинення та спричиняє утворення пор на поверхні кристалу або на гранях вже сформованих блокових структур. Зразки, що не освітлювалися лампою травлювалися майже рівномірно.

Утворення граней (блокових структур) пояснюється виходячи з стійкості кристалографічних площин цих граней як результату адсорбції хімічно активних газів; при цьому вигравш у вільній поверхневій енергії є рушійною силою їх утворення. Альтернативне пояснення формування граней засноване на розгляді кінетики зародження. В цьому випадку грані утворюються в результаті того, що вихідна поверхня має дуже мало ступенів, щоб належним чином відповідати необхідній швидкості травлення. При дуже високій швидкості розчинення між ступенями розвивається недонасичення, що є причиною появи зародків на поверхні між ступенями. У міру формування зародка розвивається новий щабель; з цього малого поглиблення травлення може поширюватися уздовж трьох напрямків, визначених векторами травлення.

Таким чином, на поверхні кристалу утворюються грані, які мають більш велику розорієнтацію по відношенню до площини (111), ніж вихідна. Завдяки цій загальній розорієнтації на гранях легко відбувається утворення пучків. Таким чином, запропонований спосіб дозволяє отримувати блоки наноструктур з різним нахилом граней, що значно розширює тех-

нологічні межі застосування фосфіду індію.

Зі збільшенням вхідної концентрації HCl при заданій температурі послідовно спостерігаються гладкі поверхні, формування граней і пучків, ямок травлення і, нарешті, поруваті шари.

Хімічний аналіз блокових структур показав, що на поверхні не утворилася оксидна плівка (рис. 5).

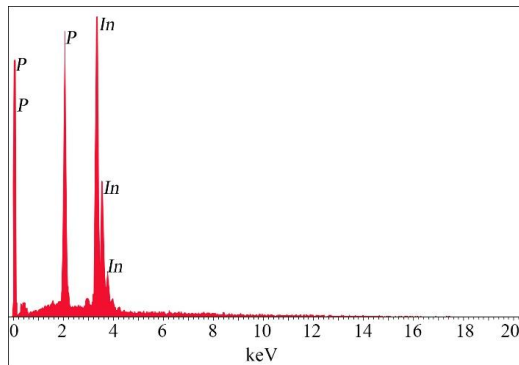


Рис. 5 – Хімічний склад елементів блокових наноструктур на поверхні фосфіду індію

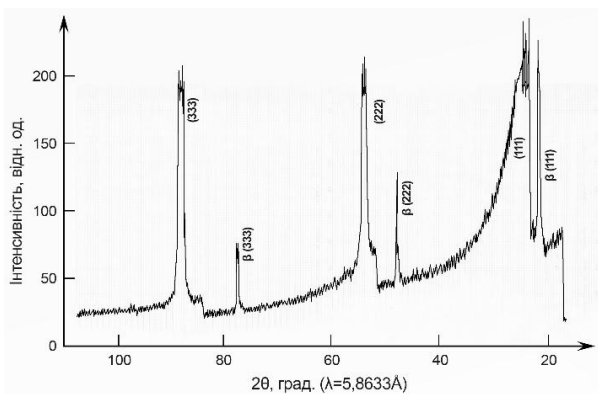


Рис. 6 – Дифрактометричні спектри блочних наноструктур InP, отримані методом рентгенівської дифрактометрії на дифрактометрі

В ідеальному випадку нанокристали мають досконалу монокристалічну структуру. Насправді ж структура нанокристалів може характеризуватися різними дефектами: вакансіями, дислокаціями і ін. Слід, однак, зауважити, що ймовірність виникнення цих дефектів вкрай мала і істотно знижується зі зменшенням розмірів нанокристалів.

Получение блочных наноструктур на поверхности фосфида индия

Я.А. Сычикова

Бердянський державний педагогічний університет, ул. Шмидта, 4, 71100 Бердянськ, Україна

В работе описывается методика создания блочных наноструктур на поверхности *p*-InP методом фотоэлектрохимического травления. Используются различные режимы травления и составы электролита. Показано, что микроморфология наноструктурированных слоев зависит от концентрации HCl в растворе электролита. Блочные наноструктуры исследованы с помощью сканирующей микроскопии, метода EDAX и дифрактометрического рентгеновского анализа. Образование блоков объяснено с помощью кинетического механизма растворения кристаллов.

Ключевые слова: Фосфид индия, Наноструктуры, Блоки, Электрохимическое травление, Морфология.

Структура нанокристалічних шарів InP досліджувалась методом рентгенівської дифрактометрії. На дифрактограмах присутні рефлекси тільки монокристалічного InP структури сфалериту (рис. 6).

Максимум 26,30 відповідає відбиттю від площин(111) з міжплощинною відстанню 0,337 нм. Інші максимуми 54.60, 86.50 відповідають відбиттю від площин (222) та (333) відповідно. Відсутність інших рефлексів на дифрактограмі свідчить про монокристалічність отриманих наночарів InP та відсутність оксидів (або їх концентрація складає менш ніж 5 %). Цей результат добре корелює з дослідженням хімічного складу елементів на поверхні InP.

4. ВИСНОВКИ

1. Використання методу фотоелектрохімічного травлення у підігрітому хлорно-бромистому електроліті дає можливість формування блокових наноструктур на поверхні фосфіду індію.

2. Блокові структури представляють собою кристалічні кубічні утворення на поверхні кристалу, блоки мають різний нахил граней та подекуди пронизані порами.

3. Проведені дифрактометричні дослідження та хімічний аналіз дають змогу стверджувати, що блоки представляють собою монокристалічну фазу типу сфалерит. Утворення оксидів не спостерігається, також на поверхні відсутні продукти реакції розчинення.

4. Мікроморфологія поверхні залежить головним чином від концентрації HCl в розчині, температури електроліту та часу травлення. Обов'язковим для утворення наноструктур на поверхні InP-типу являється застосування режиму освітлення зразків під час травлення.

5. Утворення блоків на поверхні кристалу внаслідок анодної обробки можна пояснити кінетичним механізмом зародження кластерів, який враховує різну швидкість травлення кристалографічних напрямків InP.

ПОДЯКА

Робота була виконана у рамках наукового держбюджетного дослідження «Наноструктуровані напівпровідники для енергоефективних екологічно безпечних технологій, що підвищують рівень енергозбереження та екологічної безпеки урбосистеми» (державний реєстраційний номер 0116U006961).

Preparation of Block Nanostructures on the Surface of Indium Phosphide

Y.O. Suchikova

Berdiansk State Pedagogical University 4, Schmidt Str., 71100 Berdyansk, Ukraine

The paper describes the methodology of creating block nanostructures on the surface of the *p*-InP by photoelectrochemical etching. We use different etching modes and electrolyte compositions. It is shown that the micromorphology of nanostructured layers depends on the HCl concentration in the electrolyte solution. Block nanostructures investigated by scanning microscopy method EDAX and X-ray diffractometry analysis. Blocks explained by the formation of the kinetic mechanism of dissolution of the crystals.

Keywords: Indium phosphide, Nanostructures, Blocks, Electrochemical etching, Morphology.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- G. Khrypunov, S. Vambol, N. Deyneko, Y. Suchikova, *East. – Europ. J. Enterp. Tech.* **6/5** No 84, 12 (2016).
- Y.A. Suchikova, *J. Nano- Electron. Phys.* **7(3)**, 03017 (2015).
- E.A. Bremus-Koebberlinga, S. Beckemper, A. Gillner, *J. Laser Appl.* **24** No 4, 042013-1 (2012).
- S. Beckemper, J. Huang, A. Gillner, K. Wang, *J. Laser. Micro. Nanoeng.* **6** No 1, 49 (2011).
- M.E.A. Samsudin, N. Zainal, Z. Hassan, *J. Alloy. Compd.* **690** No 5, 397–402 (2017).
- Cherif, S. Jomni, H. Saghrouni, W. Belgacem, K. Khirouni, L. Beji, *J. Alloy. Compd.* **685** No 15, 28 (2016).
- Y. M. Huang, Q.-L. Ma, M. Meng, *Mater. Sci. Forum* 663-665, 836(2011).
- W. Zhan, Y. Huangfu, G. Ding, H. Ye, *Superlattices Microst.* **60**, 73 (2013).
- K.C. Kim, S.H. Park, M.Y. Na, H.J. Chang, W.T. Kim, N. Mattern, J. Eckert, Y. Yokoyama, K.B. Kim, D.H. Kim, *Scripta Mater.* **104** No 15, 49 (2015).
- F. Menzel, D. Spemann, T. Butz, *Nucl. Instr. Meth. B.* **269/20** No 15, 2457 (2011).
- A. Smida, F. Laatar, M. Hassen, H. Ezzaouia, *J. Luminescence.* **176**, 118 (2016).
- Y.C. Shen, I.C. Leu, W.H. Lai, M.T. Wu, M.H. Hon, *J. Alloy. Compd.* **454** No 1-2, L3-L9 (2008).
- B. Wang, Zh. Zhang, N. Zhang, *Solid State Sci.* **12** No 7, 1188 (2010).
- R. DeAngelis, L. D'Amico, M. Casalboni, F. Hatami, W.T. Masselink, P. Proposito, *Sensor. Actuat. B: Chem.* **189**, 113 (2013).
- H. Tsuchiya, M. Hueppe, Th. Djenizian, P. Schmuki, Sh. Fujimoto, *Sci. Tech. Adv. Mater.* **5** No 1–2, 119 (2004).
- T. Sato, X. Zhang, K. Ito, S. Matsumoto, Y. Kumazaki // Browse Conferences SENSORS, 2016 IEEE (30 Oct.-3 Nov. 2016).
- B. Bekirov, I. Ivanchenko, V. Kidalov, N. Popenko, Ya. Suchikova, *International Kharkov Symposium on Physics and Engineering of Microwaves, Millimeter and Submillimeter Waves* (2010).
- Stuart A. Boden and Darren M. Bagnall, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **18**, 195 (2010).
- Y.A. Suchikova, V.V. Kidalov, G.A. Sukach, *J. Nano. Electron. Phys.* **2** No 4, 142 (2010).
- Y. Duan, R. Zhang, P. Lang, *Optoelectron. Lett.* **5**, 37 (2009).
- A. Kelrich, O. Sorias, Y. Calahorra, Y. Kauffmann, R. Gladstone, S. Cohen, M. Orenstein, D. Ritter, *Nano Lett.* **16** No 4, 2837 (2016).
- D. Chithrani, D.D. Perovic, R.L. Williams, J. Lefebvre, P.J. Poole, G.C. Aers, *Springer Proc. Phys.* **107**, 247 (2005).
- J. Wallentin, N. Anttu, D. Asoli, *Science*, **339**, 1057 (2013).
- N. Anttu, A. Abrand, D. Asoli, *Nano. Res.* **7**, 816 (2014)
- Y.A. Sychikova, V.V. Kidalov, G.A. Sukach, *J. Surf. Invest.* **7**, 25 (2013).
- Y. Songa, J. Oh, *J. Mater. Chem. A* **2**, 20481 (2014).
- G.P. Dimitrakopoulos, C. Bazioti, J. Grym, *Appl Surf Sci.* **306**, 89 (2014).