

УДК 621.315.592 (PACS 621.315.592)

ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПОРУВАТОГО ШАРУ GaP

Яценко Ю.І.¹, Кідалов В.В.¹, Сукач Г.О.²

¹ Бердянський державний педагогічний університет, Бердянськ, Україна

² Національний університет біоресурсів і природокористування України, Київ-041, Україна

E-mail: shadow_jura@mail.ru

У роботі розглянуто метод отримання пористого слою на монокристалічній поверхні фосфіду галію за допомогою методу електрохімічного травлення у розчині $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Досліджено морфологію та хімічний склад отриманої поверхні. У результаті експерименту було встановлено, що утворилася макropориста поверхня, її хімічний склад показав, що поруватий шар достатньо стійкий до окислення.

Ключові слова: фосфід галію, електрохімічне травлення, метод EDAX, поруватий шар.

ВСТУП

Нанокристалічні матеріали — нанокомпозити (НК) привертають увагу дослідників дякуючи якісно новим властивостям, які відсутні в тих же речовинах в чисто аморфній або кристалічній фазах [1,2]. Ці властивості обумовлені як дуже великою питомою поверхнею меж розділу між нанокристалами, так і проявом квантово-розмірних ефектів в окремих нанокристалах. Характерним прикладом матеріалів цього класу може служити пористий кремній, властивості якого інтенсивно вивчаються останнім часом [3-5]. Разом з детальнішим дослідженням структури пористого кремнію і спробами однозначно інтерпретувати природу його інтенсивної фотолюмінесценції (ФЛ) робляться спроби одержати подібні наноструктуровані (пористі) НК на основі інших напівпровідників. По-перше, порівняння і аналіз властивостей цих НК можуть допомогти виявити механізми фотолюмінесценції і, по-друге, нові НК представляють інтерес самі по собі як нові матеріали на основі відомих сполук.

Велика кількість робіт, присвячених отриманню і дослідженню властивостей пористого кремнію, ініційована знайденою можливістю трансформації фізико-хімічних властивостей початкового матеріалу (кремнію) за допомогою достатньо простого способу дії, а саме — анодного травлення. Представляється вельми перспективним розширення області застосування цього способу на інші напівпровідникові матеріали, зокрема на фосфід галію, що є одним з перспективних матеріалів напівпровідникової електроніки. У разі позитивного результату це дозволить розширити спектральний діапазон люмінесцентної електроніки, а також створити нові типи світло діодів і лазерів. Крім того, використовуючи пористий фосфід галію (por-GaP) як проміжний шар, можна одержати нові типи гетеропереходів. Спроби, зроблені в цьому напрямі, показали, що ця проблема може бути успішно розв'язана. Особливий інтерес може викликати зіставлення властивостей пористих структур, виготовлених з таких різних по своїх фізико-хімічних властивостях матеріалів, як кремній і фосфід галію.

У попередніх роботах нами вже були зроблені успішні спроби отримати поруватий шар на монокристалічному фосфіді галію. У роботі [6] було отримано пористий GaP та досліджено його випромінювальну рекомбінацію. У роботі [7] було зроблено вдалу спробу осадження нанорозмірних частинок CdSe на розвинену поверхню пористого GaP. У даній роботі було отримано порувату структуру фосфиду галію за допомогою вдосконаленої, у порівнянні з іншими спробами, методикою електрохімічного травлення монокристалічної підкладки. Та було вперше проведено рентгеноструктурний аналіз та досліджено морфологію отриманих за даною методикою зразків.

1. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для експерименту нами були використані зразки монокристалічного фосфиду галію з дзеркально гладкою поверхнею (111), леговані телуrom до концентрації $n = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Усі зразки мають гладку поверхню навіть на атомному рівні та не мають домішків інших хімічних елементів адсорбованих до поверхні монокристалічного GaP. Останній факт підтверджується тим, що фосфід галію є дуже стійким відносно впливу навколишнього середовища [8].

При попередніх дослідженнях динаміки пороутворення на поверхні монокристалічного GaP, нами було визначено, що ядра нових пор зароджуються при постійній напрузі пороутворення U_p . Також нами було визначено, що для монокристалу з такими параметрами напруга пороутворення складає 16-17 В. За допомогою растрового електронного мікроскопу було показано, що найефективніше для утворення пористого шару використовувати кисле середовище $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ у співвідношенні 1:1. Спираючись на ці данні попередніх досліджень ми встановили, що оптимальні параметри системи катод(платина)-електроліт-анод(зразок GaP) будуть наступні: електроліт – кисле середовище $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; напруга пороутворення 16-17 В; щільність струму створення поруватої структури $j = 80 \text{ мА} / \text{см}^2$.

На першому етапі експерименту монокристалічний зразок фосфиду галію піддавався електрохімічному травленню на протязі 10 хв. при напрузі пороутворення. Це привело к зародженню нових ядер пор на поверхні монокристалу, густина яких склала приблизно 80% від загальної площі монокристалу. На другому етапі було збільшено щільність струму до 80 мА/см². Зразок травився при таких умовах ще 10 хв. Після створення пористого шару зразок піддавався старінню на протязі тижня.

Результати дослідження хімічного складу на растровому електронному мікроскопі показали що на поверхні відсоткова доля домішок складає близько 1%, а часткова доля кисню 0,43%. Завдяки цьому можна стверджувати, що пориста поверхня є відносно чистою.

2. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Під час старіння на протязі тижня зразки проявили досить високу стійкість до впливу зовнішнього середовища. За допомогою методу енерго-дисперсійного аналізу рентгенівських променей (EDAX) було досліджено хімічний склад поверхні зразка. Результати хімічного аналізу представлені на спектрограмі рис. 1, а кількісна доля кожного з елементів у процентному співвідношенні представлені у таблиці 1.

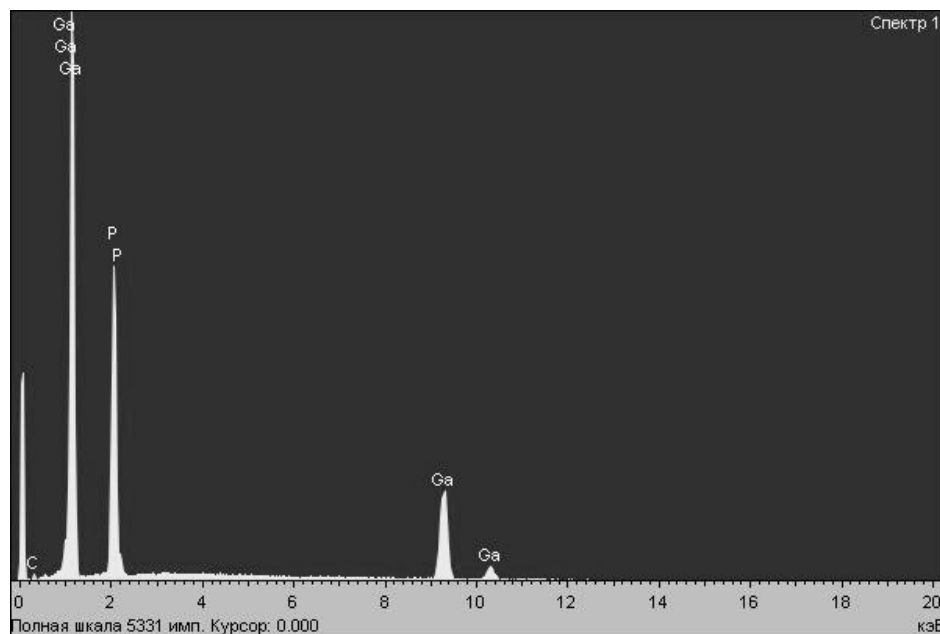


Рис. 1. Спектрограма хімічного складу поруватої поверхні отримана методом EDAX.

Таблиця 1
Кількісний вміст хімічних елементів на поверхні зразка

Хімічний елемент	O	F	P	Ga	Підсумок
Вміст хімічного елементу, %	0.51	0.04	30.28	69.17	100.00

За результатами хімічного аналізу можна зробити висновок, що поруватий фосфід галію досить стійкий до впливу зовнішнього середовища, та досить слабо окислюється. Крім того, речовини, які приймають участь у процесі травлення, майже не впливають на склад поверхні.

На рис. 2. приведено фотографію морфології поруватого шару фосфіду галію отриману на растровому електронному мікроскопі. Діаметр пор складає від 0,5 до

1,5 мкм. Як ми можемо судити з фотографії, пори розташовані у хаотичному порядку. Дослідивши скол поруватого шару на растровому електронному мікроскопі ми визначили, що він має товщину 10 мкм, та складну ветвисту структуру.

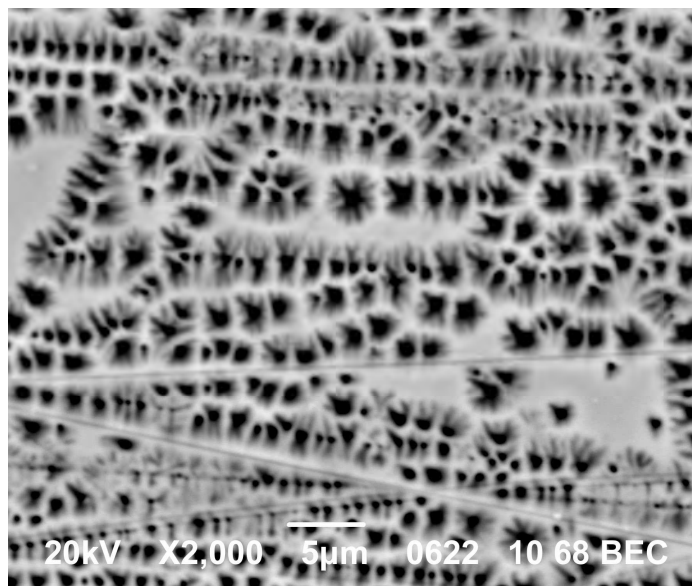


Рис. 2. Зображення пористого слою фосфіду галію.

Травлення монокристалічного зразку за використаною у даній роботі методикою призводить до появи основних ядер пор, при напрузі поро виникнення, які розміщені на місцях виходу на поверхню дислокацій, або іншого роду дефектів поверхні. Коли щільність струму при травленні зразку досягає максимального значення, це є свідченням того, що щільність пор на поверхні досягла максимального значення і далі розпочинається збільшення пор углиб монокристалу. Під час збільшення пор вглиб зразку з'являються додаткові пори які розміщені радіально до основної пори та перпендикулярно до напрямку її росту. Ці додаткові пори іноді утворюються на стільки близько одна до одної, що стінки між сусідніми порами стають досить тонкими, і руйнуються під дією внутрішнього тиску, який виникає в середині пор під час травлення. Цим можна пояснити своєрідні розтрави які ми можемо спостерігати на рис. 2 навколо основних ядер пор.

На рис. 3. приведено результати рентгеноструктурного аналізу пористої поверхні. Фазовий аналіз закристалізованих областей визначали за допомогою рентгенівської установки ДРОН-3 (Cu-K_α- випромінювання). По результатам зйомки виконувався якісний фазовий аналіз, який давав можливість провести ідентифікацію кристалічних фаз. На рентгенограмі присутні, крім основних піків, невеликі додаткові піки. Появу цих піків можна пояснити паразитичним впливом Cu-K_β опромінення.

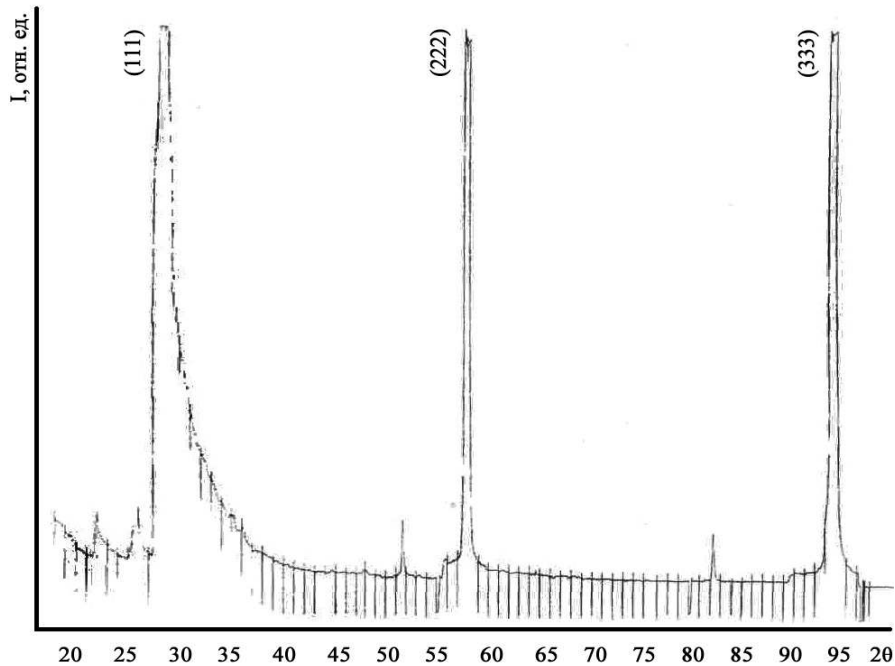


Рис. 3. Рентгенограма поруватої поверхні фосфіду галію.

На отриманих експериментально графіках ми також бачимо, що присутні тільки полоси, які відповідають матеріалу GaP. Якщо на поверхні, або в об'ємі кристалу були присутні інші елементи, або матеріал був би полікристалічним, то на рентгенограмі були б присутні й полоси, які не відповідають фосфіду галію. Це свідчить про те, що як об'ємний зразок, так і пористий шар мають монокристалічну структуру, не мають оксидів та інших елементів. Або їх відсоткова доля на стільки мала, що ними можна знехтувати.

У подальшому планується провести дослідження поруватого шару за методом ковзаючого опромінення. Це дозволить проаналізувати поруватий шар, виключаючи вплив об'ємного зразка на результати експерименту, та більш детально провести дослідження поруватого шару.

ВИСНОВКИ

У даній роботі нами був отриманий пористий шар на поверхні монокристалічного фосфіду галію n-типу. Зразки монокристалічного GaP піддавалися електрохімічному травленню в розчині $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в процентному співвідношенні 1:1.

За допомогою дослідження пористого шару на растровому електронному мікроскопі ми визначили морфологію поруватого шару, діаметр пор, щільність поруватого шару та товщину поруватого шару. Методом EDAX було визначено хімічний склад поверхні поруватого шару.

Проаналізувавши рентгенограму було зроблено висновок, що як об'ємний зразок, так і пористий шар мають монокристалічну структуру, не мають оксидів та інших елементів. Або їх відсоткова доля на стільки мала, що ними можна знехтувати.

Планується подальше дослідження зразків, для більш детальнішого дослідження структурних змінень.

Список літератури

1. Characterization of porous GaP by photoacoustic spectroscopy: The relation between band-gap widening and visible photoluminescence / Kuriyama K., Ushiyama K., Ohbora K., Miyamoto Y., Kaked S. // Phys. Rev. B. – 1998. – V. 58. – P. 1103-1105.
2. Интенсивная фотолюминесценция в пористом фосфиде галлия / Белогорохов А.И., Караванский В.А., Образцов А.Н., Тимошенко В.Ю. // Письма в ЖЭТФ. – 1994. – Т. 60. – Вып. 4. – С. 262-266.
3. Campbell I.H. The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors / Campbell I.H., Fauchet P.M. // Solid State Commun. – 1986. – V. 58. – P. 739.
4. Cullis G. The structural and luminescence properties of porous silicon / Cullis G., Canham L.T., Calcott P. D. J. // J. Appl. Phys. – 1997. – V. 82. – P. 909.
5. Kashkarov P.K. Photonic bandgap materials and birefringent layers based on anisotropically nanostructured silicon / Kashkarov P.K., Goovan L.A., Fedotov A.B. // J. Op. Soc. Am. B. – 2002. – V. 19. – P. 2273.
6. Процеси випромінювальної рекомбінації в поруватих структурах n-GaP, отриманих методом електролітичного травлення в кислотних розчинах на основі HF та H₂SO₄ / Сукач Г.О., Кідалов В.В., Богословська А.Б., Яценко Ю.І. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т. 10. – № 2. – С. 476-481.
7. Фотолюминесценція наночастиць CdSe в пористому GaP / Бачериков Ю.Ю., Охименко О.Б., Оптасюк С.В., Яценко Ю.І., Кідалов В.В., Коломинская Е.В., Ваксман Ю.Ф. // Фізика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43. – № 11. – С. 1473-1476.
8. Исследования структуры пористого фосфида галлия / Заварицкая Т.Н., Караванский В.А., Квит А.В., Мельник Н.Н. // ФТП. – 1998. – Т. 32. – вып. 7. – С. 235-240.

Яценко Ю.І. Получение и исследование пористого слоя GaP / Яценко Ю.І., Кідалов В.В., Сукач Г.О. // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия: Физико-математические науки. – 2010. – Т. 23(62), №3. – С. 187-192.

В работе рассмотрен метод получения пористого слоя на монокристаллической поверхности фосфида галлия с помощью метода электрохимического травления в растворе HF: C₂H₅OH. Исследованы морфология и химический состав полученной поверхности. В результате эксперимента было установлено, что образовалась макропористая поверхность, ее химический состав показал, что пористый слой достаточно устойчив к окислению.

Ключевые слова: фосфид галлия, электрохимическое травление, метод EDAX, пористый слой.

Yatsenko Y.I. Preparation and investigation of the porous layer GAP / Yatsenko Y.I., Kidalov V.V., Sukach G.O. // Scientific Notes of Taurida National V.I. Vernadsky University. – Series: Physics and Mathematics Sciences. – 2010. – Vol. 23(62), No.3. – P. 187-192.

The paper presents a method of obtaining a porous layer on a monocrystalline surface of gallium phosphide by the method of electrochemical etching in a solution of HF: C₂H₅OH. The morphology and chemical composition of the surface. The experiment was established that was formed macroporous surface, its chemical composition showed that the porous layer is sufficiently stable to oxidation.

Keywords: gallium phosphide, electrochemical etching, the method of EDAX, porous layer.

Поступила в редакцию 11.11.2010 г.