

Я.А. Сичікова¹, Г.О. Сукач², В.В. Кідалов¹, Ю.І. Яценко¹

Вплив дислокацій на пороутворення в монокристаллах *n*-InP та *n*-GaP, оброблених в травниках на основі HF

¹Бердянський державний педагогічний університет,

²Національний університет біоресурсів і природокористування України

Проведені експериментальні дослідження морфології, структури, рентгенодифрактограм, електроннограм та хімічного складу поруватих зразків InP та GaP *n*-типу, отриманих шляхом анодного електролітичного травлення (111)-поверхні монокристалів у галогенофтористих електролітах. Установлені кореляційні зв'язки між густиною дислокацій монокристалів та концентрацією утворених пор; визначена роль дислокацій у пороутворенні. Запропоновані механізми утворення і мультиплікацію пор у досліджуваних зразках.

Стаття постуила до редакції 15.11.2009; прийнята до друку 15.03.2010.

Вступ

Поруваті напівпровідники привертають увагу багатьох дослідників завдяки відносно простій технології їх отримання, можливості управління геометричними параметрами пор від нанорозмірних до мікророзмірних об'єктів, а також перспективам створення інтегральних оптоелектронних пристроїв, в яких інформація обробляється не тільки в електронному, але й в оптичному вигляді. Досягнутий в останні роки прогрес у вивченні властивостей поруватого кремнію стимулював аналогічні дослідження для напівпровідникових сполук A^3B^5 . Зокрема, дуже перспективним у цьому аспекті є поруватий 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 оптопари.

У якості електроліту для отримання поруватих матеріалів A^3B^5 (зокрема InP та GaP) можливе використання галогенідних, сульфатних, фосфатних, нітратних водних та безводних розчинів, а також розчинів лугів при значних густинах струмів [1-6]. В більшості випадків для електролітичного травлення бінарних сполук A^3B^5 використовувалися розчини HCl в етанолі або воді [7,8].

Розчин HCl (1M) використовували автори роботи [8-9] для анодного електролітичного травлення *n*-InP (100) з концентрацією вільних носіїв заряду $(2-5) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Травлення здійснювалося протягом 90 с при напрузі на електролітичній комірці 700 мВ. Встановлено залежність характеру формування пор

від дефектів кристалів, що утворювалися під дією зовнішніх механічних факторів. На експериментальні зразки монокристалів попередньо наносили подряпини, потім проводили анодне електролітичне травлення. В результаті скупчення пор спостерігалось вздовж подряпин, тоді як у інших місцях InP пори не формувалися. Автори наголошують, що поруватість матеріалу залежить від сили, прикладеної для появи механічних подряпин – чим більша сила, тим більша поруватість. До того ж, спостерігалась чітка межа між місцем скупчення пор та вільними від пор ділянками зразка InP. Планарна межа розділу «електроліт – монокристал» забезпечувала виникнення системи випадкових пор, що самоорганізовувалися навколо механічних подряпин.

Відомо, що при виготовленні монокристалічних матеріалів A^3B^5 , зокрема за методом Чохральського, має місце сегрегація домішок, яка, в значній мірі, визначає їх розподіл як по поперечному перерізу (радіальний розподіл), так і по довжині зливку. Величина і характер неоднорідності в монокристалі залежать від природи та концентрації домішок (і не тільки легуючих).

Радіальний розподіл концентрації власних носіїв заряду $n(x,y)$ та їх рухливості $\mu(x,y)$ в площині росту зазвичай свідчить про розподіл, як правило, легуючих домішок. По мірі віддалення від центру поверхні росту концентрація носіїв заряду зростає, а їх рухливість зменшується [10]. Формуванню геометричної та концентраційної однорідності запобігають пружні далекодіючі механічні напруження. Тому що в механічно напружених областях зразків спостерігається значне геометричне підсилення механічних напружень в місцях, де

спонтанно виникли ті або інші відхилення від періодичності структури (кластери, дислокації, вершини трикутних та інших загострень рельєфів тощо) і, отож, виникають значні відхилення величини внутрішньої енергії системи від середньої по кристалу. Джерелами цих механічних напружень є також смуги сегрегації, домінуючим механізмом створення яких є дислокації (та їх мультиплікація), що зароджуються на внутрішніх дефектах росту. Ця особливість кристалів не є бажаною, тому багато фізико-технологічних розробок і досліджень направлено на виявлення та усунення цього виду дефектів – того або іншого виду дислокацій кристалічної ґратки.

В даній роботі запропоновано простий і ефективний метод виявлення такого типу внутрішніх дефектів кристалічної ґратки, який заключається в анодному електролітичному травленні (111)-поверхні монокристалів InP та GaP *n*-типу. Справа в тому, що при електролітичному анодуванні монокристалу за певних умов формуються пори, які мають нерівномірний характер розподілу, в залежності від наявних дефектів вихідного кристалу, зокрема, дислокацій.

I. 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;

епітаксійного *n*-GaP з кристалографічною орієнтацією (111), леговані Te до концентрації $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, що мали дзеркально гладку поверхню жовто-гарячого 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 [11]. При цьому максимальні механічні навантаження склали 1,5 ГПа, що співпадає з оцінками, зробленими у наших роботах для поруватих структур [12].

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 (електронегативність іонів F⁻ в ряду F⁻, Cl⁻, Br⁻ є найвищою). Використовувався розчин плавикової кислоти (48%), етилового спирту (C₂H₅OH) та води у відношенні 1:2:1 для *n*-InP, а також розчин HF у етиловому спирті (без додавання води) у відношенні 1:1 для *n*-GaP. Було обрано режим фіксованої густини струму, яка регулювалася у діапазоні 30-110 мА/см². 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 см². Діаметр зворотної поверхні зразка, що контактувала з позитивним полюсом джерела електричної енергії, був значно більшим, ніж діаметр вікна травлення. Деякі зразки під час травлення опромінювалися лазером УФ діапазону спектру. Більш детально умови експерименту представлені у таблиці 1.

Таблиця 1

Умови анодного електролітичного травлення монокристалів InP та GaP

Зразок	Травник	j , мА/см ²	t , хв.
<i>n</i> -InP, зразок 1	HF: H ₂ O: C ₂ H ₅ OH	30	10
<i>n</i> -InP, зразок 2	HF: H ₂ O: C ₂ H ₅ OH	30	15
<i>n</i> -InP, зразок 3	HF: H ₂ O: C ₂ H ₅ OH	50	10
<i>n</i> -InP, зразок 4	HF: H ₂ O: C ₂ H ₅ OH	80	5
<i>n</i> -GaP, зразок 1	HF: C ₂ H ₅ OH	50	10
<i>n</i> -GaP, зразок 2	HF: C ₂ H ₅ OH	110	10

Експерименти проводилися при кімнатній температурі. Після травлення зразки попередньо промивалися в етиловому спирті, а потім просушувалися на повітрі. Для стабілізації властивостей зразки витримували при нормальних атмосферних умовах на протязі декількох днів.

Морфологія поверхні досліджувалася на растровому електронному мікроскопі JSM-6490.

Також було проведено аналіз хімічного складу поруватої поверхні зразків.

II. Результати експерименту та їх обговорення

2.1.Склад продуктів пороутворення

Аналіз хімічного складу поруватих шарів *n*-InP та *n*-GaP вказує на відсутність заповнення пор компонентами (аніонами та катіонами) електроліту, що використовувався при анодному електролітичному травленні монокристалів.

На (111)-поверхні *n*-InP після її електролітичної обробки з'являлися кристаліти розміром 100-200 мкм, розміщені хаотично (рис.1).

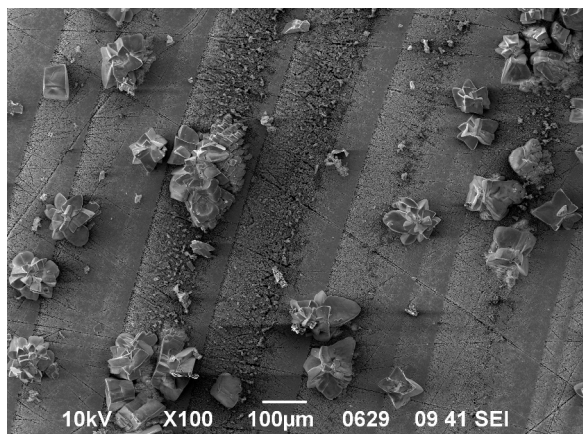


Рис. 1. Зображення РЕМ, що демонструє кристаліти, які утворилися на поверхні монокристалічного *n*-InP після анодного електролітичного травлення.

Таблиця 2

Хімічний склад кристалітів на поверхні поруватого *n*-InP

Компоненти	O	F	H	In	Загалом
Спектр 1	25,72	21,28	1,02	51,98	100,00

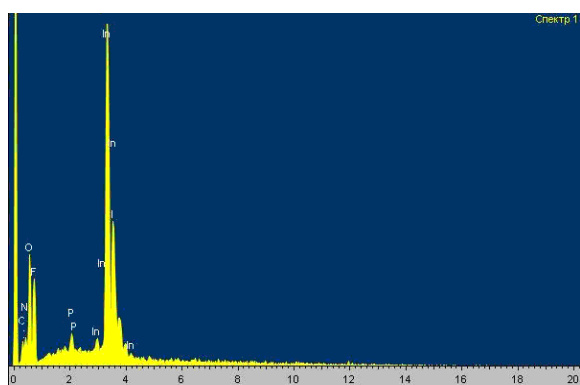


Рис.2. Хімічний склад поруватих зразків InP, отриманий методом EDAX.

Видно, що кристаліти мають досить складну «зірчасту», але відмінну одна від іншої в деталях, форму. Їх форма залежить, з нашої точки зору, від типу тих зародкових дефектів, що виходять на (111)-поверхню зразка *n*-InP та створюють умови подальшого пороутворення (розгалуження пор). Хімічний склад кристалітів (у відсотках) представлено у таблиці 2.

З табл. 2 видно, що кристаліти складаються з кисню, фтору та індію, тоді як вміст атомів фосфору дуже малий (~ 1%). Така ситуація свідчить про те, що частина атомів індію з монокристалу *n*-InP була заміщена іншими атомами; заміщені атоми, в свою чергу, вступили у взаємодію з електролітом, і продукти цієї взаємодії «осіли» на поверхні поруватого кристалу у вигляді кристалітів. Щільність кристалітів, що утворилися на поверхні поруватого InP складала приблизно $2,5 \times 10^5 \text{ см}^{-2}$.

Якісний та кількісний склад поруватої поверхні InP досліджувався методом EDAX на растровому електронному мікроскопі JSM-6490 (рис. 2).

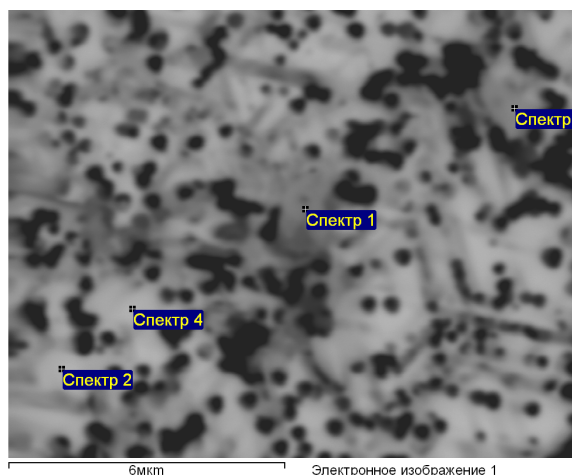


Рис. 3. Поверхня поруватого *n*-InP, склад компонентів якої наведено у таблиці 3.

Компонентний склад було проаналізовано для чотирьох різних точок поверхні зразків, вибраних довільно (рис. 3). Дані про хімічний склад поверхні (у відсотках) наведено у таблиці 3.

З табл. 3 видно, що на поверхні зразка зменшилася концентрація атомів кисню (приблизно до (2-6)%) і практично зникли атоми фтору (залишок від 0,6 до 2%). Близкість середнього значення концентрації кисню в зразку та його дисперсії свідчить про те, що концентрація кисню пов'язана з випадковим процесом, що не корелює з процесом травлення. Збільшені величини концентрацій індію і фосфору (особливо) на поверхні поруватого *n*-InP у порівнянні з їх концентраціями у кристалітах свідчать про те, що вони були витіснені з кристалітів поруватого *n*-InP атомами кисню та фтору.

Надлишок атомів індію як у кластерах-кристалітах, так і на поверхні пор свідчить про те, що вихідні монокристали мали їх скопичення вздовж кристалографічної осі [111]. У роботі [13] при вивченні спектрів рентгенівського поглинання не виявлено перебудови кристалічної ґратки і утворення інших сполук (в тому числі й оксидів індію та фосфору) при переході «монокристал- поруватий матеріал» за рахунок травлення InP в суміші плавикової кислоти та етилового спирту. Наші результати підтверджують цю концепцію. Надлишок індію як у кластерах, так і на поверхні пор свідчить про те, що він знаходиться не тільки у

зв'язаному (у вигляді кластерів In-P), але й вільному стані (завдяки його скопиченню вздовж кристалографічної осі [111] *n*-InP), чому сприяє технологічний процес вирощування монокристалу.

Кисень на поверхні існує у електрично, але не хімічно зв'язаному стані. Отже оксиди індію та фосфору на поверхні практично відсутні.

Таблиця 3

Хімічний склад поверхні поруватого *n*-InP

Компонента	O	F	P	In	Разом
Спектр 1	15,33	2,13	22,12	60,41	100,00
Спектр 2	2,12	0,64	22,36	74,89	100,00
Спектр 3	6,76	2,05	21,03	70,15	100,00
Спектр 4	2,73	1,07	22,10	74,10	100,00
Середнє значення	6,74	1,47	21,90	69,89	100,00
Стандартне відхилення	6,09	0,74	0,59	6,65	

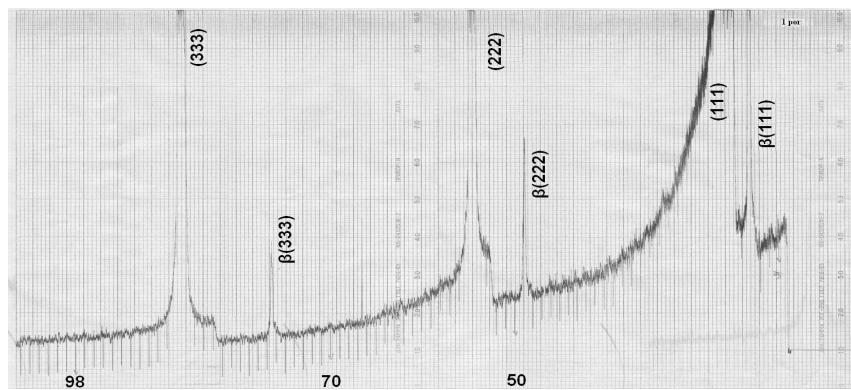


Рис. 4. Дифрактометричні спектри поруватого InP, отримані методом рентгенівської дифрактометрії на дифрактометрі ДРОН-3М.

Структура поруватих шарів InP досліджувалася методом рентгенівської дифрактометрії на дифрактометрі ДРОН-3М. На дифрактограмах присутні рефлекси тільки монокристалічного InP структури сфалериту. Максимум $26,3^{\circ}$ відповідає відбиттю від площин (111) з міжплощинною відстанню 0,337 нм. Інші максимуми $54,6^{\circ}$, $86,5^{\circ}$ відповідають відбиттю від площин (222) та (333) відповідно. Відсутність інших рефлексів на дифрактограмі свідчить про моно кристалічність отриманих поруватих шарів InP та відсутність оксидів (або їх концентрація складає менше 5%). Це підтверджує зроблене нами раніше припущення щодо відсутності на поверхні поруватого фосфіду індію оксидів.

На рис 5 та у таблиці 4 наведено хімічний склад розвиненої (зовнішньої та внутрішньої) поверхні поруватого шару *n*-GaP.

Виходячи з результатів хімічного аналізу поруватого *n*-GaP, можна стверджувати, що поверхня практично не містить залишків кисню, а, отож, і оксидів галію та фосфору, а також оксидів інших домішок. На поверхні відсутній також фтор. Отже, воднево-галогенний розчин, який використовували для створення поруватих структур, не залишає після травлення залишкових продуктів реакції та оксидів. Перебудови ґратки та утворення

інших сполук при анодному електролітичному травленні фосфідів групи A^3B^5 в травниках на основі плавикової кислоти, не виявлено, що співпадає з результатами [3, 14].

Якщо проаналізувати відсоткову долю фосфору та галію на поверхні зразків поруватого *n*-GaP, то можна побачити, що стехіометрія зразка значно зміщена у бік надлишку галію. Це може свідчити про те, що під час травлення у розчині етанолу і плавикової кислоти швидше травиться підґратка фосфору. Потрібно також враховувати скопичення атомів галію вздовж кристалографічної осі [111].

2.2. Нерівномірність розподілу пор на поверхні InP.

Під час травлення фосфіду індію на поверхні з'явилися концентричні кільця – темні й світлі смуги, рис.6. За допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) вдалося встановити, що темні смуги – це місця більш щільного скупчення пор. Всередині світлих смуг пори теж наявні, але їх кількість значно менша. Поява кілець, на нашу думку, пов'язана з технологією отримання кристалів InP, які були вирощені за методом Чохральського. Смуґаста неоднорідність розподілу компонентів – дуже поширене явище при вирощуванні монокристалів за методом Чохральського.

Поняття «смугастості» відображає картину в прокольному перерізі кристалу. Насправді, відповідні області простираються паралельно в двох вимірах в залежності від способу вирощування, температури, процесів переносу, швидкостей обертання та витягування кристалу тощо [15]. Смугастість пов'язана, в першу чергу, з пружними далекодіючими механічними напруженнями, що виникають між розплавом і твердою фазою кристалу [16]. Джерелами цих напружень є також області композиційної та структурної неоднорідності – смуги сегрегації домішок і скупчення дефектів кристалічної ґратки. Композиційна неоднорідність, що проявляється у вигляді суттєвих коливань концентрації домішки в смугах сегрегації, визиває появу дислокацій ґратки. Зниження рівня термопружних напружень послаблює активність джерел дислокацій та підвищує однорідність

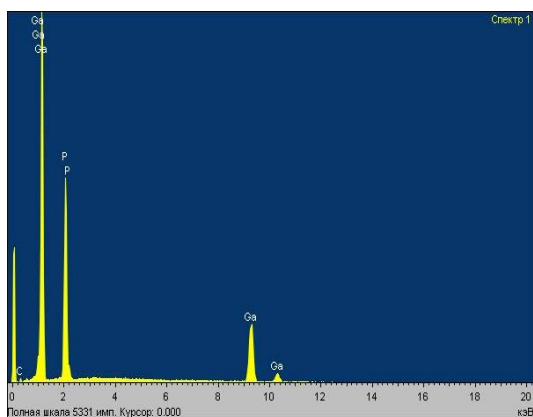


Рис. 5. Хімічний склад поруватих зразків GaP, отриманий методом EDAX4.

Таблиця 4

Хімічний склад поверхні поруватого n-GaP

Спектр	O	F	P	Ga	Разом
Сумарний спектр	0.68	0.14	30.64	68.54	100.00

розподілу домішки в об'ємі кристалу.

Слід зазначити, що смугастість не завжди легко спостерігати, тому її можна не помітити. Анодне електролітичне травлення монокристалу InP дало таку можливість – кільця можна побачити без допомоги мікроскопу (ширина смуги складає приблизно 100 мк), рис.1 та б.

2.3. Морфологія поруватих зразків InP та GaP

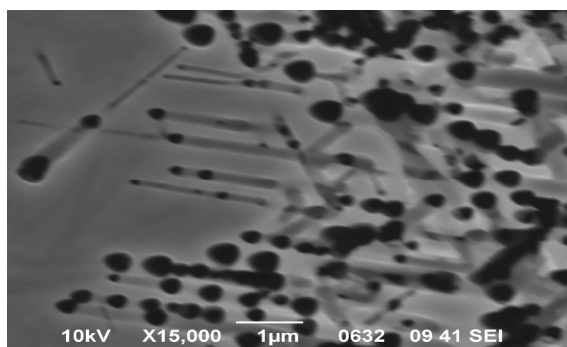
2.3.1. Поруваті зразки InP

Рис. 7а,б демонструє фрагмент поверхні поруватого зразка n-InP, з якого чітко видно місцеположення утворення ядер пор. Краї пор трохи розтягнуті в площині (111).

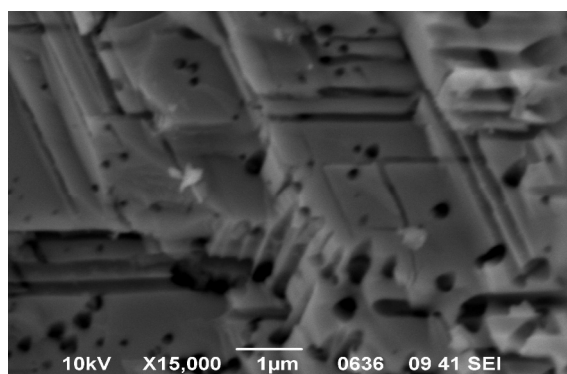
Співставлення з відомими літературними даними [1,3,17] свідчить про те, що аніони (іони F) відіграють вирішальну роль в формуванні пор (їх форми, діаметру, глибини, положення тощо).



Рис. 6. Зображення поверхні поруватого n-InP після травлення в розчині HF: H₂O: C₂H₅OH=1:1:2.



а)



б)

Рис. 7. Зображення поверхні (а) та сколу (б) поруватого шару InP, отримані з використанням СЕМ.

Розподіл щільності пор і місцеположення ядер утворення пор дуже нерівномірний; спостерігається суттєва негомогенність [18]. Поверхня є мезопористою (діаметр пор складає від 100 до 600 нм). 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 [19].

При вивченні мікроструктур поруватих шарів дуже часто виявляється загальна для всіх напівпровідникових сполук A³B⁵ 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 [1, 14, 18]. Цією особливістю є негомогенне в площині з кристалографічною орієнтацією [111] розповсюдження пор (рис. 7,б). 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 травленні монокристалів *n*-InP вздовж кристалографічної осі [111] спостерігалася тенденція до групування пор у симетричні скопичення навколо зародкових пор, що виникли раніше і пов'язані з виходом на (111) поверхню дислокації та мікро- і нанотріщин [1-3, 14, 18, 19].

При використовуванні електролітів, що містять аніони одного сорту, виділеними напрямками розповсюдження (мультиплікації) пор завжди виявляються поверхня (111)В, формування пор в площині якої є енергетично більш вигідним. В той же час інтенсивність розгалуження пор під поверхню підвищується, що приводить до швидкого наростання їх густини із збільшенням глибини поруватого шару (див. порожнини в глибині зразка, рис. 7б).

На рис. 8. 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 електролітичного 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 кристалічної ґратки поблизу неї.

Місце виходу дислокації на поверхню кристалу служить центром реакції розчинення. Тепло (теплота розчинення), що виділяється, сприяє істотному прискоренню розчинення поверхні саме в цій

області. Автокаталітичний розвиток процесу розчинення підсилює переважний характер травлення у області виходів дислокацій. Все це приводить до утворення на поверхні кристалу навколо виходу дислокації так званої "ямки травлення".

У ряді випадків має місце електрохімічна дія

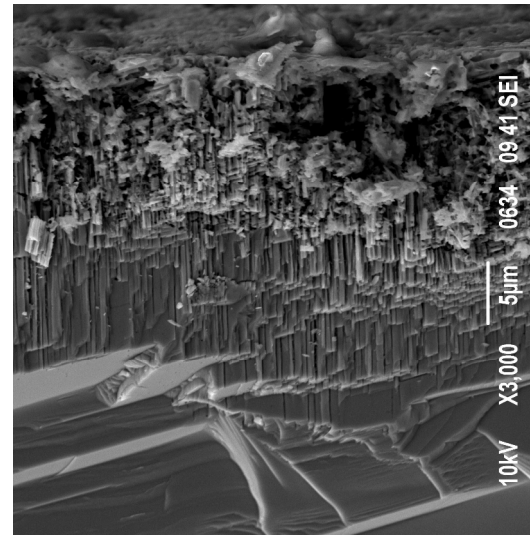


Рис. 8. Зображення розколу поруватого InP, що демонструє вихід дислокації під поверхню досліджуваного зразка

домішkových атомів кристалу на процеси розчинення у області виходу дислокацій на поверхню, оскільки локалізація домішки часто здійснюється у області ліній дислокацій. Симетрія та періодичність ансамблю пор повторює симетрію та періодичність дефектної структури напівпровідника, що виникає у його приповерхневому шарі.

Число ямок травлення розглядається як міра щільності дислокацій. Розрахунок середньої щільності ямок травлення ND здійснювався за формулою:

$$ND = n_{cp} / S,$$

де n_{cp} – середня кількість дислокаційних ямок в полі зору мікроскопа, S – площа поля зору, см².

Розрахунок щільності дислокацій досліджуваного кристалу фосфіду індію у місцях скупчення дислокацій (темні смуги на рис.1 та б) дав значення 2×10^6 см⁻². У областях, менш заповнених порами щільність дислокацій складала приблизно 10^4 см⁻².

Цей результат добре узгоджується з паспортними даними зразків InP, отриманими від виробника використовуваних напівпровідників (компанія «Molecular Technology GmbH») – щільність дислокацій складає 10^6 та 10^4 см⁻² у місцях скупчення дислокацій та у областях, де концентрація дислокацій значно менша відповідно.

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

2.3.2. Поруваті зразки GaP

На рис.9 проілюстровано зображення поверхні поруватого фосфіду галію. Видно, що пори розташовані хаотично; діаметр їх складає (0,5 - 1,5) мкм. Також слід відзначити, що навколо глибоких зародкових пор виникають менш глибокі радіальні розтравки (див. тонкі смуги, що відходять від пор, рис.4), які організовані майже по колу (чи еліпсу). Тобто має місце розгалудження пор навколо первинної (вихідної) пори, що пов'язана з виходом на поверхню дислокації.

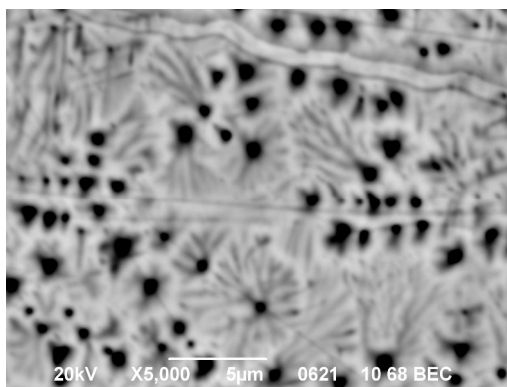


Рис. 9. Зображення поруватої поверхні GaP

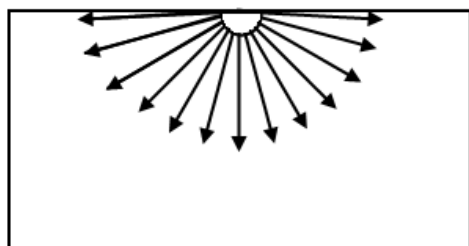


Рис. 10. Схематичне зображення процесу утворення зародкових пор та первинних розгалужень

Потрібно відзначити, що формування нанопор у кремнії та бінарних сполуках A^3B^5 при анодному електrolітичному травленні обумовлено спонтанним формуванням складної просторової структури (явище самоорганізації в нелінійних системах [1,2]).

Утворення і мультиплікація пор обумовлені протіканням наступних процесів.

а) На перших етапах травлення починають формуватися ядра пор на поверхні монокристалічних сполук A^3B^5 ; пори зароджуються в тих місцях поверхні, які мають найбільшу дефектність, що, з нашої точки зору, обумовлено виходом на поверхню дислокацій, витравлення яких є енергетично найбільш вигідним процесом.

б) Після досягнення визначеної щільності пор (що пов'язано з концентрацією та ефективністю вихідних дислокацій) на поверхні, починається травлення об'єму монокристалу: проникнення пор вглиб кристалу.

в) Наступним етапом є протравлення первинних розгалуджень, рух яких здійснюється в площині поверхні (111) у напрямках, в яких зв'язки між

атомами послаблені, з організацією вторинних пор [перпендикулярних поверхні (111)] у тих місцях площини (111), де мають місце якісь інші менш серйозні (у порівнянні з дислокаціями) порушення кристалічної структури, у яких ґратка також послаблена і спостерігається більш глибокий мінімум вільної енергії системи.

г) Потім появляється наступне розгалудження з утворенням тонких стінок між порами, тобто має місце групування симетричного скопичення пор навкруги зародкоутворюючих початкових пор. Процес травлення в об'ємі кристалу здійснюється по всіх напрямках, у яких виконується умова мінімуму вільної енергії системи, у вигляді кореневої системи [5].

д) У результаті навкруги кожного ядра, пов'язаного з зародковою дислокацією, утворюється велика кількість пор, що розповсюджуються у напрямку, перпендикулярному до (111) поверхні зразка, рис. 10. Виходячи з цього, можна припустити, що межа розділу між поруватим шаром і монокристалом буде складатися із великої кількості напівсферичних поверхонь, що розміщені на невеликій відстані одна від іншої, тобто виникає майже плоска межа розділу. Щільність таких концентричних пор доволі велика, і тому стінки, котрі відділяють їх одну від іншої дуже тонкі. Таким чином, в процесі травлення деякі з цих стінок можуть руйнуватися в результаті підвищеного тиску всередині пор. Цим можна пояснити появу значних розтравів навколо деяких ядер пор на поверхні (див. великі розтравки на поверхні та всередині кристалу, рис. 9).

е) Зупинка процесу травлення на стадії проникнення первинних пор вглиб кристалу, дозволяє визначити місця виходу дислокацій на поверхню, початкову дефектність монокристалу, та щільність дислокацій. Звичайно, при цьому інші (зокрема, зовнішні) фактори пороутворення повинні бути незмінними (застабілізованими).

Висновки

На основі проведених досліджень було встановлено, що анодне електrolітичне травлення поверхні монокристалічного GaP в розчині $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ призводить до утворення хаотично розташованих пор, діаметр яких лежить у межах від десятків нанометрів до 1,5 мкм. Досліджено морфологію поруватого шару і показано, що в результаті травлення утворюється складна структура пор, яка нагадує кореневу розгалуджену систему.

Розроблено технологію отримання поруватих шарів InP, досліджено морфологію та хімічний склад поверхні. Встановлено, що щільність вхідних отворів пор, також як і ступінь поруватості макроскопічно однорідних поруватих шарів варіюються у широкому діапазоні величин в залежності від матеріалу напівпровідника, орієнтації поверхні, рівня легування, типу присутніх в розчині аніонів та умов анодування. Площі, зайняті отворами пор, можуть

складати до декількох десятків відсотків від площі початкової поверхні.

Неоднорідність у розподілі пор по поверхні зразка InP пояснена з точки зору наявності дефектів на поверхні вихідного монокристалу та наявності термопружних напружень. Виявлено смугастість структури, яка обумовлена особливостями технології вирощування монокристалів. Це стало можливим завдяки анодному електролітичному травленню, в результаті якого пори проросли вздовж ліній сегрегації домішок - областей композиційної та структурної неоднорідності.

При вивченні мікро-, наноструктур поруватих шарів встановлено особливості механізмів пороутворення для досліджуваних зразків *n*-InP та *n*-

GaP, що обумовлені виходом дислокацій на (111) поверхню та ростом пор як вздовж поверхні, так і перпендикулярно їй.

Оцінка хімічного складу поверхні поруватих шарів InP та GaP показала, що пори не заповнюються електролітом; компонентний склад поверхні поруватого матеріалу складають продукти неповного окислення матеріалу напівпровідника, що виникають при його взаємодії з іонами розчину.

Автори виражають вдячність компанії «Molecular Technology GmbH» за надані зразки монокристалічного фосфіду індію та Бурховецькому В. і Смолякову О. за допомогу в проведенні експериментів.

- [1] В.П. Улин, С.Г. Конников. Природа процессов электрохимического порообразования в кристаллах АПВ (часть 1) // *ФТП*, **41**(7), сс.854-866 (2007).
- [2] В.П. Улин, С.Г. Конников. Природа процессов электрохимического порообразования в кристаллах АПВ (часть 2) // *ФТП*, **41**(7), сс.867-877 (2007).
- [3] Lionel Santinacci, Thierry Djenizian. Electrochemical pore formation onto semiconductor surfaces // *Comptes Rendus Chimie*, **11**, pp.964-983 (2008).
- [4] R. Srinivasan and K. Ramachandran. Thermal diffusion in nanostructured porous InP // *Bull. Mater. Sci.*, **31**(6), pp. 863-868 (2008).
- [5] H. Föll, S. Langa, J. Carstensen, M. Christophersen, and I. M. Tiginyanu // "Pores in III-V semiconductors," *Advanced Materials*, **15**(3), pp. 183-198 (2003).
- [6] I. Simkiene, J. Sabataityte, A. Kindurys and M. Treideris. Formation of Porous *n*-A³B⁵ Compounds // *Acta Physica Polonica A*. **113**(3), pp. 1085-1090 (2008).
- [7] Hideki Hasegawa, Taketomo Sato/ Electrochemical processes for formation, processing and gate control of III-V semiconductor nanostructures // *Electrochimica Acta*. **50**, pp. 3015-3027 (2005).
- [8] Formation of porous InP by cathodic decomposition/ Zhankun Weng, Aimin Liu, Yanhong Liu, Huijing Luo, Feng Xu, Xiuping Liang, Guotong Du // *Microelectronics Journal*, **38**, pp. 1191-1195 (2007).
- [9] M. Hueppe, U. Schlierf, R. Gassiloud, J. Michler, P. Schmuki. Electrochemical structuring of mechanically activated *n*-InP (100) surfaces // *Phys. Stat. Sol. (c)* **2**(9), сс. 3359-3364 (2005).
- [10] В.П. Хвостиков, С.В. Сорокина, Н.С. Потапович и др. Исследование свойств эпитаксиального и слиткового антимолида галлия // *ФТП*, **42**(10), сс. 1198-1205 (2008).
- [11] Selective etching of *n*-InP(1 0 0) triggered at surface dislocations induced by nanoscratching/ R. Gassiloud, J. Michler, C. Ballif, Ph. Gasser, P. Schmuki // *Electrochimica Acta*. **51**, pp. 2182-2187 (2006).
- [12] V.V. Kidalov, G.A. Sukach, A.S. Revenko, A.D. Bayda Properties of cubic GaN films obtained by nitridation of porous GaAs (001) // *Phys stat. sol. (a)* **202**(8), pp. 1668-1672 (2005).
- [13] Синхротронные исследования электронных спектров в наноструктурах на основе полупроводников A³B⁵/ Е.П. Домашевская, В.А. Терехов, В.М. Кашкаров и др. // *ФТП*, **37**(8), сс. 1017- 1022 (2003).
- [14] Investigations of porous InP properties by XRD, IR, USXES, XANES and PL techniques Е.Р. Domashevskaya, V.M. Kashkarov, P.V. Seredin, V.A. Terekhov, S.Yu. Turishchev, I.N. Arsenyev, V.P. Ulin / *Materials Science and Engineering B*. **147**, pp. 144-147 (2008).
- [15] Л.М. Сорокин, Т.С. Аргунова, Н.В. Абросимов, М.Ю. Гуткин, А.Г. Забродский, Л.С. Костина, J.W. Jung, J.H. Je. Композиционная неоднородность и дефекты структуры в кристаллах твердого раствора Ge_xSi_{1-x}, выращенных методом Чохральского // *Письма в ЖТФ*, **33**(12), сс. 37 (2007).
- [16] В.А. Алиев. Проблемы технического применения слоистых кристаллов A^{III}B^{III}C^{VI}₂ // *Международная Конференция «Fizika – 2005»*, 7-9 июнь, (**59**), Баку, Азербайджан, сс.224-226 (2005).
- [17] A. Eb, A.M. Gonçalves, L. Santinacci, C. Mathieu, A. Etcheberry. Pore growth on *n* -InP in liquid ammonia: electrode potential and morphology evolution // *Physica status solidi (c)*. **5**(11),pp. 3484-3487 (2007).
- [18] P. Schmuki, U. Schlierf, T. Herrmann, G. Champion. Pore initiation and growth on *n*-InP(100) // *Electrochimica Acta*. **48**, pp. 1301-1308 (2003).
- [19] Sato Taketomo, Fujino Toshiyuki and Hasegawa Hideki. Self-Assembled Formation of Uniform InP Nanopore Arrays by Electrochemical Anodization in HCl based Electrolyte // *Applied Surface Science*, **252**, pp. 5457-5461 (2006).

Ya.A Sychikova¹, G.A. Sukach², V.V. Kidalov¹, Yu.I. Yatsenko¹

Influence of Dislocations on the Pores Formation in *N*-Inp Ta *N*-Gap Single Crystals Treated in Etching Solutions on the Base of Hf

¹*Berdyansk State Pedagogical University,*

²*National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine*

Experimental investigations of morphology, structure, X-ray and e-beam diffraction and chemical composition of porous InP та GaP samples of *n*-type, obtained with the use of anodic electrolytic etching of (111)-surface of single crystals in halogen fluorine electrolytes were carried out. The co-relations between dislocation density of single crystals and concentration of the created pores were established and the role of dislocations in the pores creation was determined. Mechanisms of the formation and multiplication of the pores in the investigated samples were proposed.