

Є.Ф. Венгер, І.М. Матіюк, Л.О. Матвеева, М.Ю. Кравецький, І.О. Мазарчук  
**Вплив механічних і хімічних обробок на оптичні властивості  
поверхневих шарів монокристалів ZnAs<sub>2</sub>**

*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, пр. Науки 45, Київ,  
03028, Україна, тел.: 8(044)5258317, E-mail: [matveeva@isp.kiev.ua](mailto:matveeva@isp.kiev.ua)*

Методом електровідбивання показано, що якість поверхні монокристалів ZnAs<sub>2</sub> визначається умовами її обробки і при різних обробках виникають різні величини механічних напружень. Встановлено, що при шліфуванні і механічному поліруванні на поверхні монокристалів р-типу провідності утворюється інверсійний шар n-типу. Причиною інверсії може бути донорна природа дефектів, які виникають при пластичній деформації під час абразивної обробки поверхні. При хімічній різці внаслідок взаємодії поверхні кристала з розчином у приповерхневому шарі утворюються точкові дефекти (вакансії), які не змінюють його тип провідності.

**Ключові слова:** поверхня, діарсенід цинку, електровідбивання, механічні напруження, інверсія типу провідності.

*Стаття постуила до редакції 07.07.2005; прийнята до друку 15.11.2005*

## Вступ

Діарсенід цинку належить до моноклінної сингонії з просторовою групою симетрії C<sub>2h</sub><sup>5</sup>. Ширина забороненої зони ZnAs<sub>2</sub> E<sub>g</sub><sup>i</sup> = 0,892 мкм – непрямий оптичний перехід, а відомі найближчі прямі переходи це E<sub>g</sub><sup>d</sup>(E || c) = 0,956 eV та E<sub>g</sub><sup>d</sup>(E ⊥ c) = 0,973 eV при 300 К [1,2].

Напівпровідникові монокристали діарсеніду цинку служать матеріалом для виготовлення оптичних фільтрів із високими технічними параметрами. Світофільтри на основі монокристалів діарсеніду цинку мають більш різкий край пропускання з крутизною (K ≈ 1,6%), ніж германій і кремній (K ≈ 10% і K ≈ 8% відповідно) в ближній ІЧ-області спектру. Крутизна краю пропускання є одним із нормативних параметрів світлофільтрів і визначається наступним чином:

$$K\% = 100\% \cdot [(\lambda_{80} - \lambda_5) / \lambda_{50}] \quad (1)$$

де K – крутизна краю пропускання в %, λ<sub>80</sub> – довжина хвилі, яка відповідає 80% пропусканню світла, λ<sub>5</sub> – довжина хвилі, яка відповідає 5% пропусканню, λ<sub>50</sub> – довжина хвилі, яка відповідає 50% пропусканню. Світофільтри на основі монокристалів ZnAs<sub>2</sub> мають більш різкий, практично ідеальний, край поглинання і по значенню граничної довжини хвилі пропускання λ<sub>5</sub> ≈ 1,28 мкм для E ⊥ c

і λ<sub>5</sub> ≈ 1,32 мкм для E || c доповнюють номенклатуру світлофільтрів ближнього інфрачервоного діапазону [3,4].

Вплив технологічних обробок на оптичні властивості приповерхневих шарів цього матеріалу в науковій літературі практично не досліджено. Для виготовлення якісних оптичних фільтрів та фотоприймачів на основі монокристалічного ZnAs<sub>2</sub> необхідне проведення дослідження впливу технологічних режимів обробки на оптичні властивості його поверхні. Тому вивчення впливу обробки поверхні на глибину порушених шарів та на їх фізичні властивості стали предметом даного дослідження.

## І. Методика експерименту

Всі зразки були вирізані або сколоті із одного монокристала діарсеніду цинку з паралельними площинами орієнтації (110). Було підготовлено 6 груп зразків. Перша група зразків була із поверхнями сколу монокристалів ZnAs<sub>2</sub>. Поверхня другої групи зразків отримана хімічною різкою лавсановою струною діаметром 200 мкм із подачею розчину 20 об.% Вг в НВг. Поверхня третьої групи зразків після різки струною із діамантовим абразивом М40 хімічно травилась при кімнатній температурі поліруючим травником на основі бромю. Поверхня четвертої групи зразків отримана лише струною різкою із діамантовим абразивом М40. Механічно

поліровані поверхні п'ятої групи зразків підготовлені послідовним шліфуванням абразивами M20, M10, M7 і наступним поліруванням алмазними пастами ACM 5.3 і ACM 2.1. Механічна обробка поверхні шостої групи зразків полягала у шліфуванні абразивом M20.

Для дослідження поверхні кристалів  $ZnAs_2$  використано метод модуляційної спектроскопії електровідбивання (ЕВ), який дозволяє вивчати прямі оптичні переходи в особливих точках зони Бріллюена і тому широко використовується для аналізу зонної структури твердих тіл [5]. Через проникнення світла у напівпровідник в області його фундаментального поглинання на незначну глибину сигнал ЕВ несе інформацію про тонкий приповерхневий шар кристала. Визначений із спектрів ЕВ феноменологічний параметр уширення  $\Gamma$  є інтегральною характеристикою розсіяння збурених світлом носіїв заряду в приповерхневій області кристала, а зміщення енергії переходу дозволяє судити про наявність механічних напружень у приповерхневому шарі. Тому величини енергії переходу і параметра  $\Gamma$  є індикаторами стану досліджуваної поверхні стосовно механічних напружень та дефектності приповерхневого шару.

Спектри ЕВ вимірювались на монокристалах, вирощених із розплаву методом Бріджмена у вертикальній печі. Вихідні зразки  $ZnAs_2$  були р-типу провідності з концентрацією дірок  $1,0 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  і рухливістю  $5 \cdot 10^2 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ . Тип провідності поверхні зразків після обробок контролювався методом електровідбивання по фазі сигналу і незалежно методом термозонда. Спектри ЕВ вимірювались в області енергій фотонів  $h\nu = 0,9 \div 1,05 \text{ eV}$  з використанням електроліту в якості бар'єроутворюючого контакту при частоті модуляції  $1,019 \text{ кГц}$  на устаткуванні, яке забезпечувало чутливість вимірювання  $\Delta R/R \cdot 10^{-4}$  із спектральною роздільною здатністю  $3 \text{ меВ}$ . Вимірювання проводились у кварцовій електролітичній комірці з  $0,1 \text{ N KCl}$  водним розчином і платиновим протиелектродом. Для зменшення втрат, зумовлених поглинанням світла водним електролітом в даній спектральній області, дослідження проводились капілярним методом. Капілярний шар електроліту знаходився між зразком і вікном електролітичної комірки. Сигнал ЕВ реєструвався в слабопольовому режимі, який визначався із діапазону лінійної залежності  $\Delta R/R$  від модулюючої напруги  $U_m$ . Це дозволяло використовувати трьохточковий метод для розрахунку як енергії переходів  $E_g^d$ , так і параметру уширення спектрів  $\Gamma$  [5, 6]. Вимірювання виконані при кімнатній температурі у неполяризованому світлі.

## II. Результати і їх обговорення

Спектри ЕВ монокристалів  $ZnAs_2$  з різними

технологічними обробками поверхні представлені на рис. 1 і 2. Полярність сигналу електровідбивання на рис. 1 притаманна напівпровідниковому матеріалу р-типу, а на рис. 2 характерна для напівпровідникових матеріалів n-типу провідності [7]. Зміна полярності фази сигналу на протилежну для зразків після механічної шліфовки та механічної поліровки свідчить про зміну знаку провідності поверхні після цих технологічних обробок (рис. 2). Це було підтверджено також вимірюваннями типу провідності методом термозонда. На механічно шліфованих і механічно полірованих поверхнях результат вимірювань засвідчив n-тип провідності поверхні. Але на механічно полірованій поверхні сигнал термозонда був слабший, ніж на шліфованій поверхні, що свідчить про зменшення товщини порушеного шару після поліровки. Причиною інверсії типу провідності при механічній шліфовці і поліровці є донорна природа дефектів, які виникають при пластичній деформації. Зміна полярності фази на протилежну у спектральному ході кривих ЕВ була зафіксована також у роботі [7] після механічної різки діамантовим кругом і механічної поліровки поверхонь монокристалів Si р-типу.

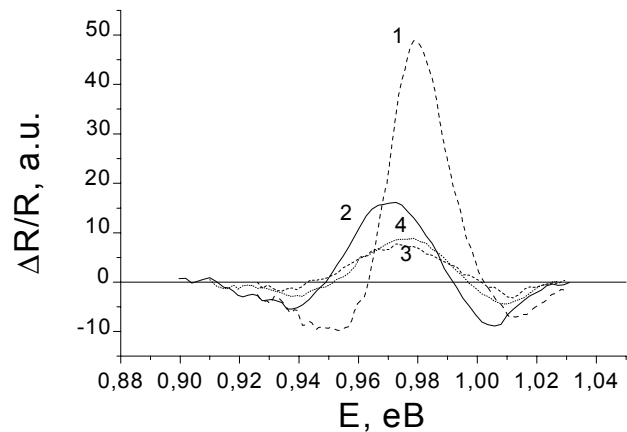


Рис. 1. Спектри ЕВ монокристалів  $ZnAs_2$  при різній обробці поверхні: 1 – скол; 2 – хімічна різка; 3 – різка діамантовою струною і хімічне травлення на глибину 7 мкм; 4 – різка діамантовою струною.

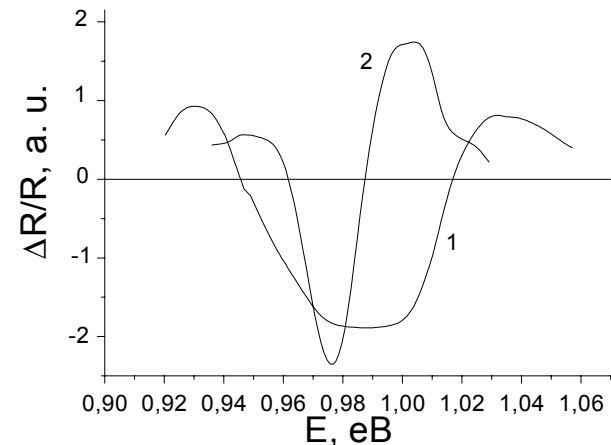
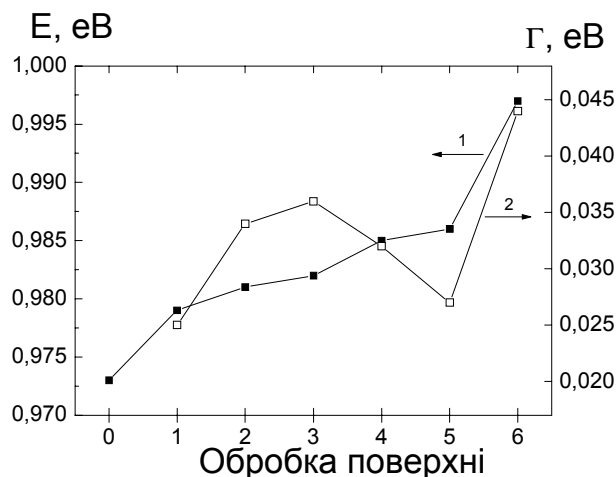


Рис. 2. Спектри ЕВ монокристалів  $ZnAs_2$  після механічних обробок поверхні: 1 – шліфовка; 2 – механічна поліровка.

Не змінився тип поверхневої провідності у порівнянні з об'ємом  $p$ - $ZnAs_2$  після струнної діамантової різки та після діамантової різки і наступного хімічного травлення (криві 3 і 4, рис. 1). Це свідчить про відсутність значних пластичних деформацій при струнній діамантовій різці, що можна пояснити тангенціальним напрямком механічних навантажень на досліджувану поверхню у порівнянні з нормальним при механічному шліфуванні та поліруванні. Не змінилась полярність фази на спектрах ЕВ також після хімічної різки зразків (крива 2, рис. 1), що свідчить про збереження типу провідності в приповерхневому шарі. Перевірка методом термозонда також не виявила інверсії типу провідності на поверхні після хімічної різки.

На кривій 1 рис. 3 наведено експериментальні значення енергії переходу, обчислені із спектрів електровідбивання зразків, в залежності від технології обробки поверхні монокристалічного  $ZnAs_2$ . Ці значення порівнюються з величиною енергії прямого оптичного переходу  $E_g^d(E \perp c) = 0,973 \text{ eV}$ , визначеною із вимірювань оптичного поглинання об'ємного зразка в [1,2]. Зміни в енергії переходу викликані появою механічних напружень у приповерхневій області при технологічних обробках поверхні. Найменша енергія переходу на поверхні у порівнянні із об'ємним значенням і відповідно найменші механічні напруження спостерігаються на сколі монокристала  $ZnAs_2$ . Збільшується енергія переходу і, відповідно, зростають механічні напруження на поверхні після хімічної різки зразка. Дослідження методом внутрішнього тертя, проведене в роботі [8], також виявило наявність невеликих пружних деформацій і



**Рис. 3.** Значення енергії прямого оптичного переходу (крива 1) та величини параметра уширення  $\Gamma$  (крива 2) в залежності від технології обробки поверхні монокристалів  $ZnAs_2$ . Цифри на осі абсцис позначають вид обробки поверхні: 1 – скол; 2 – хімічна різка; 3 – різка діамантовою струною і хімічне травлення; 4 – різка діамантовою струною; 5 – механічне полірування; 6 – шліфування. 0 – літературні дані для значення енергії даного переходу, отримані із спектрів поглинання об'ємного монокристала  $ZnAs_2$  [1,2].

малу концентрацію точкових дефектів в об'ємі антимоніду індію після хімічної різки. Збільшилась величина енергії переходу після діамантової різки струною із наступним травленням на глибину 7 мкм. Це більша величина енергії даного оптичного переходу спостерігається зразу після діамантової різки. Очевидно, що порушений шар на глибині 7 мкм менш напружений, ніж на поверхні після діамантової різки. На механічно полірованій поверхні (кінцева доводка алмазною пастою АСМ 2,1) енергія переходу збільшується, але її значення суттєво менше, ніж для поверхні, шліфованої абразивом М20. Це свідчить про значне усунення пружних деформацій, які виникають на поверхні при механічному шліфуванні, за допомогою наступного механічного полірування. Виявлені зміщення енергії критичних точок при описаних технологічних обробках поверхні у порівнянні із об'ємом свідчать про виникнення механічних напружень різної величини у порушених приповерхневих шарах.

Відомо [8,9], що механічні напруження, які виникають при механічній шліфовці і поліровці поверхні напівпровідника, є напруженнями стиску. Оскільки для механічно шліфованого  $ZnAs_2$  енергія переходу збільшилась на 0,02 eV у порівнянні із поверхнею сколу, то можна стверджувати, що коефіцієнт зміни енергії даного прямого оптичного переходу з тиском  $dE/dP$  для  $ZnAs_2$  має додатній знак. Цей висновок співпадає із даними роботи [10]. Різниця у величині зміщення енергії переходу у роботі [10] (0,038 eV) і в даній роботі (0,02 eV) для шліфованої поверхні у порівнянні зі сколом пов'язана із іншою технологією шліфування зразків. Для даних кристалів величини і знак коефіцієнтів зміни енергії міжзонних електронних переходів від тиску в науковій літературі взагалі відсутні.

Дані для феноменологічного параметра уширення  $\Gamma$  при різних обробках поверхні представлені кривою 2 на рис. 3. Вони свідчать про те, що найбільше значення  $\Gamma$  відповідає шліфованій поверхні. Це означає, що такі поверхні мають низьку якість, тобто розсіяння збурених світлом носіїв заряду відбувається на лінійних і точкових дефектах значної концентрації, які виникають внаслідок пластичної та пружної деформацій при механічному шліфуванні зразка. З рис. 3 (крива 2) та рис. 2 (криві 1 і 2) видно, що механічно полірована поверхня є набагато досконалішою у порівнянні із шліфованою, бо усувається переважна кількість дефектів, які виникли після шліфування внаслідок пластичної деформації. Існування великих механічних напружень на механічно оброблених поверхнях зумовлене значно більшою генерацією точкових дефектів (міжвузлових атомів та вакансій) після абразивних обробок та їх міграцією у глибину напівпровідника [11].

Збільшення  $\Gamma$  після різки зразка діамантовою струною і поліруючого травлення на глибину 7 мкм у порівнянні із суто діамантовою різкою може свідчити про формування відповідного підшару на певній

глибині із збільшеною кількістю дефектів [12, 13].

Значно збільшився феноменологічний параметр уширення  $\Gamma$  при незначних механічних напруженнях і збереженні р-типу провідності на поверхнях, які утворилися після хімічної різки. В результаті хімічної різки можливе утворення дуже тонкого приповерхневого шару нестехіометричного складу із значною концентрацією точкових дефектів (переважно вакансій) [14], які і спричиняють розсіяння носіїв заряду. У роботі [8] метод внутрішнього тертя для InSb після хімічної різки виявляє незначну концентрацію точкових дефектів, бо вимірюється об'ємний ефект на зразках товщиною 300 мкм. Метод ЕВ зондує тонкий приповерхневий шар, який безпосередньо контактує з розчином при хімічній різці і має максимальну концентрацію точкових дефектів на поверхні у порівнянні з об'ємом.

## Висновки.

Показано, що при всіх використаних обробках поверхні монокристалів  $ZnAs_2$  виникають механічні напруження стиску: найменші на сколотих поверхнях, зростають на хімічно різаних, ще більші на різаних діамантовою струною і суттєво збільшуються для шліфованої поверхні. Коефіцієнт зміни енергії прямого оптичного переходу від тиску  $dE/dP$  має додатній знак. При всіх досліджених

обробках поверхні збільшується розсіяння збурених світлом носіїв заряду на приповерхневих дефектах і найбільше після механічного шліфування. Встановлено, що при механічному шліфуванні і поліруванні на поверхні монокристалів  $ZnAs_2$  р-типу провідності утворюються інверсійні шари n-типу, які пов'язані із донорною природою дефектів, які виникають при пластичній деформації. Не змінюється тип провідності на сколах та після діамантової різки. Після хімічної різки, внаслідок хімічних реакцій із робочим розчином, у приповерхневому шарі можливе утворення нестехіометричних точкових дефектів, які проте не змінюють тип провідності і викликають лише незначні пружні деформації.

*Автори вдячні М.М. Григор'єву та А.В. Сукачу за обговорення роботи і конструктивні пропозиції, а також О.В. Фоміну за допомогу в організації виконання роботи.*

**Венгер С.Ф.** – д. фіз.-мат. наук, професор, член-кореспондент НАН України, зав. відділом напівпровідникових гетеросистем;  
**Матіюк І.М.** – молодший науковий співробітник;  
**Матвеева Л.О.** – д. фіз.-мат. наук, професор, головний науковий співробітник;  
**Кравецький М.Ю.** – науковий співробітник;  
**Мазарчук І.О.** – молодший науковий співробітник.

- [1] В.А. Морозова, Т.В. Семененя, С.Ф. Маренкин и др. Особенности краевого поглощения диарсенида цинка // *Неорган. материалы*, **33**(8), сс. 918-923 (1997).
- [2] С.Ф. Маренкин, В.А. Морозова. Синтез и оптические свойства монокристаллов и пленок диарсенидов цинка и кадмия // *Неорган. материалы*, **35**(10), сс. 1190-1202 (1999).
- [3] В.М. Трухан. Применение материалов группы  $A^{II}B^V$  в полупроводниковой электронике // *Тезисы докладов Международной научной конференции „Актуальные проблемы физики твердого тела”*. Минск. с. 264 (2003).
- [4] С.Ф. Маренкин, Д.И. Пишиков, А.М. Раухман и др. Получение, электрические и оптические свойства монокристаллов диарсенидов цинка и кадмия // *Сб. „Свойства легированных полупроводниковых материалов”*. Наука, М. сс. 41-49 (1990).
- [5] В.А. Тягай, О.В. Снитко. *Электроотражение света в полупроводниках*. Наукова думка, К. (1980).
- [6] D.E. Aspnes. Third-derivative modulation spectroscopy with low-field electroreflectance // *Surf. Sci.*, **37**(2), pp. 418-442 (1973).
- [7] T.Ya. Gorbach, R.Yu. Holiney, I.M. Matiyuk et. al. Electroreflectance spectroscopy and scanning electron microscopy study of microrelief silicon wafers with various surface pretreatments // *Semicond. Phys. Quant. Electron. & Optoelectron.*, **1**(1), pp. 66-70 (1998).
- [8] А.В. Любченко, П.А. Максимюк, А.П. Онанко и др. Генерация структурных дефектов в монокристаллах антимоноида индия при абразивных, химических и электрохимических методах обработки // *Электронная обработка материалов*, (2), сс. 31-38 (1995).
- [9] В.Н. Бондаренко, А.М. Евстигнеев, В.А. Тягай и др. Влияние механически нарушенного слоя на спектры электроотражения полупроводников // *Известия АН СССР. Неорган. материалы*, **11**(2), сс. 342-344 (1975).
- [10] L.A. Matveeva, I.M. Matiyuk. Electroreflectance modulation spectroscopy of semiconducting  $CdAs_2$  and  $ZnAs_2$  single crystal surfaces // *Functional Materials*, **7**(4), pp. 1-4 (2000).
- [11] В.Л. Иденбом, А.Н. Орлов. Долговечность материала под нагрузкой и накопление повреждений // *ФММ*, **34**(3), сс. 469-492 (1977).
- [12] В.В. Артамонов, М.Я. Валах, И.А. Мазарчук и др. Комбинационное рассеяние света в нарушенных приповерхностных слоях GaAs // *Украинский физический журнал*, **36**(8), сс. 1163-1167 (1991).
- [13] И.А. Мазарчук, Л.А. Матвеева, Б.Д. Нечипорук и др. Исследование нарушенных приповерхностных слоев в кристаллах арсенида галлия // *ПОВЕРХНОСТЬ. Физика, химия, механика*, (2), сс. 73-77 (1991).

- [14] В.Н. Рожанский, А.А. Предводителев, В.Л. Иденбом. Образование вакансий при диффузии атомов металла через поверхностную пленку и влияние среды на дислокационную структуру // *Физика твердого тела*, 9(3), сс. 757-765 (1969).

E.F. Venger, I.M. Matiyuk, L.O. Matveeva, M.Yu. Kravetzkyi, I.O. Masarchuk

### **Influence of the Mechanical and Chemical Treatment on the Optical Properties of the Monocrystal ZnAs<sub>2</sub> Surface Layer**

*Institute of the Semiconductor Physics by Lashkarev NAS Ukraine, pr. Nauky, 45,  
Kyiv, 03028, Ukraine, phone 80445258317, e-mail [matveeva@isp.kiev.ua](mailto:matveeva@isp.kiev.ua)*

Electroreflectance study was shown that the quality of the surface region of the ZnAs<sub>2</sub> monocrystal is determined by the treatment condition. The mechanical stress appears after different surface treatment. It was shown that inversion layers by n-type conductivity is emerged in the monocrystal of the p-type conductivity after mechanical surface lapping and mechanical polishing. Donor type of the defects that appear at plastic deformation during abrasive surface treatment could be the source of the inversion. The dotted defects (like vacancy) in the surface monocrystalline region emerge in case of the surface reaction with solution at chemical cutting. These dotted defects don't invert the conductivity type of the surface layer of the monocrystal.