

Я.О. Сичікова, А.С. Лазаренко, С.С. Ковачов, І.Т. Богданов

Наноструктури на поверхні ZnSe: синтез, морфологічні та фотолюмінісцентні характеристики

Бердянський державний педагогічний університет, Бердянськ, Україна, yanasuchikova@gmail.com

Наноструктурований селенід цинку було отримано методом електрохімічного травлення. у якості електроліту було використано розчин $H_2SO_4:H_2O:H_2O_5OH=4:1:1$. Встановлено, що поверхня характеризується наявністю двох фаз: верхній шар складається з щільної оксидної плівки, під ним – низькорозмірний поруватий шар з діаметром пор (30 - 80) нм та товщиною міжпорових простінок (15 - 50) нм. Досліджено залежність поверхневої поруватості від часу травлення, що дозволило пояснити основні етапи електрохімічного розчинення кристалу під час анодування. Показано наявність трьох основних етапів: формування шарів Gy та Гельмгольца на межі розділу напівпровідник/електроліт; пороутворення в місцях локалізації дефектів та формування оксидних кристалітів; спонтанне пороутворення. Спектри ФЛ досліджуваних зразків демонструють три максимуми. Полоса випромінювання при 2,45 еВ зумовлена наявністю оксидів, за полюсу 2,78 ЕВ відповідні екситони, Полоса при 2,82 еВ зумовлюється проявом квантово-розмірних ефектів. Хімічний аналіз зразків також показав наявність оксидів на поверхні наноструктури.

Ключові слова: поруватий ZnSe, електрохімічне травлення, фотолюмінесценція, морфологія, наноструктури, електроліт.

Подано до редакції 20.07.2021; прийнято до друку 10.10.2021.

Вступ

Розвиток приладів сучасної твердотільної електроніки вимагає від дослідників пошуку нових конструкційних матеріалів [1, 2]. Традиційно основним напівпровідником був кремній [3, 4], згодом стали активно використовувати германій [5, 6]. Наноструктурування поверхні цих напівпровідників зумовило подальший прогрес у напівпровідниковій електроніці та відкрило нові перспективи використання однокомпонентних напівпровідників [7, 8]. Широкого розповсюдження також набули технології використання бінарних напівпровідників [9, 10]. Напівпровідники групи A^3B^5 , зокрема InP [11, 12], GaAs [13, 14], GaP [15, 16] стали основними матеріалами у лазерній [17, 18], сенсорній [19, 20] галузях. Широко їх використовують також у сонячній енергетиці [21, 22].

Так, у роботі [23] показано, що нанотрубки фосфіду індію можуть бути ефективно використані у фотоніці завдяки низькій швидкості поверхневої рекомбінації. Поруваті шари фосфіду індію запропоновано використовувати у якості м'яких підкладок для синтезу тонких плівок нітриду [24]. Популярності набувають напівпровідникові металеві оксиди [25, 26]. У роботі [27] досліджено умови формування тонких плівок ZnO для використання їх у якості фотокатализатора. Широко застосовуються також TiO_2 [28], Al_2O_3 [29], SiO_2 [30] тощо.

Широкозонні напівпровідники A^2B^6 привертають увагу завдяки наявним перевагам над іншими групами, серед яких ширший спектральний діапазон та висока інтенсивність випромінювання [31, 32]. Це дозволяє виготовляти на їх основі люмінофори [33], сонячні елементи [34], лазери [35]. У роботі [36] продемонстровано економічну гідротермальну технологію синтезу ієрархічно тривимірних (3D) поруватих шарів ZnO. Авторами повідомляється, що

ці структури є перспективними для застосувань газових датчиків за рахунок покращення дифузії газу та транспортування маси. Крім того, поруватий ZnO було отримано випаровуванням з нітрату цинку при участі етанолу та ТЕА. Поруватий ZnSe було отримано методом хімічного транспорту за участі йоду [37]. Такі структури є перспективними для розробки метаматеріалів з високим значенням показника заломлення [38].

У статті повідомляється про технологію та механізм синтезу наноструктурованих шарів на поверхні ZnSe, а також дослідження морфологічних, хімічних та фотолюмінісцентних властивостей отриманих наноструктур.

I. Експеримент

Для експерименту було використано зразки монокристалічного n-ZnSe стабільної кубічної (β) ґратки типу цинкової обманки, леговані *Te*. Концентрація легуючої домішки 10^{18}см^{-3} . Товщина пластин 1 мм, площа поверхні, що піддавалася обробці $0,25\text{ см}^2$. Наноструктури формувалися методом звичайного електрохімічного травлення. Перед експериментом зразки механічно та хімічно полірували, потім знежирювали за допомогою промивання у етиловому спирті. Експеримент проводили у фторопластовій електролітичній комірці з платиною на катоді. Напівпровідник занурювали у розчин електроліту перпендикулярно дону комірки навпроти другого електроду на відстані 1 см. Час анодування складав від 5 до 20 хв. Прикладена напруга 20 В. У якості електроліту було використано водно-спиртовий розчин H_2SO_4 у співвідношенні компонентів: $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 4:1:1$.

Після експерименту зразки висушували у потоці азоту та залишали на відкритому повітрі протягом 3х діб. Для дослідження морфологічних характеристик сформованих наноструктур використовували мікроскоп Jeol. Розрахунок поверхневої поруватості проводили за допомогою програми ImageJ шляхом бінаризації зображення SEM. Для підвищення контрастності границь пор було використано Vandpass фільтр, що базується на Фур'є-перетворенні. Докладно про аналіз мікрозображень за допомогою програми ImageJ описано нами у [39]. Поверхневу поруватість визначено як відношення площі, зайнятої порами до загальної площі зразка, що знаходиться у полі зору мікроскопу. Хімічний аналіз проводили за допомогою методу EDAX. Спектри фотолюмінісценції реєструвалися за допомогою спектральної установки КСВУ-23 при кімнатній температурі. У якості джерела збудження було використано лазер з довжиною хвилі 337 нм.

II. Результати експерименту та обговорення

Поруваті шари ZnSe було отримано при різних умовах електрохімічної обробки. В залежності від прикладеної напруги та часу травлення структури

демонстрували різну мікро- та макроморфологію. Дослідження кореляції між режимами обробки та розміром пор і поруватістю *por-ZnSe* ще треба детально досліджувати, однак вже зараз очевидним є залежність поверхневої поруватості від часу травлення (рис. 1).

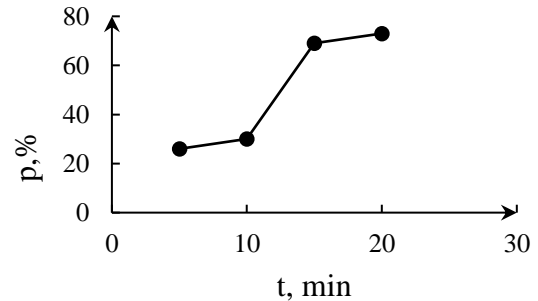


Рис. 1. Діаграма залежності поверхневої поруватості від часу травлення.

Аналіз рис. 1 свідчить, що у всьому діапазоні терміну обробки селеніду цинку, починаючи з 5 хв, відбувалося активне пороутворення. Інтервал травлення (0 - 5) хв характеризується як підготовчий етап, на якому утворюються шари Гельмгольца та Гуї, починається формування адатомів. В інтервалі травлення (5 - 10) хв можна спостерігати поступове збільшення щільності пор. Цей етап характеризується підвищенням щільності струму, що свідчить про переважність механізму пробою – виривання атомів з поверхні кристалу. У цей період відбувається травлення по дефектним ділянкам поверхні. Також цей етап може характеризуватися альтернативними електрохімічними процесами – формування плівок, часткове полірування поверхні тощо. На ділянці (10 - 15) хв можна спостерігати різкий ріст темпу пороутворення. Це свідчить про початок формування пор за механізмом спонтанного пороутворення. Одночасно з цим продовжується втравлювання дефектів та формування каналів і ямок травлення. Період (15 - 20) хв характеризується поступовим зменшенням темпу утворення пор. Електроліту важко проникати до дону пору, процес просування фронту травлення вглибину підкладки уповільнюється. Збільшення поруватості на цьому етапі відбувається за рахунок збільшення латерального діаметру пор та стравлювання верхньої плівки, під якою формується система пор.

Рис. 2 демонструє фрагмент поверхні зразка *por-ZnSe*, який піддавався електрохімічній обробці протягом 15 хв. Можна спостерігати нерівномірну двошарову структуру. Верхній шар є гладким і містить тонкі довгі витравлені канали. Довжина цих каналів від 0,5 до 4 мкм. Крім того, цей шар характеризується масивними ямками травлення та розтріскуванням кристалу від одного центру. Це свідчить, що зародками таких структур є поверхневі дефекти та дислокації кристалу. У ділянках, що розташовані нижче гладкого шару можна спостерігати формування щільного поруватого пухкого шару. Діаметр пор знаходиться у межах від

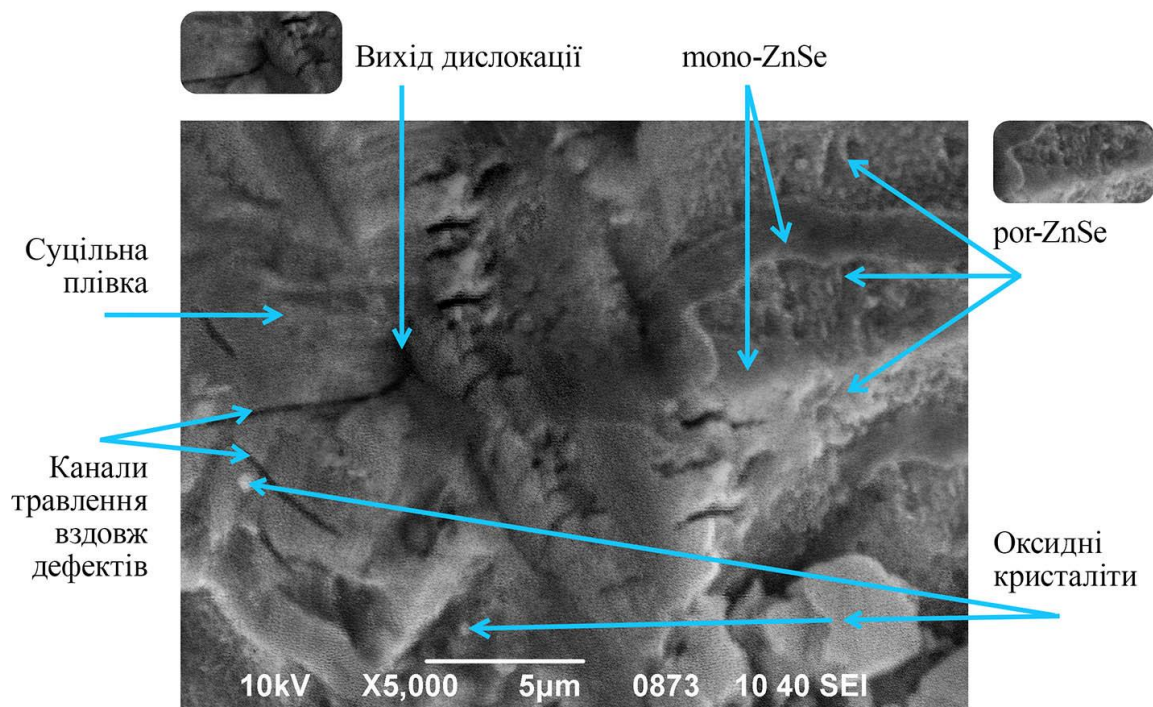


Рис. 2. SEM-зображення поверхні *por-ZnSe*, одержаного електрохімічним травленням.

30 до 80 нм. Розмір скелетних кристалітів (міжпорових простінок) сягає (10 - 50) нм.

Нерівномірне травлення поверхні кристалу, формування суцільної плівки та поступове стравлювання її шляхом розтріскування можна пояснити тим, що напівпровідники групи A^2B^6 характеризуються усталеністю фізичних властивостей та, безпосередньо, кристалічної ґратки [40]. У порівнянні із сполуками A^3B^5 такі напівпровідники є більш стійкими до електрохімічного розчинення [41], для них набагато важче підібрати селективні та дислокаційні травники. Так, для *ZnSe*, характерним є істотна відмінність ефективних іонних радіусів катіону цинку та аніону селену та розташування далеко один від одного у ряді електрохімічних напруг. Це зумовлює хімічну стійкість та стабільність сполуки. У результаті травлення відбувається за двома конкуруючими механізмами. З одного боку, поверхня кристалу під час травлення заростає суцільним шаром окислу, з іншого – під цим шаром, або на ділянках, вільних від оксиду, формується пухкий поруватий шар внаслідок витравлювання підґраток селену та цинку. Поява цього поруватого шару не пов'язана з дефектами ґратки та поверхні, і характеризується як посівне пороутворення. В свою чергу суцільні плівки через надлишок напружень починають тріскатися в місцях локалізації дефектів та дислокацій. Це зумовлює появу протяжних каналів, терас та ямок травлення.

Цікавим є розтріскування кристалу чіткими радіальними смугами. Як вже було сказано, причиною цього є дефекти кристалічної ґратки. *ZnSe*, як правило, характеризується наявністю великої кількості власних точкових дефектів, серед

яких переважають вакансії *Zn* та *Se*, а також міжвузельні атоми [42, 43]. Крім того, високий рівень легування зумовлює появу дислокацій, додаткових власних дефектів та зміну хімічного складу через ізовалентність елементів *Se* і *Te*.

Білі плями та кристаліти на поверхні наноструктурованих шарів, як правило, свідчать про формування власних оксидів під час електрохімічної обробки кристалу. Підтвердженням цього факту є хімічний аналіз зразків, зроблений за допомогою методу EDAX (табл. 1). Спектри зняті в чотирьох довільних точках фрагменту зразка.

Таблиця 1

Компонентний склад *por-ZnSe*, отриманий методом EDAX

Спектр	Компонент		
	<i>O</i>	<i>Zn</i>	<i>Se</i>
1	14,35	60,82	24,83
2	8,72	61,40	29,88
3	3,77	57,68	38,55
4	23,24	58,59	18,17

Аналіз компонентного складу зразка свідчить, що стехіометрія зразка зрушена у бік надлишку цинку. Це обумовлюється, по-перше, тим, що монокристалічний *ZnSe* також має у своєму складі більше цинку, ніж селену. По-друге, підґратка селену витравлюється набагато швидше, маючи менше зв'язків на поверхні кристалу. Про те, що реакція відбувається з переважним витравлюванням селену свідчить також той факт, що розчин електроліту

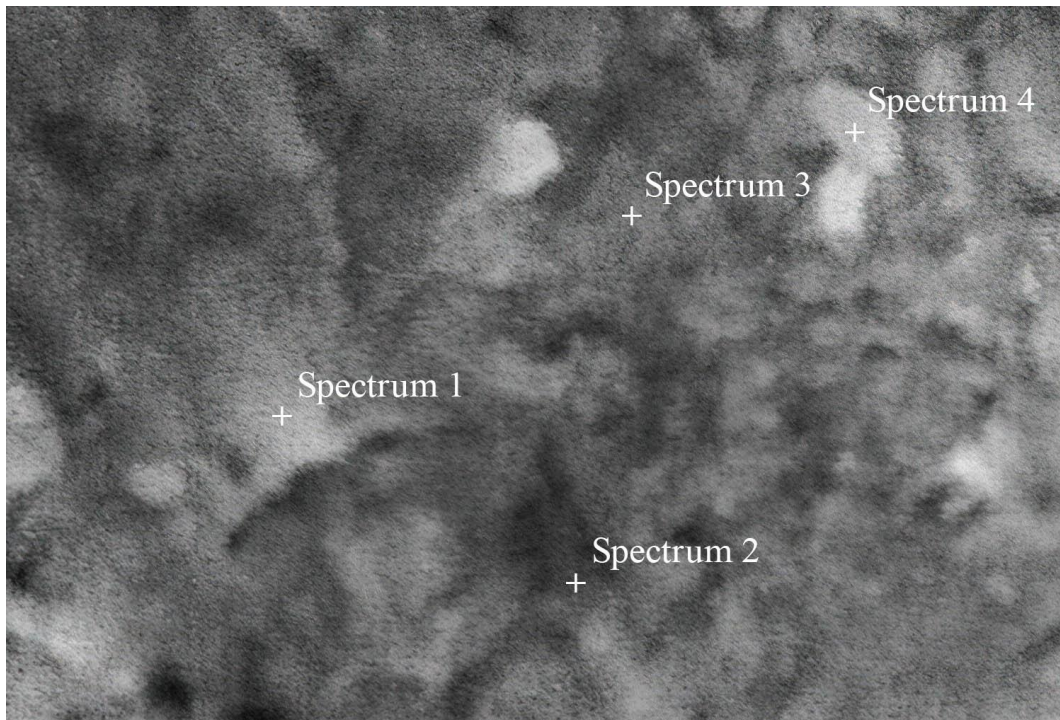


Рис. 3. Фрагмент поверхні пор-ZnSe для аналізу хімічного складу поруватих шарів методом EDAX.

набуває рожевого кольору при травленні. Крім того, можемо спостерігати наявність кисню на поверхні кристалу, особливо в точках 1 і 4 рис. 3. Це може вважатися підтвердженням гіпотези про те, що світлі плями і кристаліти є областями локалізації власних оксидів, які формуються під час електрохімічного травлення зразка. Такими оксидами можуть бути ZnO, ZnSeO, SeO тощо.

В спектрі ФЛ спостерігається полоса випромінювання 2,78 еВ, що є близькою до ширини забороненої зони монокристалічного селеніду цинку (рис. 4). За появу цього піку відповідальні екситони [44]. Полоса випромінювання 2,45 еВ має набагато меншу інтенсивність. Вона свідчить про пасивування поверхні плівкою, що містить кисень.

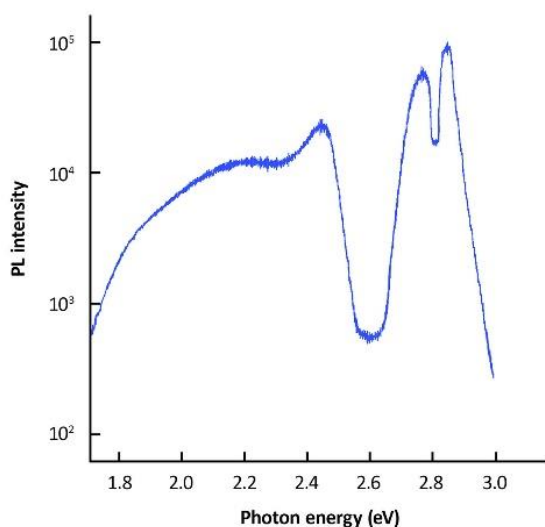


Рис. 4. Спектри ФЛ наноструктурованого ZnSe.

Це добре корелюється із зробленими раніше висновками про наявність оксидів на поверхні поруватого селеніду цинку. Також спостерігається інтенсивна полоса ФЛ при 2,82 еВ. Цей зсув обумовлюється проявом квантово-розмірних ефектів.

Зміна енергії випромінюючого переходу визначається за відомою формулою [45]:

$$\Delta E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2d^2} \left(\frac{1}{m_n^*} + \frac{1}{m_p^*} \right), \quad (1)$$

де d – розмір (діаметр, переріз) нанокристаліту, що обумовлює квантово-розмірний ефект, m_n^* , m_p^* – ефективна маса електрону та дірки. Для ZnSe: $m_n^* = 0,17 m_e$, $m_p^* = 0,75 m_e$.

За формулою (1) легко оцінити розмір нанокристалітів, а саме «скелетів» (міжпорових простінок), якщо вважати, що спектр ФЛ створюється випромінюванням набору осциляторів [46]. Тоді найбільша кількість осциляторів випромінює світло з енергією:

$$E = E_{\max}, \quad (2)$$

де E_{\max} – енергія максимуму спектра ФЛ. Глибина потенційної ями для цих нанооб'єктів визначається за формулою:

$$\Delta E = E_{\max} - E_g, \quad (3)$$

де E_g – ширина забороненої зони.

Із співвідношень (1) і (3) можна оцінити розмір нанокристалітів. Для $E_{\max} = 2,82$ еВ товщина

міжпорових простінок буде складати приблизно 15 нм, що добре узгоджується з даними, отриманими за допомогою SEM.

Висновки

Таким чином, у роботі продемонстровано методику синтезу поруватого шару на поверхні високолегованого ZnSe (Te) методом електрохімічного травлення. Встановлено, що наноструктури не є рівномірними, а складаються з двох фаз – поруватого простору та суцільної плівки. Зверху спостерігається суцільна плівка, яка тріскається в місцях локалізації дефектів і складається переважно з власних оксидів компонентів напівпровідника. Під нею формується високопоруватий шар низької розмірності, який через прояв квантоворозмірних ефектів зумовлює зсув смуги фотолюмінесценції. Середній діаметр пор знаходиться у межах 30 до 80 нм. Розмір скелетних кристалітів оцінено за результатами аналізу SEM-мікрофотографій поверхні зразка (15 - 50 нм), а також оцінено за величиною зсуву максимуму фотолюмінесценції рого- ZnSe по відношенню до максимуму фотолюмінесценції моно-ZnSe (15 нм). Ці дані добре узгоджуються.

Встановлено, що спектр фотолюмінесценції наноструктурованого ZnSe характеризується трьома полосами: основною з максимумом $E_1 = 2,76$ eV та додатковими. Полоса з максимумом у $E_2 = E_{\max} = 2,82$ eV як наслідок квантоворозмірного ефекту. Полоса з максимумом $E_3 = 2,45$ eV зумовлена наявністю кисню, що є компонентом власних оксидів напівпровідника.

Наявність оксидної фази також підтверджена хімічним аналізом компонентів поверхні зразка.

Достовірність і репрезентативність результатів підтверджується різними методами досліджень (SEM, EDAX, PL). Разом з тим необхідно відмітити, що цих досліджень недостатньо щоб однозначно встановити механізми формування високоякісних шарів на поверхні напівпровідників групи A^2B^6 . Потребують подальших досліджень умови видалення верхнього оксидного шару. Цікавим та перспективним також будуть кореляційні дослідження впливу умов анодування на конфігурацію поруватої поверхні. Встановлення цих закономірностей дозволить закріпити статус селеніду цинку як перспективного фотонного матеріалу.

Подяка

Робота виконана в межах держбюджетного дослідження «Теоретико-методичні засади системної фундаменталізації підготовки майбутніх фахівців у галузі наноматеріалознавства до продуктивної професійної діяльності» (державний реєстраційний номер 0121U109426).

Сичікова Я.О. – д.т.н., доцент, завідувач кафедри фізики та методики навчання фізики;
Лазаренко А.С. – к.ф.-м.н., доцент, доцент кафедри фізики та методики навчання фізики;
Ковачов С.С. – м.н.сп.;
Богданов І.Т. – професор, д.п.н., ректор.

- [1] Y.O. Sychikova, I.T. Bogdanov, S.S. Kovachov, *Functional Materials* 27(1), 29 (2019); <https://doi.org/10.15407/fm27.01.29>.
- [2] S. Vambol, I. Bogdanov, V. Vambol, S. Onishchenko, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies* 3(5-87), 37 (2017); <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.104039>.
- [3] V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Kux, B. K. Meyer, F. Koch, V. Lehmann, *Applied physics letters* 61(8), 943 (1992); <https://doi.org/10.1063/1.107736>.
- [4] Y. Suchikova, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6(5), 33 (2016); <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.85848>.
- [5] A. El-Denglawey, M.M. Makhlof, M. Dongol, *Results in Physics* 10, 714 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.07.023>.
- [6] G. Kartopu, A. V. Sapelkin, V. A. Karavanskii, U. Serincan, R. Turan, *Journal of Applied Physics* 103(11), 113518 (2008); <https://doi.org/10.1063/1.2924417>.
- [7] S. Takagi, R. Zhang, J. Suh, S. H. Kim, M. Yokoyama, K. Nishi, M. Takenaka, *Japanese Journal of Applied Physics*, 54(6S1), 06FA01 (2015); <https://doi.org/10.7567/JJAP.54.06FA01>.
- [8] G. Niu, G. Capellini, M. A. Schubert, T. Niermann, P. Zaumseil, J. Katzer, T. Schroeder, *Scientific reports* 6(1), 1 (2016); <https://doi.org/10.1038/srep22709>.
- [9] Y. Suohikova, S. Vambol, V. Vambol, N. Mozaffari, N. Mozaffari, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 92(1-2), 19 (2019); <https://doi.org/10.5604/01.3001.0013.3184>.
- [10] M. Yazdchi, A. A. Foroughi, S. Talatahari, A. H. Gandomi, *Applied Sciences* 11(6), 2529 (2021); <https://doi.org/10.3390/app11062529>.
- [11] Y.A. Sychikova, V.V. Kidalov, G.A. Sukach, *Journal of Surface Investigation* 7(4), 626 (2013); <https://doi.org/10.1134/S1027451013030130>.
- [12] Y.O. Suchikova, *Journal of Nano- and Electronic Physics* 9(1), 01006 (2017); [https://doi.org/10.21272/jnep.9\(1\).01006](https://doi.org/10.21272/jnep.9(1).01006).
- [13] D.Q. Tran, M.E. Islam, K. Higashimine, M. Akabori, *Journal of Crystal Growth* 564, 126126 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2021.126126>.
- [14] S. Vambol, I. Bogdanov, V. Vambol, N. Tsybuliak, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies* 6(5-90), 22 (2017); <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.118725>.

- [15] J. Sabataityt, I. Šimkien, A. N. Baranov, R. A. Bendorius, V. Pačebutas, *Materials Science and Engineering: C* 23(1-2), 43 (2003); [https://doi.org/10.1016/S0928-4931\(02\)00223-0](https://doi.org/10.1016/S0928-4931(02)00223-0).
- [16] S. Vambol, V. Vambol, Y. Suchikova, I. Bogdanov, O. Kondratenko, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 86(2), 49 (2018); <https://doi.org/10.5604/01.3001.0011.8236>.
- [17] V. Sergentu, D. Esinenco, L. Sirbu, I. Vodă, *International Workshop Terahertz and Mid Infrared Radiation: Basic Research and Practical Applications* (IEEE, Marmaris, Mugla, Turkey, 2009); <https://doi.org/10.1109/TERAMIR.2009.5379611>.
- [18] V.P. Makhnij, I.I. German, V.M. Sklarchuk, *Telecommunications and Radio Engineering* 74(16) (2015); <https://doi.org/10.1615/TelecomRadEng.v74.i16.60>.
- [19] A. Salehi, A. Nikfarjam, D. J. Kalantari, *Sensors and Actuators B: Chemical* 113(1), 419 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.03.064>.
- [20] T. Sato, X. Zhang, K. Ito, S. Matsumoto, Y. Kumazaki, *IEEE SENSORS* (IEEE, Glasgow, Scotland 2016); <https://doi.org/10.1109/ICSENS.2016.7808443>.
- [21] Y.O. Suchikova, Bogdanov, S.S. Kovachov, Kamensky, N.Y. Panova, *Archives of Materials Science and Engineering* 101(1), 15 (2020); <https://doi.org/10.5604/01.3001.0013.9502>.
- [22] T. Sato, N. Yoshizawa, T. Hashizume, *Thin Solid Films* 518(15), 4399 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.02.029>.
- [23] H.J. Joyce, C.J. Docherty, Q. Gao, Tan, M.B. Johnston, *Nanotechnology* 24(21), 214006 (2013); <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/21/214006>.
- [24] J.A. Suchikova, *Journal of Nano- and Electronic Physics* 7(3), 03017, 2015.
- [25] A. Usseinov, Z. Koishybayeva, A. I. Popov, *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences* 58(2), 3 (2021); <https://doi.org/10.2478/lpts-2021-0007>.
- [26] M. Si, Y. Hu, Z. Lin, X. Sun, A. Charnas, D. Zheng, P. D. Ye, *Nano Letters* 21(1), 500 (2020); <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c03967>.
- [27] A. Di Mauro, M. E. Fragala, V. Privitera, G. Impellizzeri. *Materials Science in Semiconductor Processing* 69, 44 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.03.029>.
- [28] V. Serga, R. Burve, A. Krumina, M. Romanova, A.I. Popov, *Crystals* 11(4), 431 (2021); <https://doi.org/10.3390/cryst11040431>.
- [29] E. Shablonin, A. I. Popov, G. Prieditis, E. Vasil'chenko, A. Lushchik, *Journal of Nuclear Materials* 543, 152600 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152600>.
- [30] R. Balakhayeva, A. Akilbekov, Baimukhanov, A. Daultebekova, *Physica Status Solidi (a)*, 218(1), 2000231, (2021); <https://doi.org/10.1002/pssa.202000231>.
- [31] O.V. Bogdankevich, M.M. Zverev, A.I. Krasilnikov, A.N. Pechenov, *Physica Status Solidi B Basic Research* 19(1), K5 (1967); <https://doi.org/10.1002/pssb.19670190148>.
- [32] I.V. Rogozin, *Thin Solid Films* 517(15), 4318 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.12.002>.
- [33] D. Rehani, S. Bishnoi, M. Saxena, D. Haranath, V. Gupta, S. N. Sharma, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 143, 109460 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109460>.
- [34] G. Khrypunov, S. Vambol, N. Deyneko, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies* 6(5), 12 (2016); <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.85617>.
- [35] A.S. Nasibov, V.G. Bagramov, K.V. Berezhnoi, P.V. Shapkin, *Bulletin of the Lebedev Physics Institute* 40(4), 97 (2013); <https://doi.org/10.3103/S1068335613040040>.
- [36] K.S. Babu, A.R. Reddy, C. Sujatha, K.V. Reddy, A.N. Mallika, *Journal of Advanced Ceramics* 2(3), 260 (2013); <https://doi.org/10.1007/s40145-013-0069-6>.
- [37] E. Monaico, I.M. Tiginyanu, V.P. Sirkeli, *Semiconductor science and technology* 22(10), 1115 (2007); <https://doi.org/10.1088/0268-1242/22/10/007>.
- [38] E. Monaico, P. Tighineanu, I. Tiginyanu, *Physica Status Solidi* 3(4), 97 (2009); <https://doi.org/10.1002/pssr.200903026>.
- [39] Y. Suchikova, I. Bogdanov, S. Kovachov, N. Tsybuliak, N. Panova, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii* 18(4), 875 (2020); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.04.875>.
- [40] T.V. L'vova, I.V. Sedova, Ulin, S.V. Ivanov, *Vacuum* 57(2), 163 (2000); [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(00\)00114-7](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(00)00114-7).
- [41] V.P. Ulin, S.G. Konnikov, *Semiconductors* 41(7), 832 (2007); <https://doi.org/10.1134/S1063782607070111>.
- [42] K.Yoshino, H. Mikami, K. Imai, T. Ikari, *Physica B: Condensed Matter*. 302, 299 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(01\)00444-6](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(01)00444-6).
- [43] M. Heuken, J.Söllner, F. E. G. Guimaraes, K. Marquardt, K. Heime, *Journal of crystal growth* 117(1-4), 336 (1992); [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(92\)90771-A](https://doi.org/10.1016/0022-0248(92)90771-A).
- [44] R. Baltramiejūnas, V.D. Ryzhikov, V. Stepankevičius, *Journal of luminescence* 52(1-4), 71 (1992); [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(92\)90234-Z](https://doi.org/10.1016/0022-2313(92)90234-Z).
- [45] V.M. Asnin, N.S. Averkiev, A.B. Churilov, I.I. Markov, *Solid state communications* 87(9), 817 (1993); [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(93\)90421-I](https://doi.org/10.1016/0038-1098(93)90421-I).
- [46] N.S. Averkiev, L.P. Kazakova, Ė.A. Lebedev, N.N. Smirnova, *Semiconductors* 34(6), 732 (2000); <https://doi.org/10.1134/1.1188063>.

Ya. Suchikova, A. Lazarenko, S. Kovachov, I. Bohdanov

Nanostructures on the ZnSe Surface: Synthesis, Morphological and Photoluminescent Properties

Berdyansk State Pedagogical University Berdyansk, Ukraine, yanasuchikova@gmail.com

Nanostructured zinc selenide has been obtained by electrochemical etching with an $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_5\text{OH} = 4:1:1$ solution used as the electrolyte. The experiment has indicated that the surface consists of two phases, namely the upper layer made up of a dense oxide film and a low-sized porous layer underneath, with a pore diameter of (30 - 80) nm and a thickness of interporous walls of (15 - 50) nm. The investigated dependence of surface porosity on the etching time allows us to explain the main stages of the crystal's electrochemical dissolution during anodizing. The experiment has indicated the presence of three main stages, such as the formation of the Gouy and Helmholtz layers at the semiconductor/electrolyte segregation; pore formation at defect and oxide crystallite locations; spontaneous pore formation. The PL spectra of the samples under study have demonstrated three maxima. The emission band at 2.45 eV is attributable to the presence of oxides, the band at 2.78 eV can be accounted for the corresponding excitons while the band at 2.82 eV stems from quantum-dimensional effects. Chemical analysis of the samples has also indicated the presence of oxides on the surface of the nanostructure.

Key words: porous ZnSe, electrochemical etching, photoluminescence, morphology, nanostructures, electrolyte.