

УДК 539;592; 537

Я.А. Сычикова, В.В. Кидалов, д-р физ.-мат. наук, Г.А. Сукач, д-р физ.-мат. наук, А.И. Кириладш, А.А. Коноваленко

Влияние условий травления на формирование регулярной пористой структуры полупроводников A^3B^5

В данной работе установлены основные факторы, влияющие на образование пористой структуры полупроводников A^3B^5 , что является важным с точки зрения управления параметрами пористых структур. Морфология полученных пористых структур исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6490. Химический состав был изучен при помощи метода EDAX, дифрактометрические исследования проводились с помощью дифрактометра ДРОН-3М.

In this paper, the basic factors affecting the formation of porous structure of A^3B^5 semiconductors were ascertained. These factors are important from the standpoint of controlling the parameters of porous structures. The morphology of porous structures was studied using scanning electron microscope JSM-6490. The chemical composition was studied using the method of EDAX, diffractometric studies were carried out using the diffractometer DRON-3M.

Ключевые слова: электрохимическое травление, пористые полупроводники, морфология поверхности, плотность тока.

Введение

Различные методы для самоорганизованного формирования наноструктур интенсивно развиваются ввиду использования данных структур для электронных устройств, фотонных устройств, химических и биохимических датчиков [1, 2] и т.д. В полупроводниках A^3B^5 типа для формирования наноструктур применяют традиционно довольно дорогой метод молекулярно-лучевой эпитаксии или металло-органическую эпитаксию с газовой фазой (MOVPE). Возможная альтернатива этим методам – использование электрохимических процессов по аналогии с получением пористого кремния [3]. Особенностью электрохимического процесса является низкий температурный процесс, малое повреждение поверхности, простота процесса и его низкая стоимость. Электрохимические методы позволяют получать высокую плотность пор, которая является недостижимой при использовании других методов.

Самоорганизация формирования пор является сложным процессом, зависящим от многих

факторов, поэтому представляется весьма интересным обнаружение оптимальных условий для получения качественных пористых пленок.

Целью данной работы является оптимизирование процесса анодирования, детально исследуя зависимость образования нанопористой поверхности, плотности, однородности, вертикальной регулярности структуры от состава и концентрации электролита, а также от тока анодизации. Основная задача исследования – установить общие закономерности порообразования кристаллов A^3B^5 .

Техника эксперимента

Для эксперимента были выбраны образцы InP, GaP, GaAs с различной ориентацией поверхности.

Электрохимическое травление происходило на стандартной установке в электролитической ячейке с платиной на катоде. На обратную сторону образца в качестве контакта напыляли индий.

В качестве электролита использовались растворы плавиковой и соляной кислот с различной концентрацией.

Эксперимент проводился при комнатной температуре. Были опробованы различные режимы травления:

- время от 1,5 до 35 мин,
- плотность тока от 15 до 250 mA/cm^2 ,
- режим при медленно возрастающем напряжении.

Перед экспериментом образцы тщательно очищались. Процесс очистки состоял из следующих стадий: обезжиривание в горячем (75–80°C) перекисно-аммиачном растворе; обработка в горячей (90–100°C) концентрированной азотной кислоте (удаление ионов металлов); промывание в дистиллированной воде; сушка пластин с помощью центрифуги в струе очищенного сухого воздуха.

После эксперимента образцы очищались в ацетоне, изопропанолу, промывались в дистиллированной воде и высушивались в потоке особо чистого водорода, после чего подвергались естественному старению в течение трех дней.

Морфология полученных пористых структур исследовалась с помощью растрового элек-

тронного микроскопа JSM-6490. Химический состав был изучен при помощи метода EDAX, дифрактометрические исследования проводились с помощью дифрактометра ДРОН-3М.

Результаты и их обсуждение

Микроструктура пористого слоя коррелирует с величиной тока формирования. Для всех полупроводников группы A^3B^5 по результатам растровой электронной микроскопии было установлено несколько общих закономерностей. Рассмотрим их на примере пористого фосфида индия.

На рис. 1. изображены сколы *por-InP*, полученного при разных плотностях тока. Во-первых, толщина пористого слоя увеличивается с 15 мкм (рис. 1, б) при плотности тока формирования 30 mA/cm^2 до 60 мкм при 80 mA/cm^2 (рис. 1 а, в). При этом морфология переходит от слабоупорядоченной к четко вытянутой (столбчатой) по нормали к поверхности пластины. Таким образом, плотность тока непосредственно влияет на толщину получаемого пористого слоя.

Слой пористого материала необходимо формировать при максимально возможной плотности тока ($\sim 100 \text{ mA/cm}^2$). В этом случае достигается как максимальная скорость роста слоя, так и оптимальная плоскостность границы *пористый-монокристаллический* материал (рис. 1, г).

При низких плотностях тока ($j < 25 \text{ mA/cm}^2$) формирование пористого слоя не наблюдается. При плотностях тока в пределах от 30 mA/cm^2 до 200 mA/cm^2 процесс электрохимического травления происходит с активным образованием пор, которые в зависимости от приложенного тока анодизации имеют различный диаметр и глубину прорастания.

Далее исследовалась зависимость конфигурации пористого слоя от состава электролита. Морфология пористых образцов, полученных при использовании плавиковой кислоты, демонстрирует сетку мезо- или макропор (рис. 2, а–г). Образование таких пор часто связывают с выходом дефектов и дислокаций на поверхность кристалла.

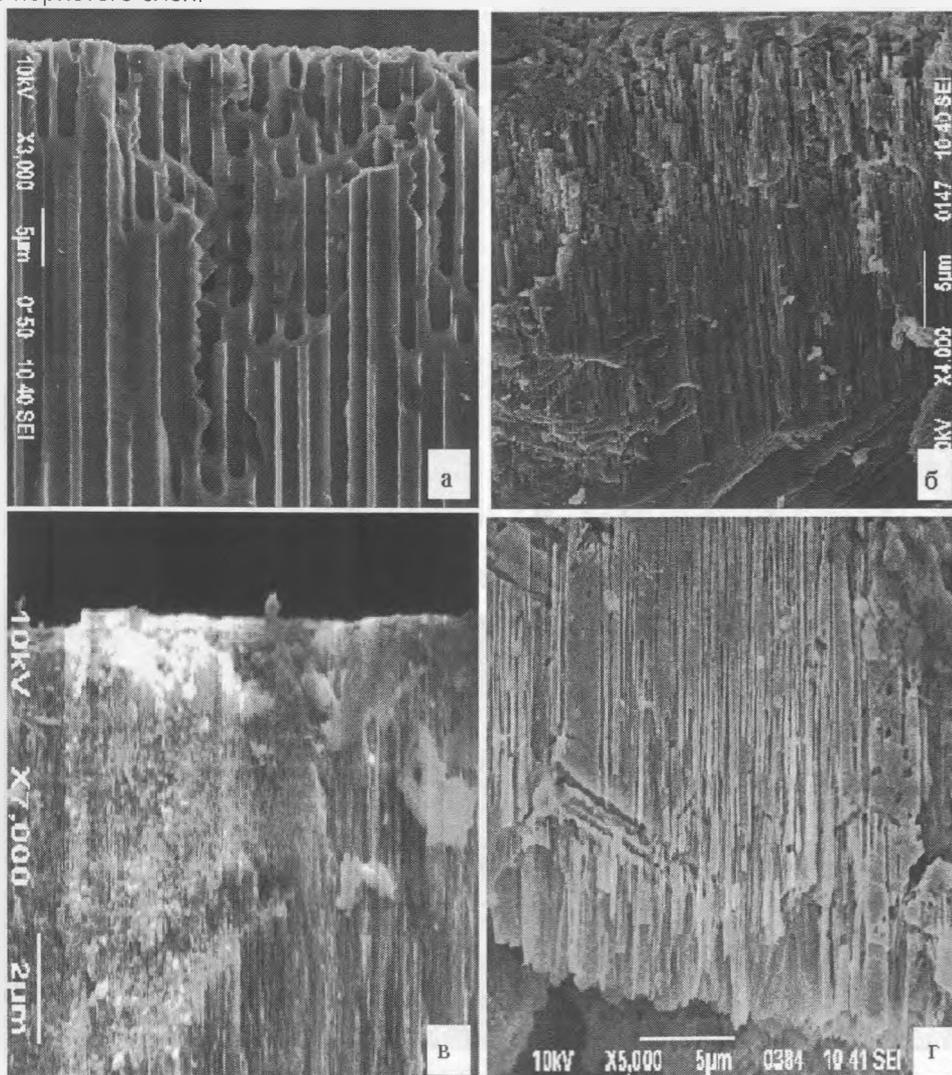


Рис.1. Морфология (скол) *n-InP*, электролит $\text{HF}: \text{H}_2\text{O}=1:1$, $t=20$ мин: а) $j=80 \text{ mA/cm}^2$, б) $j=30 \text{ mA/cm}^2$, в) $j=60 \text{ mA/cm}^2$, г) $j=100 \text{ mA/cm}^2$

При этом часто наблюдается значительное перетравливание поверхности, как в случае с фосфидом индия (рис. 1 а). На рисунке отчетливо видны растравленные участки, что свидетельствует о сильно «жестких» условиях травления. Пористая поверхность демонстрирует развитую морфологию с образовавшимися массивными ямами травления. Такая поверхность имеет огромную эффективную площадь по сравнению с монокристаллическим аналогом, однако не является достаточно качественной для использования в качестве подложки для

получения гетероструктур. Подобная картина наблюдается и при травлении арсенида галлия и фосфида галлия в концентрированной плавиковой кислоте. Это свидетельствует о высокой селективности данного травителя.

Травители на основе HCl позволяют получить слой, состоящий в основном из нанопор. Рис.3 (а) демонстрирует ансамбль пор, который образовался на подложке из монокристаллического GaP, рис. 3 (б) – из моно-GaAs при травлении в 5% растворе соляной кислоты.

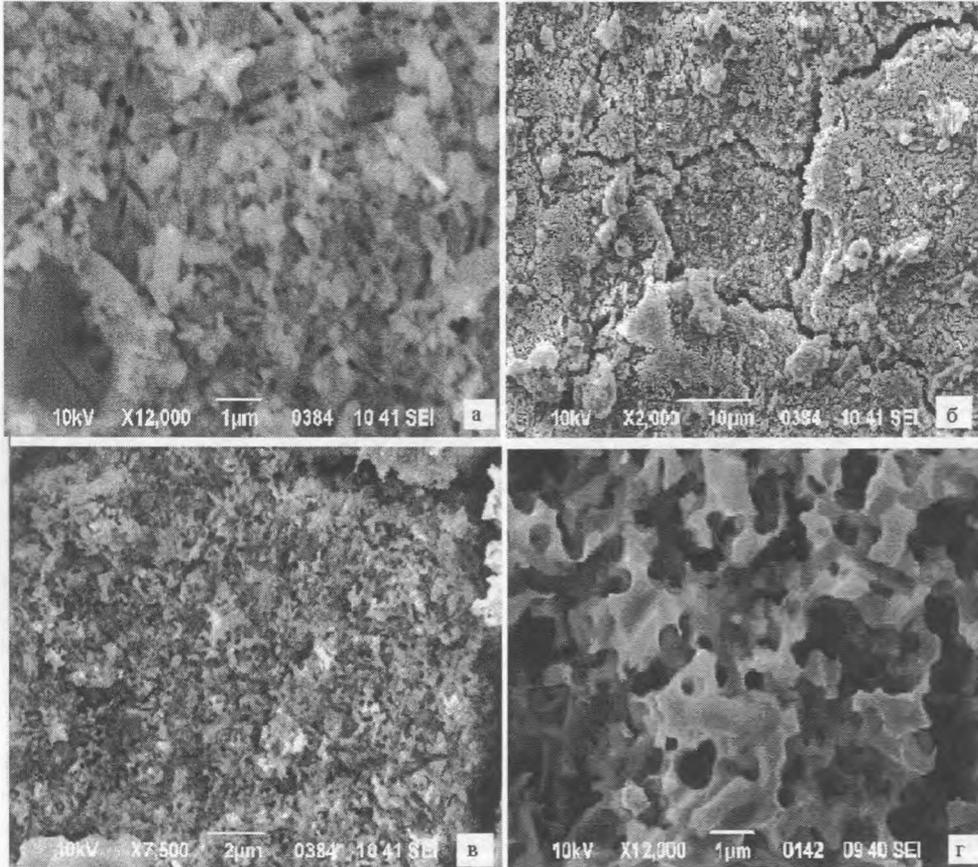


Рис. 2. СЕМ-изображение поверхности пористых полупроводников A^3B^5 , электролит HF: $H_2O=1:1$, $j=80 \text{ mA/cm}^2$, $t=10 \text{ мин}$: а) GaAs, б) GaP, в) InP (100), г) InP (111)

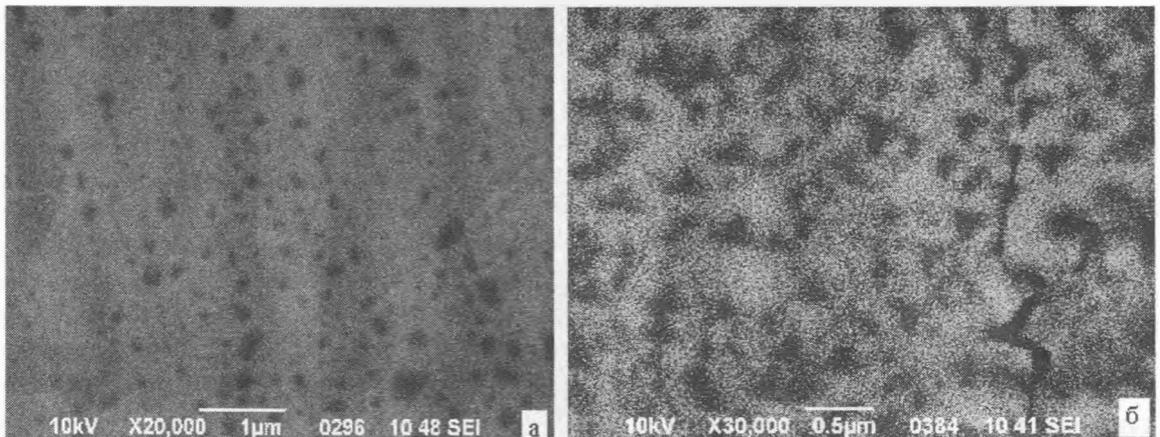


Рис. 3. СЕМ-изображение морфологии: а) пористого GaP, б) пористого GaAs, полученные путем электрохимического травления в 5% HCl, $t=5 \text{ мин}$

Анализируя изображение пористой поверхности фосфида галлия в растворе соляной кислоты (рис. 3а), можно сделать вывод, что 5% соляная кислота не является достаточно селективным травителем для GaP, хотя и позволяет получать поры. В данном случае пористость составляет меньше 20%. Другая ситуация складывается при травлении в этом растворе арсенида галлия. В результате травления удается получить слой плотно упакованных пор (рис. 3б). Поры проросли по всей поверхности слитка. Размер пор составляет в среднем 40нм, что свидетельствует о том, что данная структура является наноразмерной. Размер стенок между порами находится в пределах 5-10нм. Степень пористости составляет приблизительно 60% от общей площади образца.

Методом EDAX был установлен химический состав элементов на поверхности испытуемых образцов (рис. 4, а,б).

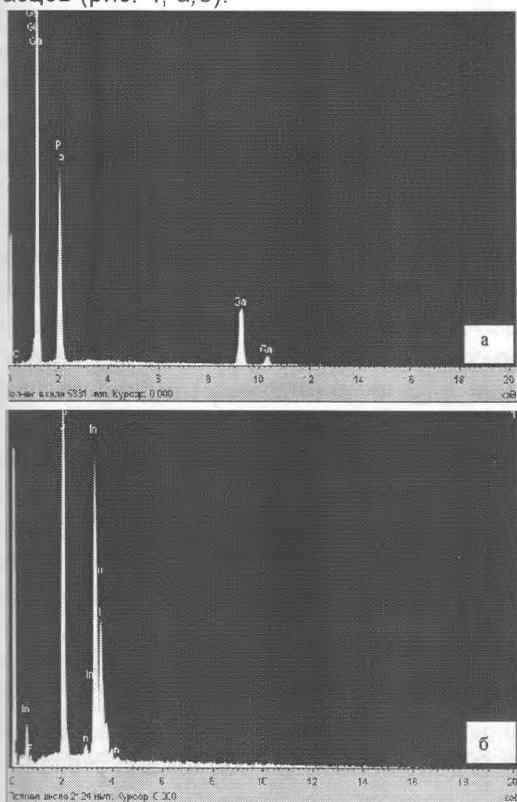


Рис. 4. Химический состав элементов на поверхности пористых образцов, полученный методом EDAX а) пористого GaP, б) пористого InP

По результатам этих данных можно сделать вывод, что на поверхности пористых полупроводников не образовалась плотной окисной пленки, также не наблюдается наличие элементов, входящих в состав травителя. Однако во время травления наблюдается нарушение стехиометрии исходного кристалла: фосфор и мышьяк вытравливается быстрее.

Отсутствие окисной пленки подтверждается также дифрактометрическими исследованиями, проведенными на дифрактометре ДРОН-3М. Спектры, снятые при помощи этого метода демонстрируют сохранение монокристалличности.

Выводы

Электрохимические методы обработки полупроводников по-прежнему рассматриваются как весьма перспективные для получения пористых структур. Это связано в первую очередь с тем, что указанные методы позволяют добиться равномерной по всей площади обработки поверхности полупроводниковой пластины и одновременно, при необходимости, проводить локальный процесс со строго контролируемой скоростью. В данной работе установлены общие закономерности формирования пористой структуры полупроводников A^3B^5 , что является важным с точки зрения управления параметрами пористых структур. Показано, что формирование пористого слоя зависит от условий травления, и в первую очередь, от плотности тока. В частности установлено, что плотность тока анодизации влияет на скорость роста пористого слоя и его толщину. Кроме того, конфигурация пористого слоя определяется составом электролита, в котором проводится травление. Наилучшие результаты получены при использовании плавиковой кислоты. Соляная кислота также позволяет получать пористые структуры на поверхности полупроводников A^3B^5 . Анализ химического состава на поверхности полученных структур показал, что во время травления оксиды не образуются. Это является важным технологическим результатом с точки зрения использования данных материалов в качестве сырья для изготовления на их основе различных устройств и приборов микроэлектронной техники.

Литература

1. *Santinacci L., Djenizian Th.* Electrochemical pore formation onto semiconductor surfaces // *Comptes Rendus Chimie.* -2008.-V.11.- P. 964 - 983.
2. *Hasegawa H., Sato T.* Electrochemical processes for formation, processing and gate control of III-V semiconductor nanostructures // *Electrochimica Acta.* -2005.- V. 50. -P. 3015 – 3027
3. *Simkiene I., Sabataityte J., Kindurys A. and Treideris M.* Formation of Porous n- A^3B^5 Compounds // *Acta Physica Polonica A.* -2008.- V.113,- No. 3.-P. 1085 - 1090.