

УДК 539.217; 544.723

Я.О. Сичікова, В.В. Кідалов, д-р фіз.-мат. наук, Г.О. Сукач, д-р фіз.-мат. наук, О.І. Кирилаш

Методика отримання та дослідження морфології поруватих шарів p -InP та p -GaAs

Пористые слои p -типа GaAs были получены при помощи электролитического травления. При этом удалось получить пористый слой, который состоял из нанокристаллитов размером 0,1-1 мкм. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS), энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDAX) и дифрактометрических исследований было определено присутствие оксидов на пористой поверхности, для удаления которых использовалась методика предварительного отжига пористых слоев в атмосфере водорода. Впервые методом фотоэлектрохимического травления получены пористые слои p -типа InP с размером пор 30-40 нм, толщина пористого слоя составляла 20 мкм.

Porous layers of p -type GaAs have been obtained by a method electrochemical etchings. The methods of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), energy dispersive analysis of X-rays (EDAX) and diffractometer had been defined presence of oxide. For the first time by the method of photoelectrochemical etching porous layers of p -type InP with a pore size 30-40 nm have been obtained, the thickness of the porous layer is 20 microns.

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 комбінованих 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 . Такі структури можуть знайти застосування при виготовленні сенсорів (так як їх чутливість залежить від площі поверхні), сонячних батарей (можливість накопичення рекордної кількості енергії). Відомо, що поруваті шари напівпровідників групи A^3B^5 досить легко отримувати на монокристалах n -типу. Більш складною задачею є отримання останніх на аналогічних кристалах p -типу. Деякі автори вважають, що це взагалі не є можливим [1]. Але отримання поруватої структури на по-

верхні p -InP та p -GaAs є важливою задачею, так як його електрофізичні параметри дозволяють розглядати застосування цих матеріалів в більш широкому аспекті техніки та електроніки.

У якості електроліту для отримання поруватих матеріалів A^3B^5 (зокрема InP та GaAs) можливе використання галогенідних, сульфатних, фосфатних, нітратних водних та безводних розчинів, а також розчинів лугів при значних густинах струмів [2-6]. В більшості випадків для електролітичного травлення бінарних сполук A^3B^5 використовувалися розчини HCl в етанолі або воді [7,8].

Але, як зазначалося вище, отримання поруватої структури на p -типі напівпровідників групи A^3B^5 є більш складною технологічною задачею, тому постає необхідність більш детального вивчення умов анодування, за яких можливе формування поруватого шару на підкладках p -InP та p -GaAs.

Техніка експерименту

Нами було отримано зразки поруватого GaAs за допомогою електролітичного анодного травлення монокристалів p -GaAs (001) [3] в комірниці з платиновим електродом, легованих кремнієм до концентрації носіїв заряду 10^{15} - 10^{18} cm^{-3} . Із зворотної сторони пластини GaAs було напилено омичний контакт. Травлення здійснювали у водному розчині плавикової кислоти. Поруваті підкладки для серії даних експериментів отримували за різними умовами, що призводило до коливання ступені поруватості GaAs від 15 до 45 відсотків, щільність електричного струму змінювали у межах від 8 до 400 mA/cm^2 [4]. Товщина поруватих шарів складала до 6 мкм.

Поруваті зразки InP формувалися на поверхні його монокристалічного аналогу методом фотоелектрохімічного травлення в розчині соляної кислоти при освітленні вольфрамовою лампою потужністю 200 Вт. Омичні контакти створювалися шляхом напилювання Au/Zn на зворотній бік напівпровідникової пластини. Світло від вольфрамової лампи падає на збираючу лінзу. Після проходження збираючої лінзи паралельний пучок світла падає на поверхню кристалу під кутом 45° . Густина струму обиралася в діапазоні 80 – 200 mA/cm^2 , час травлення від 5 до 20 хв. При цьому товщина поруватих шарів складала близько 20 мкм.

За допомогою досліджень рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (PHI 5500 ESCA фірми Physical Electronics (США)), методу енергодисперсійного аналізу рентгеновських променів (на мікроскопі моделі JSM-6490) та дифрактометрії (ДРОН-3М) нами було визначено наявність оксидів, для видалення яких використовувалася методика попереднього відпалювання підкладки у атмосфері водню. Морфологія поруватої підкладки досліджувалась за допомогою скануючої електронної мікроскопії на мікроскопі моделі JSM-6490.

Обговорення результатів

Поруваті шари p-GaAs

Проведені нами дослідження рентгенівської фотоелектронної спектроскопії визначили хімічний склад шарів p-GaAs, з аналізу спектрів яких зрозуміло, що на поверхні підкладки під час електролітичного травлення утворюються оксиди As_2O_3 та Ga_2O_3 . Відносна більшість одного або іншого із зазначених оксидів залежить від умов анодування та складу травника $HF:H_2O$, що й визначає, очевидно різну ступінь швидкості травлення підґраток арсеніду та галію подвійної сполуки GaAs. Для видалення оксидів з поверхні підкладка GaAs відпалювалася у потоці чистого водню H_2 при температурі 820 K протягом 15 хвилин. Порівняльний аналіз свідчить про значне зменшення інтенсивності сигналів оксидів у плівках, оброблених нами у потоці водню.

На рис.1 представлено зображення скануючої електронної мікроскопії отриманих нами поруватих шарів GaAs.

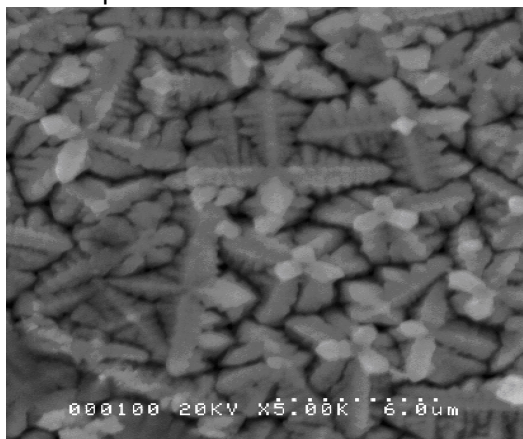


Рис. 1. Зображення поверхні поруватого шару GaAs за допомогою скануючої електронної мікроскопії

Порувата структура має дендроїдну форму. Зазначимо, що очевидна регулярність у повторенні структури кристалітів, їх розміру та форми. Аналіз зображення свідчить про наявність макроstruktur розміром 3-4 мкм, кожна з яких складається із „мікро” кристалітів, розмірами порядку 0,1-1 мкм.

Поруваті шари p-InP

Слід відмітити, що при аналогічних умовах анодування формування поруватої структури на поверхні p-InP не спостерігалось.

Як вже було зазначено поруваті структури фосфіду індію формувалися шляхом фотоелектрохімічного травлення. Так як енергія кванту світла (видиме випромінювання) більша за ширину забороненої зони напівпровідника InP (1.344 eV), то у при поверхневій зоні відбувається генерація неосновних носіїв, це призводить до зміни потенціалу напівпровідника. При поглинанні світла напівпровідником InP p-типа у приповерхній зоні утворюються електрони та дірки. В результаті скривлення зонної діаграми на межі розділу «напівпровідник – електроліт» дірки уходять вглиб напівпровідника, а електрони накопичуються на поверхні. Ці електрони взаємодіють з монокристалом фосфіду індію. У результаті на поверхні утворюються вільні атоми фосфору. Вільні атоми фосфору та індію уходять в розчин, при цьому відбувається процес утворення пор.

Рис. 2. демонструє морфологію поруватого зразка p-InP отриманого в 5% розчині соляної кислоти при густині струму 150 mA/cm^2 , час травлення 10 хв, при освітленні вольфрамовою лампою 200 Вт. Розмір пор складає 30 – 60 нм, ступінь поруватості 30%. Пори проросли по всій поверхні злитку без виділених місць скупчення.

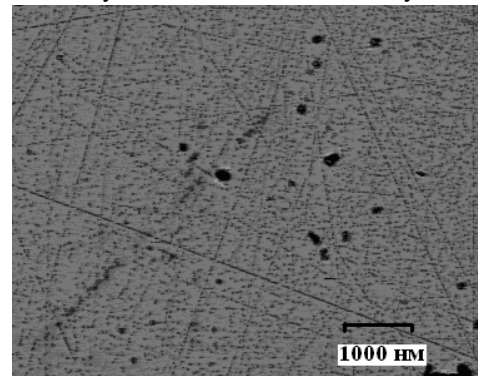


Рис. 2. Морфологія поруватого p-InP отриманого в 5% розчині соляної кислоти при густині струму 150 mA/cm^2 , час травлення 10 хв, при освітленні вольфрамовою лампою 200 Вт

У деяких місцях можливо спостерігати масивні ямки травлення розміром до 200 нм. Подібні пори зобов'язані своєю появою виходом на поверхню кристалу дислокацій та мікродфектів, місця локалізації яких є сприятливими для утворення пор.

Методом EDAX було встановлено хімічний склад поверхні отриманих зразків. За результатами цих даних можливо зробити висновок, що на поверхні поруватого p-InP не утворилося оксидної плівки, також не спостерігається наявність елементів, що входять до складу травника.

Проте, під час травлення була порушена стехіометрія кристалу: Індій присутній в більшій концентрації, ніж фосфор.

Відсутність оксидної плівки підтверджується також дифрактометричними дослідженнями, що були проведені на дифрактометрі ДРОН-3М. Спектри, зняті за допомогою цього методу демонструють збереження монокристалічності.

Таким чином, у разі використання під час електролітичного травлення в якості електроліту соляної кислоти при щільності струму 150 мА/см^2 та часі травлення 15 хвилин та освітленні вольфрамовою лампою можливе утворення поруватої поверхні фосфіду індію р-типу. При цьому пори мають рівномірний розподіл по поверхні кристалу. Діаметр пор свідчить про те, що утворювана поверхня є нанопоруватою. Цей результат є технологічно важливим, тому що дозволяє використовувати такі структури у різних галузях техніки та оптоелектроніки.

Наявність оксидної плівки на поверхні поруватого арсеніду галію та її відсутність на фосфіді індію можливо пояснити з точки зору впливу випромінювання світла під час анодного травлення кристалів р-InP. У роботі [11] зазначено, що фотоелектрохімічне травлення кристалів призводить не тільки до утворення поруватої структури, а також до з травлювання верхнього нерегулярного тонкого шару, поверхня якого може бути вкрита оксидною плівкою. Таким чином, опираючись на експериментальні дані та літературні джерела, можна стверджувати про позитивну роль використання опромінювання світлом кристалів під час травлення. Такі структури більш якісні, мають менший розмір пор та більшу глибину, що є бажаним результатом в процесі отримання поруватих матеріалів, бо дозволяють їх використання у більш широкому аспекті техніки та електроніки.

Висновки

В даній роботі розглянуто дві методики отримання поруватих шарів на монокристалах групи A^3B^5 – електрохімічне та фотоелектрохімічне травлення. Поруваті структури р-GaAs формувалися стандартним методом електрохімічного анодування. При цьому вдалося отримати шар, що складався з нанокристалітів розміром 0,1-1 мкм. Проте, поверхня була вкрита оксидною плівкою, яку можливо видалити відпалюванням у потоці чистого водню H_2 . При аналогічних умовах анодування не вдалося отримати поруваті шари на поверхні фосфіду індію. Це свідчить про те, що процес пороутворення на поверхні р-InP є більш складною технологічною задачею. Тому нами було запропоновано допоміжний режим – освітлення

зразків фосфіду індію під час анодування. При цьому на поверхні формуються якісні поруваті структури з розміром пор 30–40 нм та товщиною 20 мкм. На поверхні не спостерігається наявності оксидів. Все це свідчить на користь методу фотоелектрохімічного травлення для отримання поруватих структур на поверхні кристалів групи A^3B^5 .

Література

1. Улин В.П., Конников С.Г. Природа процесов електрохімічного порообразовання в кристаллах AIII BV (часть 1) // ФТП. – 2007. – 41, вып.7. – С.854-866.
2. Улин В.П., Конников С.Г. Природа процесов електрохімічного порообразовання в кристаллах AIII BV (часть2) // ФТП. – 2007. – 41, вып.7. – С.867-877.
3. Kidalov V.V., Sukach G. A., Revenko A.S., Bayda A.D. Properties of cubic GaN films obtained by nitridation of porous GaAs (001) // Phys. Stat. Sol. (a). – 2005. – Vol. 202, № 8. – P.1668-1672.
4. Lionel Santinacci, Thierry Djenizian. Electrochemical pore formation onto semiconductor surfaces // Comptes Rendus Chimie. – 2008. – 11. –P.964-983.
5. Srinivasan R., Ramachandran K. Thermal diffusion in nanostructured porous InP // Bull. Mater. Sci. – 2008. – 31, №6. – P. 863-868.
6. Föll H., Langa S., Carstensen J., Christophersen M., and Tiginyanu I. M. Pores in III-V semiconductors // Advanced Materials. – 2003. – 15, №3. – P. 183–198.
7. Simkiene I., Sabataityte J., Kindurys A. and Treideris M. Formation of Porous $n-A^3B^5$ Compounds // Acta Physica Polonica A. – 2008. – 113, №. 3. – P.1085-1090.
8. Schlierf U., Lockwood D.J., Grahamb M.J., Schmuki P. Structural and optical properties of p-InP(100) anodized in halogenic acids // Electrochimica Acta. – 2004. – V.49. –P. 1743–1749
9. Langa S., Tiginyanu I. M., Carstensen J., Christophersen M. and Foll H. Self-organized growth of single crystals of nanopores // Applied Physics Letters. – 2003. – V.82, №2. – P. 278–280.
10. Kidalov V.V., Beji L., Sukach G.A. Optical properties of p-type porous GaAs // Semiconductors physics quantum electronics & optoelectronics. – 2006. –Vol.8, №.4 – P.129-135.
11. Taketomo Sato and Akinori Mizohata Photoelectrochemical Etching and Removal of the Irregular Top Layer Formed on InP // Porous Nanostructures. *Electrochemical and Solid-State Letters*. –2008. – 11, №5. – H111-H113.