

ФОРМИРОВАНИЕ РЕГУЛЯРНОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ *p*-InP

Я.А. Сычикова¹, В.В. Кидалов¹, Г.А. Сукач²

¹*Бердянский государственный педагогический университет
Украина*

²*Национальный университет биоресурсов и природопользования (Киев)
Украина*

Поступила в редакцию 22.02.2010

Показана необходимость использования освещения образцов *p*-InP во время анодизации в растворе соляной кислоты для получения равномерного ансамбля пор на поверхности исследуемого кристалла. Определены оптимальные условия для формирования регулярной структуры пористого слоя фосфида индия *p*-типа. Получены образцы с диаметром пор 30 – 40 нм. Формирование окисного слоя на поверхности кристаллов не наблюдалось, что является желаемым результатом при получении наноматериалов.

Ключевые слова: пористый InP, анодное электрохимическое травление, сканирующая электронная микроскопия, метод энерго дисперсионного анализа рентгеновский лучей.

Показано необхідність використання освітлення зразків *p*-InP під час анодизації в розчині соляної кислоти для одержання рівномірного ансамблю пор на поверхні досліджуваного кристала. Визначено оптимальні умови для формування регулярної структури пористого шару фосфіду індію *p*-типу. Отримані зразки з діаметром пор 30 – 40 нм. Формування окисного шару на поверхні кристалів не спостерігалось, що є бажаним результатом при одержанні наноматеріалів.

Ключові слова: пористий InP, анодне електрохімічне травлення, скануюча електронна мікроскопія, метод енергодисперсійного аналізу рентгенівських променів.

The necessity of lighting *p*-InP samples during anodization in a solution of hydrochloric acid to obtain a uniform ensemble of pores on the surface of the crystal. The optimal conditions for the formation of regular structure of the porous layer of indium phosphide *p*-type. Obtain samples with a pore diameter of 30 – 40 nm. The formation of the oxide layer on the surface of the crystals was not observed, which is the desired outcome in obtaining nanomaterials.

Keywords: porous InP, anode electrochemical etching, scanning electronic microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy.

ВВЕДЕНИЕ

Фосфид индия – технологически важный материал для создания лазеров, диодов, солнечных батарей. В настоящее время особое внимание уделяется изучению свойств пористого InP, так как он является очень важным материалом для создания свето-эмиссионных диодов и солнечных батарей. Площадь пористой поверхности в миллионы раз больше площади монокристалла. Это удивительное свойство позволяет оценить преимущество пористых слоев для использования их в изготовлении сенсоров (так как их чувствительность зависит от площади поверхности) и солнечных батарей (возможность накопления рекордного количества энергии). Пористый фосфид индия стал объектом многих исследований [1, 2], в результате которых удается

получать регулярную структуру пор заданных размеров [3 – 6]. Электрохимические методы обработки полупроводников и, в частности, фосфида индия по-прежнему рассматриваются как весьма перспективные. 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. Кроме того, в процессе электрохимической обработки значительно легче обеспечить заданный уровень селективности, чем при обычном химическом травлении. Альтернативой химическому анодированию может служить фотоэлектрохимическое травление. Данный метод в последнее время приобре-

тает все большую популярность, так как позволяет получать пористые слои с максимально регулярной структурой пор. Формирование глубоких отверстий заданной формы в монокристаллическом фосфиде индия часто необходимо при изготовлении микромеханических датчиков на его основе. При этом глубина отверстия должна составлять не менее нескольких десятков микрон, а уклон линейных размеров по глубине должен быть минимальным. Другими словами, необходимо обеспечить вертикальность стенок отверстия по всей глубине. С другой стороны, как показали исследования механизма формирования пористого InP, рост поры начинается в той точке поверхности пластины, в которой по какой-либо причине наблюдается высокая локальная концентрация дырок. При этом стенки поры остаются вертикальными до тех пор, пока не изменяется режим формирования или (и) структура самой пластины. Очевидно, что необходимую локальную концентрацию дырок можно создать только в том случае, если они не являются основными носителями, т.е. в фосфиде индия *n*-типа. Вообще говоря, считается, что эффекты порообразования InP наблюдаются только в кристаллах *n*-типа. В работе [7] указывается, что в аналогичных условиях анодной поляризации материалы *p*-типа травятся однородно без образования пор.

Однако в последнее время появляются сообщения различных научных групп о формировании пористой структуры на поверхности фосфида индия *p*-типа. Так, в работе [8] было показано, что возможно формирование пористой поверхности на *p*-InP (100) в растворе 1 М HBr в темноте, время травления 600 с, плотность тока 25 мА/см². Размер пор составил порядка 300 – 400 нм. Образующиеся поры прорастают вглубь кристалла перпендикулярно поверхности параллельными каналами. Однако пористая поверхность при этом покрыта оксидным слоем, удаление которого возможно в потоке N₂.

Авторы работы [9] сообщают о возможности получения нанопористого слоя на поверхности *p*-InP путем электрохимического травления в электролите, содержащем раствор HBr. В *p*-InP результате удалось получить

тонкий пористый слой толщиной 3 – 5 мкм с диаметром пор 500 – 800 нм. Однако полученный нанопористый слой не был равномерным и регулярным, он занял приблизительно 80% площади, подвергнутой электрохимическому травлению.

В данной работе рассматривается механизм получения регулярной пористой структуры *p*-InP, который заключается в использовании метода фотоэлектрохимического травления. Благодаря использованию режима освещенности образцов во время анодизации становится возможным получить регулярную равномерную сетку макропор на поверхности фосфида индия *p*-типа.

ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для эксперимента были выбраны образцы монокристаллического *p*-InP, выращенные по методу Чохральского в лаборатории компании “Molecular Technology GmbH” (Берлин). Толщина образцов 1 мм. Пластины были вырезаны перпендикулярно оси роста и отполированы с обеих сторон. Кристаллы подвергались механической и химической полировке. Ориентация поверхности выбранных пластин (100). Образцы легировались Zn до концентрации носителей заряда $2,3 \cdot 10^{18}$ см⁻³.

В качестве электролита был выбран раствор соляной кислоты (концентрация кислоты в воде 2,5%; 5%; 7%; 10%; 15%; 20%). Эксперимент проводился при комнатной температуре. Образцы освещались вольфрамовой лампой мощностью 200 Вт на расстоянии 10 см от поверхности образца, освещенность пластин была равномерной по всей поверхности слитка.

Перед экспериментом образцы тщательно очищались. Процесс очистки состоял из следующих стадий:

- 1) обезжиривание в горячем (75 – 80 °С) перекисно-аммиачном растворе;
- 2) обработка в горячей (90 – 100 °С) концентрированной азотной кислоте (удаление ионов металлов);
- 3) промывание в дистиллированной воде;
- 4) сушка пластин с помощью центрифуги в струе очищенного сухого воздуха.

После эксперимента образцы очищались в ацетоне, изопропанол, промывались в дис-

тиллированной 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 электронного микроскопа JSM-6490. Химический состав поверхности был изучен при помощи метода энерго-дисперсионного анализа рентгеновских лучей (EDAX), дифрактометрические исследования проводились с помощью дифрактометра ДРОН-3М.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Следует отметить, что при травлении *n*-InP формирование пористой структуры наблюдается при разных концентрациях электролита, времени, плотности тока. Принципиально отличалось поведение кристаллов *p*-типа во время электрохимического травления при тех же условиях. Нами удалось получить пористую структуру для кристаллов *p*-типа удовлетворительного качества только при использовании соляной кислоты (концентрация не меньше 5%) при плотностях тока 100 – 200 мА/см² и времени травления от 15 мин и выше. При этом использовался режим дополнительного освещения образцов вольфрамовой лампой во время электролитического травления.

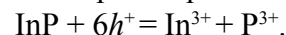
На рис. 1 приведена схема для фотоэлектрохимического травления образцов фосфида индия *p*-типа. Свет от вольфрамовой лампы 6 падает на собирающую линзу 5. После прохождения собирающей линзы параллельный пучок света падает на поверхность кристалла 3 под углом 45°. Омические контакты 4 к *p*-InP создавались путем напыления Aq/Zn на обратную сторону полупроводниковой пластины. На катоде – платина 2, площадь 1 см². Так как энергия кванта света (видимое излучение) больше ширины запрещенной зоны полупроводника InP (1,344 эВ), то в приповерхностной зоне происходит генерация электронов и дырок.

Наличие дырок в валентной зоне, ослабляет химические связи и приводит к тому, что эти соединения становятся чувствительны к действию электролита. Дырки взаимодействуют с монокристаллом InP, в результате об-



Рис. 1. Установка для фотоэлектрохимического травления *p*-InP (1 – контрольный электрод, 2 – катод, 3 – пластина монокристаллического InP, 4 – омический контакт, 5 – собирающая линза, 6 – вольфрамовая лампа мощностью 200 Вт).

разуются свободные атомы индия и фосфора, которые уходят в раствор согласно реакции



В полупроводнике *n*-типа, если электролитическое травление осуществляется при высокой плотности тока, то к поверхности полупроводника поступает большое количество дырок. Они движутся к границе раздела полупроводник-электролит сплошным фронтом и обеспечивают реакциюную способность практически каждому атому. Поскольку микровыступы имеют большую поверхность, чем ровные участки, то они растворяются быстрее. Таким образом, поверхность монокристалла InP постепенно выравнивается. Это и есть известный режим электрохимической полировки.

В полупроводнике *n*-типа, если электролитическое травление проводят при низкой плотности тока, то количества дырок не хватает для растворения каждого атома на поверхности и поэтому происходит локальное растворение InP на поверхности. Согласно различным моделям [9, 10], зарождение пор может начинаться на микроуглублениях, дефектах структуры, механически напряженных участках или локальных возмущениях потенциального поля поверхности.

В случае *p*-типа дырки являются основными носителями и даже, при низкой плотности тока электролитического травления практически к каждому атому на поверхности приходит дырка и в результате происходит процесс электрохимической полировки. Таким образом, для получения пор в полупроводнике *p*-типа необходимо во время электролитического травления уменьшить концентрацию дырок на поверхности, чтобы не к каждому атому на поверхности пришла дырка.

В нашей работе для этого применялась освещенность полупроводника светом. При поглощении света полупроводником InP *p*-типа в приповерхностной области образуются электроны и дырки. Из-за искривления зонной диаграммы на границе раздела полупроводник-электролит (рис. 2) дырки уходят в глубь, а на поверхности накапливается отрицательный заряд. Таким образом, в результате уменьшения концентрации дырок и увеличения концентрации электронов на поверхности, не к каждому атому на поверхности поступает дырка, и происходит процесс образования пор.

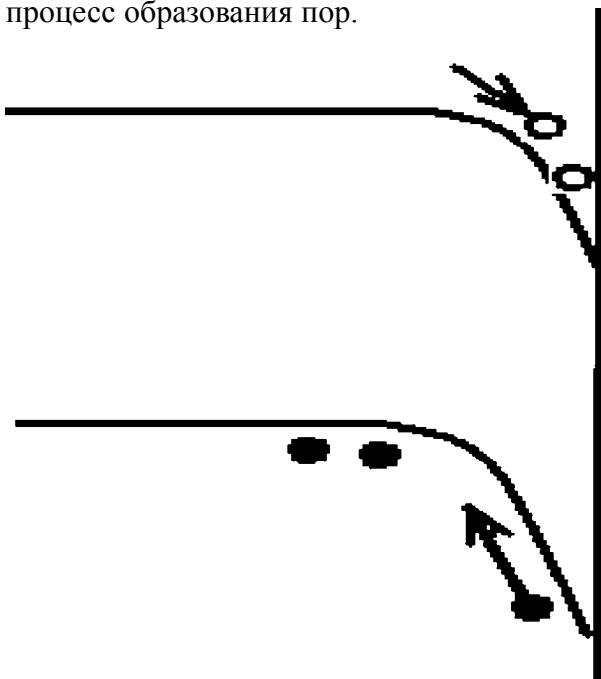


Рис. 2. Зонная диаграмма на границе раздела “полупроводник-электролит”.

Рис. 3 демонстрирует морфологию пористого образца *p*-InP, полученного в 5% растворе соляной кислоты при плотности тока 150 мА/см², время травления 15 мин. Размер

пор составляет приблизительно 30 – 60 нм, степень пористости 30%. Поры проросли по всей поверхности слитка без выделенных мест скопления. В некоторых местах можно наблюдать массивные отверстия, размером до 200 нм. На наш взгляд, подобные поры обязаны своим появлением выходу на поверхность кристалла дислокаций и микродефектов, места, возникновения которых являются благоприятными для образования пор.

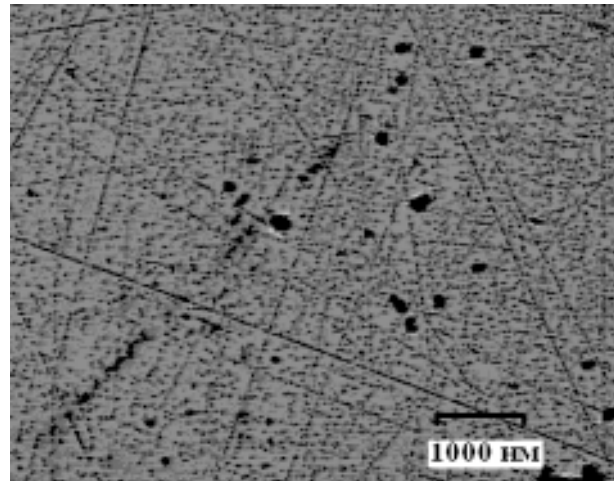


Рис. 3. Морфология пористого *p*-InP, полученного в 5% растворе соляной кислоты при плотности тока 150 мА/см², время травления 15 мин, дополнительный режим – освещение вольфрамовой лампой.

Методом энергодисперсионного анализа рентгеновских лучей (EDAX) был установлен химический состав элементов на поверхности данного образца (рис. 4). По результатам этих данных можно сделать вывод, что на поверхности пористого *p*-InP не образовалась плотной окисной пленки, также не наблюдается наличие элементов, входящих в состав травителя. Однако во время травления была нарушена стехиометрия исходного кристалла: индий присутствует в большей концентрации, чем фосфор. Отсутствие окисной пленки подтверждается также дифрактометрическими исследованиями, проведенными на дифрактометре ДРОН-3М. Спектры, снятые при помощи этого метода демонстрируют сохранение монокристалличности.

В работе [10] указывается, что условия порообразования всегда ограничены более или менее узким диапазоном напряжений поляризации. Наиболее резкой, четко определяемой границей такого диапазона оказывается минимальная, пороговая величина напряже-

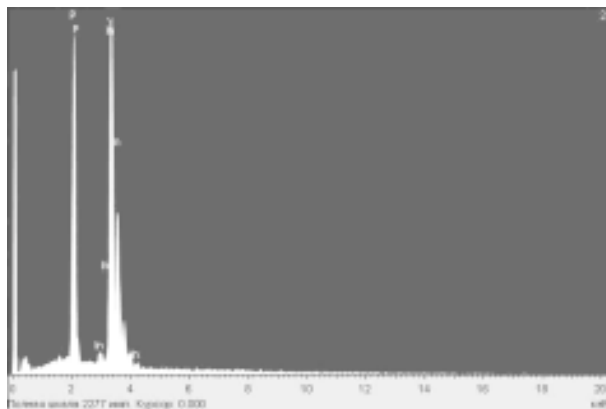


Рис. 4. Химический состав элементов на поверхности пористого *p*-InP.

ния, необходимого для начала зарождения пор, т.н. напряжение начала порообразования $-U_n$ [11].

Пороговое напряжение начала порообразования может служить количественной характеристикой процесса порообразования, протекающего в конкретной системе “полупроводник-электролит”. U_n зависит от состава электролита и исходной поверхности кристалла, поэтому, определяется для каждого случая индивидуально.

Следует отметить, что пороговое напряжение начала порообразования зависит от ряда факторов: уровня легирования и ориентации полупроводника; состава и температуры электролита; концентрации дефектов на поверхности кристалла и др. Поэтому, эта величина имеет различные значения для каждого отдельно взятого случая. Однако наиболее существенное влияние на величину U_n оказывает именно концентрация и состав электролита. Известно, что пороговое напряжение начала порообразования растет с повышением *pH* среды. Определение данной величины является важным моментом для получения качественных пористых пленок, так как позволяет контролировать и регулировать условия травления.

Напряжение начала порообразования определялось следующим образом. Скорость изменения напряжения составляла 0,5 В/мин. При этом плотность тока (до критического значения напряжения) остается в пределах не превышающих 50 мА/см². Начиная с определенного критического значения напряжения, плотность тока быстро нарастает со временем. Резкое возрастание плотности тока во

времени можно объяснить постепенным увеличением числа входных отверстий пор и их ветвлением под поверхностью. Спустя какое-то время ток перестает нарастать. Это может свидетельствовать о значительном замедлении процесса формирования входных отверстий пор.

При концентрации соляной кислоты равной 2,5% резкого повышения анодного тока не произошло. Также, напряжение повышалось монотонно при концентрации HCl превышающей 15%. Это может свидетельствовать о том, что в данном случае фотоэлектрохимическое травление происходило без образования пор, либо порообразование не являлось доминирующим процессом в ряду альтернативных химических процессов, которыми могут являться травление с полным или частичным растворением продуктов, образование сплошных нерастворимых пленок, окисление поверхности полупроводника.

На рис. 5а, б представлена вольт-амперная характеристика, снятая для случая травления *p*-InP (100) в растворе 5% HCl при скорости нарастания напряжения 1 В/мин. Анализ данного изображения показывает, что до значения $U_c = 5,5$ В плотность тока не превышает 35 мА/см². Далее происходит резкое возрастание плотности тока во времени до значения 160 мА/см². Спустя 1 минуту травления в таком режиме скорость роста тока значительно замедляется. Можно сделать вывод, что к этому моменту формируется стандартная конфигурация плотности пор на поверхности кристалла. Таким образом, пороговое напряжение начала порообразования в данном случае составило 5,5 В.

При использовании 6% раствора соляной кислоты эксперимент показал, что значение порогового напряжения начала порообразования находится в пределе 5,1 В, а при 7% HCl – 4,8 В. Анализ данных результатов позволяет сделать вывод, что при увеличении концентрации в растворе, величина U_n уменьшается, то есть скорость реакции растет, и процесс порообразования начинается раньше. Однако такая тенденция сохраняется до определенного критического значения концентрации кислоты в электролите. Так, при использовании 10% HCl, величина порогового напряже-

ния повышается до значения 6,3 В, а при концентрации 15% и выше ток растет монотонно, не обнаруживая порогового напряжения начала порообразования. Как отмечалось выше, в этом случае порообразование не является доминирующим процессом.

На поляризационных кривых (рис. 5а, б) пороговому напряжению начала порообразования соответствует переход к быстрому повышению анодного тока. Току, связанному с образованием и развитием пор, свойственно продолжительное возрастание во времени при неизменных значениях подаваемого напряжения [9].

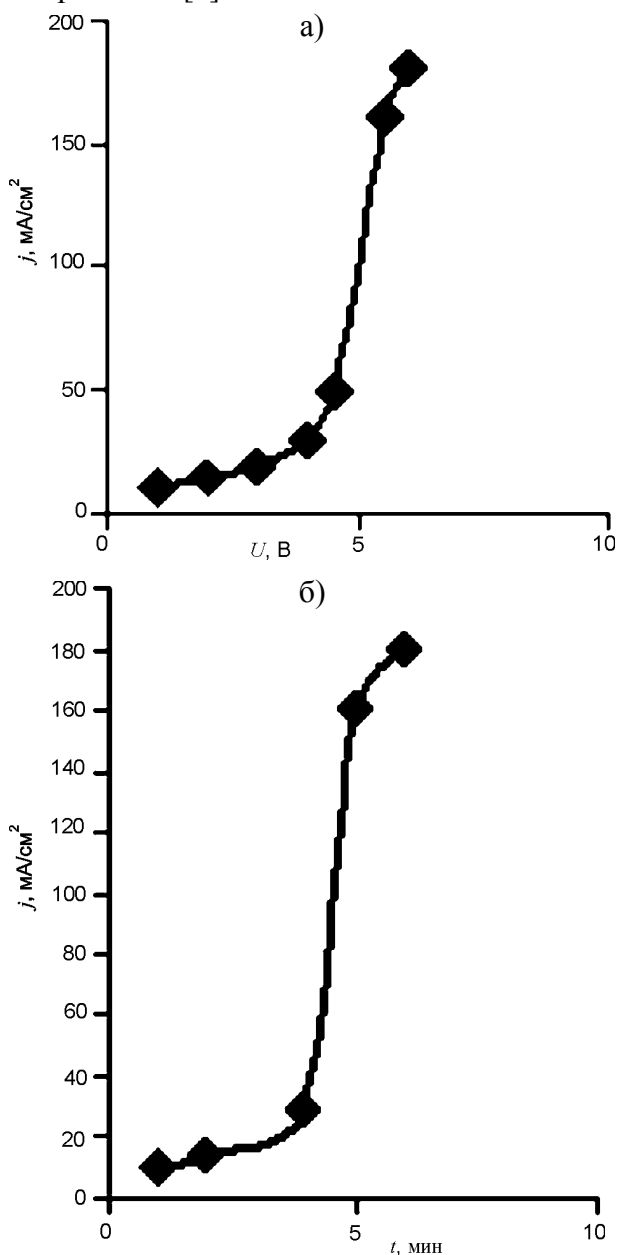


Рис. 5. а) – зависимость плотности тока от напряжения для случая травления, б) – изменение плотности тока во времени. Для случая травления *p*-InP (100) в растворе 5% HCl.

Рис. 6 демонстрирует изменение плотности тока во времени при постоянном значении напряжения $U_c = 5,5$ В (для случая травления *p*-InP (100) в растворе 5% HCl). В течение 3-х минут плотность тока быстро нарастает со средней скоростью 53 mA/cm²·мин. Спустя 3 мин, скорость возрастания плотности тока заметно замедляется, что свидетельствует о замедлении процесса порообразования.

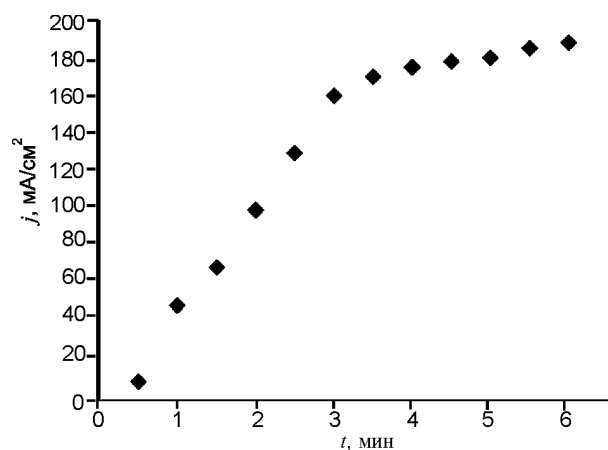


Рис. 6. Изменение тока процесса порообразования во времени при постоянной величине напряжения $U_c = 5,5$ В. Для случая травления *p*-InP (100) в растворе 5% HCl.

При травлении *p*-InP без использования режима освещения, резкого повышения анодного тока не наблюдалось. Это говорит о том, что процесс травления не сопровождался активным порообразованием. Подтверждением этого факта может служить также и морфология поверхности, снятая на сканирующем электронном микроскопе (SEM). Отсюда следует, что одним из определяющих факторов, ответственного за образование пор *p*-InP в растворе соляной кислоты, является использование подсветки образцов во время травления.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе представлена методика получения пористой поверхности *p*-InP. Показана необходимость использования освещения образцов во время анодизации в растворе соляной кислоты для получения равномерного ансамбля пор на поверхности исследуемого кристалла. Определены оптимальные условия для формирования регулярной структуры пористого слоя фосфида индия *p*-типа. Получены образцы с диаметром пор

30 – 40 нм. Формирование окисного слоя на поверхности кристаллов не наблюдалось, что является желаемым результатом при получении наноматериалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Khalifa S. Ben, Gruzza B., Robert-Goumet C., Bideux L., Monier G., Saidi F., Hassen, G. Maarref H. Bremond G., Be'ji L. Study of porous III-V semiconductors by electron spectroscopies (AES and XPS) and optical spectroscopy (PL): Effect of ionic bombardment and nitridation process//Surface Science. – 2007. – Vol. 601. – С. 4531-4535.
2. Langa S., Carstensen J., Tiginyanu I. M., Christophersen M., Foll H. Self-Induced Voltage Oscillations during Anodic Etching of n-InP and Possible Applications for Three-Dimensional Microstructures//Electrochemical and Solid-State Letters.– 2001.– Vol. 4, № 6.– P. G50-G52.
3. Langa S., Tiginyanu I. M., Carstensen J., Christophersen M., and Foll H. Self-organized growth of single crystals of nanopores//Applied Physics Letters. – 2003. – Vol. 8, № 2. – P. 278-280.
4. 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.
5. Langa S., Tiginyanu I.M., Carstensen J., Christophersen M., and Foll H. Self-organized growth of single crystals of nanopores//Applied Physics Letters. – 2003. – Vol. 8, № 2. – P. 278-280.
6. Tiginyanu I.M., Kravetsky I.V., Langa S. Porous III – V compounds as nonlinear optical materials//Physica Status Solidi (A). – 2003. – Vol. 197, № 2. – P. 549-555.
7. Full H., Langa S., Carstensen J. Pores in III-V Semiconductors//Advanced Materils. – 2003. – Vol. 15, № 3. – P. 183-198.
8. Tsuchiya H., Hueppe M., Djenizian Th., Schmuiki P. Electrochemical formation of porous superlattices on n-type (100) InP//Surface Science. – 2003. – Vol. 547. – P. 268-274.
9. Langa S., Frey S., Carstensen J. Waveguide structures based on porous indium phosphide et al.//Electrochemical and Solid-State Letters. – 2005. – Vol. 8, № 2. – P. C30-C32.
10. Hollinger G., Bernignat E., Joseph J., Robach Y. On the nature of oxides on InP surfaces//Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 1985. – Vol. 3, № 6. – P. 2082-2088
11. Улин В.П., Конников С.Г. Природа процессов электрохимического порообразования в кристаллах $A^{III}B^V$ //ФТП. – 2007. – Т. 41, № 7. – С. 854-867.

© Сычикова Я.А., Кидалов В.В., Сукач Г.А., 2010