

ТЕХНОЛОГІЧНІ ЗАСАДИ ФОРМУВАННЯ ПОРУВАТОГО ПРОСТОРУ НА ПОВЕРХНІ ФОСФІДУ ІНДІЮ

Я. О. Сичікова

*Бердянський державний педагогічний університет,
м. Бердянськ, Україна*

Надійшла до редакції 18.11.2014

В даній роботі розглянуто технологічні засади отримання низькорозмірних структур на поверхні фосфіду індію, представлено варіації пристрою для отримання поруватих шарів на поверхні фосфіду індію *n*- та *p*-типу.

Ключові слова: електрохімічне травлення, електрохімічна комірка, пороутворення, фосфід індію.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТОГО ПРОСТРАНСТВА НА ПОВЕРХНОСТИ ФОСФИДА ИНДИЯ

Я. А. Сычикова

В данной работе рассмотрены технологические основы получения низкоразмерных структур на поверхности фосфида индия, представлены вариации устройства для получения пористых слоев на поверхности фосфида индия *n*- и *p*-типа.

Ключевые слова: электрохимическое травление, электрохимическая ячейка, порообразование, фосфид индия.

TECHNOLOGICAL BASES FORMING POROUS SPACE SURFACE PHOSPHIDE INDIUM

Ya. O. Sychikova

In this paper the technological fundamentals of low-dimensional structures on the surface of indium phosphide presents variations apparatus for producing porous layers on the surface of indium phosphide *n*-and *p*-type. Porous surface is formed by anodic electrolytic etching.

Keywords: electrochemical etching, electrochemical cell, pore formation, indium phosphide.

ВСТУП

Останнім часом значно виріс інтерес до досліджень структур із зниженою розмірністю, що виявляють ряд незвичайних властивостей, якими не володів вихідний напівпровідниковий кристал. Найпростішими можливостями створення такого матеріалу є електрохімічна обробка в спеціальних розчинах, що призводять до формування поруватого простору. Подібна модифікація структурних характеристик поверхні призводить до суттєвих змін фізико-хімічних властивостей вихідного матеріалу. Досягнутий в останні роки прогрес у вивченні властивостей поруватого кремнію стимулював аналогічні дослідження для напівпровідникових сполук A_3B_5 .

Існує кілька фізичних і хімічних технологій одержання поруватих структур: осадження з колоїдних суспензій, MOCVD,

іскровий розряд, травлення плазмою, гідротермальний синтез, sol-gel методи, осадження з газової фази, хімічне й електролітичне осадження [1—3]. Зокрема, за допомогою хімічно активної плазми в *p*-InP були створені однорідні масиви отворів діаметром близько 40 нм з використанням маски з поруватої алюмінієвої фольги [4]. Літографічно були створені пори в (111)A-орієнтованому *n*-InP [5]. За допомогою іскрового розряду було створено поруваті структури Si [6] та InP [7]. Тігіняну та ін. на прикладі GaP [8] показали, що імплантацією іонів Kr^+ можна контролювати густину дефектів на поверхні GaP, а, отже, й наступну густину пор. Якщо поверхневі вихідні дефекти розподілені рівномірно, то наступні пори розподіляються також регулярно.

Крім вказаних методів рівномірного формування пор на поверхні монокристалів,

можна ще виділити метод постхімічної обробки, або анодування в два етапи. Даний метод застосовували автори робіт [9, 10].

Цікавим напрямком є фотолітографія з послідувачим електрохімічним травленням. Такі досліди було проведено на монокристалічних підкладках InP з орієнтацією поверхні (100) [11]. На зразки наносили шар фоторезисту смужками товщиною 2 мкм. Після цього зразки травили на стандартному пристрої із золотом на катоді. Розчин для електроліту виготовлювали змішуванням азотної та соляної кислот. Після травлення маска фоторезисту видалялася, зразки промивали в ацетоні.

Для прикладних цілей необхідна відпрацьована, оптимізована технологія формування поруватих просторів, а також виявлення фізичних закономірностей, що забезпечать отримання поруватих шарів з відтворюваними характеристиками. Однак, до теперішнього часу далеко не всі особливості цих процесів вивчені. В даній роботі розглянуто технологічні засади отримання низькорозмірних структур на поверхні фосфіду індію, представлено варіації пристрою для отримання поруватих шарів.

ОБЛАДНАННЯ ТА ЕКСПЕРИМЕНТ

Для експерименту були вибрані зразки монокристалічного *n*-InP, вирощені за методом Чохральського в лабораторії компанії «Molecular Technology GmbH» (Берлін). Даний метод є розповсюдженим для вирощування напівпровідників групи A_3B_5 , тому що вирощування кристала йде з вільної поверхні розплаву, необмеженої стінками контейнера (тигля). Завдяки цьому кристали, отримані методом Чохральського, менш напружені, ніж кристали, отримані іншими методами, а форма кристалу визначається тепловими умовами вирощування, швидкістю витягування, кристалічною структурою й кристалографічною орієнтацією вирощуваного злитку. Метод характеризується наявністю великої відкритої площі розплаву, тому летючі компоненти й домішки активно випаровуються з поверхні розплаву. Для забезпечення більш рівномірного розподілу температури й домішок

по об'єму розплаву затравочний кристал і тигель із розплавом обертають в протилежних напрямках. Проте, уздовж фронту кристалізації завжди залишається нерухома область розплаву змінної товщини, у якій транспорт компонентів розплаву (наприклад домішок) здійснюється повільно — винятково за рахунок дифузії. Це обумовлює нерівномірність розподілу компонентів розплаву по діаметру злитку (по перетину). Це є основним недоліком методу.

У роботі [12] запропоновано п'ять чітких механізмів утворення дислокацій в кристалах, вирощених з розплаву: розповсюдження дислокацій із затравки в кристал; розпад скупчень вакансій; деформації зсуву, що обумовлені зміною параметру ґратки із-за різких змін складу; деформації зсуву, обумовленні тепловими ефектами чи зовнішніми механічними впливами; дендритний ріст.

Товщина зразків 1 мм. Пластини були вирізані перпендикулярно осі росту і відполіровані з обох сторін. Кристали піддавалися механічній та хімічній поліровці.

Було використано набори пластин з різною кристалографічною орієнтацією, рівнем легування і типом провідності. Перед експериментом зразки проходили кілька етапів очищення, після — просушку в потоці водню, азоту гарячого повітря (для кожного експерименту використовувався один з наведених вище методів).

На зворотну сторону пластин в якості контакту напилювався індію.

Порувату поверхню отримували методом електрохімічного травлення або фотоелектрохімічного травлення.

До чистої поверхні пластин InP пред'являються вимоги за мінімальним вмістом різних забруднень: органічних, домішок металів, механічних частинок.

Нижче наведені основні етапи очищення пластин монокристалічного InP, які виконуються перед процедурою травлення:

1. шліфовка зразків алмазним порошком;
2. очищення пластин толуолом, етанолом та ізопропанолом;
3. знежирення в гарячому (75—80) °C перекисно-аміачному розчині;

4. промивання в проточній деіонізованій воді (видалення продуктів реакції попередньої обробки);
5. обробка в гарячій (90—100) °С концентрованої азотній кислоті (видалення іонів металів);
6. гідродинамічна обробка пластин кистями в струмені деіонізованої води;
7. сушка пластин за допомогою центрифуги в струмені очищеного сухого повітря.

Слід зазначити, що деякі етапи попереднього очищення можна опустити, залежно від пропонованої чистоти поверхні пластин.

Порувата поверхня формувалася шляхом анодного електролітичного травлення. Цей метод є найбільш простим, ефективним та дешевим для одержання поруватої поверхні напівпровідників групи A_3B_5 (та інших напівпровідників). Швидкість електродних реакцій залежить не тільки від термодинамічних параметрів, але і від сили струму у відповідності з рівнянням: $v = I/nF$, де n — число електронів, що беруть участь у даній електродній реакції, F — число Фарадея.

У цьому випадку потенціал електрохімічної комірки залежить від кінетичних факторів, а також від матеріалу, з якого зроблений електрод, розмірів і форми електрода, інтенсивності перемішування розчину і багатьох інших факторів.

Схему експериментального пристрою для отримання поруватих плівок на підкладці монокристалічного кристалу методом електрохімічного травлення представлено на рис. 1.

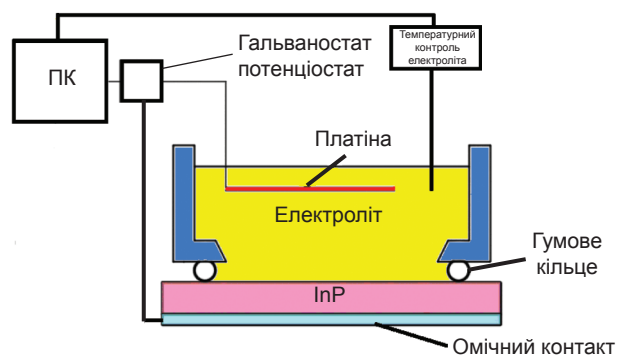


Рис. 1. Схема електрохімічної ванни для отримання поруватих сполук методом електрохімічного травлення

Всі електроди зроблені з палладієвого та платинового дроту для того, щоб відповідати

умовам механічної надійності та хімічної стійкості. Корпус електрохімічної ванни зроблено з фтороплату-4, що є аналогом тефлону. Вибір цього матеріалу обумовлено тим, що фторопласт-4 відповідає усім вимогам, які були поставлені перед конструкційним матеріалом електрохімічної ванни: механічна надійність, хімічна стійкість, безпека користування, простота обробки та використання, довговічність. Основні характеристики пристрою для травлення наведено в табл. 1.

Формування глибоких отворів заданої форми в монокристалічному фосфіді індію часто необхідно при виготовленні мікроелектронічних датчиків на його основі. При цьому глибина отвору повинна складати не менше декількох десятків мікрон, а приріст лінійних розмірів по глибині повинен бути мінімальним. Іншими словами, необхідно забезпечити вертикальність стінок отворів по всій глибині. З іншого боку, як показали дослідження механізму формування поруватого InP, зростання пори починається в тій точці поверхні пластини, в якій з якоїсь причини спостерігається висока локальна концентрація дірок. Очевидно, що необхідну локальну концентрацію дірок можна створити тільки в тому випадку, якщо вони не є основними носіями, тобто в InP *n*-типу. Вважається, що ефекти пороутворення InP спостерігаються тільки в кристалах *n*-типу.

В роботі [13] вказується, що в аналогічних умовах анодної поляризації матеріали *p*-типу травляться однорідно без утворення пор. Проте останнім часом з'являються повідомлення різних наукових груп про формування поруватої структури на поверхні фосфиду індію *p*-типу [14, 15]. При травленні кристалів *n*-типу вдалося встановити, що процес пороутворення спостерігався при різних складах травника навіть при невеликому часі травлення (менше 5 хв) і низькій щільності струму (менше 30 мА/см²).

Принципово відрізнялася поведінка кристалів *p*-типу під час електрохімічного травлення при тих же умовах. Нам вдалося отримати порувату структуру задовільної якості тільки при використанні соляної кислоти (концентрація не менше 5 %) при

Технічні характеристики електрохімічної ванни

Матеріал ванни	Фторопласт-4
Матеріал електродів WE, CE, RE, SE	паладій, платина
Можливість використання схем підключення:	
3-х електродна потенціостатична	підтримується
4-х електродна потенціостатична	підтримується
2-х електродна батарейна	підтримується

щільності струму (100—200) mA/cm^2 і часу травлення від 15 хв і вище. При цьому використовувався режим додаткового освітлення зразків вольфрамової лампою під час електролітичного травлення [16].

На рис. 2 наведено схему для фотоелектрохімічного травлення зразків фосфіду індію p -типу.

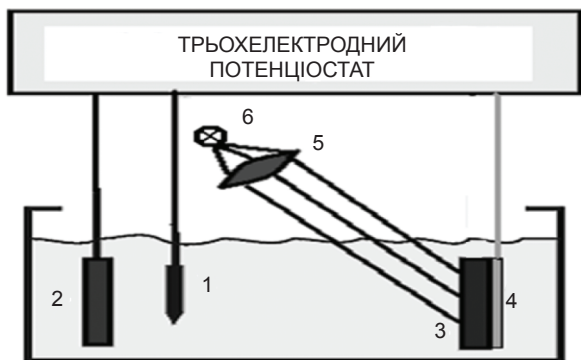


Рис. 2. Пристрій для фотоелектрохімічного травлення p -InP: 1 — контрольний електрод, 2 — катод, 3 — пластина монокрystalічного InP, 4 — омичний контакт, 5 — збираюча лінза, 6 — лампа

Світло від лампи (6) падає на збираючу лінзу (5). Після проходження збираючої лінзи паралельний пучок світла падає на поверхню кристалу (3) під кутом 45° . Омичні контакти (4) до p -InP створювалися шляхом напилення Au/Zn на зворотну сторону напівпровідникової пластини. На катоді платина (2), площа 1 cm^2 . Так як енергія кванта світла (видиме випромінювання) більша ширини забороненої зони напівпровідника InP (1.344 eV), то у приповерхневій зоні відбувається генерація неосновних носіїв, це призводить до зміни потенціалу напівпровідника. При поглинанні світла напівпровідником InP p -типу в приповерхневій області утворюються електрони та дірки.

В результаті викривлення зонної діаграми на межі розділу напівпровідник/електроліт

дірки уходять вглиб напівпровідника, а електрони накопичуються на поверхні. Ці електрони взаємодіють з монокрystalом фосфіду індію. У результаті на поверхні утворюються вільні атоми фосфору. Вільні атоми фосфору та індію уходять в розчин, при цьому відбувається процес утворення пор.

Особливістю електрохімічного травлення є його низькотемпературний процес, незначне пошкодження поверхні, простота процесу та його низька вартість. Такий метод не потребує високотехнологічного обладнання, достатньо швидкий (2—30) хв та простий в реалізації. Електрохімічні методи дозволяють отримувати високу густину пор, яка являється недосяжною при використанні інших методів.

Електрохімічне травлення можна розділити на два різних процеси:

- хімічне травлення (electroless, безелектричне травлення);
- анодне травлення.

Слід відмітити, що в обох випадках відбувається електрохімічне травлення з обміном зарядами на кордоні напівпровідника з електролітом.

Хімічне травлення, як правило, це процес електрохімічного окислення без зовнішнього потенціалу. Для виконання такого роду травлення потрібні досить сильні реагенти, які здатні утворювати/витягувати дірки і електрони з/у валентну зону напівпровідника. Таким чином, окислювально-відновні пари з високим позитивним стандартним електродним потенціалом, є обов'язковими і для ефективного травлення. Електронна функція розподілу енергії окиснювачів повинна перевищувати рівень енергії валентної зони твердого тіла.

Механізм електрохімічного окислення, як правило, поділяють на дві часткові реакції:

- інжекції дірок у валентну зону (звільнення електронів);
- далі, розірвані зв'язки будуть зайняті такими молекулами як OH-, що і призводить до розчинення матеріалу.

Ці два етапи хімічного травлення розділені один від одного в часі. Через це можна зупинити **перебіг першого етапу і, таким чином, другий етап (розчинення) буде також зупинено.**

При подачі електричного зміщення, яке змушує електрони переходити з розчину до електроду процес називається анодним травленням (дірки пересуваються до буферної зони).

З іншого боку, якщо вони переміщуються з електроду в розчин процес називається катодним травленням (дірки віддаляються від буферної зони). Анодне травлення, подібно хімічному травленню, вимагає наявності дірок для процесу. Велика кількість дірок на поверхні буде спонукати до обриву зв'язків. За аналогією з хімічним травленням, обірвані зв'язки будуть реагувати з нуклеофільними молекулами (такими, як OH-) в електроліті. Якщо всі зв'язки атомів з твердого тіла будуть замінені на зв'язки з нуклеофільними молекулами, будуть утворюватися нові з'єднання, що складаються з атомів твердого тіла і нуклеофільних молекул. Нове з'єднання не буде мати зовсім або мати тільки лише малу частину зв'язків з твердим тілом. Якщо це з'єднання розчиняється в електроліті, то воно може розчинитися чисто хімічно і, таким чином, поверхня зразка буде вільна і готова до наступної взаємодії з нуклеофільними молекулами в травнику [16, 17].

В іншому випадку (якщо новостворене з'єднання не розчиняється в хімічному середовищі) то на поверхні електроду буде утворюватися тонкий шар оксиду, що й буде перешкоджати електрохімічній атаці. З цієї причини придатні для електрохімічного травлення електроліти повинні містити два основних компоненти:

- нуклеофільні (тобто сповільнюючі) компоненти;
- компоненти, що розчиняють оксиди.

У загальному випадку, для напівпровідників *n*-типу необхідні для процесу травлення дірки можуть бути породжені лавинним механізмом пробою, тобто може бути наведено досить високий позитивний потенціал до електроду, або ж цього ефекту можна досягти при освітленні напівпровідника фотонами з енергією, що перевищує ширину забороненої зони напівпровідника.

ВИСНОВКИ

В даній роботі розглянуто технологічні засади отримання низькорозмірних структур на поверхні фосфіду індію, представлено варіації пристрою для отримання поруватих шарів на поверхні фосфіду індію *n*- та *p*-типу. Особливістю електрохімічного травлення є його низькотемпературний процес, незначне пошкодження поверхні, простота процесу та його низька вартість. Такий метод не потребує високотехнологічного обладнання, достатньо швидкий (2—30) хв та простий в реалізації. Електрохімічні методи дозволяють отримувати високу густину пор, яка являється недосяжною при використанні інших методів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Zhao X., Schoenfeld O., Komuro S., Aoyagi Y., Sugano T. Quantum confinement in nanometer-sized silicon crystallites // *Phys. Rev. B* — 1994. — Vol. 50, No. 24. — P. 18654—18657.
2. Rückschloss M. Light emitting nanocrystalline silicon prepared by dry processing: The effect of crystallite size / M. Rückschloss, B. Landkammer, S. Vepek // *Appl. Phys. Lett.* — 1993. — Vol. 63, No. 11. — P. 1474—1476.
3. Zhang Q., C. Bayliss S., Hutt D. Blue photoluminescence and local structure of Si nanostructures embedded in SiO₂ matrices // *A. Appl. Phys. Lett.* — 1995. — Vol. 66, No. 15. — P. 1977—1979.
4. Jung M., Lee S., Byun Y. T., Jhon Y. M., Kim S. H., Woo D. H., Mho S. Characteristics and fabrication of nanohole array on InP semiconductor substrate using nanoporous alumina // *Microelectronics Journal.* — 2008. — No. 39(3—4). — P. 526—528.
5. Takizawa T., Arai S., Nakahara M. Fabrication of Vertical and Uniform-Size Porous InP Structure by Electrochemical Anodization // *Jpn. J. Appl. Phys.* — 1994. — No. 33 Part 2 (5 A). —

- P. L643—L645.
6. St. John J. V., Coffey J. L., Rho Y. G., Pinizzotto R. F. Formation of rare-earth oxide doped silicon by spark processing // *Appl. Phys. Lett.* — 1996. — No. 68(24). — P. 3416—3418.
 7. Gudino-Martinez A., Rosendo E., Navarro-Contreras H., Vidal M. A. Luminescence of spark processed porous InP // *Thin Solid Films.* — 1998. — No. 322. — P. 282—289.
 8. Tiginyanu I. M., Schwab C., Grob J. -J., Prevot B. Ion implantation as a tool for controlling the morphology of porous gallium phosphide // *Appl. Phys. Lett.* — 1997. — No. 71(26). — P. 3829—3831.
 9. Sato T., Mizohata A. Photoelectrochemical Etching and Removal of the Irregular Top Layer Formed on InP Porous Nanostructures // *Electrochemical and Solid-State Letters.* — 2008. — No. 11 (5) — P. 111—113.
 10. Gassilloud R. Michler J., Ballif C. Selective etching of *n*-InP(100) triggered at surfacedislocations induced by nanoscratching // *Electrochimica Acta.* — 2006. — No. 51. — P. 2182—2187.
 11. Su G., Guo Q., Palmer R. E. Patterned arrays of porous InP from photolithography and electrochemical etching // *J. Appl. Phys.* — 2003. — Vol. 94 (12). — P. 7598—7603.
 12. Эльбаум К. Субструктура кристаллов, выращенных из расплава // *Успехи физических наук.* — 1963. — Т. LXXIX, вып. 3, — С. 545—584.
 13. Tsuchiya H., Hueppe M., Djenizian T., Schmuki P. Electrochemical formation of porous superlattices on *n*-type (100) InP // *Surface Science.* — 2003. Vol. 547. — P. 268 — 274.
 14. Schlierf U., Lockwood D. J., Graham M. J., Schmuki P. Structural and optical properties of *p*-InP(100) anodized in halogenic acids // *Electrochim. Acta.* — 2004. — Vol. 49(11). — P. 1743—1749.
 15. Dikusar A. I., Bruk L. I., Monaico E. V., Sherban D. A., Simashkevich A. V., Tiginyanu I. M. Photoelectric Structures Based on Nanoporous *p*-InP // *Surface engineering and applied electrochemistry.* — 2008. — Vol. 44 (1). — P. 1—5.
 16. Suchikova Y. A., Kidalov V. V., Sukach G. A. Morphology of porous *n*-InP (100) obtained by electrochemical etching in HCl solution // *Functional Materials.* — 2010. — Vol. 17, No. 1. — P. 1—4.
 17. Дмитрук М. Л., Барлас Т. Р., Сердюк В. О. Пористі напівпровідники A_3B_5 : технологія електрохімічного пороутворення, структура та оптичні властивості (Огляд) // *Фізика і хімія твердого тіла.* — 2010. — Т. 11, № 1. — С. 13—33.
- ## LITERATURA
1. Zhao X., Schoenfeld O., Komuro S., Aoyagi Y., Sugano T. Quantum confinement in nanometer-sized silicon crystallites // *Phys. Rev. B* — 1994. — Vol. 50, No. 24. — P. 18654—18657.
 2. Rückschloss M. Light emitting nanocrystalline silicon prepared by dry processing: The effect of crystallite size / M. Rückschloss, B. Landkammer, S. Vepek // *Appl. Phys. Lett.* — 1993. — Vol. 63, No. 11. — P. 1474—1476.
 3. Zhang Q., Bayliss C. S., Hutt D. Blue photoluminescence and local structure of Si nanostructures embedded in SiO₂ matrices // *A. Appl. Phys. Lett.* — 1995. — Vol. 66, No. 15. — P. 1977—1979.
 4. Jung M., Lee S., Byun Y. T., Jhon Y. M., Kim S. H., Woo D. H., Mho S. Characteristics and fabrication of nanohole array on InP semiconductor substrate using nanoporous alumina // *Microelectronics Journal.* — 2008. — No. 39(3—4). — P. 526—528.
 5. Takizawa T., Arai S., Nakahara M. Fabrication of Vertical and Uniform-Size Porous InP Structure by Electrochemical Anodization // *Jpn. J. Appl. Phys.* — 1994. — No. 33 Part 2 (5A). — P. L643—L645.
 6. St. John J. V., Coffey J. L., Rho Y. G., Pinizzotto R. F. Formation of rare-earth oxide doped silicon by spark processing // *Appl. Phys. Lett.* — 1996. — No. 68(24). — P. 3416—3418.
 7. Gudino-Martinez A., Rosendo E., Navarro-Contreras H., Vidal M. A. Luminescence of spark processed porous InP // *Thin Solid Films.* — 1998. — No. 322. — P. 282—289.
 8. Tiginyanu I. M., Schwab C., Grob J. -J., Prevot B. Ion implantation as a tool for controlling the morphology of porous gallium phosphide // *Appl. Phys. Lett.* — 1997. — No. 71(26). — P. 3829—3831.
 9. Sato T., Mizohata A. Photoelectrochemical Etching and Removal of the Irregular Top Layer Formed on InP Porous Nanostructures // *Electrochemical and Solid-State Letters.* — 2008. — No. 11 (5) — P. 111—113.
 10. Gassilloud R. Michler J., Ballif C. Selective etching of *n*-InP(100) triggered at surfacedislocations induced by nanoscratching // *Electrochimica Acta.* — 2006. — No. 51. — P. 2182—2187.
 11. Su G., Guo Q., Palmer R. E. Patterned arrays of porous InP from photolithography and

- electrochemical etching // *J. Appl. Phys.* — 2003. — Vol. 94 (12). — P. 7598—7603.
12. Elbaum K. Substruktura kristallov, vyraschennyh iz rasplava // *Uspehi fizicheskikh nauk.* — 1963. — Vol. LHHIH, vyp. 3, — P. 545 — 584.
13. Tsuchiya H., Hueppe M., Djenizian T., Schmuki P. Electrochemical formation of porous superlattices on *n*-type (100) InP // *Surface Science.* — 2003. Vol. 547. — P. 268—274.
14. Schlierf U., Lockwood D. J., Graham M. J., Schmuki P. Structural and optical properties of *p*-InP(100) anodized in halogenic acids // *Electrochim. Acta.* — 2004. — Vol. 49(11). — P. 1743—1749.
15. Dikumar A. I., Bruk L. I., Monaico E. V., Sherban D. A., Simashkevich A. V., Tiginyanu I. M. Photoelectric Structures Based on Nanoporous *p*-InP // *Surface engineering and applied electrochemistry.* — 2008. — Vol. 44 (1). — P. 1—5.
16. Suchikova Y. A., Kidalov V. V., Sukach G. A. Morphology of porous *n*-InP (100) obtained by electrochemical etching in HCl solution // *Functional Materials.* — 2010. — Vol. 17, No. 1. — P. 1—4.
17. Dmitruk M. L., Barlas T. R., Serdyuk V. O. Poristi napivprovidniki A_3V_5 : tehnologiya elektrohimichnogo poroutvorennya, struktura ta optichni vlastivosti (Oglyad) // *Fizika i himiya tverdogo tila.* — 2010. — Vol. 11, No. 1. — P. 13—33.