

УДК 539

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ПОР, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ АНОДНОГО ТРАВЛЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ (111) InP

Сычикова Я.А.¹, Кидалов В.В.¹, Сукач Г.А.²

¹ *Бердянский государственный педагогический университет, Бердянск, Украина*

² *Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарьова НАН Украины, Киев, Украина*

E-mail: V.V.Kidalov@mail.ru

Для получения пористой поверхности фосфида индия, применялся метод анодного травления. Морфология полученных пористых структур исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа. Два типа пор образуются в результате анодного травления монокристаллического InP “Cuго” и “cруsto” поры.

Ключевые слова: пористый фосфид индия, анодное травление, “cруsto” и “Cuго” поры.

ВВЕДЕНИЕ

Последние несколько лет внимание исследователей привлекают наряду с пористым кремнием и другие пористые полупроводники, в особенности соединения A^3B^5 (GaP, GaAs, GaN, InP). Область применения пористых соединений A^3B^5 постоянно расширяется.

Пористые подложки на основе полупроводниковых соединений A^3B^5 , являются перспективным материалом для получения гомо- и гетероэпитаксиальных слоев повышенного структурного совершенства. Так нами, в работе [1] рассмотрены свойства высококачественных пленок GaN, полученных методом нитридации на пористых подложках GaAs. В работе [2] мы исследовали свойства фотолюминесценции наноструктурированных частицами CdSe ($d=2.8$ нм) пленок пористого GaP.

Однако пример пористого кремния показал, что однозначная интерпретация свойств нанодисперсных полупроводников требует детального исследования состояния поверхности и химического состава полученных слоев.

Свойства пористого InP интересны тем, что исходный материал, в отличие от кремния, является прямозонным. Это не позволяет использовать общий подход в интерпретации характерной для пористых полупроводников интенсивной фотолюминесценции. В то же время, InP является достаточно инертным материалом, слабо окисляется на воздухе и практически не взаимодействует с кислотами, поэтому следует ожидать, что пористые слои на его основе будут более стабильными и менее подверженными воздействию окружающей среды, чем пористый Si. Пористый фосфид индия и процессы его формирования представляют также и самостоятельный интерес с точки зрения материаловедения и электрохимических процессов на поверхности соединений A^3B^5 .

В качестве электролита могут использоваться кислые хлоридные и фторидные растворы, в результате чего наблюдается эффект размерного квантования. При

использовании близкого к насыщению раствора KBr, получались пористые слои InP на поверхности которых не найдено калия, но присутствует бром [3]. Чаще всего для травления монокристаллического InP используют различные растворы с содержанием HCl [4, 5].

Несмотря на то, что результаты исследования морфологии поверхности пор-InP, полученных электрохимическим травлением в разных электролитах, приводятся рядом научных групп, однако получение нанопористого InP с равномерным распределением пор является еще не решенной задачей.

В настоящей работе представлена методика получения пористых слоев InP, при использовании электролита, содержащего плавиковую кислоту. Морфология поверхности исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа. Показано, что в случае использования плавиковой кислоты удается получить пористую структуру глубиной до 35 мкм.

1. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для эксперимента были выбраны образцы монокристаллического n-InP, выращенные по методу Чохральского, с ориентацией поверхности (111), концентрация примесей составляет $2,3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Пористая поверхность InP получена путем электрохимического травления. Перед экспериментом образцы очищались в ацетоне, изопропанол и метаноле, после чего промывались в дистиллированной воде и поддавались воздействию газообразного азота. В качестве контакта на поверхность InP напыляли индий. Катодом служила платина. После очищения образцы помещались в электролитическую ванну, рабочая площадь поверхности $0,12 \text{ см}^2$. В качестве электролита нами был выбран раствор плавиковой кислоты, воды и этанола в отношении 1:1:2. Плотность тока выбиралась в диапазоне от 5 до 100 мА/см^2 , время травления 5-15 минут. Эксперимент проводился при комнатной температуре в темноте. После травления поверхность образцов очищалась этиловым спиртом и дистиллированной водой. Образцы обдавали потоком азота и подвергали естественному старению в течение трех дней. Морфология полученных пористых структур исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6490.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При электрохимическом травлении n-InP ($n = 2,3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$) в растворах HF, начиная с плотности тока около 30 мА/см^2 , на поверхности образцов образуется темная пленка, прочно сцепленная с монокристаллической подложкой. При $j > 50 \text{ мА/см}^2$ образуется толстый слой, легко отделяющийся от подложки. При еще больших плотностях тока этот слой рассыпается в мелкий порошок уже в процессе электролиза.

На рис.1 представлена морфология пористых слоев InP, полученных в результате электрохимического травления в растворе плавиковой кислоты.

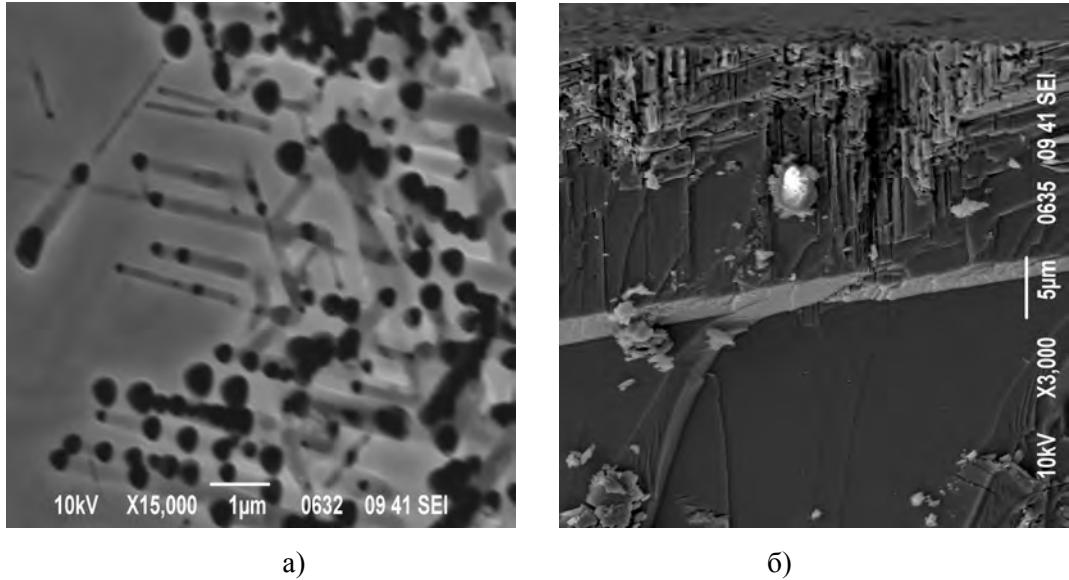


Рис. 1. Изображение поверхности пористого слоя n-InP (111) $n = 2,3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, полученное с помощью растрового электронного микроскопа: а) поверхность б) скол. ($j > 50 \text{ mA/cm}^2$, $t = 10 \text{ мин}$).

Рисунок (1а) показывает что размер пор составляет от единиц до сотен нанометров. Большой диапазон размеров пор говорит о том, что процесс порообразования – функция времени. Так, в работе [6] сообщается, что вначале травления норма порообразования составляет 50мкм/мин. Эта величина зависит от плотности тока, времени, состава электролита и концентрации примеси. Незначительное увеличение упорядоченности пор, которое видно с помощью SEM, показывает расщепление (100) плоскости. Поры проросли на 35 мкм в глубину (рис1б). Темные точки свидетельствуют о том, что поры пересекаются слоистыми плоскостями. В слое возле поверхности поры располагаются свободно по всему объёму.

Особенность фосфида индия –прекрасный самоорганизованный рост пор вдоль кристаллографических направлений, которые формируют трехмерный слой толщиной порядка микрометров возле поверхности кристалла. В результате электрохимического травления образовалось 2 типа пор. Первый тип пор, названный «cysto» поры, имеют строгую тенденцию к ветвлению (рис.2). Направления в кристаллах A^3B^5 анизотропны. В случае кристалла InP направление $\langle 111 \rangle_B$ соответствует направлению в кристалле, от слоя, где расположены атомов In, к слою где расположены атомы P.

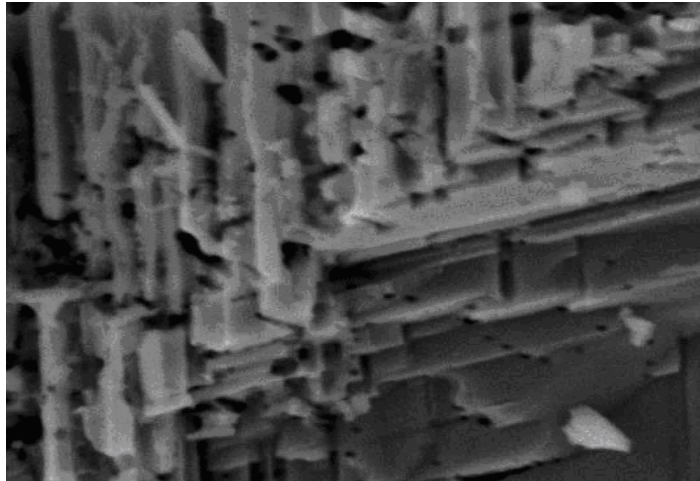


Рис. 2. SEM изображение «crysto» пор.

Дальше происходит резкий переход от «crysto» к «curro» порам. «Curro» поры, с другой стороны, растут преимущественно по направлению тока, т.е. перпендикулярно эквипотенциальным линиям (рис.3). Глубина прорастания этого типа пор различна – от единиц до десятков микрометров. Эти поры не ветвятся и строго параллельны между собой. «Curro» поры всегда нуждаются в ядрах «crysto». Они не могут расти без «crysto» с начала порообразования [7]. При больших значениях плотности тока «crysto» поры служат (всегда обязательно) как места ядер для «curro» пор [8].

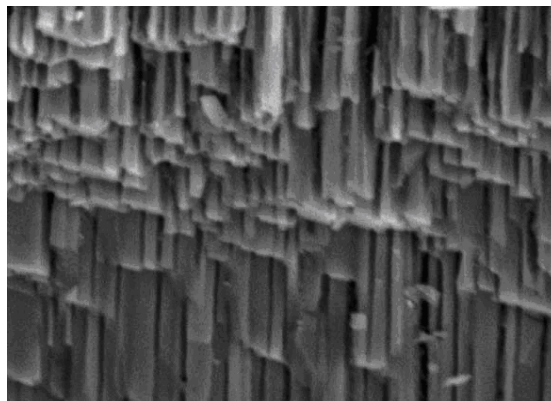


Рис. 3. Изображение «curro» пор.

Поры, которые растут вдоль направлений $\langle 111 \rangle_B$, образуют между собой угол 109° , что можно наблюдать на изображении SEM это соответствует углу между векторами $[11\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$.

При высокой плотности тока «crysto» поры могут развиваться в два типа: поры, которые имеют случайный характер распространения вдоль направления $\langle 111 \rangle$ и цепочки тетраэдных пор [9].

Для пористого InP стенки тетраэдра содержат только поверхность $\{111\}A$ (т.е. плоскость атомов индия). Движимые по этим направлениям поры имеют треугольное сечение и ограняются поверхностями близкими к плоскости (211). Треугольная форма пор связана с невозможностью расстраивания поверхности (211).

Можно провести аналогию роста пор на InP и GaAs, механизм роста которых описан в работе [10,11]. Но, в отличие от GaAs, «crysto» поры InP имеют меньшие размеры (и глубину прорастания) и их не так легко идентифицировать. Тем не менее, очевидным остается общий механизм роста пор на этих бинарных полупроводниках.

ВЫВОДЫ

Нами была разработана технология получения пористых слоев InP на монокристаллических подложках фосфида индия путем электрохимического травления. Анализ изображений, полученных с помощью SEM, показал, что образуются поры двух типов – поры, которые растут перпендикулярно поверхности образца и поры, прорастающие вдоль направлений $\langle 111 \rangle$ и образующие между собой угол 109° . Размер пор составляет от единиц до десятков нанометров, что объясняется неодновременным зарождением пор на поверхности образцов. Пористость составляет приблизительно 35%. Анализируя характер зарождения пор, их размеры и форму, можно предположить, что порообразование на полупроводниках типа A^3B^5 происходит по общему механизму. Однако следует заметить, что этот механизм до сих пор остается до конца не понят, поэтому данная проблема требует дальнейшего исследования.

Список литературы

1. Kidalov V.V. Properties of cubic GaN films obtained by nitridation of porous GaAs (001) / V.V. Kidalov, G.A. Sukach, A.S. Revenko, A.D. Bayda // Phys stat. sol. (a). – 2005. – V. 202, № 8. – P. 1668–1672.
2. Бачериков Ю.Ю. Фотолуминесценция наночастиц CdSe в пористом GaP / Ю.Ю. Бачериков, О.Б. Охрименко, Ю.И. Яценко, В.В. Кидалов, Е.В. Коломинская, Ю.Ф. Ваксман // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43, № 11. – С. 1473–1477.
3. Canham L.T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers / L.T. Canham / Appl. Phys. Lett. – 1990. – V. 57, № 10. – P. 1046–1048.
4. Демидович В.М. Абсорбционно-чувствительный диод на пористом кремнии / В.М. Демидович, Г.Б. Демидович, С.Н. Козлов // Письма в ЖТФ. – 1992. – Т. 18, № 14. – С. 57–59.
5. Cukkis A.G. The structural and luminescence properties of porous silicon / A.G. Cukkis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. // J. Appl. Phys. – 1997. – V. 82. – P. 909–965.
6. Улин В.П. Природа процессов электрохимического порообразования в кристаллах A^3B^5 (Часть I) / В.П. Улин, С.Г. Конников // Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т. 41, № 7. – С. 854–867.

7. Khalifa S. Ben Study of porous III-V semiconductors by electron spectroscopies (AES and XPS) and optical spectroscopy (PL): Effect of ionic bombardment and nitridation process / S. Ben Khalifa, B. Gruzza, C. Robert-Goumet, et al. // Surface Science. – 2007. – V. 601. – P. 4531–4535.
8. Langa S. Self-Induced Voltage Oscillations during Anodic Etching of n-InP and Possible Applications for Three-Dimensional Microstructures / S. Langa, J. Carstensen, I.M. Tiginyanu et al. // Electrochemical and Solid-State Letters. – 2001. – V. 4, № 6. – P. G50–G52.
9. Langa S. Self-organized growth of single crystals of nanopores / S. Langa, I.M. Tiginyanu, J. Carstensen et al. // Applied Physics Letters. – 2003. – V. 82, № 2. – P. 278–280.
10. Christophersen M. A comparison of pores in silicon and pores in III-V compound materials / M. Christophersen, S. Langa, J. Carstensen et al. // Phys. Stat. Sol. (a). – 2003. – V. 197, № 1. – P. 197–203.
11. Langa S. Uniform and Nonuniform Nucleation of Pores during the Anodization of Si, Ge, and III-V Semiconductors / S. Langa, J. Carstensen, M. Christophersen et al. // Journal of The Electrochemical Society. – 2005. – V. 152, № 8. – P. 525–531.

Сичікова Я.О. Дослідження різних типів пор, отриманих методом анодного травлення на поверхні (111) InP / Сичікова Я.О., Кідалов В.В., Сукач Г.О. // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія: Фізика. – 2009. – Т. 22(61), № 1. – С. 164-169. Порувата поверхня InP була отримана методом анодного травлення. Морфологія поруватих структур досліджувалася за допомогою скануючого електронного мікроскопа. Два типу пор утворюються в наслідок електролітичного травлення монокристалічного InP “Curro” та “crysto” пори.
Ключові слова: поруватий InP, анодне травлення, “crysto” та “curro” пори.

Suchikova J.A. Investigation of different types of the pores obtained by anodic etching on surface (111) InP / Suchikova J.A., Kidalov V.V., Sukach G.A // Scientific Notes of Taurida National V.I. Vernadsky University. – Series: Physics. – 2009. – Vol. 22(61), No. 1. – P. 164-169. Porous InP layers have been produced by electrochemical anodic etching. Surface morphology of the porous films of InP were examined by scanning electron microscopy (SEM). Two different types of pores: crystallographically oriented (“crysto”) and current-line-oriented. (“curro”) pores can be obtained.
Keywords: porous indium phosphide, electrochemical etching. crystal-lographically oriented (“crysto”) and current-line-oriented. (“curro”) pores.

Поступила в редакцію 14.11.2009 г.