

УДК 539

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОРИСТОЙ ПОВЕРХНОСТИ *n*-InP (111)

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 электрохимического травления. Морфология полученных пористых структур исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа. Химический состав пористых образцов был изучен методом EDAX. В результате на поверхности были обнаружены атомы кислорода и фтора, входящие в состав электролита.

Ключевые слова: пористый фосфид индия, метод EDAX, электрохимическое травление.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно развиваются исследования в области получения пористых полупроводников, таких как Si [1,2], GaAs, GaP, InP [3]. Особое место в этом ряду занимает InP в связи с перспективами использования его в качестве подложек для выращивания различных гетероструктур, на основе которых создаются эффективные источники излучения (инжекционные лазеры, светодиоды) и быстродействующие фотоприемники для систем волоконно-оптических линий связи. Пористый фосфид индия стал объектом многих исследований [4-6], в результате которых удается получать регулярную структуру пор заданных размеров.

Практическое применение пористых кристаллов предполагает необходимость их получение с атомарно-чистой поверхностью. Интерес к исследованию поверхности и границ раздела полупроводников обусловлен тенденцией микроэлектроники к миниатюризации приборов и элементов интегральных схем. Однако, даже на атомарно-чистых поверхностях, полученных в условиях сверхвысокого вакуума с помощью специальной техники скалывания кристалла с применением сложных методов очистки, наблюдаются признаки нарушения порядка. Кроме того, кристаллы подвергаются химической и механической обработке (стравливание слоев, шлифовка и др.), что приводит к появлению на поверхности адсорбированных примесей и структурного разупорядочения. При взаимодействии с окружающей средой, на поверхности может образовываться оксидная пленка с осажденными на ней примесями. Поверхностные дефекты и адсорбированные атомы могут значительно изменять свойства кристаллов.

Следует заметить, что поверхностные явления могут оказывать влияние на процесс порообразования во время электрохимического травления кристаллов. В местах скопления дефектов и адсорбированных атомов кристалла может наблюдаться значительное растравливание поверхности, а также образование кристаллитов – так называемых островков оксидов (или других соединений). В результате этого полученный пористый слой также не является атомарно-чистым.

Процесс селективного травления может сопровождаться множеством химических реакций, которые могут происходить на границе раздела «полупроводник-электролит». В связи с чем, целью данной работы является изучение химического состава пористого слоя фосфида индия, выращенного путем электрохимического травления на монокристаллической подложке InP.

1. ТЕХНИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для эксперимента использовались монокристаллические образцы InP *n*-типа с ориентацией поверхности (111), легированные серой до концентрации носителей $2,3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Исследуемые образцы фосфида индия были выращены по методу Чохральского с жидкостной герметизацией расплава в лаборатории компании «Molecular Technology GmbH» (Берлин). Пластины были вырезаны перпендикулярно оси роста и отполированы с обеих сторон.

Для получения пористой поверхности фосфида индия применялся метод селективного электрохимического травления. Перед экспериментом образцы очищались в этаноле и дистиллированной воде. Процесс травления происходил в электролитической ячейке с электролитом, который содержал раствор плавиковой кислоты, воды и этилового спирта. Спирт добавлялся в раствор для улучшения проницаемости HF. При этом концентрация плавиковой кислоты оставалась постоянной на уровне 25%. Образование пористого слоя происходит, если плотность тока не превышает определенного критического значения. В противном случае наблюдается полирующее электрохимическое травление. Условия эксперимента приведены в таблице 1.

Таблица 1
Условия эксперимента для селективного электрохимического травления *n*-InP (111) $n = 2,3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$

№ образца	Состав травителя	j , мА/см ²	t , мин
1	HF: H ₂ O: C ₂ H ₅ OH	30	10
2	HF: H ₂ O: C ₂ H ₅ OH	30	15
3	HF: H ₂ O: C ₂ H ₅ OH	50	10
4	HF: H ₂ O: C ₂ H ₅ OH	80	15

Весь эксперимент проводился при комнатной температуре в темноте. После эксперимента поверхность образцов очищалась этиловым спиртом и дистиллированной водой. Образцы обдавали потоком азота и подвергали естественному старению в течение трех дней. Следует отметить, что свежеприготовленный пористый InP взаимодействует с атмосферным кислородом очень медленно (от нескольких часов до нескольких месяцев). Скорость и степень окисления пористых пластин фосфида индия зависит от ряда факторов: состава окружающего воздуха, уровня влажности, степени освещенности поверхности, химического состава верхних слоев исследуемых образцов и др.

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.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате селективного электрохимического травления образовался пористый слой InP с развитой морфологией: размер пор от единиц до сотен нанометров, глубина прорастания до 35 мкм, пористость приблизительно 20%. Следует заметить, что поры проросли неравномерно – на поверхности образцов появились концентрические кольца – темные и светлые полосы. При помощи SEM удалось установить, что темные полосы – это места более плотного скопления пор (рис.1).

Неравномерность распределения пор по поверхности кристалла связана с явлениями сегрегации примеси, возникающими в процессе роста кристалла. Поры проросли в тех областях, где концентрация серы максимальна. Появление нанобластей с различной концентрацией элементов может приводить к качественному изменению свойств InP. Дефектность кристаллов, связанная с полосчатой ростовой структурой, оказывает влияние на диэлектрические свойства кристаллов.

Очевидно, что с процессами, вызывающими модификацию рельефа поверхности, связано изменение её химического состава. Химический анализ поверхности пористого InP (спектры сняты в 4х точках – см. рис.2) показал нарушение стехиометрии исходного кристалла. К тому же, на поверхности образца появились атомы кислорода и незначительная доля атомов фтора (табл.2). На наш взгляд, это свидетельствует об образовании так называемых собственных оксидов InP. Известно, что возможно образование следующих термодинамически стабильных оксидов $\text{In}(\text{PO}_3)_3$, InPO_4 , InPO_3 , In_2O_3 , P_2O_5 [7].

Анализируя таблицу 2, можно сделать вывод, что на поверхности пористого кристалла не образовалась равномерная окисная пленка. Наблюдается локализация оксидов лишь в некоторых областях.

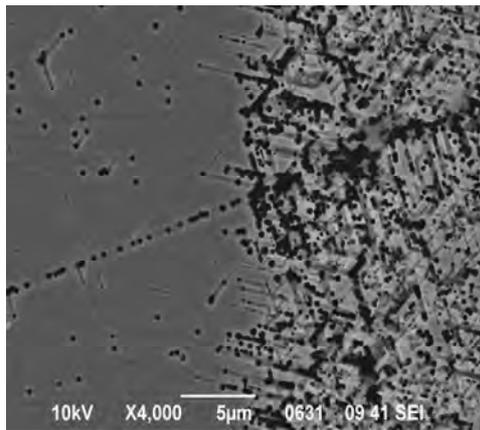


Рис. 1. SEM - изображение морфологии пористого n-InP.

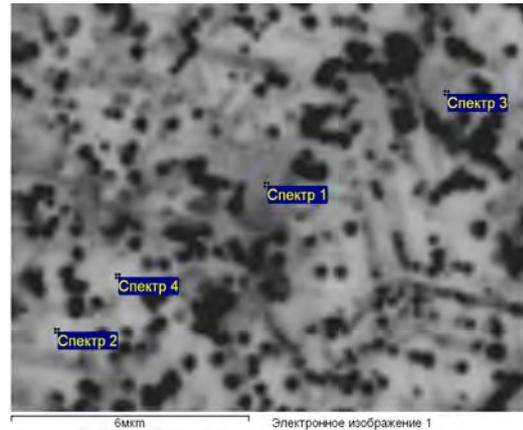


Рис. 2. Поверхность пористого InP, состав которого приведен в табл.2.

Таблица 2
Процентный состав элементов на поверхности пористого n-InP, полученный при помощи метода EDAX

Спектр	O	F	P	In	Итого
Спектр 1	15.33	2.13	22.12	60.41	100.0
Спектр 2	2.12	0.64	22.36	74.89	100.0
Спектр 3	6.76	2.05	21.03	70.15	100.0
Спектр 4	2.73	1.07	22.10	74.10	100.0

Сведения о химическом составе пористых образцов, полученные с использованием метода EDAX свидетельствуют о том, что не происходило непосредственного заполнения пор раствором, использовавшегося в качестве электролита.

Рентгеноспектральный анализ слоев не показал наличия в составе элементов, присутствующих в электролите, за исключением небольшой доли фтора (1 – 2%) и кислорода, возникновение которого на поверхности образцов может быть связано с взаимодействием пористой поверхности с атомарным кислородом воздуха (напомним, что образцы подвергались естественному старению в течение трех дней).

На рис.3 приведена морфология пористой поверхности InP, на которой отчетливо видно образование кристаллитов, размером от единиц до сотен микрометров. Кристаллиты располагаются по поверхности кристалла хаотично, т.е. без преимущественных мест скопления. Химический состав данных образований (спектр снят для фрагмента, приведенного на рис.4) рассмотрен в таблице 3.



Рис. 3. Изображение пористой поверхности *n*-InP (111) с образовавшимися кристаллитами.

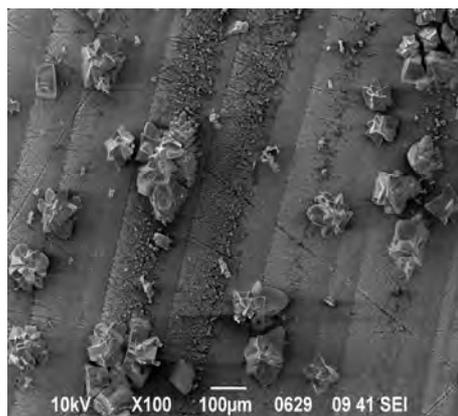


Рис. 4. Фрагмент кристаллита, для которого был проанализирован химический состав.

Таблица 3

Процентный состав химических элементов, из которых состоят кристаллиты

Спектр	O	F	P	In	Итого
Спектр 1	25.72	21.28	1.02	51.98	100.00

Табл.3 и рис.5 демонстрируют, что кристаллиты состоят из атомов кислорода, фтора и индия в отношении приблизительно равном 1:1:2. Фосфор присутствует лишь в самых малых концентрациях (1%). Это свидетельствует о том, что часть атомов индия из кристалла InP была замещена другими атомами (о чем также говорит химический состав поверхности, приведенный в таблице 2). Вытесненные атомы вступили во взаимодействие с электролитом, и продукты этого взаимодействия «упали» на поверхность кристалла в виде кристаллитов. По этим результатам можно сделать предварительный вывод, что кристаллиты представляют собой оксиды индия и фтора или более сложные химические соединения.

Однозначно говорить о том, какие именно соединения присутствуют в кристаллитах, очень тяжело. По-видимому, состав кристаллитов определяется наличием нескольких соединений (оксидов, фторидов и др.). В пользу данного предположения свидетельствует также различный размер островков (от единиц до сотен микрометров), слоистая структура, наличие на их поверхности пузырьков. Рис.6 демонстрирует, что кристаллиты представляют собой цветкообразные соединения, имеющие кристаллическую структуру.

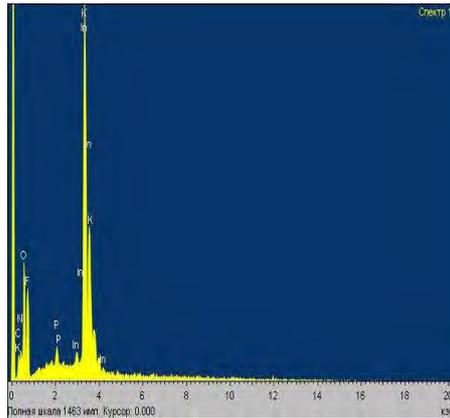


Рис. 5. Химический состав кристаллитов на поверхности n-InP, полученный методом EDAX.

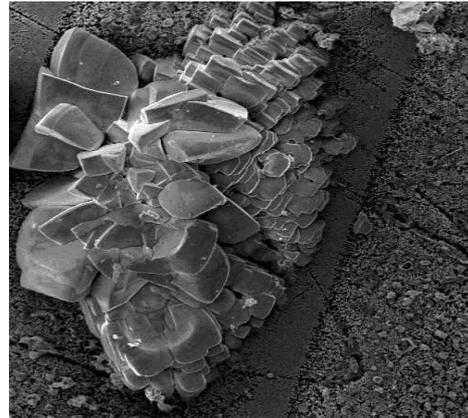


Рис. 6. Цветкообразная структура кристаллитов.

Анализируя рис.6, можно сделать вывод о том, что кристаллиты прорастали неоднородными слоями. Толщина нижних слоев составляет единицы микрометров, верхних приблизительно 15-20 микрометров. Таким образом, можно утверждать, что данные структуры образовывались во время травления вследствие химической реакции между полупроводником и электролитом.

Дифрактометрические исследования, выполненные на дифрактометре ДРОН-3М, показали, что содержание оксидов на поверхности пористого фосфида индия составляет не более 5%.

Как известно, некоторые оксиды индия являются диэлектриками, что может существенно влиять на свойства исходного материала. Поэтому собственные оксиды InP требуют дальнейшего исследования, в частности изучения их свойств, а также удаление с поверхности пористого материала нежелательных оксидов (как например, In_2O_3) и формирование термодинамически стабильного и диэлектрически прочного собственного плазменного оксида.

Технологическая совместимость собственных оксидов с полупроводниковым материалом стимулирует интерес исследователей к задаче путей повышения качества оксидных диэлектрических слоев и их интерфейсов с использованием разнообразных диагностических средств [8]. Следует отметить, что эти исследования проводились для оксидов, сформированных на монокристаллическом InP, тогда как проблеме образования оксидов на пористых поверхностях фосфида индия посвящено очень мало работ. Среди путей удаления оксидов с поверхности InP (как монокристаллического, так и пористого) можно отметить сульфидирование (как сульфида натрия, так и сульфида аммония) [9] и другие.

Для устранения нежелательного воздействия поверхности на свойства приборов применяют метод пассивации, вследствие которого поверхность становится менее химически активной. Исследования в области пассивации фосфида индия являются на сегодняшний день достаточно актуальными, так как

позволяют с уверенностью прогнозировать значительное расширение практического применения пластин пористого фосфида индия в качестве сырья для изготовления СВЧ-диодов, транзисторов, фотоэлектронных приборов и др.

Сульфидирование в растворах приводит к удалению слоя естественного оксида и, как правило, к формированию на поверхности сульфидного покрытия, состоящего только из связей In-S. Такой упорядоченный слой связанных с поверхностью атомов является барьером для дальнейшей реакции. Отсутствие связей P-S связывается с хорошей растворимостью сульфидов фосфора в воде [10].

Преимущественные места роста кристаллитов на поверхности фосфида индия являются атомные дефекты поверхности-ступени, дислокации. В них атомы кристалла (в особенности фосфора) слабее связаны с подложкой и могут быть удалены из собственной решетки при воздействии электролита. Используемая концентрация фтора в составе травителя является достаточно большой, и изображение поверхности не дает представления о начальной стадии роста кристаллитов. Исследования, проведенные при меньшей дозе ионов фтора в травителе, показали, что именно атомные ступени и их пересечения являются центрами зародышеобразования островков. При изучении анодирования *n*-InP (111) в водно-спиртовом растворе плавиковой кислоты обнаружено явление агломерации кристаллитов в гигантские островки. В результате образовывались отдельные островки размерами в несколько сотен микрометров. Степень покрытия поверхности фосфида индия кристаллитами составляет менее 10%.

ВЫВОДЫ

В данной статье проанализирован химический состав химических элементов, находящихся на поверхности пористого фосфида индия. Пористая поверхность была получена путем электрохимического травления. В результате на поверхности были обнаружены атомы кислорода и фтора, входящего в состав электролита. К тому же, наблюдалось формирование кристаллитов цветкообразной формы различных размеров, состоящих из атомов фтора, кислорода и индия.

Таким образом, можно утверждать, что порообразование на поверхности фосфида индия происходило с образованием оксидов, либо же оксиды сформировались после завершения процесса травления (возможны оба варианта одновременно и независимо друг от друга). Формирование данных структур логично связать с присутствием на поверхности кристалла дефектов, которые могут служить источником зародышеобразования островков оксидов и фторидов. Все это приводит к изменению свойств монокристалла фосфида индия, а также пористых слоев, выращенных на подложках объемного кристалла. Поэтому необходимо искать пути получения атомарно-гладкой поверхности пластин, а также методы пассивации пористого InP для уменьшения поверхностных эффектов. Данное направление сохраняет свою актуальность на протяжении десятилетий и требует дальнейших разработок.

Список литературы

1. Canham L.T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers / L.T. Canham // Appl. Phys. Lett. – 1990. – 57, № 10. – P. 1046 – 1048.
2. Абсорбционно-чувствительный диод на пористом кремнии / В.М. Демидович, Г.Б. Демидович, С.Н. Козлов и др. // Письма в ЖТФ. – 1992. – Т. 18, N 14. – С. 57 – 59.
3. Pores in III-V Semiconductors / H. Föll, S. Langa, J. Carstensen et al. // Advanced Materils. – 2003. – V. 15, N 3. – P. 183 – 198.
4. Waveguide structures based on porous indium phosphide / S. Langa, S. Frey, J. Carstensen et al. // Electrochemical and Solid-State Letters. – 2005. – V. 8, N 2. – P. C30 – C32.
5. Pichonat T. Development of porous silicon-based miniature fuel cells / T. Pichonat, B. Gauthier-Manuel // Journal of Micromechanics and Microengineering. – 2005. – V. 15, N 9. – P. S179 – S184.
6. Porous III – V compounds as nonlinear optical materials / I.M. Tiginyanu, I.V. Kravetsky, S. Langa et al. // Physica Status Solidi (A). – 2003. – V. 197, N 2. – P. 549 – 555.
7. On the nature of oxides on InP surfaces / G. Hollinger, E. Bernignat, J. Joseph, Y. Robach // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 1985. – V. 3, N 6. – P. 2082 – 2088.
8. Микушкин В.М. Безэталонный РФЭС способ определения химического состава многофазных веществ и его применение в исследовании нанопленок плазменного оксида InP / В.М. Микушкин, С.Е. Сысоев, Ю.С. Гордеев // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46, N 10. – С. 1770 – 1775.
9. Aimin Liu. Radiative recombination and filling effect of surface states in porous InP / Aimin Liu and Changkui Duan // Applied physics letters. – 2001. – V. 78, N 1. – P. 43 – 46.
10. Бессолов В.Н. Халькогенидная пассивация поверхности полупроводников A_3B_5 / В.Н. Бессолов, М.В. Лебедев // Физика и техника полупроводников. – 1998. – Т. 32, N 11. – С. 1281 – 1299.

Сичікова Я.О. Дослідження хімічного складу поруватої поверхні n-InP (111) / Я.О. Сичікова, В.В. Кідалов, Г.О. Сукач // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія: Фізико-математичні науки. – 2010. – Т. 23(62), № 1. Ч. I. – С. 107-114.

Порувата поверхня InP була отримана методом електрохімічного травлення. Морфологія поруватих структур досліджувалася за допомогою скануючого електронного мікроскопа. Хімічний склад поверхні поруватого InP був досліджен методом EDAX. В результаті на поверхні були знайдені атоми кисню і фтору, що входять до складу електроліту.

Ключові слова: поруватий InP, метод EDAX, електрохімічне травлення.

Suchikova J.A. Investigation of a chemical compound of a porous surface n-InP (111) / Suchikova J.A, Kidalov V.V., Sukach G.A // Scientific Notes of Taurida National V.I. Vernadsky University. – Series: Physics and Mathematics Sciences. – 2010. – Vol. 23(62), No. 1. P. I. – P. 107-114.

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). The chemical composition of the porous films of InP was determined from Energy Dispersive Analysis of X-rays (EDAX). On the surface of porous InP oxygen and fluorine have been found out.

Keywords: porous indium phosphide, method of energy-dispersive analysis of X-rays (EDAX), electrochemical etching.

Поступила в редакцію 14.12.2009 г.