

PACS numbers: 61.43Gt, 78.30Fs, 78.55m

ЗАВИСИМОСТЬ КОНФИГУРАЦИИ ПОРИСТОГО СЛОЯ ФОСФИДА ИНДИЯ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА

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

¹ Бердянский государственный педагогический университет,
ул. Шмидта, 4, 71100, Бердянск, Украина
E-mail: yanasuchikova@mail.ru

² Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева,
пр. Науки 41, 03028, Киев, Украина

В данной работе представлены экспериментальные результаты, демонстрирующие влияние уровня легирования фосфида индия на формирование пористого слоя на его поверхности во время электрохимического травления. Установлено, что наиболее качественные пористые слои формируются при использовании кристаллов с концентрацией свободных носителей заряда $2,3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Также представлены результаты наблюдений слоистой неоднородности InP, которая объяснена с точки зрения особенности технологического процесса выращивания сильнолегированных кристаллов.

Ключевые слова: ПОРИСТЫЙ ФОСФИД ИНДИЯ, ЛЕГИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС, СЕГРЕГАЦИЯ.

(Получено 06.10.2010, в отредактированной форме – 08.01.2011)

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время интерес ученых направлен на формирование наноструктур, рассматриваемых как перспективный материал для создания фотонных устройств [1]. Среди различных технологий формирования полупроводниковых наноструктур особо выделяется электрохимический процесс, который является уникальным благодаря простоте, низкой температуре процесса и низкой стоимости [2]. Самое известное применение электрохимических методов – это формирование пористого слоя на поверхности полупроводниковой пластины анодным травлением. Впервые подобные структуры получены на кремнии. Позже было установлено, что пористые слои можно получать и на бинарных соединениях, таких как GaAs [3, 4], GaP [5], InP [6].

Установлено, что на формирование пористого слоя влияют различные факторы: состав и концентрация электролита, плотность тока, время травления [7]. Поведение полупроводника при электрохимической обработке также зависит от типа и концентрации основных носителей. При этом следует иметь в виду, что электрохимический процесс сопровождается рядом сопряженных химических реакций, от соотношения скоростей которых зависит конечный результат электрохимической обработки полупроводника.

Влияние уровня легирования на оптические характеристики пористого SiC изучено в работе [8]. На сильнолегированных азотом подложках

пористые слои получаются зеленые и прозрачные, на слаболегированных – коричневые и непрозрачные. Причина этого явления в том, что поры, имея коэффициент отражения отличный от коэффициента отражения основного материала, рассеивают свет. В работе [9] для 6H-SiC n-типа проводимости изучалось влияние степени легирования на характеристики пористого слоя – диаметр пор, пористость. Было установлено, что на сильнолегированных подложках по сравнению с слаболегированными формируется пористый слой с порами меньшего размера (диаметр и объем), но с большей концентрацией пор.

В данной работе исследуется влияние уровня легирования фосфида индия на процесс порообразования, что является важной задачей с точки зрения управления процессом роста пор на полупроводниковой пластине. Необходимость выявления зависимости конфигурации пористого слоя от концентрации примеси обуславливается высокими требованиями техники, предъявляемыми к современным материалам.

2. ОБРАЗЦЫ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для эксперимента были выбраны образцы монокристаллического n-InP, выращенные по методу Чохральского в лаборатории компании «Molecular Technology GmbH» (Берлин). Толщина образцов 1мм. Пластины были вырезаны перпендикулярно оси роста и отполированы с обеих сторон. Кристаллы подвергались механической и химической полировке.

Ориентация поверхности выбранных пластин (001), (111). Концентрация носителей заряда составляет $3 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $2,3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $1,8 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Пористая поверхность InP получена путем селективного 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. Этиловый спирт является органическим разбавителем раствора плавиковой кислоты, но вместе с этим улучшает проницаемость HF в поры InP. Плотность тока 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. Морфология полученных пористых структур исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6490.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Достаточно интересным, по нашему мнению, способом получения заданной формы пор и обеспечения необходимого качества границы *por*-InP – монокристаллический InP является дополнительное легирование поверхности монокристаллического фосфида индия. Это обстоятельство позволяет, во-первых, сформировать поры необходимой формы, облегчающей последующее скалывание базовой пластины, а во-вторых, обеспечить необходимое качество поверхности скола.

Скорость химической реакции существенным образом зависит от уровня легирования полупроводника. Пороговое напряжение порообразо-

вания уменьшается с увеличением объемной концентрации свободных электронов. Также, известным является факт, что повышение уровня легирования приводит к снижению плотности дислокаций в них, но одновременно сопровождается появлением микродефектов (дефекты упаковки, мелкие призматические дислокационные петли, дисперсные выделения второй фазы). Как известно, рост пор происходит по льготным направлениям, которыми являются данные дефекты поверхности кристалла. Рис. 1 демонстрирует морфологию пористой поверхности фосфида индия с разной концентрацией носителей заряда.

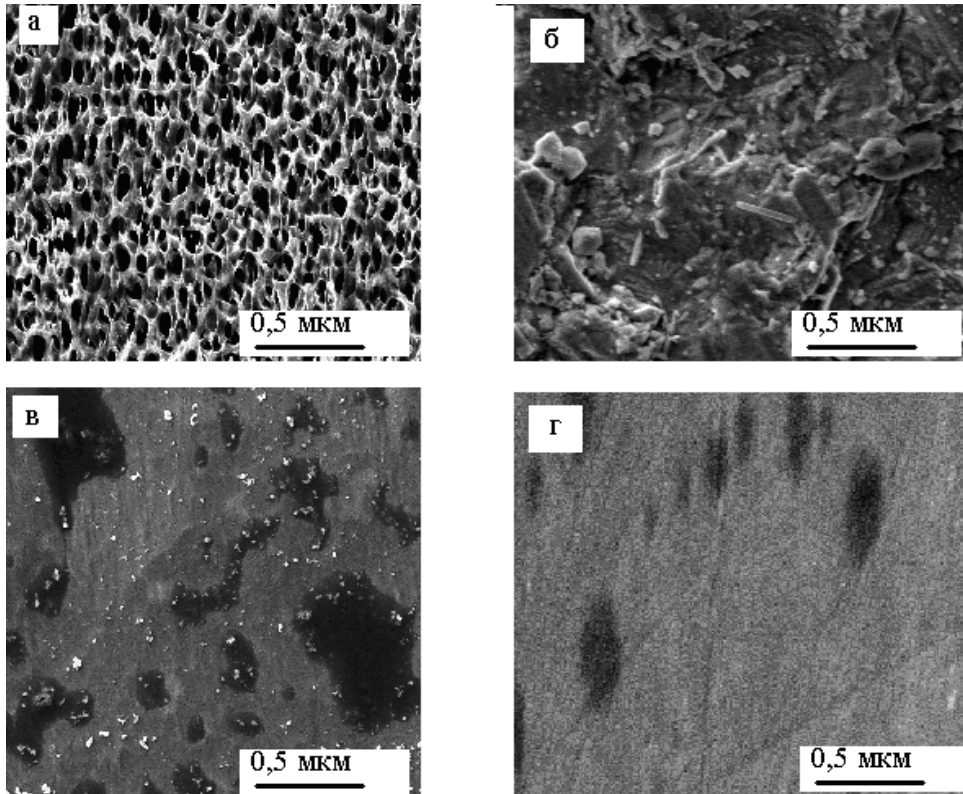


Рис. 1 – СЕМ-изображение пористой поверхности (001) InP , $j = 100 \text{ mA/cm}^2$, $t = 10 \text{ мин}$. Концентрация примесных носителей заряда: $2,3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (а), $3 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (б), $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (в), $1,8 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (г).

При травлении полупроводника с концентрацией примесных носителей заряда порядка $1,8 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ получается пористый слой с низкой плотностью пор. Однако поры в этом случае получаются достаточно мелкими (порядка 20-50 нм) и демонстрируют определенную упорядоченность и равномерность распространения по поверхности слитка. Кроме этого на поверхности образца можно наблюдать крупные растравленные участки, которые возникают вследствие выхода дислокаций на поверхность кристалла. При увеличении уровня количества носителей заряда можно наблюдать абсолютно другой сценарий распространения пор по поверхности образца. При электрохимической обработке образцов, которые

легированы серой до концентрации $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, появляются поры с разным разбегом по диаметру образца – от 100 нм до 3 мкм. При этом возможно появление кристаллитов, которые могут свидетельствовать об образовании островков оксидов на верхнем пористом слое полупроводника. Другая картина наблюдается при электрохимической обработке сильно-легированных кристаллов фосфида индия (порядка $2,3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Такая концентрация примесных носителей заряда является наиболее благоприятной для формирования качественного пористого слоя на поверхности монокристаллического фосфида индия, что выражается в высокой плотности пор и равномерном распределении их по поверхности пластины. Поры, образующиеся при этом имеют размер порядка десятков нанометров, степень пористости – 60%. Варьируя другие условия травления (плотность тока, время травления), можно получать пористые структуры с различными параметрами (диаметр пор, пористость, глубина пористого слоя). Однако при использовании в качестве сырья для травления кристаллов с еще более высокой концентрацией примеси ($3 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$) наблюдается растравливание поверхности без эффекта порообразования – верхние слои кристалла просто откалываются по определенным плоскостям. Такие структуры не могут использоваться также эффективно, как пористые, из-за того, что поверхностный слой сильно нарушен. Таким образом, данный эксперимент наглядно демонстрирует роль концентрации носителей заряда для формирования пор на поверхности полупроводника.

Однако следует учесть, что дополнительное легирование приводит к сегрегации примеси, возникающей в процессе роста кристалла. Формированию сплошной границы срачивания могут препятствовать упругие дальнедействующие напряжения. Источниками этих напряжений являются области композиционной и структурной неоднородности – полосы сегрегации примеси и скопления дефектов кристаллической структуры [10]. Микрофлуктуации скорости роста на границе твердой и жидкой фаз приводят к формированию полос сегрегации серы (полос роста). Более плотное скопление пор в центральных линиях сегрегации по отношению к периферийным свидетельствует об увеличении концентрации серы по направлению от центра к периферии кристалла фосфида индия. Кроме того, распределение серы в кристаллах InP может быть неоднородным не только вдоль, но и поперек оси роста. При этом изменение параметра решетки твердого раствора вызывает упругие напряжения [10, 11].

Кроме того, в местах плотного скопления пор наблюдается значительное растравливание поверхности кристалла. Это может быть связано с выходом вторичных пор на поверхность, а также слиянием мелких пор в массивные отверстия (3).

Формирование массивных ям травления можно объяснить с точки зрения влияния примеси на образование дефектов в кристалле. Легирование донорными примесями до высоких концентраций сопровождается появлением микродефектов, однако приводит к снижению плотности дислокаций в них. Основную роль в образовании микродефектов играют собственные точечные дефекты. При высоких уровнях легирования на образование микродефектов оказывает влияние распад пересыщенного твердого раствора легирующей примеси. Основными технологическими проблемами при выращивании кристаллов фосфида индия является склонность к двойникованию, формирование дислокационных кластеров и сегрегационные явления, обусловленные высоким содержанием примеси

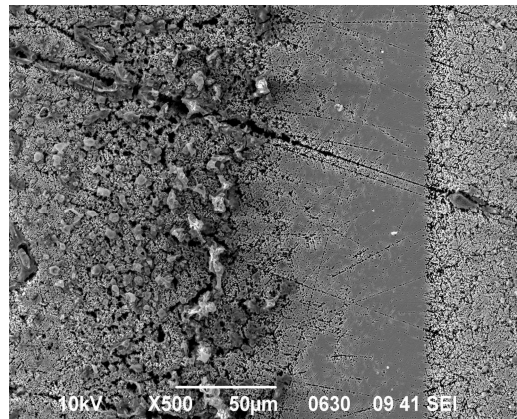


Рис. 2 – СЕМ-изображение, демонстрирующее селективное образование пор на сильнолегированном *n*-InP (111), концентрация примеси $2,3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$

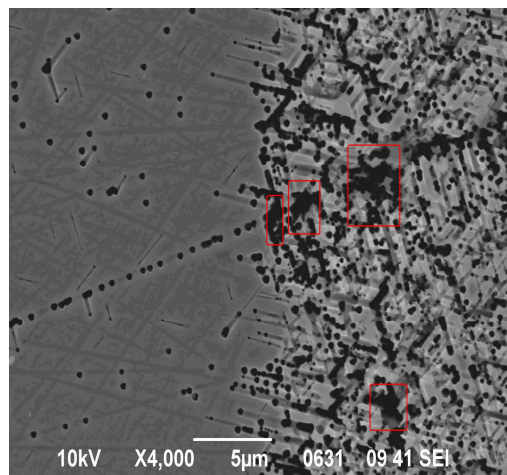


Рис. 3 – Растворенные области на поверхности фосфида индия, появившиеся вследствие селективного электрохимического травления

в полуизолирующих кристаллах. Концентрация примесей, являющаяся функцией скорости роста кристалла, имеет периодичность и вызывает т.н. «полосчатость легирования». Это отчасти объясняется тем, что скорость роста кристалла на микроскопическом уровне не одинакова, а циклична.

Появление нанобластей с различной концентрацией элементов может приводить к качественному изменению свойств InP. Дефектность кристаллов, связанная с полосчатой ростовой структурой, оказывает влияние на полупроводниковые свойства кристаллов. С точки зрения использования данных веществ в оптических приборах и сенсорах на их основе наличие доменной (двойниковой) структуры является фактором нежелательным. Поэтому исследование данного явления является очень важным, как с точки зрения технологии изготовления кристаллов, так с точки зрения изучения свойств, связанных с неоднородностью распределения компонентов, входящих в состав выращиваемых кристаллов.

4. ВЫВОДЫ

Результаты проведенной работы подтверждают предположение о том, что концентрация примесных носителей заряда полупроводника играет принципиальную роль для формирования на его поверхности пористого слоя. Показано, что для того, чтобы электрохимический процесс травления фосфида индия сопровождался активным порообразованием необходимо использовать кристаллы с достаточно высоким уровнем легирования. Наилучшие результаты получаются при использовании *n*-InP с концентрацией носителей заряда $2,3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. В данном случае удается получить сетку нанопор с высоким процентом пористости. Однако при сильном легировании кристалла происходит слоистость распределения примеси по объему, что является нежелательным явлением. Поэтому задачей современной физической инженерии должно являться улучшение качества выращиваемых пластин. Электрохимическое травление может служить хорошим критерием качества монокристаллов, так как позволяет наглядно продемонстрировать дефектность пластин.

INFLUENCE OF THE CARRIER CONCENTRATION OF INDIUM PHOSPHIDE ON THE POROUS LAYER FORMATION

Ya.A. Suchikova¹, V.V. Kidalov¹, G.A. Sukach²

¹ Berdyansk State Pedagogical University,
4, Shmidta Str., Berdyansk, 71118, Ukraine
E-mail: yanasuchikova@mail.ru

² V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics NASU,
41, Nauki Ave., Kiev, 03028, Ukraine

This paper presents experimental results demonstrating the influence of the doping level of InP on the porous layer formation on its surface during the electrochemical etching. It is established that the more high-quality porous layers are formed using the crystals with the free carrier concentration of $2,3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. The observation results of InP layered heterogeneity are discussed and explained in terms of the features of the growing process of heavily doped crystals.

Keywords: POROUS InP, SCANNING ELECTRON MICROSCOPY, ELECTROCHEMICAL ETCHING, NANOSTRUCTURE, SEGREGATION.

ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ НОСІВ ЗАРЯДУ ФОСФІДА ІНДІУ НА ФОРМУВАННЯ ПОРУВАТОГО ШАРУ

Я.О. Сичікова¹, В.В. Кідалов¹, Г.О. Сукач²

¹ Бердянський державний педагогічний університет,
вул. Шмідта 4, 71118, Бердянськ, Україна
E-mail: yanasuchikova@mail.ru

² Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
пр. Науки 41, 03028, Київ, Україна

У даній роботі представлені експериментальні результати, що демонструють вплив рівня легування фосфіду індію на формування поруватого шару на його поверхні під час електрохімічного травлення. Встановлено, що найбільш якісні

поруваті шари формуються при використанні кристалів з концентрацією вільних носіїв заряду $2,3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Також представлені результати досліджень шаруваті неоднорідності InP , яка пояснена з точки зору особливості технологічного процесу вирощування сільнолегованих кристалів.

Ключові слова: ПОРУВАТИЙ InP , СКАНУЮЧА ЕЛЕКТРОНА МІКРОСКОПІЯ, НАНОСТРУКТУРИ, ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ ПРОЦЕС, СЕГРЕГАЦІЯ.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. S. Ben Khalifa, B. Gruzza, C. Robert-Goumeta, L. Bideux, G. Monier, F. Saidi, R. M'Ghatheth, M. Hjiri, R. Hamila, F. Hassen, H. Maaref, G. Bremond, L. Beji, *Surf. Sci.* **601**, 4531(2007).
2. В.П. Улин, С.Г. Конников, *ФТП* **41**, 854 (2007) (V.P. Ulin, S.G. Konnikov, *Semiconductors* **41**, 832 (2007)).
3. U. Schlierf, D.J. Lockwood, M.J. Graham, P. Schmuki, *Electrochim. Acta* **49**, 1743 (2004).
4. I. Simkiene, J. Sabataityte, A. Kindurys, M. Treideris, *Acta Phys. Pol. A* **113**, 1085 (2008).
5. H. Foll, J. Carstensen, S. Frey, *J. Nanomater.* **2006**, 91635 (2006).
6. J.A. Sychikova, V.V. Kidalov, G.A. Sukach, *Functional materials* **17**, 131 (2010).
7. T. Sato, T. Fujino, H. Hasegawa, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 5457(2006).
8. E.P. Domashevskaya, V.M. Kashkarov, P.V. Seredin, V.A. Terekhov, S.Yu. Turishchev, I.N. Arsent'ev, V.P. Ulin, *Mater. Sci. Eng. B-Adv.* **147**, 144 (2008).
9. Л.М. Сорокин, Н.С. Савкина, В.Б. Шуман, А.А. Лебедев, Г.Н. Мосина, Дж. Хатчисон, *Письма в ЖТФ* **28**, 23 (2002) (L.M. Sorokin, N.S. Savkina, V.B. Shuman, A.A. Lebedev, G.N. Mosina, G. Hutchison, *Tech. Phys. Lett.* **28**, 935 (2002)).
10. Л.М. Сорокин, Т.С. Аргунова, Н.В. Абросимов, М.Ю. Гуткин, А.Г. Забродский, Л.С. Костина, J.W. Jung, J.H. Je, *Письма в ЖТФ* **33**, 37 (2007) (L.M. Sorokin, T.S. Argunova, N.V. Abrosimov, M.Yu. Gutkin, A.G. Zabrodskii, L.S. Kostina, J.W. Jung, J.H. Je, *Tech. Phys. Lett.* **33**, 512 (2007)).
11. T. Pichonat, B. Gauthier-Manuel, *J. Micromech. Microeng.* **15**, S179 (2005).