

PACS numbers: 61.43.Gt, 78.30.Fs, 78.55.m

ВЛИЯНИЕ ТИПА АНИОНА ЭЛЕКТРОЛИТА НА МОРФОЛОГИЮ ПОРИСТОГО InP, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ

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

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

² Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарьова,
Прспект Науки 41, 03028, Киев, Украина

В данной работе представлен анализ зависимости морфологии пористого фосфида индия от типа участвующего в реакции аниона. Показано, что при определенных условиях электролитического травления, получают нанопористые слои InP.

Ключевые слова: ПОРИСТЫЙ InP, ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ, СКАНИРУЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ, НАНОСТРУКТУРЫ, ПОРОГОВОЕ НАПРЯЖЕНИЕ.

(Поступила 05.11.2009, в отредактированной форме – 01.12.2009)

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время интенсивно развиваются различные методы для самоорганизованного формирования наноструктур ввиду использования последних для электронных и фотонных устройств, химических и биохимических датчиков [1, 2] и т.д. В полупроводниках типа A_3B_5 для формирования наноструктур применяют традиционно довольно дорогой метод молекулярно-лучевой эпитаксии или металлоорганическую эпитаксию с газовой фазой (MOVPE). Возможная альтернатива этим методам – использование электрохимических процессов по аналогии с получением пористого кремния [3]. Особенностью электрохимического процесса является низкий температурный процесс, малое повреждение поверхности, простота процесса и его низкая стоимость. Электрохимические методы позволяют получать высокую плотность пор, которая является недостижимой при использовании других методов.

Для получения пористых InP структур используют HCl, HBr, HF и KOH электролиты [4, 5]. Установлено, что структуры, сформированные в растворах HF, демонстрируют видимую фотолюминесценцию в спектральном диапазоне от желтого до красного цвета, тогда как в образцах, обработанных в HCl и HBr электролитах, существенной ФЛ в видимом диапазоне не наблюдалось. Наряду с типом электролита на морфологию пор оказывает существенное влияние освещенность [6]. При высоком уровне освещенности вместо формирования пор имеет место электролитическое полирование. Наиболее качественные структуры получены в темноте.

Исследования свойств пористых структур *p*-InP (100) полученных электрохимическим травлением в растворах HBr и HF [7], показали, что морфология полученных структур и их оптические свойства строго зависит от галогена, присутствующего в электролите и условий травления. Структура, сформированная в растворе HF, характеризовалась наличием двух полос ФЛ: одной – в диапазоне 630 ÷ 700 нм, вероятнее всего связанной с эффектами размерного квантования, и второй – в диапазоне 530 ÷ 590 нм, природа которой наличие окислов на поверхности пористого материала. Тогда как спектры ФЛ образцов, обработанных в HBr, характеризовались наличием только одной полосы 520 нм, которая также объясняется наличием комплексы окислов.

Аналогичная зависимость от электрохимических условий и типа галогена (Cl, F), присутствующего в электролите, была установлена в [8] для пористых структур, выращенных электрохимическим травлением на *n*-InP(100) в темноте. Также было выявлено существенное влияние на процесс зарождения пор состояние поверхности. Было показано, что потенциал формирования пор ниже для поверхностей с дефектами, нежели для неповрежденных.

Результаты комплексных исследований пористых структур InP, полученных электрохимическим травлением (HCl, HF и HBr) приведенные в [9] показали, что особенности спектров ФЛ пористого InP связаны с деформацией межатомных расстояний в квазимолекулах поверхностного слоя *por*-InP и изменением электронной структуры кластеров пористых слоев InP.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Несмотря на то, что результаты исследования морфологии поверхности и оптических свойств пористого InP (*por*-InP), полученных электрохимическим травлением в разных электролитах, приводятся рядом научных групп, существует ограниченное количество работ посвященных анализу зависимости структуры пористого InP от режимов травления. Настоящая работа посвящена исследованию влияния типа аниона на свойства *por*-InP, что является актуальным с точки зрения управления диаметром пор и качеством пористой поверхности.

3. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Монокристаллы фосфида индия были изготовлены в лаборатории компании «Molecular Technology GmbH» (Берлин). Толщина образцов 1 мм. Пластины были вырезаны перпендикулярно оси роста и отполированы с обеих сторон.

Для эксперимента были выбраны образцы InP с различной ориентацией поверхности *n* и *p*-типа с различной концентрацией носителей заряда.

Электрохимическое травление происходило на стандартной установке в электролитической ячейке с платиной на катоде. Схема установки приведена на рис. 1.

В качестве электролита использовались растворы плавиковой и соляной кислот с различной концентрацией. Также были опробованы травители на основе HF и HCl с добавлением в них йодидов (KOH), этанола и азотной кислоты. Эксперимент проводился при комнатной температуре.

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

- 1) обезжиривание в горячем ($75 \div 80$ °С) перекисно-аммиачном растворе;
- 2) обработка в горячей ($90 \div 100$ °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 дистиллированной 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 был изучен при помощи метода EDAX, дифрактометрические исследования проводились с помощью дифрактометра ДРОН-3М.

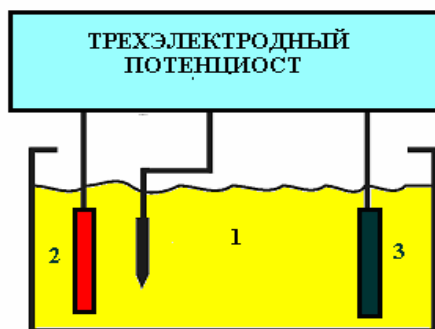


Рис. 1 – Установка для травления полупроводников

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ морфологии испытуемых образцов, полученный при помощи сканирующей электронной микроскопии (SEM), показал, что практически во всех случаях наблюдалось активное порообразование. В условиях, когда порообразование оказывается доминирующим электрохимическим процессом, протекающем при заданной величине поляризующего напряжения на монокристаллическом полупроводниковом аноде, стационарная конфигурация поверхности пористого слоя формируется к моменту достижения максимальной плотности тока [10].

При равных условиях (идентичные кристаллы, одинаковый заряд и концентрация анионов в растворе) скорость электролитической реакции зависит от типа участвующего в реакции аниона. Электролиты по способности диссоциировать на ионы при растворении делятся на сильные и слабые. Их поведение при растворении различно. Часть молекул слабых электролитов под действием растворителя распадается на ионы. Процесс их диссоциации обратим, так как при столкновениях ионы легко ассоциируются, поэтому в растворах слабых электролитов устанавливается динамическое равновесие между ионами и недиссоциированными молекулами. При растворении сильных

электролитов диссоциация происходит практически полностью, ионные кристаллы или молекулы распадаются с образованием гидратированных (сольватированных) ионов. Из важнейших кислот к сильным электролитам относятся HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , HCl , HBr . К слабым электролитам относят большинство неорганических соединений H_2CO_3 , H_2S , HCN , HF .

4.1 Травители на основе HF

Малый размер атома фтора существенно влияет на свойства фторидов. Атом фтора в химических соединениях практически всегда заряжен отрицательно. Фтор является самым активным окислителем среди простых веществ, он реагирует практически со всеми веществами. Ключевой особенностью химии фтора является наличие прочных водородных связей $\text{H}-\text{F}$. Средняя степень ассоциации молекул HF в жидком состоянии близка к 6. Плавиковая кислота считается кислотой средней силы (константа диссоциации составляет $6,8 \cdot 10^{-4}$). Электроотрицательность ионов F^- в ряду F^- , Cl^- , Br^- наибольшая – 4 по шкале Полинга.

В ряду галогенид-ионов минимальное значения напряжения начала образования всегда соответствует аниону фтора. Морфология пористых образцов, полученных при использовании плавиковой кислоты, демонстрирует сетку мезо- или макропор. Образование таких пор часто связывают с выходом дефектов и дислокаций на поверхность кристалла. При этом часто наблюдается значительное перетравливание поверхности (рис. 2).

На рисунке отчетливо видны растравленные участки, что свидетельствует о сильно «жестких» условиях травления. Пористая поверхность демонстрирует развитую морфологию с образовавшимися массивными ямами травления. Такая поверхность имеет огромную эффективную площадь по сравнению с монокристаллическим аналогом, однако не является достаточно качественной для использования в качестве подложки для получения гетероструктур. В данном случае, для уменьшения влияния электролита на формирование пористой поверхности, целесообразно изменить режимы травления (время, плотность тока) на более мягкие, либо использовать более разбавленный раствор травителя.

При добавлении в этот раствор этанола величина порогового напряжения начала порообразования значительно увеличивается, при этом пористый слой имеет более качественную структуру, что выражается в уменьшении размера пор (рис. 3).

Вообще говоря, этиловый спирт является органическим разбавителем электролита. При добавлении его в водный раствор плавиковой кислоты (отношение компонентов $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1:2$) скорость электролитической реакции замедляется, а следовательно необходимо большее время для получения пористых структур.

В работе [11] указывается, что этиловый спирт применяют для улучшения проницаемости HF в поры. В нашем случае это приводит к образованию густой сетки анизотропно распространяющихся пор вдоль направлений $\langle 111 \rangle_A$ и $\langle 111 \rangle_B$ (рис. 4). Степень пористости составляет приблизительно 30 % от общей площади образца.

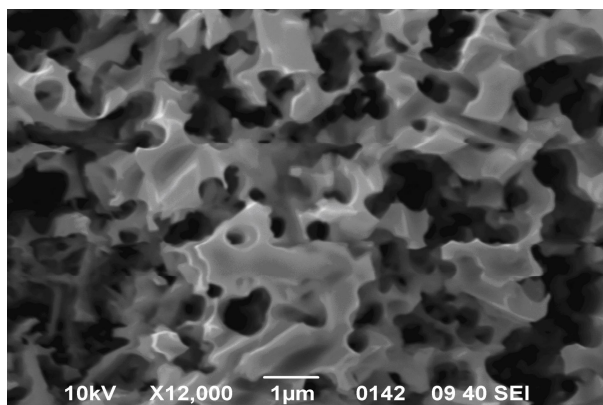


Рис. 2 – Морфология пористого $n\text{-InP}$ (111), электролит HF: $\text{H}_2\text{O} = 1:1$, $j = 80 \text{ mA/cm}^2$, $t = 10 \text{ мин}$

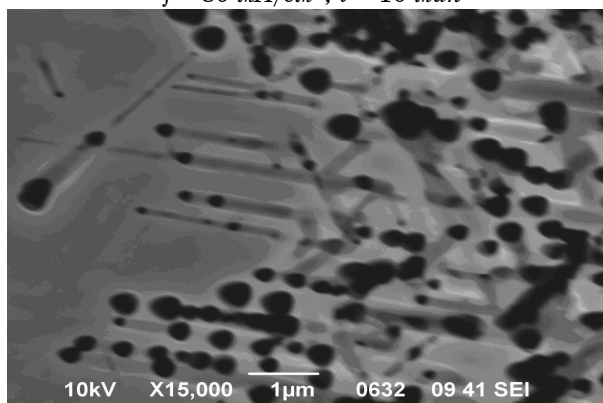


Рис. 3 – Изображение морфологии пористого $n\text{-InP}$ (111), электролит HF: $\text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1:2$, $j = 40 \text{ mA/cm}^2$, $t = 15 \text{ мин}$

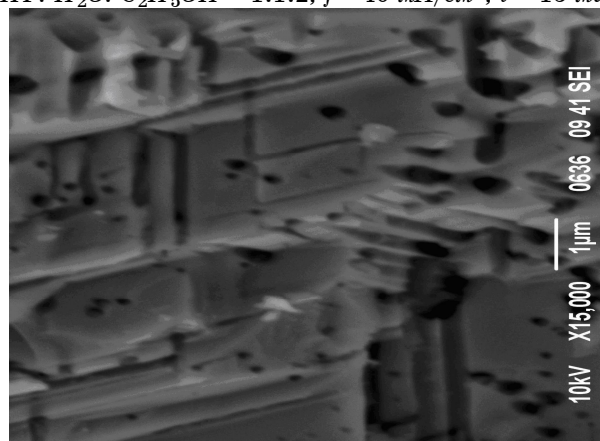


Рис. 4 – Анизотропное распространение пор вдоль направлений $\langle 111 \rangle_A$ и $\langle 111 \rangle_B$

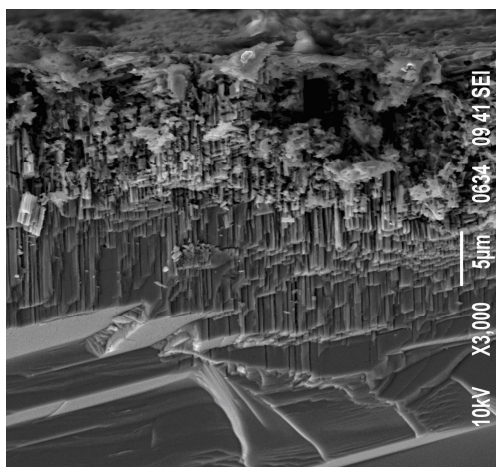


Рис. 5 – Скол пористого n-InP (111), электролит HF: H₂O: C₂H₅OH = 1:1:2, j = 50 мА/см², t = 10 мин

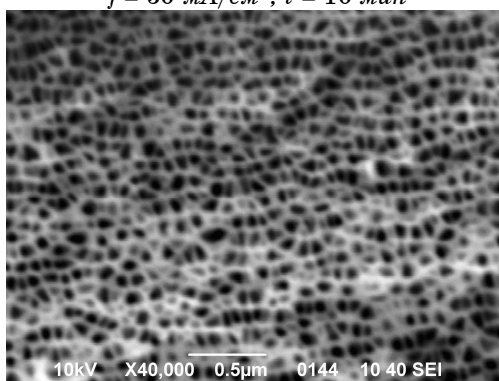


Рис. 6 – Изображение морфологии пористого n-InP (100), полученного путем электрохимического травления в 5 % HCl, t = 5 мин



Рис. 7 – Скол пористого n-InP (100), полученного путем электрохимического травления в 5 % HCl, t = 5 мин

На рис. 5 представлен скол пористого n -InP (111), полученного в травителе на основе HF. Под поверхностью кристалла четко видна растравленная область, появление которой можно связать с выходом дислокации под поверхность кристалла.

Интересным является тот факт, что поверхность кристалла не является настолько растравленной, как область под ней. Это свидетельствует о том, что образование пор происходит и внутри кристалла, где они могут объединяться из-за утончения стенок и скопления их вокруг дефектов.

4.2 Травители на основе HCl

Соляная (хлороводородная) кислота – раствор хлороводорода в воде; сильная одноосновная кислота. Максимальная концентрация при 200 С равна 38 % по массе, плотность такого раствора 1,19 г/см³. HCl наиболее часто используется при электрохимическом травлении кристаллов, что объясняется способностью данной кислоты легко диссоциировать на ионы.

Травители на основе HCl позволяют получить слой, состоящий в основном из нанопор. Рис. 6 демонстрирует упорядоченный ансамбль пор, который образовался на подложке из монокристаллического фосфида индия при травлении в 5 % растворе соляной кислоты. Поры проросли по всей поверхности слитка. Размер пор составляет в среднем 40 нм, что свидетельствует о том, что данная структура является наноразмерной. Размер стенок между порами находится в пределах 5 ÷ 10 нм. Подобный результат является технологически важным, так как качество пористых пленок определяется размерами наноструктур, степенью пористости и равномерностью распределения пор по поверхности образца. Чем меньше размер пор и чем больше процент пористости, тем качественней является пористая структура. Степень пористости составляет приблизительно 60 % от общей площади образца.

На рис. 7 представлен скол пористого образца, полученного в 5% растворе соляной кислоты. Рисунок демонстрирует длинные, параллельные друг другу каналы пор, которые располагаются строго перпендикулярно поверхности кристалла. Такие поры направлены вдоль линий тока и достигают длины вглубь слитка 60 мкм.

4.3 Добавление в раствор электролита солей и кислот

Введение йодидов во фторидный раствор существенно влияет на процесс порообразования. При добавлении KI (йодид калия) в 50% раствор плавиковой кислоты, процесс порообразования несколько замедляется, о чем свидетельствуют вольт-амперные характеристики, снятые во время анодизации. Морфология полученных в таком растворе образцов демонстрирует уменьшение входных отверстий пор (степень пористости порядка 15 %). Однако увеличивается ветвление каналов пор под поверхностью кристалла. При этом нерегулярный слой, предшествующий длинным взаимнопараллельным порам уширяется до 2 мкм (по сравнению с нерегулярным слоем пор, образовавшихся в водно-фторидном растворе, который в данном случае составляет 0,5 ÷ 1 мкм).

Добавление в хлоридные растворы азотной кислоты ускоряет скорость электролитической реакции и позволяет получать пористые поверхности с более плотно упакованными порами (степень пористости 60 ÷ 70 %).

Однако, как и в случае с йодидами азотная кислота влияет на толщину нерегулярного пористого слоя. В этом случае данная величина составляет порядка 1,8 мкм (при отсутствии азотной кислоты – 0,4 ÷ 0,7 мкм).

5. ВЫВОДЫ

В данной работе представлен анализ зависимости морфологии пористого фосфида индия от типа участвующего в реакции аниона. Основные наблюдения представлены ниже.

При равных условиях (идентичные кристаллы, одинаковый заряд и концентрация анионов в растворе) скорость электролитической реакции зависит от типа участвующего в реакции аниона.

В ряду галогенид-ионов минимальное значения напряжения начала образования всегда соответствует аниону фтора. Морфология пористых образцов, полученных при использовании плавиковой кислоты, демонстрирует сетку мезо- или макропор. Образование таких пор часто связывают с выходом дефектов и дислокаций на поверхность кристалла. Травители на основе HCl позволяют получить слой, состоящий в основном из нанопор. Благодаря этому данный травитель можно считать наиболее подходящим для изготовления пористых наноструктур фосфида индия.

При добавлении KI (йодид калия) в 50 % раствор плавиковой кислоты, процесс порообразования замедляется.

Морфология полученных в таком растворе образцов демонстрирует уменьшение входных отверстий пор (степень пористости порядка 15 %). Однако увеличивается ветвление каналов пор под поверхностью кристалла.

Добавление в хлоридные растворы азотной кислоты ускоряет скорость электролитической реакции и позволяет получать пористые поверхности с более плотно упакованными порами (степень пористости 50 ÷ 60 %).

Изложенные выше факторы позволяют изготавливать пористые структуры с заданными параметрами, что соответствует требованиям современной электроники и техники.

INFLUENCE OF TYPE ANION OF ELECTROLIT ON MORPHOLOGY POROUS InP OBTAINED BY ELECTROCHEMICAL ETCHING

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

¹ Berdyansk State Pedagogical University,
4, Shmidta Str., 71100, Berdyansk, Ukraine
E-mail: V.V.Kidalov@mail.ru

² V.Lashkaryov`s Institute of Semiconductor Physics NASU,
41, Pr. Nauki, 03028, Kiev, Ukraine

In this work the analysis of dependence of morphology porous InP from type participating in reaction anion is presented. It is shown that under certain conditions electrochemical etchings turn out nanoporous layers.

Keywords: POROUS InP, ELECTROCHEMICAL ETCHING, SCANNING ELECTRONIC MICROSCOPE, THRESHOLD VOLTAGE, NANOSTRUCTURE

**ВПЛИВ ТИПУ АНІОНА ЕЛЕКТРОЛИТУ НА МОРФОЛОГІЮ ПОРУВАТОГО
InP, ОТРИМАНОГО МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО ТРАВЛЕННЯ
ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ТРАВЛЕННЯ**

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

¹ Бердянський державний педагогічний університет,
ул. Шмідта, 4, 71100, Бердянськ, Україна
E-mail: V.V.Kidalov@mail.ru

² Інститут фізики напівпровідників ім. У. Е. Лашкарьова НАН України,
Проспект Науки 41, 03028, Київ, Україна

У даній роботі подано аналіз залежності морфології поруватого фосфіду індію від типу аніону що бере участь у реакції пороутворення. Показано, що за певних умов електролітичного травлення, можливе отримання нанопоруватих шарів InP.

Ключові слова: ПОРУВАТИЙ InP, ЕЛЕКТРОЛІТИЧНЕ ТРАВЛЕННЯ, СКАНУЮЧА ЕЛЕКТРОНА МІКРОСКОПІЯ, НАНОСТРУКТУРИ, ПОРОГОВА НАПРУГА.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. S. Langa, I.M. Tiginyanu, J. Carstensen, M. Christophersen, H. Foll, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 278 (2003).
2. M.A. Christophersen, S. Langa, J. Carstensen, I.M. Tiginyanu, H. Foll, *phys. stat. sol. (a)* **197**, 197 (2003).
3. A.G. Cullis, L.T. Canham, and P.D.J. Calcott, *J. Appl. Phys.* **82**, 909 (1997).
4. S. Ben Khalifa, B. Gruzza, C. Robert-Goumet, L. Bideux, G. Monier, F. Saidi, R. M'Ghaieth, M. Hjiri, R. Hamila, F. Hassen, H. Maaref, G. Bremond, L. Beji, *Surf. Sci.* **601**, 4531 (2007).
5. S. Langa, J. Carstensen, I.M. Tiginyanu, M. Christophersen, and H. Foll, *Electrochem. Solid St.* **4**, G50 (2001).
6. I. Simkiene, A. Kindurys, M. Treideris and J. Sabataityte, *Acta Phys. Pol. A* **113**, 1085 (2008).
7. U. Schlierf, D.J. Lockwood, M.J. Graham, and P. Schmuki, *Electrochim. Acta* **49**, 1743 (2004).
8. P. Schmuki, U. Schlierf, T. Herrmann, G. Champion, *Electrochim. Acta* **48**, 1301 (2003).
9. E.P. Domashevskaya, V.M. Kashkarov, P.V. Seredin, V.A. Terekhov, S.Yu. Turishchev, I.N. Arsentyev, V.P. Ulin, *Mat. Sci. Eng. B-Solid* **147**, 144 (2008).
10. В.П. Улин, С.Г. Конников, *ФТП* **41**, 854 (2007) (V.P. Ulin, S.G. Konnikov, *Semiconductors* **41** No4, 832 (2007)).
11. S. Langa, J. Carstensen, M. Christophersen, K. Steen, S. Frey, I.M. Tiginyanu, and H. Foll, *J. Electrochem. Soc.* **152**, C525 (2005).