

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА ВЕЛИЧИНУ ПОРОГОВОГО НАПРЯЖЕНИЯ НАЧАЛА ПОРООБРАЗОВАНИЯ ФОСФИДА ИНДИЯ

Я.А. Сычикова

Бердянский государственный педагогический университет

Украина

Поступила в редакцию 22.09.2010

Представлены результаты экспериментального определения величины порогового напряжения начала порообразования для кристаллов n -InP (100) с концентрацией носителей заряда $2,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Было показано, что величина порогового напряжения начала порообразования является функцией состава электролита, в частности зависит от концентрации кислоты в растворе электролита.

Ключевые слова: пористый InP, напряжение начала порообразования, электролит, электрохимическое травление.

Запропоновано результати експериментального визначення величини граничної напруги пороутворення для кристалів n -InP (100) з концентрацією носіїв заряду $2,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Було показано, що гранична напруга початку пороутворення є функцією складу електроліту, зокрема залежить від концентрації кислоти в розчині електроліту.

Ключові слова: поруватий InP, напруга початку пороутворення, електроліт, електрохімічне травлення.

The results of experimental determination of the threshold voltage of the beginning of pore formation for crystals of n -InP (100) with carrier concentration $2.3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. It was shown that the threshold voltage beginning of pore formation is a function of electrolyte composition, in particular, depends on the concentration of acid in the electrolyte solution.

Keywords: porous InP, tension of beginning of poroseducation, electrolyte, electroetching.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время квантово-размерные структуры привлекают внимание исследователей из-за своих необычных свойств. Роль квантово-размерных эффектов была доказана на примере кремния [1]. В настоящее время предпринимаются попытки создать аналогичные пористые слои на полупроводниках группы A^3B^5 GaAs, GaP, InP [2 – 4] путем их электрохимического травления.

Электрохимические методы обработки полупроводников и, в частности, фосфида индия по-прежнему рассматриваются как весьма перспективные. Это связано в первую очередь с тем, что указанные методы позволяют добиться равномерной по всей площади обработки поверхности полупроводниковой пластины и одновременно, при необходимости, проводить локальный процесс со строго контролируемой скоростью. Кроме того, в процессе электрохимической обработки значительно легче обеспечить заданный уровень селективности, чем при обычном

химическом травлении. Поэтому актуальной остается задача дальнейшего исследования электрохимических процессов на поверхности InP с целью дальнейшего их использования.

Достаточно важной технологической задачей является получение высококачественных пористых пленок, среди характеристик которых можно отметить размер пор, степень пористости, глубина прораствания пор.

В работе [5] указывается, что условия порообразования всегда ограничены более или менее узким диапазоном напряжений поляризации. Наиболее резкой, четко определяемой границей такого диапазона оказывается минимальная, пороговая величина напряжения, необходимого для начала зарождения пор, т.н. напряжение начала порообразования – $U_{п}$.

Пороговое напряжение порообразования может служить количественной характеристикой процесса порообразования, протекающего в конкретной системе “полупроводник

-электролит". $U_{\text{п}}$ зависит от состава электролита и исходной поверхности кристалла, поэтому определяется для каждого случая индивидуально.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния состава электролита на величину порогового напряжения начала порообразования rog-InP , что является актуальным с точки зрения управления диаметром пор, степенью пористости и толщиной пористого слоя.

ЭКСПЕРИМЕНТ

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 использовали образцы $n\text{-InP}$ (100), легированные серой до концентрации носителей заряда $2,3 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$.

Электрохимическое травление происходило на стандартной установке в электролитической ячейке с платиной на катоде. На обратную сторону образца в качестве контакта напыляли индий.

В качестве электролита были апробированы растворы плавиковой и соляной кислот:

- 1) 2,5% HCl;
- 2) 5% HCl;
- 3) 7% HCl;
- 4) HF: H₂O=1:1;
- 5) HF: H₂O: C₂H₅OH=1:1:2.

Эксперимент проводился при комнатной температуре. Также был апробирован режим травления при перемешивании электролита.

Напряжение повышалось со временем со скоростью 1 В/мин до обнаружения величины порогового напряжения порообразования, которое для каждого случая травления подбиралось индивидуально. После этого был выбран режим фиксированного напряжения, при котором образцы травилась еще 2 мин.

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.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Следует отметить, что пороговое напряжение начала порообразования зависит от ряда факторов: уровня легирования и ориентации полупроводника, состава и температуры электролита, концентрации дефектов на поверхности кристалла и др. Поэтому эта величина имеет различные значения для каждого отдельно взятого случая.

Однако наиболее существенное влияние на величину $U_{\text{п}}$ оказывает именно состав травителя, что объясняется различными характеристиками кислот, используемых в качестве электролита. Известно, что пороговое напряжение начала порообразования растет с повышением pH среды. При равных условиях (идентичные кристаллы, одинаковый заряд и концентрация анионов в растворе) пороговое напряжение 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 HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, HCl, HBr. К слабым электролитам относят большинство неорганических соединений H₂CO₃, H₂S, HCN, HF.

Электролит на основе HCl. Соляная (хлороводородная) кислота-раствор хлороводорода в воде; сильная одноосновная кислота. Максимальная концентрация при 20 °C 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.

Для начала был опробован 5% раствор соляной кислоты. Напряжение начала порообразования определялось следующим образом. Скорость изменения напряжения составляла 1 В/мин. При этом плотность тока (до критического значения напряжения) оставалась в пределах 20 мА/см². Начиная с $U_{\text{п}} = 3,5$ В плотность тока быстро нарастала со временем – до 250 мА/см² в течение 1 мин. (рис. 1).

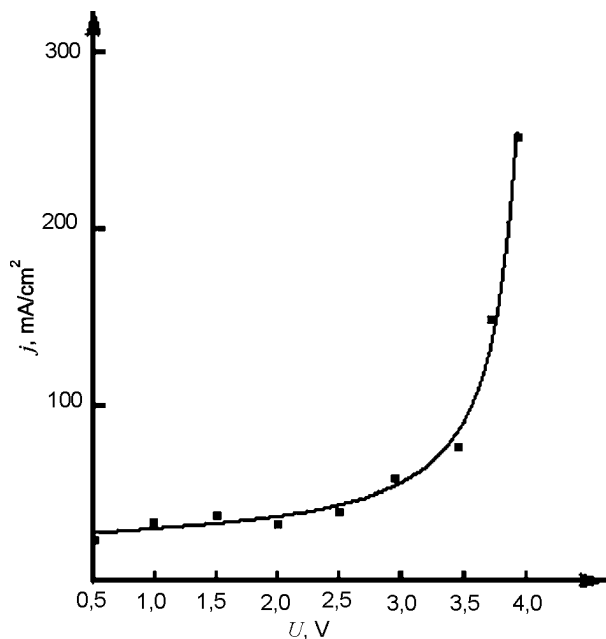


Рис. 1. Зависимость плотности тока от напряжения в процессе анодизации. Раствор 5% HCl.

Резкое возрастание плотности тока во времени можно объяснить постепенным увеличением числа входных отверстий пор и их ветвлением под поверхность. Спустя какое-то время ток переставал нарастать (рис. 2). Таким образом, пороговое напряжение начала порообразования для (100) InP *n*-типа с концентрацией примеси $2,3 \cdot 10^{18}$ см⁻³ в 5% растворе HCl составило 3,5 В.

При использовании 7% раствора соляной кислоты эксперимент показал, что значение порогового напряжения начала порообразования находится в пределе 2,8В, а при 2,5% HCl – 3,7 В.

Анализ данных результатов позволяет сделать вывод, что при увеличении концентрации кислоты в растворе, величина $U_{\text{п}}$ уменьшается, то есть скорость реакции растет, и

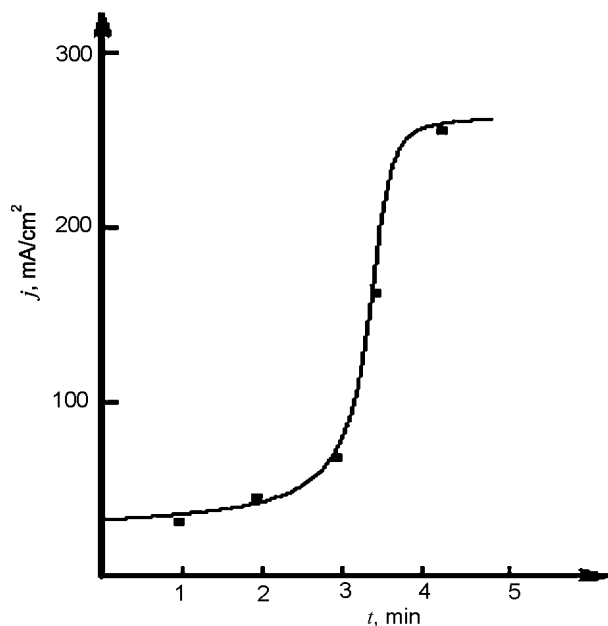


Рис. 2. Изменение плотности тока во времени в процессе электролитического травления. Раствор 5% HCl.

процесс порообразования начинается раньше (рис. 3).

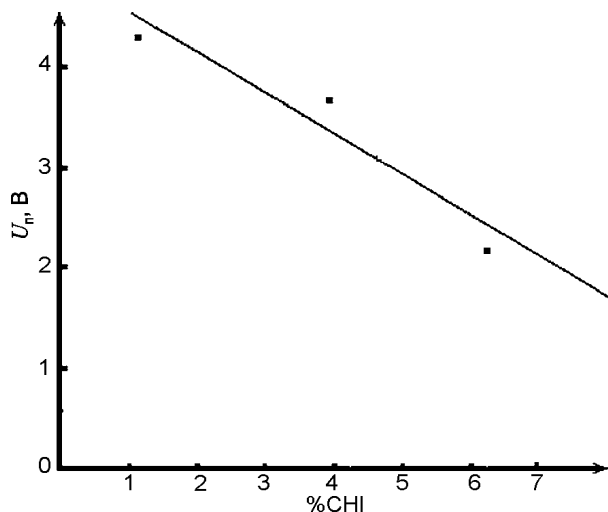


Рис. 3. График зависимости времени достижения порогового напряжения от концентрации соляной кислоты в электролите.

Электролит 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 H-F. Средняя степень ассоциации молекул HF в жидком состоянии близка к 6. Плави́ковая

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.

Определение порогового напряжения порообразования при использовании электролитов на основе плавиковой кислоты осуществлялось по такой же методике, как и в случае с HCl .

На рис. 4 представлен график зависимости плотности тока от $U_{\text{п}}$ при использовании водного раствора HF . Пороговое напряжение в этом случае составило 2 В. При этом время достижения напряжения до величины $U_{\text{п}}$ составило 2 мин. Это говорит о том, что травители на основе HF являются более химически активными по порообразованию в монокристаллах интерметаллических соединений A^3B^5 по сравнению с HCl .

Этиловый спирт является органическим разбавителем электролита. При добавлении его в водный раствор плавиковой кислоты (отношение компонентов $HF:H_2O:C_2H_5OH = 1:1:2$) величина порогового напряжения повышается до значения 2,5 В. При этом увеличивается и время достижения напряжения, необходимого для начала порообразования. Так, в данном случае потребовалось время в пределе 2,5 мин.

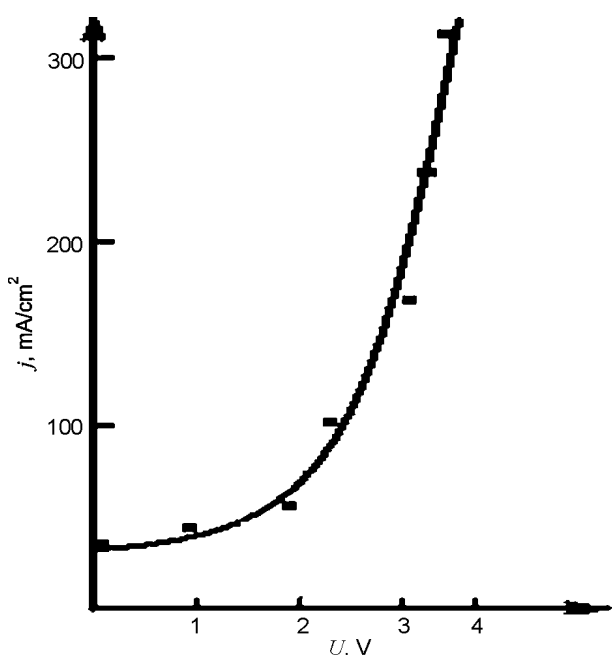


Рис. 4. Зависимость плотности тока от величины порогового напряжения начала порообразования при использовании в качестве электролита раствора $HF:H_2O = 1:1$.

Влияние перемешивания электролита на $U_{\text{п}}$. Известно, что с течением электрохимического процесса травления электролит объединяется. К поверхности полупроводника поступает меньше анионов (F^- или Cl^- в зависимости от состава электролита). В связи с этим скорость образования пор замедляется. Для частичного устранения этого эффекта применяют перемешивание травителя, что может существенно повлиять на скорость электрохимического травления полупроводника. При использовании режима перемешивания электролита, удалось установить, что величина порогового напряжения начала порообразования от этого не изменилась, то есть перемешивание не вносит вклад в начальный этап образования пор. Данный результат можно объяснить тем, что для достижения величины $U_{\text{п}}$ требовались небольшие промежутки времени (до нескольких минут). За это время электролит не успевает существенно изменить свой состав, тем более что скорость замедления реакции может наблюдаться уже после достижения величины напряжения поляризации.

Морфология. Анализ морфологии испытуемых образцов, полученный при помощи сканирующей электронной микроскопии (SEM), показал, что 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. 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. Глубина пористого слоя при этом составляет 20 – 40 мкм. Травители на основе HCl позволяют получить слой, состоящий в основном из нанопор.

Рис. 5 демонстрирует упорядоченный ансамбль пор, который образовался на подложке из монокристаллического фосфида индия.

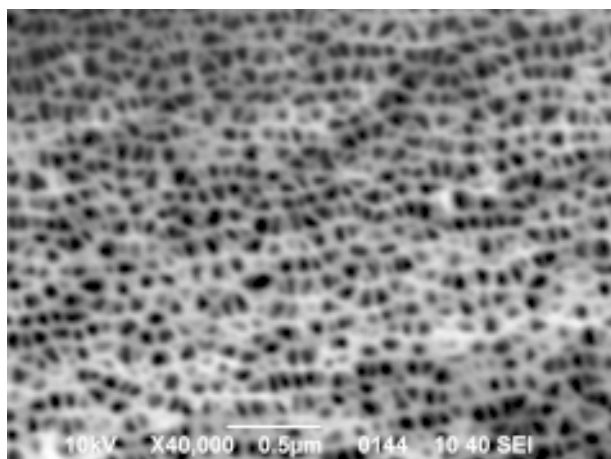


Рис. 5. Морфология InP *n*-типа с концентрацией примеси $2,3 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$ в 5% растворе HCl: а) – поверхность; б) – скол.

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 45% от общей площади образца.

Вообще говоря, наиболее подходящим травителем для получения качественных пористых пленок фосфида индия является 5% раствор соляной кислоты. Как было продемонстрировано выше, при данных условиях возможно получение нанопористого слоя, что является желаемым результатом в изготовлении наноструктурируемых поверхностей. При меньшей концентрации соляной кислоты процесс порообразования является менее активным и в этом случае тяжелее получить упорядоченный ансамбль пор. Если концентрацию соляной кислоты увеличить до 7% и выше, наблюдается значительное растравливание поверхности, что может быть связано с объединением нанопор в более массивные отверстия. Значительное растравливание поверхности наблюдалось также при использовании 50% водного раствора плавиковой кис-

лоты. При добавлении в этот раствор этилового спирта величина порогового напряжения увеличивалась, при этом пористый слой имел более качественную структуру, что выразилось в уменьшении размера пор.

Таким образом, $U_{\text{п}}$ является функцией состава электролита.

На рис. 6 представлена связь величины порогового напряжения начала порообразования в *n*-InP (100) с типом участвующего в реакции галогенидного аниона при разной его концентрации в растворе. В ряду галогенид-ионов минимальное значение напряжения всегда соответствует аниону фтора. Хлор в этом отношении является менее активным, однако, при увеличении его концентрации в растворе можно добиться значительного снижения значения величины порогового напряжения начала порообразования.

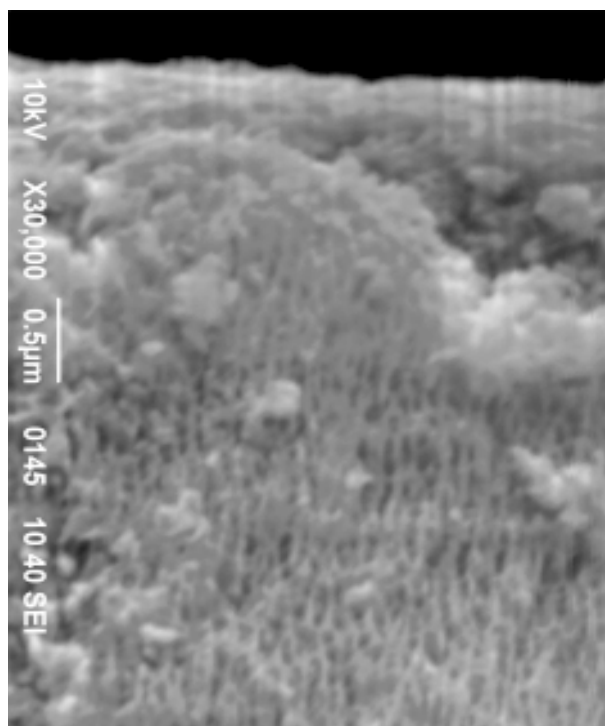


Рис. 6. Связь величины порогового напряжения начала порообразования в *n*-InP (100) с типом участвующего в реакции галогенидного аниона при разной его концентрации в растворе.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе была представлена методика определения величины порогового напряжения начала порообразования для кристаллов *n*-InP (100) с концентрацией носителей заряда $2,3 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$. Были апробированы различные составы электролитов на основе

плавиковой и соляной кислот. Установлено, что данная величина имеет наименьшее значение для случая, когда в качестве электролита используется раствор плавиковой кислоты с водой в отношении 1:1. В данном случае эта величина составила 2 В. При добавлении в раствор этилового спирта $U_{\text{п}}$ повышается до значения 2,5 В. Это свидетельствует о том, что этиловый спирт является органическим разбавителем раствора электролита, понижая при этом скорость электрохимической реакции. Соляная кислота является менее активной по порообразованию. При концентрации 2,5%, 5%, 7% HCl в растворе травителя величина $U_{\text{п}}$ составляет 2,8 В; 3,5 В; 3,7 В соответственно. Это доказывает, что величина порогового напряжения начала порообразования является функцией состава электролита, в частности зависит от концентрации кислоты в растворе электролита.

При использовании соляной кислоты для достижения порогового напряжения необходимо большее время, однако пористые образцы в этом случае являются более качественными. Наиболее подходящим травителем для получения качественных пористых пленок фосфида индия является 5% раствор соляной кислоты. При данных условиях возможно получение нанопористого слоя, состоящего из пор диаметром 20 – 40 мкм, расстояние между порами 5 – 10 нм, пористость при этом составляет 45%. В случае использования плавиковой кислоты, поры образу-

ются, как правило, мезо- и макрометрового размера. В ряду галогенид-ионов минимальное значение напряжения всегда соответствует аниону фтора. Изменяя состав травителя и его концентрацию, можно контролировать скорость химической реакции, происходящей на границе раздела “полупроводник-электролит”, что, в свою очередь, позволяет управлять диаметром пор, степенью пористости и толщиной пористого слоя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Langa S., Carstensen J., Christophersen M., Steen K., Frey S., Tiginyanu I., Foll H. Uniform and Nonuniform Nucleation of Pores during the Anodization of Si, Ge, and III-V Semiconductors//J. Electrochem. Soc. – 2005. – Vol. 152 (8). – P. C525-C531.
2. Simkiene I., Sabataityte J., Kinduryas A., Treideris M. Formation of Porous *n*-Al₂O₃ Compounds //Acta Physica Polonica A.– 2008.– Vol. 113 (3). – P. 1085-1090.
3. Hasegawa H., Sato T. Electrochemical processes for formation, processing and gate control of III – V semiconductor nanostructures//Electrochim. Acta. – 2005. – Vol. 50 (15). – P. 3015-3027.
4. Langa S., Tiginyanu I., Carstensen J., Christophersen M., Foll H. Formation of porous layers with different morphologies during anodic etching of *n*-InP//Electrochem. Solid-State Lett. – 2000. – Vol. 3 (11). – P. 514-516.
5. Улин В.П., Конников С.Г. Природа процессов электрохимического порообразования в кристаллах A^{III}B^V// Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т. 41 (7). – С. 854-877.