

УДК 539.217; 544.723

PACS 78.55.Mb; 81.05.Rm; 78.66.Jg

Влияние концентрации электролита на формирование пористой структуры фосфида индия

Я.А. Сычикова¹, В.В. Кидалов¹, Г.А. Сукач², А.С. Балан¹, А.А. Коноваленко¹

¹ Бердянский государственный педагогический университет, вул. Шмидта 4, Бердянск, 71118, Украина

² Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины, Проспект Науки 41, Киев, 03028, Украина
yanasuchikova@mail.ru

В работе показано, что на формирование пористой поверхности фосфида индия оказывает существенное влияние концентрация кислоты в электролите во время электрохимического травления. Концентрация электролита существенно влияет на такие параметры пористой структуры, как размер пор, степень пористости, равномерность распределения пор по поверхности кристалла. Кроме того, данная величина определяет скорость реакции, что является важным моментом для оптимизации процесса травления.

Ключевые слова: фосфид индия, электрохимическое травление, электролит, скорость реакции

У роботі показано, що на формування поруватої поверхні фосфід індію значно впливає концентрація кислоти в електроліті під час електрохімічного травлення. Концентрація кислоти суттєво впливає на такі параметри поруватої структури, як розмір пор, поруватість, рівномірність розподілу пор по поверхні кристалу. Крім того, дана величина визначає швидкість реакції, що є важливим моментом для оптимізації процесу травлення.

Ключові слова: фосфід індію, електрохімічне травлення, електроліт, швидкість реакції

This paper shows that the formation of the porous surface of indium phosphide has a significant effect concentration of acid in the electrolyte during electrochemical etching. The concentration of electrolyte significantly affects the pore structure parameters such as pore size, degree of porosity, uniform distribution on the surface of the crystal. Furthermore, this value determines the reaction rate, which is important for optimizing the etching process.

Keywords: InP, electrochemical etching, the electrolyte, the reaction rate.

Введение

Различные методы для самоорганизованного формирования наноструктур интенсивно развиваются ввиду использования данных структур для электронных устройств, фотонных устройств, химических и биохимических датчиков и т.д. В полупроводниках A³B⁵-типа для формирования наноструктур применяют традиционно довольно дорогой метод молекулярно-лучевой эпитаксии или металло-органическую эпитаксию с газовой фазой (MOVPE). Возможная альтернатива этим методам – использование электрохимических процессов по аналогии с получением пористого кремния [1]. Особенностью электрохимического процесса является низкий температурный процесс, малое повреждение поверхности, простота процесса и его низкая стоимость [2]. Электрохимические методы позволяют получать высокую плотность пор, которая является недостижимой при использовании других методов.

Для получения пористой структуры фосфида индия применяют различные составы травителей: HCl

[3 - 5], HF [4], HCl + HNO₃ [6, 7], HCl + H₂PtCl₆ [8], KBr + HBr [9], NaCl [10]. При этом на поверхности InP формируется пористый слой с размером пор от нескольких нанометров до десятков микрометров (в зависимости от условий травления).

Влияние типа аниона, участвующего в электрохимическом процессе на формирование пористой структуры фосфида индия рассмотрено нами в работе [11]. Однако, принципиальным является не только тип аниона, но и его концентрация в растворе травителя.

Целью данной работы является оптимизирование процесса анодирования, детально исследуя зависимость образования нанопористой поверхности, плотности, однородности, вертикальной регулярности структуры от концентрации электролита.

Методика эксперимента

Монокристаллы фосфида индия были изготовлены в лаборатории компании «Molecular Technology GmbH» (Берлин). Толщина образцов 1мм. Пластины были

вырезаны перпендикулярно оси роста и отполированы с обеих сторон.

Электрохимическое травление происходило на стандартной установке в электролитической ячейке, катодом служила пластина платины. На обратную сторону образца в качестве контакта напыляли индий.

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, этанола, азотной и уксусной кислот.

Эксперимент проводился при комнатной температуре.

Были опробованы различные режимы травления:

- время от 1,5 до 35 мин,
- плотность тока от 15 до 250 мА/см²,
- режим при медленно возрастающем напряжении со скоростью 0,5 В/мин, 1 В/мин для обнаружения величины порогового напряжения начала порообразования и исследования скорости электрохимической реакции.

Перед экспериментом образцы тщательно очищались. Процесс очистки состоял из следующих стадий: обезжиривание в горячем (75-80°C) перекисно-аммиачном растворе; обработка в горячей (90-100°C) концентрированной азотной кислоте (удаление ионов металлов); промывание в дистиллированной воде; 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.

Пористость образцов определялась по формуле:

$$P = S_n / S_{об} \times 100\%$$

где S_n – суммарная площадь ямок травления (пор), находящихся в поле зрения микроскопа, см²; $S_{об}$ – общая площадь поля зрения образца, см².

Результаты и обсуждение

Скорость травления определяется рядом факторов: во-первых, свойствами самого полупроводникового материала, такими как кристаллографическая ориентация поверхности фосфида индия, чистота поверхности, присутствие дефектов или нарушенного поверхностного слоя; во-вторых, свойствами травителя: его составом, концентрацией компонентов, наличием примесей в растворе, а также температурой

и скоростью перемешивания раствора.

Скорость процесса травления можно регулировать, вводя различные добавки. Замедлителем реакции является уксусная кислота, ускорителем служит бромистая кислота. Уксусная кислота, введенная в травитель, уменьшает диэлектрическую постоянную раствора и тем самым подавляет диссоциацию плавиковой кислоты на ионы. Кроме того, она сама диссоциирует с выделением большого количества ионов H^+ . В результате катодные реакции замедляются. Происходит пассивация поверхности водородом во время самого процесса травления. Адсорбированные атомы при этом могут вырываться с поверхности кристалла и уходить в раствор, однако этот процесс протекает довольно медленно и требует более длительного режима. При введении в раствор ускорителя - нескольких капель брома, который адсорбируется на поверхности InP, в первый момент реакция травления замедляется. Затем атом брома захватывает электрон из кристалла и становится отрицательно заряженным ионом Br^- . Отдавая электрон плавиковой кислоте и переходя в раствор в виде нейтрального иона, бром ускоряет диссоциацию плавиковой кислоты и способствует протеканию катодных реакций. При этом возрастает количество дырок в фосфиде индия и травление ускоряется.

Наиболее подходящим травителем для получения качественных пористых пленок фосфида индия является 5% раствор соляной кислоты. При данных условиях возможно получение нанопористого слоя, что является желаемым результатом в изготовлении наноструктурируемых поверхностей (рис. 1). 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. Интересно, что при повышении концентрации HCl выше значения 10%, процесс порообразования значительно замедляется.

Концентрация кислоты в электролите определяет степень пористости полученных структур. На рис. 2 приведена гистограмма, которая демонстрирует зависимость пористости образцов фосфида индия от процентного содержания HCl в растворе. При этом остальные параметры (время травления, плотность тока, температура травления) сохранялись одинаковыми для всех испытуемых образцов.

Таким образом, при замедлении процесса травления из-за превышения порога концентрации соляной кислоты в травителе уменьшается число входных отверстий пор, что коррелирует с замедлением процесса порообразования.

Как уже отмечалось, наиболее равномерный пористый слой получается в растворе 5% HCl. При

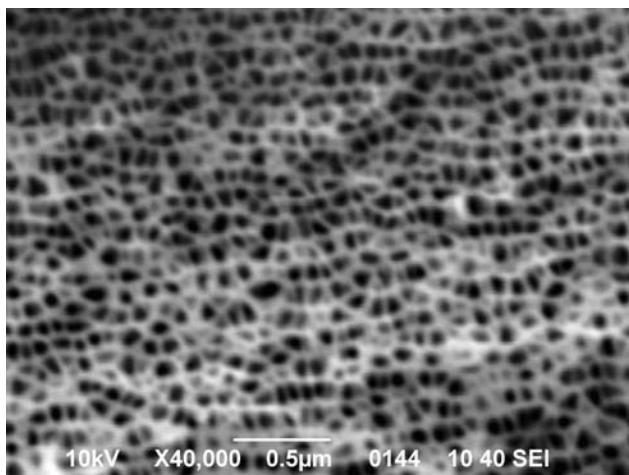


Рис. 1. РЕМ-изображение морфологии пористого n-InP (100), полученного путем электрохимического травления в 5% HCl, $t=5$ мин.

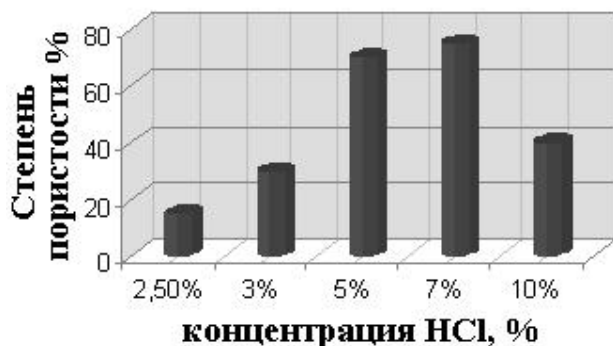


Рис.2. Зависимость степени пористости фосфида индия от концентрации соляной кислоты в растворе электролита (время травления 10 мин, плотность тока 80 мА/см², температура 20°C)

этом наблюдается формирование пор практически одинаковых по размеру.

При определенных условиях (время травления 10 мин, плотность тока 80 мА/см², температура 20°C) наблюдается образование пор размером преимущественно 30 - 40 нм (концентрация таких пор достигает 70%). Значительно меньше ямок травления (четверть от общего количества) с размерами, превышающими данные границы. Такие поры могут образовываться в местах дефектов и дислокаций. И около 5% пор имеют диаметр меньше 30 нм, что можно объяснить прерыванием процесса травления до завершения порообразования – стенки не успели раствориться до критического предела (5 – 10 нм).

Однако, если процесс травления продолжать, то можно наблюдать перетравливание поверхности в некоторых участках. Такой эффект возникает при растравливании стенок пор и объединении ямок травления в массивные отверстия. Качество пористой структуры при этом считается нарушенным, поэтому следует очень внимательно относиться к выбору и определению оптимальных условий травления полупроводниковых пластин.

Значительное растравливание наблюдается также при использовании сильно концентрированной плавиковой кислоты. На рис. 3 приведена морфология пористого образца n-InP (111), полученного травлением в концентрированной плавиковой кислоте при средней плотности тока ($j=70$ мА/см²).

Видно, что пористая поверхность не является

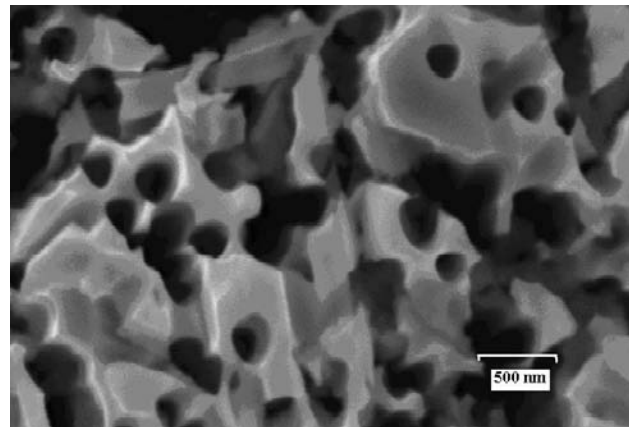


Рис. 3. Морфология n-InP (111), электролит HF: H₂O=1:1, $j=70$ мА/см², $t=15$ мин.

однородной, ямки травления образуют агломераты отверстий, достигающих в диаметре 5 – 6 мкм, а по глубине 35 мкм.

При добавлении в этот раствор этанола величина порогового напряжения начала порообразования увеличивалась, при этом пористый слой имел более качественную структуру, что выражалось в уменьшении размера пор. Вообще говоря, этиловый спирт является органическим разбавителем электролита. При добавлении его в водный раствор плавиковой кислоты (отношение компонентов HF: H₂O: C₂H₅OH=1:1:2) скорость электролитической реакции замедляется, а следовательно необходимо большее время для получения пористых структур. 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 $\langle 111 \rangle_B$.

Для анализа влияния концентрации HF на степень пористости получаемых структур применялось разбавление водного раствора кислоты этанолом. Рис. 4 демонстрирует зависимость пористости образца от концентрации плавиковой кислоты в водно-спиртовом растворе.

Можно наблюдать, что пористость практически линейно зависит от концентрации плавиковой кислоты. Следует отметить, что HF является селективным травителем, вытравливая фигуры в местах скопления дефектов на поверхности полупроводника. Таблица 1 демонстрирует максимальный размер пор и толщину образовавшегося пористого слоя при использовании HF разной концентрации.

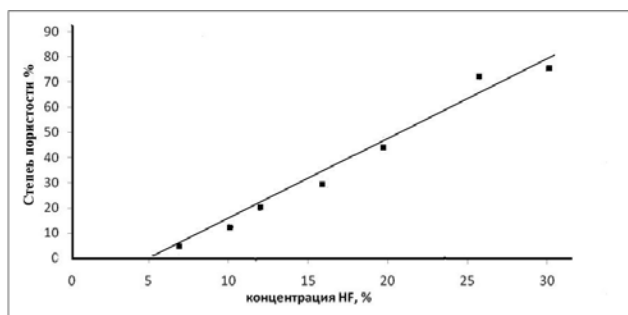


Рис. 4. График зависимости степени пористости фосфида индия от концентрации плавиковой кислоты (время травления 10 мин, плотность тока 80 мА/см², температура электролита 20°C).

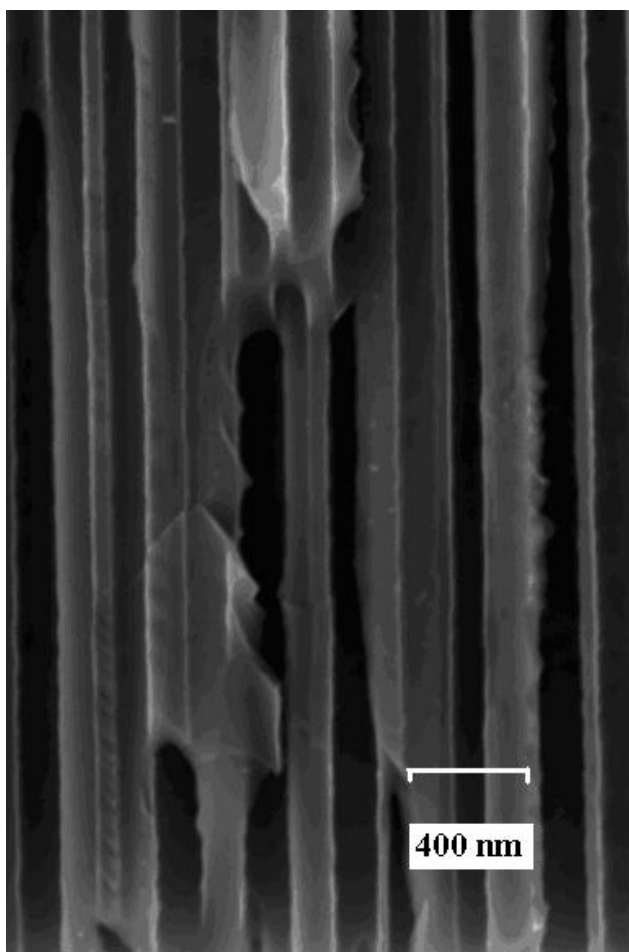


Рис. 5. Длинные параллельные каналы пор, растущие вглубь фосфида индия.

Таблица 1.

Максимальный размер пор и максимальная толщина пористой пленки при различной концентрации плавиковой кислоты в электролите

HF, %	Максимальный Размер пор, нм	Максимальная глубина прорастания, мкм
7	100	2,5
10	150	4
12	150	8
16	160	19
20	200	30
25	1000	40
30	1500	65

Результаты таблицы подтверждают концепцию вытравливания дефектных участков поверхности фосфида индия плавиковой кислотой, так как массивные поры, в основном, обязаны своим происхождением нарушением структуры кристаллической решетки полупроводника. Несмотря на это, верхний слой не растравливается полностью, при достижении определенной глубины, поры выравниваются и образуют тонкие длинные каналы, уходящие вглубь полупроводника на десятки микрометров (рис.5).

Обобщая вышесказанное, можно выделить некоторые требования для электролита. Применяемые травители должны:

- обладать селективностью, т. е. способностью активно вступать в реакцию с основным технологическим слоем;
- не образовывать продуктов реакции (сильное газовыделение, образование оксидной пленки и кластеров сложных соединений);
- допускать возможность подбора оптимальной для данных условий скорости травления, обеспечивающей минимальную плотность дефектов полученного пористого слоя.

Растворы плавиковой и соляной кислот удовлетворяют изложенным выше требованиям, однако их использование требует тщательного подбора концентрации в электролите. Чаще всего, выбор данной характеристики производится индивидуально для каждого эксперимента, в зависимости от ожидаемого результата.

Выводы

В данной работе продемонстрирована роль концентрации электролита для получения качественной пористой структуры фосфида индия методом электрохимического травления. Показано, что концентрация электролита существенным образом влияет на качество пористой структуры. Наиболее качественные структуры получаются при использовании 5% HCl (диаметр пор составляет 30 - 40 нм, степень пористости до 70%, поры равномерно распределены по поверхности). Плавиковая кислота обладает большей селективностью: образующиеся поры более крупные, образование которых происходит благодаря дефектам кристаллической структуры полупроводника. В случае использования HF, наиболее подходящим является 20% водно-спиртовой раствор кислоты. В таком растворе пористые структуры обладают достаточной степенью пористости (до 50%) и не наблюдается перетравливание поверхности. От концентрации кислоты в электролите также зависит толщина пористого слоя. Наибольшее значение (до 60 мкм) толщины достигается в 30% растворе HF. Таким образом, подбор концентрации электролита при электрохимическом травлении фосфида индия

является важной технологической задачей, которая для каждого случая определяется индивидуально.

1. S. Langa, J. Carstensen, M. Christophersen, K. Steen, S. Frey, I. M. Tiginyanu, H. Foll. *J. Electrochem. Soc.*, **152**(8), pp. C525-C531 (2005).
2. T. Sato, T. Fujino, H. Hasegawa. *Appl. Surf. Sci.*, **252**(15), pp. 5457-5461 (2005).
3. S. Langa, I. M. Tiginyanu, J. Carstensen, M. Christophersen, H. Foll. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **3**(11), pp. 514-516 (2000).
4. P. Schmuki, D. J. Lockwood, H. J. Labbe, J. W. Fraser. *Appl. Phys. Lett.*, **69**(11), pp. 1620 – 1622 (1996).
5. I. Simkiene, J. Sabataityte, A. Kindurys, M. Treideris. *Acta Physica Polonica A*, **113**(3), pp. 1085 – 1090 (2008).
6. H. Hasegawa, T. Sato. *Electrochim. Acta*, **50**(15), pp. 3015–3027 (2005).
7. G. Su, Q. Guo, R. E. Palmer. *J. Appl. Phys.*, **94**(12), pp. 7598 – 7603 (2003).
8. T. Hirano, A. Ito, T. Sato, F. Ishikawa, H. Hasegawa. *Jpn. J. Appl. Phys Part1*, **41**, pp. 977 - 981 (2002).
9. I.N. Arsenyev, A.B. Bobyl, S.G. Konnikov, I.S. Tarasov, V.P. Ulin, M.V. Shishkov, N.S. Boltovets, V.N. Ivanov, A.E. Belyaev, R.V. Konakova, Ya.Ya. Kudryk, A.B. Kamalov, P.M. Lytvyn, E.P. Markovskiy, V.V. Milenin, R.A. Red'ko. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, **8**(4), pp. 95 - 104 (2005).
10. I. Tiginyanu, E. Monaico, E. Monaico. *Electrochem. Commun.*, **10**(5), pp. 731 - 734 (2008).
11. Я.А. Сычикова, В.В. Кидалов, Г.А. Сукач. *Ж. нано- і електрон. фіз.*, **1**(4), С. 69 - 77 (2009).