13,03

Кинетические особенности формирования окисла на полярных плоскостях $\{111\}$ при анодной обработке n-GaAs

© А.М. Орлов, И.О. Явтушенко, М.Ю. Махмуд-Ахунов

Ульяновский государственный университет, Ульяновск, Россия

E-mail: yavigor@mail.ru

(Поступила в Редакцию 26 мая 2015 г.)

Изучены механизм, кинетика анодного разрушения полярных плоскостей $\{111\}$ n-GaAs и морфологические особенности формируемых окисных пленок при потенциостатическом режиме поляризации в слабокислых растворах электролитов. Установлено, что анодная поляризация галлиевой плоскости (111) Ga обеспечивает формирование пористой структуры как самой монокристаллической матрицы, так и окисной пленки, имеющей планарную топологию. При этом плотность пор всегда оказывается соизмеримой с поверхностной концентрацией легирующей примеси. Анодная поляризация мышьяковистой плоскости $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ As в отличие от галлиевой обеспечивает тангенциальный механизм разрушения полупроводниковой матрицы и островковую морфологию окисла. Одинаковая кристаллографическая ориентация островков определяется направляющим действием семейства окисляемых плоскостей $\{1\bar{1}\bar{1}\}$ GaAs. Но независимо от кристаллографической ориентации полярной плоскости формируемый окисел представлен поликристаллическим As_2O_3 и аморфным Ga_2O_3 .

Обработка поверхности металлов и элементарных полупроводников в водных электролитах находит широкое практическое применение как для создания антикоррозионных и пассивирующих слоев, так и для формирования наноразмерных структур, обладающих специфическими оптическими и электрическими свойствами [1,2]. Что касается сложных соединений, в частности полупроводников типа $A^{\mathrm{III}}B^{\mathrm{V}}$, то электрохимические способы обработки поверхности, как и формирование качественных окисных покрытий, затрудняются наличием в элементарной решетке двух и более видов атомов. Тем не менее анодным окислением, например, GaAs, в растворе лимонно-кислого аммония удается получить качественные пленки Ga₂O₃ [3], диапазон практического использования которых весьма широк. Это токопроводящие прозрачные электроды, люминофоры и газовые сенсоры, предназначенные для обнаружения восстанавливающих и окисляющих газов, включая низкие концентрации кислорода [4]. С другой стороны, анодная обработка монокристаллов GaAs во фтор- и хлорсодержащих растворах формирует слой пористого арсенида галлия с квантово-размерными нитями, обладающими фотолюминесценцией в инфракрасной области спектра [2,5]. Подобные объекты могут быть использованы при создании высокочувствительных полупроводниковых матриц [6], нанопустоты которых наиболее просто заполняются магнитными либо адсорбционно-чувствительными компонентами.

Однако проявление всех этих специфических свойств оказывается весьма чувствительным не только к структурным преобразованиям анодно растравливаемой поверхности, но и к химико-морфологическим особенностям нарабатываемых на поверхности полупроводника продуктов окисления. Эти проблемы [7,8] обостряются при работе с полярными плоскостями $\{111\}$ соединений $A^{III}B^V$, которые предопределяют однотипность

наружных атомов соответствующих плоскостей $\{111\}$, контактирующих с внешней средой. Так, свободная поверхность (111) всегда заселена атомами Ga, а противоположная ей $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ — атомами As [9,10], проявляющими значительно бо́льшую химическую активность по отношению к Ga [11]. Эта особенность при любой трансформации полярной поверхности (травление, окисление) предопределяет ее бислойное разрушение путем удаления галлиевых или мышьяковистых кластеров, вычленяемых из прочно связанных бинарных плоскостей [12]. Эти отличительные особенности и предопределили наш выбор материала при изучении кинетики анодного окисления полярных плоскостей бинарного полупроводника.

Используемые в работе образцы n-GaAs вырезались из легированного оловом монокристаллического слитка, выращенного по Чохральскому под слоем герметизирующей жидкости (В2О3) в направлении [111]. Его удельное сопротивление не выходило за пределы $(0.76-1.06) \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, подвижность за пределы $(1700-1800)\,\mathrm{cm^2/(V\cdot s)},$ плотность дислокаций — $(9.3-26) \cdot 10^3 \, \text{cm}^{-2}$. Образцы имели форму прямоугольного параллелепипеда (4 × 4 × 6 mm). Рабочие поверхности (111) и $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ исследуемых образцов на завершающем этапе их подготовки обрабатывались на шлифовально-полировальном станке Struers LaboPol-5 (использовалась алмазная суспензия Dac3 с размером зерна 3 µm). Удаление нарушенного механической полировкой поверхностного слоя осуществлялось химическим травлением GaAs в универсальном [10] для полярных плоскостей {111} полирующем растворе H_3PO_4 : $HNO_3 = 49$: 11 (1 min, $T = 60^{\circ}$ C). Для практического удобства анодной обработки и электрической изоляции боковой поверхности образцы заливались в эпоксидную смолу марки ЭДП. Схема используемой ячейки представлена в [13].

Все опыты проводились в водном растворе серной кислоты $(H_2SO_4:H_2O=1:100)$ при потенциостатическом режиме на электродах ячейки. Процесс окисления n-GaAs сопровождался непрерывной синхронной регистрацией токовых I(t) и поляризационных $\phi(t)$ изменений, отслеживаемых относительно платинового электрода сравнения, потенциал которого на 1.188 V [14] смещен в положительную сторону относительно водородного электрода. О кинетике анодного формирования окислов на n-GaAs и особенностях топологических преобразований формируемых слоев судили по результатам атомно-силового (Solver P47-PRO), рентгенофлуоресцентного (M4 Tornado) и рентгеноструктурного (D2 Phaser) методов анализа.

Потенциостатический режим, поддерживаемый на электродах ячейки, перераспределяет потенциал между анодом φ_{+} и катодом φ_{-} : $U = \varphi_{+} - \varphi_{-} = \text{const.}$ Интересующий нас анодный потенциал расходуется на два основных процесса: на наработку продуктов окисления n-GaAs и на восстановление кислорода, ответственного за пузырьковое экранирование окисляемой поверхности. Несмотря на неизменность U на электродах ячейки, в начальный момент анодной поляризации всегда происходит экстремальное перераспределение ϕ_i в пользу анода (рис. 1, a), свидетельствующее об исходной экранизации обрабатываемой поверхности естественным окислом и последующей его трансформации в ячеистую структуру в процессе анодного окисления GaAs. Эта трансформация прежде всего связана с дефектами структуры [12] и возможным появлением пузырьков, перераспределяющих ток на непассивированные участки окисляемой поверхности [15]. Завершение структурной перестройки естественного окисла, вызванное особенностями его анодного формирования, реализуется на 12-15 секунде поляризации и характеризуется стабилизацией потенциала ϕ_+ на всем этапе дальнейшего окисления (рис. 1, a). Действительно, даже 15-секундная анодная поляризация полностью преобразует исходно гладкие поверхности полярных плоскостей GaAs в структуры с множественными выступами анодно-выращенного окисла высотой 10-20 nm и шириной 150-200 nm на "мышьяковистой" стороне (рис. 2, a) и вытравленными полостями окисла на "галлиевом" торце исследуемого образца (рис. 2, b).

С увеличением времени анодной обработки n-GaAs топологическое различие анализируемых сторон возрастает. Наглядным подтверждением этого служат 3D-изображения противоположных торцов $\{111\}$ одного и того же образца после 60 s окисления (рис. 2, c, d). Причина этого в энергетическом различии полярных плоскостей, формируемых только одним сортом атомов: плоскость (111) заселена исключительно атомами галлия, а плоскость $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ — атомами мышьяка. Но любой атом поверхностного слоя полярной плоскости $\{111\}$ прочно связан с тремя атомами другого сорта второго слоя, каждый из которых в свою очередь соединен с нижележащим третьим слоем всего одной связью. Поэтому переработка матричного материала в окисел происходит,

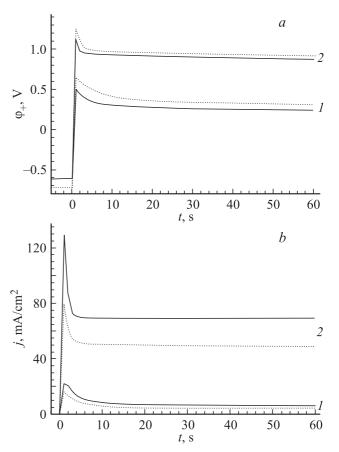


Рис. 1. Вид кривых $\phi_+(t)$ (a) и j(t) (b) в процессе анодного окисления n-GaAs в водном растворе серной кислоты для плоскости $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ As (пунктир) и (111) Ga (сплошная линия). Подаваемое на ячейку напряжение U= const: I-1 V, 2-2 V.

очевидно, при стартовом участии четырехатомных кластеров, включающих в свою структуру разноименные атомы спаренных слоев. В результате после анодного окисления очередного спаренного слоя поверхностная полярная плоскость арсенида галлия вновь оказывается заселенной одноименными атомами нечетных слоев.

При анализе окислительных процессов рассматриваемого полупроводника необходимо учитывать, что атомы As обладают значительно большей реакционной способностью, чем атомы Ga [12]. Поэтому скорость химического разрушения мышьяковистой плоскости более чем на порядок превосходит эту величину для галлиевой плоскости. В результате поверхность $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ As полируется, в то время как (111) Ga покрывается крупными одинаково ориентированными ямками травления, совпадающими с выходом дислокаций на эту плоскость. Именно такая картина и наблюдается при анодном окислении полярной плоскости (111) Ga. Наглядной иллюстрацией этого могут служить данные растровой электронной микроскопии (РЭМ) (рис. 3, а), представляющие собой топологию освобожденной от окисла поверхности. Видно, что анодное разрушение галлиевой поверхности представлено двумя типами пор, четко

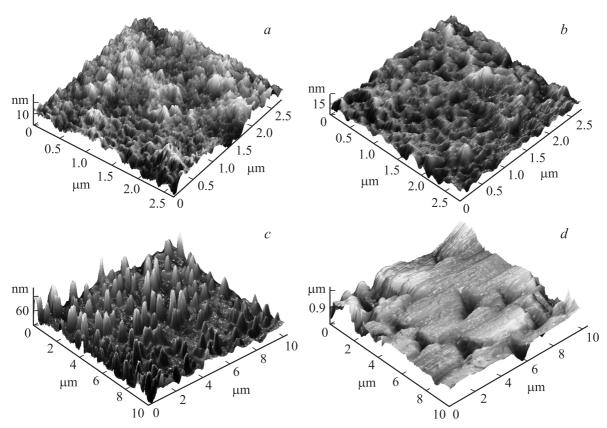


Рис. 2. Топология рабочей поверхности n-GaAs $\{111\}$ после анодного окисления в водном растворе серной кислоты при $U=2\,\mathrm{V}$ в течение 15 s (a,b) и 60 s (c,d). Перед анодной обработкой образцы в течение 1 min химически полировались (49 частей $\mathrm{H_3PO_4}+11$ частей $\mathrm{HNO_3},\,T=60^\circ\mathrm{C}).\,a,c-(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ As; b,d-(111) Ga.

различающихся по размеру и структуре. К первому типу дефектов относятся дислокационные ямки травления, ограненные плоскостями $\{\bar{1}11\}$ Ga. Это наиболее крупные образования, имеющие продолжение на ранее присутствовавшем здесь окисле (рис. 2, d). Поверхностная концентрация этого типа дефектов приблизительно соответствует плотности дислокаций исходного слитка, из которого вырезались образцы.

Другой тип дефектов относится к микропорам, заполняющим все междислокационное пространство рассматриваемой плоскости. Протяженность этих пор соизмерима с глубиной залегания дислокационных ямок травления, и ориентированы они вдоль галлиевых плоскостей $\{\bar{1}11\}$. Но в отличие от дислокационных розеток поперечное сечение выходящих на поверхность микропор неизменно, хотя результат слияния разноориентированных микропустот отчетливо просматривается.

Поверхностная концентрация микропор на старте роста окисной пленки приблизительно соответствует поверхностной концентрации электрически активной примеси (Sn) и уменьшается с ростом толщины анодносформированного окисла. Следовательно, атомы Sn, замещающие Ga, локализуют на себе силовые линии электрического поля, обеспечивая тем самым локальное травление полупроводника и последовательное проникновение вытравленной микрозоны в глубь кристалла.

Процесс анодной переработки полупроводника сопровождается формированием оксидов галлия и мышьяка, основная часть которых растворяется в щелочных растворах, нарабатываемых анодным током в зонах его локализации. Образуются пустоты, заполненные электролитом. Разрастающиеся дислокационные ямки травления поглощают микропоры, которые, с одной стороны, искажают топологию ограняющих плоскостей (рис. 3, a), с другой — вскрывают внутреннее строение микропустот.

По мере проникновения микропор в глубь кристалла электрическое сопротивление электролита, заполняющего пору, возрастает, и локализующийся на торцевой поверхности ток постепенно перераспределяется на стартовую поверхность GaAs в окрестности входного отверстия микропоры, обеспечивая тем самым переработку межпористых перемычек полупроводника в соответствующие окислы. Устанавливается динамическое равновесие между конкурирующими процессами углубления микропор и окисления верхних участков разделяющих их перемычек. Реализуемое здесь окисление GaAs ответвленным током пониженной плотности ј практически не оказывает влияния на рН исходного раствора, что предопределяет нерастворимость нарабатываемых на межпористых перемычках окислов в слабокислом растворе. Такой механизм переработки рассматриваемой плоскости обеспечивает фактически планарную тополо-

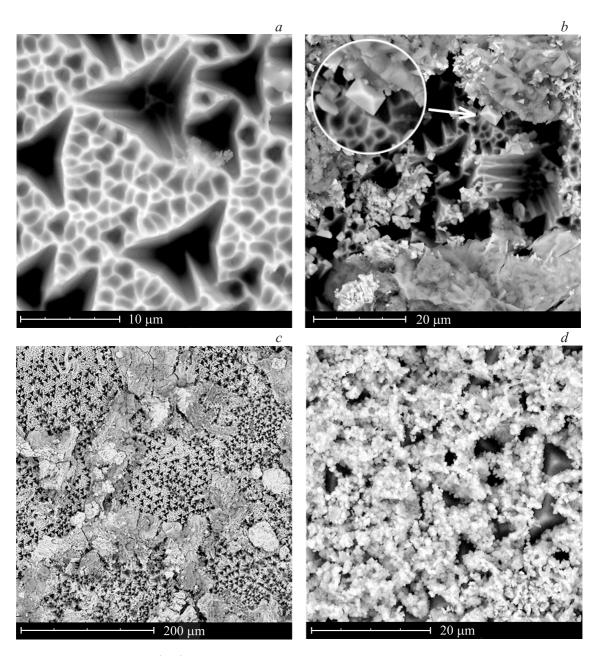


Рис. 3. РЭМ-снимки поверхности (111) Ga исследуемогоn-GaAs после $10\,\mathrm{min}$ анодной обработки при $j=173.6\,\mathrm{mA/cm^2}$. a — освобожденная от окисла поверхность (111) Ga; b — участок образца с отслоившимися фрагментами окисной пленки в окрестности дислокационной ямки травления с полуразрушенными микропорами; c, d — типичный вид окисленных участков.

гию формируемого окисла (рис. 2, d) с двумя видами пор, наследующих пористую структуру GaAs (рис. 3, a).

Анодная переработка мышьяковистой плоскости $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ As в отличие от галлиевой в масштабе рис. 2, c формирует столбчатую структуру окисла, представленную в 2D-формате отчетливыми треугольными островками (рис. 4, a). Как показано далее, формируемый здесь окисел, как и на галлиевой плоскости, представлен в основном мельчайшими разноориентированными монокристаллическими зернами As_2O_3 с включениями аморфного Ga_2O_3 . Поэтому треугольная проекция "столбиков" на анализируемую плоскость $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ As

свидетельствует не об их монокристаллической природе, а об ориентирующем действии наиболее медленно растворяющихся плоскостей $\{1\bar{1}\bar{1}\}$ As, формирующих ложе (верхняя вставка на рис. 5) бинарного окисла и предопределяющих треугольное сечение восходящих структур. Более того, топология анодно растравливаемой мышьяковистой плоскости (рис. 5, b) в отличие от химического травления [11] не подтверждает ни полирующего воздействия тока, ни диффузионную кинетику анодного окисления. Следовательно, мышьяковистая плоскость, как и галлиевая, оказывается чувствительной к энергетическим неоднородностям обрабатываемой по-

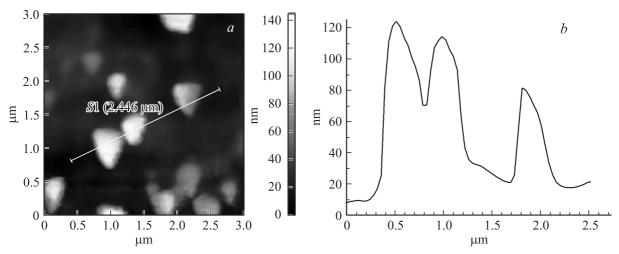


Рис. 4. Геометрия (a) и профиль (b) (сечение профиля проведено в направлении проекции $\langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$ на исследуемую плоскость) анодно формируемых островков на плоскости $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ GaAs. Режим анодного травления: U=2 V, t=1 min.

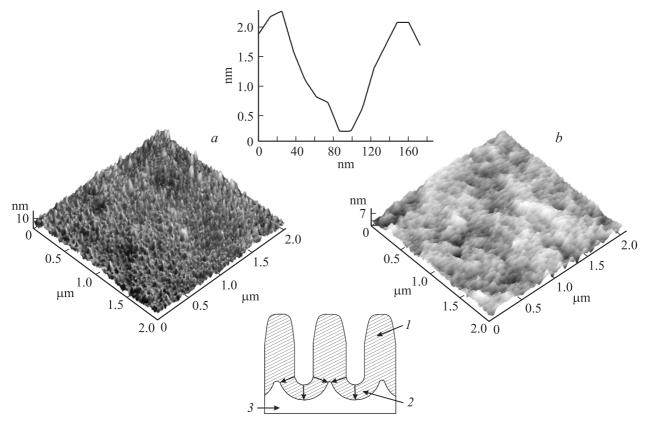


Рис. 5. Изображения поверхностиn-GaAs $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ As, подвергнутого анодному окислению в растворе серной кислоты, полученные с помощью атомно-силовой микроскопии. a — после 1 min обработки при U=1 V, b — топология растравленной поверхности этого же образца после снятия окисла. На верхней вставке — полученная в направлении проекции $(\bar{1}\bar{1}1)$ на исследуемую плоскость профилограмма дислокационной ямки травления на одном из участков на части b. На нижней вставке показан выступ анодной пленки (1), барьерный окисный слой (2), матрица GaAs (3).

верхности. К их числу относятся те же самые структурные дефекты: атомы олова (экранированные мышьяком), выходящие на поверхность дислокации, и остаточные (после химического травления) дефекты механической полировки. Локализация тока на этих дефектах приво-

дит к неоднородному окислению различных участков обрабатываемого кристалла и разрушению планарной топологии исходной поверхности. Этому способствует большая реакционная способность мышьяковистой плоскости, обеспечивающей в противоположность (111) Ga

преимущественно тангенциальный механизм переработки материала в окисел и предотвращающей появление микропор на "мышьяковистом" торце монокристаллического GaAs. Большая скорость окисления семейства мышьяковистых плоскостей не в состоянии обеспечить четкую огранку вытравливаемых дефектов, хотя процесс контролируется, как и для галлиевых плоскостей, химической кинетикой.

Тангенциальный механизм окисления радикально меняет способ формирования окислов, при котором первичная и последующая локализация тока на точечных дефектах приводит к образованию тонкого барьерного слоя (нижняя вставка на рис. 5), внутренний радиус которого контролируется локальной щелочностью раствора. Окисление GaAs происходит за счет диффузионной доставки окислителя к полупроводниковой матрице через барьерный слой, в результате чего поперечный размер формирующихся выступов на любом этапе их роста не может превышать удвоенной толщины барьерного слоя. Такая оценка, проведенная нами по профилограммам выступов (рис. 4, b), показывает, что в пределах разрешающей способности толщина барьерного слоя в процессе роста увеличивается с ≤ 10 до $135\,\mathrm{nm.}^1$ При этом каждый выступ окаймлен узким каньоном, ограниченным снизу барьерным слоем. Что касается профилей практически всех выступов, то они убедительно свидетельствуют (рис. 4, b) о поглощении ближайших соседей в процессе роста.

Рентгеноструктурный анализ двух анодно окисленных полярных плоскостей не показал принципиальных различий их химического состава. Установлено, что линейчатые спектры сформированных на "галлиевой" и "мышьяковистой" стороне пленок относятся только к поликристаллическому As_2O_3 (см. рис. 3, b и 6, а также таблицу). Что касается галлия, то продукты его окисления представлены только аморфным состоянием, причем количественное соответствие атомов Ga и As в переработанном остатке сильно смещено в пользу As₂O₃. Действительно, рентгенофлуоресцентный анализ толстых анодных пленок ($j = 107 \,\mathrm{mA/cm^2}$, $t = 60 \,\mathrm{min}$), полностью поглощающих рентгеновские лучи, дает атомное соотношение $C_{\rm As}$ / $C_{\rm Ga}=89.97/7.62$, хотя для просвечиваемых тонких пленок ($U=2\,\mathrm{V},\ t=5\,\mathrm{min}$) из-за доминирующего вклада подложки (GaAs), оно оказывается совершенно иным: $C_{\rm As}$ / $C_{\rm Ga} = 51.78/48.16$. Отсюда следует, что истинное соотношение рассматриваемых компонентов в продуктах окисления не должно зависеть от толщины пленки. Представленный здесь результат убедительно указывает на вымывание Ga из перерабатываемого продукта окисления, которым в отличие от других компонентов, включая Ga_2O_3 , является хорошо растворимый в воде $Ga_2(SO_4)_3$.

Реакционное различие анализируемых плоскостей проявляется не только на топологических особенностях

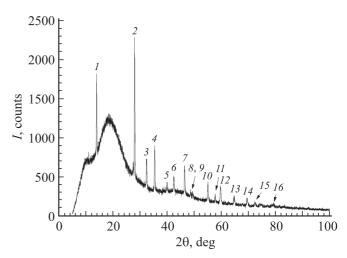


Рис. 6. Дифрактограмма (излучение $\mathrm{Cu}K_{\alpha 1}$) исследуемого образца n-GaAs после анодной обработки при $j=107~\mathrm{mA/cm^2}$ в течение $60~\mathrm{min}$.

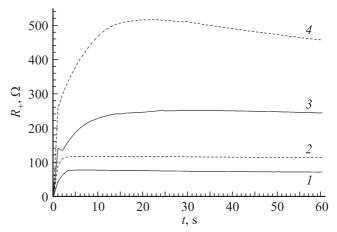


Рис. 7. Изменение электрического сопротивления *n*-GaAs в процессе анодного окисления полярных плоскостей (111) Ga (I,3) и $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ As (2,4). Стартовое значение сопротивления $R_0=16.3\,\Omega$. Подаваемое на ячейку напряжение U,V:I,2-1,3,4-2.

формируемого окисла, но и на кривых $\varphi(t)$, j(t) и R(t), представленных рис. 1 и 7. Поскольку легирующие атомы Sn замещают Ga в структуре химического соединения GaAs, "галлиевая" сторона, очевидно, испытывает меньшее затруднение при прохождении тока по сравнению с "мышьяковистой", первый слой которой является экранирующим для нижерасположенной галлиевой плоскости. Этому способствуют и нормальные электродные потенциалы рассматриваемых здесь компонентов: 2 анодная поляризация содействует более активному выделению кислорода на мышьяковистой поверхности, чем

¹ Приведенные значения рассчитаны с учетом диффузионного перекрытия наиболее удаленной точки, оцениваемой по пересечению медиан равностороннего треугольника.

 $^{^2}$ В электрохимическом ряду напряжений нормальный электродный потенциал, измеряемый относительно водородного электрода сравнения, распределен для интересующих нас компонентов следующим образом: для электродной реакции Ga/Ga $^{3+}$ $\phi_0=-0.53$ V, для As/As $^{3+}$ $\phi_0=+0.3$ V, для OH $^-$ O2 $\phi_0=+0.401$ V.

Параметры	характерных	линий	As_2O_3	на	рис.	6	(излуче-
ние CuK_{α_1})							

Номер линии	2θ, deg	d _{exp} , Å	d _{tab} , Å [16]	Номер линии	2θ, deg	d _{exp} , Å	d _{tab} , Å [16]
1	13.92	6.353	6.3	9	49.33	1.845	1.845
2	27.96	3.187	3.18	10	54.99	1.668	1.66
3	32.29	2.769	2.75	11	57.68	1.596	1.59
4	35.38	2.534	2.53	12	59.63	1.549	1.54
5	39.92	2.256	2.24	13	64.66	1.44	1.438
6	42.43	2.128	2.12	14	69.50	1.351	1.343
7	46.42	1.954	1.95	15	72.41	1.304	1.301
8	48.64	1.87	1.871	16	79.21	1.208	1.205

на галлиевой. Следовательно, и пузырьковая пассивация мышьяковистой плоскости должна быть более значимой. Все это с учетом повышенной реакционной способности мышьяковистой плоскости согласуется с ходом кривых $R_+(t)$, представленных на рис. 7: независимо от величины прикладываемого напряжения "мышьяковистая" сторона обладает большим поверхностным сопротивлением.

Таким образом, исследованы механизм и кинетика формирования Ga₂O₃ и As₂O₃ в процессе анодного окисления полярных плоскостей n-GaAs, установлены топологические особенности получаемых пленок. Показано, что анодное окисление "галлиевого" торца исследуемого кристалла всегда сопровождается образованием развитой пористой структуры как самого GaAs, так и планарной окисной пленки. Электрохимическое окисление "мышьяковистой плоскости" способствует лишь островковому формированию окисла через барьерный слой. Установлена связь между толщиной барьерного слоя и контактным размером формируемого островка. Доказано кристаллическое состояние анодно сформированного As₂O₃ и аморфное состояние Ga₂O₃. Отмечено, что структурно упорядоченная топология формируемых островков окисла на мышьяковистой плоскости определяется ориентирующим действием наиболее медленно растворяющихся полярных плоскостей $\{1\bar{1}\bar{1}\}$ As.

Список литературы

- W. Zaghdoudi, M. Gaidi, R. Chtourou // J. Mater. Eng. Perform. 22, 869 (2013).
- [2] M. Saad, M. Naddaf. J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 24, 2254 (2013).
- [3] В.М. Калыгина, А.Н. Зарубин, Е.П. Найден, В.А. Новиков, Ю.С. Петрова, О.П. Толюанов, А.В. Тяжев, Т.М. Яскевич. ФТП 46, 278 (2012).
- [4] В.М. Калыгина, А.Н. Зарубин, Е.П. Найден, В.А. Новиков, Ю.С. Петрова, О.П. Толюанов, А.В. Тяжев, Т.М. Яскевич. ФТП 45, 1130 (2011).
- [5] Д.Н. Горячев, О.М. Сресели. ФТП **31**, 1383 (1997).
- [6] Л.К. Орлов, Н.Л. Ивина. ФТТ 46, 913 (2004).
- [7] Г.М. Мокроусов, О.Н. Зарубина. Изв. Томск. политех. ун-та **313**, 25 (2008).

- [8] Н.А. Торхов. ФТП 37, 1205 (2003).
- [9] М.Г. Мильвидский, В.Б. Освенский. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. Металлургия, М. (1984). 256 с.
- [10] Ю.П. Пшеничнов. Выявление тонкой структуры кристаллов: Справочник. Металлургия, М. (1974). 528 с.
- [11] Н.Г. Рябцев. Материалы квантовой электроники. Сов. радио, М. (1972). 384 с.
- [12] В.А. Мямлин, Ю.В. Плесков. Электрохимия полупроводников. Наука, М. (1965). 338 с.
- [13] А.М. Орлов, И.О. Явтушенко, М.Ю. Махмуд-Ахунов. ФТТ 57, 1616 (2015).
- [14] Н.П. Жук. Курс теории коррозии и защиты металлов. Металлургия, М. (1976). 472 с.
- [15] А.М. Орлов, И.О. Явтушенко, А.В. Журавлева. ЖТФ **80**, 2, 60 (2010).
- [16] Л.И. Миркин. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Под ред. Я.С. Уманского. ГИФМЛ, М. (1961). 864 с.