

# Природа процессов электрохимического порообразования в кристаллах $A^{III}B^V$ (Часть I)

© В.П. Улин, С.Г. Конников<sup>¶</sup>

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 30 ноября 2006 г. Принята к печати 30 ноября 2006 г.)

Представлены результаты экспериментального изучения анодного поведения кристаллов соединений  $A^{III}B^V$  в растворах электролитов. Получены зависимости напряжения начала порообразования от состава и уровня легирования полупроводника, состава и концентрации раствора электролита, кристаллографической ориентации анодируемой поверхности. Исследованы химические и фазовые составы продуктов реакций порообразования, образующихся в различных системах полупроводник–электролит. Изучена структура пористых слоев, возникающих в кристаллах GaAs, InP и GaP в водных и неводных растворах. Выявлены условия анизотропного распространения пор в этих кристаллах по направлениям  $\langle 111 \rangle_B$  и  $\langle 111 \rangle_A$ . Полученные результаты демонстрируют кардинальное отличие химических механизмов реакций порообразования от механизмов анодного травления соединений  $A^{III}B^V$ .

PACS: 61.43.Gt, 68.43.-h, 81.05.Ea, 81.05.Rm, 81.05.Zx, 81.40.-z, 82.45.Jn, 82.65.+g

## 1. Введение

Почти полвека назад при изучении электрохимического травления кремния в растворах фтористого водорода исследователи впервые столкнулись с необычным и трудно объяснимым явлением — формированием массива протяженных каналов субмикронного сечения (пор), прорастающих в объем монокристаллического полупроводникового анода [1]. Значительно позже было обращено внимание на аналогичное электрохимическое поведение кристаллов  $A^{III}B^V$  [2], наблюдающееся не только во фторидных, но и в других галогенидных электролитах [3,4] и электролитах с некоторыми оксоанионами [5,6].

Феноменологически зарождение пор на исходно однородной поверхности полупроводникового кристалла является результатом распада сплошного фронта электрохимического взаимодействия, с преобразованием его в ансамбль дискретных, макроскопических в атомном масштабе, областей, устойчиво воспроизводящихся при удалении от внешней границы раздела фаз. Сам характер этого эффекта, приводящего к спонтанному формированию сложной пространственной структуры, позволяет отнести его к широкому классу явлений самоорганизации, свойственных протеканию необратимых, нелинейных процессов в открытых системах, удаленных от состояния термодинамического равновесия. С позиций неравновесной термодинамики причиной появления устойчивых диссипативных структур в таких системах становится избирательное усиление крупномасштабных (затрагивающих большую группу структурных элементов) флуктуаций, обладающих корреляционными связями в пространстве системы [7]. Соответственно среди элементарных физико-химических процессов, вовлеченных в сложный самоорганизующийся процесс, неизбежно должны присутствовать процессы, развивающиеся

по кооперативным молекулярным механизмам. Применительно к любым процессам травления кристаллов, представляющим собой последовательность циклически повторяющихся элементарных стадий, обеспечивающих образование продуктов и восстановление исходного состояния поверхности, этот вывод означает, что самоорганизация может возникать лишь при наличии механизмов согласования между происходящими в зоне реакции актами диссоциации отдельных химических связей в кристалле. Такое согласование должно приводить не только к дискретности фронта химического взаимодействия, но и к изменению состава и структуры образующихся продуктов, по сравнению с составом и структурой продуктов, возникающих в тех же системах при обычном, некооперативном течении гетерогенных реакций.

До сих пор в литературе не предпринималось попыток интерпретации с этой точки зрения процессов анодного порообразования, общих в своем проявлении для многих, различающихся в химическом отношении, систем полупроводник–электролит. В рамках существующих теоретических представлений не сформировалось пока ясной физической картины зарождения пор и не возникло непротиворечивого объяснения наблюдаемой связи между направлениями их распространения и различными кристаллографическими направлениями в решетках алмазоподобных полупроводников [8]. Все эти представления основываются на макроскопическом рассмотрении анализируемых процессов и вытекают из предположения о тождественности химических механизмов порообразования и анодного растворения полупроводников. Теоретический анализ кинетических уравнений, описывающих процессы электрохимического травления кремния, позволил лишь показать возможность существования режимов, вызывающих неустойчивость планарной границы раздела электролит–полупроводник к малым периодическим возмущениям рельефа с плотностью, близкой к реальной плотности пор в Si [9,10].

<sup>¶</sup> E-mail: konnikov@mail.ioffe.ru

В работах, анализирующих экспериментальные наблюдения, образование пор чаще всего связывают с локальным пробоем барьерного электрического слоя в полупроводнике или слоя диэлектрической фазы на его поверхности и, как следствие, с пространственной неоднородностью потока дырок к границе раздела с электролитом [2,11,12]. Качественная интерпретация некоторых характерных особенностей прорастания пор в полупроводниковых кристаллах, таких как осцилляции тока и наличие выделенных направлений, предлагается в рамках так называемой взрывной модели порообразования „current-burst“ [12]. В этой модели электрохимическое растворение материала полупроводника рассматривается лишь как одна из нескольких стадий сложного процесса его взаимодействия с компонентами раствора. К дополнительным стадиям, различающимся по химическому механизму и временным характеристикам, авторы относят образование пассивирующей (окисной) пленки на стенках пор и последующее ее растворение в электролите. Как вероятную причину образования пор при электрохимическом травлении полупроводниковых кристаллов можно рассматривать также локальную неоднородность электрического поля на границе с электролитом, связанную с выходом на поверхность протяженных кристаллических дефектов. В первом случае (электрический пробой в полупроводнике) трудно объяснить явную зависимость структуры пористых слоев и размеров пор от состава электролита. Во втором — неясен механизм устойчивой локализации химической реакции в пятнах с размерами в десятки и сотни нанометров, тем более что плотность этих активных участков, как правило, многократно превышает плотность дислокаций в монокристаллах.

В данной работе предлагается новый подход к объяснению анодного порообразования в полупроводниках, исключая необходимость прямого участия в электрохимическом процессе свободных дырок. Принципиальное отличие этого подхода заключается в обосновании возможности инициирования электрическим полем согласованных реакций нуклеофильного замещения между анионами, хемосорбированными поверхностью кристалла, и атомами в подлежащих слоях кристаллической решетки. Такие реакции по механизму элементарного акта аналогичны известным в органической и элементорганической химии гомогенным реакциям нуклеофильного замещения 2-го порядка — реакциям  $S_N2$  [13,14]. Они могут развиваться как начальная фаза анодного процесса при условии, что падение прикладываемого напряжения преимущественно сосредотачивается в тонкой области межфазной границы, включающей адсорбционный слой и внешние атомные слои решетки кристалла. В отличие от обычных процессов анодного травления, протекающих в результате захвата дырок и последовательной диссоциации всех химических связей атомов поверхностного слоя со своим окружением в решетке, в ходе нуклеофильной атаки со стороны адатомов на координационно-насыщенные атомы ближайшего приповерхностного слоя образование продукта сопровождается лишь частичной диссоциацией исходных связей

в кристалле. Характер такой диссоциации определяется структурой переходного комплекса и в свою очередь определяет направление продвижения фронта реакции по отношению к экспонируемой в раствор поверхности и к направлениям кристаллографических осей. В момент разрыва химических связей в решетке образующие их электроны переходят в зону проводимости полупроводника, создавая анодный ток, а на атомах вновь формируемой поверхности кристалла возникают вакантные центры адсорбции. Отделяющиеся при этом промежуточные продукты приобретают свойства твердого электролита, обеспечивающего связывание анионов из раствора и электродиффузию их к продвигающемуся фронту реакции. В силу непрерывности сети химических связей на кристаллических поверхностях, термодинамическая вероятность протекания на них реакций нуклеофильного замещения, как совокупности отдельных, несвязанных в пространстве элементарных актов, оказывается ниже вероятности протекания тех же реакций по кооперативному механизму синхронной активации в пределах достаточно больших участков сплошного адсорбционного слоя с замкнутым, компактным контуром. Именно этим объясняются флуктуационный характер распределения входных отверстий пор в пределах структурно-однородных областей поверхности кристалла, а также связь их размера с величиной анодного смещения и формы с симметрией решетки. Описываемый химический процесс соответствует физической картине туннельного пробоя электрического барьерного слоя на границе раздела электролит–полупроводник.

В первой части предлагаемой работы обобщены результаты экспериментальных наблюдений, полученных при исследовании взаимодействия анодно-поляризованных полупроводниковых кристаллов  $A^{III}B^V$  (за исключением нитридов) с электролитами различного состава.

## **2. Анодное поведение полупроводников $A^{III}B^V$ в растворах электролитов. Условия формирования, состав и структура пористых слоев в монокристаллах $A^{III}B^V$**

Изучение электрохимического порообразования проводилось на предварительно обработанных в полирующих травителях монокристаллических пластинах, а также на эпитаксиальных слоях бинарных соединений  $A^{III}B^V$  и их твердых растворов. Набор кристаллографических ориентаций анодируемых поверхностей включал плоскости (100), (110), (111)A и (111)B, (311)A и (311)B. В качестве электролитов были опробованы водные растворы галогенидов, как кислые, так и нейтральные, кислые сульфатные, фосфатные и нитратные растворы, а также водные растворы щелочей. Кроме того, использовались неводные (в формамиде, диметилформамиде и метаноле) растворы галогенидов ( $NH_4F$ ,  $NH_4Cl$ ,  $NH_4Br$ ,  $KI$ ) и  $NH_4NO_3$ . Катодом в электрохимической ячейке служили стенки стеклоглеродного стакана, заполненного электролитом. Также опробовалась

электрохимическая обработка кристаллов под действием переменного тока частотой 50 Гц.

## 2.1. Условия протекания порообразования и пороговые напряжения его начала

Эффекты порообразования были выявлены только в кристаллах  $n$ -типа проводимости полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$  с достаточно большой шириной запрещенной зоны, таких как GaAs, InP, GaP,  $Al_xGa_{1-x}As$ ,  $Ga_xIn_{1-x}P$ . В аналогичных условиях анодной поляризации эти же материалы  $p$ -типа проводимости травились однородно без образования пор. Образование пор не наблюдалось в более узкозонных бинарных соединениях — InAs, InSb и GaSb. При этом характер анодного процесса (травление, формирование пассивирующих пленок), протекающего в данном электролите на кристаллах InAs и InSb, не зависел от типа их проводимости. Различия в механизмах электрохимических реакций, развивающихся на анодах  $n$ - и  $p$ -типов проводимости обнаруживаются уже для GaSb. В то время как анодирование  $p$ -GaSb в галогенидных электролитах приводит к его растворению, поверхности кристаллов  $n$ -GaSb в тех же условиях покрываются слоем нерастворимых продуктов.

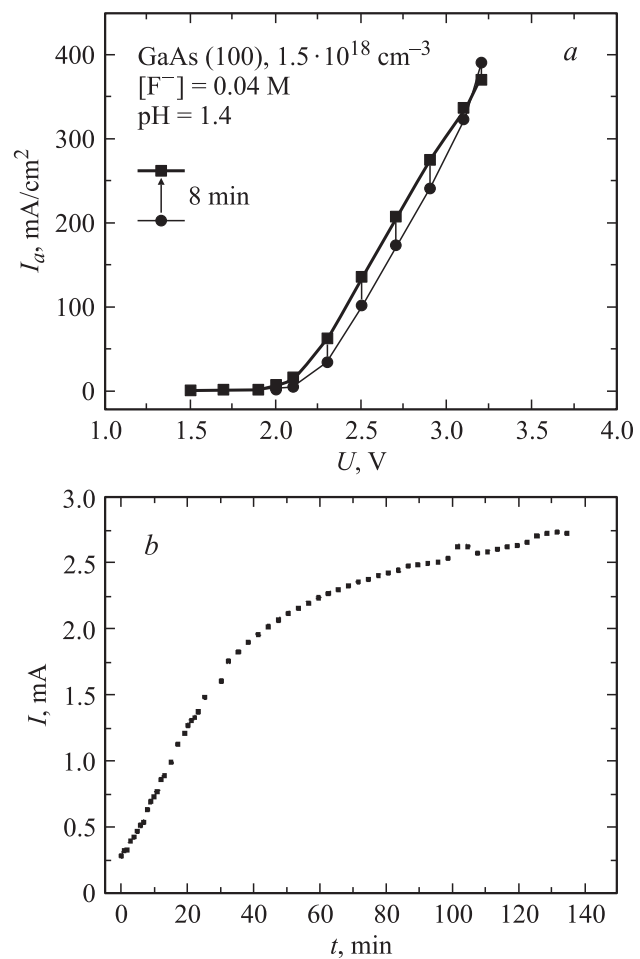
Компонентный состав электролитов, в которых, по крайней мере в некоторых из названных материалов  $A^{III}B^V$ , становится возможным образование пор, чрезвычайно широк. Он охватывает водные растворы кислот, солей и щелочей, а также их электропроводящие растворы на основе других полярных растворителей различной природы (амиды, спирты). В химических реакциях, приводящих к зарождению и распространению пор в кристаллах  $A^{III}B^V$ , могут принимать участие ионы всех галогенов, анионы гидроксидов и, как будет показано далее, опосредовано, через стадию диссоциативной адсорбции, многие оксо-анионы.

В ряду химических процессов, способных развиваться на полупроводниковых анодах в ходе монотонного повышения напряжения поляризации, порообразование выступает всегда лишь как начальная фаза активного взаимодействия материала полупроводника с компонентами электролита. Зарождение пор может не происходить или их рост прекращается, если с повышением анодного потенциала возникают альтернативные электрохимические процессы, активация которых не связана с требованием пространственной локализации фронта реакции. Такими процессами могут быть: травление с полным или частичным растворением продуктов, образование сплошных нерастворимых пленок, вызывающих эффект пассивации, или окисление химически не связанных с поверхностью сольватированных анионов. Поэтому для любых комбинаций полупроводник–электролит 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 и распространения пор в областях кристалла, не содержащих

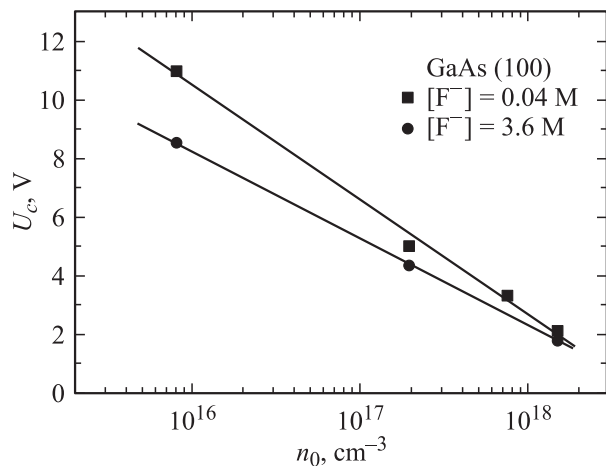
протяженных кристаллических дефектов (дислокаций, микротрещин). Значение этой величины,  $U_c$ , далее будем называть напряжением начала порообразования.

Являясь функцией составов электролита и кристалла, а также исходного состояния его поверхности,  $U_c$  может служить количественной характеристикой процесса порообразования, протекающего в конкретной системе (полупроводниковый кристалл)–электролит.

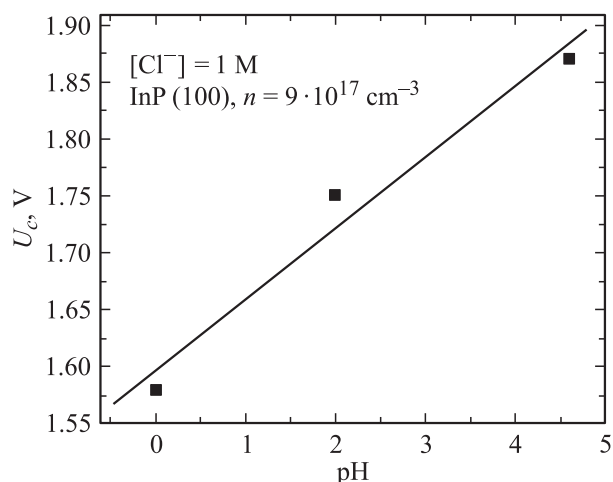
На поляризационных кривых пороговому напряжению начала порообразования соответствует переход к быстрому повышению анодного тока  $I_a$  (рис. 1, *a*). В отличие от слабых токов ( $\lesssim 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup>), возникающих в ячейке при напряжениях ниже  $U_c$ , току, связанному с образованием и развитием пор, свойственно продолжительное возрастание во времени при неизменных значениях подаваемого напряжения (рис. 1, *b*). Этот эффект естественно объяснить постепенным увеличением числа



**Рис. 1.** *a* — изменение тока ячейки с анодом GaAs(100) ( $n = 1.5 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>) в 2.3 М-водном растворе HF при повышении прикладываемого напряжения. Концентрация анионов F<sup>-</sup> в растворе слабо диссоциирующего HF составляет 0.04 М. Временной интервал измерения тока в каждой точке 8 мин; *b* — изменение тока процесса порообразования во времени при постоянной величине напряжения на ячейке  $U = 3$  В. Анод: GaAs(100),  $n = 1.5 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>; электролит: H<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1.8 М);  $U_c = 2.9$  В.



**Рис. 2.** Зависимости порогового напряжения начала порообразования  $U_c$  от концентрации электронов в GaAs для кислых (pH = 1.4) растворов с различной концентрацией анионов  $\text{F}^-$ .

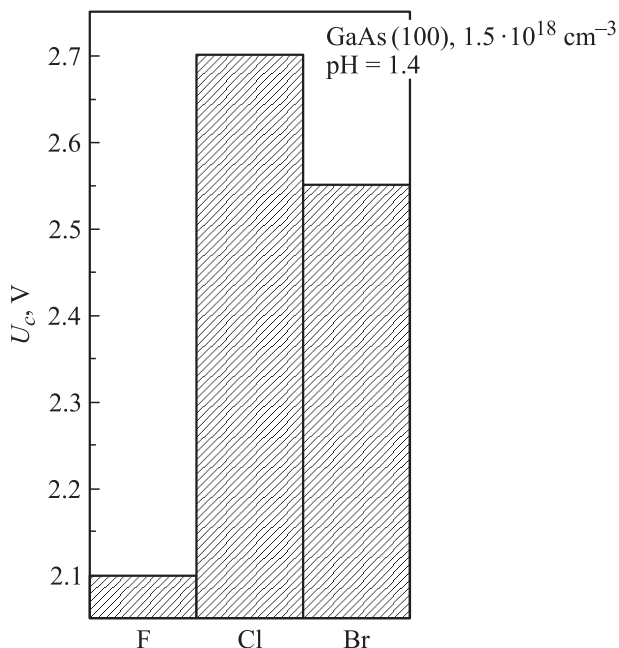


**Рис. 3.** Зависимость порогового напряжения начала порообразования в InP(100),  $n = 9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , от величины pH хлоридного электролита при концентрации анионов  $\text{Cl}^-$ , равной 1 М.

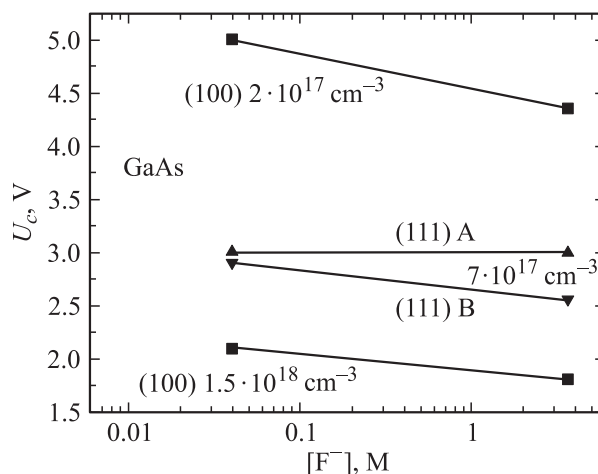
входных отверстий пор и их ветвлением под поверхностью. После достижения стационарной плотности пор на поверхности и на границе раздела со сплошным кристаллом ток порообразования начинает медленно снижаться с увеличением длительности процесса.

Пороговое напряжение начала порообразования  $U_c$  непосредственно зависит от уровня легирования полупроводника, уменьшаясь с увеличением объемной концентрации свободных электронов  $n_0$  (рис. 2). Вместе с тем  $U_c$  растет с повышением величины pH среды (рис. 3). Следует особо отметить, что при прочих равных условиях (идентичные кристаллы, pH среды, одинаковый заряд и концентрация анионов в растворе) пороговое напряжение начала порообразования зависит от типа участвующего в реакции аниона. В ряду галогенид-ионов минимальное значение напряжения начала порообразования всегда соответствует аниону фто-

ра (рис. 4). Величины  $U_c$  оказываются также неодинаковыми для поверхностей с различной кристаллографической ориентацией. Более того, характер зависимостей  $U_c$  от концентрации порообразующего агента может быть различным для поверхностей кристалла с различным стехиометрическим составом. Так, для галлиевой поверхности (111)A кристаллов GaAs изменение анионной концентрации раствора почти на 2 порядка не изменяет напряжения начала порообразования. В то же время для мышьяковой поверхности (111)B и поверхности (100), которая под слоем естественного окисла также



**Рис. 4.** Связь величины порогового напряжения начала порообразования в GaAs с типом участвующего в реакции галогенидного аниона. Используются кислые (pH = 1.4) водные растворы с концентрациями анионов 0.04 М.



**Рис. 5.** Зависимости величин порогового напряжения начала порообразования  $U_c$  от анионной концентрации электролита для кристаллов GaAs с различной кристаллографической ориентацией поверхности и различным уровнем легирования.

формируется атомами As [15], повышение концентрации анионов приводит к заметному снижению  $U_c$  (рис. 5).

В работе не проводилось специальных исследований кинетики начальных стадий порообразования в кристаллах  $A^{III}B^V$ . Тем не менее появление пор под действием переменного напряжения с частотой 50 Гц в тех же системах полупроводник-электролит, в которых оно происходит при постоянном анодном смещении, свидетельствует об относительно малых временах (менее 0.01 с) переходных гетерогенных процессов, обеспечивающих условия для активации реакций порообразования.

## 2.2. Состав продуктов реакций порообразования

Сведения о фазовом и химическом составе пористых материалов  $A^{III}B^V$ , полученные с использованием различных аналитических методов, прямо или косвенно указывают на отсутствие непосредственного заполнения пор растворами, использовавшимися для анодирования кристаллов. Изучение в оптическом микроскопе сколов свежеприготовленных пористых кристаллов ни в одном из исследованных случаев не выявило следов присутствия жидкой фазы ни в самих порах, ни в макроскопических по размерам (десятки микрометров) полостях, часто возникающих в объеме пористых слоев при слишком высоких плотностях тока. На изображениях, полученных в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ), видно, что поры заполнены твердыми аморфными продуктами. Если поры были сформированы в галогенидных электролитах, то оказывалось возможным *in situ* проследить за испарением содержащихся в них продуктов под действием тепла, выделяемого на образце при увеличении ускоряющего напряжения или плотности тока в электронном пучке. Электронно-микроскопические исследования пористых слоев в GaAs, полученных в сульфатных и фосфатных растворах, показали, что соединения, остающиеся в порах, обладают большей плотностью, чем образовавшиеся в галогенидных электролитах, и включают нелетучие компоненты. Кроме того, в объеме материала, заполняющего поры, обнаруживалась дисперсная фаза, состоящая из кластеров GaAs (рис. 6), о чем свидетельствует появление на электронограммах колец, соответствующих неупорядоченной системе кристаллитов, не связанных с каркасом пористого слоя. После отжига таких слоев в атмосфере водорода при 450 °С на электронограммах возникают добавочные кольцевые рефлексы, отвечающие межплоскостным расстояниям в кристаллах  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Присутствие в пористом фосфиде индия, полученном в кислых хлоридных и фторидных растворах изолированных кластеров или квазимолекулярных образований, включающих группировки  $(-In-P)_n$ , было выявлено при изучении ближней тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения (XANES) в области  $P-L_{2,3}$ -края [16]. Наблюдаемые спектральные особенности отражают появление дополнительных максимумов

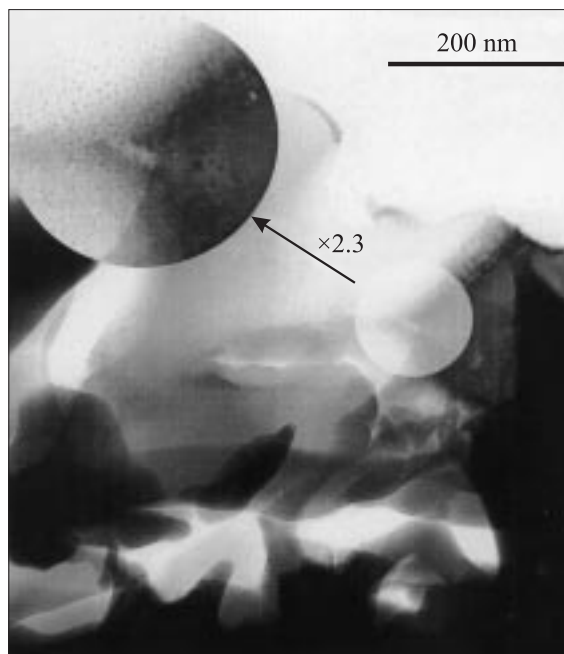


Рис. 6. ПЭМ-изображение пористого GaAs, полученного в сернокислотном электролите. Темные вкрапления в объеме аморфного материала, заполняющего поры, — кластеры GaAs.

локальной плотности состояний в зоне проводимости, обусловленное эффектами размерного квантования в наночастицах InP. Рентгеноспектральный микроанализ пористых слоев не показал наличия в их составе элементов, присутствующих в электролитах в качестве катионных компонентов. Не обнаруживались также элементы, атомы которых входили в состав сложных оксоанионов. Так, например, в пористом InP, полученном в близком к насыщению водном растворе KBr, не найдено калия, но присутствует бром, а в слоях пористого GaAs, образовавшихся в растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, не найдено серы и фосфора соответственно.

В ходе нагрева на воздухе слоев пористого GaAs, полученных в водном растворе HF, уже при температуре ~150 °С начинается выделение парообразных продуктов, дающих конденсат белого цвета, не растворяющийся в воде и кислотах (без окислителей), но растворяющийся в щелочах. Явного присутствия воды в испаряющемся веществе не обнаруживается. Дальнейший прогрев пористого GaAs выше 300 °С приводит к выделению паров элементарного мышьяка, осаждающегося в виде черного налета. Качественный химический анализ легколетучего продукта выявил в его составе As, Ga и F. Необычность этого результата заключается в том, что, как известно, GaF<sub>3</sub> является тугоплавким соединением с пренебрежимо малым давлением пара при температурах эксперимента, а AsF<sub>3</sub> в тех же условиях — газом. Поэтому остается предположить, что при термическом разложении продуктов реакции порообразования возникают молекулярные аддукты — AsF<sub>3</sub> · GaF<sub>3</sub>, сублимирующие без диссоциации.

Химический анализ единственного конденсирующегося продукта испарения из пористых слоев InP, полученных в водном растворе KBr, показал наличие индия, брома и фосфора. Интересно, что анализируемый бесцветный конденсат не имел запаха, не подвергался гидролизу в воде, но при растворении в концентрированных кислотах выделял фосфин.

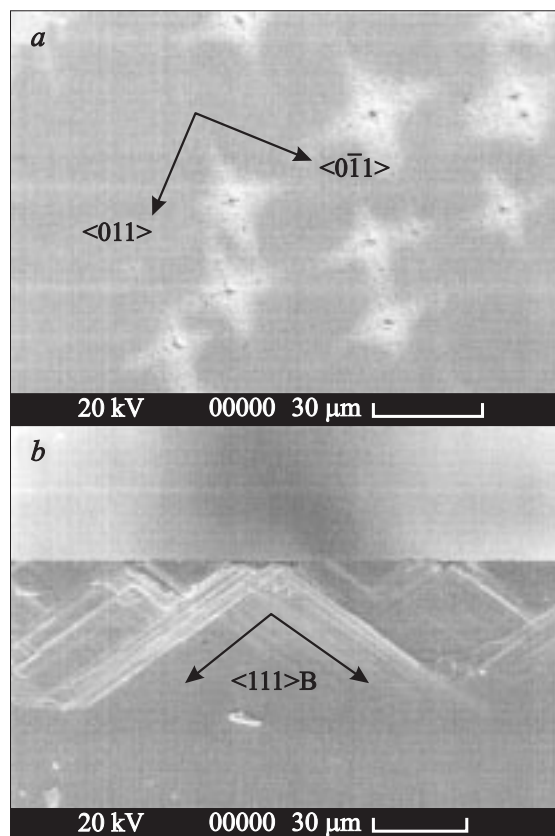
Постепенный нагрев до  $\sim 450^\circ\text{C}$  пористых слоев GaAs, образованных в водном растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , также приводил к выделению парообразных продуктов. По мере повышения температуры их состав последовательно менялся от  $\text{H}_2\text{O}$  к  $\text{As}_2\text{O}_3$  и к элементарному мышьяку.

Масс-спектрометрический анализ продуктов десорбции из слоя пористого GaAs(100), полученного во фторидно-йодидном электролите ( $\text{H}_2\text{O}-\text{HF}-\text{KI}$ ) при напряжении, шестикратно превышающем  $U_c$ , был проведен в камере установки молекулярно-пучковой эпитаксии. Измерения, начатые при достижении температуры образца  $\sim 200^\circ\text{C}$ , не зафиксировали уже иных продуктов десорбции, кроме молекулярного мышьяка ( $\text{As}_4$  и  $\text{As}_2$ ). Проводившиеся одновременно наблюдения дифракции быстрых электронов показали, что начиная с температуры примерно  $350^\circ\text{C}$  аморфные продукты удаляются с поверхности кристалла и возникает картина дифракции чистой мышьяк-стабилизированной поверхности ( $2 \times 4$ ) GaAs(100). Этот результат, свидетельствующий об отсутствии окисной пленки на поверхности анодированных кристаллов, указывает также на образование плотного слоя продуктов электрохимической реакции не только в объеме пор, но и на поверхности, незатронутой порообразованием.

Взвешивание пластин GaAs(100) до и после анодирования в водном растворе HF (2.3M), а также после отжига в атмосфере водорода при  $450^\circ\text{C}$  показало, что вторичная убыль веса пористых образцов после отжига составляет от 7 до 12% начальной убыли веса пластин. В случае заполнения пор электролитом последняя величина составила бы не менее 24%. Интересно отметить, что как в галогенидных, так и в сернокислотных электролитах, использовавшихся для получения достаточно больших объемов пористого GaAs, наблюдалось выделение мелкодисперсного мышьяка в виде взвеси. Этот факт, так же как и испарение мышьяка из пористых слоев при отжиге, указывает на неполное окисление GaAs в продуктах реакций, вызывающих порообразование.

### 2.3. Морфология поверхности и структура объема пористых слоев

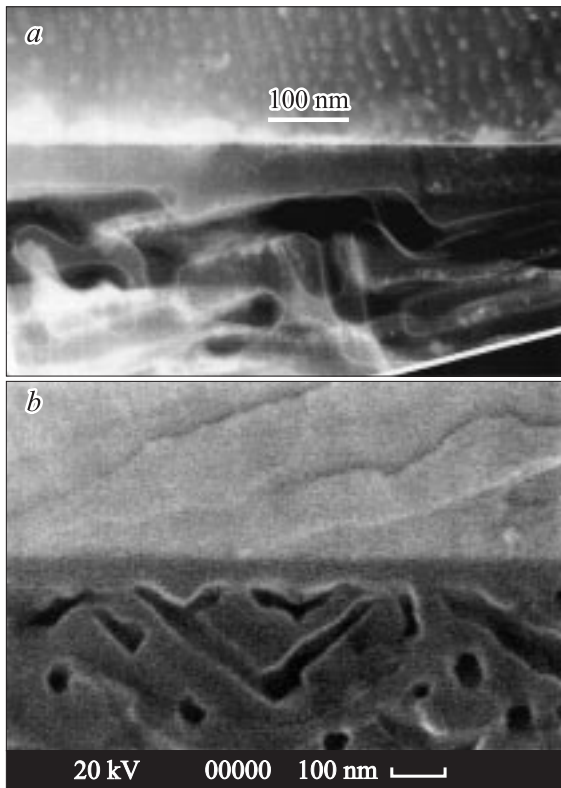
В условиях, когда порообразование оказывается доминирующим электрохимическим процессом, протекающим при заданной величине поляризующего напряжения на монокристаллическом полупроводниковом аноде, стационарная конфигурация поверхности пористого слоя формируется к моменту достижения максимальной плотности тока. При напряжениях, немногим превосходящих  $U_c$  (до  $\sim 1.5$  величины), происходит медленное



**Рис. 7.** *a* — скопления входных отверстий на поверхности (100) GaAs ( $n = 1.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), образовавшиеся в результате 30-минутного анодирования в водном растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1.8M) при  $U = 3\text{В}$ ; пороговое напряжение начала порообразования  $U_c = 2.9\text{В}$ ; *b* — СЭМ-изображение поверхности скола (0  $\bar{1}$  1) того же образца. Направления прорастания пор в объем кристалла  $\langle 111 \rangle \text{B}$ .

(минуты, десятки минут) увеличение количества входных отверстий пор на поверхности анодируемых кристаллов. Если распространение пор в кристалле  $A^{III}B^V$  происходит вдоль направлений  $\langle 111 \rangle$  только одной полярности, то наблюдается тенденция к группированию вновь возникающих отверстий в симметричные скопления вокруг отверстий, образовавшихся ранее и нередко связанных с выходами на поверхность протяженных кристаллических дефектов — дислокаций и микротрещин (рис. 7, *a, b*). Этот эффект обусловлен вскрытием части ответвившихся каналов вторичных пор, выходящих из объема кристалла к его поверхности.

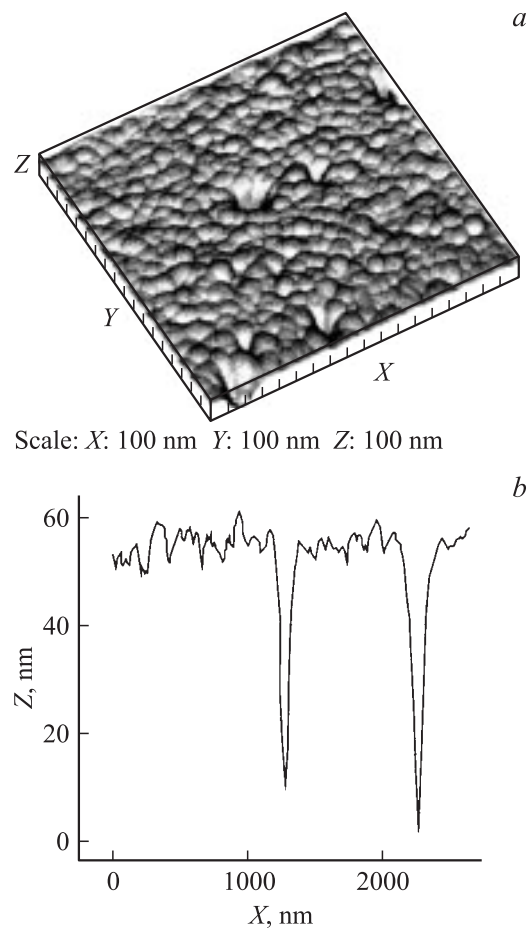
Данные микроскопических исследований, полученные на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ), показывают, что разрушение тонких кристаллических прослоек, отделяющих канал от электролита, может носить механический характер и происходить под действием давления со стороны накапливающихся в порах продуктов. В местах выхода на поверхность ответвленных пор возникают новые входные отверстия, и таким образом суммарная поверхность фронта реакции, а с ней и ток



**Рис. 8.** *a* — ПЭМ-изображение пористой подложки GaAs(111)B (отклонение:  $5^\circ$  (211)) с выращенным на ней эпитаксиальным слоем GaSb. *b* — СЭМ-изображение пористого GaAs(100) со слоем ZnSe. В пористых кристаллах видны приповерхностные области, свободные от пор, а также пути распространения каналов пор под поверхностью, вдали от входных отверстий.

порообразования возрастают во времени (см. рис. 1, *b*). Во многих случаях, однако, под поверхностью, на глубине, соответствующей толщине слоя объемного заряда в полупроводнике, происходит либо прекращение роста движущихся наружу каналов пор, либо возвращение их в объем кристалла с изменением направления распространения на другие эквивалентные направления  $\langle 111 \rangle$  [17] (рис. 8). С увеличением времени экспозиции в растворе наряду с отверстиями, обусловленными возвратными порами, повышается и плотность входных отверстий, спонтанно возникающих на свободных от дефектов участках поверхности и отличающихся от первых формой или ориентацией относительно кристаллографических осей. Но, поскольку в области напряжений, близких к  $U_c$ , прорастание ветвящихся каналов в глубь кристалла и достижение стационарной плотности пор на фронте распространения пористого слоя происходит быстрее, чем расширение скоплений пор вокруг первичных отверстий и зарождение новых, распределение пор вблизи поверхности чаще всего остается неоднородным (рис. 7, *b*). В отличие от этого при напряжениях, превышающих  $U_c$  более чем в 3–5 раз (для различных систем), плотность входных отверстий пор, появивших-

ся на начальной стадии электрохимического взаимодействия, не изменяется в ходе дальнейшего процесса, протекающего уже исключительно в объеме кристалла. При этом скоплений пор, связанных с выходами на поверхность отдельных дефектов, уже не возникает. На той же быстрой переходной стадии взаимодействия сильно поляризованного полупроводника с электролитом формируется рельеф его поверхности в областях между входами пор. Детальное изучение с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) морфологии поверхности пористых кристаллов, обладающих низкой плотностью входных отверстий, выявило изменения на нанометровом уровне профиля незатронутых порообразованием элементов поверхности. Глубина появляющегося на них при напряжении  $U \gg U_c$  относительно однородного микрорельефа обычно не превышает 10–15 нм (рис. 9). Очевидно, что с процессами, вызывающими модификацию рельефа поверхности, связано и изменение ее химического состава. В частности, это проявляется в образовании сплошных пленок, защищающих от окисления и придающих гидрофобный характер поверхностям пористых GaAs и GaP, полученных во фторидных электролитах.



**Рис. 9.** *a* — АСМ-изображение поверхности пористого слоя на GaAs(100), полученного во фторидно-йодидном электролите при  $U = 12$  В,  $U_c = 2.0$  В, и *b* — профиль рельефа поверхности по высоте.

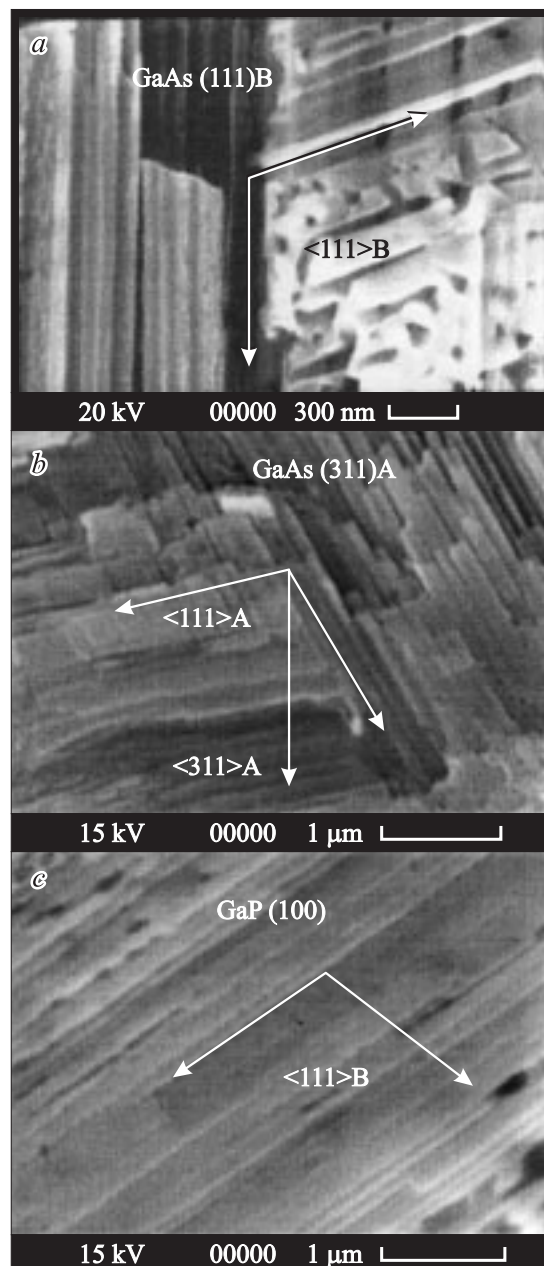
Дальнейший рост пористых слоев до нескольких десятков и даже сотен мкм уже не сопровождается какими-либо химическими процессами на поверхности, явно влияющими на ее положение и конфигурацию. Так, например, после анодирования во фторидно-йодидном электролите ( $H_2O-HF-KI$ ) пластин  $GaAs(100)$ , часть поверхности которых была покрыта маской из золота, не появилось заметного перепада между уровнями поверхностей под маской и в окнах, контактировавших с электролитом, хотя толщина образовавшегося пористого слоя достигла 40 мкм. Не наблюдалось также различий в характере АСМ-изображений поверхностей  $GaAs(100)$  после импульсной анодной обработки (0.2 с, 12 В) и минутной экспозиции в тех же условиях с образованием 25-микронного пористого слоя.

Плотность входных отверстий пор, так же как и степень пористости макроскопически однородных пористых слоев, варьируется в широких пределах в зависимости от материала полупроводника, ориентации поверхности, уровня легирования, типа присутствующих в растворе анионов и условий анодирования. В областях однородного распределения пор по поверхности кристаллов  $A^{III}B^V$  плотность входных отверстий может изменяться для разных материалов и условий анодирования от  $10^6 \text{ см}^{-2}$  до нескольких единиц на  $10^9 \text{ см}^{-2}$ . Площади, занятые отверстиями пор, могут составлять соответственно от десятых долей до десятков процентов от площади исходной поверхности. Однако в отсутствие побочных химических процессов, вызывающих эрозию кристалла, доля поверхности, поглощенной порами, редко превышает 10%. В то же время объемная степень пористости способна достигать 60–70%. При этом не существует даже однозначной корреляции между плотностью входных отверстий и плотностью пор в объеме кристаллов. Такое несоответствие объясняется различиями в характере и интенсивности ветвления пор под поверхность, а также уже упоминавшимся эффектом отражения движущихся наружу фронтов вторичных каналов пор от слоя объемного заряда у поверхности, оставшейся не вовлеченной в реакцию. Так, величина интегральной пористости слоев, полученных в результате анодирования во фторидно-йодидном электролите кристаллов  $GaAs(100)$  с исходной концентрацией электронов  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  при  $U = 6U_c$ , составила  $\sim 60\%$ . Плотность входных отверстий пор в этом случае имела величину  $\sim 10^8 \text{ см}^{-2}$ . В то же время пористые слои, полученные на тех же кристаллах в растворе  $HF$  с той же концентрацией, но без добавки йодида, имели пористость  $\sim 40\text{--}45\%$  при плотности входных отверстий пор  $\sim 2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ . (Степень пористости определялась на основе данных о толщине пористых слоев и о полной убыли веса пластин после анодирования и отжига в атмосфере водорода при  $450^\circ C$ ).

Примером выраженного влияния качественного состава электролита на степень пористости анодированных кристаллов могут служить различия, возникающие при получении пор в  $n^+$ - $GaP$  в водных и формамидных

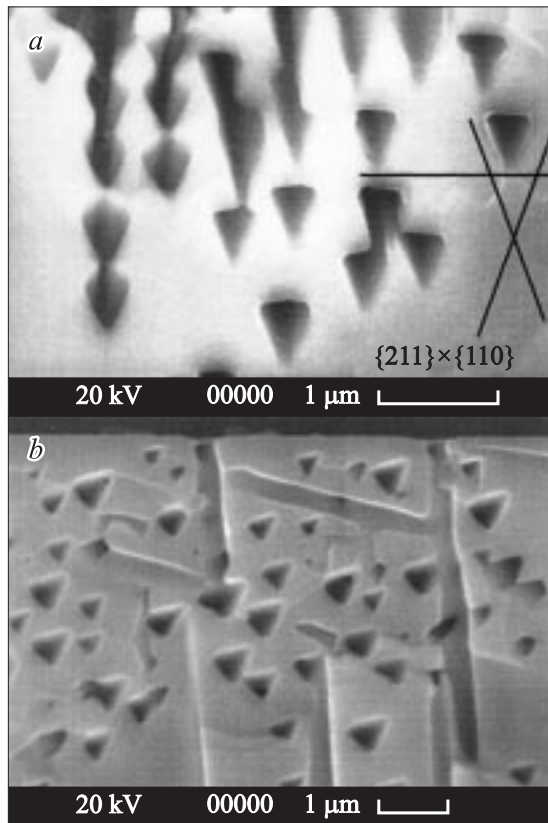
растворах фторидов, с одной стороны, и в хлоридных электролитах независимо от уровня их концентрации и типа растворителя — с другой. В первом случае пористость всегда превышает 50%, но для тех же кристаллов она оказывается, как минимум, на порядок меньшей, во втором случае.

Сочетание химической природы полупроводника и порообразующего агента также является основным фактором, определяющим размеры пор в кристаллах  $A^{III}B^V$ .



**Рис. 10.** Распространение пор в кристаллах по направлениям  $\langle 111 \rangle$ : *a* — по  $\langle 111 \rangle B$  от поверхности  $(111)B$   $GaAs$  в водном фторидном электролите, *b* — по  $\langle 111 \rangle A$  от поверхности  $(311)A$   $GaAs$  в водном фторидно-йодидном электролите, *c* — по  $\langle 111 \rangle B$  от поверхности  $(100)GaP$  в диметилформамидном растворе  $NH_4Br$ .





**Рис. 11.** СЭМ-изображения выходов пор на плоскости сколов пористых слоев, полученных: *a* — в сульфатном электролите на GaAs(100) и *b* — во фторидном электролите на GaAs с исходной поверхностью, разориентированной на  $5^\circ$  относительно плоскости (111)В. Каналы пор, идущие вдоль (111)В, ограничены поверхностями, близкими к (211)А. Линиями на рис. *a* показаны следы плоскостей {211}, параллельных направлению (111), пересекающему плоскость скола {011}. Поворот треугольных каналов, выходящих на плоскость (011), вершиной вниз означает, что грани, оформляющие их внутреннюю поверхность, принадлежат А-зоне полярности.

Кроме того, заметное влияние на поперечные размеры прорастающих каналов оказывает величина подаваемого на ячейку напряжения  $U$ . С уменьшением  $U$  уменьшается и поперечное сечение пор.

При изучении микроструктур пористых слоев обнаружилась общая для всех исследованных соединений  $A^{III}B^V$  особенность порообразования, отчетливо проявляющаяся в определенном для каждого из материалов диапазоне составов электролитов и напряжений смещения. Этой особенностью является анизотропное, вдоль направлений (111), распространение пор в объеме кристаллов вне зависимости от исходных кристаллографических ориентаций их поверхностей (рис. 10). Движущиеся по этим направлениям поры имеют треугольное сечение и ограничены поверхностями, близкими к плоскостям (211) (рис. 11). В полярных кристаллах со структурой сфалерита существуют два набора из четырех эквивалентных направлений: (111)А и (111)В.

Пористые слои с выраженной анизотропной структурой формируются порами, распространяющимися от поверхности и ветвящимися в объеме преимущественно по направлениям одного из этих типов. При использовании электролитов, содержащих анионы одного сорта, выделенными направлениями движения пор всегда оказываются направления (111)В. Тем не менее введением во фторидные и хлоридные электролиты поверхностно-активных анионов йода удается полностью инвертировать направления распространения пор в GaAs от (111)В к (111)А. При этом резко, на порядок, снижаются плотности входных отверстий вместе с существенным, в 1.5–2 раза, уменьшением размеров пор на поверхности и в объеме кристалла. В то же время интенсивность ветвления пор под поверхностью повышается, что приводит к быстрому нарастанию их плотности с увеличением глубины пористого слоя. Вместе с изменением полярности направлений движения пор в GaAs от (111)В к (111)А меняется и полярность поверхностей, образующих их стенки, — от (211)А к (211)В.

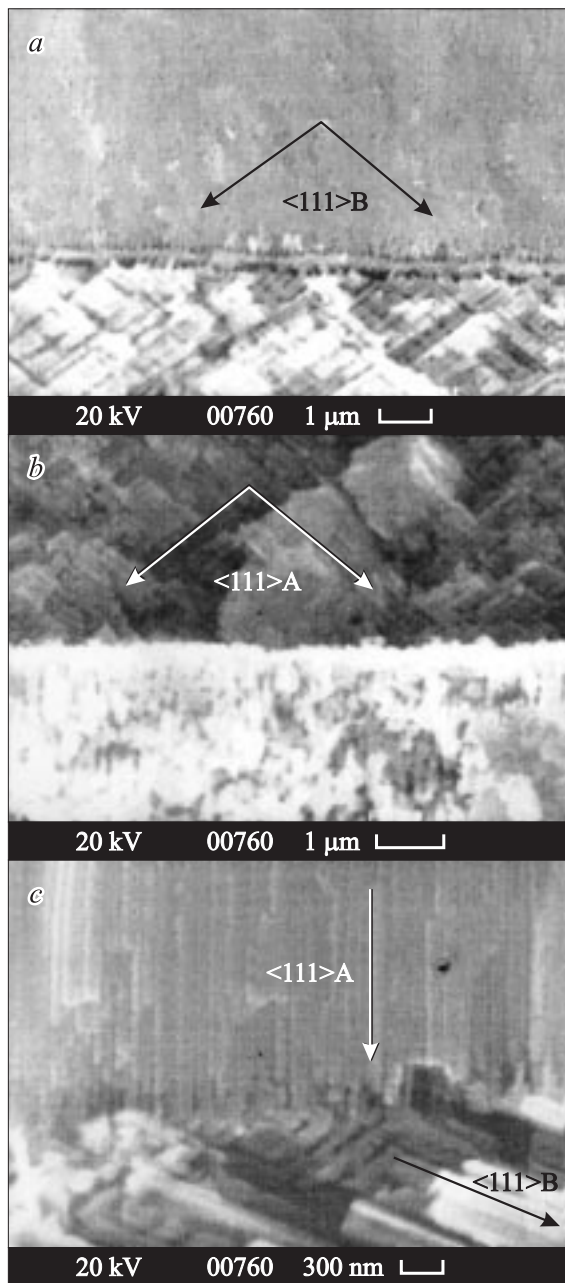
Поочередная экспозиция анодируемого образца в электролите с достаточной концентрацией анионов йода (более 0.18 М KI для 2.5 М-раствора HF или более 0.04 М KI для 1 М-раствора HCl) и в электролите с теми же компонентами, но без добавки йодидов, позволяет получать чередующиеся прослойки с различным типом анизотропной пористой структуры в объеме единого пористого слоя (рис. 12).

Анизотропия прорастания пор по направлениям (111) наиболее характерна для GaAs и проявляется во всех галогенидных электролитах (водных и неводных) и электролитах с оксо-анионами. Однако при введении йодидов в водные электролиты с оксо-анионами вместо инверсии полярности направлений движения пор наблюдается переход к другому типу пористой структуры, не обладающему четко выраженной анизотропией и чаще встречающемуся в пористых слоях InP и GaP.

В InP поры с направлениями (111)В возникают во всем диапазоне напряжений, соответствующих условиям порообразования, во всех фторидных электролитах, а также в хлоридных и бромидных растворах в формамиде. Тот же мотив присутствует в пористых слоях InP, полученных в растворе  $NH_4Br$  в диметилформамиде.

В GaP поры вдоль (111)В наблюдаются в слоях, сформированных в водных хлоридных и бромидных электролитах, и становятся единственным типом пор, образующихся при анодировании в любых неводных растворах этих же галогенидов и в метанольном растворе  $NH_4F$ .

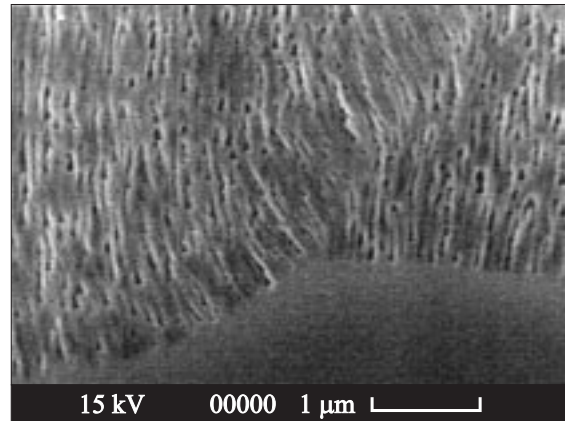
Иным типом пористой структуры обладают слои, сформировавшиеся на поверхностях InP (100) и (110) при напряжениях, значительно превышающих  $U_c$ , в водных хлоридных и бромидных электролитах, а также в диметилформамидном растворе  $NH_4Cl$ . Эти слои образуются непрямолинейными, слабоветвящимися порами, отслеживаемыми в своем движении общее направление действия электрического поля, о чем свидетельствует



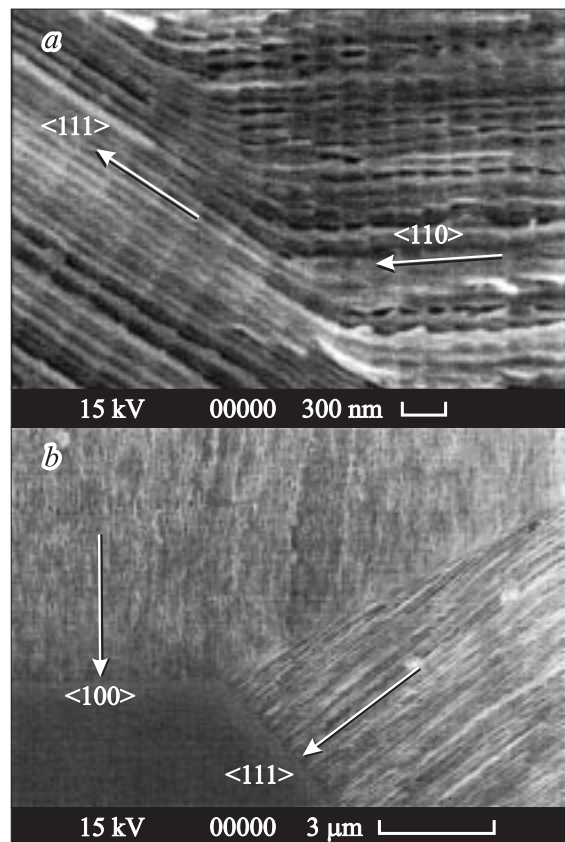
**Рис. 12.** СЭМ-изображения сколов по плоскостям:  $(0\bar{1}1)$  (a) и  $(011)$  (b), двухслойной пористой структуры, полученной на GaAs(100) при анодировании последовательно во фторидно-йодидном и фторидном электролитах, а также скола аналогичной структуры, полученной на GaAs(111)A (c). Видна инверсия направления распространения пор  $\langle 111 \rangle A \leftrightarrow \langle 111 \rangle B$ .

вытянутость каналов пор вдоль направления нормали к границе раздела со сплошным кристаллом (рис. 13). В то же время в областях стыков граней  $\{100\}$  и  $\{110\}$  формируются участки прямолинейных пор с направлениями  $\langle 111 \rangle A$  или  $\langle 111 \rangle B$ , соответственно полярности ближайшей к обоим смежным граням плоскости  $\{111\}$  (рис. 14). Огибающими поверхностями, близкими к плоскостям  $\{111\}$ , оформляются и локальные

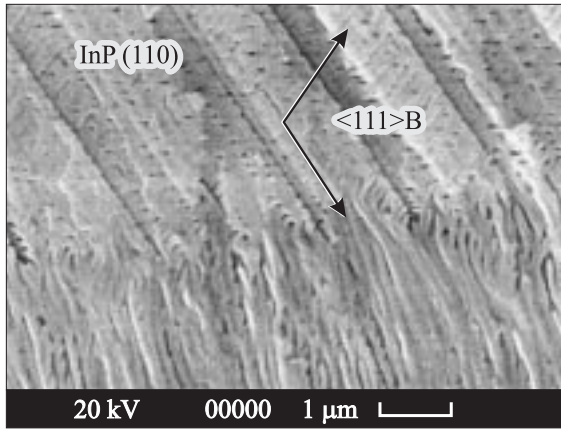
фронты продвижения таких пор. Показательно, что независимо от исходной ориентации поверхности кристалла InP, со снижением величины анодного смещения происходит переход к анизотропному распространению пор вдоль направлений  $\langle 111 \rangle$  только одной полярности —  $\langle 111 \rangle B$  (рис. 15).



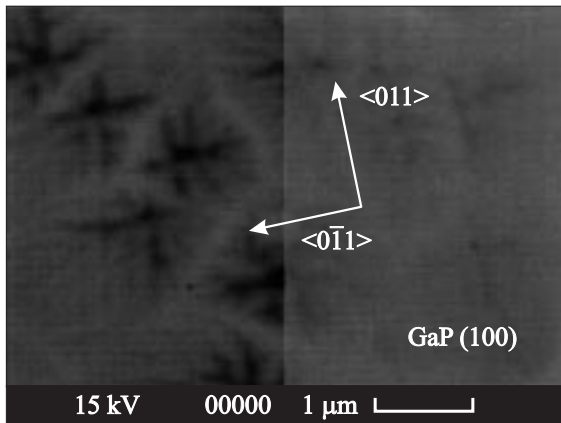
**Рис. 13.** Траектории движения пор в области непланарного участка фронта порообразования в InP(100), анодированного в водном хлоридном электролите.



**Рис. 14.** Структура пористого слоя: a — сформировавшегося в InP на стыке граней  $(100)$  и  $(011)$  при анодировании в водном хлоридном электролите, b — пористого слоя GaP с аналогичной геометрией, полученного во фторидном электролите.



**Рис. 15.** Изменение структуры пористого слоя в InP(110), образовавшегося в водном хлоридном растворе, при изменении напряжения на ячейке от 3 до 8 В.

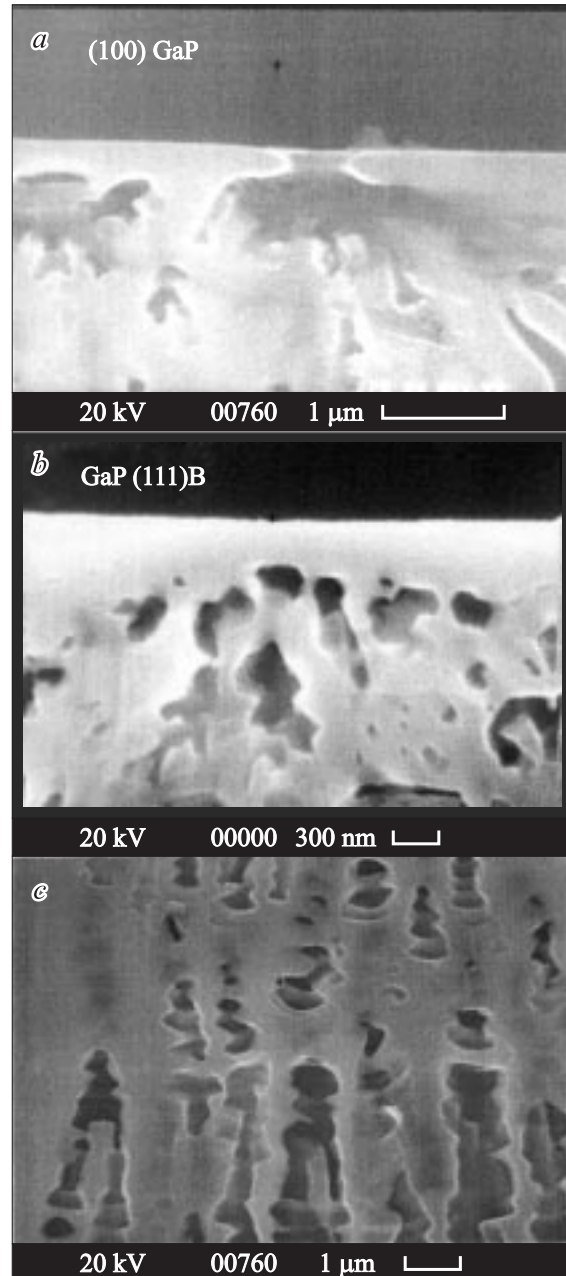


**Рис. 16.** СЭМ-изображения во вторичных и отраженных электронах поверхности кристалла  $n^+$ -GaP(100), анодированного при  $U = 13$  В в водном растворе HF. В районе входных отверстий под поверхностью кристалла видны области с повышенной плотностью пор, расположенные преимущественно вдоль плоскостей  $\{110\}$ .

Аналогичная тенденция к движению пор вдоль результирующего направления действия электрического поля отчетливо проявляется для сильно легированного GaP ( $n_0 \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) в водных и формамидных растворах фторидов и в метанольном растворе  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . При этом во фторидных электролитах также наблюдается спонтанное появление прямолинейных пор с направлениями  $\langle 111 \rangle$  на стыках граней  $\{100\}$  и  $\{110\}$  (рис. 14). Однако в отличие от InP снижение напряжений до значений, близких к  $U_c$ , не обеспечивает перехода к анизотропному распространению пор по направлениям  $\langle 111 \rangle$ В от поверхностей  $\{100\}$  и  $\{110\}$ . Тем не менее поры приобретают в сечении форму треугольника, и появляется тенденция к движению их по направлениям  $\langle 211 \rangle$ . Можно также отметить, что в сильно легированном GaP, даже в отсутствие явной привязки

направлений пор к кристаллографическим осям, траектории их движения лежат преимущественно в плоскостях  $\{110\}$ . Иллюстрацией этого служит образование крестообразных областей с повышенной плотностью пор вокруг полостей-источников, возникающих под входными отверстиями пор на поверхности (100) GaP (рис. 16).

В отличие от более узкозонных полупроводников  $A^{III}B^V$  диапазоны напряжений, соответствующих образованию пор в GaP, значительно шире и сдвинуты в сторо-



**Рис. 17.** Структура пористых слоев, образовавшихся в слабо легированных ( $n \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) кристаллах GaP на поверхностях: *a* — (100) и *b* — (111) в водном фторидном электролите при  $U = 26$  В, и сформировавшихся в  $n^+$ -GaP(100) в щелочном электролите KOH (2M) при  $U = 19$  В.

ну больших значений. Так, в щелочных растворах активный рост пор с формированием пористых слоев, даже в  $n^+$ -GaP, начинается лишь при напряжениях 17–20 В. Соответствующие напряжения для кристаллов с меньшими уровнями легирования ( $n_0 = 10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) еще выше. Для них, например, активное порообразование в водном растворе HF (2.5 М) становится возможным только при напряжениях более 25 В. При таком уровне падения напряжения между электролитом и полупроводником резко изменяется конфигурация возникающих в GaP пор. Структуру пористого материала начинают формировать системы полостей и соединяющих их каналов, геометрия которых утрачивает видимую связь с симметрией решетки кристалла (рис. 17).

### 3. Основные результаты и предварительные выводы

Изучение электрохимического поведения кристаллов GaAs, InP, GaP, GaSb, InAs и InSb с различными ориентациями поверхности в кислых и нейтральных водных растворах галогенидов ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ), в кислых растворах с оксо-анионами ( $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $NO_3^-$ ), в щелочных растворах, а также в растворах галогенидных солей (KI,  $NH_4F$ ,  $NH_4Cl$  и  $NH_4Br$ ) и  $NH_4NO_3$  в формамиде, диметилформамиде и метаноле показало, что:

— анодные процессы на поверхности полупроводников  $A^{III}B^V$  могут протекать с образованием пор только в кристаллах  $n$ -типа проводимости. В аналогичных условиях эти же материалы  $p$ -типа проводимости травятся однородно;

— порообразование происходит в GaAs, InP и GaP, но не развивается в более узкозонных бинарных полупроводниках  $A^{III}B^V$ ;

— для начала порообразования необходимо напряжение поляризации, превышающее определенное в каждом конкретном случае пороговое значение ( $U_c$ );

— величина  $U_c$  коррелирует с шириной запрещенной зоны полупроводника и снижается с увеличением уровня его легирования и уменьшением pH раствора. Значение  $U_c$  определяют также кристаллографическая ориентация поверхности, тип и концентрация адсорбируемых анионов. При прочих равных условиях  $U_c$  во фторидных электролитах ниже, чем в растворах других галогенидов. Характер зависимостей  $U_c$  от концентрации электролита неодинаков для поверхностей кристалла, образованных атомами  $A^{III}$  и  $B^V$ ;

— поры не заполняются электролитом исходного состава, их содержимое составляют продукты неполного окисления материала полупроводника, возникающее при его взаимодействии с анионными компонентами раствора;

— термическая диссоциация аморфных продуктов реакций порообразования может происходить с выделением компонента  $B^V$  в элементарной форме и приводить к образованию кристаллических кластеров исходного

соединения  $A^{III}B^V$ . Соединения, заполняющие поры, сформировавшиеся в галогенидных электролитах, распадаются при нагревании с выделением в паровую фазу молекул смешанных галогенидов элементов III и V групп, а соединения, остающиеся в порах, полученных в растворах с оксо-анионами, с выделением воды и окислов элементов V группы;

— анодирование при напряжениях, значительно превышающих  $U_c$ , ведет к морфологической и химической модификации внешних поверхностей пористых слоев с появлением нанорельефа, не изменяющегося в процессе последующего развития пор в объеме кристаллов, и с образованием плотных аморфных пленок, способных в ряде случаев выполнять функции пассивирующих покрытий;

— для каждого из соединений  $A^{III}B^V$  существуют составы электролитов (водных и неводных) и режимы анодирования, в которых независимо от ориентации экспонируемой в раствор поверхности кристалла образующиеся поры распространяются строго по направлениям  $\langle 111 \rangle$  и ограничиваются поверхностями, близкими к плоскостям  $(211)$ ;

— доминирующими направлениями распространения пор всегда оказываются направления  $\langle 111 \rangle B$ , если растворы содержат один тип анионов. Для большинства систем полупроводник-электролит избирательность по направлениям движения пор возрастает с понижением напряжения поляризации;

— введение йодидов во фторидные и хлоридные растворы приводит, в случае GaAs, к инверсии направлений распространения пор от  $\langle 111 \rangle B$  к  $\langle 111 \rangle A$ . При этом уменьшаются плотности входных отверстий и размеры пор, но возрастает интенсивность их ветвлений под поверхностью кристалла;

— изменение состава электролита или повышение напряжения поляризации может приводить к потере явной анизотропии прорастания пор и образованию непрямолинейных каналов, вытянутых вдоль результирующего направления действия электрического поля по нормали к поверхности раздела с монокристаллом. В то же время на стыках фронтов продвижения таких пор от взаимно перпендикулярных граней  $\{100\}$  и  $\{110\}$  происходит спонтанное формирование прямолинейных каналов с направлениями  $\langle 111 \rangle$  обеих полярностей, а распространение пор указанного типа из локальных источников происходит преимущественно в плоскостях  $\{110\}$ ;

— конфигурация пор, возникающих в GaP при повышенных напряжениях во фторидных и щелочных растворах, утрачивает очевидную связь с симметрией кристаллической решетки;

— развитие порообразования ограничено определенным в каждом конкретном случае интервалом напряжений поляризации, за пределом которого в галогенидных растворах происходит переход к сплошному травлению, а в электролитах с оксо-анионами — к образованию анодных окислов.

Непосредственно по результатам экспериментальных наблюдений могут быть сделаны следующие выводы.

1) Начало порообразования требует достижения порогового значения напряженности электрического поля на границе раздела полупроводник-электролит и имеет характер электрического пробоя.

2) Состав адсорбционного покрытия, химически связанного с поверхностью анодно-поляризованного кристалла  $A^{III}B^V$ , непосредственно влияет на величину напряжения начала порообразования и является важнейшим фактором, определяющим направление распространения пор в его объеме.

3) Наибольшей активностью в реакциях порообразования обладают анионы фтора.

4) Реакции порообразования протекают с образованием неполновалентных продуктов взаимодействия материала полупроводника с анионными компонентами растворов при частичном сохранении связей  $A^{III}-B^V$ .

5) Транспорт анионов к фронту реакции на дне пор происходит через ее твердофазные продукты.

6) Характерное для различных соединений  $A^{III}B^V$  анизотропное распространение пор в объеме кристаллов по направлениям  $\langle 111 \rangle$ , а также состав продуктов протекающих реакций указывают на принципиальное отличие механизмов порообразования от известных механизмов электрохимического травления полупроводников.

Авторы благодарят В.М. Бусова и С.И. Трошкова за получение изображений пористых структур на сканирующем электронном микроскопе „CamScan FE“, а также К.С. Ладутенко за помощь в оформлении работы.

## Список литературы

- [1] A. Uhler. *Bell Syst. Techn. J.*, **35**, 333 (1956).
- [2] А.И. Белогорохов, В.А. Караванский, А.Н. Образцов, В.Ю. Тимошенко. *Письма ЖЭТФ*, **60**, 274 (1994).
- [3] P. Shmuki, L.E. Erikson, D.J. Lockwood, B.F. Mason, J.W. Fraser, G. Champion, H.J. Lable. *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 735 (1999).
- [4] P. Shmuki, L. Santimacci, T. Djenizien, D.J. Lockwood. *Phys. Status Solidi A*, **182**, 51 (2000).
- [5] M.M. Faktor, D.J. Fiddymont, M.R. Taylor. *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1566 (1975).
- [6] В.Н. Еме, D. Vanmeakelbergh, J.J. Kelly. *Adv. Mater.*, **7**, 739 (1995).
- [7] Г. Николис, И. Пригожин. *Самоорганизация в неравновесных системах* (М., Мир, 1979).
- [8] H. Foll, S. Langa, J. Carstensen, M. Christophersen, Ion M. Tigunyanu. *Adv. Mater.*, **15**, 183 (2003).
- [9] A. Volance. *Phys. Rev. B*, **55**, 9706 (1997).
- [10] M. Rausches, H. Spohn. *Phys. Rev. E*, **64**, 031 604 (2001).
- [11] Woosuck Shin, Tetsuya Hikosaka, Won-Seon Seo, Hyung Seo Ahn, Nobuhiko Sawaki, Kunihiro Koumoto. *J. Electrochem Soc.*, **145**, 2456 (1998).
- [12] J. Carstensen, M. Christophersen, H. Foll. *Mater. Sci. Eng. B*, **69–70**, 23 (2000).
- [13] Г. Клопман. В кн.: *Реакционная способность и пути реакций* (М., Мир, 1977) с. 92.

- [14] *Общая органическая химия* (М., Химия, 1984) т. 6, с. 83.
- [15] В.Л. Берковиц, А.Б. Гордеева, В.А. Кособукин. *ФТТ*, **43** (6), 985 (2001).
- [16] Е.П. Домашевская, В.А. Терехов, В.М. Кашкаров, С.Ю. Турищев, С.Л. Молодцов, Д.В. Вялых, Д.А. Винокуров, В.П. Улин, С.Г. Конников, М.В. Шишков, И.Н. Арсентьев, И.С. Тарасов, Ж.И. Алфёров. *ФТП*, **37** (8), 1017 (2003).
- [17] A.S. Shkolnik, A.A. Ankudinov, S.G. Konnikov et al. *Proc. 11<sup>th</sup> Symp. „Nanostructures: Physics and Technology“* (Ioffe Institute, St. Petersburg, Russia, 2003) p. 332.

Редактор Т.А. Полянская

## The nature of electrochemical pore-formation in $A^{III}B^V$ crystals (Part I)

V.P. Ulin, S.G. Konnikov

Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The anodic behavior of  $A^{III}B^V$  crystals in electrolytes of different compositions has been investigated. The dependencies of pore-formation threshold voltage on composition and doping level of semiconductor, composition and concentration of electrolyte solution as well as the crystal surface orientation were revealed. Chemical and phase compositions of the products of pore-formation reactions taken place in the different semiconductor-electrolyte systems were analyzed. The structure of the porous layers obtained in different aqueous and non-aqueous electrolytes in GaAs, InP and GaP was studied. The conditions which are able to provide anisotropic propagation of the pores in the crystals along  $\langle 111 \rangle_B$  and  $\langle 111 \rangle_A$  directions were founded. Obtained results show cardinal distinction between chemical mechanisms of pore-formation reactions and anodic dissolution of  $A^{III}B^V$  crystals.