

Влияние дислокаций на процесс порообразования в монокристаллах n -InP(111)

© Я.А. Сычикова[¶], В.В. Кидалов, Г.А. Сукач[†]

Бердянский государственный педагогический университет,
71118 Бердянск, Украина

[†] Национальный университет биоресурсов и природопользования,
03041 Киев, Украина

(Получена 22 апреля 2010 г. Принята к печати 7 мая 2010 г.)

При помощи растровой электронной микроскопии показано влияние дислокаций на механизм порообразования при электролитическом травлении монокристаллического InP. При изучении наноструктуры пористых слоев установлены особенности механизмов порообразования в образцах n -InP. Показано, что они обусловлены выходом дислокаций на поверхность (111) и ростом пор как вдоль поверхности, так и перпендикулярно ей. Произведен расчет плотности дислокаций в местах повышенной концентрации примеси.

1. Введение

Пористые полупроводники привлекают внимание многих исследователей благодаря относительно простой технологии их получения, возможности управления геометрическими параметрами пор (от нано- до микрометровых объектов), а также перспективами создания комбинированных оптоэлектронных устройств, в которых информация обрабатывается не только в электронном, но и в оптическом виде. Достигнутый в последнее время прогресс в изучении свойств пористого кремния стимулировал аналогичные исследования для полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$. В частности, наиболее перспективным в этом аспекте является пористый InP, так как энергетические параметры его монокристаллов очень близки к параметрам монокристаллического кремния и на его основе легко изготавливать устройства интегральной оптоэлектроники, совместимые с кремнием, в частности резистивные и диодные оптопары.

В качестве электролита для получения пористых материалов $A^{III}B^V$ (в частности InP) возможно использование галогенидных, сульфатных, фосфатных, нитратных водных и безводных растворов щелочей при значительных плотностях тока [1–6]. В большинстве случаев для электролитического травления бинарных соединений $A^{III}B^V$ используются растворы HCl в этаноле или воде [7,8].

В работе [9] для анодного электролитического травления n -InP (100) с концентрацией свободных носителей заряда $(2-5) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ использовали раствор на основе HCl (1M). Травление осуществлялось на протяжении 90 с при напряжении на электролитической ячейке 700 мВ. Авторами установлена зависимость характера формирования пор от дефектов кристалла. На экспериментальные образцы наносили царапины, после чего проводили электролитическое травление. В результате скопление пор наблюдалось вдоль царапин, тогда как в других областях образца поры не образовывались. Кроме того, установлено, что степень пористости материала

зависит от силы, с которой наносились царапины, — чем больше сила, тем выше степень пористости. В то же время вопросы, связанные с внутрикристаллическими дефектами и несовершенствами, остались нерешенными.

Интерес к изучению дефектов кристаллов и их влияния на формирование пористых слоев полупроводников возрос из-за требований, предъявляемых к чистоте и совершенству кристаллов, любое отклонение от которых ведет к появлению дефектности. Внешние условия являются определяющим фактором, благодаря которому поверхность кристалла во время травления изменяет свою форму, морфологию, что выражается на гранях в виде штриховки, фигур травления и т.д. Таким образом, дефект — это информация о событиях, происшедших с данным кристаллом, и о факторах, определяющих поведение кристалла во время анодного травления.

Таким образом, остаются нерешенными вопросы, связанные с методами получения пористых структур InP, механизмами их формирования и зависимостью условий порообразования от внутренних дефектов и несовершенств кристаллов. В данной работе рассмотрена методика получения пористых слоев на поверхности (111) фосфида индия n -типа проводимости, а также влияние дефектов и дислокаций на конфигурацию и структуру полученных при этом пористых слоев.

2. Образцы и техника эксперимента

Для экспериментов были выбраны образцы монокристаллического n -InP, выращенные методом Чохральского в лаборатории компании „Molecular Technology GmbH“ (Берлин). Толщина пластин InP составляла 1 мм. Пластины были вырезаны перпендикулярно оси роста и отполированы с обеих сторон, а затем они подвергались химической полировке.

Эксперименты проводились на поверхности (111) образцов n -InP, концентрация носителей заряда составляла величину $2.3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Выбор ориентации образцов для экспериментов обусловлен тем фактом, что в плоскости (111) наблюдается высокая концентрация

[¶] E-mail: yanasuchikova@mail.ru

дислокаций с размерами до сотен нанометров [10,11]. При этом максимальные механические нагрузки составляют 1.5 ГПа, что совпадает с оценками, полученными в наших работах для пористых структур [12].

Пористая поверхность InP была получена путем анодного электролитического травления. Перед экспериментом образцы очищались в ацетоне, изопропанол и метаноле, после чего промывались в дистиллированной воде и подвергались воздействию газообразного азота. В качестве тыльного контакта на поверхность InP напыляли индий. Катодом служила платина. После очищения образцы помещались в электролитическую ячейку, рабочая площадь поверхности образца была $\sim 0.12 \text{ см}^2$. В качестве электролита была выбрана смесь плавиковой кислоты, воды и этанола в соотношении 1 : 1 : 2. Этиловый спирт является органическим разбавителем раствора плавиковой кислоты, но вместе с этим он улучшает проникновение HF в поры InP. Плотность тока регулировалась в диапазоне от 5 до 100 мА/см², время травления было 5–15 мин. Эксперимент проводился при комнатной температуре в темноте. После травления поверхность образцов очищалась этиловым спиртом и дистиллированной водой. Образцы обдували потоком азота и подвергали естественному старению в течение 3 дней. Морфология полученных пористых структур исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6490.

3. Обсуждение результатов

Анализ химического состава проводился с использованием методики энергодисперсионного анализа рентгеновских лучей (EDAX). Компонентный состав был проанализирован для четырех точек поверхности, выбранных произвольным образом.

Из результатов анализа, приведенных в таблице, видно, что наличие кислорода и фтора на поверхности образца связано со случайными процессами, коррелирующими с процессом травления. Излишек атомов индия свидетельствует о том, что он находится не только в связанном состоянии (в виде кластеров In–P), но и в свободном состоянии (благодаря его скоплению вдоль

Химический состав слоев пористого *n*-InP

| Компоненты | O | F | P | In |
|------------------------|-------|------|-------|-------|
| Спектр 1 | 15.33 | 2.13 | 22.12 | 60.41 |
| Спектр 2 | 2.12 | 0.64 | 22.36 | 74.89 |
| Спектр 3 | 6.76 | 2.05 | 21.03 | 70.15 |
| Спектр 4 | 2.73 | 1.07 | 22.10 | 74.10 |
| Среднее значение | 6.74 | 1.47 | 21.90 | 69.89 |
| Стандартное отклонение | 6.09 | 0.74 | 0.59 | 6.65 |

Примечание. Приведены концентрации элементов в ат%.

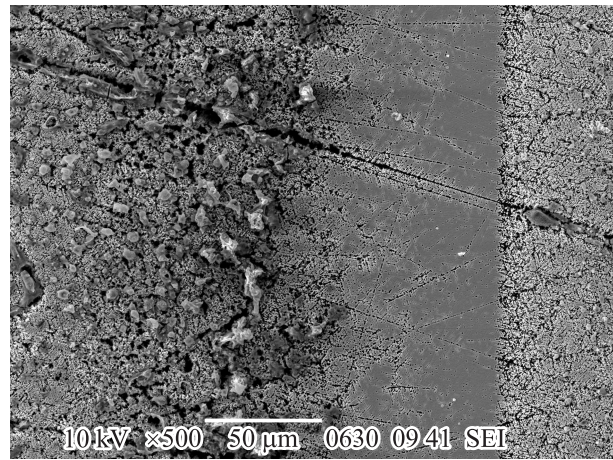


Рис. 1. Морфология поверхности пористого *n*-InP.

кристаллографической оси [111] *n*-InP), чему способствует технологический процесс выращивания монокристалла.

На микрофотографии поверхности (рис. 1) видна неравномерность распределения пор по поверхности кристалла. После электролитического травления на поверхности образцов появились темные и светлые полосы, которые регистрируются визуально. С использованием растровой электронной микроскопии (РЭМ) удалось установить, что темные полосы — это места более плотного скопления пор, т.е. ямок травления. Травление происходило локально именно в областях дефектов структуры кристалла.

Ширина каждой полосы составляла $\sim 100 \text{ мкм}$. Темные полосы имеют четкие внешние границы, тогда как границы, направленные внутрь кристалла, более размыты. Полосчатая неоднородность распределения компонентов — очень широко распространенное явление при выращивании монокристаллов методом Чохральского. Также можно наблюдать увеличение концентрации входных отверстий пор по направлению от центра к периферии кристаллов. Формированию сплошной границы сращивания могут препятствовать упругие дальнедействующие напряжения. Источниками этих напряжений являются области композиционной и структурной неоднородности — полосы сегрегации примеси и скопления дефектов кристаллической структуры [13].

Микрофлуктуации скорости роста на границе твердой и жидкой фаз приводят к формированию полос сегрегации легирующей примеси — серы (полос роста). Более плотное скопление пор в центральных линиях сегрегации по отношению к периферийным свидетельствует об увеличении концентрации вводимой примеси по направлению от центра к периферии кристалла фосфида индия. Известно, что полосы сегрегации могут иметь фрагментарную структуру и что эта фрагментарность усиливается с увеличением концентрации легирующей примеси (в данном случае серы) [14]. В таком случае

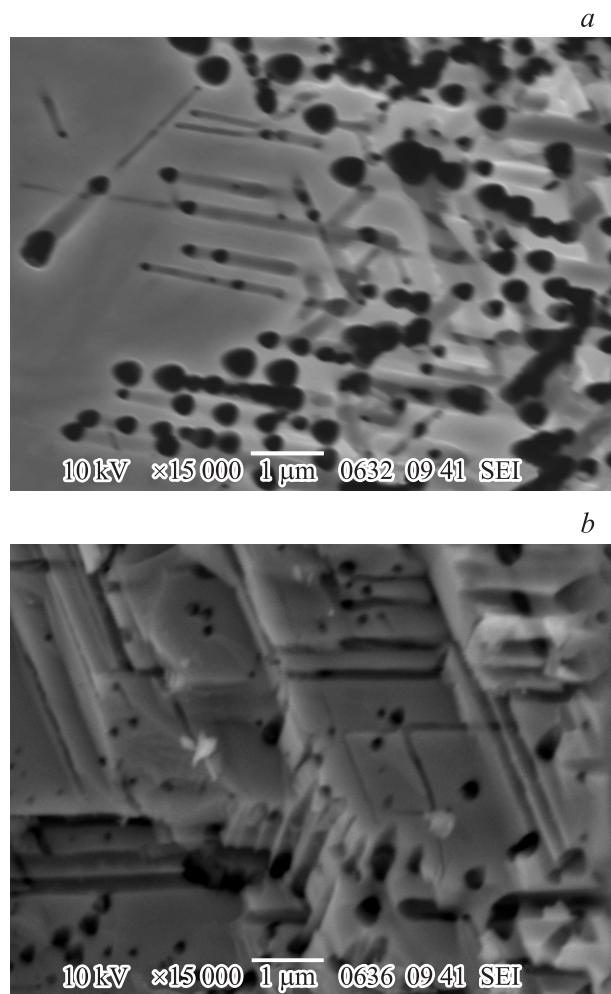


Рис. 2. Изображения поверхности (а) и скола (b) слоя пористого фосфида индия, полученные методом РЭМ.

каждый фрагмент представляет собой область повышенной концентрации примеси. Такая область может рассматриваться как включение, обладающее собственной деформацией, обусловленной несоответствием параметров кристаллической решетки и коэффициентов теплового расширения полос сегрегации и окружающего материала [15]. По мере остывания слитка происходит увеличение механических упругих напряжений такого включения, и сдвиговые компоненты остаточных упругих напряжений несоответствия могут вызвать пластическую деформацию [13].

На рис. 2, а, b представлено изображение фрагмента поверхности образца n -InP, на котором четко видно местоположение образования ядер пор. Края пор немного растянуты вдоль плоскости (111). Сопоставление с известными литературными данными [1,3] свидетельствует о том, что анионы (ионы F^-) играют решающую роль в формировании пор (их формы, диаметра, положения). Диаметр большинства пор заключен в диапазоне от 100 до 600 нм. Можно заметить также, что как в плоскости поверхности (111), так и вглубь образца поры

практически не имеют выделенного направления роста, что в большей степени проявляется при травлении поверхности (111)В [16], формирование пор в плоскости которой энергетически более выгодно.

Глубина пор зависит от дефектности материала в местах их формирования. Затравками пор служат дислокации, которые являются источниками упругих механических напряжений, порождая вокруг себя упругие деформации. Упругие взаимодействия исходных дислокаций с точечными дефектами кристаллической структуры приводят к повышению концентрации остаточных дефектов вблизи оси дислокации и образованию облака Котрелла. При травлении монокристаллов n -InP вдоль кристаллографической оси наблюдается тенденция к группированию пор в симметричные скопления около зародышевых пор, которые возникли раньше и связаны с выходом на поверхность (111) дислокаций и микротрещин [1–3,16].

В ряде случаев имеет место электрохимическое действие примесных атомов кристалла на процессы растворения в области выхода дислокации на поверхность, так как преимущественная локализация примеси часто осуществляется в области линий дислокаций. Симметрия и периодичность ансамбля пор повторяет симметрию и периодичность дефектной структуры InP, которая возникает в приповерхностном слое полупроводника.

Число ямок травления в данном случае рассматривается как мера плотности дислокаций. Расчет средней плотности дислокаций N_D осуществляется по формуле

$$N_D = n_{av}/S,$$

где n_{av} — среднее количество ямок травления, S — площадь поля зрения.

Расчет плотности дислокаций в местах повышенной концентрации примеси (темные полосы) дал значение $2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$. В областях, менее заполненных порами, плотность дислокаций составляет $\sim 10^4 \text{ см}^{-2}$. Этот результат хорошо согласуется с паспортными данными образцов, полученными от компании-производителя: плотность дислокаций составляет $10^6 - 10^7$ и 10^4 см^{-2} в местах скопления примеси и в областях, где концентрация примеси меньшая, соответственно.

Следует отметить также, что в InP поры в плоскости (111) возникают во всем диапазоне электрических потенциалов формирования пор, соответствующих условиям порообразования во всех фторидных электролитах.

4. Заключение

Разработана методика получения пористых слоев InP, исследованы морфология и химический состав пористой поверхности. Установлено, что плотность входных отверстий пор, так же как и степень пористости макроскопических пористых слоев, варьируется в широком диапазоне в зависимости от ориентации полупроводника, уровня легирования, типа присутствующих в растворе

анионов и условий анодирования. Площади, занятые отверстиями пор, могут составлять до нескольких десятков процентов в зависимости от площади поверхности полупроводника. Неоднородность распределения пор на поверхности образцов InP объяснена с точки зрения присутствия дефектов (в основном дислокационного типа) на поверхности исходного кристалла и термоупругих механических напряжений. Выявлена полосчатая структура пористой поверхности, которая обусловлена особенностями выращивания монокристаллов.

При изучении наноструктур пористых слоев установлены особенности механизмов порообразования для исследуемых образцов *n*-InP, которые обусловлены выходом дислокаций на поверхность (111) и ростом пор как вдоль поверхности, так и перпендикулярно ей. Оценка химического состава поверхности пористых слоев InP показала, что поры не заполняются электролитом; компонентный состав поверхности пористого материала полупроводника составляют продукты неполного окисления полупроводника, возникающие при его взаимодействии с ионами раствора электролита.

Influence of dislocations on the process pores of creation in singlecrystals *n*-InP(111)

Y.A. Suchikova, V.V. Kidalov, G.A. Sukach[†]

Berdyansk State Pedagogical University,
71118 Berdyansk, Ukraine

[†] National University
of Life and Environmental Sciences of Ukraine,
034041 Kiev, Ukraine

Abstract The influence of dislocations on the mechanism of pore formation at electrolytic etching of single crystal InP was shown using scanning electron microscopy. In studies of the nanostructure of the porous layers, features of the pore formation mechanisms in the *n*-InP samples were investigated. It was shown, that they are caused by release of dislocations on (111) surface and growth of pores along the surface and perpendicular to it. The dislocation density in the local spots with high concentrations of impurities was calculated.

Список литературы

- [1] В.П. Улин, С.Г. Конников. ФТП, **41** (7), 854 (2007).
- [2] В.П. Улин, С.Г. Конников. ФТП, **41** (7), 867 (2007).
- [3] L. Santinacci, T. Djenizian. Comptes Rendus Chimie, **11**, 964 (2008).
- [4] R. Srinivasan, K. Ramachandran. Bull. Mater. Sci., **31** (6), 863 (2008).
- [5] H. Föll, S. Langa, J. Carstensen, M. Christophersen, I.M. Tiginyanu. Adv. Mater., **15** (3), 183 (2003).
- [6] I. Simkiene, J. Sabataityte, A. Kindurys, M. Treideris. Acta Phys. Polon., **113** (3), 1085 (2008).
- [7] H. Hasegawa, T. Sato. Electrochim. Acta, **50**, 3015 (2005).
- [8] Zhankun Weng, Aimin Liu, Yanhong Liu, Huijing Luo, Feng Xu, Xiuping Liang, Guotong Du. Microelectronics J., **38**, 1191 (2007).
- [9] M. Hueppe, U. Schlierf, R. Gassiloud, J. Michler, P. Schmuki. Phys. Status Solidi C, **2** (9), 3359 (2005).
- [10] В.П. Хвостиков, С.В. Сорокина, Н.С. Потапович. ФТП. **42** (10), 1198 (2008).
- [11] R. Gassiloud, J. Michler, C. Ballif, Ph. Gasser, P. Schmuki. Electrochim. Acta, **51**, 2182 (2006).
- [12] V.V. Kidalov, G.A. Sukach, A.S. Revenko, A.D. Bayda. Phys. Status Solidi A, **202** (8), 1668 (2005).
- [13] Л.М. Сорокин, Т.С. Аргунова, Н.В. Абросимов, М.Ю. Гуткин, А.Г. Забродский, Л.С. Костина, J.W. Jung, J.H. Je. Письма ЖТФ, **33** (12), 37 (2007).
- [14] N.V. Abrosimov, S.N. Rossolenko, V. Alex. J. Cryst. Growth, **166**, 657 (1996).
- [15] Т.В. Панченко, М.Д. Волнянский, В.Г. Моня, В.М. Дуда. ФТТ, **19** (8) 1238 (1977).
- [16] С.В. Мельникова, Л.И. Исаенко, В.М. Пашков, И.В. Певнев. ФТТ, **48** (11), 2032 (2006).

Редактор Л.В. Шаронова