

PACS numbers: 81.05.Ea, 81.07.Bc, 81.10.Aj, 81.16.Rf, 81.65.Cf, 82.45.Vp, 84.60.Jt

## Влияние кристаллографической ориентации на формирование пористой поверхности фосфида индия

Я. А. Сычи́кова, В. В. Кидалов, Г. А. Сукач

*Бердянський державний педагогічний університет,  
ул. Шмидта, 4,  
71118 Бердянськ, Україна*  
*\*Національний університет біоресурсів і природопольовання,  
ул. Героїв Оборони, 15,  
03041 Київ, Україна*

В данной работе исследовалось влияние кристаллографической ориентации исходной подложки фосфида индия на формирование пористой поверхности. Предложен эффективный механизм порообразования, объясняющий зависимость формы пор от ориентации исходной подложки. В случае кристаллографической ориентации подложки (100) фосфида индия поры имеют форму, близкую к квадратной. Для образцов InP, полученных на подложках с кристаллографической ориентацией (111), система пор имеет сложный характер: поры неравномерно разбросаны по поверхности и имеют треугольную форму.

У даній роботі досліджено вплив кристаллографічної орієнтації підложки фосфіду індію на формування поруватої поверхні. Запропоновано ефективний механізм пороутворення, що пояснює залежність форми пор від орієнтації підложки. У випадку кристаллографічної орієнтації (100) фосфіду індію пори мають форму, близьку до квадратної. Для зразків, одержаних на підложках з орієнтацією (111), система пор має складний характер: пори нерівномірно розподілені по поверхні кристалу та мають трикутну форму.

The influence of crystallographic orientation of the initial substrate of indium phosphide on the formation of porous surface is investigated. An effective mechanism of pore formation is proposed to explain the dependence of the pores shape on the orientation of the original substrate. In the case of the crystallographic orientation of the indium-phosphide substrate (100), pores have near-square shape. For samples obtained on substrates with crystallographic orientation (111), the pores system is complex: the pores are nonuniformly distributed over the surface and have triangular shape.

**Ключевые слова:** пористый InP, электрохимическое травление, кристаллографическая ориентация, механизм формирования пор, сканирующая

электронная микроскопия.

*(Получено 9 февраля 2010 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Большинство современных технологий построено на получении и использовании новых материалов. В последние годы все большее внимание привлекают наноструктуры, благодаря тому, что они обладают целым рядом уникальных свойств и имеют огромные перспективы технологического применения (создание сверхбольших интегральных схем, опто- и наноэлектроника, микроинтегральная сенсорика, сильноточная электроника). Главным образом, интерес к исследованию пористых наноразмерных полупроводниковых структур связан с квантово-размерными эффектами в нанокристаллах, одним из важнейших проявлений которых является фотолюминесценция в видимой области спектра. Из полупроводниковых пористых материалов наиболее хорошо изучен пористый кремний. Для него неоднократно получены зависимости параметров пористого слоя от технологических условий получения [1, 2]. В настоящее время предпринимаются попытки создать аналогичные пористые слои на полупроводниках группы  $A^3B^5$  GaAs [3–5], GaP [6, 7], InP [8, 9].

Существует несколько физических и химических технологий получения пористых структур: осаждение из коллоидных суспензий, MOCVD, искровой разряд, плазменное травление, гидротермальный синтез, sol-gel-методы, осаждение из газовой фазы, химическое и электролитическое осаждение и электрохимическое травление. Однако последний метод имеет предпочтительный интерес, т.к. электрохимические методы низкотемпературны, просты, выгодны экономически, дают широту для поверхностной геометрии. Преимуществом электрохимического селективного травления кристаллов над другими методами является также способность вытравливать ямки различной формы в зависимости от ориентации поверхности кристалла.

Метод определения кристаллографической ориентации кристалла заключается в травлении образца с последующим наблюдением фигур травления на растровом электронном микроскопе. Известно, что процесс травления происходит с разной скоростью по разным кристаллографическим плоскостям. Форма пор зависит от ориентации поверхности. Формирование глубоких отверстий заданной формы на монокристаллическом фосфиде индия часто необходимо при изготовлении микромеханических датчиков на его основе.

Целью данной работы является оптимизирование процесса анодирования, детально исследуя зависимость формы фигур травления от ориентации поверхности кристалла. Представлена качественная

сторона процесса формирования пор заданной формы, что является важной технологической задачей, решение которой необходимо для дальнейшего использования пористых структур фосфида индия.

## 2. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходным материалом для получения слоев пористого фосфида индия служили пластины  $n$ -InP(100) и  $n$ -InP(111), которые были изготовлены методом Чохральского в лаборатории компании «Molecular Technology GmbH» (Берлин). Толщина образцов 1 мм. Пластины были вырезаны перпендикулярно оси роста и отполированы с обеих сторон. Образцы пористого фосфида индия изготавливались методом анодного электрохимического травления. Травление проводилось при комнатной температуре без подсветки в электролитической ячейке с платиной на катоде и площадью рабочей поверхности  $0,16 \text{ см}^2$ . На обратную сторону образца в качестве контакта напыляли индий.

В качестве электролита использовались водно-спиртовой раствор плавиковой и водный раствор соляной кислот. Плотность тока изменялась от 50 до  $150 \text{ мА/см}^2$ , время травления от 5 до 20 мин. Перед экспериментом образцы проходили несколько этапов очистки:

- шлифовка пластин и обработка поверхности алмазным порошком, после этого на поверхности присутствуют неровности высотой 2–10 нм;

- полирующее электрохимическое травление для получения зеркально-гладкой поверхности;

- удаление с поверхности полярных и неполярных загрязнений при помощи толуола и этилового спирта;

- промывание поверхности дистиллированной водой.

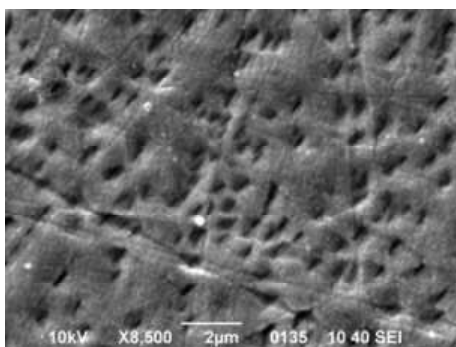
После эксперимента полученные образцы выдерживались на открытом воздухе в течение трех дней для стабилизации образовавшихся слоев.

Морфология полученных пористых структур исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6490.

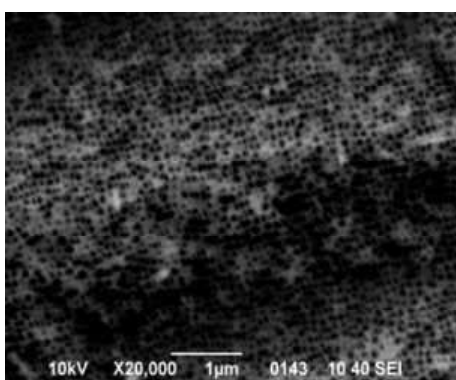
## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Массивы пор, имеющих треугольную форму, были сформированы на кристаллах  $n$ -InP с ориентацией поверхности (111) в водно-фторидном растворе (рис. 1).

Размер пор составляет от 0,05 до 1 мкм, что обозначает формирование макропористого слоя фосфида индия. В некоторых местах наблюдается более плотное скопление пор. Это может быть связано с локализацией поверхностных дефектов и выходом дислокаций на поверхность кристалла. Таким образом, поры для своего роста вы-



**Рис. 1.** Треугольная форма пор, образовавшихся при травлении InP *n*-типа с ориентацией поверхности (111),  $j = 50 \text{ мА/см}^2$ ,  $t = 10$  мин, 20% раствор HF.

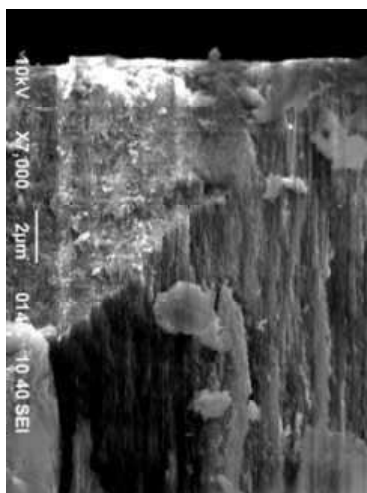


**Рис. 2.** Поры, имеющие форму близкую к правильным четырехугольникам, были сформированы на *n*-InP(100) в 5% растворе соляной кислоты,  $j = 50 \text{ мА/см}^2$ ,  $t = 10$  мин.

бирают льготные направления. На рисунке 2 представлен скол полученной пористой структуры.

Приповерхностный слой (толщиной до 5 нм) имеет нерегулярную структуру. Своим образованием он обязан поверхностному состоянию исходного кристалла. Известно, что поверхность может иметь шероховатости, неровности, дефекты и оборванные связи, что оказывает значительное влияние на формирование начального слоя пористой структуры. Дальше идет слой пор, которые прорастают под определенным углом к поверхности кристалла, которые с продолжением процесса травления выравниваются, образуя тонкие длинные каналы пор.

В кристаллах с ориентацией поверхности (100) ямки травления имеют форму, близкую к квадратной (рис. 2). Некоторые поры в данном случае демонстрируют круглое поперечное сечение. Это



**Рис. 3.** Скол пористой поверхности  $n$ -InP(100), полученной электрохимическим травлением в растворе соляной кислоты.

связано с тем, что процесс травления был прерван раньше, чем произошло бы утончение стенок пор до образования квадратных фигур травления. К тому же, поры образуются и в местах выхода дефектов на поверхность кристалла. В данном случае форма ямок травления не коррелирует с кристаллографической ориентацией испытуемого образца. На рисунке можно видеть упорядоченный ансамбль пор, который образовался на подложке из монокристаллического фосфида индия. Поры проросли по всей поверхности слитка. Размер пор составляет в среднем 40 нм, что свидетельствует о том, что данная структура является наноразмерной. Вообще говоря, получение пор нанометрового размера представляет собой важную задачу, поскольку, как известно, на подложке монокристаллического InP, как правило, образуются мезопоры [7, 10, 12]. Размер стенок между порами находится в пределах 5–10 нм. Подобный результат является технологически важным, так как качество пористых пленок определяется размерами наноструктур, степенью пористости и равномерностью распределения пор по поверхности образца. Чем меньше размер пор и чем больше процент пористости, тем качественней является пористая структура.

Исследуя изображение скола (рис. 3) пористого образца  $n$ -InP(100), можно заметить, что приповерхностный нерегулярный слой значительно тоньше, чем в случае пористого  $n$ -InP(111). Он составляет 0,5–1 нм. К тому же, поры выравниваются, пропуская этап ветвления под поверхностью вдоль кристаллографических направлений  $\langle 111 \rangle_A$  и  $\langle 111 \rangle_B$ .

На рисунке 4 представлена схема образования ямок травления,

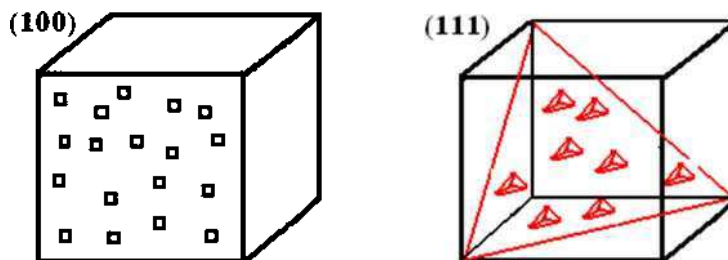


Рис. 4. Схематическое изображение фигур травления кристаллов с ориентацией поверхности (100) и (111).

имеющих форму, заданную ориентацией поверхности кристалла InP. Следует отметить, что эти наблюдения справедливы для любых полупроводников с кубической элементарной ячейкой.

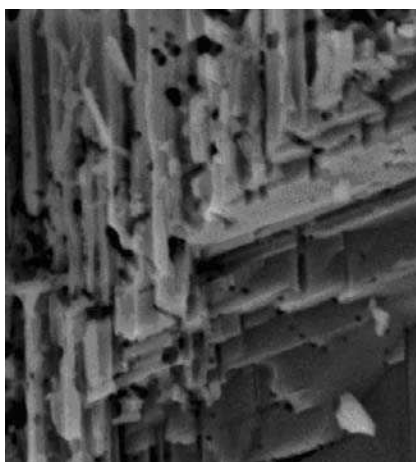
#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Хорошо известно, что жидкостное травление кристаллов  $A^3B^5$  травителями, основной компонент которых плавиковая или соляная кислота, является анизотропным. Скорость химической реакции между травителем и твердым телом зависит от кристаллографического направления.

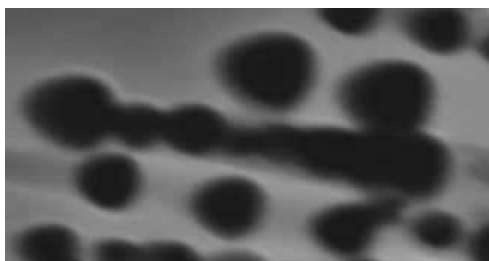
Начальная стадия электрохимического растворения одинакова для кристаллов InP с различной кристаллографической ориентацией. При наложении к электролитической ячейке внешнего напряжения начинается травление тех областей, где наблюдается наличие поверхностных дефектов. При отсутствии таковых происходит хаотическое образование пор по всей поверхности кристалла. Образуется нерегулярный тонкий слой пор (0,5–5 нм). На следующем этапе начинается рост пор вглубь подложки. На этом этапе кинетику образования пор будет определять кристаллографическая ориентация кристалла.

Рассмотрим процесс образования пор на  $n$ -InP(111). Процесс роста пор вглубь кристалла замедляется тем, что направление  $\langle 111 \rangle$ , перпендикулярное поверхности подложки, соответствует наименьшей скорости реакции. Поэтому образовавшиеся поры выбирают направление под углом к поверхности кристалла. Происходит образование так называемых «crysto»-пор [10]. Такие поры имеют тенденцию к ветвлению (рис. 5). Поры, которые растут вдоль направлений  $\langle 111 \rangle$ , образуют между собой угол  $109^\circ$ . Этот факт можно объяснить, если вычислить угол между векторами  $[1\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[1\bar{1}\bar{1}]$  по известной формуле скалярного произведения векторов.

Фронт травления в данном случае направлен вглубь кристалла. При этом значительная часть энергии процесса порообразования уходит на растравливание межпоровых стенок, что приводит к их



**Рис. 5.** SEM-изображение «crysto»-пор,  $n$ -InP(111),  $j = 80 \text{ мА/см}^2$ ,  $t = 10 \text{ мин}$ , 20% раствор HF.



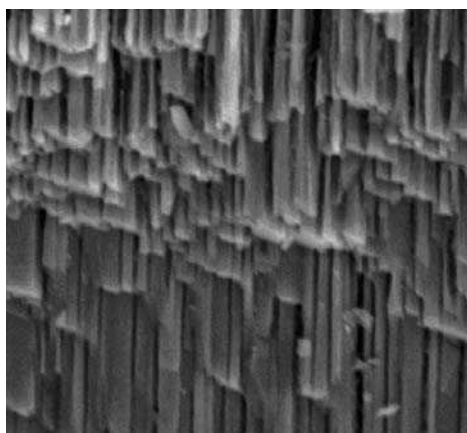
**Рис. 6.** SEM-изображение пор, растущих как вставленные тетраэдры,  $n$ -InP(111),  $j = 80 \text{ мА/см}^2$ ,  $t = 10 \text{ мин}$ , 20% раствор HF.

дроблению и увеличению их количества. Этот эффект наблюдается как при увеличении плотности тока, так и времени травления.

Фронт травления в данном случае направлен вглубь кристалла. При этом значительная часть энергии процесса порообразования уходит на растравливание межпоровых стенок, что приводит к их дроблению и увеличению их количества. Этот эффект наблюдается как при увеличении плотности тока, так и времени травления.

При высокой плотности тока «crysto»-поры могут развиваться в два типа: поры, которые имеют случайный характер распространения вдоль направления  $\langle 111 \rangle$  и цепочки тетраэдных пор [8].

Как показано на рис. 6, для пор  $n$ -InP(111) стенки тетраэдра содержат только поверхность  $\{111\}A$  (т.е. плоскость атомов индия). Треугольный скол прямых пор должен содержать плоскости  $\{112\}$ . Движимые по этим направлениям поры имеют треугольное сечение и ограничены поверхностями близкими к плоскости (211). Тре-



**Рис. 7.** Изображение «curro» пор,  $n\text{-InP}(111)$ ,  $j = 80\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $t = 10$  мин, 20% раствор HF.

угольная форма пор связана с невозможностью растравливания поверхности (211).

Дальше происходит резкий переход от «crysto»- к «curro»-порам. «Curro»-поры, с другой стороны, растут преимущественно по направлению тока, т.е. перпендикулярно эквипотенциальным линиям (рис. 7). Глубина прорастания этого типа пор различна — от единиц до десятков микрометров. Эти поры не ветвятся и строго параллельны между собой. «Curro»-поры всегда нуждаются в ядрах «crysto». Они не могут расти без «crysto» с начала порообразования [10]. При больших значениях плотности тока «crysto»-поры служат (всегда обязательно) как места ядер для «curro»-пор [11].

Таким образом, при электрохимическом травлении  $n\text{-InP}(111)$  образуется пористая структура, состоящая из пор, направленных вдоль кристаллографических направлений, которые затем выравниваются в длинные каналы, достигающие глубины до 50 мкм.

Другая картина наблюдается при формировании пористых слоев на подложках  $n\text{-InP}(100)$ . Фронт травления фосфида индия такой кристаллической ориентации продвигается вглубь подложки значительно быстрее, поскольку направлению  $\langle 100 \rangle$ , перпендикулярному поверхности кристалла, соответствует максимальная скорость травления. При этом процесс растравливания стенок между порами затрудняется тем, что происходит в направлениях, характеризующихся меньшей скоростью реакции. Одновременно с этим происходит увеличение входных отверстий пор. Тонкие стенки пор, образующиеся при этом, становятся устойчивыми к растворению. Это приводит к локализации процесса травления на дне пор. Вследствие этого образуются глубокие длинные каналы пор. Процесс оттока продуктов реакции из образующихся каналов замедляется,



что приводит к затруднению поступления в них свежего раствора электролита. В результате этого процесс прорастания пор вглубь образца замедляется.

## 5. ВЫВОДЫ

В данной работе продемонстрировано зависимость формы ямок травления фосфида индия от ориентации поверхности полупроводника. Предложен механизм формирования пор заданной формы, который подтверждается исследованиями образцов на растровом электронном микроскопе. Для образцов, полученных на подложках с кристаллографической ориентацией (111), система пор имеет сложный характер, так как состоит из двух типов пор — направленных вдоль кристаллографических направлений и по линиям тока. Поры при этом получают крупные (до 1 мкм в диаметре), неравномерно разбросанные по поверхности и имеют треугольную форму. В случае кристаллографической ориентации подложки (100) структура пор имеет более регулярный характер, поры мелкие (до 40 нм) и плотно упакованные, прорастающие вглубь подложки длинными взаимно параллельными каналами. Такие поры имеют преимущественно форму, близкую к квадратной. Они не ветвятся и имеют наименьшую толщину верхнего нарушенного нерегулярного слоя (до 1 нм). Такой результат является более благоприятным, чем в случае травления фосфида индия с кристаллографической ориентацией поверхности (111), что позволяет использовать данные структуры в различных приложениях оптики, электроники и других отраслях науки и техники.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, No. 10: 1046 (1990).
2. В. М. Демидович, Г. Б. Демидович, С. Н. Козлов и др., *Письма в ЖТФ*, **18**, № 14: 57 (1992).
3. A. Meyerink, A. A. Bol, and J. J. Kelly, *Appl. Phys. Lett.*, **69**: 2801 (1996).
4. J. Wloka, K. Mueller, and P. Schmuki, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**: B72 (2005).
5. M. Hao, H. Uchida, C. Shao, and T. Soga, *J. Crystal Growth*, **179**: 6661 (1997).
6. D. N. Goryachev and O. M. Sreseli, *Semiconductors*, **31**: 1192 (1997).
7. Y. Morishita, S. Kawai, J. Sunagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**: 1156 (1999).
8. S. Langa, I. M. Tiginyanu, J. Carstensen, and M. Christophersen, *Appl. Phys. Lett.*, **82**: 278 (2003).
9. U. Schlierf, D. J. Lockwood, M. J. Graham, and P. Schmuki, *Electrochimica Acta*, **49**: 1743 (2004).
10. M. Christophersen, S. Langa, J. Carstensen, I. M. Tiginyanu, and H. Foll, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **197**, No. 1: 197 (2003).
11. S. Langa, J. Carstensen, M. Christophersen, K. Steen, S. Frey, I. M. Tiginyanu, and H. Foll, *Journal of The Electrochemical Society*, **152**, No. 8: 525 (2005).