

В.В. Кідалов¹, Г.О. Сукач², А.Д. Байда¹

Морфологія пористого арсеніду галію

¹Бердянський державний педагогічний університет,

²Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарева НАН України

Отримано шари пористого GaAs методом анодного електрохімічного травлення пластин n-GaAs n-GaAs орієнтації (111)В, спочатку в розчині HF в етанолі, а потім у розчині KOH. Морфологія пористого GaAs вивчалася за допомогою растрової електронної спектроскопії. Склад поверхні пористого GaAs був вивчений за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Пористі шари GaAs були досліджені методом рамановської спектроскопії. Установлено, що у порівнянні з монокристалічним для пористого GaAs має місце відмінність в енергетичному положенні фононних реплік та в їх напівширинах.

Ключові слова: пористий GaAs, комбінаційне розсіювання, растровий електронний мікроскоп, пори й нитки.

Стаття поступила до редакції 01.06.2005; прийнята до друку 15.11.2005.

Вступ

Пористий кремній має 50-літню історію, в основному, як ізоляційний матеріал і більш ніж 10-літню з моменту відкриття фотолюмінісценції у видимій області спектра як матеріал електронної, переважно оптоелектронної техніки [1]. Сьогодні на основі пористого кремнію випускають сонячні елементи (компанія "BAYE", Germany), магнітні запам'ятовуючі пристрої ("IBM Corp", USA), оптичні фільтри ("Infineon Technology Gmb", Germany), сенсори для газового аналізу (див., наприклад, [2]), започаті перші спроби виготовлення світло випромінюючих діодів ("Kyocera Corp", Japan), лазерних діодів ("Nippon Steel Corporation", Japan) та інше.

Останнім часом виникли певні передумови для створення пористих шарів у напівпровідникових матеріалах на основі бінарних сполук типу A₃B₅ (зокрема GaP, InP, GaAs) і розглядаються можливі області застосування таких матеріалів. Так, у роботі [3] отримані монокристалічні плівки GaAs, AlGaAs та InGaAs методом газофазної епітаксії з металоорганічних сполук на підкладках пористого арсеніду галію. Квантово-розмірні вкраплення InAs у вигляді витягнутих стовпців були вирощені на пористому арсеніді галію (por-GaAs) [4].

Нове застосування пористих підкладок GaAs пов'язане з можливістю одержання на них епітаксійних плівок GaN з мінімальними механічними напруженнями [5,6], що неможливо одержати на стандартних монокристалічних підкладках у рамках традиційних технологій, за

винятком підкладок GaN, одержання яких пов'язане з високими техніко-економічними й технологічними витратами. Як правило, такі підкладки мають малі розміри. Актуальність досліджень, пов'язаних з por-GaAs, визначається тим, що промислове виробництво надяскравих світловипромінюючих діодів, УФ фотодіодів, НЕМТ СВЧ транзисторів середньої потужності базується на технології одержання GaN і його твердих розчинів. Для масового застосування бажане здешевлення виробництва таких приладів, що можливо шляхом заміни дорогих сапфірових і карбід-кремнієвих підкладок на більше дешеві й такі, що легко оброблюються арсенід-галієві з тонкими плівками GaN. Використання шарів GaN з мінімальними механічними напруженнями дозволить у перспективі збільшити термін служби перерахованих вище й інших приладів опто- і мікроелектроніки. По своїм фізичним і ціновим властивостям такі підкладки (por-GaAs) можуть скласти конкуренцію підкладкам на основі сапфіра й карбіду кремнію, що нині широко застосовуються. Крім того, ці підкладки дозволять здійснити інтеграцію високочастотних електронних і оптоелектронних компонент великих інтегральних схем у єдиному технологічному циклі.

Однак, фізичні властивості й технологічні способи одержання пористого GaAs на відміну від пористого Si слабо вивчені. Як показано в огляді [7] пори утворюються тільки в n-GaAs, при концентрації електронів 10^{16} - 10^{18} см⁻³ на відміну від Si, де пори утворюються як у матеріалі n-типу, так і р-типу незалежно від концентрації основних носіїв заряду (у межах від 10^{14} до 10^{19} см⁻³). Крім того, діаметр пор у пористому GaAs зазвичай змінюється від 0,5 до

1 мкм, що відповідає макропористій структурі ($d > 50$ нм), а при використанні GaAs як підкладок для росту епітаксійних плівок GaN необхідні мезопористі ($2 \text{ нм} < d < 50 \text{ нм}$) і мікропористі ($d < 5 \text{ нм}$) структури, оскільки тільки в цьому випадку плівка GaN, що виросла, буде гладкою у фізико-механічному відношенні.

Для зменшення діаметра пор М. Нао в роботі [8] запропонував проводити процес анодизації у два етапи. Перший в 50 % розчині $\text{HF}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ для одержання високої щільності пор на поверхні GaAs (001). І другий – у розчині KOH для розтравлювання пор. Відповідно до результатів скануючої електронної мікроскопії розмір пор становив приблизно 100 нм.

Tiginyani зі співробітниками [9] для одержання нанопористої структури використовував анодну електрохімічну обробку (001)-поверхні GaAs у розчині NH_4OH з засвіткою зразка світлом, що сильно поглинається; розмір пор становив при цьому приблизно 120 нм.

Анодна електрохімічна обробка у водяному розчині HF поверхні (111) GaAs розглядалася в роботі [10], де було встановлено, що при анодизації поверхні (111)A, пори ростуть під кутом $70,5^\circ$ до нормалі поверхні, якщо ж проводиться анодизація поверхні (111)B, то пори ростуть перпендикулярно поверхні. Однак, як показано в цій роботі, поверхня була макропористою.

Процеси й механізми утворення пор в GaAs більш складні в порівнянні з por-Si . Морфологія й структура пористого GaAs вивчена слабо. Слабо досліджена форма пор (ниток), що утворюються, їхнє розташування щодо поверхні. А також у зв'язку з тим, що процес травлення бінарних сполук більш складніший у порівнянні з таким процесом для кремнію внаслідок того, що поки що не підібрано сполуку травника, при якому швидкість травлення галієвої і миш'якової підграток буде однаковою. Таким чином, одержання мезопористої і мікропористої поверхні з рівномірним розподілом пор досі є проблематичним. Особливо слабо досліджена (111)-поверхня GaAs.

У даній роботі проведено дослідження морфології й структури поверхневих шарів, що утворюються в результаті анодного електрохімічного травлення поверхні (111)B пластин GaAs n-типу.

I. Експериментальні результати та їх обговорення

1.1. Виготовлення зразків por-GaAs

Зразки пористого GaAs були отримані анодною електролітичною обробкою грані (111)B пластин n-GaAs з концентрацією електронів $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ у два етапи. Перший етап полягав у травленні монокристалічного n-GaAs орієнтації (111)B в розчині $\text{HF}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (див табл. 1) протягом 1 хв. шляхом пропускання через електролітичну комірку постійного струму, густина якого становила

величину 10 мкА/см^2 . Другий етап – наступне електролітичне травлення отриманих шарів у водяному розчині KOH протягом 8 хв. при густині струму порядку 30 мкА/см^2 . Травлення у два етапи приводить до утворення високої щільності пор на поверхні GaAs і обумовлює контрольоване керування пористістю матеріалу за рахунок поступового розтравлення окремих пор [11]. До початку травлення на тильну поверхню пластини GaAs наносився омичний контакт. Для електролітичного травлення застосовувався платиновий противоелектрод (катод).

Таблиця 1

Умови анодизації GaAs на першому етапі

Номер зразка	Концентрація носіїв заряду в GaAs (см^{-3})	Концентрація HF в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Густина струму мкА/см^2	Час анодизації (с)
1	$2 \cdot 10^{16}$	10%	10	60
2	$2 \cdot 10^{16}$	20%	10	60
3	$2 \cdot 10^{16}$	30%	10	60

1.2. Морфологія por-GaAs

Морфологічні й структурні дослідження поперечного перерізу шарів (сколів), визначення товщини por-GaAs проводилися з використанням растрового електронного мікроскопа з польовою емісією типу S-806 фірми Hitachi. Діаметр електронного зонда становив величину 50 \AA . Збільшення досягало 10^5 .

На рис. 1 представлена морфологія поверхні пористої підкладки GaAs, яка отримана при травленні GaAs (111) для зразків: 1 (рис. 1а); 2 (рис. 1б) та 3 (рис. 1в) на першому етапі анодизації. З рис. 1 видно, що при збільшенні концентрації HF діаметр пор зменшується від 1000 нм до 50 нм. При концентрації HF більше 35 % дві або три пори можуть об'єднуватися разом, що погіршує якість пористих шарів. У сильно концентрованих (більше 50 %) розчинах $\text{HF}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ травлення поверхні монокристалічного GaAs практично відсутнє. Таким чином, попередня обробка пластин в розчині HF дозволяє мінімізувати діаметр пор. Оптимальні умови анодизації для одержання мезопористої структури на першому етапі: концентрація HF 35 %, щільність струму 10 мкА/см^2 , час анодизації 1 хв.

На другому етапі анодизації в 10 % розчині KOH при щільності струму 30 мкА/см^2 швидкість росту пористих шарів склала 40 нм/с . На рис. 2 представлено зображення сколу пористого GaAs. Внутрішня границя розділу «пористий шар-підкладка» є майже ідеально плоскою. З рис. 2 видно також, що пори утворюються перпендикулярно поверхні (111)B GaAs. Більшість із них суцільні, деякі – тупикові. Як правило спостерігається плоскопаралельність пор. З аналізу експериментальних даних слідує, що про будь-яку самоорганізацію морфологічної структури por-GaAs сказати щось неможливо.

Діаметр пор, визначений за даними рис. 1б,

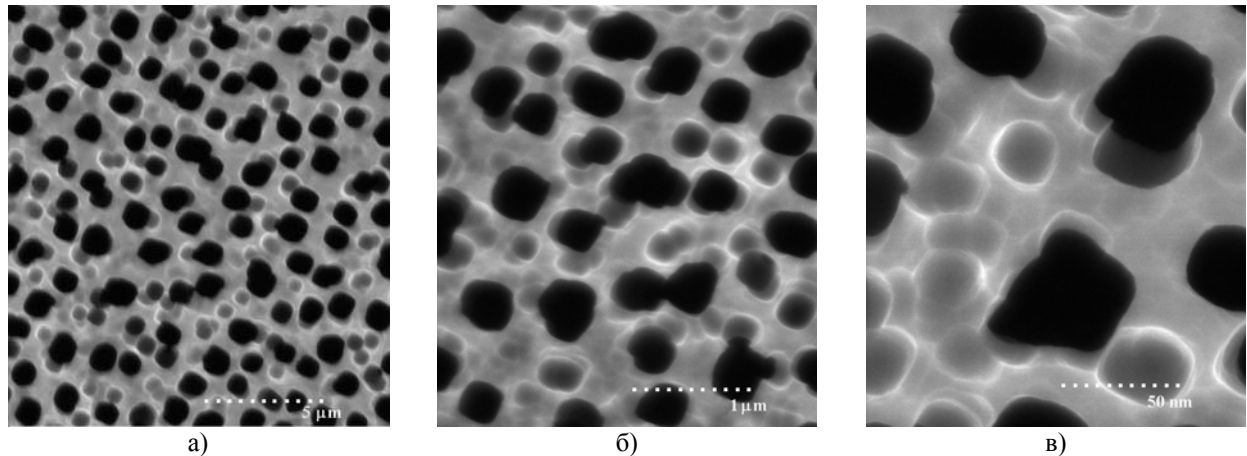


Рис. 1. Морфологія поверхні пористого GaAs, що отримана при травленні (111)В-поверхні GaAs у розчинах F в етанолі різної концентрації для зразків: №1 – (а), №2 – (б), №3 – (в).

лежав у межах $d = 40\text{--}60$ нм. Відстань між сусідніми порами, рівна поперечному розміру нитки, виявилася дещо більшою. Використовуючи формулу для визначення пористості

$$P = \frac{\rho_{\text{GaAs}} - \rho_{\text{порGaAs}}}{\rho_{\text{GaAs}}},$$

була проведена оцінка величини P , яка для нашого випадку виявилася близькою до 20 %. Із застосуванням методів растрової електронної мікроскопії й спектрального аналізу встановлено, що основними елементами поверхневого шару por-GaAs є Ga і As, рис. 3. Наявність атомів кисню в por-GaAs обумовлено технологічними особливостями вирощування монокристалічного GaAs, а також адсорбцією атмосферного кисню системою розвинених пор матеріалу.

1.3 Комбінаційне розсіювання

Перш ніж приступити до інтерпретації спектрів комбінаційного розсіювання світла (КРС) був досліджений хімічний склад поверхні пористого GaAs за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) а також вивчалася структура пористого GaAs.

На рис. 3 представлений спектр РФЕС рівня $3d$ (атоми Ga) та $3d$ (атоми As), вертикальні лінії відповідають оксидним сполукам Ga_2O_3 і As_2O_3 . З рис. 3а видно що на пористій поверхні поряд з GaAs, присутні оксиди Ga_2O_3 і As_2O_3 (причому пік оксиду миш'яка виражений більш явно). Травлення поверхневих оксидів проводилося атомарним воднем у післясвітінні височастотного розряду. Такий підхід дозволяє уникнути утворення радіаційних дефектів, що характерно при обробці структур безпосередньо в плазмі водню. Еволюція ліній $3d$ для атомів Ga і As показана на рис. 3б, з якого видно, що на поверхні пористого GaAs, обробленого в атомарному водні концентрація поверхневих оксидів зменшилася. Кількісний аналіз за допомогою методу растрової електронної спектроскопії показав, що відношення атомів Ga/As на поверхні пористого GaAs після очищення становить 0,97. Вивчення

структури пористого GaAs методом електроннографії [12] свідчить про його кристалічну, а не аморфну або полікристалічну структуру. Таким чином, при дослідженні спектрів КРС не повинно спостерігатися смуг від аморфної або полікристалічної фаз GaAs, а також піків від поверхневих оксидів.

Раманівські спектри були отримані з використанням $Z(X,Y)Z$ -геометрії. Аргонний лазер був використаний як джерело збудження, вимірювання були виконані при кімнатній температурі. Розмір лазерного пучка складав 1 мкм і спектральний дозвіл був не гірший 2 см^{-1} . Потужність випромінювання, що падала на зразок, становила 20 мВт.

У спектрах комбінаційного розсіювання світла пористих зразків GaAs, оброблених в атомарному водні, не спостерігалися піки із частотами 85, 183, 268, 369, 414, 471, 560 см^{-1} пов'язані з Ga_2O_3 та піки

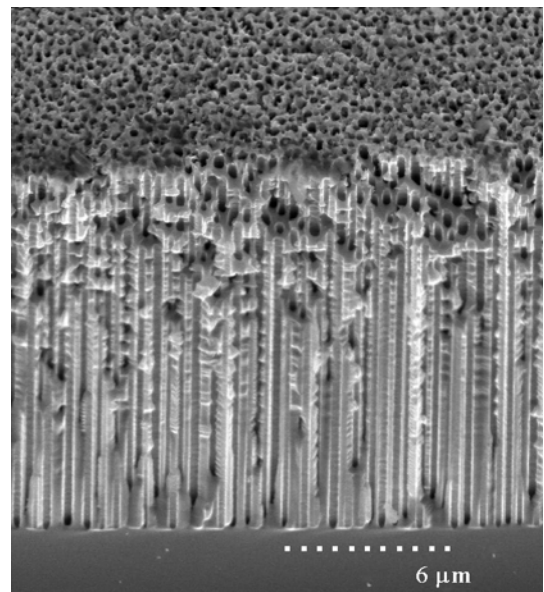


Рис. 2. Впорядкована структура шарів пористого GaAs, що спостерігалася за допомогою растрового електронного спектроскопу.

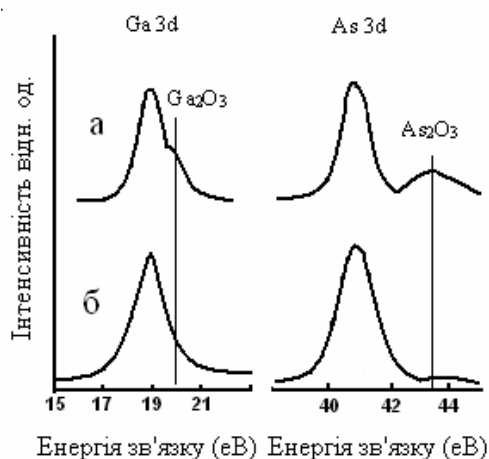


Рис. 3. Лінія 3d рівня атомів Ga та As для вихідної поверхні пористого GaAs (а) і відпаленої в атомарному водні (б).

із частотами 201, 418, 769 cm^{-1} пов'язані з As_2O_3 згідно [13]. Отож, у спектрах вимушеного комбінаційного розсіювання світла й у спектрах рентгенівської фотоелектронної спектроскопії пористих зразків GaAs, оброблених в атомарному водні, не виявлено слідів оксидів Ga_2O_3 і As_2O_3 .

На рис. 4 представлені спектри комбінаційного розсіювання світла монокристалічного GaAs (рис. 4а) і пористого GaAs (рис. 4б) для зразка № 3 в області частот 250-310 cm^{-1} . Частоти оптичних мод кристалічного GaAs для поздовжніх LO-фононів і поперечних TO-фононів були рівні 292 cm^{-1} і 268 cm^{-1} відповідно, а напівширини смуг для цих фононів 3 cm^{-1} і 5 cm^{-1} відповідно. Для пористого GaAs має місце відмінність в енергетичному положенні фононних реплік і в їх напівширинах. Що стосується зміни енергетичного положення фононних реплік GaAs після електрохімічної обробки, то це може бути зв'язане з наступними факторами. По-перше, така ситуація може бути пов'язана з короткохвильовим зсувом фононних LO- і TO- реплік монокристалічного GaAs, обумовлена зміною внутрішньої енергії матеріалу після деструкуючої його обробки. При цьому має місце короткохвильове зміщення TO-моди на 4 cm^{-1} , і подібне ж зміщення LO-моди на 3 cm^{-1} . Другим фактором, що призводить до зміни енергетичного положення фононних реплік GaAs, може бути те, що в процесі електрохімічної обробки зникають об'ємні LO- і TO-фононні репліки; замість них з'являються два нових фонони. Один з них – більш довгохвильовий – може бути приписаний поверхневому фонону GaAs. А інший – більше короткохвильовий – можна приписати локальному (LOC) фонону, пов'язаному з оксидами на розвинутій поверхні GaAs. Хоча концентрація оксидів на поверхні пористого GaAs, обробленого в атомарному водні, мінімальна. Для ідентифікації цих піків необхідні додаткові дискримінуючі експерименти. У першу чергу, пов'язані з варіацією

розмірів пор і ниток матеріалу. Що стосується напівширини смуг фононних реплік для пор- GaAs , те спостерігалось їхнє значне розширення до величин 6 cm^{-1} і 8 cm^{-1} відповідно, що свідчить про деструктацію матеріалу, пов'язану зі збільшенням внутрішньої поверхні пористого матеріалу. По-третє, з рис. 4б також видно, що відбувається перерозподіл інтенсивності між TO- й LO-модами, що, як показано в роботі [13], може бути пов'язане із сигналом фотолюмінісценції, що з'явився в цьому зразку. Така ситуація може бути пов'язана з ефектами розмірного

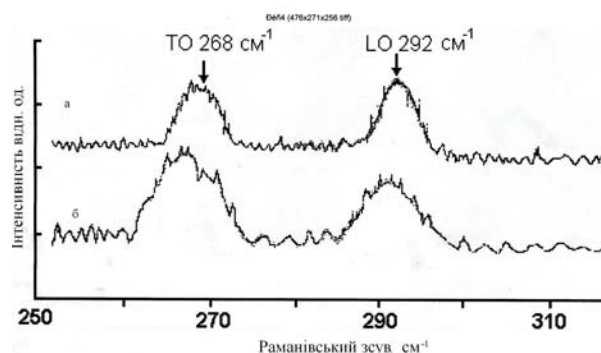


Рис. 4. Спектри комбінаційного розсіювання світла зразків монокристалічного (а) і пористого (б) GaAs.

квантування. Для кількісної оцінки розмірів кристалітів використовувалася модель фононного обмеження [14]. У рамках цієї моделі й у припущенні сферичної форми кристалітів, частотна залежність інтенсивності в комбінаційному розсіюванні світла описується наступною формулою.

$$I_s(\omega) = \int_0^1 \frac{dq \exp(-q^2 L^2 / 4) 4\pi q^2}{[\omega - \omega(q)]^2 + (\frac{G_0}{2})^2}$$

де $q = \frac{2\pi}{a_0}$ $a_0 = 5,65 \text{ \AA}$ – постійна ґратки об'ємного

GaAs, L – діаметр кристала, G_0 – ширина лінії оптичного фонона в кристалічному GaAs. Як дисперсійний закон нами використовувався вираз $\omega(q) = 269,5 + 22,5 \cos(q\pi)$, взятий з роботи [15]. У результаті розрахунку усереднений поперечний розмір пор виявився рівним $L = 45\text{-}70 \text{ нм}$. Це значення гарно узгоджується з результатами, отриманими з експериментів по растровій електронній мікроскопії.

Висновки

У роботі описана методика одержання пористого арсеніду галію шляхом анодного електрохімічного травлення (111)В поверхні n-GaAs, концентрація електронів у якому лежала в межах $10^{16}\text{-}10^{17} \text{ cm}^{-3}$. З результатів растрової електронної мікроскопії встановлено, що канали травлення утворюються перпендикулярно поверхні (111)В пластин GaAs.

Показано, що внутрішня межа розділу «пористий шар-підкладка» є майже ідеально плоскою. Відстань між сусідніми порами практично однакова. Визначено, що діаметр пор лежить у межах $d = 40\text{--}60$ нм. Установлено, що в процесі обробки спостерігається зміна енергетичного положення й напівширин фонових реплік пористого GaAs у порівнянні з монокристалічним, енергії поздовжніх LO-фононів і поперечних TO-фононів для якого

відповідно становлять 292 см^{-1} і 268 см^{-1} .

Автори вдячні Вдовенкову А.А. за дослідження на растровому електронному мікроскопі й Делалову В.В. за дослідження спектрів комбінаційного розсіювання.

Робота виконана при фінансовій підтримці ДФФД України проект 04.07/256.

- [1] L.T. Canham. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers // *Appl. Phys. Lett.*, **57**(10), pp. 1046-1048 (1990).
- [2] В.М. Демидович, Г.Б. Демидович, С.Н. Козлов и др. Абсорбционно-чувствительный диод на пористом кремнии // *Письма в ЖТФ*. **18**(14), сс. 57-59 (1992).
- [3] Ю.Н. Бузынин, С.А. Гусев, В.М. Данильцев, М.Н. Дроздов, Ю.Н. Дроздов, А.В. Мурель, А.И. Хрыкин, В.И. Шашки. Монокристаллические слои GaAs, AlGaAs и InGaAs, полученные методом газовой эпитаксии из металлоорганических соединений на подложках пористого арсенида галлия // *ПЖТФ*, **26**(7), сс. 64-70 (2000).
- [4] L. Bouzane, L. Beji, B. Ismail, L. Sfaxi, H. Maaref. Vertically stacked InAs/GaAs quantum dots grown on porous GaAs substrate // *Materials of the 4-th International conference*, Cullera-Valencia, 14-19 March, P. 342 (2004).
- [5] V.V. Kidalov, G.A. Sukach, A.O. Petukhov, A.S. Revenko, E.P. Potapenko. Photoluminescent properties of GaN thin films obtained by thermal annealing porous GaAs (001) substrates with active nitrogen radicals // *Journal of Luminescence*, **102-103**, pp. 712-714 (2003).
- [6] В.В. Кидалов, Г.А. Сукач, А.С. Ревенко, Е.П. Потапенко. Ультрафиолетовая люминесценция тонких пленок GaN, полученных методом радикало-лучевой гетероэпитаксии на пористых подложках GaAs (111) // *ФТП*, **37**(11), сс. 1303-1304 (2003).
- [7] H. Föll, S. Langa, J. Carstensen, M. Christophersen, I. Tiginyani. Pores in III-V Semiconductors // *Advanced Materials*, **15**(3), pp. 183-198 (2003).
- [8] M. Hao, H. Uchida, C. Shuo, T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno. Porous GaAs formed by a two-step anodization process // *Journal of Crystal Growth*, **174**(3-4), pp. 661-664 (1997).
- [9] S. Lango, I. Carstensen, M. Christophersen, H. Föll, I.N. Tiginyani. Nanostructurization of GaAs surface by means of photoassisted electrochemical anodization // *Appl. Phys. Lett.*, **78**, pp. 1074-1076 (2001).
- [10] L. Beji, L. Sfaxi, B. Tmail, S. Zghal, F. Hassen, H. Maaref. Morphology and photoluminescence studies of electrochemically etched heavily doped p-type GaAs in HF solution // *Microelectronics Journal*, **34**, pp. 969-974 (2003).
- [11] P. Prunici, G. Irmer, J. Monechen, L. Sirburu. Micro-Raman study on columnar GaAs nanostructures // *Materials of the 4-th International conference*, Cullera-Valencia, 14-19 March, pp. 258-259 (2004).
- [12] V.V. Kidalov, G.A. Sukach. Model of the nitridation process of nanoporous GaAs surface // *The fifth international conference on low dimensional structures and devices*. Cancun-Maynaya Riviera Mexico 12-17 December, (2004).
- [13] А.И. Белогорохов, С.А. Гаврилов, И.А. Белогорохов, А.А. Тихомиров. Оптические свойства пористого наноразмерного GaAs // *ФТП*, **39**(2), сс. 258-263 (2005).
- [14] J. Lockwood, P. Schmuki, H.J. Labbe. Optical properties of porous GaAs // *Physica E*, **4**(2), pp. 102-110 (1999).
- [15] Н.С. Аверкин, Л.П. Казакова, Э.А. Лебедев, Ю.В. Рудь, А.Н. Смирнов, Н.Н. Смирнова. Оптические и электрические свойства пористого арсенида галлия // *ФТП*, **34**(6), сс. 757-761 (2000).

V.V. Kidalov¹, G.A. Sukach², A.D. Bayda¹

Morphology of porous n-GaAs

¹Berdiansk State Pedagogical University,

²V.E. Lashkarev' Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine

Porous GaAs layers were obtained by anode electrochemical etching of n-GaAs wafers by treatment in C₂H₅OH and subsequent etching in KOH solve. Morphology of porous GaAs was investigated with the help of SEM (scanning electron microscopy). Composition of porous GaAs surface was studying by X-ray photoelectron spectroscopy. Porous GaAs layers was studying by Raman spectroscopy.