

PACS 68.35.BG 68.37.HK

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛОС РОСТА ФОСФИДА ИНДИЯ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ

Я. А. Сычикова¹, В. В. Кидалов¹, Г. А. Сукач²

¹ Бердянский государственный педагогический университет
ул. Шмидта 4, Бердянск, 71118, Украина, E-mail- V.V.Kidalov@mail.ru, Тел. 06153 46054

² Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарьова НАН Украины,
Проспект Науки 41, Киев, 03028, Украина

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛОС РОСТА ФОСФИДА ИНДИЯ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ

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

Аннотация. В настоящей работе представлен метод наблюдения полос роста кристаллов InP, легированных серой, заключающийся в электрохимическом травлении образцов. В результате на поверхности исследуемых кристаллов образуется картина концентрических темных колец шириной порядка 100 мкм, которые представляют собой места наиболее плотного скопления пор. Поры прорастают в тех областях, где концентрация серы максимальна. Это свидетельствует в пользу выбранного метода для наблюдения сегрегационных явлений в кристалле, которые проявляются в виде полос роста.

Ключевые слова: полосы роста кристалла, композиционная неоднородность, метод EDAX, сегрегационные явления

INVESTIGATION OF InP GROWTH BANDS BY SELECTIV ELECTROCHEMICAL ETCHING

J. A. Suchikova, V. V. Kidalov, G. A. Sukach

Abstract. In this work the method of observation of InP crystals growth bands is presented. This method deals with electrochemical etching of samples. As a results the surface of concentric dark circles of 100 mkm width was appear on the surface of investigated crystals. Pores appeared in the fields with the highest concentration of sulfur. It proves the suitability of *chosen method for observation of segration in crystals.*

Keywords: the crystal growth band, heterogeneous composition, EDAX method, effects of segregation

ДОСЛІДЖЕННЯ СМУГ РОСТУ ФОСФІДУ ІНДІЯ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ТРАВЛЕННЯ

Я. О. Сичікова, В. В. Кідалов, Г. О. Сукач

Анотація. У роботі представлено метод спостереження смуг росту кристалів InP, легованих сіркою, що полягає в електрохімічному травленні зразків. В результаті на поверхні досліджуваних кристалів утворюються концентричні темні кільця шириною приблизно 100 мкм, які є місцями скупчення пор. Пори проростають в тих областях, де концентрація сірки максимальна. Це свідчить на користь вибраного методу для спостереження явища сегрегації в кристалі, які виявляються у вигляді смуг росту.

Ключові слова: смуги росту кристалу, композиційна неоднорідність, метод EDAX, явище сегрегації

Введение

Фосфид индия (InP) имеет большие перспективы широкого промышленного применения. На его основе создаются обладающие высокими характеристиками полевые транзисторы и другие СВЧ приборы. Монокристаллические пластины InP используются в качестве подложек для выращивания различных гетероструктур для создания эффективных источников излучения (инжекционные лазеры, светодиоды) и быстродействующих фотоприемников для систем волоконно-оптических линий связи. Этот полупроводник перспективен также для разработки сверхбыстрых интегральных схем и сенсоров. На сегодняшний день InP является наиболее вероятным материалом для массового производства ИС. Нельзя не упомянуть о возрастающем интересе к пористому фосфиду индия, который обладает необычными оптическими и электрическими свойствами по сравнению с монокристаллическим. Этому вопросу посвятили свое внимание немало ученых [1-7].

Для выращивания монокристаллического InP применяют метод Чохральского (LEC) и метод вертикальной направленной кристаллизации (VGF).

Получение кристаллов с регулируемыми электрофизическими свойствами (такими, как тип проводимости, удельное сопротивление, концентрация и подвижность носителей заряда и др.) необходимо для производства на их основе лазеров и светодиодов. Для реализации этой задачи используют процессы легирования электрически активными примесями. Основными легирующими примесями при получении монокристаллов *p*-типа являются Zn и Cd, а при получении кристаллов *n*-типа — Si, Ge, Sn, S, Se, Te. Легирование донорными примесями до высоких концентраций сопровождается появлением микродефектов, однако приводит к снижению плотности дислокаций. Основную роль в образовании микродефектов играют собственные точечные дефекты. При высоких уровнях легирования на образование микродефектов оказывает влияние распад пересыщенного твердого раствора легирующей примеси. Основными технологическими проблемами при выращивании кристаллов фосфида индия является склонность к двойникованию, формирование дислокационных кластеров и сегрегационные явления, обусловленные высоким содержанием примеси в полуизолирующих

кристаллах. Концентрация примесей, являющаяся функцией скорости роста кристалла, имеет периодичность и вызывает т.н. “полосчатость легирования”. Это отчасти объясняется тем, что скорость роста кристалла на микроскопическом уровне не одинакова, а циклична. Выявление полос роста кристалла (линий сегрегации примеси) является важной технологической задачей, целью которой является получение кристаллов с наименьшей концентрацией дефектов и равномерное распределение их по поверхности и объему слитка. Среди методов наблюдения микродефектов следует отметить метод избирательного химического травления, метод фотоупругости, рентгеновский структурный анализ, рентгеновскую дифракционную топографию и электронную микроскопию.

Поскольку прямое наблюдение дефектов, связанных с неоднородностью распределения примеси сильно затруднено, наиболее распространенным методом их обнаружения является селективное травление пластин в растворе плавиковой кислоты при температуре 20⁰ С.

В настоящей работе нами предпринята попытка обнаружения таких дефектов на субмикронном уровне с помощью сканирующей электронной микроскопии, уже ставшей классическим методом исследования морфологии поверхности полупроводников.

Целью данной работы является выявление сегрегационных явлений, возникающих в процессе роста кристалла InP — так называемых полос роста кристалла, которые могут оказывать влияние на свойства монокристаллического фосфида индия, а также на пористые структуры, получаемые на подложках объемного кристалла. Кроме того, фосфид индия серьезно рассматривается рядом исследователей в качестве материала подложек для эпитаксиального выращивания нитридов металлов третьей группы. Получение же подложек с бездефектной структурой приповерхностных слоев и однородной морфологией поверхности является критичным для осуществления процесса гетероэпитаксии.

Техника эксперимента

Для эксперимента использовались монокристаллические образцы InP *n*-типа с ориентацией поверхности (111), легированные серой ($2,3 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$). Столь большая концентрация

примеси выбрана не случайно. Как уже было отмечено, легирование донорными примесями до высоких концентраций приводит к снижению плотности дислокаций, но одновременно сопровождается появлением микродефектов. К тому же, концентрация примеси в кристалле оказывает существенное влияние на электрофизические свойства кристалла. Нами было сделано предположение, что высокая концентрация примеси позволит более тщательно проследить образование полос сегрегации в экспериментальном кристалле. Исследуемые образцы фосфида индия выращивали по методу Чохральского с жидкостной герметизацией расплава. Пластины были вырезаны перпендикулярно оси роста и отполированы с обеих сторон.

Для выявления структурной неоднородности использовался метод избирательного электрохимического травления. Перед экспериментом образцы очищали в этаноле и дистиллированной воде. Электролитом служил раствор плавиковой кислоты, воды и этилового спирта в отношении 1:2:1. Травители на основе HF обладают меньшей скоростью травления, чем травители, содержащие соляную кислоту, но зато позволяют контролировать различные виды дефектов. Выбор указанного травителя обусловлен также тем, что процесс травления проводится при комнатной температуре. Это в свою очередь позволяет считать, что в процессе исследования не вносятся дополнительные нарушения в кристаллическую решетку материала, и плотность дефектов в нем не изменяется. Катодом служила платина. Плотность тока составляла 50 mA/cm^2 , а время травления изменяли от 5 до 15 мин. Эксперимент проводили при комнатной температуре в темноте. После травления поверхность образцов очищали этиловым спиртом и дистиллированной водой. Образцы обдували потоком азота и подвергали естественному старению в течение трех дней. Морфологию полученных пористых структур исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6490.

Результаты и их обсуждение

В результате электрохимического травления, которое не вносит дополнительных возмущений в исследуемый кристалл, на поверхности образцов появляются концентрические

кольца — темные и светлые полосы, которые видны невооруженным взглядом (рис. 1). При помощи SEM удалось установить, что темные полосы — это места более плотного скопления пор — ямок травления (рис. 2). Травление происходит локально именно в областях дефектов структуры кристалла.



Рис. 1. Полосы, образовавшиеся на поверхности кристалла InP(111) n-типа после селективного травления в растворе $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ (1:2:1), $j = 50 \text{ mA/cm}^2$, $t = 10 \text{ мин}$

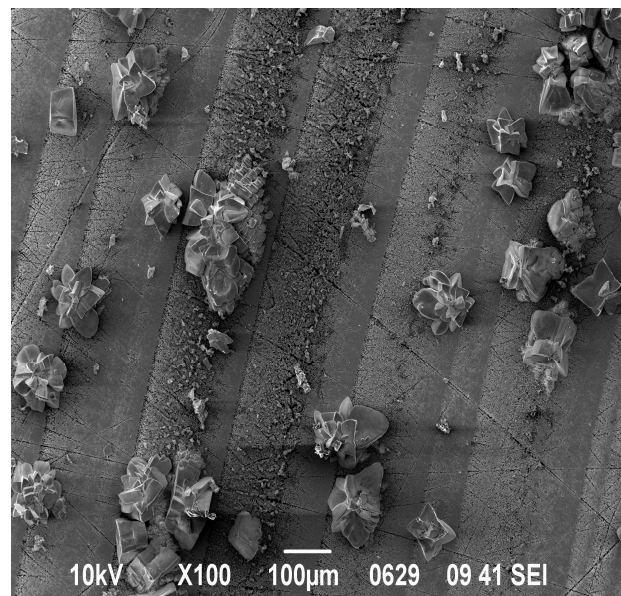


Рис. 2. Изображение пористой поверхности InP, полученное с помощью SEM

Ширина каждой полосы составляет приблизительно 100 мкм . Темные кольца имеют четкие внешние границы, тогда как границы,

направленные внутрь кристалла более размыты (рис. 3). Полосчатая неоднородность распределения компонентов — очень широко распространенное явление при выращивании монокристаллов. Можно также наблюдать увеличение концентрации входных отверстий пор по направлению от центра к периферии кристаллов. Понятие “полосчатость” отражает картину в продольном сечении кристалла. На самом деле соответствующие области простираются в двух измерениях в зависимости от способа выращивания и флуктуаций температуры [8]. Следует отметить что, полосчатость не всегда легко наблюдать и поэтому ее можно не заметить. Метод электрохимического травления позволил выявить подобные композиционные неоднородности структуры кристалла.

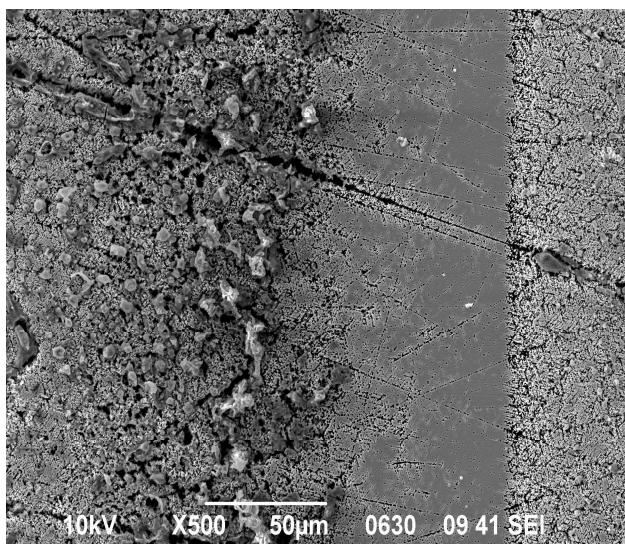


Рис. 3. Границы раздела темных и светлых полос на поверхности протравленного кристалла фосфида индия

Формированию сплошной границы срастания могут препятствовать упругие дальнедействующие напряжения. Источниками этих напряжений являются области композиционной и структурной неоднородности — полосы сегрегации примеси и скопления дефектов кристаллической структуры [9]. Микрофлуктуации скорости роста на границе твердой и жидкой фаз приводят к формированию полос сегрегации серы (полос роста). Более плотное скопление пор в центральных линиях сегрегации по отношению к периферийным свидетельствует об увеличении концентрации серы по направлению от центра к периферии кристалла фосфида индия. Кроме того, распределение серы в кри-

сталлах InP может быть неоднородным не только вдоль, но и поперек оси роста, при этом изменение параметра решетки твердого раствора вызывает упругие напряжения [10].

Наибольшее влияние на образование полос роста имеют флуктуации температуры в зоне кристаллизации. Если температурное поле асимметрично, тогда микроскопическая скорость роста кристалла будет отличаться по сечению тигля. Температурные флуктуации появляются также вследствие конвекции в ампуле. На эту конвекцию в значительной степени влияет температурный градиент в зоне кристаллизации [11].

Для обеспечения более равномерного распределения температуры и примесей по объёму расплава затравочный кристалл и тигель с расплавом вращают, причём в противоположных направлениях. Тем не менее, вдоль фронта кристаллизации всегда остаётся неподвижная область расплава переменной толщины, в которой транспорт компонентов расплава (например, примесей) осуществляется медленно исключительно за счёт диффузии [12]. Это обуславливает неравномерность распределения компонентов расплава по диаметру слитка (по сечению).

Ширина каждой полосы составляет в среднем 100 мкм, расстояние между полосами от 50 до 70 мкм (рис. 1). Как уже отмечалось, полосы — это места наиболее плотного скопления пор. Степень пористости на этих участках достигает 30 %, тогда как на промежуточных — менее 1 % (рис. 4).

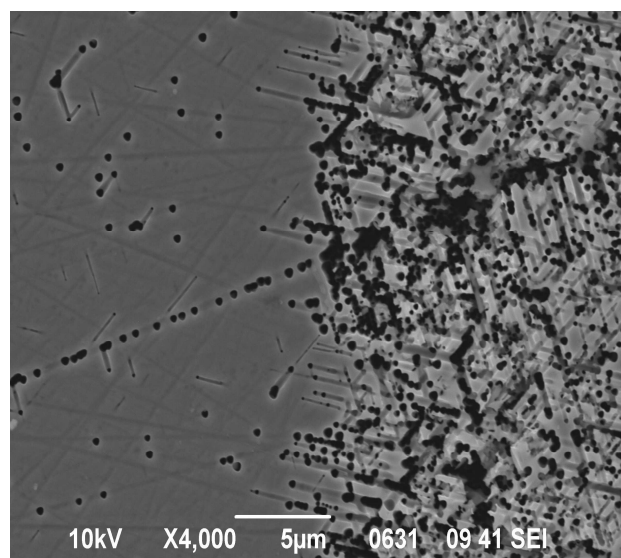


Рис. 4. Неоднородность распределения пор на поверхности кристалла InP

Ямки располагаются строго параллельно полосам флуктуации состава, из чего понятна причина их возникновения. Ряды выявляются парами, что связано с полосчатостью состава сплава, формирующейся при росте слитка. Это обусловлено тем, что данный вид дефектов образуется лишь тогда, когда градиент концентрации достигает критического значения, связанного с упругим напряжением, необходимым для образования линии сегрегации.

Из эксперимента и литературных данных [13] известно, что полосы сегрегации могут иметь фрагментарную структуру, и эта фрагментарность усиливается с увеличением содержания примеси (в данном случае серы). В частности, можно предположить, что прерывистое распределение контраста полос сегрегации обусловлено концентрацией серы и каждый фрагмент представляет собой область повышенной концентрации серы. Такая область может рассматриваться как включение, обладающее собственной деформацией, обусловленной несоответствием параметров кристаллической решетки этой области и окружающего материала. По мере остывания слитка происходит рост упругих напряжений такого включения, и сдвиговые компоненты остаточных упругих напряжений несоответствия могут вызвать пластическую деформацию.

Увеличение концентрации серы по направлению от центра к периферии кристаллов можно объяснить тем, что по мере остывания слитка в нем формируется неоднородное поле термоупругих напряжений.

На рис. 2 можно наблюдать кристаллиты размером от единиц до сотен микрометров, образовавшиеся во время селективного травления фосфида индия. Химический анализ, проведенный при помощи метода EDAX, свидетельствует о том, что кристаллиты состоят из атомов кислорода, фтора и индия в отношении приблизительно равном 1:1:2. Фосфор присутствует лишь в самых малых концентрациях (1 %). По этим результатам можно сделать предварительный вывод, что кристаллиты представляют собой оксиды индия и/или более сложные химические соединения. Кристаллиты располагаются по поверхности кристалла хаотично, т.е. без преимущественных мест скопления. Таким образом, образование кристаллитов не связано с распределением серы по сечению кристалла, а является частью химического процесса, про-

исходящего во время селективного электрохимического травления.

Выводы

В настоящей работе представлен метод наблюдения полос роста кристаллов InP, легированных серой, заключающийся в электрохимическом травлении образцов. В результате на поверхности исследуемых кристаллов образовалась картина концентрических темных колец шириной порядка 100 мкм, которые представляют собой места наиболее плотного скопления пор. Поры прорастают в тех областях, где концентрация серы максимальна. Это свидетельствует в пользу выбранного нами метода для наблюдения сегрегационных явлений в кристалле, которые проявляются в виде полос роста.

Появление нанобластей с различной концентрацией элементов может приводить к качественному изменению свойств InP. Дефектность кристаллов, связанная с полосчатой ростовой структурой, оказывает влияние на диэлектрические свойства кристаллов. С точки зрения использования данных веществ в оптических приборах наличие доменной (двойниковой) структуры является фактором нежелательным. Поэтому исследование данного явления является очень важным, как с точки зрения технологии изготовления кристаллов, так и с точки зрения изучения свойств, связанных с неоднородностью распределения компонентов, входящих в состав выращиваемых кристаллов. Следует отметить, что этот вопрос требует дальнейшего детального изучения.

Список литературы

1. Улин В.П., Конников С.Г., Природа процессов электрохимического порообразования в кристаллах $A^{III}B^V$ //ФТП. — 2007. — Т.41, №7. — С.854-867.
2. Khalifa S. Ben, Gruzza B., Robert-Goumet C., Bideux L., Monier G., Saidi F., Hassen, H. Maaref, G. Bremond, L. Be'ji, Study of porous III-V semiconductors by electron spectroscopies (AES and XPS) and optical spectroscopy (PL): Effect of ionic bombardment and nitridation process //Surface Science. — 2007-V.601. — С. 4531-4535.
3. Langa S., Carstensen J., Tiginyanu I. M., Christophersen M., Foll H., Self-Induced Voltage Oscillations during Anodic Etching of n-InP and Possible Applications for Three-Dimensional Microstruc-

- tures // *Electrochemical and Solid-State Letters*. — 2001. — 4, №6. — P. 50-52.
4. Langa S., Tiginyanu I. M., Carstensen J., Christophersen M., and Foll H., Self-organized growth of single crystals of nanopores // *Applied Physics Letters*. — 2003. — Т.8, №2-С. 278-280.
 5. Tiginyanu I. M., Kravetsky I. V., Langa S., Porous III – V compounds as nonlinear optical materials // *Physica Status Solidi (A)*. — 2003. — V. 197, N 2. — P. 549 – 555.
 6. Full H., Langa S., Carstensen J., Pores in III-V Semiconductors // *Advanced Materials*. — 2003. V. 15, N 3. — P. 183 – 198.
 7. Tsuchiya H., Hueppe M., Djenizian Th., Schmuki P., Electrochemical formation of porous superlattices on n-type (100) InP // *Surface Science*. — 2003. — V.547. — P. — 268-274.
 8. Langa S., Frey S., Carstensen J., Waveguide structures based on porous indium phosphide et al. // *Electrochemical and Solid-State Letters*. — 2005. — V. 8, N 2. — P. C30 – C32.
 9. Сорокин Л.М., Аргунова Т.С., Абросимов Н.В., Гуткин М.Ю., Забродский А.Г., Костина Л.С., Jung J.W., Je J.H., Композиционная неоднородность и дефекты структуры в кристаллах твёрдого раствора Ge_xSi_{1-x} выращенных методом Чохральского. // *Письма в ЖТФ*. — 2007- Т.33, №12. — С. 37-47.
 10. Pichonat T., Gauthier-Manuel B., Development of porous silicon-based miniature fuel cells // *Journal of Micromechanics and Microengineering*. — 2005. — V.15, № 9. — P. S179 – S184.
 11. Hollinger G., Bergignat E., Joseph J., Robach Y., On the nature of oxides on InP surfaces // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. — 1985. — V. 3, № 6. — P. 2082 – 2088.
 12. Aimin Liu and Changkui Duan, Radiative recombination and filling effect of surface states in porous InP // *Applied physics letters*. — 2001. — V. 78, № 1. — P. 43 – 46.
 13. Бессолов В. Н., Лебедев М. В. Халькогенидная пассивация поверхности полупроводников в A_3B_5 // *Физика и техника полупроводников*. — 1998. — Т. 32, № 11. — С. 1281 – 1299.