

ЕЛЕКТРОНІКА

УДК 621.315.592

Оксанич А.П.

Кременчуцький національний університет імені Михайла Остроградського

Притчин С.Е.

Кременчуцький національний університет імені Михайла Остроградського

Когдась М.Г.

Кременчуцький національний університет імені Михайла Остроградського

Холод О.Г.

Кременчуцький національний університет імені Михайла Остроградського

Мащенко М.А.

Кременчуцький національний університет імені Михайла Остроградського

УДОСКОНАЛЕННЯ МЕТОДУ ОТРИМАННЯ ПОРУВАТОГО ШАРУ НА ПІДКЛАДКАХ N-GaAs

У роботі запропоновано метод отримання поруватого шару на підкладках n-GaAs, який відрізняється застосуванням струму з амплітудою 30мА та визначено час травлення, який становив 3 хвилини, що дало змогу зменшити нерівномірність поруватого шару на 5% та отримати поруватість параметрів фотолюмінесценції поруватого шару для партії підкладок.

Ключові слова: напівпровідник, поруватість, GaAs, діод, Шоттки.

Постановка проблеми. Основні тенденції в розвитку електроніки пов'язані з підвищеною функціональною складністю електричних приладів підвищеної швидкодії і чутливості [1]. Ці вимоги визначають напрям робіт з пошуку нових матеріалів і технологічних процесів, які забезпечать необхідні якісні показники.

Останнім часом дослідники виявляють великий інтерес до властивостей композитних матеріалів, що являють собою безліч пов'язаних один з одним нанорозмірних частинок.

На базі поруватого арсеніду галію створюють електронні прилади, світловипромінювальні прилади, його можна використовувати для створення датчиків вологості, газових, хімічних і біологічних сенсорів, у фотодинамічній терапії.

Отримання плівок поруватого GaAs із високою густиною розподілу пор є досить складним завданням [2]. Проте зі швидким розвитком технології виготовлення нині можна досягти високої якості структури поруватого GaAs у набагато простіший спосіб та за більш низької собівартості.

Один із можливих способів полягає у використанні електрохімічних методів травлення з відповідним розчином електроліту.

Важливою характеристикою поруватих напівпровідників, що визначає більшість його фізичних параметрів, є ступінь пористості (P), яка визначається виразом:

$$P = \frac{P_p - P_{por}}{P_p}, \quad (1.1)$$

де P_p та P_{por} – платність монокристалічного та поруватого напівпровідника відповідно.

Ступінь пористості зразка визначається зазвичай гальванометричним методом (зважуванням). Визначення пористості цим методом проводиться в три етапи:

- зважування монокристалічної напівпровідникової пластини;
- витравлювання на ній пористого шару і зважування отриманого зразка;
- видалення пористого шару шляхом відгалужування його з підкладки і повторне зважування зразка.

По-перше, електрохімічна комірка для оптимального вирощування por-GaAs не проста конструкція, як це може здатися, у процесі його розвитку необхідно вирішити безліч технічних проблем.

По-друге, часто цей процес також вимагає освітлення. Це означає, що комірка для травлення мусить мати вікно.

По-третє, поруваті шари, призначені для використання в реальних пристроях, має задовольняти суворим вимогам до однорідності і відтворюваності параметрів шару.

Для досягнення згаданої вище однорідності, крім приладу, який має забезпечувати рівномірне освітлення, мусить мати високий ступінь безпеки і надійності, необхідно підтримувати високу якість і однорідність омичного контакту, рівномірне легування пластини.

Зважаючи на досить просту конструкцію без порівняння електродів, з підсвічуванням як опції, необхідно розглянути питання про одинарну або подвійну конфігурацію комірок, як це схематично показано на рис. 1. Зрозуміло, що у разі з тильним освітленням немає задньої сторони металізації, електроліт зазвичай перемішується або відкачується через комірку. Тоді як модель подвійної комірки є більш складною [3], тому що вона обходить проблеми, пов'язані з необхідністю мати хороший (однорідний і з низьким контактним опором) GaAs задньої сторони контакту [4]. У подвійній комірці задня сторона контакту знаходиться у розчині електроліту. Як правило, подвійна комірка має два платинові електроди, по одному в кожній комірці. Електроліти в двох комірках можуть бути різними, індивідуально оптимізовані для своїх «робочих місць» для забезпечення легкого електричного струму і для травлення пор відповідно. Крім того, на GaAs пластину можна нанести третій контакт. У міру того, як струм змушений проходити через пластину, його анодна сторона буде підлягати травленню.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Дослідження показали [5–7], що положення і геометрія електрода також мають великий вплив на однорідність por-GaAs шару. Як відомо, однорідність поверхні por-GaAs залежить від розподілу прикладеного електричного поля ліній (тобто рівномірність розподілу локальної густини струму) в процесі формування por-GaAs . У більшості досліджень показано, що під час вирощування пор використовується тонкий циліндричний електрод. Результати [7] показали, що в цьому разі в результаті вирощування por-GaAs утворилась неоднорідна

структура. Зокрема, утворені por-GaAs шари мали неоднорідну поверхню. Така ситуація спостерігається, позаяк силові лінії електричного поля згущуються в центральній області поверхні, аніж у краях. Це призводить до збільшення значення локальної густини струму і, як наслідок, більш високої поруватості в центральній області. Експеримент показав, що використання протилежних електродів реалізоване у вигляді платинової сітки або листа дає значне поліпшення поперечної однорідності параметрів por-GaAs . При цьому однорідний розподіл струму здебільшого найкраще досягається за рахунок використання протилежного електрода того ж розміру і площинної орієнтації як робочого електрода. Якщо використовується платинова сітка, площа загальної поверхні має бути порівняна з електродом і розміром отворів сітки менше, ніж відстань до електрода por-GaAs . Краща однорідність навколо центру може бути досягнута завдяки збільшенню розміру зразка і катода.

Також було виявлено, що аналогічні результати можуть бути досягнуті шляхом застосування катода більшого розміру, ніж зразок, і введення графітової пластини нижче зразка, який підтримують у однаковому потенціалі зразка. Графітова пластина електрично з'єднана зі зразком, це призводить до поліпшення якості як у бічній, так і у вертикальній рівномірності por-GaAs , навіть за низької густини струму $j=2 \text{ mA/cm}^2$.

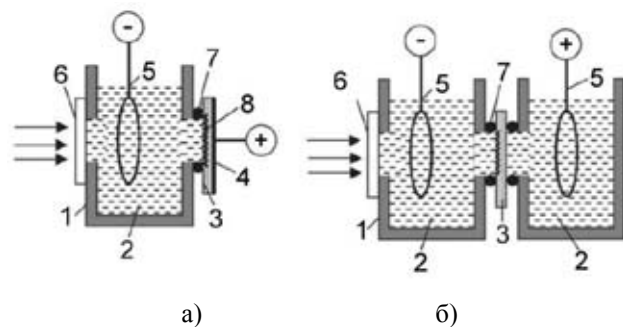


Рис. 1. Електролітичні комірки для виготовлення пористого шару: а) конфігурація з однією коміркою; б) конфігурація з двох комірок. 1 – ПВХ ванна; 2 – електроліт; 3 – зразок; 4 – омичний контакт; 5 – платиновий електрод; 6 – вікно з кварцу; 7 – кільце ущільнювача, 8 – поруватий шар; стрілки показують напрям освітлення

Крім того, слід враховувати, що процес розчинення GaAs особливо у водних електролітах завжди виробляє водень, і утворені пухирці водню можуть чіплятися за поверхню пластини і привести до зміни локального потенціалу.

Пухирці заважають процесу дифузії всередині пори, дегенерація пори спостерігається раніше,

ніж у вільних районах. Дегенерація спостерігається в просторово обмеженій області, що відповідає діаметру пухирця. У будь-якому разі бульбашки водню можуть викликати значну неоднорідність параметрів *por-GaAs* або в бічному напрямі, або в глибині шару *por-GaAs*, і його слід уникати.

Необхідний точний контроль температури електроліту, щільності струму і напруги, це вимагає оптимізованої електронної схеми управління. Об'єм комірки також є важливим фактором. Великі обсяги електроліту можуть сприяти більш однорідному травленню, але підняти ціну і питання безпеки.

Напівпровідники *por-GaAs* розрізняють залежно від типу пор і їх детальної структури або морфології (хімічних) властивостей поверхні і поведінки старіння в повітрі. Це особливо важливо для датчиків, конструкція яких заснована на *por-GaAs*. Такі параметри, як геометричний тип пор (мікро, мезо, макро), основний режим зростання (кристалографічної або поточного рядка орієнтації), морфологія (губчастий, фрактальний, сильно розгалужені та з'єднані між собою, злегка розгалужені і не з'єднані між собою, прямі і циліндричні тощо), а також вторинні або похідні параметри, такі як пористість, товщина, розподіл пор за розмірами тощо, впливають з властивостей основної маси *por-GaAs*.

Постановка завдання. Таким чином, виробництво будь-яких пристроїв, заснованих на *por-GaAs*, має враховувати особливості процесу травлення, який завжди буде в основі технології виготовлення цього пристрою.

Як було зазначено раніше, велика різноманітність пористих плівок, починаючи від мікропор до макропор з діаметром, що перевищує 10 мкм, і від типу структури до абсолютно циліндричних пор з великими пропорціями. Різні конструкції і розміри пор відображають відмінності в умовах підготовки або різних точках у великому просторі параметрів.

Виклад основного матеріалу дослідження. Процес формування *por-GaAs* ($n > 10^{17} \text{ см}^{-3}$) схематично показаний на рис. 2. На початковій стадії формування рельєфу відбувається в результаті випадкових актів розчинення (контур 1 границі GaAs/HF). Коли нерівності на поверхні стають настільки різкими, що на них відображається просторовий заряд, іони F збираються на впадинах, позитивний заряд дірок наводиться на височинах (контур 2 границі GaAs/HF). На денцях пор густина анодного струму підвищується порівняно з

середньою за обсягом, у цій області в електроліті виникає іонне збіднення, відбувається мікрополіровка поблизу дна пор (контур 3 кордону GaAs/HF). Розмір області мікрополіровки визначає характерний діаметр пор, який обмежений зверху умовою досить високої локальної густини анодного струму, що забезпечує іонне збіднення в електроліті (контур 4 кордону GaAs/HF).

Чисельне моделювання процесу анодизації проводилося на *n-GaAs* двомірної сітки (160x160) [8]. Кожна позиція на сітці визначена як осередок. Крок сітки відповідає просторовому розміру флуктуації поверхневого заряду. N дірок здійснюють випадкове перенесення, здійснюючи стрибки на довжину вільного пробігу (рис. 3). Як тільки дірка виявляється в радіусі RD від найближчого з дна пори, починається дрейф у напрямі цього дна. Після досягнення діркою кордону розділу в деякій точці аналізується кривизна кордону в межах інтервалу L по обидві сторони від цієї точки. Розпад відбувається в найбільш різких височинах на заданому інтервалі. Для того щоб зв'язати параметр L з експериментальними параметрами було використано емпіричне відношення [9]:

$$j_{PS} = Cc^{3/2} \exp\left(\frac{-E_A}{kT}\right), \quad (1.2)$$

де критична щільність струму j_{PS} а концентрація HF виражені в mA/cm^2 та вага у % відповідно, $C=1,6 \cdot 10^6 \text{ mA} \cdot (\text{вага, \%})^{-3/2}/\text{cm}^2$ та $E_A=323 \text{ меВ}$.

Можна грубо оцінити середній діаметр пор у таких припущеннях:

- а) густина струму дорівнює j_{PS} а денцях пор і нулю далеко від них;
- б) всі пори мають однаковий діаметр;
- в) число пор на одиницю площі вихідної поверхні не змінюється з часом.

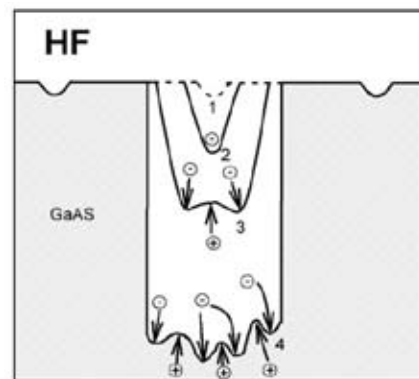


Рис. 2. Схематична ілюстрація механізму формування *por-GaAs*

Тоді можливо записати:

$$j = N_s \cdot j_{PS} \cdot \pi d^2 / 4 \quad (1.3)$$

де j середня по поверхні por-GaAs щільність струму, N_s щільність порувагої поверхні.

З рівняння (1.3) середній діаметр пор дорівнює:

$$d = \sqrt{\frac{4j}{\pi C c^{3/2} N_s} \exp\left(\frac{E_A}{kT}\right)} \quad (1.4)$$

Параметр L , виражений в кроках сітки, дорівнює d , що визначається за формулою (1.4).

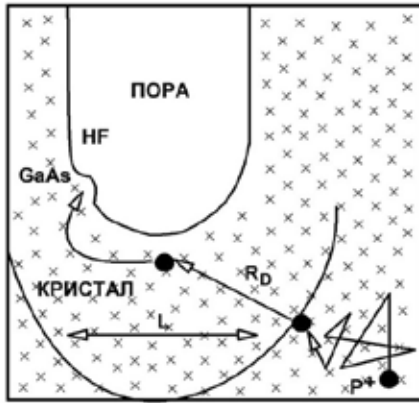


Рис. 3. Схематична ілюстрація для обчислення алгоритму для $n\text{-GaAs}$

Обчислення кривизни поверхні розгалуженої структури (на відміну від кривизни лінії кордону) має досить ускладнений алгоритм і збільшує витрати машинного часу, що навряд чи виправдано. З іншого боку, зроблені оцінки діаметра пор і середньої відстані між порами залишаються справедливими для тривимірного випадку. У цьому сенсі окремі результати двовимірного моделювання можна зіставляти з характеристиками реальних структур GaAs .

На рис. 4 представлена матриця зображень, отриманих за допомогою чисельного моделювання на двовірній сітці (160×160) для $N = 80$. Чорний колір відповідає порам. На кожному зображенні пори ростуть зверху вниз. Кожен рядок і стовпець матриці помічені значеннями ефективних параметрів моделювання R_D і L . Видно, що діаметр пор збільшується з ростом L , що відповідає зростанню щільності струму і/або зменшенню концентрації HF . У межах діаметра L пори безперервні в латеральному напрямі, що узгоджується з результатами ПЕМ з високою роздільною здатністю для мікро- і макропоруватих шарів кремнію. Безперервність досягається завдяки включенню в моделювання фактора L , позаяк моделювання, засноване на традиційній моделі обмеження дифузією, дає змогу отримувати тільки розгалужені пори. Для $L = 4$ і $R_D = 0$ щільність струму досить велика, щоб досягався ефект електрополірування. Зростання R_D при-

зводить до витягування пор і збільшення відстані між ними. За $L = 0$ і $R_D = 10$ і 20 напрям росту практично передбачуваний, оскільки активна зона для кожної пори обмежена її нижньою точкою. Подібні умови були реалізовані Леманном і ін. [9] у використанні затравочних лунок і зворотного засвічення. Кожному зображенню на рис. 4 можна поставити у відповідність один із зразків реального GaAs .

Для отримання поруватих шарів GaAs застосовувалися пластини $n\text{-GaAs}$ (100), леговані оловом. Перед анодним травленням пластини піддавали хімічному очищенню стандартними методами з використанням трихлоретилену, ацетону та метанолу послідовно і після очищення промивали дистильованою водою. Травителем використовувався розчин $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1$.

Для вирощування поруватих шарів було обрано двокамерну комірку з можливістю освітлення зразків через вікно.

Один із головних чинників, що впливає на параметри поруватих шарів, використовуючи електролітичний метод, є струм/напруга анодування. Тому увагу було сконцентровано на блок живлення для контрольованого технологічного процесу вирощування.

Під час проектування було синтезовано структурну схему, яку зображено на рис. 5.

Електрохімічні комірки виконані з фторопласту. Як катод застосовуються пластини з платини, котрі з'єднані з блоком живлення, який контролює струм/напругу під час травлення. Для дослідження впливу різних спектрів світла під час травлення на зміну параметрів поруватого шару використовуються змінні фотофільтри. Для автоматичного контролю використовується персональний комп'ютер, що керує блоком реле для включення примусового освітлення, блоком живлення та контролює вихідні параметри струму/напруги.

Як експрес-аналіз впливу морфології шарів поруватого GaAs на спектри випромінювання застосовувався метод фотолюмінесценції (ФЛ), яка збурювалась лазером з довжиною хвилі 405 нм. Спектри ФЛ вимірювалися за кімнатної температури за допомогою ІК спектрофотометра. Для усунення можливого побічного випромінювання на виході лазера поміщали оптичний фільтр, який пропускав тільки основне випромінювання лазера, а на вході спектрометра розміщували фільтр, який не пропускав лазерне випромінювання. У збуренні ФЛ отриманих шарів було виявлено яскраве випромінювання в зелено-жовтому діапазоні хвиль.

Залежність інтенсивності ФЛ від інтенсивності збудження була практично лінійною. Мікроструктура області світіння була досить однорідною, а інтенсивність випромінювання – стабільною в часі. Для всіх шарів спостерігається зрушення ІК максимуму в короткохвильову область спектра ФЛ. Всі зразки rogoGaAs мають ФЛ у видимій області спектра. Інтенсивність і форма смуги залежать від умов отримання поруватих шарів (рис. 6). Можна бачити, що інтенсивність ФЛ збільшується, а її пікова довжина хвилі зменшується, коли

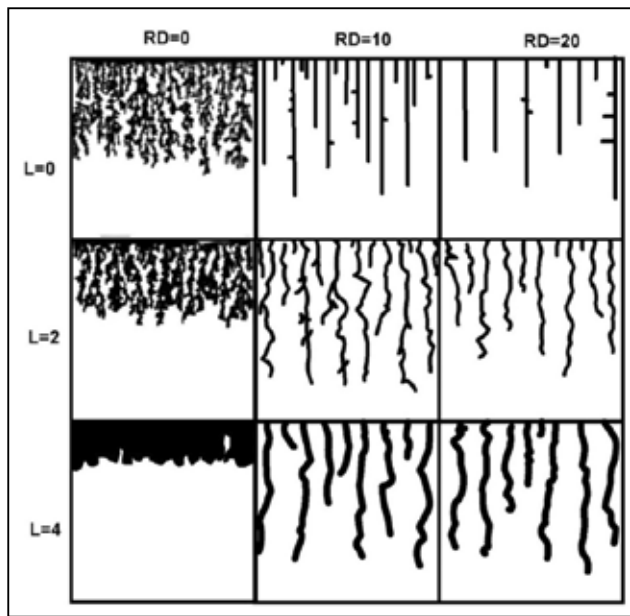


Рис. 4. Матриця зображень поруватої структури, отриманих у варіації параметрів моделювання R_D і L . Пори пофарбовано в чорний колір і ростуть вони зверху вниз

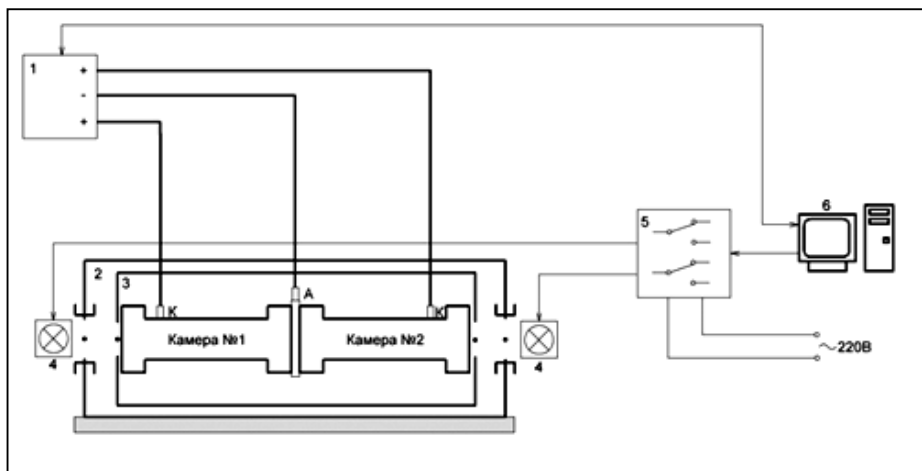


Рис. 5. Схема структурна комп'ютерно-інтегрованої системи контролю параметрів вирощування поруватого шару: А – анод; К – катод; 1 – блок живлення; 2 – герметична камера; 3 – електрохімічна комірка; 4 – лампи для примусового освітлення; 5 – блок реле для живлення ламп; 6 – персональний комп'ютер

поруватість збільшується. Це пов'язано з тим, що зі збільшенням поруватості шару зменшується середній розмір мікропор, отже, зростає щільність люмінесцентних нанокристалів. Збільшення поруватості також означає і зменшення кількості матеріалу, що залишився в структурі. Продовження процесу розчинення протягом тривалого часу за високого струму зрештою призводить до зменшення інтенсивності ФЛ.

Видно, що тривале травлення за малої щільності струму 10 mA/cm^2 призводить до більш розвиненої поверхні з меншими розмірами характерних структур, ніж за меншого часу травлення, але з великою щільністю струму 30 mA/cm^2 і 100 mA/cm^2 . Для математичної характеристики текстури поверхні використовуємо середню квадратичну шорсткість S_q , яка визначається як:

$$S_q = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (H_i - \hat{H})^2}{N}}, \quad (1.2)$$

де N – число вимірних точок, \hat{H} середня висота (нульовий рівень), висота i -тої точки. Результати вимірювань показали, що середня квадратична шорсткість для зразків а, б та в відповідно $S_{q_a}=2,96 \text{ nm}$, $S_{q_b}=1,85 \text{ nm}$, $S_{q_c}=1,63 \text{ nm}$.

Дослідження ФЛ поверхні rog-GaAg продемонструвало, що зі збільшенням густини струму поверхня плівок стає більш гладкою порівняно з rog-GaAg , отриманим за струму $j=10 \text{ mA/cm}^2$. Калібрувальні досліді з визначення пористості показали, що за збільшення щільності струму від $j=10 \text{ mA/cm}^2$ до $j=100 \text{ mA/cm}^2$ відбувається зменшення пористості від 50% до 30%, а характерні розміри зменшуються від 8,0 нм до 4,2 нм.

Нижче наведено дані у табл. 1 та 2 для порівняння моделювання і експерименту. У табл. 1 густина анодного струму є єдиним змінним параметром. В інтервалі $20 \text{ mA/cm}^2 \leq j \leq 40 \text{ mA/cm}^2$ спостерігається гарна відповідність. Для відповіді на запитання, чому виникають розбіжності за густини струму вище 40 mA/cm^2 , необхідно пояснити, що в моделі значення $P=100\%$ зумовлено рівністю діаметра пор відстані між ними. При цьому для більшості

Таблиця 1

Порівняння залежностей пористості P від щільності анодного струму j , отриманих у моделі і в експерименті. Рівень, концентрації $\text{HF}=20\%$ у розчині електроліту

j mA/cm^2	N_s cm^{-2}	$D_{\text{мод}}$ нм	Дексп нм	$P_{\text{мод}}$ %	$P_{\text{експ}}$ %
1	–	7 ± 3	–	33	31 ± 2
2	–	7 ± 3	–	33	31 ± 2
5	4×10^{11}	7 ± 3	–	33	32 ± 2
10	4×10^{11}	7 ± 3	–	33	36 ± 3
15	4×10^{11}	7,5	$7,5 \pm 0,5$	40	40 ± 3
20	4×10^{11}	8,3	–	49	46 ± 3
30	4×10^{11}	11,1	–	68	53 ± 3
40	4×10^{11}	11,8	–	79	61 ± 3
60	4×10^{11}	15,8	–	100	65 ± 3
80	4×10^{11}	19,4	–	100	74 ± 3

Таблиця 2

Порівняння характерних значень діаметра пор залежно від щільності анодного струму j і концентрації $\text{HF}=20\%$ у розчині електроліту з, отриманих у моделі і в експерименті

j mA/cm^2	c вага, %	ρ cm^{-3}	ρ $\text{Om} \times \text{cm}$	R_p нм	$D_{\text{мод}}$ нм	Дексп нм
10	49	10^{17}	0,09	10	2	8 ± 2
10	10	10^{17}	0,09	10	55	40 ± 5
2	49	–	0,01	–	7 ± 3	4 ± 1

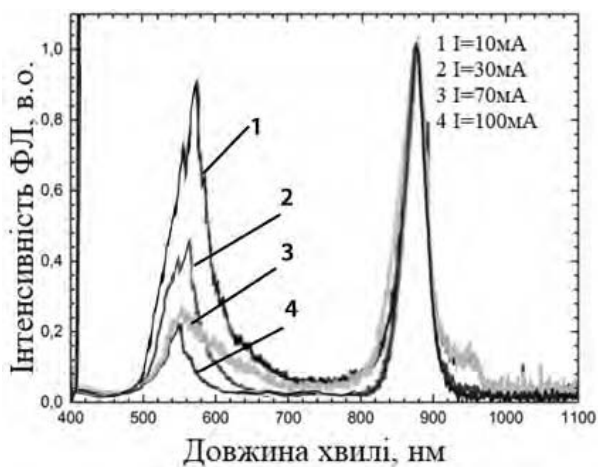


Рис. 6. Фотолюмінесценція зразків porousGaAs, отриманих за струмів травлення $10 \div 100$ мА

пор виконувалася умова, коли їх діаметр перевищував міжпорувату відстань і під старими

порами формувалася одна пора великого діаметра (25–100 нм). Однак травлення арсенід галієвих міжпоруватих перегородок товщиною 10 нм пригнічується, мабуть, через ефект розмірного квантування, який у моделі освіти сильно легованого кремнію не враховувався.

Висновки. Отримала подальший розвиток модель процесу вирощування поруватого арсеніду галію за анодного травлення в розчині HF , яка відрізняється тим, що дає змогу враховувати щільність струму та концентрації розчину впливу на морфологію поруватої плівки арсеніду галію.

Удосконалено метод отримання поруватого шару на підкладках n-GaAs, який відрізняється застосуванням струму з амплітудою 30 мА та визначено час травлення, який становив 3 хвилини, що дало змогу зменшити нерівномірність поруватого шару на 5% та отримати поруватість параметрів фотолюмінесценції поруватого шару для партії підкладок.

Список літератури:

1. Sailor M.J. Sensor applications of porous silicon / L. Canham. Properties of porous silicon. London: INSPEC, 1997. P. 364–370.
2. Lehmann V., Gosele U. Porous silicon formation: A quantum wire effect. Appl. Phys. Lett. 1991. V. 58. № 8. P. 856–858.
3. Sabataityte J., Simkiene I., Bendorius R.A., Grigoras K., Jasutis V., Pacebutas V., Tvardauskas H., Naudzius, K. Morphology and strongly enhanced photoluminescence of porous GaAs layers made by anodic etching. Mater. Sci. Eng. 2002. V. 19. Iss. 1–2. P. 155–159.

4. Optical and Electrical Properties of Porous Gallium Arsenide. / N.S. Averkiev, L.P. Kazakova, É.A. Lebedev, Yu.V. Rud', A.N. Smirnov and N.N. Smirnova. Semiconductors, Vol. 34, No. 6, 2000, pp. 732–736.
5. Salehi A., Nikfarjam A., Kalantari D.J. Pd/porous-GaAs Schottky contact for hydrogen sensing application. Sensors Actuators B. 2006. V. 113. P. 419–427.
6. Porous GaAs as a possible antireflective coating and optical diffusor for III–V solar cells Giovanni Flamand* and Jef Poortmans phys. stat. sol. (a) 202, No. 8, 1611–1615 (2005).
7. Alireza Salehi, Alireza Nikfarjam, and Dara Jamshidi Kalantari. Highly Sensitive Humidity Sensor Using Pd/Porous GaAs Schottky Contact. IEEE SENSORS JOURNAL, VOL. 6, NO. 6, DECEMBER 2006. 1415–1421.
8. Александров Л.Н., Новиков П.Л. Моделирование образования структур пористого кремния. Письма в ЖЭТФ, 1997, т. 65, № 9, С. 685–690.
9. Aleksandrov L.N. and Novikov P.L. Mechanisms of formation and topological analysis of porous silicon – computational modeling. Computational modeling of issues in materials science. Symposium Proc, 1997, v. 70, p. 406–410; Computational materials science, 1998, v. 10, p.406-410.

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОГО СЛОЯ НА ПОДКЛАДКАХ N-GAAS

В работе предложен метод получения пористого слоя на подкладках n-GaAs, который отличается применением тока с амплитудой 30 мА и определено время травления, составившее 3 минуты, что позволило уменьшить неравномерность пористого слоя на 5% и получить пористость параметров фотолюминесценции пористого слоя для партии подкладок.

Ключевые слова: полупроводник, пористость, GaAs, диод, Шоттки.

IMPROVING THE METHOD OF RECEIVING THE PURPOSE OF THE N-GAAS DEPOSITS

The method of obtaining a porous layer on the n-GaAs substrates is proposed, which differs by applying a current of 30 mA amplitude and determines the time of etching which was 3 minutes, which allowed to reduce the unevenness of the porous layer by 5% and obtain porosity of the parameters of the photoluminescence of the porous layer for the batch of substrates.

Key words: semiconductor, porosity, GaAs, diode, Schottky.