

06:07

Электрохимическое травление $p-n$ -GaN/AlGaN-фотоэлектродов

© А.С. Усиков^{1,2}, Н. Helava², А. Nikiforov⁴, М.В. Пузык^{1,3},
Б.П. Папченко¹, Ю.В. Ковалева¹, Ю.Н. Макаров^{2,5}

¹ Университет информационных технологий, механики и оптики,
Санкт-Петербург, Россия

² Nitride Crystals Inc., 181 E Industry Ct., Ste. B, Deer Park, NY 11729, USA

³ Российский государственный педагогический университет
им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия

⁴ Boston University, Photonics Center, 8 St. Mary's St., Boston, MA 02215,
USA

⁵ Группа компаний „Нитридные кристаллы“, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: puzyk@mail.ru

Поступило в Редакцию 16 декабря 2015 г.

Исследованы особенности травления $p-n$ -структур GaN/AlGaN в щелочном электролите на основе КОН. Установлено, что вначале процесс коррозии проходил сквозь p -слои по вертикальным каналам, связанным с прорастающими дефектами в структуре. Затем процесс коррозии проходил в латеральном направлении по n -слоям структуры, формируя локальные полости и пустоты. Латеральное травление связано с присутствием положительных пьезоэлектрических зарядов на границах слоев n -AlGaN и n -GaN и положительно заряженных ионизированных доноров в области пространственного заряда $p-n$ -перехода.

Одним из направлений создания простых генераторов водорода является прямой фотоэлектролиз воды с использованием полупроводниковых структур в качестве рабочих электродов. При фотоэлектролизе на поверхности полупроводника, погруженного в водный раствор электролита и облучаемого солнечным светом, происходит разложение воды с выделением водорода или кислорода в зависимости от типа проводимости материала. Энергия для расщепления воды возникает за счет поглощения солнечного света. Процесс может быть спонтанным, если электродные потенциалы реакций образования кислорода и водорода находятся в пределах запрещенной зоны полупроводника, что выполняется для материалов на основе GaN [1,2].

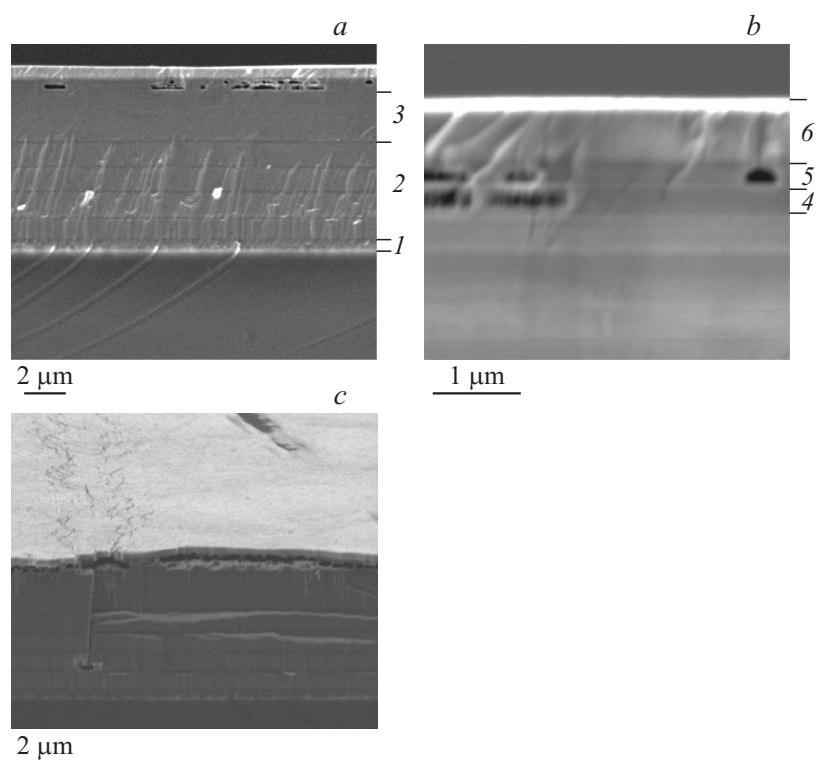


Рис. 1. Изображения сканирующего электронного микроскопа поперечного скола структуры 1 (*a*, *b*) и структуры 2 (*c*) после фотоэлектрохимического травления. Цифрами обозначены слои структуры: 1 — буферные слои AlN/AlGaN; 2 — четыре пары слоев AlGaN/AlGaN для уменьшения механических напряжений в структуре; 3 — контактный слой *n*-GaN:Si; 4 — барьерный слой *n*-AlGaN; 5 — активный слой GaN:(Zn+Si); 6 — контактный слой *p*-GaN и барьерный слой *p*-AlGaN. Структура 2 имела больший фототок, чем структура 1.

Для практического применения метода и реализации его потенциальных возможностей необходимо обеспечить эффективность генерации водорода и долговечность полупроводниковых электродов. Усилия исследователей были направлены в первую очередь на обеспечение

эффективности этого процесса с точки зрения выделения водорода, используя электроды на основе материалов GaN и InGaN [1,3]. Однако для длительной работоспособности всей системы фотоэлектролиза причины коррозии электродов в растворах электролитов изучены недостаточно. В данной работе исследовалась коррозионная стойкость *p-n*-структур GaN/AlGaN с *p*-GaN-слоем на поверхности при фотоэлектрохимическом процессе в щелочном растворе KOH.

Гетероструктуры GaN/AlGaN толщиной 8–10 μm выращивались методом хлоридно-гидридной газофазной эпитаксии на сапфировых подложках диаметром 2 inch (рис. 1). Для проведения процесса фотоэлектролиза воды выращенные структуры частично погружались в водный раствор KOH ($\sim 5.7 \text{ wt}\%$, $\text{pH} = 14$) в условиях освещения ксеноновой лампой (AM 1.5 стандартный спектр, концентрационный фактор $\sim 20\times$) и при подаче питания +2.5 V от внешнего источника. Облучаемая площадь (пятно засветки) была диаметром около 33 mm. В качестве второго электрода использовалась никелевая пластина диаметром 2 inch, расположенная на расстоянии 3 cm. Процесс фотоэлектролиза проходил в течение 6 min. В экспериментах фототок несколько изменялся со временем и различался у разных образцов от 2.2 до 9.7 mA ($0.25\text{--}1.1 \text{ mA/cm}^2$). Затем структуры исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), а также методами катодolumинесценции (КЛ).

Области структур, которые были погружены в электролит, но не облучались светом, оказались не подвержены коррозии (травлению) за время экспериментов. Изменение морфологии поверхности и травление слоев структур после электрохимического эксперимента наблюдались в пятне засветки от ксеноновой лампы. На рис. 1 можно видеть два ряда горизонтально расположенных микрополостей, которые являются следствием электрохимического травления. Положение этих полостей, соотнесенное со слоями структуры, позволяет сделать вывод, что они образуются в активном слое *n*-GaN (Zn + Si) и нижележащем буферном слое *n*-AlGaN. На образцах с более высоким фототоком микрополости расширяются вдоль слоев, перекрывают друг друга, образуя большие пустоты, которые приводят к отслоению верхних слоев от структуры (рис. 1, *c*).

На поверхности образцов в пятне засветки наблюдались характерные ямки травления после фотоэлектрохимического процесса с плотностью от $2 \cdot 10^8$ до $(1\text{--}2) \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ в наиболее дефектных местах

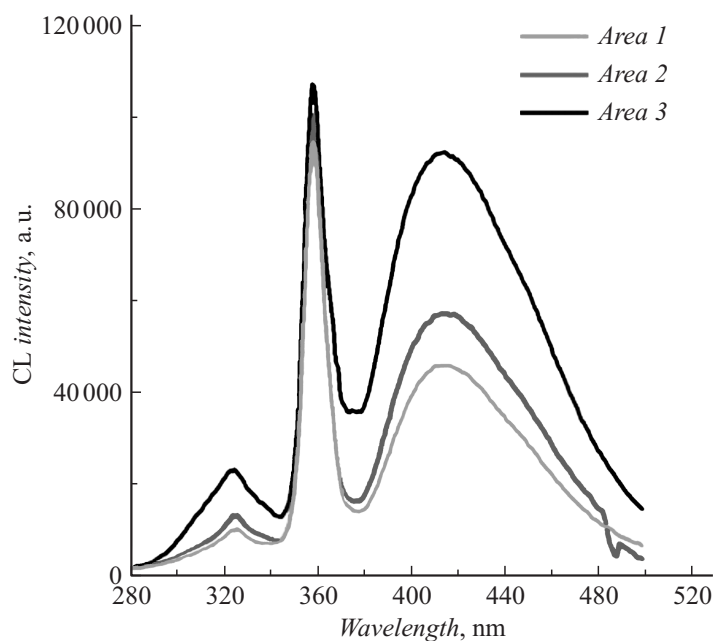


Рис. 2. Спектры КЛ структур GaN/AlGaN, снятые со скола (ускоряющее напряжение 10 kV, размер области возбуждения $20 \times 15 \mu\text{m}$). Вставки обозначают области образца на поверхности, где происходило измерение спектров КЛ по сколу. Область 1 не подвергалась воздействию электролита. Область 2 подвергалась воздействию электролита. Область 3 подвергалась одновременному воздействию электролита и света.

структур около микротрещин, которые наблюдались в выращенных структурах. По-видимому, плотность ямок травления соответствует плотности прорастающих дислокаций и сам процесс травления структур во многом происходил по дефектам.

Спектры КЛ, снятые с поверхности структур в разных местах (рис. 2), имели один доминирующий широкий пик при 420 nm, связанный с рекомбинацией в слое GaN:(Zn + Si). Интенсивность пика была заметно выше в области, подвергавшейся одновременному воздействию электролита и света, т.е. там, где происходило травление, предположительно по дефектам, и плотность безызлучательных каналов рекомбина-

ции уменьшалась. Спектры КЛ, снятые со скола структур GaN/AlGaN, имели дополнительно к пику при 420 nm два характерных пика при 360 и 324–331 nm (рис. 2), что соответствует в целом слоям структуры (рис. 1). Пик КЛ от слоя *p*-GaN, наблюдаемый обычно при 440 nm, перекрывался более интенсивным пиком при 420 nm.

Очевидно, что наблюдаемое травление проходит в местах протекания фототока. Известно, что растекание тока в структурах GaN/AlGaN или GaN/InGaN неоднородно и связано с наличием шунтов проводимости в системе протяженных дефектов, пронизывающих всю структуру [4]. Полости на рис. 1 позволяют полагать, что процесс их образования содержит два этапа.

На первом этапе процесс травления осуществлялся вертикально через каналы сквозь верхние слои *p*-типа до нижележащих слоев *n*-типа. Каналами могут быть прорастающие дефекты, границы зерен и микротрещины, характерные для мозаичной структуры III-N материалов. Мы полагаем, что фотовозбужденные носители участвуют в электрохимической реакции окислительного разложения *p*-GaN в местах протекания фототока по прорастающим дефектам, являющимся каналами с высокой проводимостью, образуя оборванные связи атомов алюминия (Al^{3+}) и галлия (Ga^{3+}). Щелочная среда электролита (гидроксид-ионы OH^-) взаимодействует с катионами Al^{3+} и Ga^{3+} , приводя к образованию растворимых соединений алюминия и галлия [5,6], что стимулирует дальнейший процесс травления. Слои *p*-GaN и *p*-AlGaN имеют отрицательно заряженные ионизованные акцепторы, атомы магния (Mg^-), которые могут частично экранировать положительно заряженные оборванные связи и предотвращать слоевое травление, не препятствуя селективному травлению вдоль прорастающих дефектов в глубь структуры.

На втором этапе травление происходит в латеральном направлении (вдоль слоя), приводя к образованию полостей и пустот под *p*-слоями в структуре, в основном в слое *n*-GaN (Zn + Si) и барьерном слое *n*-AlGaN. Латеральное травление слоев может быть связано с эффектом спонтанной и пьезоэлектрической поляризации в структурах GaN/AlGaN, приводящим к суммарному положительному заряду на гетерогранице. Распределение поляризационных зарядов в структуре GaN/AlGaN, выращенной вдоль оси *c* (Ga-полярность слоев) показано на рис. 3 [7]. Структуры в данной работе имели набор слоев GaN и AlGaN разной толщины, легирования и состава, что

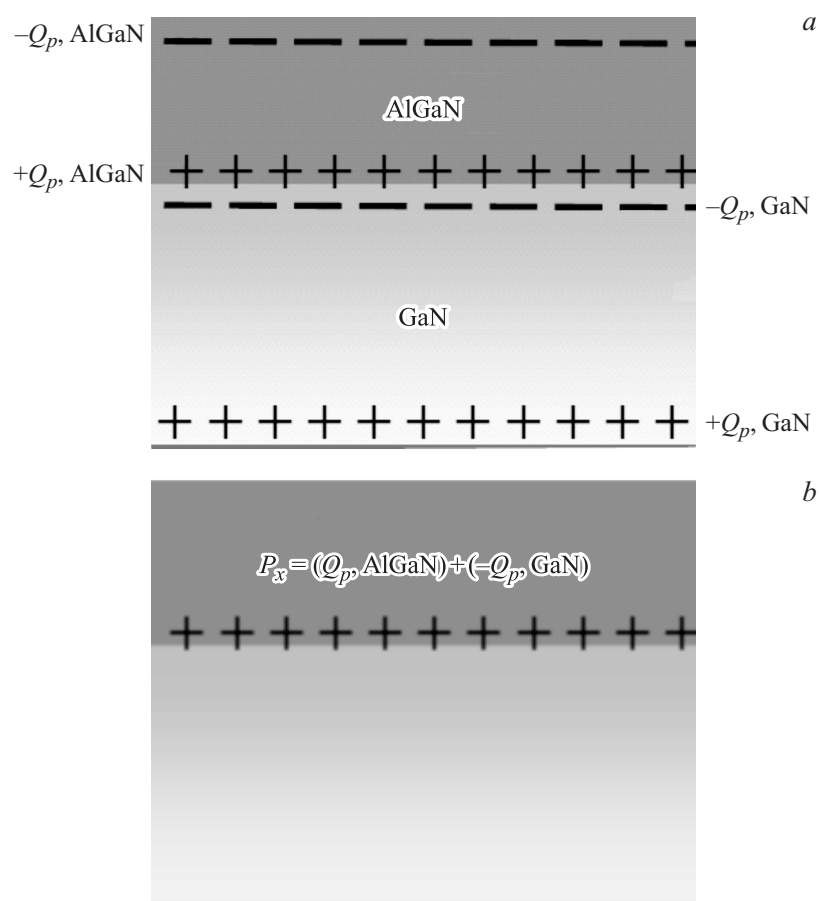


Рис. 3. Поляризационные заряды в структуре GaN/AlGaN: *a* — распределение поляризационных зарядов в слоях, *b* — суммарный положительный заряд (P_x) на гетерогранице в слое AlGaN. Q_p , AlGaN, Q_p , GaN — заряды спонтанной и пьезоэлектрической поляризации в слое AlGaN и спонтанной поляризации в слое GaN.

дополнительно влияет на распределение пьезоэлектрических зарядов на интерфейсах. Отрицательно заряженные акцепторы Mg^- в *p*-AlGaN могут экранировать положительный поляризационный заряд на гра-

ниче p -AlGaN/слой n -GaN. Тонкий активный слой n -GaN не отрелаксирован полностью и может иметь дополнительный положительный поляризационный заряд на границе n -GaN/барьер n -AlGaN. Барьерный слой n -AlGaN имеет также положительный пьезоэлектрический заряд на границе с нижележащим контактным слоем n -GaN:Si (рис. 1, *a*). Четыре пары слоев AlGaN/AlGaN тоже имеют положительный заряд на гетерограницах, однако они находятся глубоко от поверхности и почти не принимают участие в травлении. Только два слоя, активный слой n -GaN и барьер n -AlGaN, которые имеют положительный пьезоэлектрический заряд, находятся вблизи поверхности под слоем p -AlGaN. Дополнительно: наличие положительного заряда в структуре может быть связано с положительно заряженными донорами (Si^+) в области пространственного заряда p -(AlGaN)— n -(GaN) в активном слое GaN. Заметим, что при проведении отдельных экспериментов по фотоэлектродимическому травлению структур p — n -GaN (p -GaN на поверхности) процесс травления останавливался на p — n -переходе.

Положительный заряд на n — n - и p — n -границах слоев GaN/AlGaN способствует ионам OH^- из электролита образовывать гидроксиды $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Ga}(\text{OH})_3$ и вакансии азота и продолжать процесс травления вдоль слоя, образуя микрополости и пустоты. Когда процесс травления по прорастающим дефектам достигает слоя с положительным зарядом на интерфейсе, он может менять направление с вертикального на латеральное по причине более сильного заряда на интерфейсе слоев, чем в каналах, связанных с дефектами и оборванными связями. При наличии дефекта большого размера, такого как микротрещина, процесс травления может проникать глубоко в структуру (рис. 1, *c*). Однако слой AlGaN в глубине структуры переключает травление с вертикального на горизонтальное в силу наличия положительного пьезоэлектрического заряда на границе слоя.

Таким образом, травление (коррозия) p — n -структур GaN/AlGaN при фотоэлектролизе воды в щелочном электролите на основе KOH происходит по системе протяженных дефектов в вертикальном направлении и в латеральном направлении вдоль слоев из-за положительных пьезоэлектрических зарядов на границе слоев и положительных зарядов в области p — n -перехода. Улучшение структурного совершенства полупроводниковых материалов, оптимизация толщин и легирования слоев, а также выбор электролитов со слабо выраженными селективными свойствами — необходимые условия для повышения долговечности электродов.

Работа в Университете ИТМО проводилась при поддержке Министерства образования и науки РФ (соглашение 14.575.21.0054, уникальный идентификатор RFMEFI57514X0054).

Список литературы

- [1] *Ohkawa K., Ohara W., Uchida D., Deura M.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2013. V. 52. P. 08JH04.
- [2] *Aryal K., Pantha B.N., Li J., Lin J.Y., Jiang H.X.* // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. P. 052110 (1–3).
- [3] *Aryal K., Pantha B., Dahal R., Li J., Lin J., Jiang H.* // APS March Meeting. 2011. March 21–25, abstract #W31.006.
- [4] *Shmidt N., Shabunina E., Usikov A., Chernyakov A., Kurin S., Helava H., Makarov Yu.* // Phys. Status Solidi. 2015. V. C12. N 8. P. 1136–1139.
- [5] *Macht L., Kelly J.J., Weyher J.L., Grzegorzcyk A., Larsen P.K.* // J. Cryst. Growth. 2005. V. 273. N 3–4. P. 347–356.
- [6] *Zhuang D., Edgar J.H.* // Mat. Sci. Eng. R-Rep. 2005. V. R48. P. 1–46.
- [7] *Mishra U.K., Parikh P., Wu Y.F.* // Proc. IEEE. 2002. V. 90. N 6. P. 1022–1031.