# ЭЛЕКТРОНИКА

# УДК 621.315.592

# УДОСКОНАЛЕННЯ МЕТОДУ ОТРИМАННЯ ПОРУВАТИХ ПЛІВОК GAAS 3 ВИКОРИСТАННЯМ НЕЧІТКОГО КОНТРОЛЕРА

ОКСАНИЧ А.П., ЧЕБЕНКО В.М., ПРИТЧИН С.Е., КОГДАСЬ М.Г., МАЩЕНКО М.А.

Досліджуються структури gaas:sn-gaas: si, на яких формувався поруватий шар, який отримували анодним травленням з боку структури n-gaas:si. в hf:h<sub>2</sub>о в різних пропорціях. управління травленням виконується за допомогою нечіткого контролера, який враховував концентрацію кислоти, навколишню температуру, вихідну напругу та струм. методом фотолюмінесценції досліджується вплив морфології поруватого шару на спектри випромінювання. застосування нечіткого контролера дозволяє отримувати поруваті плівки з максимальною рівномірністю поруватості.

Ключові слова: контакт Шоттки, поруватий шар, gaas, нечіткий контролер.

Key words: schottky contact, porous layer, gaas, fuzzy controller

#### 1. Вступ

Отримання плівок поруватого GaAs (por-GaAs) з високою щільністю розподілу пір є досить складним завданням. Але завдяки швидкому розвитку технології виготовлення, в даний час можна досягти високої якості структури por-GaAs в набагато простіший спосіб та більш низької собівартості. Одним з можливих способів є використання електрохімічних методів травлення з відповідним розчином електроліту.

Рог-GaAs розрізняють залежано 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 рог-GaAs. Такі параметри, як геометричний тип пор (мікро, мезо, макро), основний режим зростання, морфологія (губчастий, фрактальний, сильно розгалужені та з'єднані між собою, злегка розгалужені і не з'єднані між собою, прямі і циліндричні), а також вторинні або похідні параметри, такі як поруватість, товщина, розподіл пор за розмірами випливають з властивостей рог-GaAs. [1].

Таким чином, виробництво будь-яких пристроїв, заснованих на por-GaAs, повинно враховувати особливості процесу травлення, який завжди буде

в основі технології виготовлення цього матеріалу. Про процеси, що відбуваються в ході пороутворення, можна судити як по динаміці основних параметрів системи, так і по остаточно сформованій морфології поруватої структури. В даний час існує нагальна потреба подальшого дослідження системи вирощування поруватих шарів з метою розвитку нових підходів до створення загальної теорії пороутворення у напівпровідниках [2–4].

# 2. Постановка задачі

Стандартні установки вирощування поруватих плівок не в повній мірі задовольняють вимогам якості поруватого шару [5, 6]. Можливість покращити функціонування таких систем полягає в додаванні верхнього рівня керування, який буде формувати задаючий вплив. Але таке рішення суттєво підіймає вартість за рахунок додаткових апаратних і програмних компонентів. Альтернативою може бути реалізація нечіткої експертної системи, яка в автоматичному режимі за допомогою додаткових сенсорів зможе самостійно визначати бажані задаючі впливи для досягнення потрібної якості поруватого шару.

Складність цього підходу полягає в необхідності складання повної бази правил нечіткої системи і недослідженому способі реалізації алгоритму нечіткого логічного висновку програмними засобами.

Найбільш доцільно ввести в систему керування інформацію про склад розчину електроліту, його температуру, напругу та бажану поруватість плівки. Відповідно, значення цих показників будуть основними вхідними лінгвістичними змінними. Результатом розрахунку алгоритму нечіткого висновку є рекомендоване значення струму анодизації.

Існує залежність ВАХ, концентрації, розчину плавикової кислоти та температури розчину при анодному травлені напівпровідників, яка враховує залежність струму анодизації та напругу, що дає змогу задати бажану поруватість поруватого шару [7]. При анодизації струмом необхідно контролювати напругу, котра дає змогу визначити закінчення процесу вирощення поруватого шару перед електрополіруванням.

#### 3. Отримання поруватого шару GaAs

Дослідження впливу анодного травлення було виконано на підготовлених епітаксійних структурах «GaAs:Sn – GaAs:Si». Як підкладка використовувалася сторона n+-GaAs:Sn товщиною 400 мкм з концентрацією носіїв заряду 10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>, на шарі n-GaAs:Si товщиною 20 мкм з концентрацією носіїв заряду  $10^{16}$  см<sup>-3</sup>. Як травник використовувався розчин HF:H<sub>2</sub>O в різних пропорціях.

Перед формуванням поруватого шару структури знежирювали шляхом послідовних занурень в органічні розчинники трихлоретилена, ацетону, метанолу, потім промивали діонізірованою водою і сушили сухим азотом протягом 10 хвилин.

Поверхня пористого шару досліджувалася за допомогою фотолюмінесценції, яка вимірювалася при кімнатній температурі спектрофотометром МДР-23. Поруватість шару визначалася гравіметричним методом на вагах AXIS ANG200C.

В процесі технічної реалізації системи було використано дві електричні шафи, в яких розміщено обладнання із супутніми монтажними елементами. Для вирощування поруватих шарів було обрано однокамерну комірку. При проектуванні було синтезовано структурну схему, яку зображено на рис. 1 (а – затискачі; b – шпильки затискача; с – фторопластова комірка; d – електролітичний концентрат; е – ізолююча підкладка; f – пластина (зразок GaAs); g – омічний електрод; і – штатив; j – платиновий електрод; k – цифровий сенсор температури.



Рис. 1. Структурна схема нечіткої системи керування вирощування поруватого шару

Налаштування Por\_sys1 у редакторі FIS Editor зображено на рис. 2.

Дана система складається з чотирьох вхідних параметрів:

- температура розчину кислоти C,  ${}^{0}C$ ;
- концентрація кислоти, %;

– напруга – U, B;

– бажана поруватість, %.

При налаштуванні усіх термів було обрано трапецеїдальну форму функцій.



Рис. 2. Налаштування Por\_sys1 у редакторі FIS Editor (алгоритм Сугено 0-го порядку)

Вихідним сигналом ОUT є струм анодизації. Налаштування констант вказано у табл. 1. Було також сформовано низку правил для нечіткої експертної системи.

Таблиця 1. Встановлення констант вихідного сигналу

Струм	0	10	20	40	60
(мА)					
Назва	Zero	Small	Mid	High	Max
конста-					
нти					

Після внесення правил було отримано значення роботи системи, які наведено у табл. 2.

Таблиця 2. Результати роботи системи, отримані в пакеті MatLab/Fuzzy Logic Toolbox

Показник	С,	Кис-	U,	Por,	OUT
	$^{0}C$	лота,	В	%	mA
		%			
Значення	10	13	7	23	20
	20	20	20	45	30
	30	40	25	68	40
	30	40	70	75	0,05

Після проведення ряду експериментів було отримано зразки поруватих шарів з різними характеристиками, що дало можливість порівняти отримані експериментальні дані з заданими параметрами нечіткої системи. Результати наведено у табл. 3.

Таблиця 3. Результати порівняння заданої поруватості з отриманою

o o ipinimiero							
Показ-	С,	Н	U,	P, %	P, %	OUT	
ник	$^{0}C$	F,	В	(зада	(отри-	,	
		%		-на)	мана)	mA	
Зна-	10	13	7	23	24	20	
чення	20	20	20	45	43	30	
	30	40	25	68	70	40	
	30	40	70	78	75	0,05	
	40	35	2	70	71	15	

Визначення поруватості отриманих шарів проводилося гравіметричним методом. У роботах [8, 9]

наведено опис гравіметричного методу стосовно поруватості кремнію і запропоновано такий вираз:

$$P(\%) = \frac{(m_1 - m_2)}{(m_1 - m_3)},$$
(1)

де m1 – маса структури до анодування; m2 – маса структури після анодування; m3 – маса структури стравленого поруватого слою.

Відносна похибка між заданою та виміряною поруватістю не перевищує ±3,8%

Для аналізу морфології шарів por-GaAs в роботі вивчалися спектри фотолюмінесценції відповідно до [10]. Фотолюмінесценція (ФЛ) збурювалася лазером з довжиною хвилі 405 нм. Спектри ФЛ вимірювалися при кімнатній температурі. При збуренні ФЛ отриманих шарів було виявлено яскраве випромінювання в зелено-жовтому діапазоні хвиль.





Рис. 3. Фотолюмінесценція зразків поруватого GaAs: a – d – зразки, анодовані удосконаленим методом; е – зразок, анодований постійним струмом

Спектри фотолюмінесценції зразків, отриманих у разі анодування як запропонованим методом, так і постійним струмом, без врахування зовнішніх факторів наведені на рис. 3. Спектр фотолюмінесценції зразка (див. рис. 3, d) характеризувався однією гострою піковою смугою в області фундаментального поглинання GaAs (ширина забороненої зони Eg = 1,424 eB), з максимальною довжиною хвилі, центрованої на 864 нм, ніякого іншого випромінювання не спостерігається. Це пов'язано з процесом міжзонної рекомбінації вільних носіїв у прямій забороненій зоні с-GaAs. У роботі [11] йдеться про те, що нанокристали GaAs випромінюють видимий пік люмінесценції з енергіями вище забороненої зони непоруватого GaAs. На рис. 3 наведені спектри n-GaAs (див. рис. 3, d) і поруватого зразка, вирощеного при постійному струмі анодування (див. рис. 3, е). Спектр зразка (див. рис. 3, е) можна розділити на

дві смуги: смуга за 1,424 еВ ( $\lambda = 864$  нм) у ближньому ІЧ-діапазоні і смуга за 2,28 еВ ( $\lambda = 530$  нм), «зелена» смуга. Положення піку смуги  $\lambda = 864$  нм було таким, як і зразок непоруватого GaAs, але з меншою інтенсивністю. Дотепер походження зеленої смуги вивчено недостатньо. Найрозумнішим припущенням походження зеленої смуги [12] є те, що зелене світло випромінюється нанокристалітами GaAs. Оскільки край поглинання GaAs дорівнює 1,424 еВ, найлогічнішим поясненням спостережуваних спектральних ефектів є квантове обмеження у кристалітах GaAs нанометрового розміру. У присутності оксидів цей ефект квантового утримання посилюється [13], тому що оксиди не можуть бути безпосередньо відповідальні за люмінесценцію внаслідок того, що краї поглинання Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> становлять 4,77 і 2,92 еВ при кімнатній температурі відповідно, отже, є оптично прозорими у діапазоні 1,5–2,5 еВ [14].

Це припущення може бути обґрунтоване за допомогою аналізу спектрів ФЛ-зразків n-GaAs, анодованих струмом з використанням нечіткого регулятора (зразки на рис. 3, а – 3, с). Спектр ФЛзразка (рис. 3, а) можна поділити на чотири смуги; слабка ІЧ-смуга, на 890 нм, що злегка зміщена у червону сторону порівняно із непоруватим GaAs, інтенсивна зелена смуга, розміщена на 540 нм, слабка синя смуга, розташована на 426 нм, УФ-смуга, розташована на 362 нм. Невелике червоне зміщення пов'язане з екстремальними коливаннями провідності і валентної зони, викликаними дефектами і нерівностями поверхні в поруватому шарі. Такі флуктуації спричинені проникненням зарядів у заборонену зону, відповідно до термодинамічної функції стану, і мають змінюватися під час виготовлення різних поруватих плівок. Слабкі смуги на 426 і 362 нм пов'язані з емісією, яка визначається оксидом Ga або As. Відносні інтенсивності як зеленої, так і ІЧ-смуги фотолюмінесценції суттєво залежать від підготовки зразка. Зазвичай, із посиленням інтенсивності зеленої ФЛ інтенсивність ІЧ-ФЛ слабшає, й ІЧ-смуга завжди слабкіша, ніж у непоруватого GaAs.

Спектри ФЛ-зразків (рис. 3, b і рис. 3, c), отримані за різними поруватостями 70 і 43% відповідно, загалом схожі, і демонструють інтенсивну зелену смугу довжиною 540 нм, синю смугу і УФ-смугу у тих же положеннях піків. Зникнення ІЧ-смуги можна пояснити формуванням однорідного поруватого шару. Відносно висока інтенсивність при кімнатній температурі зеленої смуги у нанокристалах GaAs-зразків (рис. 3, a - 3, c) порівняно з с-GaAs показує, що кристаліти нанометрового розміру переважають у випромінюванні світла. У зразку (рис. 3, е) ІЧ-смуга домінує у випромінюванні разом зі слабкою зеленою смугою. Слабка зелена смуга пояснюється неналежним створенням поруватого шару.

Докладне вивчення зелених смуг, пов'язаних із нанокристалітами, для усіх зразків виявляє різні довжини хвиль за пікової інтенсивності: 543,6 нм (зразок на рис. 3, а), 551,0 нм (рис. 3, b), 543,6 нм (рис. 3, c), 536,2 нм (рис. 3, d), і 528,7 нм (рис. 3, е). Аналіз результатів за розмірами кристалітів вказує на тенденцію зменшення випромінюваної енергії із зменшенням розміру кристалітів, що наведено на рис. 3. Це суперечить тому, що виявлено у нанокристалах Si, де зменшення розміру кристалітів спричиняє збільшення випромінюваної енергії. Проте обчислення псевдопотенціалу у нано-кристалічному GaAs, що наведені в роботі [15], вказують на можливе зменшення енергії для діаметра кристаліта, меншого за 2 нм, внаслідок зменшення ширини забороненої зони, що рухається від точки Г до точки L зони Бріллюена. Тому ми вважаємо, що наші результати збігаються з результатами роботи [15], оскільки ми спостерігали цей ефект у наших зразках з розміром кристалітів у діапазоні від 3,8 до 2,4 нм.

## 4. Висновки

Удосконалено метод отримання поруватого шару на підкладках n-GaAs, який вирізняється застосуванням нечіткої експертної системи. Визначено параметри системи, що дозволяють отримувати поруваті плівки з максимальною рівномірністю поруватості.

Установлено, що спектри ФЛ-зразків, отримані за різними поруватостями, загалом схожі, і демонструють інтенсивну зелену смугу довжиною 540 нм, синю смугу і УФ-смугу у тих же положеннях піків. Зникнення ІЧ-смуги можна пояснити формуванням однорідного поруватого шару. Відносно висока інтенсивність при кімнатній температурі зеленої смуги у нанокристалах GaAs-зразків порівняно з GaAs показує, що кристаліти нанометрового розміру переважають у випромінюванні світла. Слабка зелена смуга пояснюється поганим створенням поруватого шару. Література:

**1.** *Parkhutik V.* Porous silicon-mechanisms of growth and applications // Sol. St. El. 1999. Vol. 43. P. 1121–1141.

**2.** *Mimura H., Matsumoto T., Kanemitsu Y.* PL properties of porous Si anodized with various light illuminations // Appl. Surf. Sci. 1996. V. 92. P. 396-399.

**3.** Andrianov A.V., Polisski G., Morgan J. et al. Inelastic light scattering and X-ray diffraction from thick free-standing porous silicon films // J. of Luminesc. 1999. Vol.80. P.193-198.

**4.** Boehringer M., Artmann H., and Witt K. Porous silicon in a semiconductor manufacturing environment // J. Microelectromech. Syst. 2012. V. 21(6). P. 1375–1381.

**5.** *Smith A.* Pyrosol deposition of ZnO and SnO2 based thin films: the interplay between solution chemistry, growth rate and film morphology // Thin Solid Films. 2000. V. 300. P. 47-55.

**6.** *Erlebacher J., Sieradzki K. and Searson P.C.* Computer-Simulations of Pore Growth in Silicon // I Appl. Phys. 1994. V.76, №1. P.182-187.

**7.** Aukkaravittaypun S., Thanachayanont C., Theapsiri T., Veerasai W., Sawada Y., Kondo T., Tokiwa S., Nishide T. Temperature programmed desorption of F-doped SnO2 films deposited by inverted pyrosol technique // J. of Thermal Analysis and Calorimetry. 2006. V.85. №3. P.811-815. **8.** Halimaoui A. Porous silicon formation by anodization in Properties of Porous Silicon // Institution of Engineering and Technology, London. 1997. P. 12–22.

**9.** *M. du Plessis.* Properties of porous silicon nano-explosive devices // Sensors and Actuators A: Physical. 2007. V. 135, Issue 2, P. 666-674.

**10.** Dmitruk N., Kutovyi S., Dmitruk I., Simkiene I., Sabataityte J., Berezovska N. Morphology, Raman scattering and photoluminescence of porous GaAs layers // Sensor Actuat B-Chem. 2007. V. 126, 294. P. 293–300.

**11.** *Newman N., P. van Schilfgaarde et al.* Electrical study of Schottky barriers on atomically clean GaAs(110) surfaces // Phys. Rev. B. 1986. V. 8. P. 1146–1159.

**12.** Altuntaş H., Altındal Ş., Zçelik S., Shtrikman H. Electrical characteristics of Au/n-GaAs Schottky barrier diodes with and without SiO2 insulator layer at room temperature // Journal of Applied Physics. 2009. V.83, iss.7. P. 1060–1065.

**13.** *Chen D., Xiuxun H., Xin G. et al.* Electrical characterization of Cu Schottky contacts to n-type GaAs grown on (311) A/B GaAs substrates // Journal of Alloys and Compounds. 2016. Vol. 84. P. 325–329.

**14.** *Heng-Yong N., Yasuo N.* Pd-on-GaAs Schottky Contact: Its Barrier Height and Response to Hydrogen // Jpn. J. Appl. Phys. 1991. V. 38. P. 906–913.

**15.** *Li S. S.* Metal – Semiconductor Contacts // Semiconductor Physical Electronics. Boston, MA: Springer US. 1993. PP. 247–286.

## Надійшла до редколегії 25.05.2019

Рецензент: д-р техн. наук, проф. Кривуля Г.Ф. Оксанич Анатолій Петрович, д-р техн. наук, професор, директор НДІ технології напівпровідників і інформаційно-управляючих систем КрНУ ім. М. Остроградського, завідуючий кафедрою автоматизації та інформаційних систем. Наукові інтереси: методи і апаратура контролю структурно-досконалих напівпровідникових монокристалів, поруваті напівпровідники. Адреса: Україна, 39600, Кременчук, вул. Першотравнева, 20, тел.: (05366) 30157.

E-mail: oksanich@kdu.edu.ua

**Притчин Сергій Емільєвич,** д-р техн. наук, доцент, проф. кафедри автоматизації та інформаційних систем КрНУ ім. М. Остроградського. Наукові інтереси: автоматизація процесів управління виробництвом напівпровідникових матеріалів. Адреса: Україна, 39600, Кременчук, вул. Першотравнева, 20, тел.: (05366) 30157. Email: pritchinse@ukr.net

Чебенко Валерій Миколайович, д-р техн. наук, професор кафедри "Безпека життєдіяльності" КрНУ ім. М. Остроградського. Наукові інтереси: сенсори газів на основі напівпровідникових матеріалів. Адреса: Україна, 39600, Кременчук, вул. Першотравнева, 20, тел.: (05366) 30157.

Когдась Максим Григорьевич, канд. техн. наук, доц. кафедри автоматизації та інформаційних систем КрНУ ім. М. Остроградського. Наукові інтереси: автоматизація процесів управління виробництвом напівпровідникових матеріалів. Адреса: Україна, 39600, Кременчуу, вул. Першотравнева, 20, тел.: (05366)30157. Еmail: kogdasMax@gmail.com

Мащенко Михайло Анатолієвич, аспірант кафедри автоматизації та інформаційних систем КрНУ ім. М. Остроградського. Наукові інтереси: автоматизація процесів управління виробництвом напівпровідникових матеріалів. Адреса: Україна, 39600, Кременчук, вул. Першотравнева, 20, тел.: (05366) 30157