

Межфазные превращения в системе GaN–H₂O (pH)

© Мокроусов Геннадий Михайлович,* Зарубина Оксана Николаевна⁺
и Бекезина Татьяна Петровна

Кафедра аналитической химии. Томский государственный университет. Пр. Ленина, 36.
г. Томск, 634050. Россия. Тел.: (3822) 42-07-83. E-mail: zaron@ngs.ru⁺, mgm@xf.tsu.ru*

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: межфазные превращения, термодинамика, потенциалопределяющие реакции, диаграмма электродный потенциал – pH, нитрид галлия.

Аннотация

Рассмотрены термодинамически возможные превращения (потенциалопределяющие реакции), протекающие в системе GaN–H₂O (pH) при комнатной температуре. Рассчитаны величины их кажущихся равновесных потенциалов $E_{\text{н}}^{\text{к}}$ и построена диаграмма $E_{\text{н}}^{\text{к}}$ – pH. Обсужден возможный механизм формирования и состав поверхности в связи с величинами электродного потенциала и pH жидкой среды. Эти данные необходимы для понимания механизма растворения (разрушения) полупроводника в связи с условиями его обработки и выбора последних для целенаправленного формирования поверхности в условиях жидкостного химического и электрохимического травления.

Введение

Нитрид галлия все более активно начинает применяться в оптоэлектронике и СВЧ технике; успешность его продвижения на рынок обусловлена многими факторами, в том числе и развитием методов целенаправленной подготовки поверхности GaN. Формирование межфазных границ и обработка поверхности полупроводников перед различными технологическими операциями часто осуществляется методами химического, фотохимического и электрохимического жидкостного травления. Однако в случае с нитридом галлия прогнозирование возможного состава поверхностного фазового слоя и подбор соответствующих условий обработки его поверхности затруднен как из-за его химической устойчивости, так и отсутствия общих физико-химических представлений о межфазных превращениях, протекающих в системе GaN–H₂O (pH).

Процесс растворения твердых тел в жидких средах обычно рассматривается с использованием электрохимических подходов, в том числе так называемых диаграмм Пурбэ, строящихся в координатах расчетный электродный потенциал потенциалопределяющих реакций веществ – pH водной среды. Для нитрида галлия подобной диаграммы нами в литературе не найдено.

В данной работе рассмотрены наиболее типичные термодинамически возможные межфазные превращения, протекающие в системе GaN–H₂O (pH) при комнатной температуре, и представлена диаграмма типа Пурбэ (расчетный электродный потенциал потенциалопределяющих реакций – pH водной среды). Рассмотрен возможный механизм формирования и состав поверхности в связи с величинами электродного потенциала и pH жидкой среды.

Экспериментальная часть

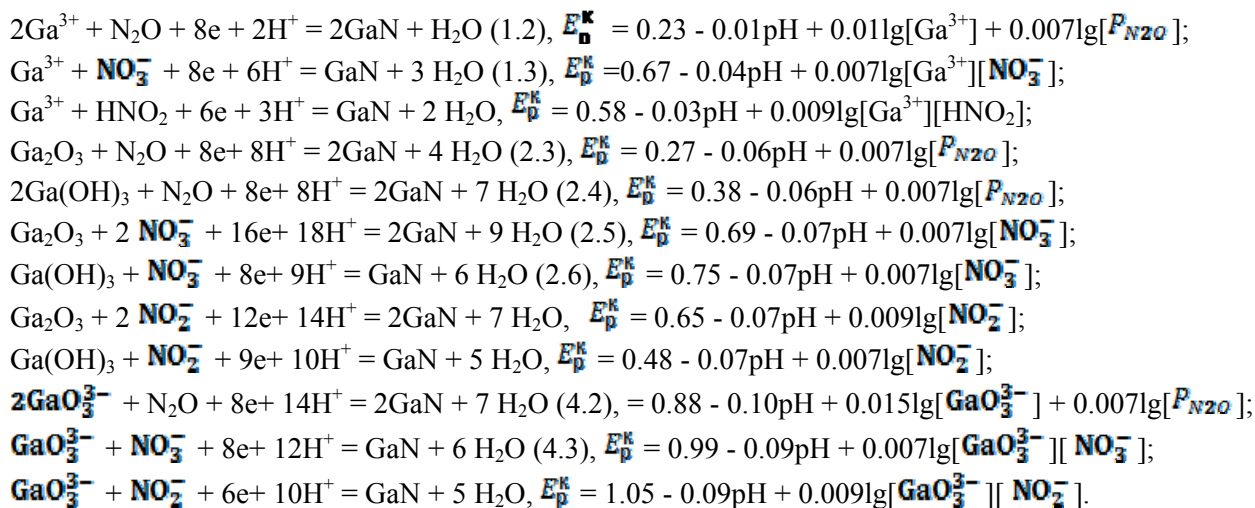
Для описания равновесных состояний и форм нахождения веществ в системах элементарное твердое тело – вода (pH) М. Пурбэ было предложено использовать диаграммы в координатах расчетный равновесный потенциал $E_{\text{р}}$ – pH водного раствора [9]. Для их построения выявляется возможный набор окислительно-восстановительных состояний вещества и растворимость его окисленных форм в зависимости от pH среды; составляются соответствующие потенциалопределяющие реакции и рассчитывается величина их энергии Гиббса (ΔG). Затем по уравнению Нернста ($E_{\text{р}} = E_{\text{н}}^{\text{о}} + (0.059/z)$

$\lg[\text{окислен.}]/[\text{восстановлен.}]$) находятся величины их равновесного электродного потенциала E_p . Здесь E_p^0 – стандартный равновесный потенциал соответствующих потенциалопределяющих реакций, величина которого находится по уравнению $E_p^0 = -\Delta G/zF$, где z – число электронов, участвующих в реакции; F – постоянная Фарадея, равная 96491.2 Кл или 96.55 кДж/В·моль.

При построении диаграмм предполагается, что в растворе отсутствуют вещества, с которыми элементы могут образовывать растворимые комплексы или нерастворимые соединения, кроме оксидов и гидроксидов, а также отсутствуют окислительно-восстановительные системы, в том числе растворенный молекулярный кислород.

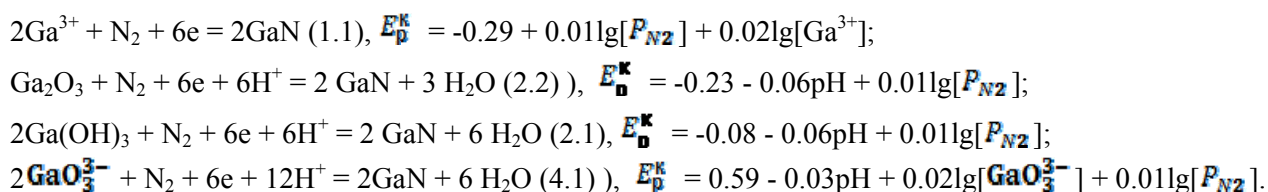
Равновесие в многокомпонентных системах не является обратимым, поэтому Мокроусовым Г.М. для сохранения возможности применения подхода М. Пурбэ и представления результата в форме диаграмм была принята гипотеза о существовании кажущегося равновесия на межфазных границах и его адекватности устанавливаемому стационарному состоянию [10]. Это позволило рассмотреть протекающие процессы с позиций термодинамических представлений – потенциалопределяющих реакций в рамках зависимостей кажущийся равновесный расчетный электродный потенциал (E_p^k) – рН. Описание построения таких диаграмм для систем арсенид галлия, арсенид индия – H_2O (рН) с учетом возможных механизмов растворения (окисления, разрушения) приведено в [11]. Под возможными механизмами разрушения многокомпонентных твердых тел понимается их равномерное или селективное (избирательное) растворение или окисление [12].

Равномерное растворение/окисление нитрида галлия может происходить по следующим потенциалопределяющим реакциям (номера реакций соответствуют линиям на диаграмме на рисунке):



Видно, что расчетные значения E_p^k лежат между E_p азота и галлия [9]: $E_p^{\text{Ga}} < E_p^k < E_p^{\text{N}}$. В связи с этим на поверхности нитрида галлия равновесие относительно галлия должно быть смещено в анодную, а азота – в катодную сторону. Крайним случаем этой ситуации является реализация селективного разрушения соединения: галлий необратимо окисляется (растворяется), а азот вообще не участвует в реакции.

Возможные потенциалопределяющие реакции селективного разрушения GaN:



По этим данным была построена диаграмма E_p^k –рН для системы GaN– H_2O . Она представлена в упрощенном виде на рисунке с описанием типичных термодинамически возможных реакций и устойчивых форм веществ (значение логарифма концентрации растворимых форм веществ принято равным – 4). Растворимостью оксидов (гидроксидов) галлия в слабых, нейтральных и щелочных средах (рН 3–11) без комплексообразователей пренебрегаем, также как и всеми растворимыми формами веществ с концентрацией ниже $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Внутри участка, ограниченного пунктирными линия-

Полная исследовательская публикация _____ Мокроусов Г.М., Зарубина О.Н. и Бекезина Т.П.
 ми *a* и *b*, находится область устойчивого состояния воды. При значениях потенциала выше $E_p = 1.23 - 0.059\text{pH}$ (линия *b*) или ниже $E_p = 0.00 - 0.059\text{pH}$ (линия *a*) идет, соответственно, разложение воды с образованием кислорода или водорода.

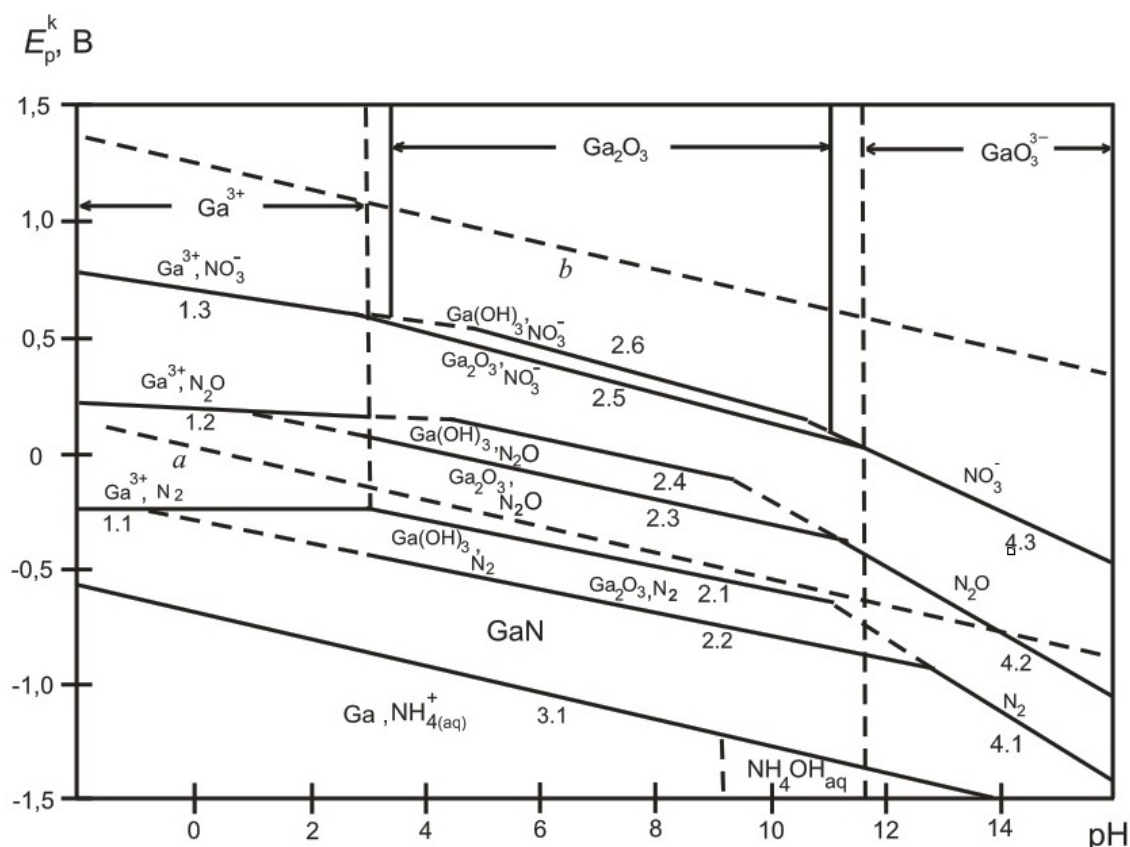


Рисунок. Диаграмма кажущегося равновесия расчетный электродный Потенциал E_p^k – pH при 25 °C для системы $\text{H}_2\text{O}(\text{pH})\text{--GaN}$

Область устойчивого состояния арсенида галлия в диапазоне pH от -2 до 16 лежит между линиями 1.1, 2.2, 4.1 и 3.1. Прямые линии 1.1, 2.1, 2.2 и 4.1 отвечают потенциалопределяющим реакциям селективного разрушения GaN, а линии 1.2, 2.3, 2.4, 4.2 – равномерному растворению (окислению). Между ними находится область псевдоселективного разрушения нитрида галлия. Равномерное разрушение GaN по реакциям, отраженным линиями 1.3, 2.5, 2.6, 4.3, возможно при условии смещении потенциала в анодном направлении. При смещении потенциала в катодную область возможна реакция селективного растворения GaN с образованием гидразина: $2\text{GaN} + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ = 2\text{Ga} + \text{N}_2\text{H}_4$ (линия 3.1 на диаграмме); в области pH от 2 до 9 происходит образование NH_4^+ ; а в диапазоне pH примерно от 9 до 16 – NH_4OH .

Результаты и их обсуждение

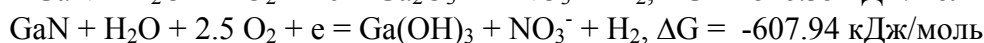
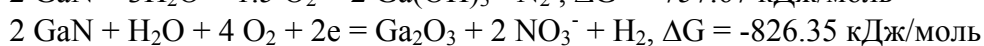
По приведенной на рисунке диаграмме для различных величин потенциала и pH, исходя из соответствующих потенциалопределяющих реакций, может быть легко оценен состав фазового поверхностного слоя. Для выявления возможных форм вещества, которые могут находиться на поверхности и в растворе необходимо измерить величину электродного потенциала вещества в травителе и подобрать потенциалопределяющую реакцию с расчетным значением E_p^k соответствующим измеренному значению потенциала. При наложении положительных потенциалов в диапазоне pH примерно от 3 до 11 на поверхности устойчивыми являются фазы Ga_2O_3 и $\text{Ga}(\text{OH})_3$. В работах [13, 6] после электрохимического травления в растворах KOH и NaOH наблюдалось образование белой пленки из гидроксида галлия или Ga_2O_3 , которую можно удалить последующим травлением в концентрированной HCl. Согласно диаграмме растворение (окисление) нитрида галлия может происходить с образованием N_2O по реакциям, представленными линиями 1.2, 2.3, 2.4 и 4.2. При смещении потенциала в положительном направлении равномерное растворение (окисление) соединения может проис-

ходить с образованием соединений азота с кислородом в следующей последовательности: NO, **NO₂** (в кислой среде HNO₂), N₂O₄ (на диаграмме не представлены) и **NO₃** (линии 1.3, 2.5, 2.6 и 4.3).

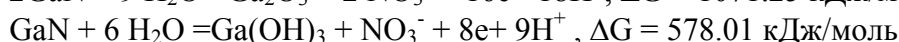
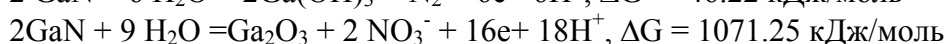
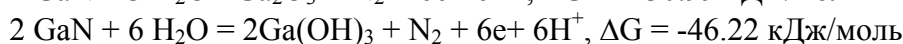
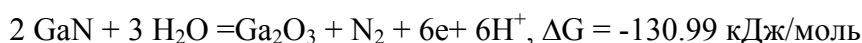
При смещении потенциалов в катодную сторону на поверхности нитрида галлия возможно формирование галлия в форме Ga₂. Значения потенциалов для реакций образования Ga₂ и **NH₄⁺**, NH₄OH, а также NH₃ находятся вблизи линии 3.1 (на диаграмме не представлены).

На процесс растворения/окисления полупроводника также будет влиять тип и степень легирования [15, 13], наличие окислителей, например, растворенного кислорода в системе. Согласно диаграмме (рисунок) коррозия нитрида галлия возможна с кислородной деполяризацией, поскольку линии, отображающие основные превращения, лежат выше линии *a* (кроме селективного разрушения), но ниже – *в*. Селективное разрушение соединения с термодинамической точки зрения возможно и по механизму водородной деполяризации. Ниже представлены реакции растворения/окисления нитрида галлия без и в присутствии растворенного кислорода.

GaN – H₂O + O₂:

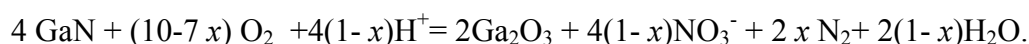


GaN – H₂O без O₂:

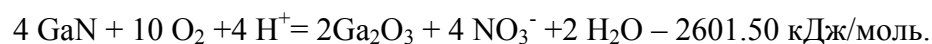


Исходя из значений энергий Гиббса реакций и диаграммы, можно сделать вывод, что протекание коррозии нитрида галлия, в том числе и с образованием оксидов и гидроксидов галлия, по механизму равномерного и селективного разрушения термодинамически более выгодно в присутствии растворенного кислорода.

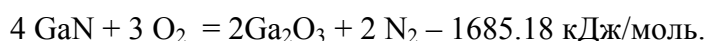
Суммарное уравнение коррозии по псевдоселективному механизму разрушения соединения при рН 3-11 можно записать следующим образом.



Здесь за *x* принимается обратимость реакции по N₂. Если последняя обратима (*x* = 0), то происходит равномерное разрушение полупроводника по уравнению:



В случае полной необратимости этой реакции, то есть образования азота (*x* = 1), может происходить селективное разрушение полупроводника по уравнению:



Таким образом, согласно этим данным и диаграмме (рисунок) более вероятным в случае коррозии является процесс равномерного растворения (окисления) соединения с кислородной деполяризацией.

Заключение

Найден набор возможных потенциалопределяющих реакций, рассчитаны величины их кажущихся равновесных потенциалов (**E_р^к**); по полученным данным построена диаграмма **E_р^к** – рН при 25 °С для системы GaN–H₂O (рН). Данная диаграмма позволяет оценить возможный набор продуктов межфазных превращений и состав фазового поверхностного слоя для

Полная исследовательская публикация _____ Мокроусов Г.М., Зарубина О.Н. и Бекезина Т.П. различных значений электродных потенциалов устанавливающихся (или задаваемых с помощью внешнего источника напряжения) при обработке поверхности нитрида галлия в водной среде с разным значением pH.

Выводы

1. В случае как равномерного, так и селективного, растворения (окисления) нитрида галлия при устанавливающейся в травителе (или задаваемой с помощью внешнего источника напряжения) величине потенциала, лежащей соответственно выше или ниже линий 1.2, 2.3, 2.4, на его поверхности при pH травителя от 3-11 могут образовываться фазы Ga_2O_3 и $Ga(OH)_3$. В кислой и щелочной среде в этих условиях возможно формирование поверхности без фазового поверхностного слоя.
2. При катодной обработке нитрида галлия в водной среде во всей области pH при значениях потенциала ниже линии 3.1 на его поверхности может образоваться фаза галлия.
3. Коррозия GaN по всей вероятности протекает по механизму кислородной деполяризации.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект 10-08-00575).

Литература

- [1] Sokolov V.N., Kim K.W. Terahertz generation in submicron GaN diodes within the limited space-charge accumulation regime. *J. Appl. Phys.* **2005**. Vol.98. No.6. P.064507-064507-7.
- [2] Акчурин Р.Х., Мармалюк А.А. Нитрид галлия – перспективный материал электронной техники. Часть III. Технологические приемы улучшения структурных и электрофизических характеристик эпитаксиальных слоев. *Материаловедение*. **2001**. №.10. С.21-29.
- [3] Macpherson R.F., Dunn G.M. The use of doping spikes in GaN Gunn diodes. *Appl. Phys. Lett.* **2008**. Vol.93. No.6. P.062103-062103-2.
- [4] Sevik C., Bulutay C. Efficiency and harmonic enhancement trends in GaN-based Gunn diodes: Ensemble Monte Carlo analysis. *Appl. Phys. Lett.* **2004**. Vol.85. No.17. P.3908-3910.
- [5] Kohler M. Etching in microsystem technology. Transl. by Wiegand A. *New York; Chichester; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley-VCH*. **1999**. 368p.
- [6] Nowak G., Xia X.H., Kelly J.J., Weyher J.L., Porowsky S. Electrochemical etching of highly conductive GaN single crystals. *J. Crystal Growth*. **2001**. Vol.222. P.735-740.
- [7] Сидоров В.Г., Дрижук А.Г., Шагалов М.Д., Сидоров Д.В., Усиков А.С. Повышение эффективности *i-n*-GaN-светодиодов с помощью электрохимического травления. *Письма в ЖТФ*. **1999**. Vol.25. No.2. С.55-60.
- [8] Macht L., Kelly J.J., Weyher J.L., Grzegorzczak A., Larsen P.K. An electrochemical study of photoetching of heteroepitaxial GaN: kinetics and morphology. *J. Crystal Growth*. **2005**. Vol.273. P.347-356.
- [9] Pourbaix M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution. *N.Y.: Pergamon Press*. **1966**. 644p.
- [10] Мокроусов Г.М. Перестройка твердых тел на границах раздела фаз. *Томск: Изд-во Томск. ун-та*. **1990**. 230с.
- [11] Зарубина О.Н., Мокроусов Г.М. Межфазные превращения в системе H_2O (pH) – арсенид галлия (индия). Формирование поверхностного фазового слоя на полупроводнике *Бутлеровские сообщения*. **2009**. Т.17. №.6. С.33-40.
- [12] Маршаков И.К. Коррозия и защита от коррозии: Итоги науки и техники. *М.: ВИНТИ*. **1971**. Т.1. С.138-155.
- [13] Pearton S.J., Chen J.J., Lim W.T., Ren F., Norton D.P. Wet chemical etching of wide bandgap semiconductors-GaN, ZnO and SiC. *ECS Transactions*. **2007**. Vol.6. No.2. P.501-512.
- [14] Фёдоров П.И. Химия галлия, индия и таллия. *Новосибирск: Наука* **1977**. 222с.
- [15] Zhuang D., Edgar J.H. Wet etching of GaN, AlN, and SiC: a review. *Materials Science and Engineering R*. **2005**. Vol.48. P.1-46.