

# УТВОРЕННЯ АМОРФНОГО КРЕМНІЮ НА ПОВЕРХНІ ПОРИСТОГО КРЕМНІЮ

С.Л. Хрипко

Гуманітарний університет "ЗІГМУ", 69123, м. Запоріжжя, вул. Жуковського

Досліджувався вплив концентрації HF в складі електроліту на товщину та структуру пористого кремнію. Зразки були виготовлені в електроліті  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  з змінною концентрацією плавикової кислоти. Встановлено основні закономірності збільшення товщини пористого кремнію від концентрації кислоти під час анодування. Показано утворення при певних режимах анодування аморфного кремнію на поверхні пористого кремнію.

## Вступ

Тенденції розвитку сучасної електроніки визначають постійний інтерес до пошуку та розвитку технологій виготовлення напівпровідникових матеріалів. Одним з таких матеріалів, який зараз привертає до себе велику увагу є пористий кремній.

Пористий кремній (ПК), що вперше був описаний у роботах Uhlig A. [1] та Turner D. [2], належить до класу напівпровідникових матеріалів з різноманітними властивостями. Формування ПК з різноманітним набором структурних параметрів (величини пористості та геометрії пор) відбувається завдяки використанню різних режимів електрохімічного травлення кремнію в електролітах на основі фтористоводневої кислоти (HF) при широкій варіації параметрів процесу анодування.

Фізичні параметри ПК, такі як пористість, товщина, розмір пор та щільність визначаються типом електропровідності, кристалографічною орієнтацією і питомим опором напівпровідника, а також складом травника, часом травлення, щільністю струму травлення, умовами освітлення. Властивості таких поверхневих шарів на ПК при використанні р- і n-типу кремнію описані в роботах [3-8].

Мета роботи полягає в дослідженні впливу складу травника на товщину та структуру поверхні шарів ПК, створених на поверхні високолегованого р –кремнію

в перехідній ділянці хімічних реакцій пороутворювання – електрополіруванні.

## Методика досліджень

Шари ПК формувалися за допомогою методики електролітичного анодування, запропонованої у роботі [9]. З метою створення омичного контакту на неробочу сторону пластини кремнію, методом вакуумного напилювання, наносився шар алюмінію товщиною близько 1 мкм, з наступним відпалом протягом 15 хвилин при температурі  $550^{\circ}\text{C}$  в інертному середовищі [10]. При травленні пластина містилася в електролітичному пристрої так, щоб на неробочій стороні виникав контакт алюмінієвої плівки з нижнім металевим електродом. Зверху пластина притискалася герметичним кільцем, що не дозволяло електроліту проникати під кремнієву пластину. Пристрій заповнювався електролітом і на верхній електрод із платини подавався негативний потенціал, а на нижній – позитивний. На поверхні кремнієвої пластини, що не захищена кільцем, відбувався процес формування шарів ПК. Після закінчення електрохімічної обробки шари ПК промивалися в деіонізованій воді й сушилися в струмені стисненого повітря.

Для травлення було використано електроліт такого складу  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Загальна місткість ванни складала 100 мл. В електроліті склад розчину змінювався від 1,5:2,5:6,0 до 2,5:3,5:4,0 (ваг. ч.).

Шари ПК створювались на зразках високолегованого кремнію  $p$  – типу з питомим опором  $0,05 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  та орієнтацією (100). Щільність струму анодування становила  $40 \text{ мА/см}^2$ , а тривалість анодування –  $10 \text{ с}$ . Для одержання повної картини впливу концентрації HF на товщину шарів ПК експерименти починались з нульової концентрації HF до  $10 \text{ ваг. \%}$  з кроком  $5 \text{ ваг. \%}$ , а далі з кроком  $1 \text{ ваг. \%}$ .

Пористість шарів ПК визначалась за виразом [11]:

$$\Pi = \frac{\rho_M - \rho_{II}}{\rho_M} \cdot 100\% \quad (1)$$

де  $\rho_M = 2,33 \text{ г/см}^3$  та  $\rho_{II}$  – щільність монокристалічного кремнію та ПК, відповідно;

$$\rho_{II} = \rho_M \left(1 - \frac{d_{II}}{d_C} \cdot \frac{m_1 - m_2}{m_1}\right) \quad (2)$$

де  $m_1$  та  $m_2$  – маса пластини до та після анодування, відповідно,  $d_{II}$  – товщина пластини,  $d_C$  – товщина шару ПК. Вимірювання зміни ваги пластин здійснювали на терезах ВЛА – 200. Товщина шарів ПК вимірювалась за допомогою косоного шліфу під кутом  $5^\circ$ .

Пористість досліджуваних зразків перебувала в інтервалі  $3-75\%$ , що відповідає відомим даним для пористих

шарів, сформованих анодним травленням. Для вивчення структури шарів ПК й дослідження поверхні були застосовані методи оптичної та електронної мікроскопії.

### Результат досліджень

На рис.1 представленні результати залежності пористості шарів ПК від концентрації HF (ваг. %) під час анодного травлення. Виходячи с отриманих даних видно різке зростання пористості шарів ПК майже до  $75\%$  при  $11 \text{ ваг. \%}$  концентрації HF у розчині, а потім при збільшенні концентрації відбувається зменшення пористості шарів ПК до  $50\%$  при  $25 \text{ ваг. \%}$  концентрації HF. Отримані результати свідчать про зменшення пористості із зростанням концентрації HF. Оптичні та електронно-мікроскопічні дослідження поверхні пластин та сколів дозволили встановити, що діаметр пор складає від  $1$  до  $30 \text{ нм}$  і залежить не тільки від щільності струму але й від концентрації HF (рис.3). Тут теж було помітно змінювання розмірів пор від  $10$  до  $3 \text{ нм}$  при збільшенні концентрації HF від  $10$  до  $25 \text{ \%}$ .

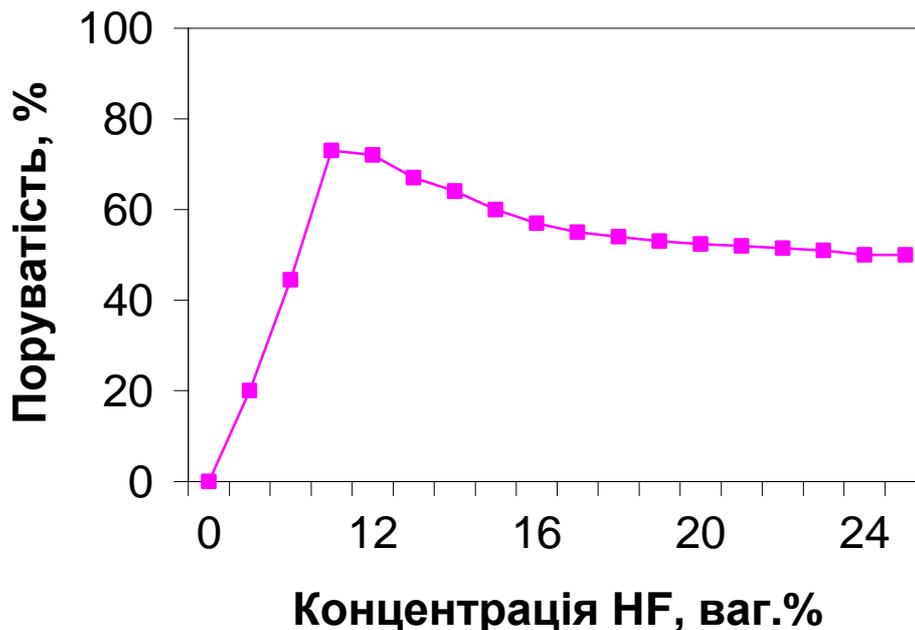


Рис.1. Залежність поруватості шарів ПК від концентрації HF.

На рис.2 представлені результати залежності росту товщини ПК від концентрації HF. Для зразків, що оброблялись в розчині, характерна майже постійна швидкість зростання товщини ПК, що має майже лінійний характер, і яка триває до тих пір, поки концентрація HF досягає 17 ваг. %. Цей факт, на нашу думку, пов'язаний з тим, що на цьому етапі анодування, на межі кремній – електроліт концентрація HF підтримується постійною, а лімітуючим процесом тут є електрохімічна реакція.

В інтервалі концентрації HF від 18 ваг. % до концентрації 21 ваг. % спостерігається деяке зменшення

швидкості росту ПК, а на поверхні ПК спостерігається утворення плівки, яка в режимі формування контрасту в вторинних електронах має білий колір (рис.4). Для цієї плівки характерна наявність пор різного діаметра. На нашу думку, це зображення стосується плівок аморфного кремнію. Зростання товщини ПК та формування аморфного кремнію на поверхні можна пояснити згідно з класичною моделлю Тернера-Мемминга-Сквондта [12], за якою утворення аморфного кремнію відбувається за рахунок переходу нестабільного біфториду кремнію у стабільний тетрафторид кремнію.

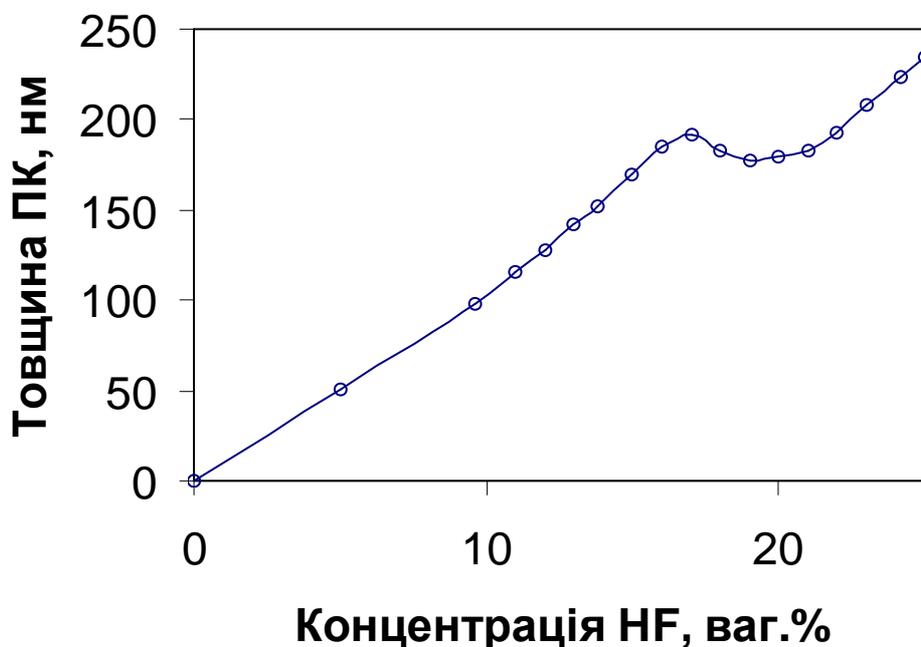


Рис.2. Залежність товщини шарів ПК від концентрації HF.

Також утворення аморфного кремнію можна зв'язати з реакцією диспропорції коли на початковій стадії електрохімічного травлення атом кремнію, приєднуючи 2 дірки, утворює нестійкий іон  $Si^{2+}$ , а потім відбувається реакція диспропорції, результатом якої є вторинний атомарний кремній [13].

При подальшому збільшенні концентрації HF в розчині від 21 ваг. %, відбувається розчинення тетрафториду кремнію, а процес розчинення кремнію переноситься з стінок кристалітів на ті ділянки поверхні, де скупчуються дірки.

Розчинення кремнію лімітується дифузією дірок, які скупчуються переважно на верхівках кристалітів та на дні пор, і саме там відбуваються з найбільшою швидкістю процеси дисоціації.

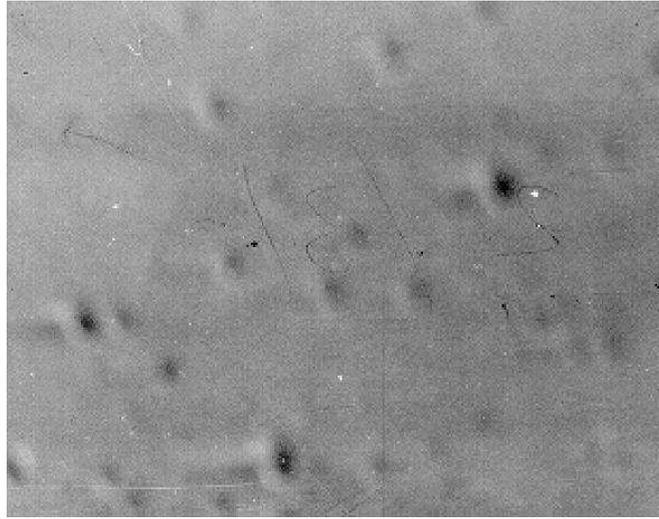


Рис. 3. Електронно-мікроскопічне зображення поверхні ПК.  
Концентрація HF 11 ваг. % в розчині.  
(Розмір рисунка по горизонталі 12 мкм)

Таким чином, на початку процесу розчинення кремнію, коли відносно рівномірно розподіляється струм, на поверхні створюється тонкий шар з кремнію низької валентності, який складається з гідридів, фторидів, аморфного кремнію, оксифторидів, двооксиду кремнію у відповідності з ланцюгом хімічних реакцій [14]. По своїй природі вони є шари складного хімічного складу. На наш погляд основу таких шарів складають продукти електрохімічних реакцій та аморфний кремній. Наявність аморфних плівок кремнію стосується проведенню електрохімічного травлення кремнію в електролітах з великим вмістом HF і практично відсутні при використанні розбавлених розчинів плавикової кислоти.

Товщина шарів ПК, становить 150-200 нм незалежно від струму та часу

анодування в межах лінійної кінетики зростання ПК, що підтверджується нашими експериментами. Створення неоднорідних, за складом та електропровідністю, продуктів окисування обумовлює наявність локальних ділянок невеликої товщини з кращою провідністю. На цих ділянках відбувається електричний пробій плівки внаслідок збільшення густини струму та створення пор. Для протікання електрохімічних реакцій необхідна постійна присутність дірок та іонів фтору. В цих експериментах постійно здійснювалось вимірювання втрати ваги ( $m_1 - m_2$ ). За результатами вимірювань та обчислень за формулою (2)  $\rho_{II}$  становить близько 0,80 – 2,12 г/см<sup>3</sup> в залежності від умов анодування.

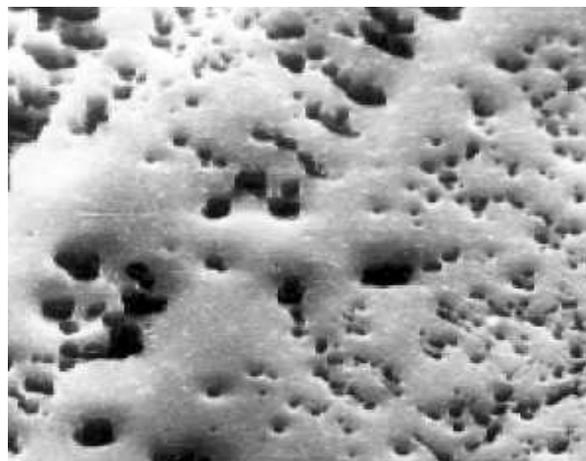


Рис. 4. Аморфна плівка на поверхні ПК.  
(Розмір рисунка по горизонталі 34 мкм)

## Висновки

Таким чином досліджено вплив концентрації HF на зростання шарів ПК та шарів аморфного кремнію на поверхні ПК. З'ясовано, що в початковий період електрохімічної обробки високолегованого *p*- кремнію при збільшенні концентрації HF характерна майже постійна швидкість росту шарів ПК, а коли концентрації HF досягає 18 ваг. % спостерігається деяке затримання травлення. На нашу думку на цьому інтервалі починається процес пов'язаний з утворенням аморфної плівки на ПК. Збільшення в розчині концентрації HF від 21 ваг. % сприяє процесу

розчинення аморфного кремнію, а процес переноситься з стінок кристалітів кремнію на ті ділянки поверхні, де скупчуються дірки. Було також з'ясовано, що розташування та розмір пор в аморфній плівці не відповідають їх розмірам та розташуванням в ПК.

Формування аморфної плівки на поверхні ПК, а також товщина цих плівок різна в залежності від умов анодування та знаходилась в межах 0,2-3 мкм. Товщина аморфного кремнію на поверхні залежить як від концентрації HF так і від часу анодної обробки, щільності струму анодування, інтенсивності освітлення та від ступеня легування вихідного кремнію.

## Література

1. Uhler A. Electropolishing of silicon // Bell System Tech. J. – 1956. – V.35. – P. 333-338.
2. Turner D. Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions // J. Electrochem. Soc. – 1958. – V.5. – P. 402-405.
3. Arita Y., Sunohara Y. Formations and properties of porous silicon films // J. Electrochem. Soc. – 1977. – V.124. – P. 285-295.
4. Биленко Д.И., Абаньшин Н.П., Калашникова Ю.Н. и др. Электрофизические и оптические свойства пористого кремния // ФТП. – 1983. – Т. 17. – Вып. 11. – С. 2090-2092.
5. Бондаренко В.П., Дорофеев А.М., Табулина Л.В. Влияние режимов анодной обработки и высокотемпературного отжига на удельную поверхность пористого кремния // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1985. – № 10. – С. 64-69.
6. Хрипко С.Л. Исследование структуры слоев пористого кремния методом просвечивающей электронной микроскопии // Вісник Запорізького державного університету: Збірник наукових статей. Фізико-математичні науки, – 1999, – №1, С. 154-157.
7. Unagami T. Formation mechanism of porous silicon layers by anodization in HF solutions // J. Electrochem. Soc. – 1980. – V.127. – P. 476-483.
8. Зимин С.П. Классификация электрических свойств пористого кремния // ФТП, – 2000, – Т.34(3), – С. 359-363.
9. Николаев К.П., Немировский Л.Н., Новицкий В.М. и др. Особенности формирования пористого кремния на слаболегированных подложках из кремния электронного типа проводимости // Электронная техника. Сер.2. Полупроводниковые приборы. – 1985. – Вып.5. – С. 81-85.
10. Levinson D.I., Zholudev G.K., Khripko S.L. Investigating defects under aluminium films // IX Всероссийский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел "REM-95", – Черноголовка, 1995, – С. 38.
11. Хрипко С.Л. Властивості шарів поруватого та епітаксiального кремнію, створених на  $p^+$ - кремнії. Вісник Сумського державного університету, Серія Фізика, математика, механіка. – 2007, – №1, – С. 157-162.

12. Memming R., Schwandt G. Anodic dissolution of silicon in hydrofluoric acid solutions // Surf. Sc. – 1966. – V.4. – P. 109-124.
13. Изидинов С.О., Блохина А.П., Мартынова Т.С. Кинетика и механизм электрохимического формирования поверхностного пористого слоя на кремнии в плавиковой кислоте // Электрохимия. – 1986. – Т. XXII. – Вып. 1. – С. 16-23.
14. Горячев Д.Н., Беяков Л.В., Сресели О.М. О механизме образования пористого кремния // ФТП. – 2000. – Т.34. – С. 1130-1135.

## **FORMATION OF A LAYER AMORPHOUS OF SILICON ON SURFACE POROUS SILICON**

**S.L. Khrypko**

Humanitarian university "ZIGMU",  
Zhukovskogo Str., 69123 Zaporozhia, Ukraine

Effect of change HF concentration in the fabrication of porous silicon was investigated. We used porous silicon samples boron-doped *p*- type silicon substrate using standard hydrofluoric acid-based etching solution in order to affect properties of porous silicon. The basic laws of increase in thickness porous silicon from time of anodizing are established. It is shown formations at the certain modes of anodizing of amorphous silicon on a surface porous silicon.