


8ФГБОУ ВО Ульяновский государственный университет Инженерно-физический факультет высоких технологий Кафедра Физического материаловедения	Форма	
Ф – Выпускная квалификационная работа		

«УТВЕРЖДАЮ»

Зав. кафедрой ФМ \_\_\_\_\_ Голованов В. Н.

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_ г.

## Выпускная квалификационная работа


*на тему: «Особенности роста пористого кремния под действием электрохимического анодного травления»*

Специальность: 220301– Материаловедение и технологии материалов

Студент группы МТМ-О-14/1 \_\_\_\_\_ Беркутова О.А.  
личная подпись

Научный руководитель  
 к.ф.-м.н., ст. преподаватель \_\_\_\_\_ Махмуд-Ахунов М.Ю.  
личная подпись

Ульяновск, 2018 г.

ФГБОУ ВО Ульяновский государственный университет Инженерно-физический факультет высоких технологий Кафедра физического материаловедения	Форма	
Ф – Задание на выпускную квалификационную работу		

«УТВЕРЖДАЮ»

Зав. кафедрой ФМ Голованов В. Н.

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018г.

**1. Тема выпускной квалификационной работы:**

Особенности роста пористого кремния под действием электрохимического анодного травления

**2. Работа с первоисточниками (срок)**

Провести анализ первоисточников по порообразованию на кремниевых подложках в срок от 28.10.2017 по 29.11.2017.

**3. Экспериментальная часть**

Провести отработку технологии синтеза пористого кремния, анализ состава и топологии, образовавшихся пор на кремнии с помощью метода инфракрасной (ИК) спектроскопии и атомно-силовой микроскопии (АСМ).

**3.1 Создание экспериментальной установки, постановка эксперимента**

Подбора подложки кремния (тип проводимости, ориентация и уровень легирования), электролита и режимов обработки для синтеза качественного пористого кремния (ПК). Снятие сопутствующих электрических параметров, а именно анодного потенциала и количества прошедшего электричества. Срок исполнения: 21.12.2017-23.03.2018.

**3.2 Подготовка образцов для анализа морфологии и состава поверхности**

Подготовить образцы ПК для снятия ИК-спектральных характеристик и к последующему их анализу методом АСМ в срок от 05.05.2018 по 25.05.2018.

**3.3 Обработка экспериментальных данных.**

Обработать полученные экспериментальные данные в срок от 25.05.2018 по 31.05.2018.

**4. Написание работы и предзащита.**

Написать и оформить работу в срок от 31.05.2018 по 22.06.2018.

Срок сдачи законченной дипломной работы: «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 г.

Задание выдал:  
Научный руководитель

\_\_\_\_\_ Махмуд-Ахунов М.Ю.  
(подпись)

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018г.

Задание принял:  
Студент

\_\_\_\_\_ Беркутова О. А.  
(подпись)

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018г.

## Содержание

Аннотация .....	1
Введение .....	5
1. Литературный обзор.....	6
1.1. Получение пористого кремния методом анодного травления .....	6
1.2. Рост пористого кремния при внешней подсветке.....	9
1.3. Теория порообразования .....	14
1.4. Химический состав пористого кремния .....	15
2. Методика проведения эксперимента.....	18
3. Результаты исследований и их обсуждение .....	21
3.1. Анодная обработка кремния в темноте.....	21
3.1.1. Снятие поляризационных кривых.....	21
3.1.2. Состав и топология формируемого пористого кремния.....	22
3.2 Влияние освещения на рост пористого кремния .....	24
3.2.1. Снятие поляризационных кривых.....	24
3.2.2. Состав и топология формируемого пористого кремния.....	26
3. 3. Гидрофобные свойства пористого кремния .....	27
Заключение.....	29
Список литературы.....	30

## **Аннотация**

Работа посвящена исследованию особенностей порообразования в кремнии при его анодной обработке в спиртовом растворе на основе плавиковой кислоты. Работа представлена в рамках трех глав.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы по методике получения пористого кремния и его применениях в различных областях, выявлены преимущества и недостатки анализируемых работ и согласно этому поставлена задача. Во второй главе представлена методика проведения эксперимента по анодной обработке кремния, схема экспериментальной установки и электрохимической ячейки, описание методов определения элементного состава и топологии формируемых слоев. В третьей главе приводятся результаты по формированию слоев пористого кремния и влиянию освещения на его структуру. Методом инфракрасной спектроскопии определен молекулярный состав формируемых слоев. По средствам атомно-силовой микроскопии показана структура формируемых слоев пористого кремния.

Работа представлена на 32 страницах, содержит 23 рисунка, и 27 пунктов в списке литературы.

## Введение

Пористый кремний (ПК), получаемый методом анодной электрохимической обработки кремниевых пластин, обладает широким набором уникальных свойств и является перспективным материалом для создания разнообразных приборов нового поколения [1]. Первые работы по измерению электрофизических параметров ПК были проведены в начале 80-х годов [2–4]. Многообразие морфологии пористого кремния неизбежно приводит к многообразию оптических, электрических, механических характеристик материала. Кроме этого, необходимо иметь в виду, что стенки пор покрыты продуктами электрохимических реакций и адсорбированными атомами, химический состав которых заметно влияет на свойства пористого кремния.

Характерной чертой пористого кремния является большая суммарная площадь его внутренней поверхности. Другим примером использования многослойных пористых структур является их применение в качестве интерференционных фильтров в оптике для инфракрасной, видимой или ультрафиолетовой области спектра. Применение таких фильтров позволяет при прохождении света выделить из него узкий интервал длин волн  $\Delta\lambda = 10$  нм. Пористый кремний имеет перспективы для создания датчиков влажности, газовых, химических и биологических сенсоров. Принцип действия таких датчиков основан на влиянии внешних молекул на электронное состояние поверхности. Обычно такие датчики фиксируют изменение емкостных, проводящих, люминесцентных свойств пористого кремния при наличии в контролируемой среде заданных молекул и химических соединений [5].

## Глава 1. Литературный обзор.

### 1.1. Получение пористого кремния методом анодного травления.

Процессы анодного растворения полупроводников широко применяются в современных технологических процессах создания микро- и наноструктур, которые представляют интерес для разработки новых элементов оптоэлектроники, наноэлектроники, микромеханики, сенсорики и т.д. [6] Анодная обработка позволяет формировать нано- и микроструктурированные слои, осуществлять полирование и проводить прецизионное профилирование поверхности. Анодное растворение нашло наибольшее применение в кремниевой технологии. В этой связи целесообразно уделить особое внимание электрохимическому поведению кремниевых электродов.

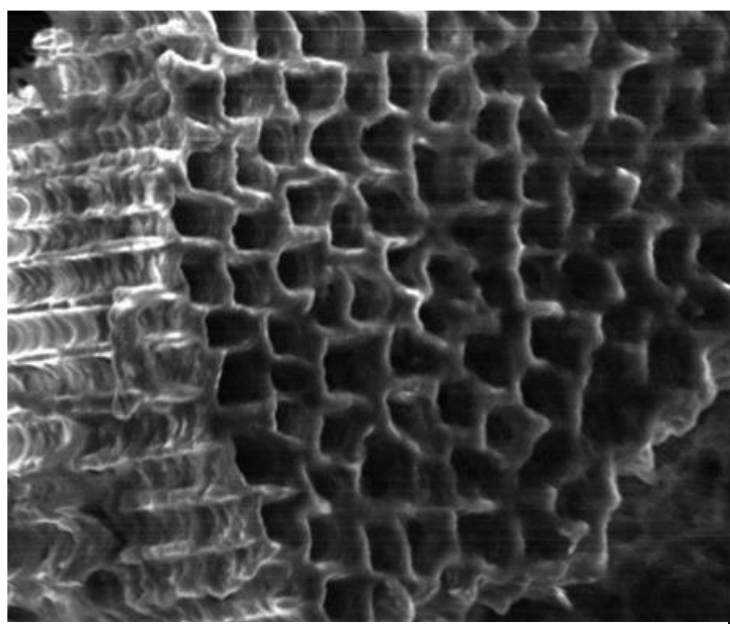


Рис. 1. Структура пористого кремния.

Кремний растворяется анодно в щелочных и фторсодержащих растворах. При этом возможно осуществление полирования, а также формирование пористых слоев, применяемых в микросистемной технике и наноэлектронике [7]. Как будет показано ниже, образование различных морфологических форм на поверхности кремния непосредственно связано со

сложными химическими и электрохимическими процессами на границе полупроводник-электролит. В диапазоне плотностей тока, соответствующих участку активного растворения (рис. 2), на поверхности электрода происходит образование пористых слоев с различной морфологией. При больших значениях анодной плотности тока, протекает анодное полирование.

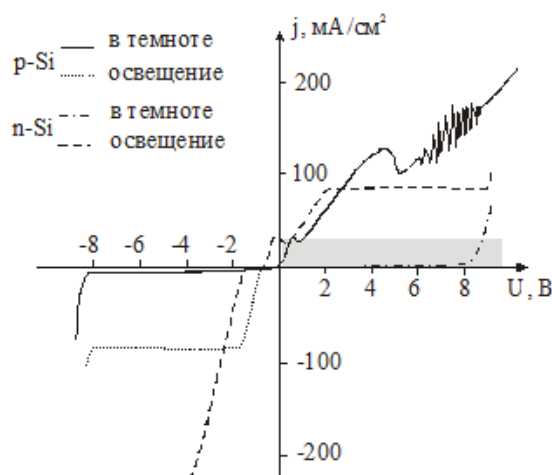
Следует также отметить, что потенциал, при котором начинается активное растворение, зависит не только от типа проводимости электрода, но и от степени легирования кремния, а также от концентрации и кислотности электролита.

Все перечисленные экспериментально наблюдаемые факторы свидетельствуют о том, что, электрохимическое поведение кремниевого электрода определяется не только термодинамическими параметрами окисленных и восстановленных компонентов системы, но и электронными свойствами самого полупроводника.

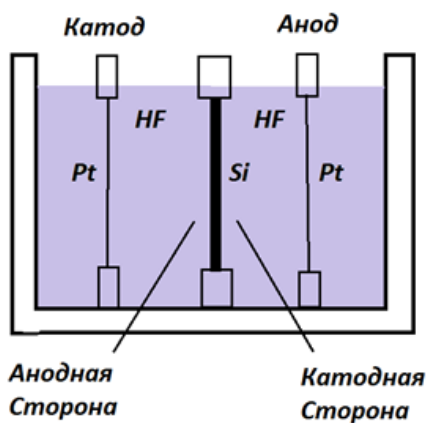
Это очевидное заключение следует из того, что падение потенциала в двойном электрическом слое сосредоточено в основном в приповерхностной области полупроводника. Поэтому электронные свойства поверхности определяют характер анодного поведения [7].

Получение пористого кремния осуществляют в специальных электрохимических ячейках. На кремниевый электрод (анод), которым служит пластина Si, подают положительный потенциал, а катодом, как правило, является платиновый электрод. Для получения однородной плёнки между обратной стороной кремниевого анода и металлического контактного электрода необходим хороший омический контакт [8].

Основным недостатком, приводящим к различию пористых слоев в разных точках поверхности, является неодинаковое распределение напряжения по поверхности образца [9]. Именно поэтому необходимо на обратную сторону кремниевого образца наносить металлические покрытия, которые далеко не все устойчивы к действию плавиковой кислоты. Данного недостатка лишены ячейки с



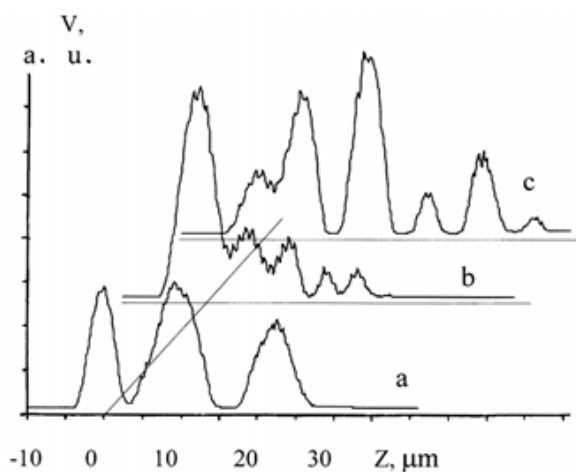
**Рис. 2.** Типичные поляризационные зависимости для кремниевого электрода в растворах плавиковой кислоты.



**Рис. 3.** Электролитическая ячейка метода Унно-Имаи.

жидкостным контактом. Но они используются редко, так как возникает сложность в герметизации кремниевого образца.

Известно одно применение таких ячеек в методе Унно-Имаи [10] при получении пористых слоев на кремнии (рис. 3). Было разработано несколько типов электрохимических ячеек широкого функционального назначения, позволяющих формировать пористый кремний и проводить другие химические и электрохимические процессы. В качестве электролита применяют концентрированную плавиковую кислоту или её смесь водой и изопропиловым спиртом. В качестве исходных подложек были использованы сильно легированные бором или сурьмой пластины кремния с ориентацией (111). Электроды были выполнены из сплава Pt–Rh, плотность тока анодирования в электролитах на основе HF варьировалась в пределах 5–50 мА/см<sup>2</sup>, время обработки изменялись от 5 до 60 мин. При этом на рабочей (анодной) стороне пластины происходило образование слоя ПК, а на катодной стороне было замечено формирование тонкого слоя модифицированного кремния. Исследования кристаллической структуры модифицированного слоя были выполнены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 в излучении кобальтового источника. На рентгенограммах не было обнаружено никаких новых фаз и регистрировались только рефлексы кремния, соответствующие ориентации (111). Это свидетельствует о том, что мо-



**Рис. 4.** Кривые кремниевых слоев. V(z)-кривые для исходного кремния (а), пористого кремния на анодной стороне (b) и модифицированного слоя на катодной стороне (с). Кремний легированный сурьмой,  $j=50\text{ мА/см}^2$ ,  $t=60$  минут.

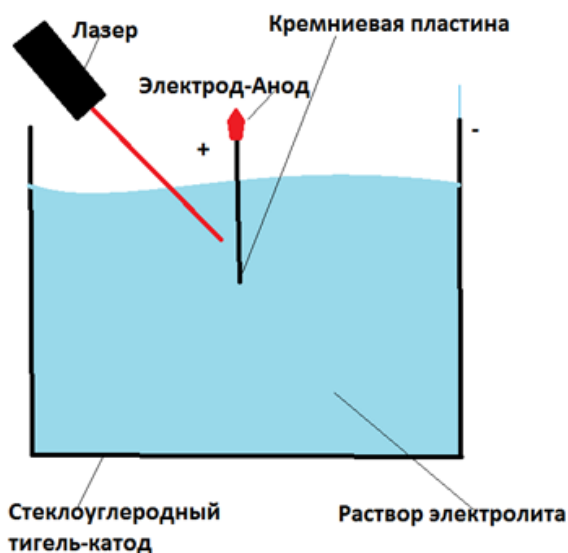


дифицированный слой сохраняет кремниевую монокристаллическую основу. Изучение химического состава слоя на катодной стороне пластины было проведено на Оже-спектрометре РНИ-660 и масс-спектрометре САМЕСА ІMS4F [11]. Результаты измерения профиля различных элементов показали, что распределение кремния является постоянным по всей толщине модифицированного слоя и не изменяется при переходе за его границу вглубь кремниевой подложки. Модифицированный слой оказался обогащенным кислородом и углеродом, которые имели однородное распределение по толщине слоя.

## 1.2. Рост пористого кремния при внешней подсветке

Как было отмечено выше, одним из основных факторов, влияющим на кинетику роста ПК является уровень легирования, который в свою очередь определяет количество основных носителей заряда. И для их генерации часто применяют внешнее освещение в процессе анодного травления [12].

Так авторами [13] в качестве исходного материала был использован кремний марки: КЭФ-0.3, а в качестве электролита использовались водные растворы на основе плавиковой кислоты с добавлением изопропанола.



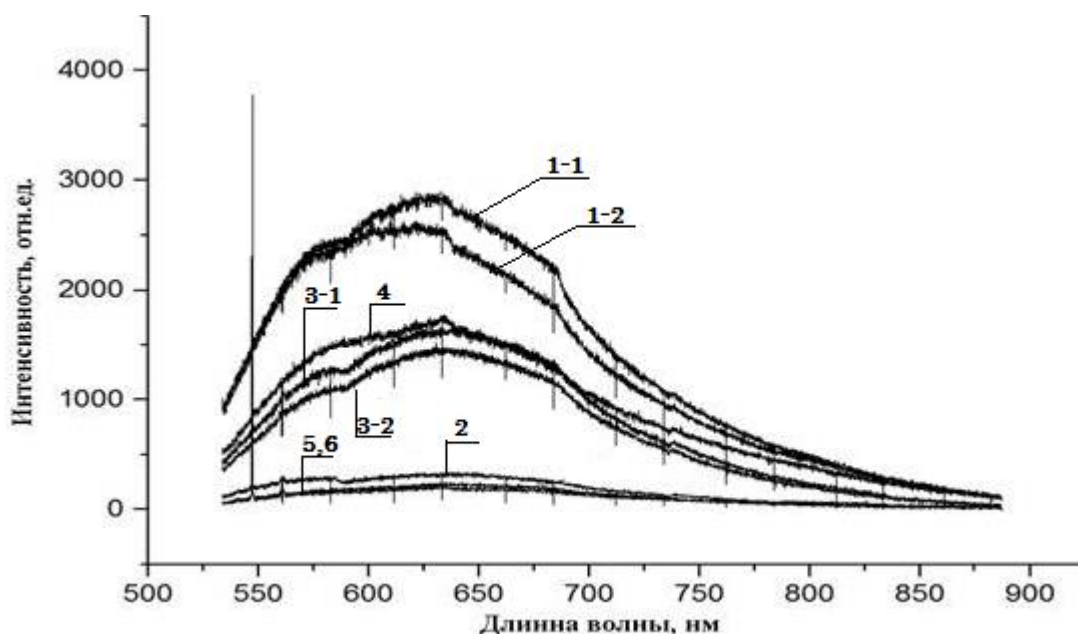
**Рис. 5.** Схема установки с использованием HeNe лазера для засветки.

Получение слоев пористого кремния происходит с помощью проведения подсветки анодной (рабочей) стороны кремния в процессе электрохимического травления в однокамерной электрохимической ячейке, представленной на рисунке 5.

В качестве источника освещения использовался HeNe лазер ( $\lambda = 632.8$  нм,

$J = 1100 \text{ мВт/см}^2$ ).

В результате данного эксперимента был получен образец пористого кремния с двумя областями, каждая из которых имела различную пористость.



**Рис. 6.** Спектры фотолюминесценции пористого кремния для различных областей.

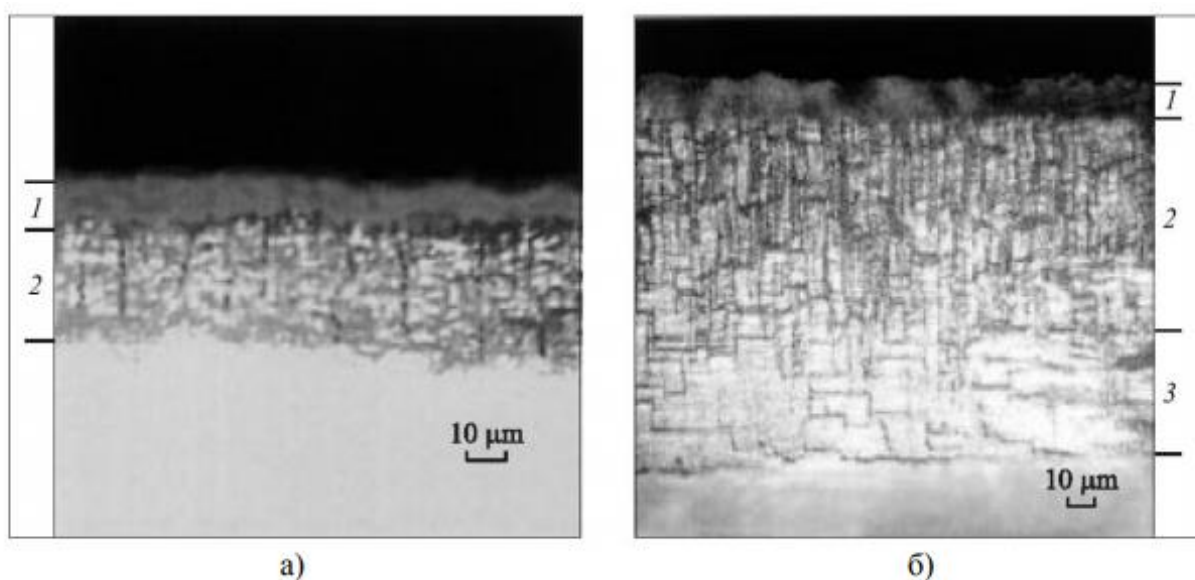
В данной работе были получены спектры фотолюминесценции (ФЛ) для двух областей. Первая область (1–1, 1–2, 2) соответствует месту прямой засветки, а вторая (3–1, 3–2) с меньшей пористостью – месту падения преломленного луча. Образец был выдержан длительное время на воздухе в лабораторных условиях. Оба спектра имеют максимум на длине волны  $\sim 635 \text{ нм}$  и существенно различаются по интенсивности. Область, подвергаясь прямой засветке, имеет большую интенсивность. Это может быть связано с тем, что в данном месте процесс травления происходил более интенсивно и вследствие этого в данной области размеры наноструктур имеют меньшие размеры. Как известно размер наноструктур, получаемых на поверхности оказывает прямое влияние на положение максимума и интенсивность фотолюминесценции. Также известно, что вклад в фотолюминесценцию может быть обусловлен Si-SiO<sub>2</sub> группами в пористом кремнии и предполагается, что за возникновение ФЛ ответственна граница Si-SiO<sub>x</sub>, насыщенная дефектами. С уменьшением размера наноструктур максимум

ФЛ сдвигается в коротковолновую область и происходит увеличение интенсивности. Также ФЛ сдвигается по мере травления и окисления, так как диаметр нитей уменьшается и вместе с этим падает скорость поверхностной рекомбинации. Положение максимума для Si долгое время подверженному окислению на воздухе лежит в области энергии фотонов 1.6–1.8 эВ [14].

Основная задача освещения в процессе роста ПК – обеспечить достаточную концентрацию дырок на границе кремния с электролитом. Образующийся пористый кремний состоит из двух слоев: верхнего нанокристаллического, характеризующегося интенсивной видимой фотолюминесценцией, и нижнего, на границе с подложкой, макрокристаллического [15]. Предполагается, что по мере образования нанокристаллического слоя падающий свет (точнее, его коротковолновая часть) поглощается в нем, и макрокристаллический слой растет в отсутствие освещения (или при слабой подсветке) [16]. Между двумя слоями наблюдается резкая граница. Следует обратить внимание, что на подложках  $n^+$ -типа проводимости без освещения, несмотря на достаточную приповерхностную концентрацию дырок, как правило, образуется только макрокристаллический слой, не обладающий видимой фотолюминесценцией. Известно, что подсветка при получении пористого кремния, не влияя практически на электрические параметры процесса (на напряжение и плотность тока в ячейке), существенно изменяет структуру образующегося слоя. Слой становится более светлым, его поверхность рыхлой и матовой, а фотолюминесценция слоя, полученного при освещении, оказывается сдвинутой в коротковолновую область и характеризуется значительно большей интенсивностью, чем фотолюминесценция слоев, полученных в темноте [17]. На сколе таких образцов также четко видны два слоя с резкой границей между ними, причем верхний слой оказывается более светлым и однородным [18].

Освещение кремниевой полочки при электрохимическом травлении ускоряет химический процесс взаимодействия электролита со слоем образующегося пористого кремния [19]. Пористость слоя заметно возрастает с увеличением интенсивности освещения. Причем спектральный состав излучения существенно не

влияет на пористость. Для освещения поверхности подложки при росте слоев ПК использовалось естественное освещение, лампа накаливания с вольфрамовой нитью мощностью 20 Вт, ртутная лампа ДРК-120 с фильтром УФС-6 (область пропускания 303–405 нм) и без фильтра. При этом использовались кремниевые подложки n-типа с удельным сопротивлением 2–3 Ом·см. Микроскопические исследования поперечных сколов образцов, как и было отмечено авторами [18-21] выше, показали, что на них образуется двухслойная структура ПК.



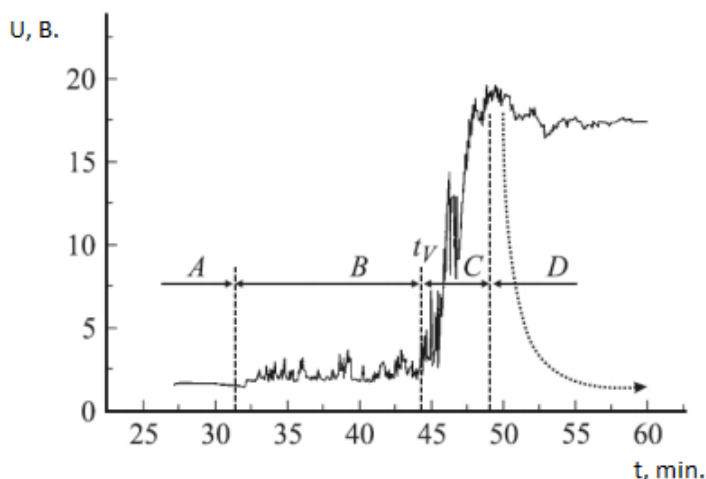
**Рис. 7.** Фотографии поперечных сколов образцов с разной длительностью роста слоев ПК (а,б).

Верхний слой ПК обладает хаотической рыхлой структурой (слой 1 на рис. 7а). Толщина верхнего, сравнительно узкого, слоя варьируется в пределах от 1 до 20 мкм. Под ним располагается второй слой (слой 2 на рис. 7а), пронизанный многочисленными вертикальными каналами-порами (столбчатая структура) диаметром в сотни нанометров. В ряде случаев под вторым слоем можно наблюдать третий слой (слой 3 на рис. 7б), представляющий собой конгломерат крупных (микронных) кристаллических блоков [20].

Граница раздела полупроводник/электролит представляет собой выпрямляющий контакт, по свойствам близкий к диоду Шоттки, поэтому следует использовать модель фотодиода при обратном смещении. Благодаря поглощению света в

растущем слое ПК освещенность области пространственного заряда (ОПЗ) кристаллической кремниевой подложки с увеличением толщины ПК постепенно уменьшается, что приводит к снижению темпа генерации носителей.

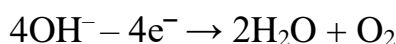
Участок А на рис. 8 соответствует высокой освещенности границы электро-



**Рис. 8.** Зависимость напряжения на электролизере от продолжительности электролиза.

лит/полупроводник, когда количество генерируемых светом дырок существенно больше, чем необходимо для обеспечения заданного тока. Участок В, на котором наблюдаются флуктуации потенциала при заданном токе, соответствует «критическому» режиму травления. При этом начинают сказываться флуктуации освещенности образца, вы-

званные, например, газовыделением на аноде или конвективными потоками в электролите. Участок С характеризует недостаток генерированных светом дырок. Здесь начинается лавинный пробой. Участок D соответствует очень низкой освещенности на границе электролит/полупроводник [20]. Поддержание заданного тока в условиях недостаточной освещенности может быть обеспечено не только за счет лавинного пробоя. Рост напряженности электрического поля на границе электролит/полупроводник может приводить к туннеливанию электронов с находящихся в растворе ионов или атомов в зону проводимости кремния. При этом на аноде должна протекать электрохимическая реакция, приводящая к высвобождению электронов, например, разряд гидроксидионов воды [20]:

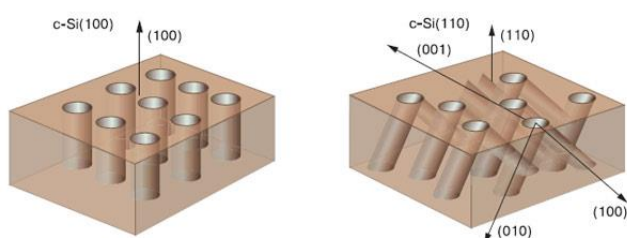


Образование ПК замедляется, так как в ходе реакции образуется кислород, а кремний не растворяется [21].

### 1.3. Теория порообразования.

Что касается начального этапа порообразования, то исходно предполагалось, что зарождение пор связано с растравливанием имеющихся на поверхности монокристаллического кремния нарушений кристаллической структуры (выходов дислокаций, включений примесей и т. п.). При химическом или электролитическом травлении таких поверхностей на них легко образуются так называемые ямки травления. Однако известно, что пространственные масштабы этого явления (микрометры [26]) совершенно не сопоставимы с масштабами кремниевых фрагментов, образующихся при "выращивании" Si (единицы нанометров). Хорошо известно также, что Si достаточно легко образуется на кремнии как p-, так и n-типа проводимости с самыми разными уровнями легирования. Эти экспериментальные факты трудно увязать со структурными дефектами поверхности. [7]

Для электрохимического травления важны доставка анионов в зону реакции



**Рис. 9.** Расположение пор в кремнии, изготовленном травлением кристаллического кремния с ориентациями поверхности (100) и (110).

и наличие положительных носителей заряда — дырок — в приповерхностном слое полупроводника. Именно дырки ослабляют связи между атомами кремния и запускают реакцию образования пор. Атом водорода замещается атомом фтора (то есть образуется Si-F-связь — шаг 1).

Вследствие поляризационного влияния связанного F другой ион  $F^-$  может также образовать связь с кремнием – высвобождается молекула водорода  $H_2$  и одного электрона (шаг 2). Под действием поляризации, наведенной Si–F-группами, связи между атомами кремния ослабляются и «атакуются» ионами  $H^+$  и  $F^-$  (шаги 3 и 4). Это приводит к пассивации атомов кремния водородом (шаг 3). В результате данной реакции с гладкой поверхности удаляется атом кремния, образуя углубление атомных размеров, которое изменяет распределение электрического поля та-

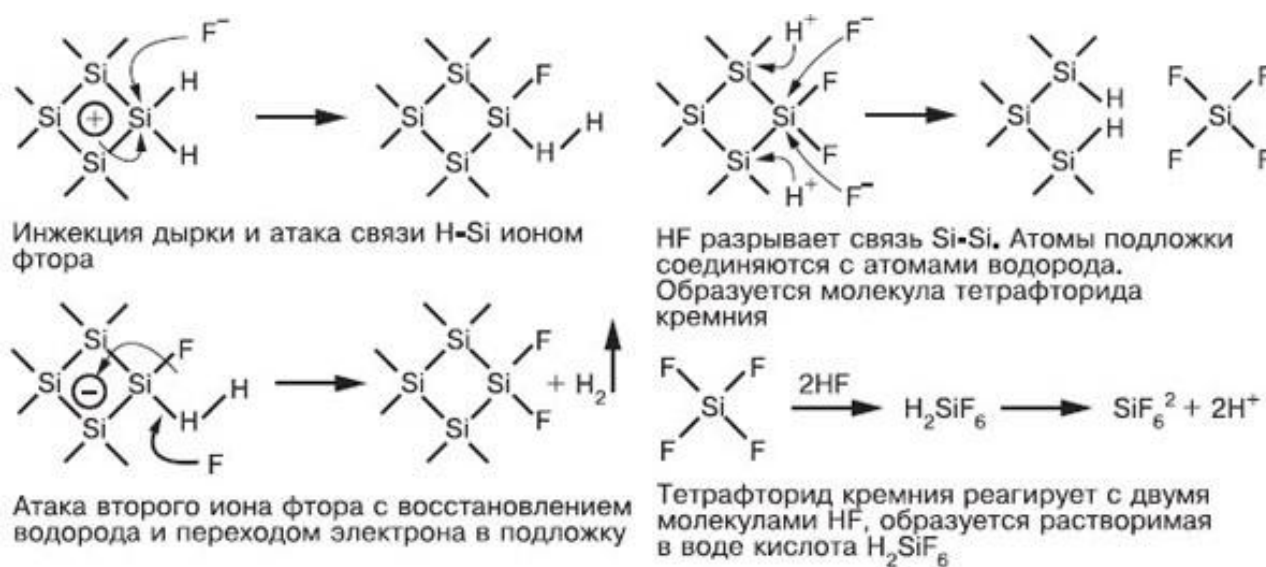


Рис. 10. Основные электрохимические процессы в системе кремний — плавиковая кислота.

ким образом, что перемещение дырки становится предпочтительным. Если же стенки между порами обедняются дырками, то процесс порообразования прекращается [22].

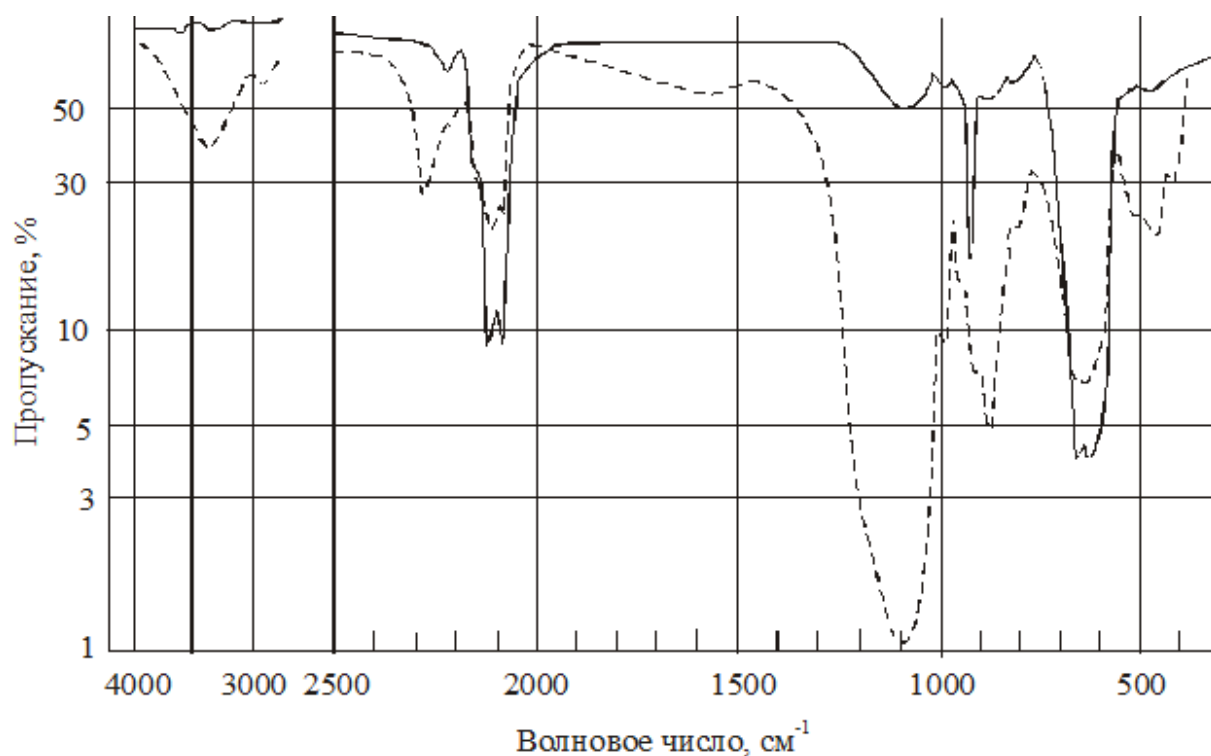
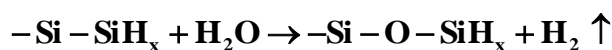
#### 1.4. Химический состав пористого кремния.

Химическая активность, оптические и электрофизические свойства пористого кремния во многом определяются составом поверхности, который может быть определен на основе данных ИК-спектроскопии.

Непосредственно после формирования пористого слоя поверхность кремния пассивирована водородом, о чем свидетельствует наличие пиков поглощения в области  $2100$ ,  $910$  и  $630 \text{ см}^{-1}$ . Соединения кремния с кислородом практически от-

сутствуют. Поверхность характеризуется высокой гидрофобностью, о чем свидетельствует отсутствие поглощения в области  $3500\text{ см}^{-1}$ . При контакте с атмосферой гидрированная поверхность активно взаимодействует с молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ . В результате диссоциативной хемосорбции воды  $\text{OH}$ -группа взаимодействует со связью  $\text{Si-Si}$ , образуя поверхностные комплексы  $\text{Si-O-SiH}_x$ . Такое окисление термодинамически возможно уже при комнатной температуре. При окислении образуются ненасыщенные связи, концентрация которых зависит от шероховатости поверхности.

На спектрах такое окисление ярко проявляется появлением нарастающего пика поглощения в области  $1100\text{ см}^{-1}$ . При этом окисление происходит по схеме



**Рис. 11.** ИК-спектры пропускания свежизготовленного (сплошная линия) и после длительной выдержки на воздухе (пунктирная линия) слоев пористого кремния.

Образование  $-\text{Si-O-SiH}_x$  подтверждается наличием интенсивного поглощения в области  $2250\text{ см}^{-1}$ . В результате окисления поверхность становится гидро-

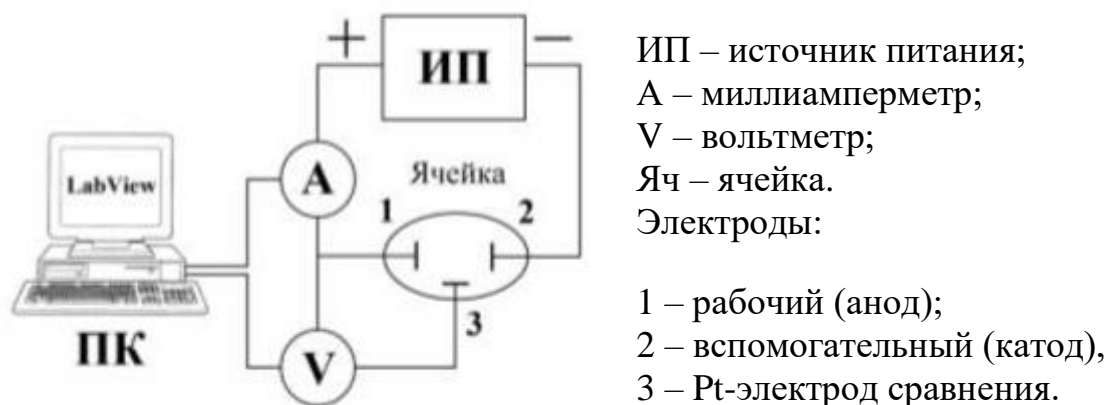


фильной, т.е. способной адсорбировать пары воды (поглощение в области  $3500\text{ см}^{-1}$  и  $2900\text{ см}^{-1}$ ).

Пассивация водородом является термически и химически нестабильной. Отжиг при температуре  $350\text{ °C}$  приводит к десорбции  $-\text{SiH}_3$ , при  $480\text{ °C}$  -  $=\text{SiH}_2$ , а при  $600\text{ °C}$  -  $\equiv\text{SiH}$  пассивирующих групп [12].

## Глава 2. Методическая часть

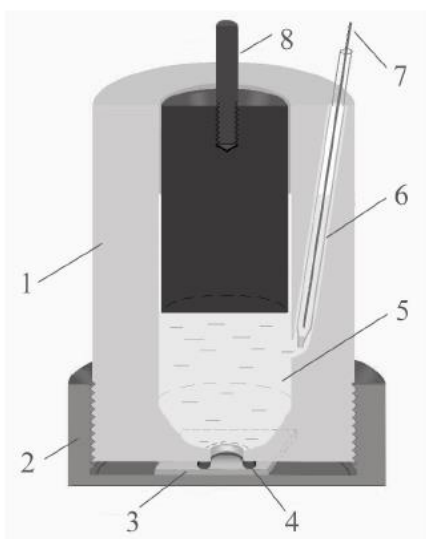
Для исследования процесса порообразования использовались образцы Si размером  $1.5 \times 1.5 \times 0,4$  см<sup>3</sup>, вырезанные из стандартной полированной с одной стороны пластины диаметром  $D=76$  мм (КДБ,  $\rho=2.6 - 3.1$  Ом·см, {111}).



**Рис. 12.** Схема установки для потенциостатического режима анодирования.

Перед анодирование образец в течение 1 мин травился в 48% HF и промывался водой. После закрепления в ячейке образец травился в растворе CP-4 ( $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2:\text{CH}_3\text{COOH}=3:1:1$ ) в течение 3 минут и промывался в воде. Кремниевый анод при этом располагался под графитовым катодом на расстоянии  $l = 2.0$  см (рис. 12).

Омический контакт к Si обеспечивался путем нанесения InGa пасты на сторону пластины, которая не контактирует с электролитом.



**Рис. 13.** Схема ячейки для анодной обработки Si. 1 – исследуемый образец; 2 – резиновое кольцо; 3 – фторопластовый цилиндр; 4 – стальной шток; 5 – электролит; 6 – противэлектрод (графит); 7 – Pt электрод сравнения в стеклянной трубке 8, запрессованной снизу асбестом.

Прикладываемое к ячейке напряжение перераспределялось между катодом и образцом Si. Для оценки кинетических процессов, протекающих лишь на аноде, его истинный потенциал  $\phi$  оценивался относительно платинового электрода сравнения. Для освещения использовался осветитель волоконный ОВ-12, предназначенный для освещения объектов «холодным» светом. Источником освещения является галогенная лампа 21 В 150 Вт.

Фиксация потенциала и тока, осуществлялась с помощью универсального мультиметра Agilent-34401A и вольтметра В7-78/1, сбор данных с которых производился автоматически, путем коммутации приборов с персональным компьютером с использованием пакета LabVIEW(рис.12). О ходе окислительного процесса судили по синхронно регистрируемым значениям тока  $I(t)$  и напряжения  $U(t)$ . После эксперимента образец промывался и сушился при 35 °С в течение 10 мин. Все электрохимические процессы проводили при комнатной температуре ( $T \approx 21^\circ\text{C}$ ).

Анализ элементного состава формируемых слоев пористого кремния проводился с помощью метода инфракрасной (ИК) спектроскопии. Для этого использовался инфракрасный спектрофотометр ИКС-29. Съемка проводилась в диапазоне волновых чисел 400 – 1400  $\text{см}^{-1}$ . Сигнал со спектрофотометра снимался через

универсальный вольтметр В7-16А, коммутируемый с ПК. Вывод спектра на монитор и сбор данных осуществлялся с помощью программного пакета Turbo Pascal [23].

Для рассмотрения рельефа поверхности исследуемых структур использовался метод атомно-силовой микроскопии (АСМ). Регистрация рельефа поверхности проводилась в контактном режиме на комплексе Solver P47-PRO, краткая спецификация которого представлена в таблице №1. Относительная погрешность приводимых АСМ снимков обусловлена классом точности микроскопа и не превышает 10 %.

**Таблица №1.**

Краткая спецификация АСМ Solver P47-PRO.

Размер образцов	40 × 40 × 10 мм
Размеры областей сканирования	3 × 3 × 1.3 мкм (±10%) 10 × 10 × 2 мкм (±10%) 50 × 50 × 3 мкм (±10%)
Минимальный шаг сканирования	0.0004 нм; 0.0011 нм; 0.006 нм

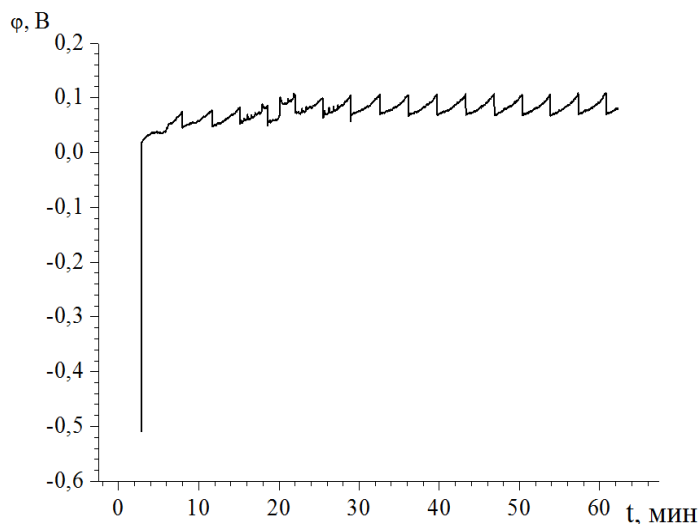
## Глава 3. Результаты исследований и их обсуждение

### 3.1. Анодная обработка кремния в темноте

#### 3.1.1. Снятие поляризационных кривых

Изучение процесса анодного травления кремния базировалось на снятии сопутствующих характеристик, а именно зависимостях анодного потенциала и тока от времени. Процесс анодной обработки проводился при гальваностатическом ( $j = \text{const}$ ) режиме в диапазоне плотностей тока  $j = 10-20 \text{ mA/cm}^2$ . Electroдами служили аноднополяризуемый кремний и катоднополяризуемый графит (рис. 14)

Гальваностатический режим анодной обработки кремния приводит к монотонному изменению потенциала, снимаемого относительно Pt электрода сравнения



**Рис. 14.** Вид поляризационной кривой  $\varphi(t)$  в процессе анодного травления p-Si в темноте при  $j = 20 \text{ mA/cm}^2 = \text{const}$  в течение  $t = 60$  мин.

(рис. 13). Характерной особенностью снимаемых кривых является режим периодически повторяющиеся растянутые во времени ( $\sim 2-3$  мин) скачки потенциала.

Первый скачок потенциала связан с сопротивлением используемого электролита и полупроводниковой пластины. Потенциал  $\varphi$  распределяется между анодом и катодом. И в начальный момент распределение происходит в пользу

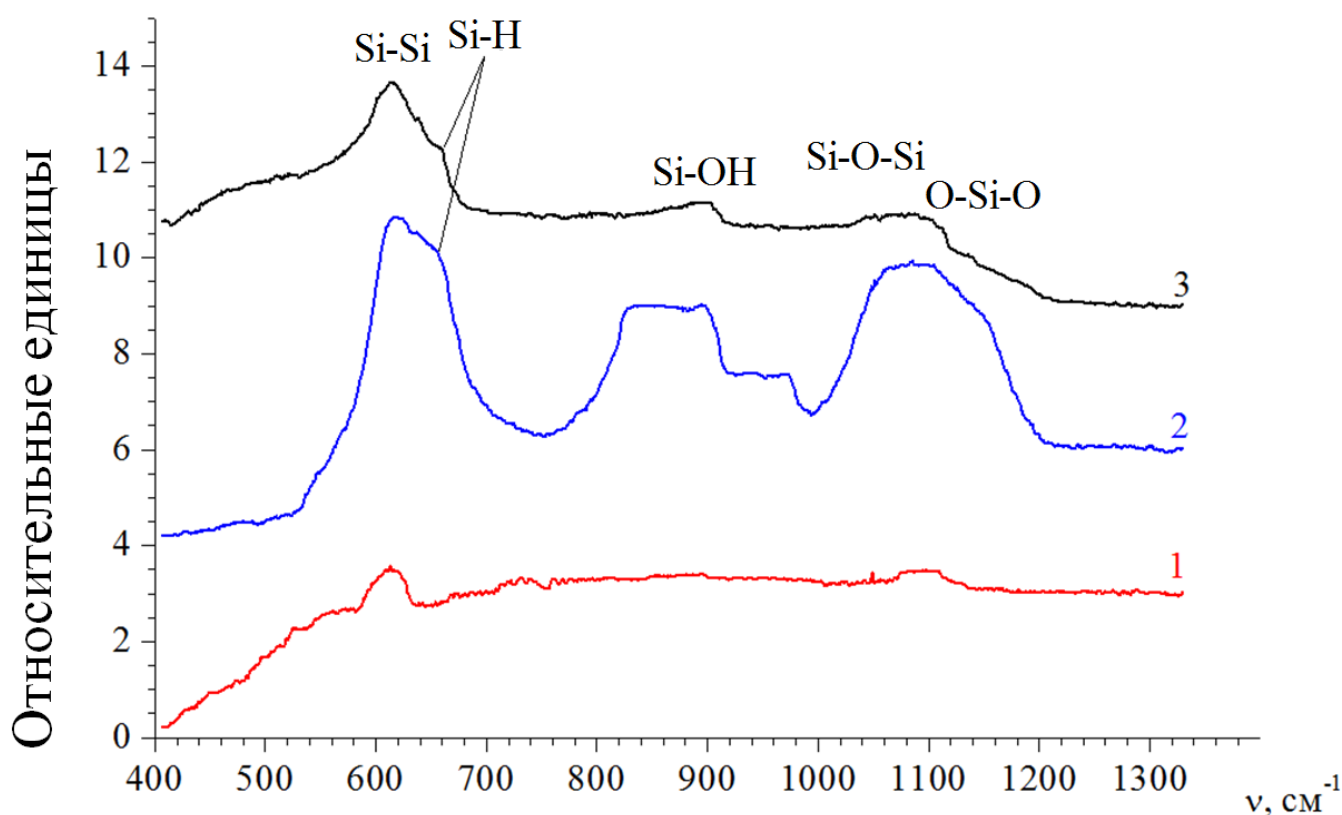
анода, свидетельствующее об исходной экранизации обрабатываемой поверхности естественным окислом. Это связано с появлением пузырьков, перераспределяющих ток на незапассивированные участки окисляемой поверхности.

Фиксируемые далее скачки потенциала связаны с процессами наращивания пористого слоя, его окисления и отслаивания, что и отражается сбросом потенциала в  $\sim 25-30$  мВ. Резкое падение напряжения на завершающей стадии процесса,

сопровождающееся разрушением пористого слоя, объясняется тем, что происходит полное окисление стенок пор. После растворения анодного оксида плавиковой кислотой происходит отделение пористого слоя. Процесс роста p-Si повторяется.

### 3.1.2. Состав и топология формируемого пористого кремния

Для определения элементного состава сформированных слоев пористого кремния использовался метод ИК-спектроскопии. На рис. 15 представлены типичные результаты данного анализа.



**Рис.15.** ИК-спектры поглощения p-Si после анодной обработки при  $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$ :  
 1 – исходный; 2 –  $t=10$  мин; 3 –  $t=30$  мин;  
 Интенсивность любого  $i$ -го спектра соответствует значению  $I_i=I_1+3000(i-1)$ .

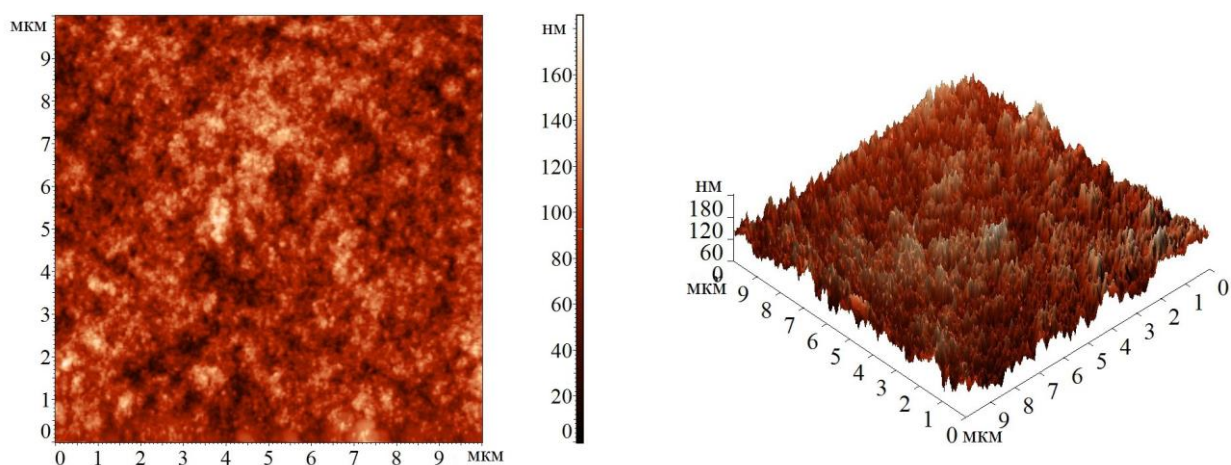
Первый блок линий с волновыми числами  $601\text{ cm}^{-1}$  и  $605\text{ cm}^{-1}$  идентифицируются с кристаллом кремния (Si-Si связи), второй – со связью кремния с гидроксильными группами (Si-H связь), третий – с волновым числом  $1107\text{ cm}^{-1}$  представляет собой колебания межзельного кислорода в кристаллическом кремнии [24].

На ИК-спектрах образцов Si, подвергнутых анодному травлению, появляются линии оксидных соединений, вызванные колебаниями Si-O-Si и O-Si-O связей (область от 1000 до 1200 см<sup>-1</sup>) [25].

Так же на спектрах виден ярко выраженный пик в области 800-950 см<sup>-1</sup> у обоих образцов. Он объясняется связью кремния с гидроксильными группами Si-OH [25].

Что касается интенсивности поглощения на соответствующих длинах волн (рис. 15), то можно проследить четкую динамику ее роста при t=10 мин. Однако, увеличение времени анодной обработки до 30 мин приводит к ослаблению фиксируемых пиков, что очевидно является следствием периодически повторяющегося во времени процесса наращивания и отслаивания пористого слоя (см. рис. 14), описанного в п. 3.1.1.

Анализ топологии поверхности после анодной обработки показал наличие множество мелких плотно расположенных пор, со средним размером порядка 120-180 нм, структура которых представлена на рисунке 16. В процессе анодного травления ток перераспределяется по всей площади образца, приводя к формированию некоторого количества центров порообразования. Однако, большее сопро-



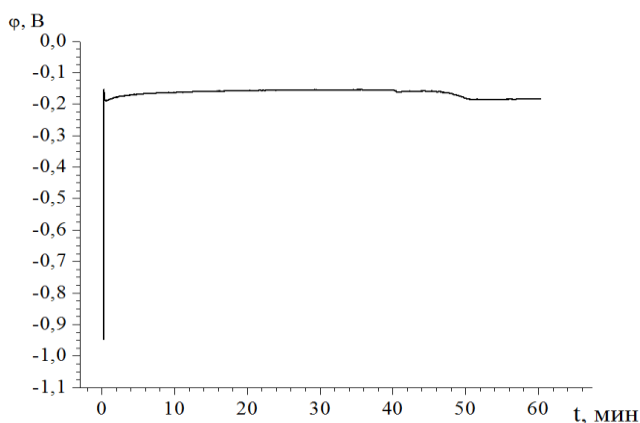
**Рис. 16.** АСМ-изображения поверхности образца p-Si, подвергнутого анодному травлению при  $j = 22,6 \text{ mA/cm}^2$  в течение 30 мин.

тивление стенок пор по сравнению с заполняющим их электролитом приводит росту пор вглубь. К тому же, непрерывное образование пузырьков газа может экранировать часть пор, в результате чего ток перераспределяется на другие части образца, приводя к увеличению концентрации пор.

### 3.2 Влияние освещения на рост пористого кремния

#### 3.2.1. Снятие поляризационных кривых

Результаты эксперимента с использованием освещения так же базировались на изучении зависимости анодного потенциала и тока от времени. Ниже приведена графическая зависимость анодного потенциала  $\varphi$  от времени  $t$ , которая сильно отличается от такой же зависимости, но без освещения (см. рис. 17). Здесь отсутствуют характерные скачки напряжения, что говорит о стабильном росте пористого слоя.



**Рис. 17.** Вид поляризационной кривой  $\varphi(t)$  в процессе анодного травления p-Si в темноте при  $j = 20 \text{ мА/см}^2 = \text{const}$  в течение  $t=60$  мин.

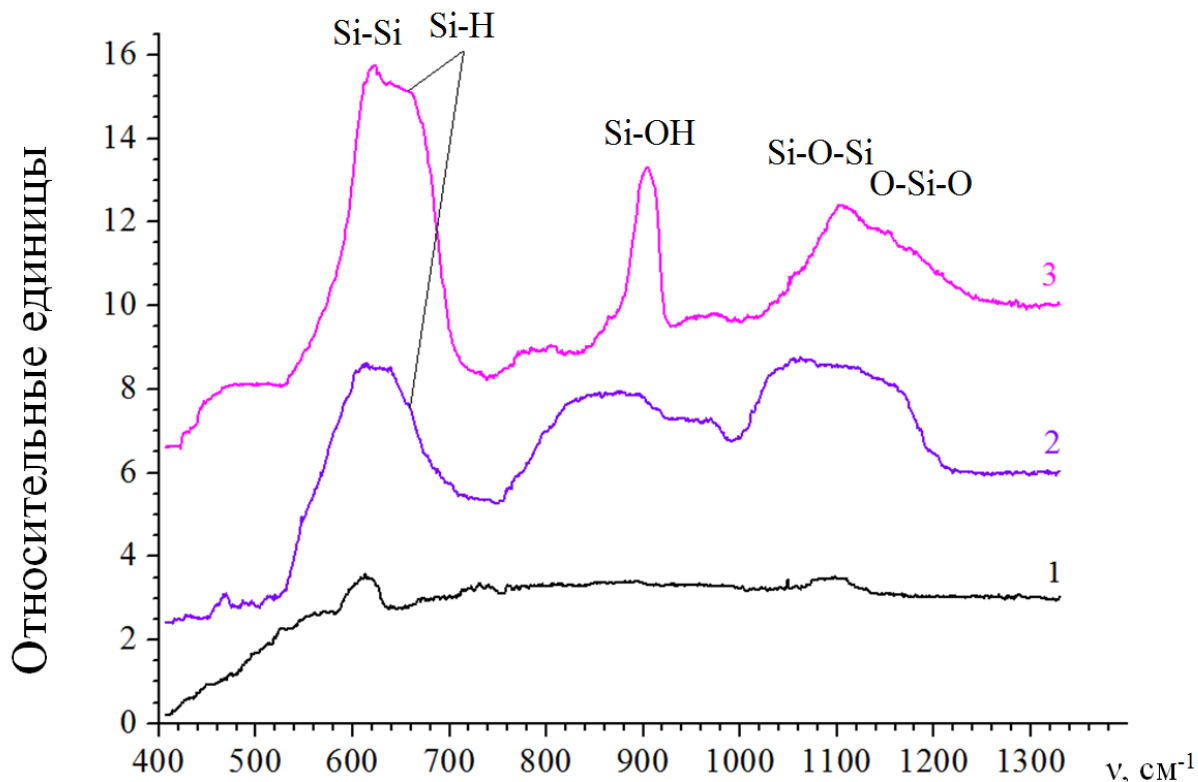
Фиксируемые значения  $\varphi$  находятся в отрицательной области, то есть в данном случае требуется меньший потенциал для пропускания такой же плотности тока. Следовательно, можно заключить, что процессы растворения кремния начинают доминировать над процессами наращивания диэлектрического оксидного слоя, приводящего к увеличению анодного потенциала.

Причина подобного поведения заключается в решающей роли введенного освещения. Действительно, внешнее освещение в процессе анодной обработки кремния приводит к генерации носителей заряда – дырок, ослабляющих связи кремния в кристалле, в результате интенсивность растворения кремния преобладает над его окислением.



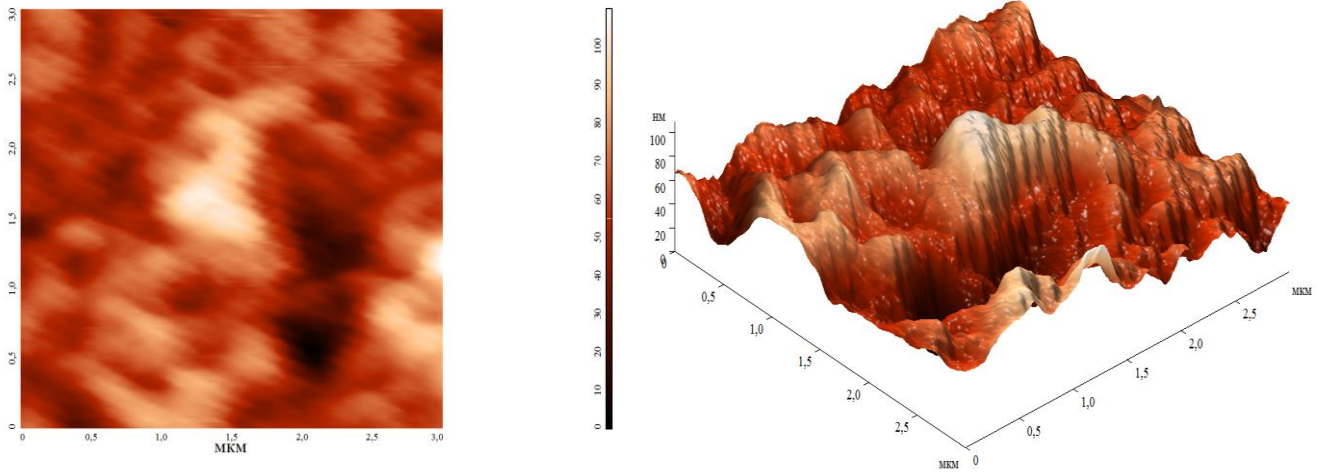
### 3.2.2. Состав и топология формируемого пористого кремния

Для определения элементного состава сформированных слоев пористого



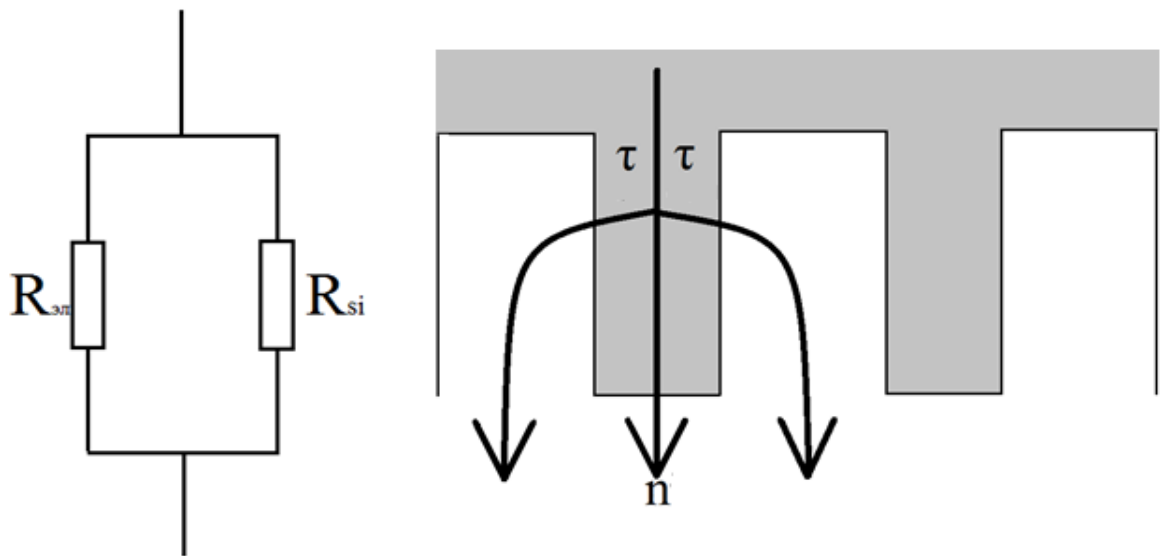
**Рис.18.** ИК-спектры поглощения p-Si после анодной обработки при  $j=20\text{mA/cm}^2$ :  
1 – исходный; 2 –  $t=60$  мин; 3 –  $t=60$  мин;  
Интенсивность любого  $i$ -го спектра соответствует значению  $I_i=I_1+3000(i-1)$ .

кремния использовался метод ИК-спектроскопии. На рис. 18 представлены типичные результаты данного анализа. Положение фиксируемых пиков ничем не отличается от ранее описанных п.3.1.2. Отличительной особенностью приведенного спектра является усиление кремний водородных связей и ослабление оксидных, что является лишним подтверждением роста стабильного пористого слоя.



**Рис. 19.** АСМ-изображения поверхности образца p-Si, подвергнутого анодному травлению при  $j = 22,6 \text{ mA/cm}^2$  в течение 60 мин.

Более показательной с этих позиций служит информация о топологии анодно сформированного ПК. Видно (рис. 19), что поверхность после анодной обработки с покрыта крупными порами, со средним размером порядка 260-300 нм. В процессе анодного травления ток перераспределяется по всей площади образца, приводя к формированию некоторого количества центров порообразования. Однако освещение повлияло на характер роста пор. По сравнению с опытом без освещения (см. п.3.1.2), где рост пор осуществлялся по направлению нормали к

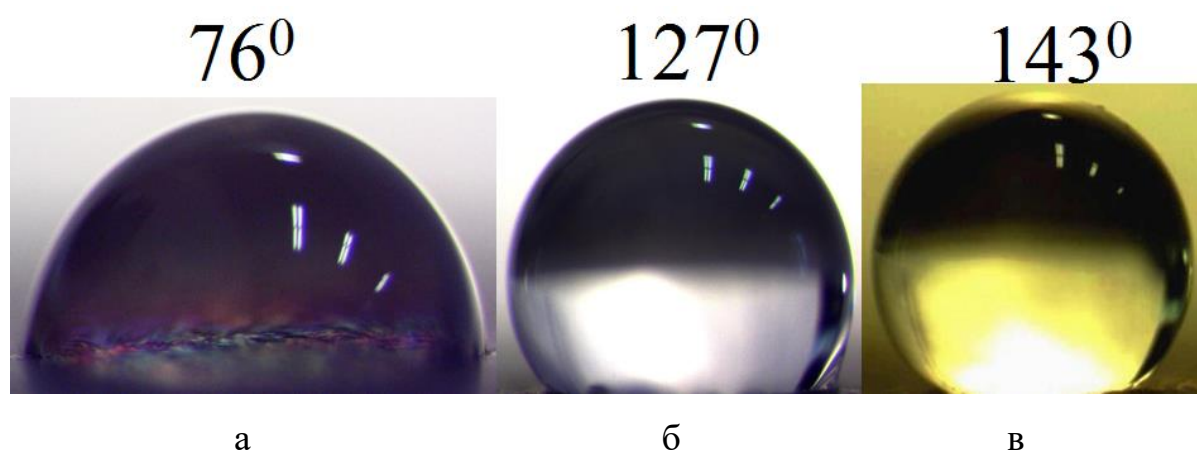


**Рис.20.** Схема порообразования с использованием освещения.

поверхности, в данном случае рост пор происходил в тангенциальном направлении. Причина подобного поведения заключается в уменьшении по сравнению с электролитом, заполняющим поры, сопротивления стенок пор (рис. 20). Действительно, если представить эквивалентную схему в виде двух параллельно соединенных сопротивлений, то малое сопротивление стенок пор  $R_{Si}$  по сравнению с сопротивлением электролита в поре  $R_{эл}$  приводит к перераспределению тока в направлении по касательной к поверхности  $\tau$ . В результате происходит преимущественное расширение пор по сравнению с ростом вглубь (рис. 19,20).

### 3.3. Гидрофобные свойства пористого кремния

Гидрофобностью называют физическое свойство молекулы, которая «стремится» избежать контакта с водой [26]. Гидрофобные молекулы обычно неполярны и «предпочитают» находиться среди других нейтральных молекул и неполярных растворителей. Вода на гидрофобных поверхностях собирается в капли с низкими значениями угла смачивания. Ниже приведены изображения (рис. 21), демонстрирующие гидрофобность образцов кремния после анодного травления, а также, соответствующие углы смачивания. В данном случае, гидрофобность полученного пористого кремния обоснована развитой структурой [27], а также присутствием в структуре ПК гидроксильных групп (см. рис. 14). Однако, данный вопрос требует более детального рассмотрения и будет исследован в дальнейшем.



**Рис.21.** Смачивание поверхности ПК каплями воды объемом  $V = 1$  мкл. Время анодной обработки p-Si  $t$ , мин: а – 10; б – 30; в – 60.

## Заключение

Таким образом, в данной работе были рассмотрены основные особенности формирования и роста пористого слоя на поверхности кремния под действием электрохимической анодной обработки в растворе электролита на основе плавиковой кислоты. Наличие пористого слоя было подтверждено результатами атомно-силовой микроскопии. Показано, что поверхности покрыта множеством пор глубиной порядка 260-300 нм.

Установлено, что введение освещения повлияло на характер порообразования. Рост пор происходил преимущественно в тангенциальном направлении за счет уменьшения сопротивления, стенок пор под действием внешнего освещения.

Методами ИК-спектроскопии был определен элементный состав образующихся пористых слоев. Помимо частот, относящихся к исходному состоянию кремния ( $601\text{ см}^{-1}$  - Si-Si;  $612\text{ см}^{-1}$  - Si-H;  $1107\text{ см}^{-1}$  - межузельный кислород в кристаллическом кремнии) были зафиксированы линии, отвечающие соединениям кремния с кислородом и гидроксильными группами (Si-O-Si и O-Si-O –  $1100\text{-}1200\text{ см}^{-1}$ ; Si-OH –  $800\text{-}950\text{ см}^{-1}$ ).

Выявлено, что полученные образцы ПК обладают свойствами гидрофобности. Гидрофобность полученного пористого кремния обоснована развитой структурой, а также присутствием в структуре ПК гидроксильных групп.

## Литература

1. Porous Semiconductors Science and Technology / Materials of the International Conference//. – Mallorca, 1998. – С.19
2. 18. Unagami T. Journal of the Electrochemical Society/ Т. Unagami// Oxidation of porous silicon and properties of its oxide film. – 1980. – №2 – 127,406.
3. Биленко Д.И. Физика и техника полупроводников /Д. И. Биленко, Н.П. Абаньшин// Электрофизические и оптические свойства пористого кремния – 1983. - Т. 17, вып. 11- С.2090-2092
4. An experimental and theoretical study of the formation and microstructure of porous silicon/ M.I.J. Beale [ и др.] // Crystal Growth. – 1985. – Vol.73. – С. 73,622.
5. Anderson, R.C. Chemical surface modification of porous silicon / R.C. Anderson, R.S. Muller, C.W. Tobias // Journal of the Electrochemical Society. – 1991. – №. 5. – С.138,3406.
6. Зимин, С. П. Сорровский образовательный журнал. / С. П. Зимин// Пористый кремний — материал с новыми свойствами.—2004. — Т. 8, № 1. — С. 101–107.
7. Гаврилов, С.А. Электрохимические процессы в технологии микро- и нанoeлектроники. / С.А. Гаврилов, А.Н. Белов// Учебное пособие. —2009. —С.72, 73-74, 103-104.
8. Smith, R.L. Journal of Applied Physics / R.L. Smith, S.D Collins // Porous silicon formation mechanisms. —1992. — No.8. —С.15.

9. Разработка электрохимической ячейки для получения пористых слоев на пластинах монокристаллического кремния / В. А. Юзова [и др.] //Современные проблемы радиоэлектроники: сб. науч. тр. —2009. —С.270.
10. Формирование двухсторонней пористой структуры при электрохимическом травлении кремния методом Унно–Имаи / С.П. Зимин [и др.]// Письма в ЖТФ. — 2000. —том 26, вып. 1. — С.24-25.
11. Формирование двухсторонней пористой структуры при электрохимическом травлении кремния методом Унно–Имаи / С.П. Зимин [и др.]// Письма в ЖТФ. — 2000. —том 26, вып. 1. — С.27-29.
12. Кошевой, В. Л. Журнал «Молодой ученый» / В. Л. Кошевой // Исследование кристаллического пористого кремния, полученного методом электрохимического травления с использованием подсветки HeNe лазера – 2015. — №10. — С. 233-236, 231.
13. Evidence for hydrogen incorporation during porous silicon formation/ P. Allongue [и др.]//Journal of the Electrochemical Society — 1993. —С.76.
14. Вещи и вещества/ Л. А. Головань [и др.]// журнал «Химия и жизнь» .— №4.— 2008.— С.4.
15. Levy-Clement, C. Macropore Formation on p-Type Silicon./C. Levy-Clement, A. Logoubi, M. Tomkiewicz// Journal of the Electrochemical Society .— 1994.— С. 141, 958.
16. Steiner, P. Current-induced light emission from a porous silicon device./ P Steiner, F. Kozlovski, W. Lang./ IEEE Electron Device Letters.—1993.— С. 14,317.

17. Эффективная электролюминесценция пористого кремния. / Л.В. Беляков [и др.] // Полупроводники.—1993. — Т. 27. — С. 27, 1078.
18. Горячев, Д.Н. О механизме образования пористого кремния / Д.Н. Горячев, Л.В. Беляков, О.М. Сресели // Физика и техника полупроводников.—2000. —том 34, вып. 9—С. 1184.
19. Структура и свойства пористого кремния, полученного фотоанодированием. / Е.В. Астрова [и др.]// Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т. 31, вып. 10. – С. 1261–1268.
20. Горячев, Д.Н. Формирование толстых слоев пористого кремния при недостаточной концентрации неосновных носителей / Д.Н. Горячев, Л.В. Беляков, О.М. Сресели // Физика и техника полупроводников. – 2004. – Т. 38, вып. 6. – С. 739–744.
21. Трегулов, В.В. Научное издание / В.В. Трегулов// Пористый кремний: технология, свойства, применение. – 2011. – С. 13-17.
22. Физика полупроводников. / Бонч-Бруевич, В.Л.[и др.]// журнал «Наука» . — 1977. — С.16—17.
23. Махмуд-Ахунов, М. Ю. Модификация поверхности металлов и полупроводников при токовой обработке в кислородосодержащих растворах: автореф. дис. / М. Ю. Махмуд-Ахунов.— Ульяновск, 2016.— С. 41.
24. Инфракрасная спектроскопия кремниевых сращённых пластин / А.Г. Милехин [и др.]//Физика и техника полупроводников. — том 40, вып. 11//. — 2006 . — С.1341.

25. Чукин, Г.Д. / Г.Д. Чукин // Химия поверхности и строение дисперсного кремнезёма//. — 2008 . — С.48, 19.
26. Aryeh Ben-Na'im. Hydrophobic Interaction. / Aryeh Ben-Na'im // Plenum Press, N.Y. – 1980. – С. 311.
27. Gautier, G. Integration of porous silicon in microfuel cells: a review / G. Gautier, S. Kouassi // International Journal of Energy Research. – 2015. – Т. 39. – С. 1-25.