

УДК 621.315.592

## ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО АНОДИРОВАНИЯ

Е.Б. ЧУБЕНКО, С.В. РЕДЬКО, А.И. ШЕРСТНЕВ, В.А. ПЕТРОВИЧ, В.П. БОНДАРЕНКО

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь*

*Поступила в редакцию 3 ноября 2014*

Приведены результаты формирования слоев пористого кремния в пластинах монокристаллического кремния методом электрохимического анодирования с использованием импульсного гальваностатического режима. Установлены закономерности изменения структурных свойств пористого кремния в зависимости от параметров режимов формирования. Показано, что полученные данным методом слои пористого кремния характеризуются более однородной структурой, чем полученные в стационарном гальваностатическом режиме анодирования. В разработанных импульсных режимах сформированы матрицы пористого кремния с аспектным соотношением пор до 1:500.

*Ключевые слова:* пористый кремний, импульсное электрохимическое анодирование, полупроводниковая пористая матрица.

### Введение

Для получения массивов нанонитей или наночастиц из различных простых и сложных веществ часто используются пористые матрицы, размер пор которых задает диаметр поперечного сечения формируемых наноструктур [1, 2]. В результате структурирования осажденные вещества могут приобретать не только новые свойства, но и, благодаря высокому аспектному отношению пор, выраженную анизотропию этих свойств. Одним из материалов, предоставляющих такие возможности, является пористый кремний [3]. Данный материал представляет собой систему вертикально ориентированных каналов пор, сформированных в объеме пластины, как правило, монокристаллического кремния, методом анодной обработки в растворах, содержащих фторид-ионы [4, 5]. На процесс заполнения пор существенное влияние оказывает не только их структура, но и состояние поверхности стенок, а также химический состав пористого кремния [3]. Для подготовки поверхности пористого кремния к осаждению в него других веществ могут быть использованы различные методы пассивации и функционализации поверхности. Например, отжиг в вакууме или инертной атмосфере, химическая обработка кислотами. В то же время структура пор задается непосредственно в процессе формирования пористого кремния и ей можно управлять путем изменения параметров режима анодной обработки. Тем не менее, из-за большого количества и разнообразия данных параметров, в настоящий момент исследователями все еще не выработаны универсальные подходы к выбору режима формирования пористого кремния [6].

Характерная форма пор мезопористого кремния (диаметр пор 10–50 нм) отличается узкой входной частью (горловиной) и древовидной структурой основного канала поры [5]. Такая конфигурация неблагоприятна для формирования массивов низкоразмерных структур, так как при осаждении вещества в поры узкая горловина или локальные сужения в глубине пор могут быть перекрыты осаждаемым материалом еще до полного заполнения поры [3]. Капиллярные эффекты в порах нанометрового размера приводят к ограничению скорости перемещения реагентов и продуктов реакций вдоль канала пор по мере увеличения толщины слоя пористого кремния, и к обеднению электролита в глубине фторид-ионами. Этот фактор

влияет на структуру пор и ее однородность по толщине формируемой пористой матрицы [6]. Таким образом, целью настоящей работы являлся поиск способов получения матриц пористого кремния с вертикальными каналами пор, имеющими гладкие стенки, с обеспечением постоянства структурных параметров по всей глубине слоя пористого кремния, предназначенных для получения нанокompозитов и упорядоченных массивов низкоразмерных структур с высоким аспектным соотношением.

### Методика эксперимента

Для проведения экспериментов использовались пластины монокристаллического кремния электронного типа проводимости, легированного сурьмой, марки КЭС-0,01 с кристаллографической ориентацией (100). Выбор пластин данного типа обусловлен тем, что кремний электронного типа проводимости, благодаря высокой концентрации электронов, лучше подходит для последующего электрохимического осаждения веществ в пористую матрицу.

Поверхность кремниевых пластин очищалась в насыщенном растворе оксида хрома (VI) в концентрированной серной кислоте. После этого пластины промывались в дистиллированной воде. Слой собственного диоксида кремния удалялся с поверхности пластин в 4,5 об.% растворе фтористоводородной кислоты. Анодирование проводилось в нетермостатируемой двухэлектродной фторопластовой ячейке с горизонтальным размещением рабочего электрода. В качестве источника тока использовался потенциогальваностат Metrohm Autolab PGSTAT302N, управляемый при помощи компьютера. Образцы слоев пористого кремния были получены в стационарном и в импульсном гальваностатических режимах. В импульсном режиме в течение одного периода длительностью 10 с подавался положительный импульс тока (1 с), при котором происходило анодное травление кремния, и отрицательный импульс тока (0,5 с), при котором происходила катодная пассивация поверхности [7]. Импульсы были разделены двумя интервалами с нулевым значением тока длительностью 4 и 4,5 с соответственно (рис. 1), в течение которых происходило обновление раствора в порах за счет диффузионных потоков в электролите. Анодирование проводилось без освещения поверхности кремниевой пластины в водном растворе фтористоводородной кислоты с концентрацией 9 об.% при комнатной температуре (22 °С).

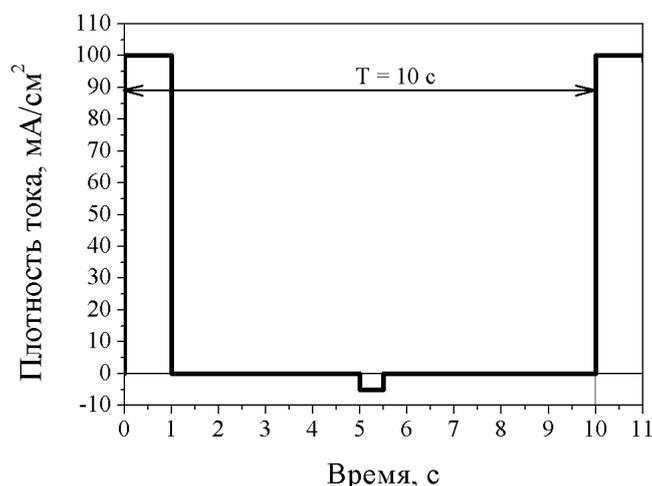


Рис. 1. Единичный цикл импульсного гальваностатического режима для плотности тока в положительном импульсе 100 мА/см<sup>2</sup>

После завершения процесса анодирования образцы со слоем пористого кремния промывались в дистиллированной воде и изопропиловом спирте, после чего сушились потоком теплого воздуха. Исследование морфологии и структуры полученных образцов слоев пористого кремния проводилось методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Hitachi S-4800. Измерение пористости пористого кремния проводилось гравиметрическим методом при помощи электронных весов Sartorius CP225D и оптического микроскопа МЕТАМ ЛВ-23М.

## Результаты и их обсуждение

Пористость является интегральным параметром, характеризующим пористый материал. Зависимость пористости пористого кремния, сформированного в импульсном гальваностатическом режиме, от плотности анодного тока имеет нетипичный вид (рис. 2). Данная зависимость в рассматриваемом диапазоне плотностей тока 1 – 140 мА/см<sup>2</sup> близка к линейной. В то же время известно, что для пластин монокристаллического кремния электронного типа проводимости с высокой концентрацией примесных атомов характерно увеличение пористости при малых плотностях тока анодирования (< 20 мА/см<sup>2</sup>) [8]. Этот эффект связывается с изменением структурного типа и механизма формирования пористого кремния [8]. Можно предположить, что в нашем случае во всем рассматриваемом диапазоне не происходит изменения структуры и механизма формирования пористого слоя. Продолжающееся уменьшение размера пор при меньших плотностях тока может быть связано с отсутствием спиртовых добавок в растворе, приводящих к изменению его вязкости и способности смачивать поверхность кремния, что в свою очередь предупреждает утонение и последующее химическое растворение скелета пористого кремния.

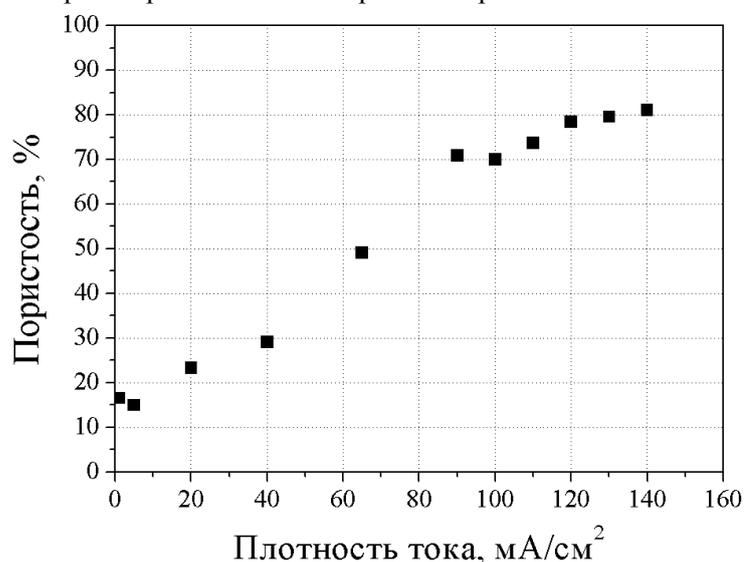


Рис. 2. Зависимость пористости пористого кремния от плотности тока анодирования

На рис. 3 представлены электронные фотографии поверхности образцов пористого кремния, полученного при различных плотностях тока. Видимый на поверхности размер пор возрастает с увеличением плотности тока анодирования. При плотности тока 5 мА/см<sup>2</sup> диаметр пор составляет величину порядка 10 нм (рис. 3, а), увеличивающуюся до 50 нм при плотности тока 140 мА/см<sup>2</sup> (рис. 3, е). При этом изменяется морфология и форма пор. По мере увеличения плотности тока происходит увеличение диаметра и сближение границ отдельных пор с их частичным смыканием, начинающимся при плотностях тока 55 – 65 мА/см<sup>2</sup> (рис. 3, в). Однако между порами остаются тонкие кремниевые стенки, не растворяющиеся в процессе электрохимического травления, так как в них сосредоточена обедненная область пространственного заряда (ОПЗ). С дальнейшим увеличением плотности тока в ОПЗ наблюдаются явления, связанные с электрическим пробоем, и границы пор приобретают неправильную – отличную от концентрической – форму, но не смыкаются полностью (рис. 3, г, д). При дальнейшем увеличении плотности тока, видимые горловины пор снова приобретают форму, близкую к концентрической (рис. 3, е). Наиболее вероятно, что это обусловлено химическим растворением истонченного скелета пористого кремния на поверхности, который при высоких плотностях анодного тока становится менее устойчивым к химическому воздействию электролита.

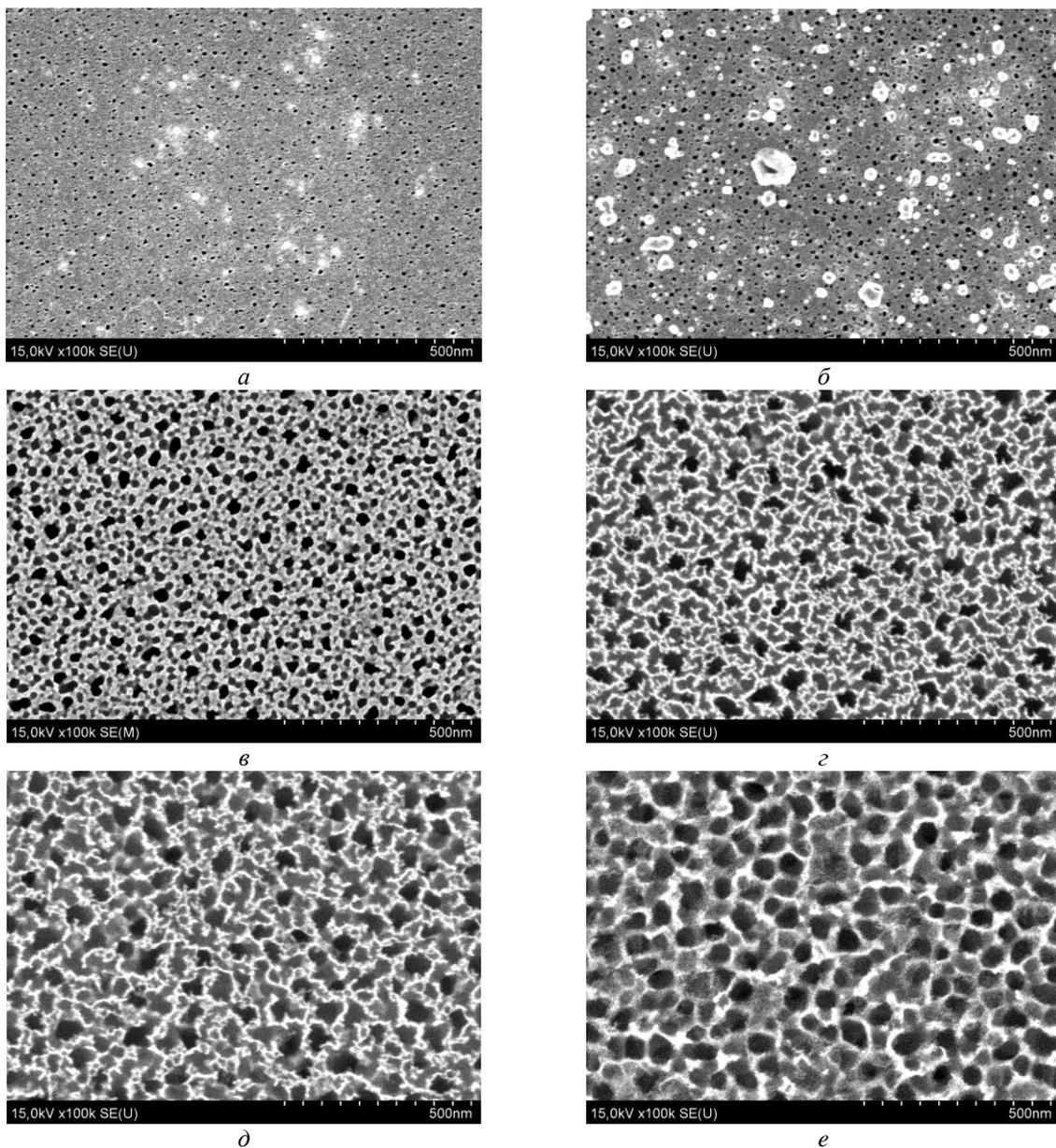


Рис. 3. Электронные фотографии поверхности пористого кремния, сформированного в импульсном режиме при различных плотностях тока: *a* – 5 мА/см<sup>2</sup>, *б* – 10 мА/см<sup>2</sup>, *в* – 65 мА/см<sup>2</sup>, *г* – 90 мА/см<sup>2</sup>, *д* – 120 мА/см<sup>2</sup>, *е* – 140 мА/см<sup>2</sup>

Электронные фотографии поперечного скола образцов пористого кремния представлены на рис. 4. При низких плотностях тока (рис. 4, *a*, *б*) формируются поры диаметром не более 10 нм, которые расположены друг от друга на расстоянии до 50 – 60 нм. По мере увеличения плотности тока увеличивается диаметр пор. Однако расстояние между ними сохраняется приблизительно прежним. Поры в пористом кремнии, полученном при низких плотностях тока, сильно ветвятся. У них трудно выделить вертикальную ориентацию каналов пор. При плотностях тока более 50 мА/см<sup>2</sup> поры приобретают выраженный вертикальный характер, однако видимое ветвление наблюдается до плотностей тока порядка 100 мА/см<sup>2</sup> (рис. 4, *в*, *г*). При больших плотностях тока оно полностью исчезает. На образцах, полученных при плотности тока 120 и 140 мА/см<sup>2</sup> (рис. 4, *д*, *е*), на боковых стенках пор становятся хорошо заметны кольца, появление которых связано с использованием импульсного режима. Расположение колец соответствует периодам нулевого тока и катодной поляризации. Расстояние между кольцами около 100 нм – такая толщина слоя кремния стравливается за один цикл подачи тока анодной поляризации продолжительностью 1 с.

На фотографиях поперечных сколов образцов пористого кремния хорошо виден тонкий приповерхностный слой, засвеченный за счет накапливаемого при работе электронного сканирующего микроскопа заряда. Толщина данного слоя возрастает с увеличением плотности тока в рассмотренном диапазоне от 5 до 100 нм, что связано с ростом потенциала анодной поляризации и, как следствие, увеличением толщины ОПЗ приповерхностного слоя кремния. На представленных фотографиях видно, что структура этого слоя отличается от структуры нижележащего пористого кремния. Так, при плотности тока  $120 \text{ мА/см}^2$  на поперечном сколе образца поры имеют практически гладкие стенки и диаметр  $70 - 100 \text{ нм}$  (рис. 4, *д*). В то же время на электронной фотографии поверхности образца их диаметр меньше и они имеют кораллоподобную структуру (рис. 3, *д*).

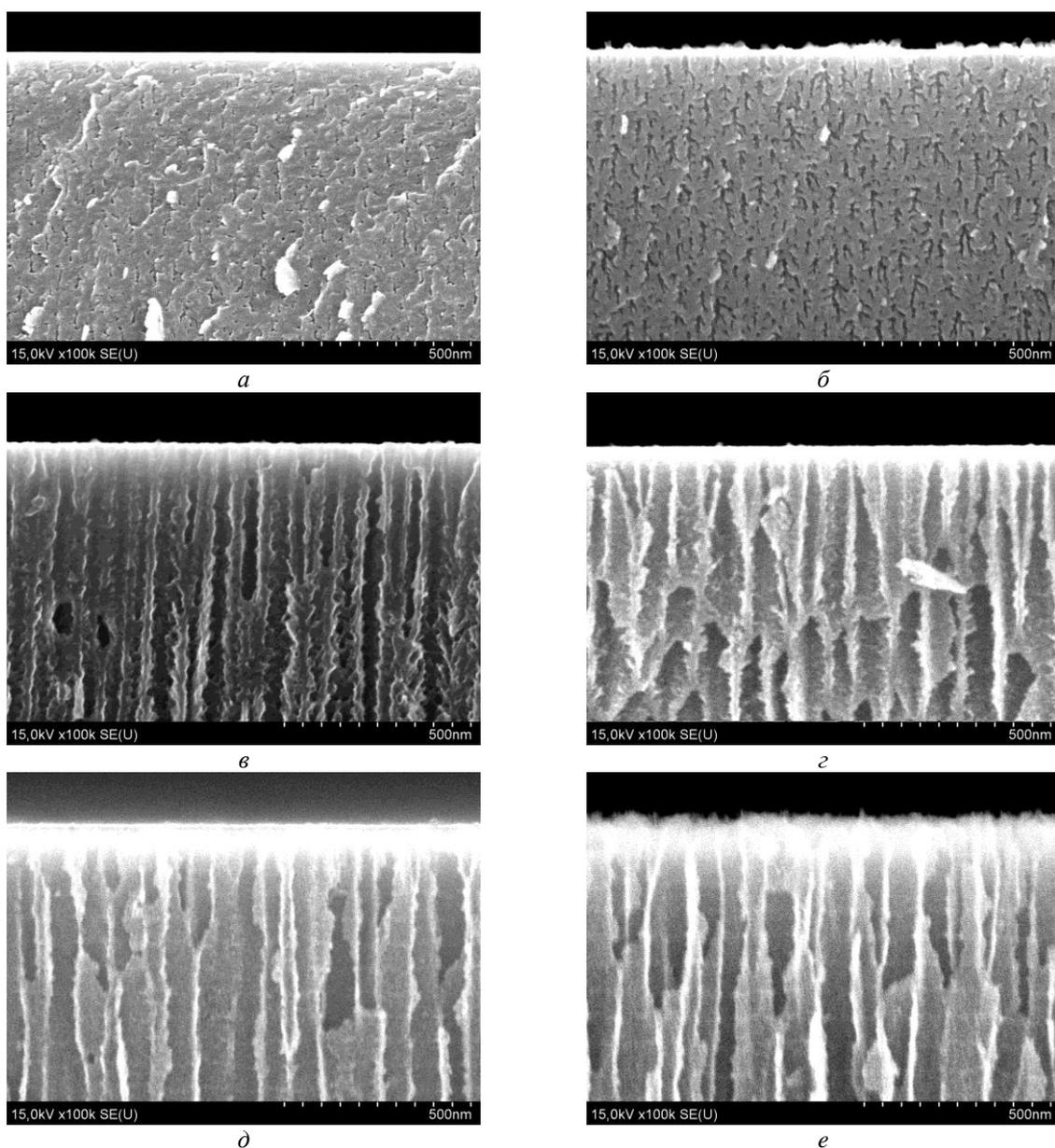


Рис. 4. Электронные фотографии поперечного скола пористого кремния, сформированного в импульсном режиме при различных плотностях тока: *а* –  $5 \text{ мА/см}^2$ , *б* –  $10 \text{ мА/см}^2$ , *в* –  $65 \text{ мА/см}^2$ , *г* –  $90 \text{ мА/см}^2$ , *д* –  $120 \text{ мА/см}^2$ , *е* –  $140 \text{ мА/см}^2$

Следует отметить, что на фотографии поперечного скола поверхность образца, полученного при плотности тока  $140 \text{ мА/см}^2$ , неровная, с остатками истонченного скелета кремния. Это подтверждает предположение о том, что при данной плотности тока происходит химическое растворение приповерхностного слоя. Поэтому наблюдаемая на электронной

фотографии структура поверхности данного образца отличается от поверхности других образцов, полученных при меньших плотностях анодного тока. То есть она, фактически, является изображением более глубоких слоев пористого кремния.

На рис. 5 представлена зависимость скорости травления пористого кремния от плотности тока. Скорость рассчитана как отношение полученной толщины пористого кремния к полному времени проведения процесса анодирования. Данная кривая имеет выраженный нелинейный характер при плотностях тока ниже  $90 \text{ mA/cm}^2$ . Другими словами, при некоторых промежуточных плотностях тока растворение кремния происходит более эффективно, чем при более высоких или низких плотностях тока. Это может быть обусловлено изменением соотношения вклада различных конкурирующих электрохимических реакций в обеспечение заданного катодного тока. Более подробно данный вопрос планируется исследовать в последующих работах авторов.

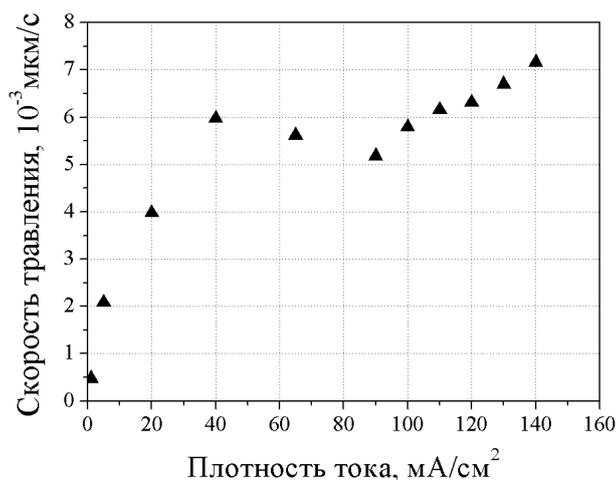


Рис. 5. Зависимость скорости растворения пористого кремния от плотности тока анодирования

Использование предложенного импульсного метода для формирования пористого кремния позволило получить матрицы пористого кремния толщиной  $50 \text{ мкм}$  (рис. 6).

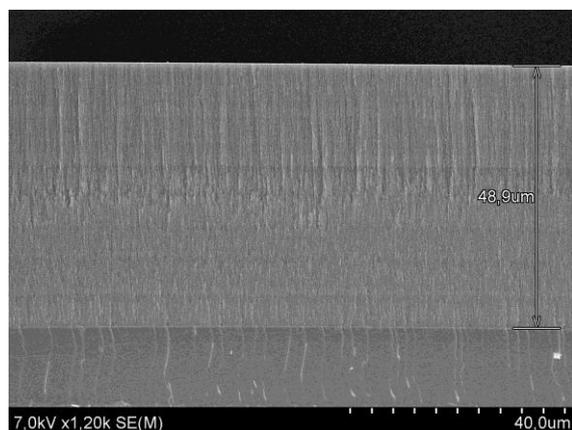


Рис. 6. Электронная фотографии поперечного скола пористого кремния толщиной около  $50 \text{ мкм}$ , сформированного в импульсном гальваностатическом режиме при плотности тока  $100 \text{ mA/cm}^2$

В полученных структурах не было отмечено изменение пористости с возрастанием толщины пористого слоя. Диаметр пор сохраняется постоянным на всем протяжении пор. То есть во время периодов отсутствия анодного тока происходит восстановление концентрации ионов фтора в глубине пор. Это снижает влияние диффузионных ограничений на перенос реагентов вдоль их каналов. Полученные структуры имеют аспектное соотношение порядка  $500:1$ . Авторы настоящей работы предполагают отсутствие принципиальных препятствий для получения предложенным методом пористой матрицы с аспектным соотношением  $1000:1$  и более.

## Заключение

Исследован процесс формирования пористого кремния в гальваностатическом импульсном режиме при плотностях тока от 1 до 140 мА/см<sup>2</sup>. Установлено, что пористость формируемого слоя пористого кремния для данного типа электролита линейно зависит от плотности тока анодирования. При плотностях тока выше 100 мА/см<sup>2</sup> формируются слои пористого кремния с упорядоченной структурой пор с гладкими стенками, не имеющих боковых ответвлений. Аспектное соотношение пор в полученных матрицах пористого кремния может достигать 500:1 и более. Такие структуры хорошо подходят в качестве матриц для осаждения других материалов с целью создания анизотропных композитных материалов с регулярной структурой или массивов нанонитей (наночастиц) на их основе.

*Работа выполнялась в рамках задания 2.4.16 ГПНИ Республики Беларусь «Функциональные и композитные материалы, наноматериалы».*

## FORMATION OF POROUS SILICON IN THE PULSED GALVANOSTATIC MODE

E.B. CHUBENKO, S.V. REDKO, A.I. SHERSTNYOV, V.A. PETROVICH, V.P. BONDARENKO

### Abstract

The results of porous silicon formation by anodization of single crystalline silicon wafers in the pulsed galvanostatic mode are presented. Correlations between pore structure and anodization process parameters were determined. It was shown, that porous silicon layers formed in pulsed mode have more uniform structure than porous silicon layers obtained in linear galvanostatic mode. Porous silicon templates with aspect ratio up to 1:500 were formed with the developed approach.

### Список литературы

1. Masuda H., Yotsuya M., Ishida M. // Jpn. J. Appl. Phys. 1998. Vol. 37. P. L1090–L1092.
2. Grom G.F., Lockwood D.J., McCaffrey J.P. et al. // Nature. 2000. Vol. 407. P. 358–361.
3. Granitzer P., Rumpf K. // Materials. 2010. Vol. 3. P. 943–998.
4. Carstensen J., Christophersen M., Föll H. // Mater. Sci. Eng., B. 2000. Vol. 69–70. P. 23–28.
5. Lehmann V., Stengl R., Luigart A. // Mater. Sci. Eng., B. 2000. Vol. 69–70. P. 11–22.
6. Föll H., Christophersen M., Carstensen J. et al. // Mater. Sci. Eng., R. 2002. Vol. 280. P. 1–49.
7. Cheng X., Feng Z.D., Luo G.F. // Electrochim. acta. 2003. Vol. 48. P. 497–501.
8. Halimaoli A. // EMIS datareview series. 1997. Vol. 18. P. 12–22.