

УДК 621.382

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МЕЗОПОРИСТОГО КРЕМНИЯК.И. ХОЛОСТОВ¹, О.С. ФИЛАТОВА², В.П. БОНДАРЕНКО¹

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь

²Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси
П. Бровки, 15, Минск, 220072, Беларусь

Поступила в редакцию 15 июля 2008

Методом электрохимического анодирования сильнолегированных кремниевых подложек электронного типа проводимости в растворе фтористоводородной кислоты получены пленки мезопористого кремния. Методом сканирующей электронной микроскопии исследованы такие структурные параметры пористого материала, как средний диаметр пор, среднее расстояние между порами, концентрация пор на поверхности. Полученные данные можно использовать для построения компьютерной модели структуры мезопористого кремния для теоретической разработки процессов осаждения металлов, а также полупроводниковых соединений на поверхность пористого материала и вглубь каналов пор для формирования различных сенсорных, оптических и оптоэлектронных приборов.

Ключевые слова: электрохимическое анодирование, пористый кремний, сканирующая электронная микроскопия.

Введение

Любые новые структурные формы кремния представляют значительный научный и практический интерес, поскольку открывают потенциальные возможности для расширения областей применения кремния. В этой связи понятен тот огромный интерес, который проявляется к пористому кремнию (ПК), образуемому в результате электрохимического анодирования монокристаллического кремния во фтористоводородной кислоте. Этот материал сохраняет кристаллическую структуру кремния, но благодаря наличию развитой сети каналов пор характеризуется очень высокой активностью во многих реакциях и существенно отличается от монокристаллического кремния физико-химическими свойствами. В настоящее время ПК интенсивно исследуется для создания новых электронных и оптоэлектронных приборов с улучшенными характеристиками, а также различных сенсорных устройств.

Первые образцы ПК были получены в 1956 г. сотрудниками Bell Laboratory (США) Ingeborg и Artur Uhlig в ходе исследований электрополировки кремния в растворах фтористоводородной кислоты [1]. С тех пор до начала 90-х гг. прошлого века было опубликовано не более 100 научных статей, посвященных ПК [2]. Активность исследований пористого кремния резко увеличилась после опубликования в 1991 г. статьи [3]. Автор этой статьи L.Canham предложил рассматривать ПК как материал, где фрагменты матрицы кремния, остающиеся между порами, являются наноразмерными кристаллитами, в которых проявляются квантоворазмерные эффекты. Благодаря этой статье появляется большое количество публикаций, посвященных исследованию процессов формирования ПК и изучению его свойств.

К настоящему времени разработаны методики получения ПК с различной пористостью и размерами пор. Образцы нанопористого кремния имеют поры диаметром менее 2 нм, а макропористый кремний содержит поры диаметром более 50 нм. Мезопористый кремний

имеет поры диаметром от 2 до 50 нм и занимает промежуточное положение по величине диаметра каналов пор между нанопористым и макропористым материалом. Несмотря на большое количество научных работ, выполненных по изучению мезопористого кремния (в том числе и в БГУИР), влияние режимов формирования на структурные параметры мезопористого кремния изучено недостаточно для его широкого практического использования.

Данные по структуре пор требуются для изготовления пористых мембран для топливных элементов и различных сенсорных устройств, когда необходимо знать такие параметры, как длина каналов пор и толщина стенок пор; в оптоэлектронных приборах, когда при осаждении в поры полупроводниковых соединений необходимо учитывать особенности их кристаллизации, обусловленные характером распределения пор на поверхности и в объеме пористого слоя.

Экспериментальная часть

Исходным материалом служили кремниевые пластины марки КЭС-0,01 с кристаллографической ориентацией (100), вырезанные из слитков, полученных методом Чохральского. Пластины подвергались химической очистке в перекисно-аммиачном растворе, сушились на центрифуге и разрезались на отдельные образцы размером $3 \times 3 \text{ см}^2$. Пленки ПК были получены анодированием в 9 %-ном водно-спиртовом растворе фтористоводородной кислоты. Анодирование проводилось во фторопластовой ячейке с графитовым контактом к обратной стороне образца кремния. Площадь анодирования составляла 3 см^2 . Перед помещением образца в ячейку с поверхности кремния стравливался естественный окисел в 5 %-ном водном растворе фтористоводородной кислоты. После анодирования образцы промывались в изопропиловом спирте и высушивались потоком теплого воздуха. Толщина ПК измерялась на сколах образцов при помощи измерительного интерференционного микроскопа МИИ-4. Пористость определялась гравиметрическим методом путем взвешивания образцов до и после анодирования на микроаналитических весах Sartorius CP 225 D, обеспечивающих точность 10 мкг. Изучение структуры поверхности и скола образцов ПК проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа SUPRA 55-30-44.

Результаты и их обсуждение

Основными параметрами пленок ПК являются толщина и пористость. Пористость представляет собой интегральный параметр, определяющий долю объема всех пор в общем объеме

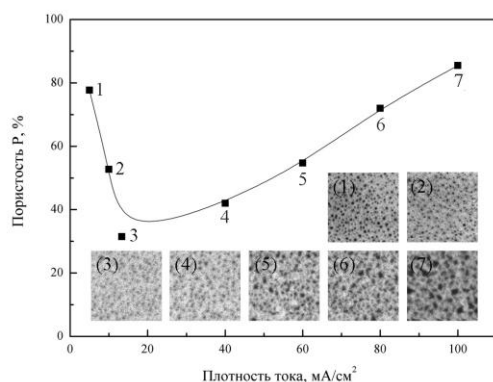


Рис. 1. Зависимость пористости и морфологии поверхности пленок ПК от плотности анодного тока. Фотографии поверхности сделаны для образцов, изготовленных в режимах, обозначенных цифрами 1–7

пористого материала. В ходе экспериментов было установлено, что главным фактором, определяющим пористость пленок ПК, является плотность анодного тока. Данные по влиянию плотности анодного тока на пористость ПК, а также микрофотографии поверхности образцов ПК представлены на рис. 1. Для изучения структуры нами были изготовлены образцы ПК с различной пористостью, но с одинаковой толщиной. Образцы были приготовлены в режимах, обозначенных на рис. 1 цифрами 1–7. Время анодирования подбиралось таким образом, чтобы толщины пленок ПК на всех образцах для структурных исследований были одинаковыми и составляли 5 мкм. Необходимость изучения структуры на образцах с одинаковой толщиной связана с тем, что пленки ПК могут иметь неодинаковую пористость по толщине.

Как видно из рис. 1, изменение плотности анодного тока от 3 до 100 mA/cm^2 позволяет получать пленки ПК с пористостью от 30 до 85 %.

Интересен тот факт, что пленки ПК одинаковой пористостью можно получать при различных плотностях анодного тока. Так, например, пленку пористостью 60 % можно получить при плотностях анодного тока 10 и 60 mA/cm^2 . На рис. 2 представлены фотографии сколов образцов ПК пористостью 60 %, полученных при плотностях анодного тока 10 и 60 mA/cm^2 . Представленные фотографии сколов характеризуют оба способа формирования пленок ПК. Для случая низкой плотности анодного тока 10 mA/cm^2 полученный пористый материал имеет структуру типа губки, для которой характерна открытая пористость, однако нет выраженного преимущественного направления каналов пор. Пористый материал, полученный при плотности тока 60 mA/cm^2 имеет такую же пористость 60 %, однако для него характерны сквозные вертикальные поры, направленные перпендикулярно поверхности кремниевой пластины. Нами было установлено, что для использованного электролита переход от структуры типа губки к структуре с хорошо выраженным направлением каналов пор происходит в диапазоне плотностей токов от 15 до 25 mA/cm^2 . Возможная причина наблюдаемых различий в структуре ПК, получаемого при низких и высоких плотностях анодного тока, заключается в следующем. Зависимость пористости ПК от плотности анодного тока состоит из двух участков. Первый левый участок низких плотностей тока обусловлен протеканием двух процессов — электрохимического травления кремния и химического растворения каналов пор. Второй правый участок высоких плотностей анодного тока сопровождается преимущественно электрохимическим травлением кремния. На этом участке при высоких плотностях анодного тока скорость химического растворения кремния на стенках каналов пор существенно уступает скорости электрохимического травления в донной части пор.

Очевидно, что для реализации процессов электрохимического осаждения металлов и полупроводниковых соединений внутрь каналов пор наиболее пригодными являются пленки ПК, характеризующиеся сквозными вертикальными каналами пор, направленными перпендикулярно поверхности кремниевой пластины.

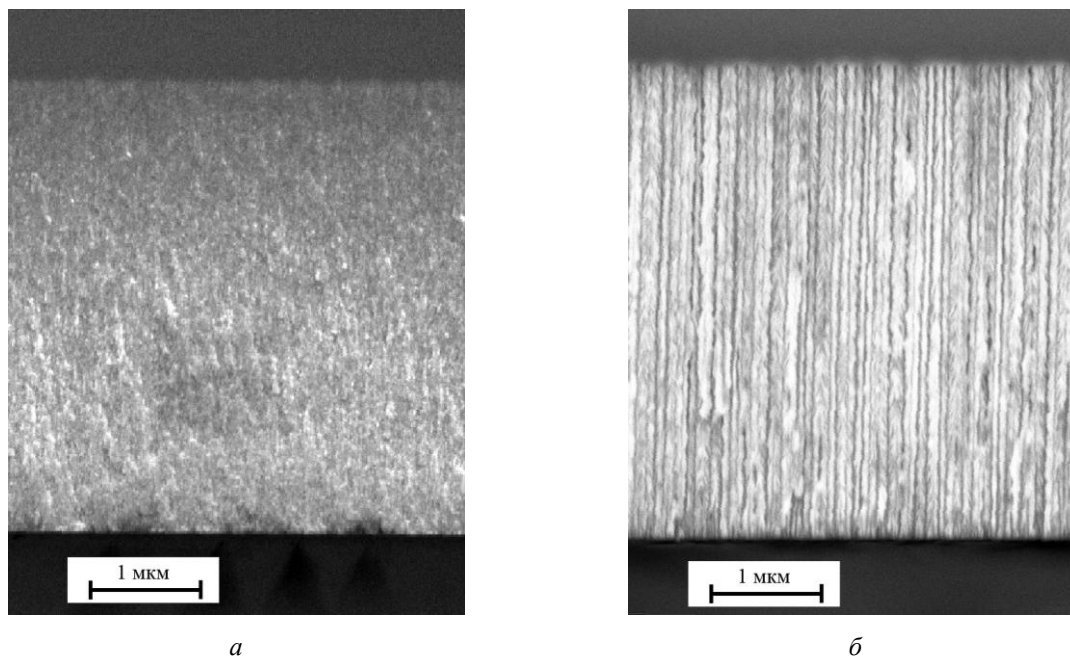


Рис. 2. Электронная фотография поперечного скола образца ПК, приготовленного при плотности анодного тока 10 mA/cm^2 (а), 60 mA/cm^2 (б)

При помощи сканирующего электронного микроскопа была изучена поверхность образцов ПК, приготовленных при различных плотностях анодного тока и имеющих различную пористость. В результате было установлено, что концентрация пор на поверхности составляет $3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ и не зависит от плотности анодного тока в диапазоне от 12 до 100 mA/cm^2 (рис. 3). В работе [4] исследовалось формирование пленок ПК в электролите, содержащем 12 %-ный раствор фтористоводородной кислоты, на пластинах кремния КЭС-0,01 с кристаллографической ориентацией (111). Концентрация пор на поверхности составляла

$(4-5) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ и также являлась постоянной величиной, близкой к полученному нами значению $3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Из этого следует, что данный параметр не является характеристикой электрических режимов анодирования, а характеризует подложку и электролит, в котором был приготовлен ПК.

Дальнейшая обработка микрофотографий поверхности пленок ПК показала, что средний диаметр пор возрастает с увеличением плотности анодного тока. Так, диаметр пор изменяется от 14 до 25 нм, что позволяет характеризовать исследуемый материал как мезопористый.

На рис. 5 представлена зависимость среднего расстояния между порами от плотности анодного тока. Данный параметр позволяет судить о характере расположения пор относительно друг друга на поверхности. Как видно из представленных данных, в диапазоне плотностей анодного тока от 12 до 80 мА/см^2 расстояние между порами не изменяется и составляет примерно 54 нм. При плотности тока 100 мА/см^2 расстояние между порами увеличивается до 57 нм. Поскольку параметр, характеризующий среднее расстояние между порами, является статистическим, диаметр пор для ПК, сформированного при плотности анодного тока 100 мА/см^2 , составляет 25 нм, а возможность формирования двух пор на достаточно близком расстоянии друг от друга или расстоянии меньше среднего, чтобы во время анодирования произошло их смыкание, не исключена, то именно этой совокупностью факторов и можно объяснить увеличение среднего расстояния

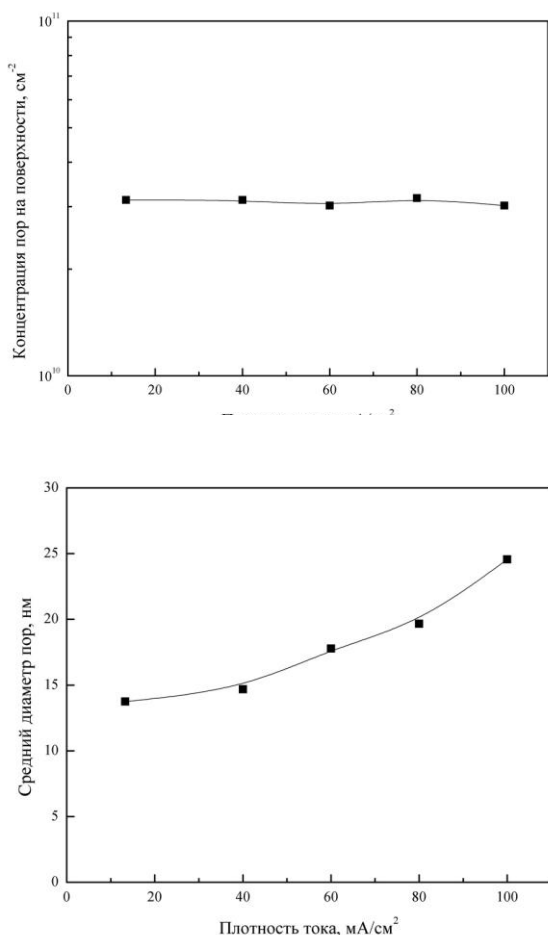


Рис. 4. Зависимость среднего диаметра пор от плотности анодного тока

между порами.

Следует отметить, что графики, представленные на рис. 3–5, в отличие от графика, представленного на рис. 1, не имеют точек, соответствующих значениям плотностей анодного тока 5 и 10 мА/см^2 . Это не означает, что проведенные измерения не были выполнены для образцов, приготовленных в данных режимах. В силу различия структур ПК, сформированных при низких и высоких плотностях анодного тока, как уже отмечалось выше, эти различия перенесли и на структурные параметры и, следовательно, отношения к данной работе эти параметры не имеют. Именно по этой причине данные для образцов ПК, соответствующих плотностям анодного тока менее 12 мА/см^2 , не рассматриваются.

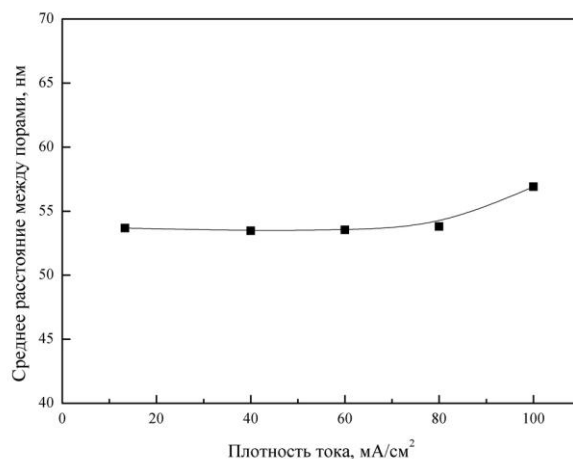


Рис. 5. Зависимость среднего расстояния между порами от плотности анодного тока

Заключение

В результате проведенной работы методом сканирующей электронной микроскопии исследована поверхностная и внутренняя структура пленок мезопористого кремния. Установлено, что при анодировании сильнолегированных монокристаллов кремния электронного типа проводимости КЭС-0.01 в 9 %-ном водно-спиртовом растворе фтористоводородной кислоты существует два способа формирования ПК с различной пористостью. Впервые представлены данные по влиянию режимов анодирования на диаметр пор, концентрацией пор на поверхности и расстояние между порами. Полученные данные можно использовать для построения компьютерной модели структуры мезопористого кремния для теоретической разработки процессов осаждения металлов, а также полупроводниковых соединений на поверхность пористого материала и вглубь каналов пор для формирования различных сенсорных, оптических и оптоэлектронных приборов.

INVESTIGATION OF STRUCTURE OF MESOPOROUS SILICON

K.I. KHOLOSTOV, O.S. FILATOVA, V.P. BONDARENKO

Abstract

Films of mesoporous material have been obtained by electrochemical anodization of silicon substrates with n⁺-type conductivity in HF solution. Regimes of its formation in dependence of anodization time and current density also have been experimentally studied. Such structure parameters of porous material like average diameter of pores, average distance between pores, surface concentration of pores with help of scanning electron microscopy has been presented. Obtained data can be useful for computer modeling of metal deposition process or deposition of semiconductor compounds on the surface of porous material and into the pore channels for making various sensors, optic and optoelectronic devices.

Литература

1. Uhler A. // Bell System Technical Journal. 1956. Vol. 35. P.333.
2. Gullis A.G., Canham L.T., Calcott P.D. // Journal of Applied Physics. 1997. Vol. 82 (3). P.909.
3. Canham L.T. // Applied Physics Letters. 1990. Vol. 57. P.1046.
4. Lamedica G., Balucani M., Bondarenko V. et al. // Journal of Porous Materials. 2000. Vol. 7. P. 23.