

06

Морфология пористого кремния при длительном анодном травлении в электролите с внутренним источником тока

© К.Б. Тыныштыкбаев, Ю.А. Рябкин, С.Ж. Токмолдин,
Т. Айтмукан, Б.А. Рақыметов, Р.Б. Верменичев

Физико-технический институт МОН РК, Алматы, Казахстан
E-mail: kt011@sci.kz

Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева

Поступило в Редакцию 1 декабря 2009 г.

Представлены результаты электронно-микроскопического исследования морфологии пористого кремния, полученного при длительном анодном травлении с использованием внутреннего источника тока в электролитах $\text{HF} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{C}_5\text{OH}$ и $\text{HF} : \text{H}_2\text{O}_2$. Обнаружена мозаичная структура нанопористого кремния в виде островков, разделенных кремниевыми выступами. Показано, что островки представляют собой скопления окисленных нанокристаллитов. Приведены результаты элементного анализа островков окисленных нанокристаллитов и кремниевых выступов.

Ранее в [1] наблюдалось электролитическое порообразование в кремнии без приложения внешнего напряжения, когда в системе смеси плавиковой кислоты и этанола с добавкой перекиси водорода между электродами электрохимической ячейки возникает внутренний источник ЭДС. В такой системе с использованием платинового противоиэлектрода наблюдалось интенсивное порообразование в кремнии, что связывалось с каталитическим влиянием платины на процессе восстановления H_2O_2 .

Нами исследовано порообразование в кремнии $p\text{-Si}(100)$, $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ (бор) при анодном травлении в электролитах $\text{HF}(49\%) : \text{H}_2\text{O}_2(40\%) : \text{H}_2\text{C}_5\text{OH} = 1 : 1 : 1$ и $\text{HF}(49\%) : \text{H}_2\text{O}_2(40\%) = 1 : 1$ в течение 240 min, когда в качестве противоиэлектрода использовался никель. При указанных составах и концентрациях компонентов электролитов плотности токов были $j_a = 1.7 \text{ mA/cm}^2$ и $j_a = 3.0 \text{ mA/cm}^2$

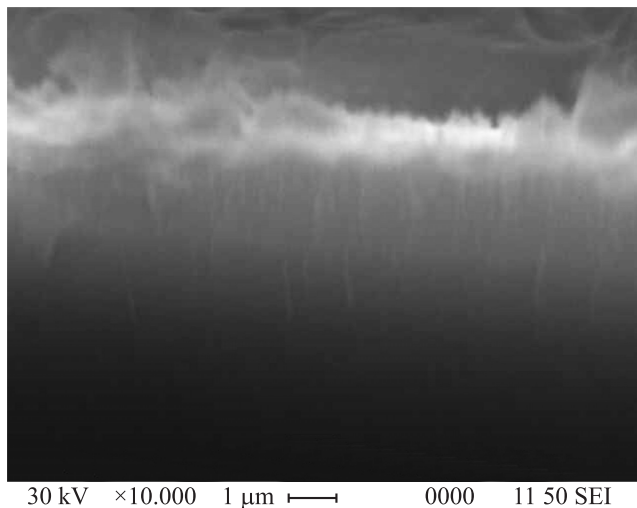


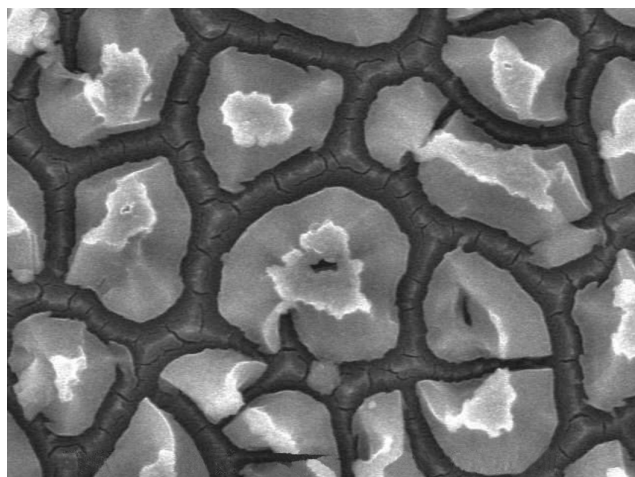
Рис. 1. Изображение РЭМ скола ПК. Состав электролита — $\text{HF}(49\%): \text{H}_2\text{O}_2(40\%): \text{H}_2\text{C}_5\text{OH} = 1:1:1$.

соответственно. Омический индиевый контакт формировался по всей поверхности тыльной стороны пластины кремния путем отжига при 300°C в течение 30 min.

Снимки поперечного скола образцов пористого кремния (ПК), полученные с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6490LA, Jeol (PZM), показали наличие в них нитевидных кремниевых кристаллитов с диаметрами порядка нескольких нанометров и длиной до $3\ \mu\text{m}$, проявляющихся на рис. 1 в верхней части пористого слоя.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) исследуемых образцов ПК, регистрируемые с помощью монохроматора МДР-23 при возбуждении светом He–Cd-лазера ($\lambda_{exc} = 325\ \text{nm}$), наблюдались, как и в работе [1], в интервале $340\text{--}800\ \text{nm}$ с максимумом интенсивности при длине волны $640\ \text{nm}$, что обычно свидетельствует о преимущественном преобладании наноразмерных кристаллитов кремния.

Планарные электронно-микроскопические исследования (рис. 2, 3) демонстрируют мозаичную структуру поверхности образца ПК в виде многочисленных островков, разделенных лабиринтом выступов. В нашем случае выступы имеют четкие очертания в отличие от ранее наблюдавшегося лабиринта каналов ПК [2].



30 kV ×850 20 μm 0000 12 50 SEI

Рис. 2. Изображение РЭМ поверхности области зарождающихся островков ПК. Состав электролита — $\text{HF}(49\%):\text{H}_2\text{O}_2(40%):\text{H}_2\text{C}_5\text{OH} = 1:1:1$.

Наблюдаются две характерные области островков. Одна — область зарождающихся островков, другая — в основном сформировавшихся островков.

Зарождающиеся островки разделены выступами, на поверхности которых наблюдаются трещины определенной ориентации. Размеры островков лежат в пределах $20\ \mu\text{m}$, расстояние между островками составляет несколько μm . Высота островков больше, чем высота выступов. На отдельных островках также имеются трещины, в которых начинают проявляться выступы, что в дальнейшем приводит к разделению островков. Формы островков и выступов, направленность на них трещин, по-видимому, определяются кристаллографической ориентацией с структурой материала подложки, о чем для случая мезопористого кремния упоминалось в [2,3].

Сформировавшиеся островки и разделяющие их выступы (рис. 3) имеют ограниченные поверхности без трещин. У основания островков имеются углубления. На местах отделившихся островков наблюдаются свободные ячейки. Отметим, что отжиг не изменяет форму и размеры островков.

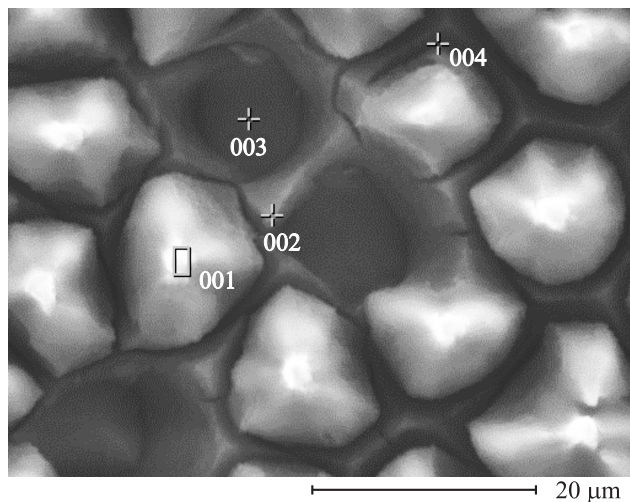


Рис. 3. Изображение РЭМ поверхности области сформировавшихся островков ПК и элементный состав ее отдельных участков после отжига при 300°С: 001 — островок с элементным содержанием 30.54 at.% Si, 51.81 at.% O, 17.65 at.% C; 002 — остаточный след островка, 50.17 at.% Si, 35.09 at.% O, 14.75 at.% C; 003 — дно ячейки, 66.64 at.% Si, 33.36 at.% O, C отсутствует; 004 — выступ-углубление, 88.45 at.% Si, 11.55 at.% O, C отсутствует. Состав электролита — HF(49%):H₂O₂(40%):H₂C₅OH = 1 : 1 : 1.

Сформировавшиеся островки сосредоточены в основном в центральной части поверхности протравленного образца, зарождающиеся островки располагаются по ее периферии.

В отличие от данных работ [2–4], где наблюдались фракталы наночастиц с размерами 10–100 nm, в нашем случае фракталами являются еще и островки с размерами порядка 20 μm, представляющие собой скопления окисленных нанокристаллитов. В соответствии с [2,5] можно предположить, что фрактальный характер механизма образования мозаичной структуры обусловлен флуктуацией потенциала на границе раздела электролит/полупроводник из-за сильно развитой поверхности ПК. В результате этого появляются области локализации носителей заряда, в которых происходит более интенсивное травление поверхности с образованием мозаичной структуры. Характер локализации зарядов определяется особенностями всей совокупности

электрохимической системы с внутренним источником тока, включая характеристики электродов и параметры ячейки.

Представляет интерес рассмотрение процесса образования мозаичной структуры ПК в зависимости от времени травления. При малых временах травления (30 min) мозаичная структура на протравленной поверхности не наблюдается. При травлении в течение 60 min на протравленной поверхности появляются трещины, свидетельствующие о зарождении мозаичной структуры. Появление трещин, скорее всего, обусловлено процессами электрохимического травления, а не за счет деформационных напряжений, возникающих в ПК после травления, при сушке и после пребывания образца на воздухе [6]. Мозаичная структура с островками и выступами начинает проявляться при временах травления 120 min и более. На образцах, полученных при этих временах травления, начинают регистрироваться спектры ФЛ. При времени травления 240 min трещины на выступах начинают исчезать („залечиваться“), рельеф выступов, включающий вершину, склон и углубления у основания островков, приобретает отчетливый вид.

„Залечивание“ трещин может быть связано с перестройкой поверхностных атомов Si [7–9] в результате сложных электрохимических и химических реакций, например реакций диспропорционирования [2].

Проведен элементный анализ островков, выступов и дна ячеек ПК с помощью энергодисперсионной приставки JED-2300 электронного микроскопа JSM-6490LA. В состав островков входят Si (48.50 at.%), O (21.92 at.%) и C (29.58 at.%). Количественное содержание элементов приведено для образца ПК, протравленного в $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{C}_5\text{OH}$. Поверхности выступов и дна ячеек содержат только Si (100 at.%). На отдельных участках поверхности дна ячеек и выступов обнаружено помимо Si наличие O, что связано с остаточными следами островковых образований после их удаления.

Результаты большого числа элементных анализов показывают, что выступы представляют собой чистый кремний, а островки — окислы кремния. Это позволяет предположить, что углубления у основания островков появляются из-за различия скоростей травления чистого кремния и окислов кремния с учетом возможного влияния деформационных напряжений, возникающих на границе SiO_x/Si [6].

При естественном окислении ПК на выступах и на дне чистых ячеек появляется небольшое количество O (5 at.%), а C отсутствует, т.е. адсорбция O не сопровождается адсорбцией C. На островках содержание O и C при этом практически не меняется.

Формы и размеры островков и выступов после термического изохронного ($t = 30 \text{ min}$) отжига на воздухе в интервале температур $100 - 500^\circ\text{C}$ с шагом 50° не меняются. При отжиге изменяется лишь количественное содержание элементов в них. На рис. 3 показаны участки (001, 002, 003 и 004) поверхности ПК, протравленного в $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{C}_5\text{OH}$ и отожженного при 300°C , для которых выполнены элементные анализы. Так, на островках при $T_{an} = 300^\circ\text{C}$ концентрация О увеличивается с $21.92 \text{ at.}\%$ у неотожженного образца до $51.81 \text{ at.}\%$ (рис. 3–001) у отожженного и начинает превышать концентрацию Si ($30.54 \text{ at.}\%$). Концентрация С в них уменьшается с $29.58 \text{ at.}\%$ на исходном образце до $17.65 \text{ at.}\%$ у отожженного. Увеличение О на островках свидетельствует об образовании на них окислов кремния сложного, изменяющегося состава SiO_x ($0 < x \leq 2$), в том числе с преимущественным образованием SiO_2 при конечных температурах отжига ($400 - 500^\circ\text{C}$). Содержание О на чистых поверхностях дна ячеек (рис. 3–003) и выступов (рис. 3–004) заметно возрастает с отжигом и составляет 33.36 и $11.55 \text{ at.}\%$ соответственно. На рис. 3–002 наблюдается остаток островка, расположенный на выступе между двумя соседними ячейками. Наличие остатка островка подтверждается результатами элементного анализа (Si — $50.17 \text{ at.}\%$, О — $35.09 \text{ at.}\%$, С — $14.75 \text{ at.}\%$) и появлением поперечной трещины, отделяющей островок от его остатка. Отметим, что при изохронном отжиге максимум интенсивности спектров ФЛ исследуемых образцов ПК приходится на $T_{an} = 100^\circ\text{C}$. При дальнейшем повышении T_{an} интенсивность ФЛ монотонно спадает и при 500°C уменьшается более чем в 10 раз.

Углерод в ПК регистрировался ранее [10] и предполагалось, что он обусловлен составом электролита, содержащим спирт. Однако в нашем случае углерод появляется и при травлении в электролите, не содержащем спирт ($\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2$). Концентрация С при порообразовании в электролите с этанолом $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{C}_5\text{OH}$ такая же, как и в случае без него.

Наличие элемента С обнаруживается только в пористой структуре островковых образований и в местах следов остатков островков. С отсутствует на поверхностях выступов и углублений, а также на их поверхностях после естественного окисления и отжига. Все это позволяет предположить, что углерод, содержащийся в воздухе в виде соединений (окислов), адсорбируется неполностью окисленными нанокристаллитами островковых образований.

В зависимости от длительности процесса изотермического отжига (300°C) наблюдается различная степень удаления островков. Отжиг в течение 480 min приводит к практически полному удалению островков и появлению свободных ячеек, как и в случае длительного травления. Формы оставшихся свободных ячеек повторяют формы исходных островков. Это хорошо наблюдается на электронно-микроскопических снимках, на которых видны чистые ровные поверхности дна ячеек, что свидетельствует об отрыве островков целиком. Удаление отдельных островков при отжиге может быть связано с упругими деформационными и термическими напряжениями, возникающими на границе раздела окисленной поверхности островков (нанопор) SiO_x с материалом подложки [6]. Этим же можно объяснить удаление островков в случае длительного травления.

Таким образом, морфология ПК, полученного при длительном анодном травлении в электролитах с внутренним источником тока, имеет мозаичную структуру в виде островков, разделенных кремниевыми выступами, которая определяется особенностями всей совокупности электрохимической системы с внутренним источником тока, включая характеристики электродов и ячейки. Островки представляют собой скопления окисленных нанокристаллитов.

Список литературы

- [1] Горячев Д.Н., Беляков Л.В., Сресели О.М. // ФТП. 2003. Т. 37. В. 4. С. 494.
- [2] Smith R.L., Collins S.D. // J. Appl. Phys. 1992. V. 71. N 8. P. R1.
- [3] Theiss W. // Surface Science Reports. 1997. V. 29. P. 91.
- [4] Караванский В.А., Качалов М.А., Маслов А.П. и др. // ПЖЭТФ. 1993. Т. 57. № 4. С. 229.
- [5] Полицкий Г., Сресели О.М., Андрианов А.В., Кох Ф. // ФТП. 1997. Т. 31. В. 3. С. 365.
- [6] Ратников В.В., Сорокин Л.М., Соколов В.И., Калмыков А.Е. // ФТТ. 2009. Т. 51. В. 12. С. 2289.
- [7] Белогорохов А.И., Белогорохова Л.И., Караванский В.А., Образцов А.Н. // ФТП. 1994. Т. 28. В. 8. С. 1424.
- [8] Ельцов К.Н., Караванский В.А., Мартынов В.В. // ПЖЭТФ. 1996. Т. 63. № 2. С. 106.
- [9] Гаврилов С.А., Заварицкая Т.Н., Караванский В.А. и др. // Электрохимия. 1997. Т. 33. № 9. С. 1064.
- [10] Колмакова Т.П., Бару В.Г., Малахов Б.А. и др. // ПЖЭТФ. 1993. Т. 57. № 7. С. 398.