

03,12

# Динамика формирования мозаичной структуры пористого кремния при длительном анодном травлении в электролитах с внутренним источником тока

© К.Б. Тыныштыкбаев, Ю.А. Рябкин, К.А. Мить, Б.А. Рақыметов, Т. Айтмуқан

Физико-технический институт МОН РК,

Алма-Ата, Казахстан

E-mail: kt011@sci.kz

(Поступила в Редакцию 9 августа 2010 г.

В окончательной редакции 24 января 2011 г.)

При длительном анодном травлении  $p$ -Si (100) в электролитах с внутренним источником тока наблюдается спонтанное самоформирование мозаичной структуры пористой поверхности в виде островков окисленных нанокристаллитов  $por$ -Si, разделенных кремниевыми выступами. Процесс спонтанного формирования мозаичной структуры  $por$ -Si происходит в результате релаксации упругонапряженного слоя пористой поверхности. Самоорганизация мозаичной структуры поверхности  $por$ -Si, размеры островков и период их расположения определяются совокупностью ряда факторов, возникающих в сложной гетерофазной системе электролит/ $por$ -Si/ $c$ -Si/ в процессе травления: пространственно-временным распределением точечных дефектов междоузлий  $I_{Si}$  и вакансий  $V_{Si}$  в приповерхностной области  $c$ -Si, возникновением капиллярно-флуктуационных сил на границе раздела электролит/ $por$ -Si/ $c$ -Si/, наличием сил упругой деформации из-за рассогласованности параметров решеток окисленных нанокристаллитов  $por$ -Si и  $c$ -Si матрицы. Условия проявления этих сил зависят от самосогласованных параметров режимов травления сложной гетерофазной электрохимической системы электролит/ $por$ -Si/ $c$ -Si/ с внутренним источником тока, включая характеристики электродов и параметры ячейки.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РК (грант № 3.8.2/257) программы фундаментальных исследований.

## 1. Введение

Эффекты самоорганизации низкоразмерных систем на реальной поверхности твердого тела с образованием периодически упорядоченных структур активно исследуются в последние годы [1–3]. Это обстоятельство связано с тем, что самоорганизация низкоразмерных систем определяется квантовыми эффектами, проявляющимися на реальной атомно-шероховатой поверхности твердого тела [4–7], учет которых может дать новые подходы в понимании природы процессов самоорганизации в целом [2]. Кроме того, эффекты самоорганизации низкоразмерных систем на поверхности твердого тела открывают новые возможности в технологии создания квантово-размерных материалов и приборов [1,2].

Самоорганизация наноструктур происходит спонтанно на реальной дефектной поверхности твердого тела при определенных макроскопических условиях, например, при молекулярно-лучевой эпитаксии [1,2], лазерном [5] и низкоэнергетическом ионном [8] воздействиях, электрохимическом травлении при получении  $por$ -Si [9]. Во всех этих процессах самоорганизации наноструктур на реальной поверхности твердого тела существенную роль играют поверхностные дальнедействующие силы — упруго-деформационные [1,2,4,5], дефектно-деформационные [3,9], капиллярно-флуктуационные [7,10]. Эффективность проявления этих сил в процессах самоорганизации наноструктур зависит от условий кон-

кретного эксперимента по модификации поверхности, в которых не всегда может проявляться их квантовый характер.

Интересными для изучения процессов самоорганизации наноструктур на поверхности твердого тела и практически легко реализуемыми в эксперименте являются нано- и микропоры в кремнии, получаемые электрохимическими методами травления. Это обусловлено тем, что сама граница раздела (ГР) электролит/пористый кремний ( $por$ -Si)/ кристаллический кремний ( $c$ -Si), содержащая нанопоры (нанокристаллиты (НК)), является сложной гетерофазной системой [11,12], и протекающие там в квантово-размерных областях процессы имеют квантовый характер. Так, на ГР электролит/ $por$ -Si/ $c$ -Si в приповерхностном тонком (100 nm) слое возникают капиллярно-флуктуационные силы, связанные с временными флуктуациями интенсивности электромагнитного поля микроскопически (атомных) объемов твердого тела [7,10], и имеет место флуктуация электрического потенциала микроскопического поля интерфейса электролит/( $por$ -Si) [13]. Сами ГР слоя  $por$ -Si/ $c$ -Si и ГР отдельных НК  $por$ -Si/ $c$ -Si являются упругонапряженными из-за несоответствия параметров их решеток [1,2].

Все эти факты определяют обоснованность дополнительных экспериментов по исследованию спонтанного периодического упорядочения нанокристаллитов  $por$ -Si.

Полученные при этом экспериментальные данные позволят уточнить и развить отдельные аспекты теории процесса самоорганизации низкоразмерных объектов, а также могут быть использованы при разработке новых приборов и приборных структур.

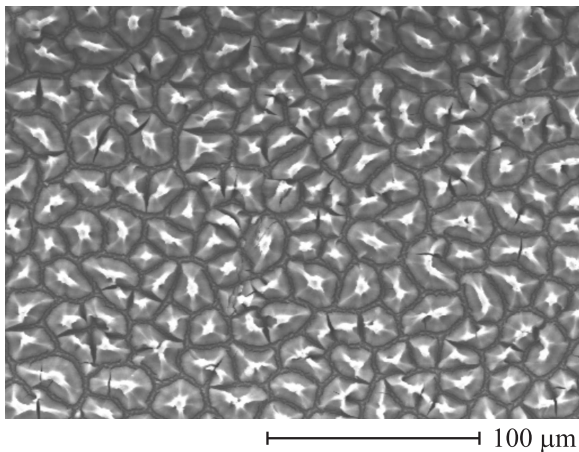
В настоящей работе приводятся результаты исследования динамики процесса спонтанного самоформирования упорядоченной мозаичной структуры поверхности пор-Si, полученной при длительном травлении монокристаллического кремния *c*-Si(100) *p*-типа в электролите с внутренним источником тока.

## 2. Методика эксперимента

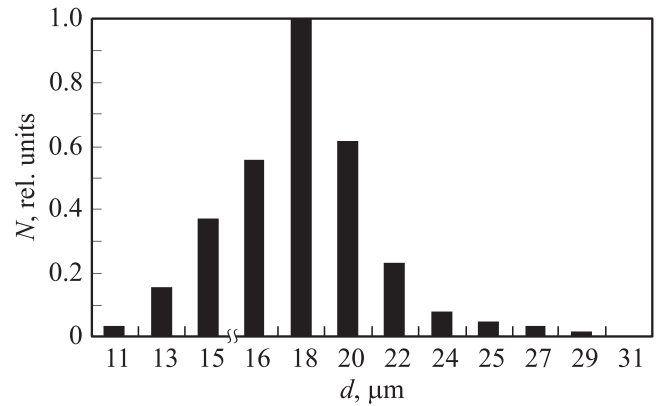
В экспериментах использовались образцы *p*-Si, легированные бором, с плоскостью (100), удельным сопротивлением  $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$  и толщиной  $350 \mu\text{m}$ . Омический индиевый контакт создавался на тыльной стороне пластины *p*-Si путем ее термического отжига при  $300^\circ\text{C}$  в течение 30 min. Анодом был *p*-Si, противоэлектродом — Ni-пластина с толщиной  $500 \mu\text{m}$ . Травление проводилось во фторопластовой ячейке в электролите  $\text{HF} (49 \text{ wt.}\%) : \text{H}_2\text{O}_2 (40 \text{ wt.}\%) = 1 : 1$  с внутренним источником тока [14]. Конструкция ячейки позволяла осуществлять вертикальное крепление электродов с помощью резьбовых прижимных колец с использованием резиновых и тефлоновых прокладок.

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

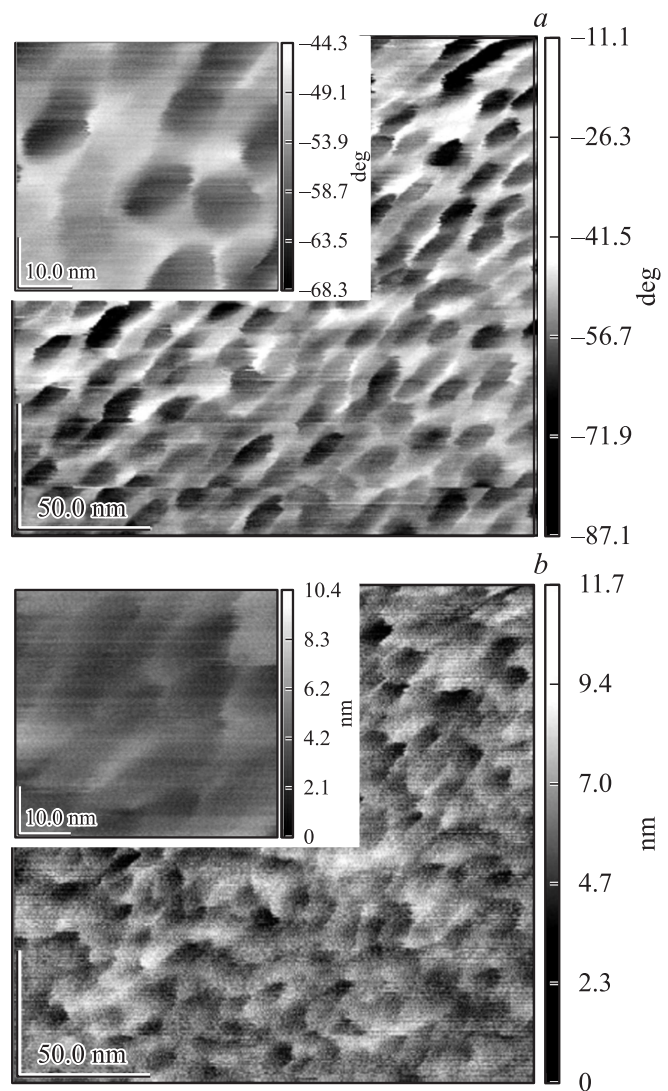
В экспериментах по длительному ( $t_{\text{etch}} = 240 \text{ min}$ ) травлению пластин *p*-Si с плоскостью (100) наблюдается самоформирование мозаичной структуры поверхности



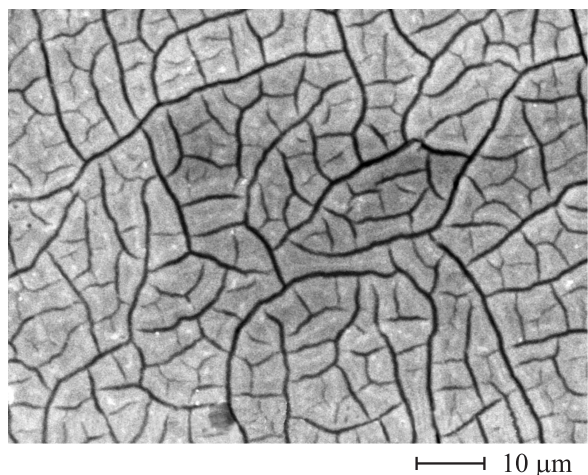
**Рис. 1.** Электронно-микроскопическое изображение (JSM-6490LA) мозаичной структуры пор-Si после травления в электролите  $\text{HF} (49 \text{ wt.}\%) : \text{H}_2\text{O}_2 (40 \text{ wt.}\%)$  в течение  $t_{\text{etch}} = 240 \text{ min}$ .



**Рис. 2.** Гистограмма распределения по диаметрам размеров островков окисленных НК пор-Si.



**Рис. 3.** Атомно-силовое изображение (AFM JSPM5200) пористой поверхности кремния размером  $200 \times 200 \text{ nm}$  и  $50 \times 50 \text{ nm}$  в режимах топографии (a) и фазового контраста (b) после травления в электролите  $\text{HF} (49 \text{ wt.}\%) : \text{H}_2\text{O}_2 (40 \text{ wt.}\%)$ ,  $t_{\text{etch}} = 30 \text{ min}$ .



**Рис. 4.** Электронно-микроскопическое изображение (JSM-6490LA) сетчатой текстуры трещин на поверхности образца кремния, протравленного в течение  $t_{\text{etch}} = 60$  min.

por-Si с высокой степенью упорядоченности расположения островков (рис. 1). Сами островки представляют собой ансамбли окисленных НК por-Si и разделены кремниевыми выступами [15]. Количественный анализ распределения размеров островков окисленных НК por-Si по диаметрам показал (рис. 2), что они имеют средний диаметр около  $18 \mu\text{m}$ , хотя размеры отдельных островков подвержены флуктуации, что объясняется особенностями процесса электрохимического травления. Расстояния между островками окисленных НК por-Si составляют  $1-2 \mu\text{m}$ , а период расположения островков равен приблизительно  $20 \mu\text{m}$ .

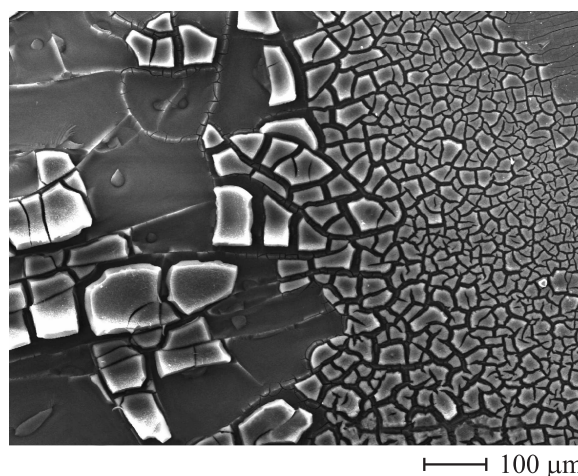
Зарождению такой мозаичной структуры поверхности por-Si из отдельных островков НК предшествует образование однородных нанопористых слоев с толщинами  $d_{\text{por}} = 1, 2, 4, 7, 18, 20 \mu\text{m}$  при временах травления  $t_{\text{etch}} = 1, 2, 5, 15, 30, 45$  min соответственно. Отметим, что при времени травления 45 min и более толщина нанопористых слоев остается постоянной ( $20 \mu\text{m}$ ). На рис. 3 представлены атомно-силовые изображения поверхности por-Si после травления c-Si в течении 30 min, на котором видны равномерно распределенные нанопоры с диаметрами порядка 10 nm. При  $t_{\text{etch}} = 60$  min на поверхности por-Si появляется сетчатая текстура (рис. 4), образованная трещинами в пористом слое. Сетчатая текстура поверхности por-Si при дальнейшем травлении ( $t_{\text{etch}} = 120$  min и более) трансформируется в мозаичную структуру (рис. 1).

В аналогичных экспериментах по длительному (до  $t_{\text{etch}} = 240$  min и более) травлению пластин p-Si с плоскостью (111) мозаичная структура поверхности por-Si не наблюдается.

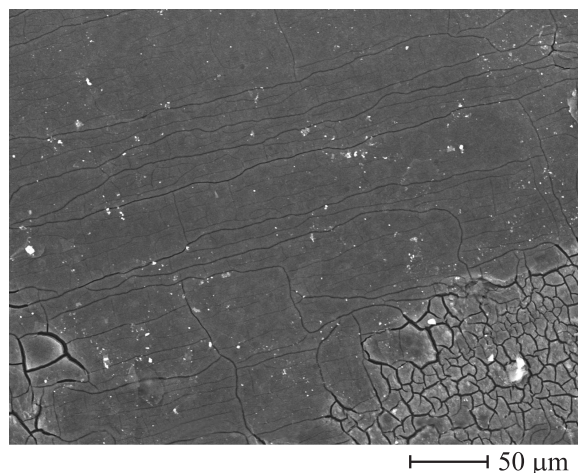
Для выяснения механизма образования мозаичной структуры por-Si необходимо установить природу появления трещин на пористой поверхности p-Si (100)

в процессе длительного травления. С этой целью проведено электронно-микроскопическое исследование поверхности образцов por-Si, сформированных при временах травления 60–240 min. Выбор времени травления обусловлен тем, что в этом интервале происходит трансформация поверхности por-Si от образования трещин и сетчатой текстуры к мозаичной структуре.

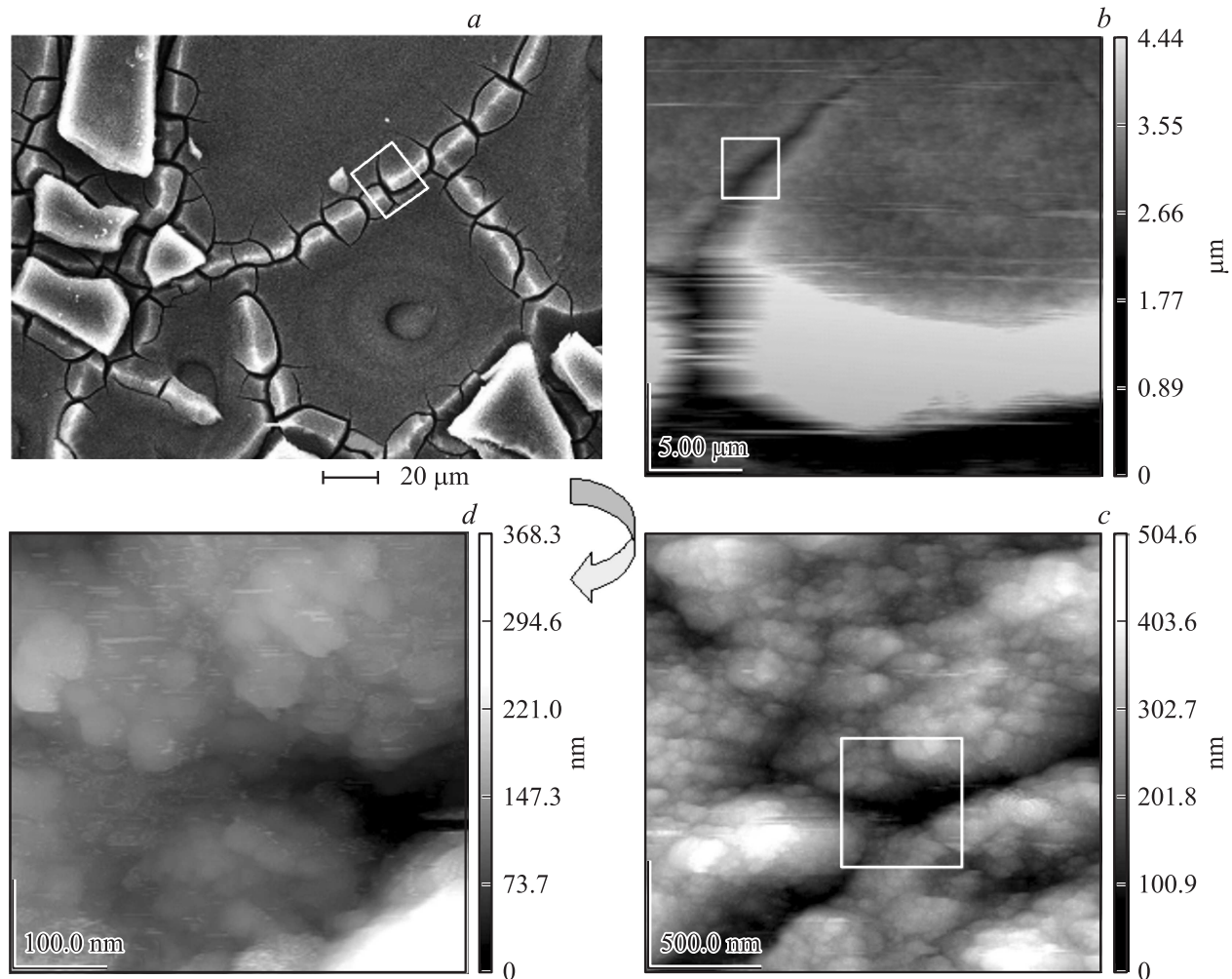
На рис. 5 приведено электронно-микроскопическое изображение части поверхности образца por-Si после  $t_{\text{etch}} = 120$  min, на котором видны разные участки поверхности с различной степенью травления из-за неоднородности ее травления [11,16]. В центральной части образца скорость травления больше, чем на периферии. Неоднородность травления поверхности образца позволяет проследить на этом рисунке практически все основные этапы зарождения мозаичной структуры



**Рис. 5.** Электронно-микроскопическое изображение (JSM-6490LA) поверхности образца кремния при времени травления  $t_{\text{etch}} = 120$  min.



**Рис. 6.** Электронно-микроскопическое изображение длинных квазипараллельных трещин на пористой поверхности образца кремния,  $t_{\text{etch}} = 120$  min.



**Рис. 7.** Электронно-микроскопическое изображение (a) и атомно-силовые снимки (b–d) топографических изображений поверхности трещин *por-Si* при различных увеличениях участка, выделенного квадратом на части (a) ( $t_{\text{etch}} = 120$  min). Направление увеличения масштаба показано стрелкой.

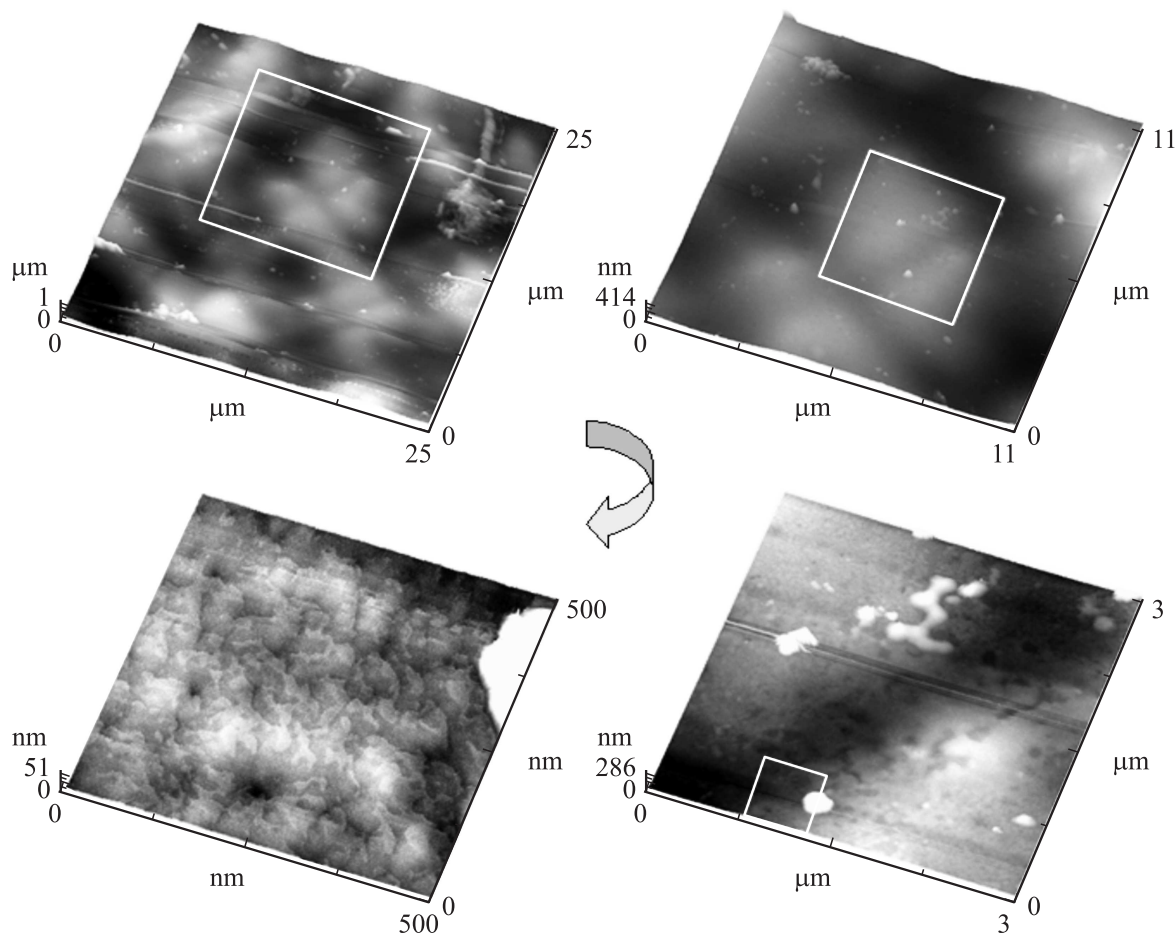
*por-Si*. На периферийной части образца, на которой из-за меньшей скорости травления протекает первоначальный этап образования квазипараллельных трещин, они расположены на расстоянии примерно  $20\ \mu\text{m}$  друг от друга, вдоль кристаллографического направления [010]. Ближе к центру образца, т.е. при росте эффективности травления, эти трещины [010] пересекаются с зарождающимися поперечными трещинами вдоль оси [001], расположенными на таком же расстоянии одна от другой. Зарождение поперечных трещин [001] после образования трещин [010], по-видимому, обусловлено сложной кубической решеткой кремния и увеличением сил поверхностной упругой деформации [1,2,4,5] из-за роста толщины пористого слоя. Дальнейшее развитие этих трещин ([010], [001]) приводит к образованию сетчатой текстуры. В центральной части образца наблюдается частично сформировавшаяся мозаичная структура *por-Si* в виде плоских участков неправильной формы, разделенных выступами. В отдельных местах видны

углубления (ячейки), свободные от удаленных островков *por-Si*, что позволяет четко наблюдать достаточно хорошо сформировавшиеся выступы, обрамляющие ячейки и островки.

Проведенный элементный анализ островков, ячеек и разделяющих их выступов показал, что островки представляют собой скопления окисленных нанокристаллитов кремния, а сами ячейки (дно) и выступы, их обрамляющие, состоят из Si [15].

Анализ динамики зарождения и формирования трещин, островков, свободных ячеек и выступов показывает, что в основе появления трещин на поверхности *por-Si* лежит процесс зарождения и формирования кремниевых выступов. Кремниевые выступы формируются на поверхности *c-Si* под слоем *por-Si* из материала Si-подложки при ее травлении.

Для объяснения динамики зарождения и формирования кремниевых выступов была привлечена модель дефектно-деформационного механизма (ДДМ) упорядоченного



**Рис. 8.** Атомно-силовое изображение (AFM JSPM5200) поверхности островка скопления НК por-Si при различных увеличениях,  $t_{\text{etch}} = 120$  min. Направление увеличения масштаба показано стрелкой.

дочения точечных дефектов (ТД) — междоузлий  $I_{\text{Si}}$  и вакансий  $V_{\text{Si}}$ , возникающих при реакциях травления кремния [17]. Следует учесть, что продукты химических и электрохимических реакций травления кремния —  $I_{\text{Si}}$  и  $V_{\text{Si}}$  — одновременно являются структурными дефектами в поверхностной и приповерхностной областях  $c$ -Si.  $I_{\text{Si}}$  из-за высокой их подвижности диффундируют быстрее  $V_{\text{Si}}$  к различным стокам и на большие расстояния. В случае роста por-Si стоками для  $I_{\text{Si}}$  являются границы раздела упругонапряженного слоя [1,2] НК por-Si/ $c$ -Si из-за несоответствия параметров решеток НК por-Si и  $c$ -Si, так как НК por-Si представляют собой неоднородную систему из  $c$ -Si, покрытого слоями его гидридов и оксидов [11,12,18]. Преимущественными направлениями перемещения  $I_{\text{Si}}$  являются кристаллографические оси с наименьшей плотностью упаковки атомов решетки кристалла [1–3]. Для  $c$ -Si (100) в плоскости поверхности это характерные направления [010] и [001].  $V_{\text{Si}}$  также перемещаются к различным стокам путем замещения их атомами кремния, но скорость их диффузии мала по сравнению со скоростью для  $I_{\text{Si}}$ . Поэтому  $V_{\text{Si}}$ , как правило, сосредотачиваются на поверхности  $c$ -Si, являясь затравочными центрами для

возникновения пор [9,17]. Таким образом происходит пространственно-временное распределение  $I_{\text{Si}}$  и  $V_{\text{Si}}$ , а также их локализация в поверхностной и приповерхностной областях  $c$ -Si, что приводит к образованию волнового рельефа поверхности в виде выступов и впадин и к дополнительной деформации поверхности кристалла [5,17]. При достижении критического порогового значения концентраций  $I_{\text{Si}}$  и  $V_{\text{Si}}$  имеет место спонтанное их самоупорядочение.  $V_{\text{Si}}$  самоупорядочиваются равномерно по поверхности в виде квазигексагональных формирований [9,17], а  $I_{\text{Si}}$  — преимущественно вдоль кристаллографических ориентаций [010] и [001] на ГР НК por-Si/ $c$ -Si. Скопление  $I_{\text{Si}}$  приводит к зарождению кремниевых выступов под пористым слоем на ГР упругонапряженного слоя НК por-Si/ $c$ -Si. По мере роста выступов усиливается напряжение, создаваемое ими на пористый слой кремния. При достижении критического напряжения упругой деформации, соответствующего критической толщине поверхностно-дефектного слоя (пористого слоя  $d_{\text{por}}$ ), релаксация этого упругонапряженного слоя [2,6] происходит путем образования трещин на поверхности por-Si вдоль направлений [010] и [001] (рис. 5 и 6). На кремниевых выступах моза-

ичной структуры  $\text{por-Si}$  также наблюдаются трещины, имеющие характерную направленность, обусловленную кристаллографической ориентацией материала подложки (рис. 5 и 7, а). Образование трещин на кремневых выступах, видимо, обусловлено накоплением  $I_{\text{Si}}$ , согласно ДДМ [17], в межатомном пространстве поверхностного слоя  $c\text{-Si}$ .

Принципиально важным является решение вопроса о расстоянии между трещинами, что в конечном итоге определяет период мозаичной структуры  $\text{por-Si}$ . Можно предположить, что расстояние между трещинами и период мозаичной структуры обусловлены совместным действием упругодеформационных сил [1,2], ДДМ [17] и капиллярно-флуктуационных сил, возникающих в тонких субмикронных слоях заряженной жидкости (электролита) на поверхности  $\text{Si}$ -электрода [10,13]. Согласно ДДМ [5,9,17], дефектно-обогащенный приповерхностный слой определяет период их упорядоченного расположения, который может достигать микронных размеров. Период волновых колебаний поверхностных капиллярно-флуктуационных сил в зависимости от толщины дефектного слоя также может достигать значительных величин (микрометры и более) [10]. Периоды расположения трещин и островков мозаичной структуры составляют приблизительно  $d_{\text{поры}} = 20 \mu\text{m}$ , что соответствует величине толщины пористого слоя. Таким образом, можно считать, что совместные действия сил (упругой деформации из-за несоответствия решеток [1,2], ДДМ [5,17] и капиллярно-флуктуационных [10,13]), возникающих на ГР электролит/НК  $\text{por-Si}/c\text{-Si}/$ , и определяют период расположения трещин и соответственно период мозаичной структуры поверхности  $\text{por-Si}$ .

На основании полученных данных можно сделать вывод, что образование трещин в твердых телах при различных воздействиях (химическое и электрохимическое травление, радиационные, тепловые, механические и другие процессы) имеют одинаковую природу. Она определяется начальной стадией дефектообразования, а именно возникновением ТД —  $I_{\text{Si}}$  и  $V_{\text{Si}}$ .

Образование мозаичной структуры поверхности  $\text{por-Si}$  носит фрактальный характер. Об этом свидетельствуют данные рис. 7, 8, на которых представлены изображения рельефа участков поверхности  $\text{por-Si}$  при различных увеличениях. Видно, что рельеф поверхности  $\text{por-Si}$  повторяется и характеризуется наличием бугорков и впадин, на которых располагаются НК  $\text{por-Si}$  в виде дендритных образований [11,19]. Однако в отличие от данных работ [11,20], где ранее наблюдались фракталы наночастиц с размерами 10–100 nm, в нашем случае фракталами также являются еще и островки окисленных НК  $\text{por-Si}$  с размерами порядка 18–20  $\mu\text{m}$  [12]. В соответствии с [11,21] можно предположить, что фрактальный характер механизма образования мозаичной структуры обусловлен флуктуацией потенциала электрического поля на ГР электролит/НК  $\text{por-Si}/c\text{-Si}/$  [13] из-за сильно развитой поверхности  $\text{por-Si}$ , который

представляет упругонапряженный слой. В результате этого и при прочих упомянутых выше дополнительных условиях появляются области локализации носителей заряда, в которых происходит более интенсивное травление поверхности с образованием мозаичной структуры. Следовательно, характер локализации зарядов определяется совместными действиями сложных процессов на ГР электролит/НК  $\text{por-Si}/c\text{-Si}/$ , возникающих при травлении и зависящих от макроскопических условий эксперимента — особенностей всей совокупности электрохимической системы с внутренним источником тока, включая характеристики электродов и параметры ячейки.

## 4. Заключение

Таким образом, в работе установлено, что процесс спонтанного формирования мозаичной структуры  $\text{por-Si}$  при длительном анодном травлении  $p\text{-Si}$  (100) в электролите с внутренним источником тока происходит в результате релаксации упругонапряженного слоя пористой поверхности. Морфология мозаичной структуры  $\text{por-Si}$ , период расположения островков в ней и их размер определяются совместными действиями дефектодеформационного механизма упорядочения ТД в приповерхностной области  $c\text{-Si}$ , сил упругой деформации из-за несоответствия параметров решеток НК  $\text{por-Si}$  и  $c\text{-Si}$  матрицы, а также капиллярно-флуктуационных сил в гетерофазной системе электролит/НК  $\text{por-Si}/c\text{-Si}$ . Условия проявления этих сил определяются макроскопическими условиями эксперимента — совокупностью самосогласованных параметров режимов травления сложной гетерофазной электрохимической системы электролит/НК  $\text{por-Si}/c\text{-Si}/$  с внутренним источником тока, включая характеристики электродов и параметры ячейки.

## Список литературы

- [1] Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов, С.В. Иванов, Б.Я. Мельдер, М.В. Максимов, П.С. Копьев, Д. Бимберг, Ж.И. Алфёров. УФН **166**, 423 (1996).
- [2] Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов, В.А. Шукин, П.С. Копьев, Ж.И. Алфёров, Д. Бимберг. ФТП **32**, 385 (1998).
- [3] В.И. Емельянов. Квантовая электрон. **36**, 489 (2006).
- [4] А.Ф. Андреев, А.Я. Паршин. ЖЭТФ **75**, 1511 (1978).
- [5] В.И. Марченко, А.Я. Паршин. ЖЭТФ **79**, 257 (1980).
- [6] В.И. Марченко. Письма в ЖЭТФ **33**, 397 (1981).
- [7] А.Ф. Андреев, Ю.А. Косевич. ЖЭТФ **81**, 1435 (1981).
- [8] Н.Н. Герасименко, К.К. Джаманбалин, Н.А. Медетов. Самоорганизационные наноразмерные структуры на поверхности и в объеме полупроводников. Алем, Алматы (2002). 192 с.
- [9] В.И. Емельянов, В.В. Игумнов, В.В. Старков. Письма в ЖТФ **30**, 10, 83 (2004).
- [10] А.В. Климов, А.И. Григорьев. ЖТФ **79**, 10, 14 (2009).

- [11] R.L. Smith, S.D. Collins. J. Appl. Phys. **71**, R1 (1992).
- [12] А.И. Белогорохов, В.А. Караванский, Л.И. Белогорохова. ФТП **30**, 1177 (1996).
- [13] A. Balance. Phys. Rev. B **52**, 8323 (1995).
- [14] Д.Н. Горячев, Л.В. Бемяков, О.М. Сресели. ФТП **37**, 494 (2003).
- [15] К.Б. Тыныштыкбаев, Ю.А. Рябкин, С.Ж. Токмолдин, Т. Айтмуқан, Б.А. Рақыметов, Р.Б. Верменичев. Письма в ЖТФ **36**, 11, 104 (2010).
- [16] А.И. Белогорохов, Л.И. Белогорохова, В.А. Караванский, А.Н. Образцов. ФТП **28**, 1424 (1994).
- [17] В.И. Емельянов, К.И. Еремин, В.В. Старков. Квантовая электрон. **32**, 473 (2002).
- [18] К.Н. Ельцов, В.А. Караванский, В.В. Мартынов. Письма в ЖЭТФ **63**, 106 (1996).
- [19] Д.Н. Горячев, Л.В. Бемяков, О.М. Сресели. ФТП **38**, 739 (2004).
- [20] В.А. Караванский, М.А. Качалов, А.П. Маслов, Ю.Н. Петров, В.Н. Селезнев, А.О. Шувалов. Письма в ЖЭТФ **57**, 229 (1993).
- [21] Г. Полицкий, О.М. Сресели, А.В. Андрианов, Ф. Кох. ФТП **31**, 365 (1997).