

06;12

Характер динамики системы электролит–кремний n -типа при анодировании в растворах плавиковой кислоты

© Э.Ю. Бучин, А.В. Проказников

Институт микроэлектроники РАН, Ярославль

Поступило в Редакцию 5 ноября 1996 г.

В работе исследовалась динамика морфологии пористого кремния при анодировании в плавиковой кислоте. Вольтамперные характеристики, их изменение во времени, зависимость напряжения от времени системы электролит–кремний чрезвычайно информативны с точки зрения построения общей теории порообразования в кремнии. Указывается на возможность существования бифуркации перехода к гармоническим колебаниям величины $U(t)$ в ходе анодирования. При этом закономерности процессов порообразования до и после бифуркации, по-видимому, различные.

В настоящее время в связи с обнаружением ряда новых необычных свойств у особым образом электрохимически обработанного кремния большой интерес проявляется к изучению характеристик этого материала, так как его использование открывает возможность вернуться к традиционной, более дешевой кремниевой технологии даже в тех случаях, когда обычно использовались иные вещества и материалы. В связи с этим большое число работ направлено как на изучение физико-химических свойств этого нового материала, названного пористым кремнием, так и на исследования закономерностей его получения. О процессах, происходящих в ходе порообразования, можно судить как по динамике

основных параметров системы, так и по окончательно сформированной морфологии пористой структуры. Проблемы динамического поведения параметров системы: плавиковая кислота (HF)–кремний (Si) в ходе процессов порообразования, как и вопросы, связанные с морфологией образующейся пористой структуры, изучены недостаточно хорошо [1,2]. В работе [2] исследовалась динамика поведения вольт-амперных характеристик, снятых в ходе анодирования слабо легированного кремния *n*-типа. Приведенные в [2] хронопотенциограммы свидетельствуют о достаточно сложном, нелинейном поведении потенциала со временем. В работах [3–5] изучался морфологический аспект проблемы. Ход процесса порообразования определялся распределением потенциала с максимумом на конце поры. Однако уравнения, определяющие кинетику химической реакции, не входили непосредственно в выражение для скорости роста поры. Подходы, развитые на основе модели случайных блужданий [6], не учитывали явно распределения потенциала.

Оригинальный метод был предложен в работе [7], который развит на основе модели, разработанной в [8]. Однако предложенную модель, несмотря на то что она объясняет возможность образования нескольких типов морфологии пор, нельзя считать окончательной, поскольку она не приводит к удовлетворительному согласию с экспериментом для зависимостей поперечных размеров макропор от приложенного потенциала при описании формирования пористого кремния *n*-типа. Отметим, что на данный момент теория формирования пор в кремнии далека от своего завершения [1].

Как следует из всего отмеченного выше, в настоящее время существует настоятельная потребность дальнейшего исследования системы с целью развития новых подходов к созданию общей теории порообразования в кремнии. Чрезвычайно информативным с точки зрения построения общей теории порообразования в кремнии является изучение вольт-амперных характеристик и их изменения со временем, а также исследование зависимостей напряжения от времени $U(t)$ для системы электролит–кремний. На основе исследования вольт-амперных характеристик, их изменения во времени, а также зависимостей $U(t)$ можно выделить информацию о физико-химических процессах, происходящих в системе электролит–кремний в ходе анодирования.

В данной работе изучается динамика поведения системы (HF–Si *n*-типа) в ходе анодирования в смеси плавиковой кислоты и раствора изопропанола для соотношений 1:1 и 1:3 по объему. Приводятся аргу-

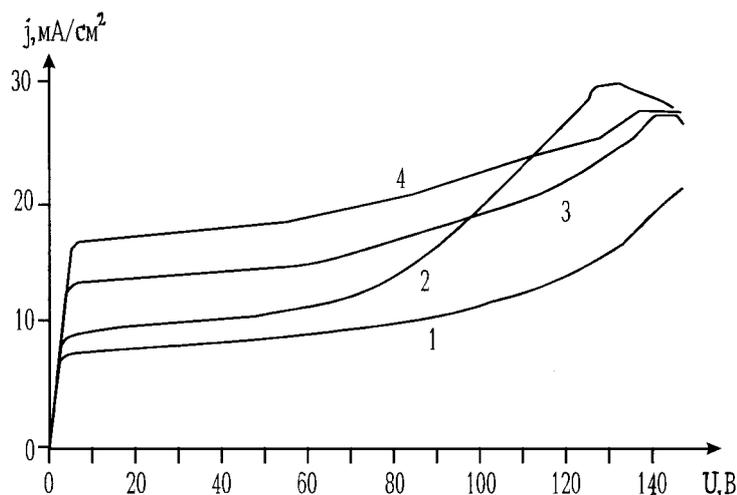


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики, снятые в ходе анодирования в растворе электролита, состоящего из смеси HF и изопропанола в соотношении 1:3 по объему: 1 — сразу после начала анодирования; 2 — через 1 мин после начала анодирования; 3 — через 2 мин после начала анодирования; 4 — через 3 мин после начала анодирования. Скорость линейной развертки стабилизированного подъема напряжения составляла 10 В/с.

менты в пользу того, что сложное поведение динамических переменных $U(t)$, $\dot{U}(t)$ ($\dot{U}(t)$ — производная по времени) в системе HF–Si свидетельствует о возможности существования в этой системе бифуркаций перехода к предельному циклу [9]. Особое внимание уделено изучению влияния на морфологию пористого кремния режимов анодирования, характеризующихся разной динамикой поведения параметров системы.

Методика проведения эксперимента описана в работах [10–13], вольт-амперные характеристики и хронопотенциограммы снимались по стандартным схемам. Исследовались образцы кремния типа КЭФ-20. Было обнаружено, что при изменении следующих факторов в определенном диапазоне: температура (T) — 20–40 °С, мощность светового потока, падающего на образец (J), — 0.06–0.1 Вт/см², плотность тока — $j \leq 50$ мА/см², время анодирования — от 30 с до 5 мин при определенной концентрации электролита, состоящего из смеси

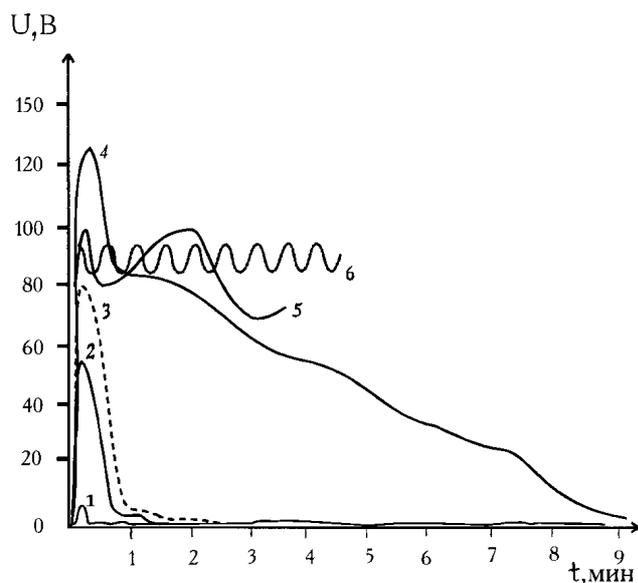


Рис. 2. Зависимости напряжения U в системе электролит–кремний n -типа от времени t , снятые в ходе анодирования при различных условиях, для раствора электролита, состоящего из HF и изопропанолов в соотношении 1:1 по объему: 1 — зависимость $U(t)$, соответствующая формированию ПК нулевого типа морфологии; 2 — $U(t)$ для первого типа морфологии; 3 — $U(t)$ для второго типа морфологии; 4 — $U(t)$ для третьего типа морфологии. $U(t)$ для раствора электролита, состоящего из HF и изопропанола в соотношении 1:3 по объему: 5, 6 — $U(t)$, снятые при различных условиях освещения анодируемого образца, причем зависимость, изображенная на графике 6, соответствует более высокой интенсивности освещения анодируемого образца по сравнению с зависимостью на графике 5.

HF и изопропанола в соотношении 1:3 по объему, имеет место ярко выраженное немонотонное поведение вольт-амперных характеристик во времени, так что вольт-амперная характеристика (или некоторые участки характеристики), снятая через время τ_3 после начала анодирования, оказывается расположенной между вольт-амперными характеристиками, снятыми во времена τ_1 и τ_2 (причем $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$, см. рис. 1).

При электролите, состоящем из HF и изопропанола в соотношении 1:3, происходит заметное периодическое поднятие и опускание вольт-амперных характеристик со временем, что находит свое отражение в немонотонном поведении вольт-амперных характеристик. Отметим, что общей тенденцией изменения вольт-амперных характеристик со временем является ее подъем вдоль оси j .

Для электролита, состоящего из HF и изопропанола в соотношении 1:1 по объему, характерна резонансная форма кривой $U(t)$ с различной амплитудой в зависимости от параметров системы (рис. 2). На графике $U(t)$, соответствующем образованию 3-го типа морфологии (см. классификацию в [10–12]), хорошо заметен участок с осцилляциями $U(t)$. На графиках $U(t)$, соответствующих образованию других типов морфологии, осцилляции менее заметны, хотя и имеются в наличии. Подчеркнем, что фазовая диаграмма в осях $U(t)$, $\dot{U}(t)$, соответствующая стремлению $t \rightarrow \infty$, является, по-видимому, наматывающейся спиралью. Как было отмечено выше, хронопотенциограммы в виде резонансных кривых обнаруживают осцилляции на ниспадающей части зависимости $U(t)$, причем чем выше содержание изопропанола и ниже освещенность образца, тем больше амплитуда колебаний. Особенно ярко это проявляется при $j > 20 \text{ мА/см}^2$ (рис. 2).

Характер зависимости $U(t)$ радикально меняется для состава электролита из HF и изопропанола в соотношении 1:3 по объему. При определенных условиях анодирования появляется ярко выраженная осцилляционная зависимость $U(t)$. Амплитуда и частота осцилляций зависят от параметров системы (в данном случае от условия освещения образца кремния). На фазовых диаграммах в осях $U(t)$, $\dot{U}(t)$ такому движению будут соответствовать замкнутые траектории. Все сказанное выше дает возможность высказать предположение о существовании бифуркации рождения периодического движения в системе HF–Si *n*-типа, т. е. о существовании предельных циклов в данной динамической системе.

Отметим, что зависимостям $U(t)$ для состава HF с изопропанолом в соотношении 1:1 соответствует образование достаточно равномерной и однородной структуры макропор с различного типа морфологией в зависимости от выбора рабочей точки на вольт-амперной характеристике [10–12], причем образование пористой структуры вполне управляемо посредством выбора рабочей точки на вольт-амперной характеристике.

В случае строго осциллирующей зависимости $U(t)$ пористая структура обладает неоднородной морфологией и представляет собой, как правило, слои пор разной длины с самоподобной на разных масштабах формой пор либо достаточно причудливое чередование "ливневой" структуры со структурой в виде расходящихся из общего центра пучком пор (типа описанной, например, в [14] структуры "cauliflower"), либо же структуры типа "ласточкин хвост".

Суммируя все сказанное выше отметим, что в данной работе указывается на возможность существования бифуркации перехода к гармоническим колебаниям в ходе анодирования Si n -типа при концентрациях электролита, состоящего из HF и изопропанола в соотношении 1:3 по объему, при этом в морфологии пористой структуры происходят радикальные изменения, так что закономерности, описывающие процессы порообразования до бифуркации, по-видимому, иные по сравнению с закономерностями порообразования после установления гармонических колебаний величины $U(t)$.

Отмеченные закономерности позволяют выдвинуть предположение о том, что поведение исследуемой системы во многом аналогично поведению нелинейной системы типа генератора Ван-дер-Поля при мягком возбуждении [9]. Последняя система является достаточно хорошо изученной, для которой установлен ряд соотношений, связывающих основные параметры этой системы (активное сопротивление, емкость и др.) с параметрами фазовых траекторий. Поэтому более детальное изучение отмеченных выше закономерностей в зависимости от изменений параметров системы способно пролить свет на суть процессов, лежащих в основе порообразования. Обнаруженные явления позволяют к тому же опереться на хорошо развитый математический аппарат для описания самоорганизующихся систем при построении теории порообразования в кремнии.

Необходимо подчеркнуть, что требуются дальнейшие, более детальные исследования изложенной выше проблемы, в частности исследование характера бифуркаций и характера перехода из одного режима анодирования в другой в данной системе в зависимости от различных параметров, а также изучение влияния используемой электрической схемы и характеристик приборов на закономерности обнаруженного явления.

Список литературы

- [1] *Smith R.L., Collins S.D.* // J. Appl. Phys. 1992. V. 71. N 8. P. R1–R22.
- [2] *Изидинов С.О., Блохина А.П., Мартынова Т.С.* // Электрохимия. 1985. Т. 21. В. 9. С. 1172–1179.
- [3] *Beale M.I.J., Benjamin J.D., Uren M.J., Chew N.G., Cullis A.G.* // J. Cryst. Growth. 1985. V. 73. P. 622–636.
- [4] *Zhang X.G.* // J. Electrochem. Soc. 1991. V. 138. N 12. P. 3750–3756.
- [5] *Lehmann V.* // J. Electrochem. Soc. 1993. V. 140. N 10. P. 2836–2843.
- [6] *Smith B.I., Chuang S.-F., Collins S.D.* // J. Electron. Materials. 1988. V. 17. N 6. P. 533–541.
- [7] *Parkhutik V.P., Albela J.M., Martinez-Duart J.M., Gomez-Rodriguez J.M., Baro A.M., Shershulsky V.I.* // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 62. N 4. P. 366–368.
- [8] *Parkhutik V.P., Shershulsky V.I.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 1992. V. 25. P. 1258–1263.
- [9] *Андронов А.А., Вумт А.А., Хайкин С.Э.* // Теория колебаний. М.: Наука, 1981. 568 с.
- [10] *Бучин Э.Ю., Постников А.В., Проказников А.В., Световой В.Б., Чурилов А.Б.* // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. В. 1. С. 60–65.
- [11] *Buchin E.Yu., Churilov A.B., Postnikov A.V., Prokaznikov A.V., Svetovoy V.B.* // Phys. Low-Dim. Struct. 1995. V. 2/3. P. 97–104.
- [12] *Buchin E.Yu., Churilov A.B., Prokaznikov A.V.* // International Symposium on "Si Heterostructures: from Physics to Devices". 1995, Fodele, Crete, Greece. P. 149.
- [13] *Arita Y., Sunohara Y.* // J. Electrochem. Soc. 1977. V. 124. N 2. P. 285–295.
- [14] *Russ J.C.* Fractal Surfaces. New-York and London: Plenum Press. 1994. 309 p.